

# Ambipolarer Ladungstransport in organischen Halbleiter-Mischschichten bestehend aus C<sub>60</sub> und CuPc

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Augsburg

vorgelegt von  
Markus Bronner

Augsburg, Januar 2008

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Brütting  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Siegfried Horn

Tag der mündlichen Prüfung: 20.06.2008

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Organische Halbleiter . . . . .	3
2.2	Organische Feldeffekttransistoren . . . . .	6
2.2.1	Unipolare Transistoren . . . . .	8
2.2.2	Ambipolare Transistoren . . . . .	11
2.3	Analytisches Modell zur Beschreibung des ambipolaren Ladungstransports	16
2.4	Organische Inverter . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Materialien</b>	<b>23</b>
3.1	Buckminsterfulleren ( $C_{60}$ ) . . . . .	23
3.2	Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Probenpräparation</b>	<b>27</b>
4.1	Herstellung von Transistoren . . . . .	27
4.2	Herstellung von MIS-Dioden . . . . .	30
4.3	Herstellung von Solarzellen . . . . .	30
<b>5</b>	<b>Mess- und Analysemethoden</b>	<b>33</b>
5.1	Elektrische Transportmessungen . . . . .	33
5.1.1	Auswertung im gesättigten Bereich . . . . .	34
5.1.2	Auswertung im linearen Bereich . . . . .	35
5.1.3	Auswertung mit der Transferlängenmethode (TLM) . . . . .	36
5.1.4	Messung der Potenzialverteilung im Kanal . . . . .	37
5.2	In-Situ Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	41
5.3	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	42
5.4	Röntgendiffraktometrie . . . . .	46
5.5	Rasterkraftmikroskopie . . . . .	48
5.6	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	49
<b>6</b>	<b>Morphologie und Struktur</b>	<b>51</b>
6.1	Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop . . . . .	51
6.2	Untersuchungen mittels Röntgenbeugung . . . . .	55
6.3	Vergleich der Materialien . . . . .	59

---

<b>7 In-Situ Leitfähigkeitsmessungen</b>	<b>61</b>
<b>8 Elektronische Struktur</b>	<b>67</b>
8.1 Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie . . . . .	67
8.2 Auswirkung auf Solarzellen . . . . .	76
<b>9 Elektrische Transportmessungen</b>	<b>79</b>
9.1 Unipolare Feldeffekttransistoren . . . . .	79
9.2 Ambipolare Feldeffekttransistoren . . . . .	80
9.3 Ladungsträgerbeweglichkeit und Schwellspannung . . . . .	83
9.4 Kontaktwiderstände und Injektion . . . . .	87
9.4.1 Methode nach Horowitz <i>et al.</i> . . . . .	87
9.4.2 Transferlängenmethode . . . . .	89
9.5 Temperaturabhängige Messungen . . . . .	99
<b>10 MIS-Dioden</b>	<b>103</b>
<b>11 Potenzialverlauf im Kanal</b>	<b>111</b>
<b>12 Ambipolare und komplementäre Inverter</b>	<b>127</b>
12.1 Messungen . . . . .	127
12.2 Simulation der Invertercharakteristik . . . . .	130
<b>13 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>133</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>137</b>
<b>Publikationen</b>	<b>145</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

In den beiden letzten Jahrzehnten haben organische Halbleiter ein beträchtliches Interesse für Anwendungen als aktive Materialien in Halbleiter-Bauteilen geweckt. So sind Displays aus organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs) bereits in kommerziellen Produkten, wie Handys oder Autoradios, im Einsatz. Prototypen von größeren Displays (40 Zoll) konnten sogar schon mittels Tintenstrahldruckern realisiert werden [1]. Der Vorteil der Displays auf organischer Basis liegt darin, dass diese im Vergleich zu herkömmlichen Flüssigkristalldisplays (engl. Liquid Crystal Displays, LCDs) selbst leuchten und somit einen höheren Kontrast und einen größeren Blickwinkel haben. Zudem wird keine Hintergrundbeleuchtung benötigt.

Organische Transistoren (OFETs) sind vorgesehen für den Einsatz auf flexiblen Substraten und in „low cost“ Produkten. So werden OFETs für die Steuerung von sogenannten „Roll-up Active-matrix Displays“ [2] eingesetzt. In diesen werden zur Erzeugung eines schwarz-weiß Bildes weiße und schwarze Teilchen mit unterschiedlicher Ladung innerhalb einer Mikrokapsel durch ein elektrisches Feld umgeordnet. Desweiteren konnten schon voll integrierte Schaltungen auf Polymerbasis verwirklicht werden (siehe Abbildung 1.1) [3, 4]. Auf deren Grundlage können flexible Funketiketten (RFID-Tags) hergestellt werden, die z.B. in Barcodes auf Verpackungen, elektronischen Tickets o.ä. zum Einsatz kommen könnten.



**Abbildung 1.1:** Foto einer 3 Zoll großen Polyimide Folie mit integrierten Schaltkreisen auf Polymerbasis [5].

Um den Stromverbrauch in elektronischen Schaltungen niedrig zu halten werden komplementäre Schaltkreise verwendet. Für deren Realisierung sind n- und p-leitende Moleküle oder Polymere notwendig. Bis vor wenigen Jahren galten noch sämtliche organische Halbleiter als unipolar, wobei die meisten organischen Halbleiter als p-Leiter eingestuft wurden [6]. Und das obwohl in organischen Einkristallen sowohl Elektronen- als auch Lochtransport unter Bestrahlung mit Licht beobachtet werden konnte [7]. Dabei wurden für beide Ladungsträgersorten annähernd gleiche Beweglichkeiten mit einer Temperaturabhängigkeit, die auf Bandtransport hinweist, gemessen. Das zeigt, dass die Asymmetrie zwischen dem Transport von Elektronen und Löchern in hochreinen organischen Halbleitern nicht intrinsisch ist.

In organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) wird der Ladungsträgertransport nicht nur von den intrinsischen Eigenschaften des Halbleiters, sondern auch von der Ladungsträgerinjektion an den Elektroden und Fallenzuständen an der Halbleiter/Isolator-Grenzfläche begrenzt. In Abhängigkeit von den verwendeten Elektroden und des verwendeten Isolators wird daher in der Regel nur eine Ladungsträgersorte im Kanal transportiert. Aufgrund dieser Einschränkung wurde über viele Jahre hinweg ausschließlich von unipolaren p- oder n-leitenden OFETs berichtet [6].

Für die Herstellung komplementärer Schaltungen müssen entweder die Halbleiterschichten so aufgebracht werden, dass räumlich getrennte n- und p-Transistoren auf einem Substrat vorliegen oder man nimmt ein halbleitendes Material und wählt die Elektrodenmaterialien so, dass jeweils nur eine Sorte von Ladungsträgern injiziert werden kann. Eine dritte Möglichkeit ist die Verwendung von halbleitenden Schichten, die sowohl n- als auch p-leitend sind. Diese quasi-komplementären Schaltungen werden als ambipolare Schaltungen bezeichnet.

Ambipolarer Ladungstransport kann auf unterschiedliche Arten realisiert werden. Eine Möglichkeit ist die Verwendung eines einzigen Halbleitermaterials und unterschiedlichen Elektrodenmaterialien. Dabei werden die Elektrodenmaterialien so gewählt, dass die Austrittsarbeit einer Elektrode im Bereich der Energie des höchsten besetzten Orbitals, dem sogenannten HOMO (engl.: highest occupied molecular orbital) und die Austrittsarbeit der anderen Elektrode im Bereich des niedrigsten unbesetzten Orbitals, dem sogenannten LUMO (engl.: lowest unoccupied molecular orbital) des Halbleiters liegt. So wird erreicht, dass eine Elektrode Löcher ins HOMO und eine Elektronen ins LUMO injiziert [8, 9]. Eine andere Möglichkeit ist das Aufschleudern einer Lösung, welche sowohl Donor- als auch Akzeptorpolymere enthält [10] oder das Aufdampfen von molekularen Mischschichten aus p- und n-leitenden Molekülen [11–13]. Bei diesen reicht ein Elektrodenmaterial aus. Technisch am einfachsten ist die Verwendung eines Halbleiters mit einer kleinen Bandlücke [14]. Bei der Wahl eines geeigneten Elektrodenmaterials, d.h. die Austrittsarbeit des Metalls liegt zwischen den Energien des HOMOs und des LUMOs, können gleichzeitig Löcher und Elektronen in den Halbleiter injiziert werden.

In dieser Arbeit wird der ambipolare Ladungstransport in Mischschichten bestehend aus C<sub>60</sub> (Fulleren) und Kupfer-Phthalocyanin-Molekülen (CuPc) untersucht. Das Materialsystem ist aus der Forschung an organischen Solarzellen bekannt [15–17]. Dabei findet der Elektronentransport im C<sub>60</sub> und der Löchertransport im CuPc statt. Somit kann diese Materialkombination als Modellsystem für den ambipolaren Ladungstransport betrachtet werden.

---

# Kapitel 2

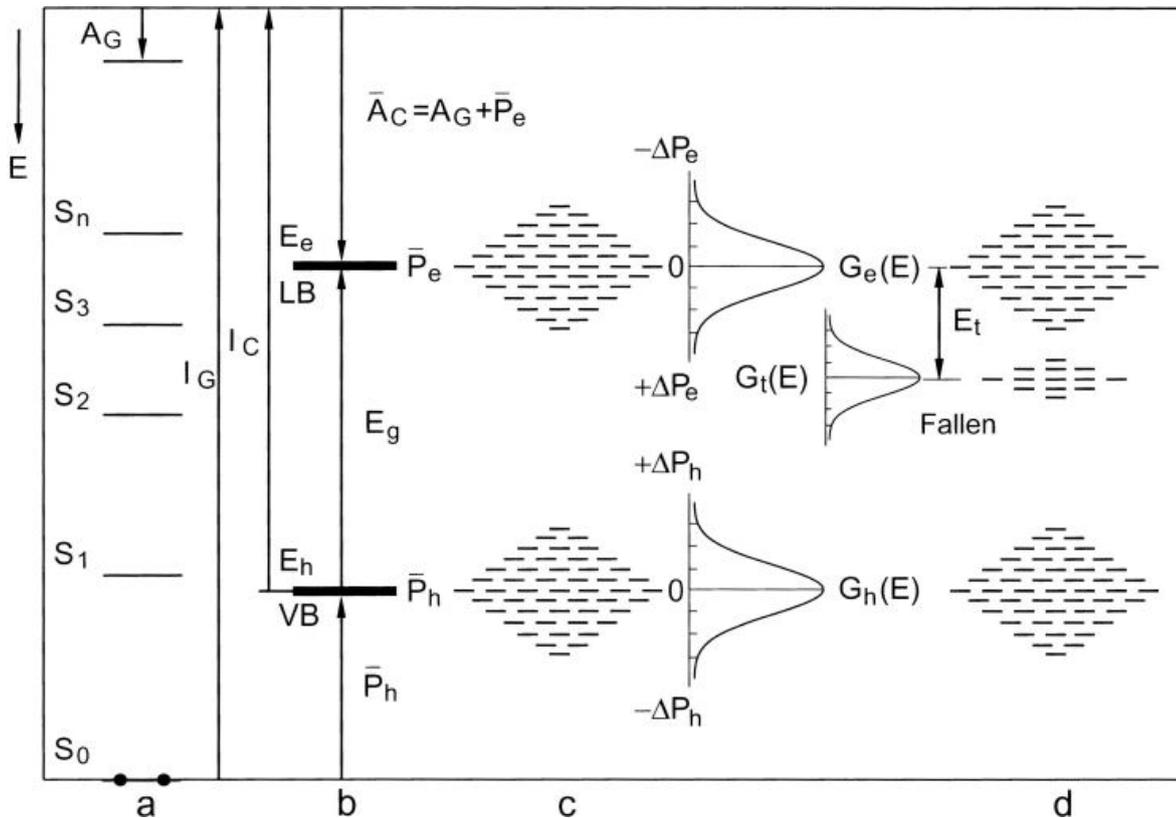
## Grundlagen

### 2.1 Organische Halbleiter

Die organischen Halbleiter werden in zwei Hauptklassen unterteilt: niedermolekulare Materialien und Polymere. Beide Klassen zeichnen sich dadurch aus, dass sie ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem besitzen.

Die Elektronenkonfiguration eines ungebundenen C-Atoms im Grundzustand ist  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Zu einer Doppelbindung zwischen zwei C-Atomen kommt es durch eine  $sp^2$ -Hybridisierung. Dabei bilden sich aus einem s- und zwei p-Orbitalen drei entartete Orbitale. Diese sind koplanar und bilden einen Winkel von  $120^\circ$  zueinander aus. Das dritte p-Orbital steht senkrecht zur Ebene der  $sp^2$ -Orbitale und wird als  $p_z$ -Orbital bezeichnet. Die Bindungen der  $sp^2$ -Orbitale heißen  $\sigma$ -Bindungen.  $p_z$ -Orbitale benachbarter Atome überlappen und führen so zu einer zusätzlichen, allerdings schwächeren Bindung, der sogenannten  $\pi$ -Bindung. Aufgrund dieser schwächeren Bindung besitzen organische Halbleiter elektronische Anregungsenergien im Bereich von nur wenigen eV. Dieser Übergang vom höchsten besetzten Orbital, dem sogenannten HOMO (engl.: highest occupied molecular orbital), in das niedrigste unbesetzte Orbital, dem sogenannten LUMO (engl.: lowest unoccupied molecular orbital), ist also eine Anregung vom bindenden  $\pi$ -Orbital in das antibindende  $\pi^*$ -Orbital. Die räumliche Ausdehnung der elektronischen Zustände ist im Vergleich zu anorganischen Halbleitern klein. So ist die Delokalisierung auf ein Molekül bzw. bei Polymeren auf Segmente der Polymerkette, falls diese keine Fehler oder Verdrehungen aufweist, beschränkt.

In Molekülkristallen werden die einzelnen Moleküle über die Van der Waals-Wechselwirkung zusammengehalten. Die Moleküle bleiben im Kristall erhalten und bestimmen somit dessen physikalische Eigenschaften. Da im wesentlichen nur die außenliegenden  $\pi$ -Elektronensysteme zur intermolekularen Bindung beitragen, können sich in einem organischen Halbleiter im allgemeinen keine Bänder ausbilden. Nur in Einkristallen kleiner Moleküle ist die Ausbildung von Bändern möglich [18]. Diese sind dann allerdings mit einer Breite von weniger als 0.1 eV sehr schmal im Vergleich zu den Bandbreiten in anorganischen Halbleitern. Im Kristall erzeugte oder induzierte Elektronen besetzen das LUMO, Elektronenfehlstellen (Löcher) das HOMO. Die geladenen Moleküle polarisieren ungeladene Moleküle ihrer Umgebung. Die Relaxationszeiten der elektronischen Polarisation liegen in der Größenordnung der reziproken Frequenzen der optischen Übergänge und sind etwa um den Faktor 100 kleiner als die Transferzeiten für das Hüpfen (engl.: hopping) eines Ladungsträgers auf ein



**Abbildung 2.1:** Energiediagramm eines organischen Halbleiters. a: Energieniveaus der neutralen isolierten Moleküle ( $A_G$ =Elektronenaffinität des isolierten Moleküls), b: Energiebänder der ionisierten Zustände des idealen Kristalls ( $A_C$ =Elektronenaffinität des Kristalls,  $\bar{P}_e$ ,  $\bar{P}_h$  = mittlere Polarisationsenergie der Elektronen bzw. Löcher), c: Energieniveaus der ionisierten Kristallzustände bei einer statistischen Verteilung der Polarisationsenergien, d: Energieniveaus von Fallenzuständen in der Energielücke [18].

Nachbarmolekül [18]. Positive bzw. negative Ladungsträger einschließlich ihrer polarisierten Umgebung werden als positive bzw. negative Polaronen bezeichnet. Die Energien  $E_e$  und  $E_h$  der negativen bzw. positiven Polaronen werden als Transportniveaus bezeichnet (siehe Abbildung 2.1b). Die Lage der Niveaus ist ausschlaggebend für die Injektion und den Transport von Ladungsträgern. Die Energien der Transportniveaus unterscheiden sich von den Energien der ionisierten Moleküle im Gas durch die Polarisationsenergien  $P_e$  und  $P_h$ . Diese Energien sind allerdings nicht konstant, da in amorphen bzw. polykristallinen organischen Festkörpern die einzelnen Moleküle bzw. Polymerketten keine feste Anordnung zueinander aufweisen (2.1c). Die Verteilung der unterschiedlichen lokalisierten Transportniveaus mit Energien  $E$  der Elektronen bzw. Löcher wird z.B. im Bässler-Modell [19] durch eine Gauß'sche Normalverteilung  $G(E)$  beschrieben.

$$G(E) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp(-E^2/2\sigma^2) \quad (2.1)$$

Dabei ist  $\sigma$  die Breite der Verteilung. Der Ursprung der Energieskala liegt im Zentrum der Zustandsdichte („density of states“, DOS). Zusätzlich zu den Transportniveaus gibt es noch

Fallen und Haftstellen. Tieferliegende Energieniveaus, aus denen eingefangene Ladungsträger thermisch nicht mehr aktiviert werden können, werden als Fallen bezeichnet (siehe Abbildung 2.1c, hier sind nur Elektronen-Fallen eingezeichnet). Typischerweise sind dies gestörte Moleküle oder Verunreinigungen. Haftstellen hingegen sind flache Fallen, aus denen gefangene Ladungsträger noch thermisch aktiviert werden können. Auch die energetische Verteilung der Fallenzustände folgt einer Gaußverteilung:

$$G_t(E) = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi}\sigma_t} \exp \left[ -(E - E_t)^2 / 2\sigma_t^2 \right]. \quad (2.2)$$

Hier ist  $N_t$  die Dichte aller Fallenzustände,  $\sigma_t$  die Breite der Verteilung und  $E_t$  die mittlere Fallentiefe (siehe Abbildung 2.1d).

Der Ladungstransport in ungeordneten organischen Halbleitern ist also ein Hüpftransport, der durch die Verteilung der lokalisierten Transportniveaus der Moleküle bestimmt wird. Die Grundlage für den Hüpfprozess stellt in dem Modell von Miller und Abrahams [20] das Tunneln eines Ladungsträgers vom Ausgangszustand eines Moleküls auf den Endzustand in einem Nachbarmolekül dar. Die Hüpftrate  $\nu$  wird in diesem Modell mit folgender Gleichung beschrieben:

$$\nu = \nu_0 \exp(-2\alpha R) \begin{cases} \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) & \Delta E > 0 \\ 1 & \Delta E < 0 \end{cases} \quad (2.3)$$

Dabei ist  $2\alpha R$  der Überlappungsparameter der elektronischen Wellenfunktion mit der Konstanten  $\alpha$  für den exponentiell abfallenden Verlauf der Wellenfunktion und  $R$  für den räumlichen Abstand zwischen Anfangs- und Endmolekül. Die Frequenz  $\nu_0$  entspricht der Phononenfrequenz im organischen Halbleiter und liegt mit Werten von  $10^{13}$ - $10^{14}$  Hz im Infraroten. Da das Tunneln nur zwischen Zuständen gleicher Energie möglich ist, müssen Ladungsträger, die zu einem höher gelegenen Zustand hüpfen, thermisch aktiviert werden. Die Wahrscheinlichkeit hierfür wird durch den Boltzmann-Faktor angegeben. Beim Hüpf-Prozess zu einem niedriger gelegenen Zustand wird Energie in Form eines Phonons frei. Die Wahrscheinlichkeit für einen Abwärtssprung wird gleich 1 gesetzt.

Die Hüpftrate und damit der Ladungstransport ist also exponentiell von der Energiedifferenz der Transportzustände abhängig. Die Differenz ist klein, wenn die Grenzorbitale der einzelnen Moleküle energetisch ähnlich liegen. Dies ist der Fall, wenn die Umgebung der Moleküle ähnlich, der Festkörper also möglichst kristallin ist.

Bei einem undotierten organischen Halbleiter befindet sich das chemische Potenzial  $\mu$  in der Mitte zwischen den HOMO- und LUMO-Niveaus. Halbleiter mit dieser Eigenschaft werden als intrinsisch bezeichnet. Ihre Ladungsträgerkonzentration lässt sich durch die Fermi-Verteilungsfunktion und die Zustandsdichte bestimmen. Bei Raumtemperatur verhalten sich intrinsische Halbleiter aufgrund der niedrigen Konzentration freier Ladungsträger nahezu wie Isolatoren. Um dennoch einen Stromfluss durch einen organischen Halbleiter zu erhalten, müssen die Ladungsträger über Elektroden injiziert werden. Um Elektronen ins LUMO injizieren zu können muss das entsprechende Metall eine Austrittsarbeit aufweisen, welche der Energie des Transportniveaus  $E_e$  entspricht. Hierfür eignen sich v.a. unedle Metalle aus

den ersten beiden Gruppen des Periodensystems. Zur Injektion von Löchern ins HOMO ist eine Austrittsarbeit nötig, die der Energie des Transportniveaus  $E_h$  entspricht. Es werden also hohe Austrittsarbeiten benötigt, wie sie edle Metalle aufweisen.

## 2.2 Organische Feldeffekttransistoren

Transistoren sind die wichtigsten Bauelemente in der modernen Mikro- und Nanoelektronik. Organische Transistoren gehören zur Familie der Dünnschichttransistoren, d.h. die aktive Schicht ist in der Regel nur einige Nanometer dick. In einem Feldeffekttransistor (siehe Abbildung 2.2) wird der zwischen zwei Elektroden (Source und Drain) fließende Strom durch die Spannung an einer dritten Elektrode (Gate) gesteuert. Das Gate ist durch eine dünne dielektrische Schicht vom Halbleiter isoliert. Durch Anlegen einer Spannung zwischen Gate- und Source-Elektrode werden durch den Feldeffekt Ladungsträger an der Grenzfläche zwischen Isolator und Halbleiter akkumuliert. Dadurch wird ein dünner, leitfähiger Kanal generiert.

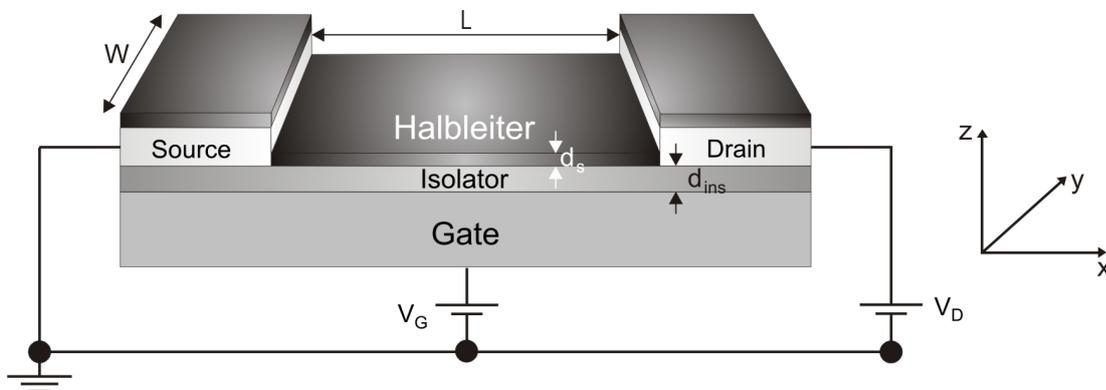
Die Ladungsverteilung  $n(z)$  im Kanal senkrecht zur Isolatorgrenzfläche hängt von der effektiven Gatespannung ab. Für eine exponentielle Zustandsdichte [21]:

$$G(E) = \frac{G_0}{k_B T_0} \exp\left(-\frac{E_0 - E}{k_B T_0}\right) \quad (2.4)$$

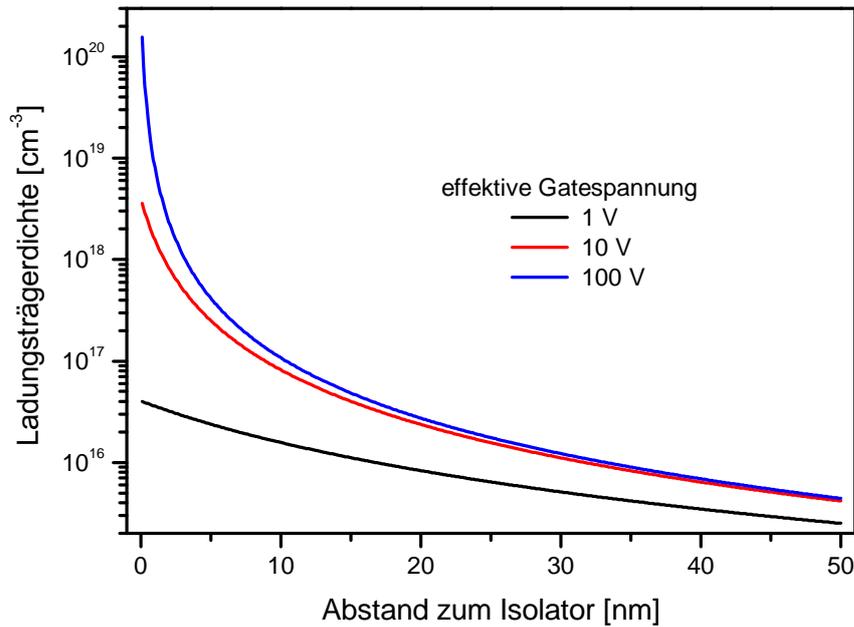
erhält man aus der Poisson-Gleichung folgende Verteilungsfunktion:

$$n(z) = \frac{2k_B T_0 \epsilon_s \epsilon_0}{e^2 (z + z_0)^2} \quad \text{mit} \quad z_0 = \frac{2k_B T_0 \epsilon_s \epsilon_0}{e C' V_{eff}}. \quad (2.5)$$

Dabei stehen  $G_0$  für die Gesamtdichte an lokalisierten Zuständen und  $E_0$  für die Energie an der Unterkante des LUMOs im Falle eines n-Leiters bzw. für die Energie an der Oberkante des HOMOs im Falle eines p-Leiters. Außerdem sind  $k_B T_0$  die Breite der exponentiellen



**Abbildung 2.2:** Schematischer Aufbau eines Dünnschicht-Feldeffekttransistors mit rückseitigem Gatekontakt. Die Kanalbreite bzw. -länge sind  $W$  und  $L$ . Die Dicken des Halbleiters und Isolators sind  $d_s$  bzw.  $d_{ins}$ .

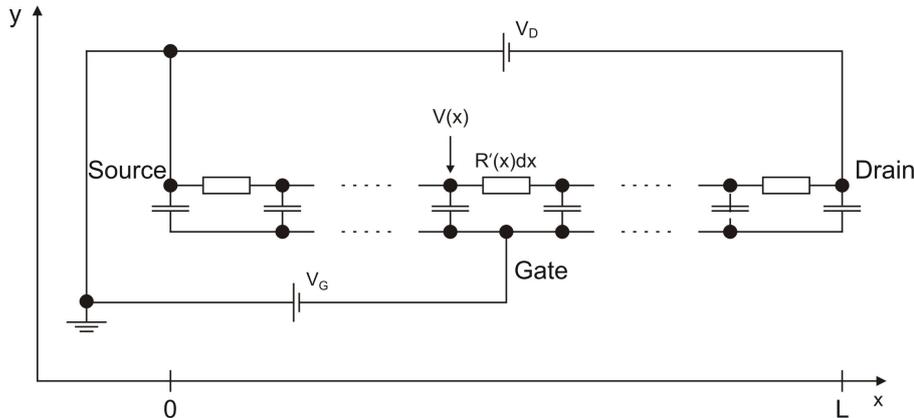


**Abbildung 2.3:** Ladungsträgerdichte als Funktion des Abstandes von der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche für unterschiedliche effektive Gatespannungen. Zur Berechnung wurde für die exponentielle DOS eine Breite von 300 K angenommen.

DOS mit der Boltzmannkonstanten  $k_B$ ,  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante,  $\epsilon_s$  die Dielektrizitätskonstante des organischen Halbleiters,  $C'$  die Flächenkapazität des Isolators und  $e$  die Elementarladung.  $V_{eff}$  ist die effektiv am Gate-Isolator anliegende Spannung. Damit wird berücksichtigt, dass in einem realen Transistor nicht alle durch die Gatespannung erzeugten Ladungsträger zum Ladungstransport beitragen. Aufgrund von Bandverbiegung oder Dotierungen an der Isolatorgrenzfläche oder durch Fallenzustände an der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche oder im Kanal können generierte Ladungsträger am Ladungstransport gehindert werden. Durch die Einführung einer Schwellspannung  $V_T$  wird berücksichtigt, dass im Kanal effektiv nur die Spannung  $V_{eff} = V_G - V_T$  anliegt.

Mit Gleichung 2.5 berechnete Ladungsverteilungen für effektive Gatespannungen von 1 V, 10 V und 100 V sind in Abbildung 2.3 zu sehen. An jedem Punkt  $x$  im Kanal nimmt die Ladungsträgerdichte mit größer werdendem Abstand von der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche ab. Die Dicke der effektiven Akkumulation beträgt nur wenige Nanometer. So fällt z.B. für eine effektive Gatespannung von 10 V innerhalb von vier Nanometern die Ladungsträgerdichte um eine Größenordnung ab.

Zur theoretischen Berechnung von Strom-Spannungskennlinien kann ein Transistor vereinfacht als ein Netzwerk aus Kapazitäten und Widerständen dargestellt werden (siehe Abbildung 2.4). In diesem Modell wird der Gesamtwiderstand im Kanal  $R_{Ges}$  als eine Reihenschaltung von Widerständen  $R'$  differentieller Segmente  $dx$  dargestellt [9].



**Abbildung 2.4:** Darstellung eines Feldeffekttransistors als Schaltkreis aus Widerständen und Kapazitäten.

### 2.2.1 Unipolare Transistoren

Im folgenden wird ein unipolarer p-leitender Transistor behandelt. Das heißt, dass ausschließlich Löcher zum Ladungstransport beitragen. Der Transistor wird daher mit negativen Drain- und Gatespannungen betrieben.

Der Widerstand  $R(x_0)$  zwischen der Sourceelektrode ( $x = 0$ ) und einem Ort  $x_0$  im Kanal (vgl. Abbildung 2.4) ist von der Anzahl der zum Transport zur Verfügung stehenden Ladungsträger abhängig:

$$R(x_0) = \int_0^{x_0} R'(x)dx = \int_0^{x_0} \frac{dx}{We\mu_h p(x)}. \quad (2.6)$$

Dabei ist  $W$  die Kanalbreite und  $e$  die Elementarladung. Die Ladungsträgerkonzentration der Löcher  $p(x)$  wird hier auf eine Einheitsfläche bezogen und ist im Gegensatz zur Mobilität  $\mu_h$  ortsabhängig. Die durch den Feldeffekt hervorgerufene effektive Oberflächenladungsdichte  $Q'(x)$  am Ort  $x$  im Kanal lässt sich über den Spannungsabfall  $V(x)$  entlang der Isolatoroberfläche bestimmen:

$$Q'(x) = ep(x) = C' [V(x) - V_G]. \quad (2.7)$$

Mit  $V(x) = V_D R(x)/R_{Ges}$ , wobei  $R_{Ges}$  den Gesamtwiderstand des Kanals beschreibt, erhält man für die örtliche Änderung der Ladung im Kanal:

$$\frac{dQ'}{dx} = \frac{C'V_D}{R_{Ges}} \cdot \frac{1}{W\mu_h} \cdot \frac{1}{Q'}. \quad (2.8)$$

Für den Fall, dass die angelegte Drainspannung kleiner als die effektive Gatespannung ist, also  $|V_D| \leq |V_G - V_T|$ , gelten folgende Randbedingungen:

1. Zwischen der Gate- und der Sourceelektrode liegt die Spannung  $V_G - V_T$  an und somit beträgt die Flächenladung an der Elektrode  $Q'(0) = C'(V_G - V_T)$ .

2. Zwischen der Gate- und der Drainelektrode liegt die Spannung  $V_D - (V_G - V_T)$  an, woraus sich eine Flächenladung von  $Q'(L) = C'(V_D - (V_G - V_T))$  ergibt.

Mit diesen Bedingungen ergibt sich aus Gleichung 2.8 für die Flächenladung

$$Q'(x) = \sqrt{C'^2(V_G - V_T)^2 + \frac{2C'}{\mu W} \cdot \frac{V_D}{R_{Ges}} \cdot x} \quad (2.9)$$

und den Gesamtwiderstand des Kanals:

$$R_{Ges} = \left| \frac{L}{\mu W C' \left[ \frac{1}{2} V_D - (V_G - V_T) \right]} \right|. \quad (2.10)$$

Wenn die Drainspannung größer als die effektive Gatespannung wird, also  $|V_D| \geq |V_G - V_T|$ , liegen um die Drainelektrode keine freien Ladungsträger mehr vor und die Randbedingung ändert sich zu  $Q'(L) = 0$ . Für diesen Fall beträgt der Gesamtwiderstand im Kanal:

$$R_{Ges} = \left| \frac{2LV_D}{\mu W C' (V_G - V_T)^2} \right|. \quad (2.11)$$

Der Drainstrom kann nun über folgende Gleichung berechnet werden:

$$I_D = \frac{V_D}{R_{Ges}}. \quad (2.12)$$

und man erhält als Ergebnis die Transistorgleichungen [22]:

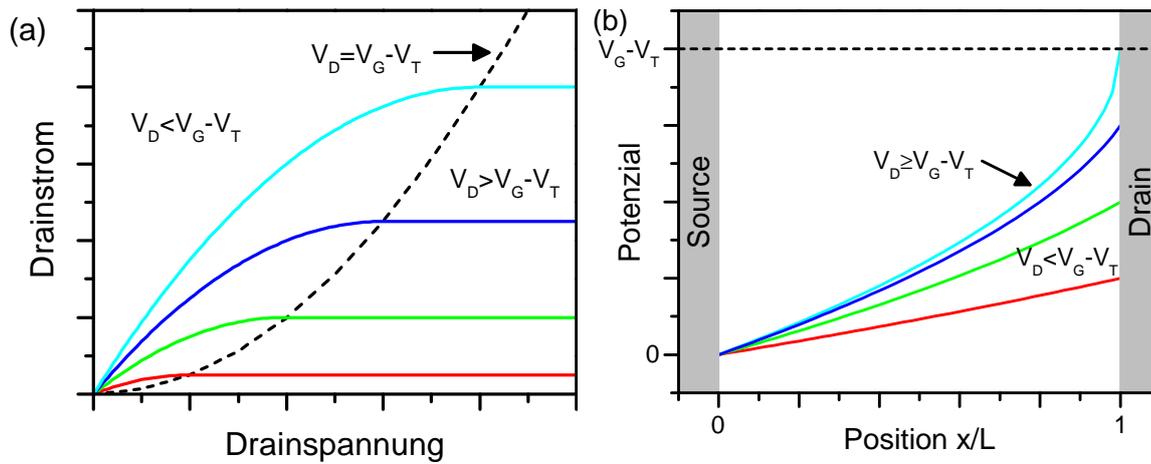
$$I_D = \begin{cases} \frac{\mu W C'}{L} [(V_G - V_T) - \frac{1}{2} V_D] V_D & \text{für } |V_D| \leq |V_G - V_T| \\ \frac{\mu W C'}{2L} (V_G - V_T)^2 & \text{für } |V_D| \geq |V_G - V_T|. \end{cases} \quad (2.13)$$

Der Bereich  $|V_D| \leq |V_G - V_T|$  wird als *Anlaufbereich* bezeichnet. In diesem steigt der Strom mit zunehmender Drainspannung an und geht für  $|V_D| \geq |V_G - V_T|$  in den sogenannten *gesättigten* Bereich über. Hier nimmt der Drainstrom trotz steigender Drainspannung nicht weiter zu. Für sehr kleine Drainspannungen  $|V_D| \ll |V_G - V_T|$  steigt der Drainstrom linear mit der Drainspannung an und aus Gleichung 2.13 wird:

$$I_D = \frac{\mu W C'}{L} (V_G - V_T) V_D \quad \text{für } |V_D| \ll |V_G - V_T|. \quad (2.14)$$

Dieser Bereich wird als *linearer* Bereich bezeichnet. Abbildung 2.5 (a) zeigt gemäß den Gleichungen 2.13 berechnete Ausgangskennlinien, d.h. die Drainspannung wird für eine vorgegebene Gatespannung variiert. Die Gleichungen 2.13 und 2.14 sind formal identisch mit denen eines Si-MOSFETs [23], obwohl man bei deren Herleitung von einem Bändermodell und Ladungsinversion ausgeht.

Substituiert man die Gleichungen 2.10 und 2.11 in Gleichung 2.9 unter Verwendung von Gleichung 2.7, so erhält man die Potenzialverteilung innerhalb des Kanals:



**Abbildung 2.5:** Ideale Ausgangskennlinien eines unipolaren Transistors für verschiedene Gatespannungen (a). Potenzialverteilungen eines unipolaren Transistors innerhalb des Kanals für verschiedene Drainspannungen bei einer festen Gatespannung (b). Die Kurven wurden mit den Gleichungen 2.13 bzw. 2.15 und 2.16 erstellt.

1. Für  $|V_D| \leq |V_G - V_T|$  gilt:

$$V(x) = (V_G - V_T) - \sqrt{(V_G - V_T)^2 - 2 \cdot \frac{1}{L} \cdot \left[ (V_G - V_T) - \frac{1}{2} V_D \right] V_D \cdot x} \quad (2.15)$$

2. Für  $|V_D| \geq |V_G - V_T|$  gilt:

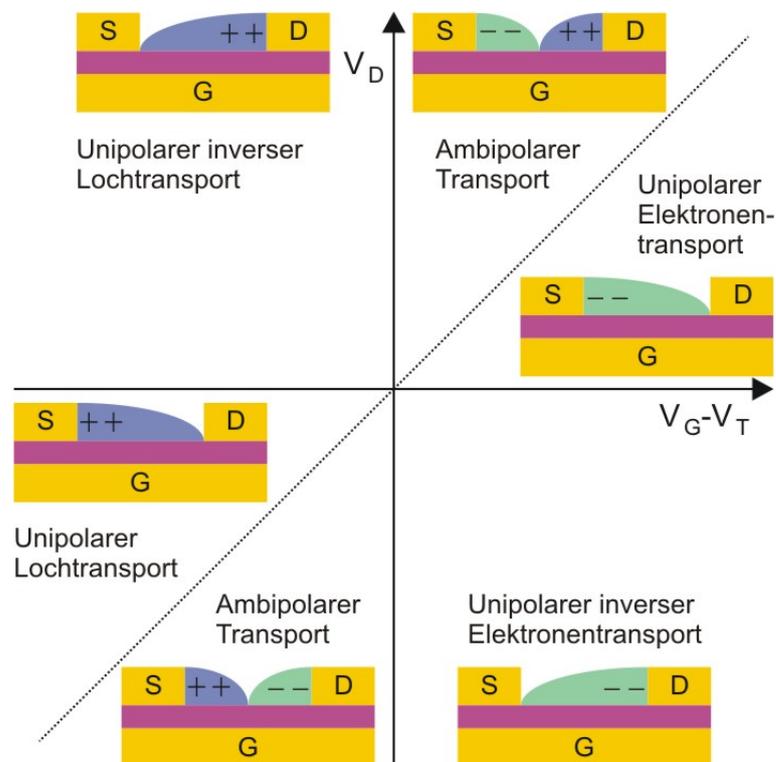
$$V(x) = (V_G - V_T) - (V_G - V_T) \cdot \sqrt{1 - \frac{x}{L}} \quad (2.16)$$

Man erkennt, dass sich die Potenzialverteilung nichtlinear zwischen der Source- und der Drainelektrode ändert. Die Potenzialverteilung hängt nicht von der Ladungsträgerbeweglichkeit ab, wenn diese, wie oben angenommen, unabhängig vom elektrischen Feld und der Ladungsträgerkonzentration innerhalb des Kanals ist. Das Potenzial im Kanal kann maximal den Wert der effektiven Gatespannung  $V_G - V_T$  erreichen. Dieser Wert liegt im gesättigten Bereich an der Drainelektrode an. Im gesättigten Bereich ist die Potenzialverteilung zudem unabhängig von der angelegten Drainspannung, obwohl sich die Ladungsverteilung mit der Drainspannung ändert. Wenn nämlich die Drainspannung die effektive Gatespannung erreicht, ist die akkumulierte Ladung an der Drainelektrode gleich Null. Mit steigender Drainspannung wandert dieser „Abschnürpunkt“ (engl. pinch-off point) in Richtung Sourceelektrode. Die an der Sourceelektrode injizierten Ladungsträger bewegen sich durch den Kanal in Richtung Drainelektrode. Wenn sie den Abschnürpunkt erreichen, werden sie durch das E-Feld in der Raumladungszone zur Drainelektrode beschleunigt. Ist die Drainspannung größer als die effektive Gatespannung ( $V_D \geq V_G - V_T$ ), dann fällt die Differenz der beiden Spannungen ( $\Delta V = V_D - V_G - V_T$ ) an der Drainelektrode ab.

## 2.2.2 Ambipolare Transistoren

Nun soll ein Transistor betrachtet werden, in welchem sowohl Elektronen als auch Löcher am Ladungstransport beteiligt sein können. Ambipolares Verhalten tritt nur dann auf, wenn  $V_D$  und  $V_G - V_T$  dasselbe Vorzeichen haben (siehe Abbildung 2.6). Welche Sorte von Ladungsträgern im Kanal transportiert wird, hängt bei einer gegebenen Gatespannung, ausschließlich von der angelegten Drainspannung und der Schwellspannung der jeweiligen Ladungsträgersorte ab. Beim unipolaren Transistor muss die Gatespannung größer als die Schwellspannung sein um Ladungsträger im Kanal zu akkumulieren. Nur dann ist der Transport von Ladungsträgern möglich. Die Injektion der Ladungsträger erfolgt immer an der Sourcelektrode. Um nun im ambipolaren Fall zusätzlich Ladungsträger der anderen Sorte transportieren zu können, muss die Drainspannung größer als die effektive Gatespannung dieser Ladungsträgersorte sein ( $|V_D| \geq |V_G - V_T|$ ). Die Injektion der anderen Ladungsträgersorte erfolgt an der Drainelektrode. Elektronen und Löcher werden also grundsätzlich an verschiedenen Elektroden in den Halbleiter injiziert. Wann der Transport der anderen Ladungsträgersorte erfolgt, hängt von deren Schwellspannung ab.

In Abbildung 2.6 sind die unterschiedlichen Arbeitsbereiche eines ambipolaren Feldeffekttransistors schematisch dargestellt. Im Allgemeinen werden unipolare Transistoren im ersten (n-Kanal) oder dritten (p-Kanal) Quadranten betrieben. Bei ambipolaren Transistoren setzt



**Abbildung 2.6:** Darstellung der unipolaren und ambipolaren Arbeitsbereiche eines organischen Feldeffekttransistors in Abhängigkeit von der angelegten Drainspannung ( $V_D$ ) und effektiven Gatespannung ( $V_G - V_T$ ).

in diesen Quadranten, wenn die Drainspannung größer als die effektive Gatespannung ist ( $|V_D| \geq |V_G - V_T|$ ), der Transport der jeweils anderen Ladungsträgersorte ein, und man erhält einen ambipolaren Anstieg (vgl. Abbildung 2.7 (a)). Im zweiten und vierten Quadranten haben die Drainspannung und die effektive Gatespannung entgegengesetzte Vorzeichen. In diesen Bereichen ist das effektive Gatepotenzial durchgehend positiv (vierter Quadrant) bzw. negativ (zweiter Quadrant). Daher ist in diesen Fällen ausschließlich unipolarer Transport möglich. Hier werden die Elektronen (vierter Quadrant) bzw. Löcher (zweiter Quadrant) nicht wie im allgemeinen Fall über die Sourceelektrode sondern über die Drainelektrode injiziert. Der hier beschriebene unipolare inverse Ladungstransport ist bisher noch nicht experimentell gezeigt worden.

Bisher veröffentlichte Modelle [9, 24] gehen davon aus, dass sich die Ladungsträgerdichten räumlich nicht überlappen können und es somit einen Bereich gibt, in dem ausschließlich Elektronentransport stattfindet, und einen Bereich, in dem ausschließlich Löchertransport stattfindet. Die von Source- und Drainelektrode injizierten Ladungsträger müssen also vollständig an der Stelle  $x_0$  rekombinieren. An dieser Stelle ist die Gesamtladung Null und es liegt die Spannung  $V(x_0) = V_G - V_T$  an. Weiterhin müssen in diesen Modellen Elektronen und Löcher eine identische Schwellspannung  $V_T$  haben. Der Kanalwiderstand setzt sich aus dem Widerstand  $R_1$  von der Sourceelektrode bis zur Rekombinationszone bei  $x_0$  und dem Widerstand  $R_2$  von  $x_0$  bis zur Drainelektrode zusammen (siehe Abbildung 2.8 (a)).

$$R_1 = \frac{2x_0}{\mu_1 WC |V_G - V_T|}, R_2 = \frac{2(L - x_0)}{\mu_2 WC |V_D - (V_G - V_T)|}. \quad (2.17)$$

Dabei sind  $\mu_1$  und  $\mu_2$  die Beweglichkeiten der Ladungsträger in den jeweiligen Bereichen des Kanals. Da durch beide Widerstände derselbe Strom fließt gilt folgende Beziehung:

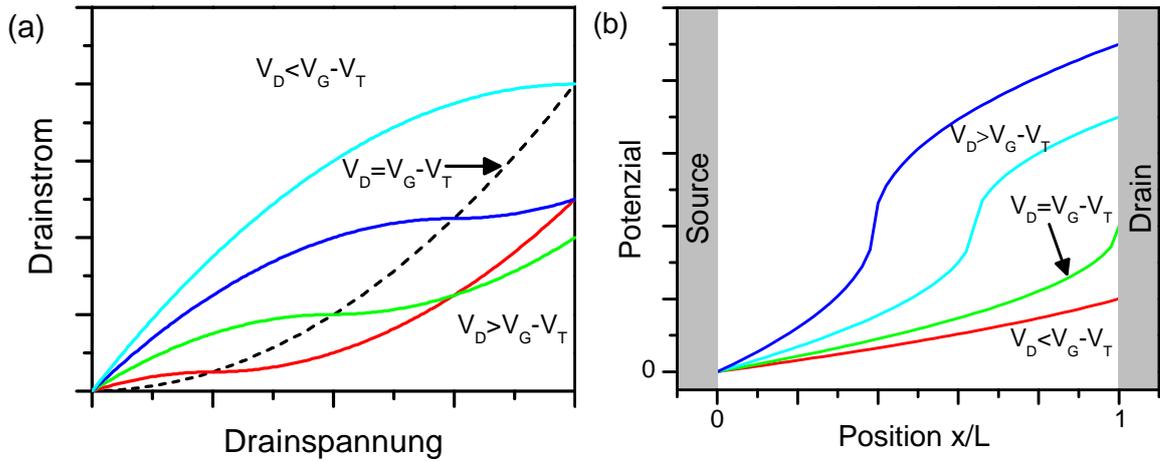
$$\frac{|V_G - V_T|}{R_1} = \frac{|V_D - (V_G - V_T)|}{R_2}. \quad (2.18)$$

Aus den Gleichungen 2.17 und 2.18 lässt sich die Position der Rekombinationszone bestimmen:

$$x_0 = \frac{L(V_G - V_T)^2}{(V_G - V_T)^2 + \frac{\mu_2}{\mu_1}(V_D - (V_G - V_T))^2}. \quad (2.19)$$

Der Ort der Rekombination wird somit, bei gegebenen Drain und Gatespannungen, durch das Verhältnis der Ladungsträgerbeweglichkeiten  $\mu_1$  und  $\mu_2$  bestimmt. Durch Substitution von Gleichung 2.17 in Gleichung 2.9 und unter Verwendung von Gleichung 2.7 erhält man für  $|V_D| > |V_G - V_T|$  die Potenzialverteilung im Kanal:

$$V(x) = \begin{cases} V_G - V_T - (V_G - V_T) \cdot \sqrt{1 - \frac{x}{x_0}} & \text{für } x \leq x_0 \\ V_G - V_T + (V_D - (V_G - V_T)) \cdot \sqrt{1 - \frac{L-x}{L-x_0}} & \text{für } x \geq x_0. \end{cases} \quad (2.20)$$



**Abbildung 2.7:** Ideale Ausgangskennlinien eines ambipolaren Transistors für verschiedene Gatespannungen (a). Potenzialverteilungen eines ambipolaren Transistors innerhalb des Kanals für verschiedene Drainspannungen bei einer festen Gatespannung (b). Die Kurven wurden mit den Gleichungen 2.21 bzw. 2.20 erstellt.

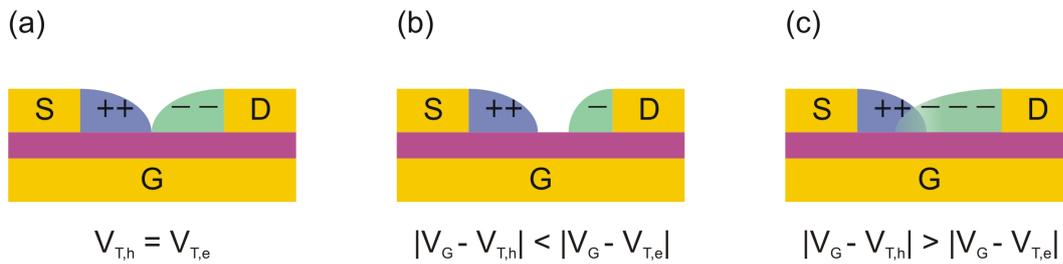
Mit diesen Gleichungen berechnete Potenzialverteilungen sind in Abbildung 2.7 (b) zu sehen. Zur Berechnung wurden gleiche Beweglichkeiten für Elektronen und Löcher angenommen. Solange die Drainspannungen kleiner oder gleich der Gatespannung sind, entsprechen die Potenzialverläufe denen eines unipolaren Transistors (vgl. Abbildung 2.5 (b)). Wenn die Drainspannung größer als die Gatespannung ist, steigt das Potenzial im Kanal bis zu dem Punkt  $x_0$ , an dem sich die Bereiche der Elektronen- und Löcheranreicherung berühren. Das Potenzial in diesem Punkt ist gleich der effektiven Gatespannung  $V_G - V_T$  und hat bis hier denselben Verlauf wie ein unipolarer Transistor mit verkürztem Kanal. Die restliche Spannung  $V_D - V_G - V_T$  fällt zwischen  $x_0$  und der Drainelektrode ab.

Entsprechend der Herleitung für einen unipolaren Transistor erhält man die Gleichungen für den Drainstrom eines ambipolaren Transistors. Dieser setzt sich aus der Summe der Ströme der beiden Kanäle zusammen [9].

$$I_D = \begin{cases} \frac{WC'}{L} \mu_1 [(V_G - V_T) - \frac{1}{2}V_D] V_D & \text{für } |V_D| \leq |V_G - V_T| \\ \frac{WC'}{2L} [\mu_2(V_G - V_T)^2 + \mu_1(V_D - (V_G - V_T))^2] & \text{für } |V_D| \geq |V_G - V_T|. \end{cases} \quad (2.21)$$

Die Gleichungen für den ambipolaren Fall unterscheiden sich von denen für den unipolaren Fall (Gleichungen 2.13) also nur für hohe Drainspannungen ( $|V_D| \geq |V_G - V_T|$ ). Für  $\mu_1 = 0$  erhält man wieder die Gleichungen für den unipolaren Fall. In Abbildung 2.7 (a) sind die Ausgangskennlinien für einen ambipolaren Transistor zu sehen. Die Kurven wurden für unterschiedliche effektive Gatespannungen bei gleichen Beweglichkeiten für Elektronen und Löcher berechnet.

Im Gegensatz zu obigem Modell wird in dem in dieser Arbeit untersuchten Mischschichtsystem davon ausgegangen, dass die Elektronenleitung ausschließlich im  $C_{60}$  und die Löcherleitung ausschließlich im CuPc stattfindet. Da diese Materialien auch zur Herstellung von



**Abbildung 2.8:** Schematische Darstellung der Ladungsverteilung im Kanal eines ambipolaren Transistors.

Solarzellen genutzt werden, kann die Rekombination von Elektronen und Löchern im Kanal vernachlässigt werden und es muss davon ausgegangen werden, dass zwei voneinander getrennte Kanäle zum Ladungstransport beitragen. Zudem besitzen diese Materialien, wie später noch gezeigt wird, unterschiedliche Schwellspannungen. Daraus ergeben sich neue Möglichkeiten für die Potenzialverteilung innerhalb eines Transistors. Diese sollen anhand eines Transistors, welcher mit negativer Drain- und Gatespannung betrieben wird, diskutiert werden. Die Beweglichkeiten für Elektronen und Löcher seien gleich groß und die Schwellspannung für den Löchertransport negativ.

1. Die effektive Gatespannung ist für beide Ladungsträgersorten gleich, d.h. die Schwellspannungen für Elektronen und Löcher sind gleich groß:  $V_{T,e} = V_{T,h}$  (siehe Abbildung 2.8 (a)). Das bedeutet, dass der Drainstrom nicht in den gesättigten Bereich übergeht, wenn die Drainspannung die effektive Gatespannung erreicht hat. Statt dessen werden Elektronen von der Drainelektrode in den Kanal injiziert. Für die Ladungsverteilung im Kanal bedeutet das, dass es einen Bereich gibt, in dem ausschließlich Elektronen sind, und einen, in dem ausschließlich Löcher vorliegen.
2. Die effektive Gatespannung für Löcher ist kleiner als für Elektronen:  $|V_G - V_{T,h}| \leq |V_G - V_{T,e}|$  (siehe Abbildung 2.8 (b)). Der Strom geht in den gesättigten Bereich über, wenn die Drainspannung die effektive Gatespannung für Löcher ( $|V_D| = |V_G - V_{T,h}|$ ) erreicht hat. Es bildet sich, wie beim unipolaren Transistor, eine Raumladungszone aus. Erst wenn die Drainspannung die effektive Gatespannung für Elektronen überschreitet ( $|V_D| \geq |V_G - V_{T,h}|$ ) können Elektronen von der Drainelektrode in den Kanal injiziert werden. In diesem Fall besteht der Kanal aus drei Bereichen. Zwischen den beiden Bereichen des ersten Falles liegt ein Bereich vor, in welchem keine Ladungsträger akkumuliert werden.
3. Die effektive Gatespannung für Löcher ist größer als für Elektronen:  $|V_G - V_{T,h}| \geq |V_G - V_{T,e}|$  (siehe Abbildung 2.8 (c)). Wenn die Drainspannung den Wert der effektiven Gatespannung für Elektronen überschreitet ( $|V_D| \geq |V_G - V_{T,e}|$ ) werden Elektronen von der Drainelektrode in den Kanal injiziert. Das heißt, dass an der Drainelektrode ein Bereich vorliegt, in welchem sowohl Elektronen als auch Löcher vorhanden sind. Mit zunehmender Drainspannung wird der gesättigte Bereich für Löcher erreicht. Oberhalb dieser Spannung gibt es drei unterschiedliche Bereiche im Kanal. Um die Sourcelektrode befinden sich nur Löcher, um die Drainelektrode nur Elektronen und

in der Mitte des Kanals gibt es einen Bereich, in welchem sowohl Elektronen als auch Löcher existieren.

Bei diesen drei unterschiedlichen Fällen wurde angenommen, dass die Ausdehnung der Bereiche der Ladungsträgeranreicherung von den Beweglichkeiten der Ladungsträger abhängt. Daher verschieben sie sich bei gleichen Beweglichkeiten für Elektronen und Löcher gleich schnell. Für unterschiedliche Beweglichkeiten ergeben sich die gleichen Szenarien wie oben, nur liegen dann andere Schwellspannungen und oder andere Drain- und Gatespannungen vor. Bei anorganischen Transistoren ist die Lage des Abschnürpunktes von der Dotierstoffkonzentration abhängig. Daraus ergeben sich für typische Dotierungen von organischen Halbleitern allerdings nur Kanalverkürzungen die kleiner als  $1 \mu\text{m}$  sind. Da bei organischen Transistoren Kurzkanaleffekte selbst bei Kanallängen von  $25 \mu\text{m}$  beobachtet wurden, kann die Dotierung nicht die (einzige) Ursache dafür sein [25].

## 2.3 Analytisches Modell zur Beschreibung des ambipolaren Ladungstransports

Ambipolarer Ladungstransport in Transistoren wurde erstmals 1975 in wasserstoffangereichertem amorphem Silizium (a-Si:H) beobachtet [26]. Die dazu gemachten theoretischen Modelle [27, 28] konnten die gemessenen Kurven beschreiben, Aussagen über Transportparameter konnten damit allerdings nicht gemacht werden. Paasch *et al.* [29] konnten mit zweidimensionalen Simulationen Aussagen über ambipolaren Transport in organischen Transistoren machen. Hierfür müssen die Parameter so gewählt werden, dass die Injektion sowohl von Löchern als auch von Elektronen möglich ist. Bei der direkten Rekombination kann es zur Emission von Licht kommen [30].

In obigem Modell (Kapitel 2.2) werden mikroskopische Parameter zur Beschreibung des Ladungstransportes herangezogen. Es ist eine Erweiterung des Standard-Shockley-Modells für anorganische FETs und kann zur Bestimmung der Elektronen- und Löcherbeweglichkeiten sowie den dazugehörigen Schwellspannungen genutzt werden. Ein Modell für organische Transistoren, welches auf variablen Hüpfprozessen („variable range hopping“) basiert, wurde von Smiths *et al.* [14] vorgestellt. In diesem gelangt man, ausgehend von einer exponentiellen Zustandsdichteverteilung, zu einer von der Ladungsträgerdichte abhängigen Ladungsträgerbeweglichkeit. Über diese kommt man bei einer entsprechenden Wahl der Parameter zu denselben Ergebnissen wie oben. Aus den Gleichungen 2.21 erhält man, wenn man unterschiedliche Schwellspannungen für den n-Kanal ( $V_{T,e}$ ) und den p-Kanal ( $V_{T,h}$ ) einsetzt, den Strom im n-Kanal  $I_{D,e}$  und im p-Kanal  $I_{D,h}$  eines ambipolaren Transistors:

$$I_{D,e} = \frac{W}{2L} C_{Ox} \cdot \left\{ \mu_e \left( \llbracket V_G - V_{T,e} \rrbracket^2 - \llbracket (V_G - V_{T,e}) - V_D \rrbracket^2 \right) + \mu_h \llbracket V_D - (V_G - V_{T,h}) \rrbracket^2 \right\} \quad (2.22)$$

$$I_{D,h} = -\frac{W}{2L} C_{Ox} \cdot \left\{ \mu_h \left( \llbracket V_{T,h} - V_G \rrbracket^2 - \llbracket V_D - (V_G - V_{T,h}) \rrbracket^2 \right) + \mu_e \llbracket (V_G - V_{T,e}) - V_D \rrbracket^2 \right\}. \quad (2.23)$$

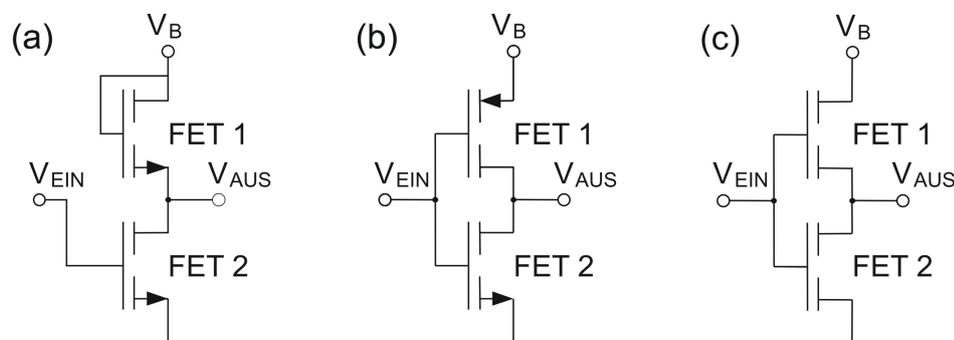
Dabei sind die Doppelklammern definiert als  $\llbracket x \rrbracket = \frac{1}{2}x + \frac{1}{2}|x|$  und erlauben einen vollständigen analytischen Ausdruck an Stelle der abschnittsweise definierten Funktion der Gleichungen 2.21. Der Vorfaktor enthält die spezifische Kapazität des Isolators  $C_{Ox}$  und die Geometrie des FETs ( $W$  für die Kanalbreite und  $L$  für die Kanallänge). Die Ausdrücke in den geschweiften Klammern bestehen jeweils aus zwei Teilen. Dabei beschreibt der erste Teil das Verhalten eines unipolaren FETs mit der Beweglichkeit  $\mu_h$  für Löcher bzw.  $\mu_e$  für Elektronen. Der zweite Teil steht für den quadratischen ambipolaren Anstieg mit der Beweglichkeit und der Schwellspannung der anderen Ladungsträgersorte. Diese Gleichungen wurden zur Simulation der gemessenen Kennlinien im experimentellen Teil dieser Arbeit genutzt.

## 2.4 Organische Inverter

Ein wichtiges Bauelement elektronischer Schaltkreise ist der Inverter. Dieser dient zur Ausführung einer NOT-Funktion, d.h. er *invertiert* das Eingangssignal. In der konventionellen Halbleitertechnologie werden CMOS-Schaltungen (engl: Complementary Metal Oxide Semiconductor) verwendet, bei denen gleichzeitig sowohl p-Kanal- als auch n-Kanal-MOSFETs auf einem gemeinsamen Substrat liegen.

Es gibt aber auch andere Möglichkeiten einen Inverter zu realisieren. In Abbildung 2.9 sind die Schaltbilder eines unipolaren, eines CMOS- und eines ambipolaren Inverters gegenübergestellt. Der unipolare Inverter besteht aus zwei p-Kanal oder zwei n-Kanal Transistoren. Bei dieser Schaltung ist die Drainelektrode des ersten Transistors (FET 1) mit dem Gate desselben Transistors verbunden. Der erste Transistor dient in dieser Weise als Lastwiderstand, der immer im Abschnürbereich betrieben wird. Der Transistor wird Anstelle eines Widerstandes verwendet, da er mit denselben technologischen Schritten wie der Schalttransistor (FET 2) prozessiert werden kann [31]. Bei einer Schaltung aus n-Kanal-Transistoren wird eine positive Versorgungsspannung angelegt, bei p-Kanal-Transistoren eine negative. Es handelt sich dabei in beiden Fällen um selbstsperrende Transistoren, d.h. dass bei p-Kanal Transistoren  $V_T < 0$  und bei n-Kanal Transistoren  $V_T > 0$  gilt. Liegt am Eingang ( $V_{EIN}$ ) keine Spannung an, dann ist der zweite Transistor gesperrt. Am Ausgang liegt somit die Versorgungsspannung  $V_B$  an, abzüglich der Spannung die am ersten Transistor abfällt. Das Signal wurde invertiert. Liegt am Eingang, also am Gate, des zweiten Transistors die Versorgungsspannung  $V_B$  an, so ist dieser leitend. Um das Signal zu invertieren muss jetzt der erste Transistor geschlossen sein. Dies ist in dieser Anordnung allerdings nicht möglich. Deshalb werden die Transistoren so gewählt, dass der zweite ein ca. 10 mal größeres W/L- Verhältnis hat als der erste. Der erste Transistor ist dann im Vergleich zum Zweiten geschlossen.

Ein CMOS-Inverter besteht aus einem p- und einem n-Kanal Transistor. Die Sourceelektrode des p-Kanal Transistors (FET 1) wird mit der Versorgungsspannung ( $V_B > 0$ ) und die Sourceelektrode des n-Kanal Transistors (FET 2) mit dem Nullpotenzial verbunden. An der Verbindung der beiden Drainelektroden wird die Ausgangsspannung abgegriffen. Die Eingangsspannung liegt am gemeinsamen Gate der beiden Transistoren an. Legt man am Eingang die Versorgungsspannung an, so ist der n-Kanal leitend und der p-Kanal nicht. Da



**Abbildung 2.9:** Gegenüberstellung von unipolarem (a), komplementärem (b) und ambipolarem Inverter (c).

der Ausgang dann über den leitenden n-Kanal mit dem Potenzialnullpunkt verbunden ist, liegt an diesem keine Spannung an, das Eingangssignal wurde invertiert. Im umgekehrten Fall legt man an den Eingang eine Spannung von 0 V an. Dann ist der p-Kanal (FET 1) leitend ( $V_{GS} = -V_B$ ) und der n-Kanal (FET 2) gesperrt. Am Ausgang liegt dann über den leitenden p-Kanal die Versorgungsspannung an. Eine 0 am Eingang erzeugt somit eine 1 am Ausgang. Bei dieser Art von Invertern fließt in keinem der logischen Zustände ein Strom zwischen Versorgungsspannung und Masse, da jeweils einer der beiden Transistoren gesperrt.

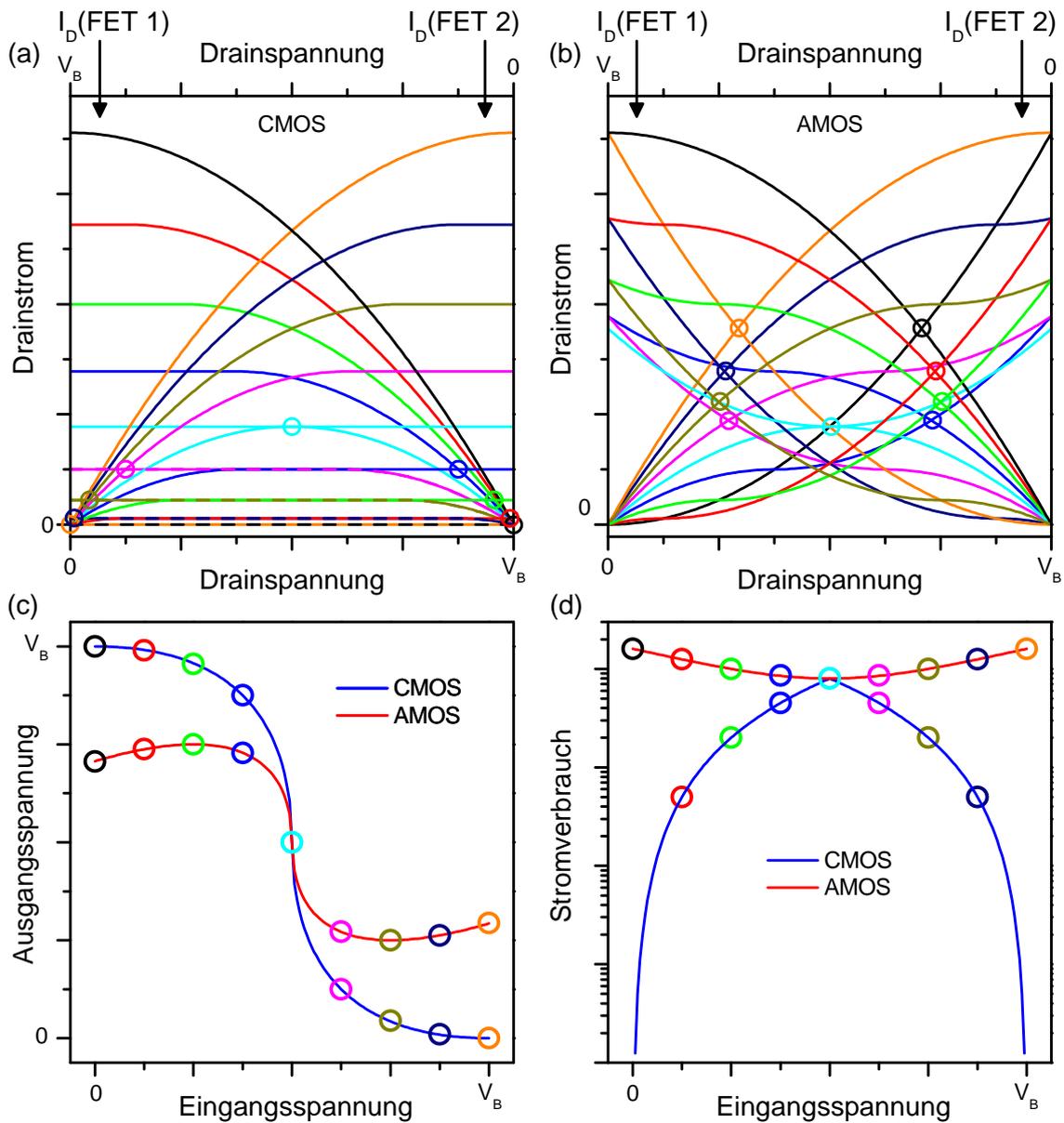
Ein ambipolarer Inverter ist aus zwei identischen Transistoren aufgebaut, wobei beide sowohl p- als auch n-leitend sind. Es wird die Sourceelektrode des ersten Transistors (FET 1) an die Versorgungsspannung ( $V_B$ ) und die des zweiten Transistors (FET 2) auf Masse gelegt (siehe Abbildung 2.9). An der Verbindung der beiden Drainelektroden liegt die Ausgangsspannung an. Ein ambipolarer Inverter arbeitet wie ein komplementärer Inverter. Da allerdings durch beide Transistoren sowohl Elektronen als auch Löcher fließen können, ist der Strom durch einen ambipolaren Transistor nie Null. Die resultierenden Auswirkungen werden weiter unten beschrieben.

In einem Inverter fließt durch beide Transistoren der gleiche Strom. Durch Gleichsetzen der Gleichungen 2.22 und 2.23 kann man die Ausgangsspannung eines komplementären oder eines ambipolaren Inverters in Abhängigkeit von der Eingangsspannung bestimmen.

Für die Berechnung der Ausgangsspannung eines komplementären Inverters wird der zweite Teil in den Gleichungen 2.22 und 2.23 Null gesetzt, da es in diesem Fall keinen ambipolaren Anstieg für hohe Drainspannungen gibt. Am ersten Transistor (FET 1) wird an der Sourceelektrode die Betriebsspannung  $V_B$  angelegt und an der Drainelektrode die Ausgangsspannung  $V_{AUS}$  abgenommen. Somit liegt zwischen diesen Elektroden die Spannung  $V_D = V_B - V_{AUS}$  an. Das effektive Potenzial am Gate dieses Transistors ist gleich der Betriebsspannung vermindert um die Eingangsspannung:  $V_G = V_B - V_{EIN}$ . Da die Drainelektrode des zweiten Transistors (FET 2) mit der Drainelektrode des ersten Transistors verbunden ist, liegt hier die Ausgangsspannung  $V_{AUS}$  an. Die Gatespannung für diesen Inverter ist gleich der Eingangsspannung  $V_G = V_{EIN}$ . Im folgenden Fall wird ein CMOS-Inverter betrachtet, bei welchem der erste Transistor (FET 1) durch einen p-Kanal FET und der zweite Transistor (FET 2) durch einen n-Kanal FET repräsentiert werden. In diesem Fall wird eine positive Versorgungsspannung gewählt. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass die Schwellspannungen in beiden Kanälen gleich Null sind. Dann gilt für die Ausgangsspannung:

$$V_{AUS} = \begin{cases} V_{EIN} + \sqrt{V_B^2 - 2V_B V_{EIN} + (1 - \frac{\mu_e}{\mu_h})(V_{EIN})^2} & \text{für } V_{EIN} \leq V_{AUS} \\ V_{EIN} - \sqrt{-V_B^2 + 2V_B V_{EIN} + (1 - \frac{\mu_h}{\mu_e})(V_B - V_{EIN})^2} & \text{für } V_{EIN} > V_{AUS}. \end{cases} \quad (2.24)$$

Dabei arbeiten im ersten Fall der p-Kanal Transistor (FET 1) im Anlaufbereich und der n-Kanal Transistor (FET 2) im Sättigungsbereich. Für den zweiten Fall ist es umgekehrt. Die Ausgangskennlinie des Transistors ist dann nur noch von den Beweglichkeiten  $\mu_e$  und  $\mu_h$  der Elektronen bzw. Löcher in den jeweiligen Transistoren abhängig.

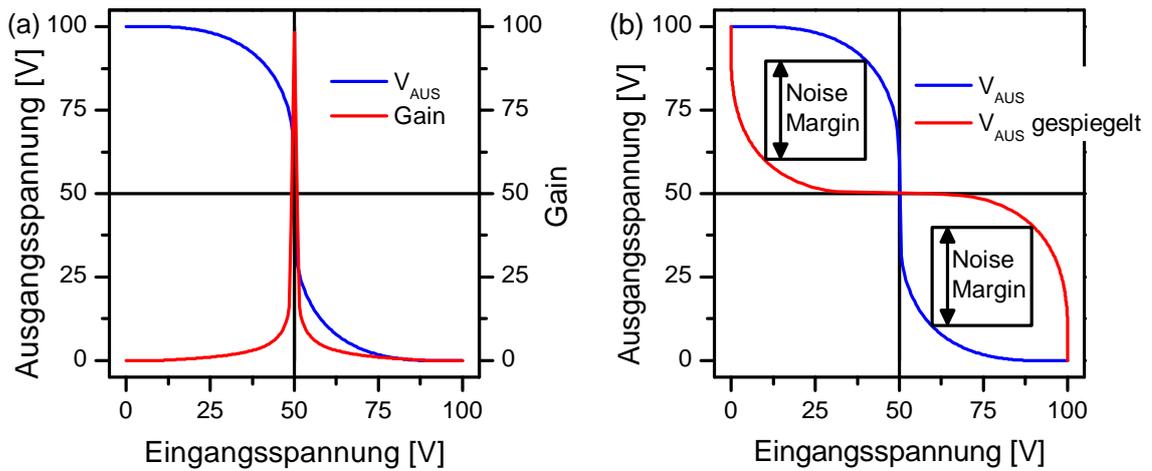


**Abbildung 2.10:** Veranschaulichung des Zustandekommens von Inverterkennlinien aus den Kennlinien der Transistoren. In (a) sind die Ausgangskennlinien eines n- (Ursprung links unten) und eines p-Kanal-Transistors (Ursprung rechts unten) zu sehen. In (b) sind die Ausgangskennlinien zweier amipolarer Transistoren zu sehen, wobei für den Transistor mit dem Ursprung links unten die effektive Gatespannung von 0 (schwarz) nach  $V_B$  (orange) zunimmt, während die effektive Gatespannung für den Transistor mit dem Ursprung rechts unten von  $V_B$  (schwarz) nach 0 (orange) abnimmt. Aus den Schnittpunkten der Kennlinien (Kreise) lassen sich die Ausgangskennlinien (c) und der Stromverbrauch (d) der entsprechenden Inverter bestimmen.

In Abbildung 2.10 (c) und (d) sind die Ausgangskennlinien bzw. der Stromverbrauch eines komplementären und eines ambipolaren Inverters zu sehen. Diese wurden mittels der Gleichungen 2.22 und 2.23 berechnet. Das Zustandekommen dieser Kennlinien soll mittels der Abbildungen 2.10 (a) und (b) veranschaulicht werden. Zur Vereinfachung wurden die Schwellspannungen für beide Kanäle gleich Null gesetzt und die Beweglichkeiten beider Ladungsträgersorten als identisch angenommen. In Abbildung 2.10 (a) sind die Kennlinien für den n-Kanal-Transistor (Ursprung links unten) und den p-Kanal-Transistor (Ursprung rechts unten) eines komplementären Inverters für unterschiedliche Gatespannungen zu sehen. Für den n-Kanal-Transistor nimmt mit zunehmender positiver Gatespannung (Eingangsspannung) der Strom zu, während er für den p-Kanal-Transistor abnimmt, da an diesem effektiv die Spannung  $V_G = V_B - V_{EIN}$  anliegt. Die Drainspannung nimmt für den n-Kanal von links nach rechts zu und für den p-Kanal von links nach rechts ab. Für eine gegebene Gatespannung bzw. Eingangsspannung kann man somit die Ausgangsspannung und den Stromverbrauch bestimmen. Diese erhält man, da die Ströme durch beide Transistoren gleich sein müssen, über den Schnittpunkt der beiden Ausgangskennlinien. Die Schnittpunkte sind in Abbildung 2.10 (a) durch Kreise markiert. Trägt man nun diese Schnittpunkte für unterschiedliche Gatespannungen in ein Diagramm ein, so gelangt man zur Ausgangskennlinie und zum Stromverbrauch eines Inverters, wie in Abbildung 2.10 (c) und (d) dargestellt. Nach dem gleichen Schema wurden die Ausgangskennlinien eines ambipolaren Inverters bestimmt. Die entsprechenden Drainströme der ambipolaren Transistoren sind für unterschiedliche Gatespannungen in Abbildung 2.10 (b) zu sehen. Durch die ambipolaren Anstiege im Strom liegen die Schnittpunkte der Ausgangskennlinien bei höheren Strömen als bei unipolaren Transistoren. Deshalb ist der Stromverbrauch in ambipolaren Invertern größer als in unipolaren Invertern. Ambipolare Inverter haben ihr Minimum im Stromverbrauch bei  $V_{EIN} = V_B/2$ , während komplementäre Inverter hier ihren maximalen Stromverbrauch haben. Die Spannungen in den Schnittpunkten sind für  $V_G \leq V_B/2$  kleiner und für  $V_G \geq V_B/2$  größer als bei unipolaren Transistoren. Für die Ausgangskennlinie eines ambipolaren Inverters bedeutet das, dass in den logischen Zuständen weder  $V_B$  noch 0 V erreicht werden.

Die Qualität eines Inverters wird über den Verstärkungsfaktor (engl. gain) und den Rauschabstand (engl. noise margin) ausgedrückt. Der Verstärkungsfaktor ist definiert als das Maximum der Ableitung der Ausgangsspannung nach der Eingangsspannung. In Abbildung 2.11 (a) ist eine idealisierte Ausgangskennlinie und deren Ableitung nach der Eingangsspannung zu sehen. Man erkennt, dass am Schaltpunkt, der bei der halben angelegten Spannung liegt, der Verstärkungsfaktor am größten ist und in den logischen Zuständen (EIN, AUS) auf Null zurück geht. Der Rauschabstand ist vor allem für den Bau von Ringoszillatoren wichtig. Bei diesen werden eine ungerade Anzahl an Invertern (meistens 5, 7, oder 9) in einer Reihenschaltung verbunden. Dabei wird jeweils das Ausgangssignal eines Inverters am Eingang (Gate) des nächsten Inverters angelegt. Der Rauschabstand ist dann die Spannungsdifferenz zwischen dem Eingangssignal eines Inverters (=Ausgangssignal des vorigen Inverters) und dessen Ausgangssignal. Anschaulich ist der Rauschabstand die Kantenlänge des größtmöglichen Quadrates, welches zwischen die Ausgangskennlinie und deren Spiegelung an der Winkelhalbierenden eingefügt werden kann (vgl. Abbildung 2.11 (b)).

Beim Bau von logischen Schaltungen wird für den Rauschabstand ein hoher Wert angestrebt, um zu gewährleisten, dass der ausgegebene logische Zustand richtig erkannt wird. Einen ho-



**Abbildung 2.11:** Mit Gleichung 2.24 berechnete Ausgangskennlinie (blau) eines komplementären Transistors (a) und deren Ableitung (rot). Ausgangskennlinie (blau) aus (a) und deren Spiegelung an der Winkelhalbierenden (rot), sowie der Rauschabstand als Kantenlänge der eingezeichneten schwarzen Quadrate (b).

den Rauschabstand erhält man, wenn der Verstärkungsfaktor groß ist und der Übergang der logischen Zustände bei der Hälfte der Betriebsspannung erfolgt.



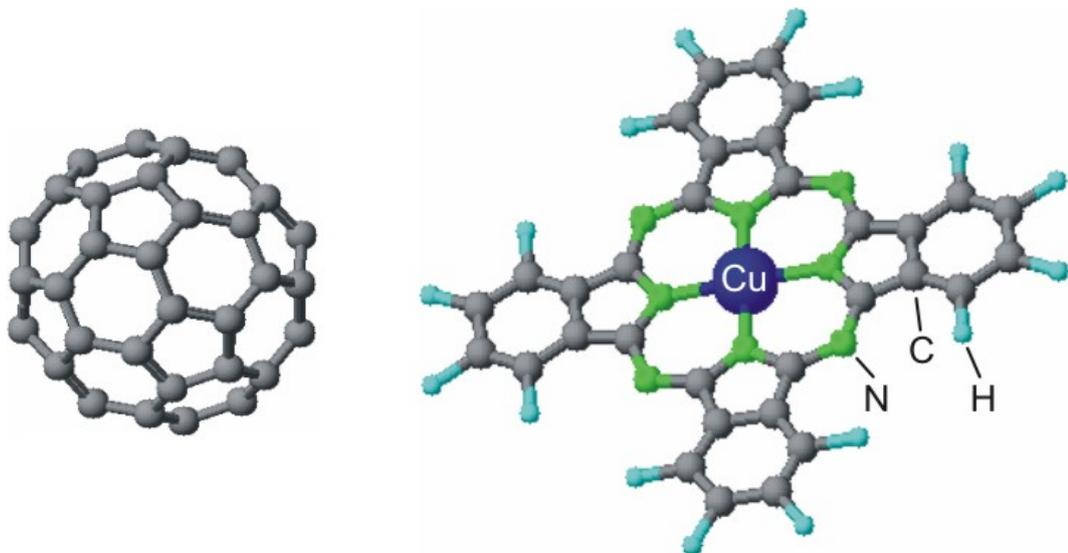
# Kapitel 3

## Materialien

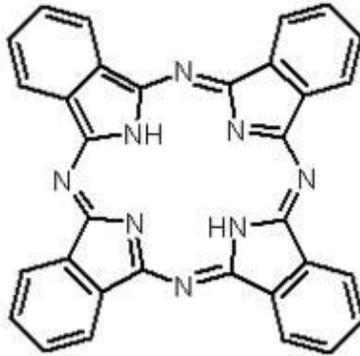
In dieser Arbeit wurden als organische halbleitende Materialien Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) und Buckminsterfulleren ( $C_{60}$ ) verwendet. Die Strukturen der beiden Materialien sind in Abbildung 3.1 zu sehen. In den beiden folgenden Abschnitten wird auf einige Eigenschaften dieser Moleküle, vor allem ihrer Kristalle, eingegangen.

### 3.1 Buckminsterfulleren ( $C_{60}$ )

Das Molekül  $C_{60}$ , das auch als „Buckyball“ bekannt ist, hat die Struktur eines abgestumpften Ikosaeders, wie sie auch ein Fussball besitzt. Es ist damit aus 12 Fünf- und 20 Sechsecken aufgebaut. Es bildet die dritte Modifikation des Kohlenstoffs neben Graphit und Diamant. Weitere Kohlenstoffmodifikationen sind Nanoröhrchen und Graphen.  $C_{60}$  wurde erst 1985 durch H.W. Kroto et al. entdeckt. Die Herstellung erfolgt durch die Plasmaentladung einer



**Abbildung 3.1:** Chemische Struktur von Buckminsterfulleren  $C_{60}$  (links) und Kupfer-Phthalocyanin (rechts). Dabei sind die Wasserstoffatome türkis, die Kohlenstoffatome grau, die Stickstoffatome grün und das Kupferatom blau gefärbt.



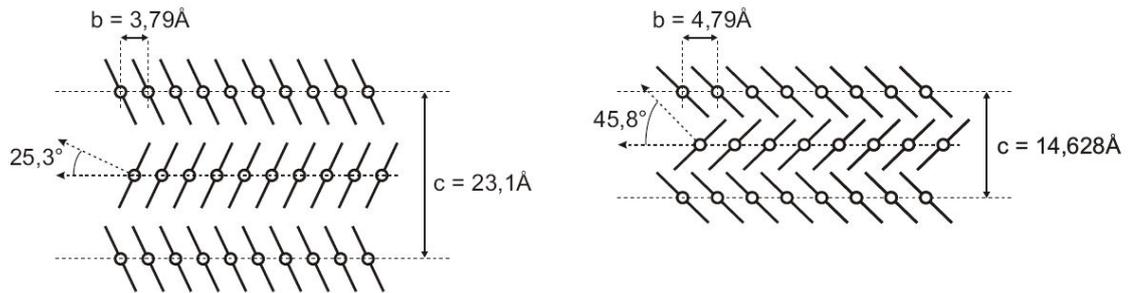
**Abbildung 3.2:** Chemische Struktur des Phthalocyanins. Bei diesem sind vier Tetrabenzopyrrol-Einheiten über Stickstoff-Brücken miteinander verbunden.

Kohlenbogenlampe oder durch thermisches Verdampfen von Graphit bei einem Druck von 1 mbar. Bei einer Temperatur von ca. 3300 K verdampft Graphit und es bildet sich neben Ruß auch  $C_{60}$ . Dieses kann mit Toluol aus dem Ruß extrahiert werden.  $C_{60}$  hat die Möglichkeit bis zu sechs Elektronen im LUMO aufzunehmen und wird deshalb als Elektronenakzeptor verwendet [32]. Die Elektronenbeweglichkeit von  $1.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ist um vier Größenordnungen höher als die Löcherbeweglichkeit [33]. Sauerstoff wirkt als Elektronenfalle und die Elektronenbeweglichkeit [34] sowie die elektrische Dunkel- und Photoleitfähigkeit [35] werden um mehrere Größenordnungen reduziert. Die optische Bandlücke von 1.9 eV [36] ist etwas kleiner als die Transportlücke von 2.3 eV [37].  $C_{60}$ -Moleküle können bei höheren Substrattemperaturen (440 K, [38]) Einkristalle bilden, die durch Van der Waals-Bindungen zusammengehalten werden. In diesen Kristallen besitzen die  $C_{60}$ -Moleküle drei Rotationsfreiheitsgrade. Bei einer Temperatur von 261 K findet ein struktureller Phasenübergang in kristallinem  $C_{60}$  statt. Bei diesem friert die Rotation ein und die Kristallstruktur geht vom kubisch-flächenzentrierten (fcc) in ein einfach kubisches Gitter (sc) bei tieferen Temperaturen über [39, 40]. Die Gitterkonstante des fcc-Gitters liegt bei  $14.17 \text{ \AA}$  und ist damit etwa doppelt so groß wie der Durchmesser des  $C_{60}$ -Moleküls ( $d=7.1 \text{ \AA}$  [41]).

### 3.2 Kupfer-Phthalocyanin (CuPc)

Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) ist ein planarer Metallkomplex mit der chemischen Summenformel  $C_{32}H_{16}CuN_8$ . Im Phthalocyanin sind vier Tetrabenzopyrrol-Einheiten über Stickstoffbrücken miteinander verbunden (siehe Abbildung 3.2). Durch Entfernen der inneren Wasserstoffatome können Metallatome in den Ring eingelagert werden und man gelangt zur Klasse der Metallphthalocyanine.

Die Herstellung von Phthalocyanin als Farbstoff ist seit 1928 bekannt, allerdings wurde die chemische Struktur erst 1935 durch J.M. Robertson mittels Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen. Heute finden Phthalocyanine Anwendung als Farbstoff (Dye) auf optischen Datenträgern (CD-R) und für Kunststoffe sowie als Photoleiter in Laserdruckern. CuPc tritt in unterschiedlichen Phasen auf, wobei die beiden bekanntesten die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Phase sind. Letztere ist thermodynamisch stabiler und kann z.B. durch eine thermische Konvertierung



**Abbildung 3.3:** Strukturen der  $\alpha$ - (links) [42] und  $\beta$ -Phase (rechts) [43] von kristallinem CuPc.

aus der  $\alpha$ -Phase erzeugt werden. Die beiden Phasen sind in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Gitterkonstanten und Verkippungswinkel der beiden Phasen können Abbildung 3.3 entnommen werden. Die a-Achse steht in beiden Fällen senkrecht zur b-Achse. Der Winkel zwischen a- und c-Achse beträgt in der  $\alpha$ -Phase  $90,4^\circ$  und in der  $\beta$ -Phase  $120,56^\circ$ .

CuPc ist ein p-leitender organischer Halbleiter mit einer optischen Energielücke von 1.7 eV [44] und einer Transportlücke von 2.3 eV [45]. Für Löcher wurden in Solarzellen Beweglichkeiten von  $7,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [46] und in Feldeffekt-Transistoren Beweglichkeiten zwischen  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $0,02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [47], in Abhängigkeit von der Substrattemperatur während des Aufdampfens, gemessen.

Zu Beginn der Arbeit wurde CuPc von der Firma Sigma Aldrich („Sublimation Grade“) und  $\text{C}_{60}$  von der Firma Hoechst („Super Gold Grade“) verwendet. Als dieses  $\text{C}_{60}$  zur Neige ging wurde von der Firma Sigma Aldrich neues  $\text{C}_{60}$  („Sublimation Grade“) bezogen. Zu dieser Zeit wurde auch das CuPc durch Gradientensublimation aufgereinigt. Durch den Austausch der Materialien traten teilweise Unterschiede in den Messungen auf. Daher wird in dieser Arbeit immer angegeben um welche Materialien es sich handelt. Die Materialien, die zu Beginn der Arbeit verwendet wurden, werden als „alte“ Materialien und die, die gegen Ende der Arbeit verwendet wurden, werden als „neue“ Materialien bezeichnet.

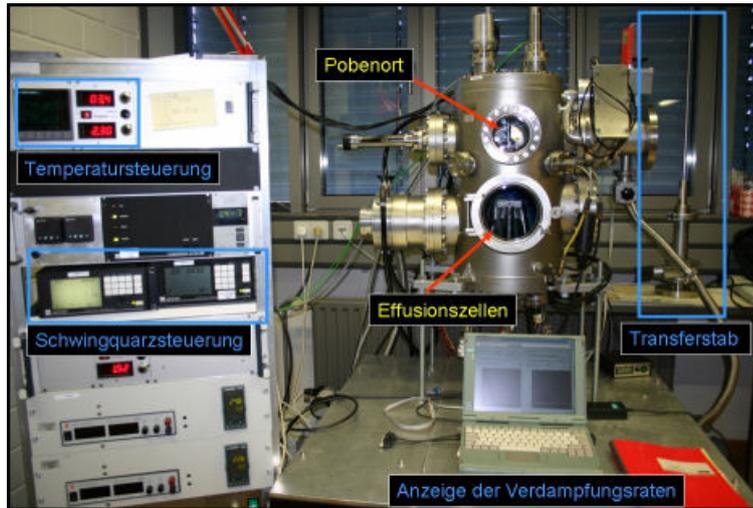


# Kapitel 4

## Probenpräparation

### 4.1 Herstellung von Transistoren

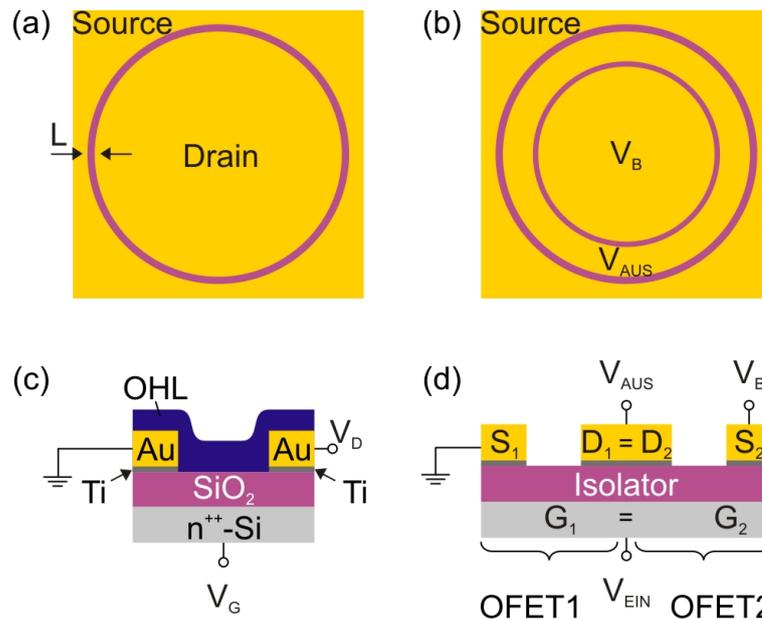
Als Substrate wurden hochdotierte ( $\rho_s = 0.001 - 0.005 \Omega\text{cm}$ ) (100)-orientierte Silizium-Wafer (4 ") mit einer thermisch gewachsenen Oxidschicht (SIMAT Landsberg) verwendet. Aus diesen wurden quadratische Stücke mit einer Kantenlänge von 20 mm gebrochen. Anschließend wurden sie nacheinander in einem Ultraschallbad mit Aceton, Isopropanol und Reinstwasser gereinigt. Auf die gereinigten Proben wurde ein Positivlack (S1813) der Firma Shipley bei einer Drehzahl von 5000 U/min für 30 Sekunden aufgeschleudert. Zum Trocknen des Photolacks wurden die Proben für mindestens 30 Minuten in einen 90 °C heißen Ofen gelegt. Belichtet wurde der Lack in einem Maskaligner mit UV-Licht durch eigens dafür präparierte Chrommasken. Danach wurden die Proben entwickelt. Auf die strukturierten Proben wurde mittels eines Elektronenstrahlverdampfers eine 1 nm dicke Titanschicht gefolgt von einer 100 nm dicken Goldschicht aufgebracht. Der Druck in der Vakuumkammer war während des Aufdampfens immer kleiner als  $1 \times 10^{-7}$  mbar. Die Titanschicht ist notwendig, da die Adhäsion des Goldes auf der Siliziumoxidoberfläche selbst so gering ist, dass es sich beim nachfolgenden Lift-Off-Prozess ablösen würde. Der Lift-Off-Prozess erfolgte in einem Aceton-Ultraschallbad für 10 Minuten. Anschließend wurden die Proben nochmals wie oben bereits beschrieben gereinigt. Die Strukturierung und Reinigung der Proben erfolgte in einem Reinraum. Vor dem Aufdampfen der organischen Schichten wurden die Proben einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Die Plasmabehandlung dauerte 120 Sekunden bei einem Druck von 500 mTorr und einer Mikrowellenleistung von 200 Watt. Danach wurden die Proben in eine Glove-Box, in welcher eine Stickstoffatmosphäre vorliegt, gebracht und dort in einem Vakuumofen bei 130 °C für 2 Stunden ausgeheizt. Von diesem Ofen wurden die Proben mittels eines Transfersystems, so dass sie keinen weiteren Kontakt mit Luft hatten, in die Aufdampfkammer (Abbildung 4.1) geschleust. Der Probenhalter bietet 5 Plätze für  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  große Substrate. Über einen Manipulator kann der Probenhalter verschoben werden, so dass jedes Substrat einzeln bedampft werden kann. Die als Pulver vorliegenden organischen Materialien wurden mittels Effusionszellen sublimiert und auf die Proben aufgebracht. Bei den Effusionszellen handelt es sich um sogenannte Hot-Lip-Zellen, d.h. dass die Tiegel am oberen Rand stärker geheizt werden als unten, wo sich die organischen Materialien befinden. Damit kann verhindert werden, dass sich unten verdampftes Material am oberen Rand des Tiegels absetzen kann. Jede der vier Effusionszellen kann einzeln geöffnet und geschlossen



**Abbildung 4.1:** Aufdampfanlage zur Sublimation von organischen Molekülen mittels Effusionszellen [48].

werden. Zudem ist noch ein Shutter unterhalb der Probe angebracht, so dass, vor allem vor dem Koverdampfen der Materialien, die Aufdampfrate eingestellt werden konnte. Der Druck in der Kammer während des Aufdampfens war kleiner als  $1 \times 10^{-7}$  mbar. Die Temperaturen der Effusionszellen wurden so gewählt, dass die Aufdampfraten zwischen  $0.35 \text{ \AA/s}$  für reine Schichten und  $1.4 \text{ \AA/s}$  für Mischschichten lagen. Die Schichtdicken der halbleitenden Filme betragen  $25 \text{ nm}$  („alte“ Materialien) bzw.  $50 \text{ nm}$  („neue“ Materialien). Es wurden reine  $C_{60}$ - und CuPc-Schichten hergestellt, aber auch Mischschichten mit Mischungsverhältnissen von 3:1, 1:1 und 1:3 von  $C_{60}$  zu CuPc. Die Mischungsverhältnisse sind dabei in Volumenanteilen angegeben. Die Aufdampfraten konnten mittels zweier Schwingquarze für jede Effusionszelle einzeln beobachtet und eingestellt werden. Die Substrattemperatur während des Aufdampfprozesses konnte durch Bestrahlung mittels einer rückseitigen Halogenlampe zwischen Raumtemperatur und  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  variiert werden.

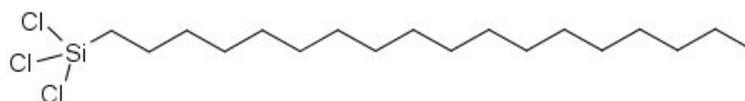
Die Elektrodenstruktur der Transistoren weist eine ringförmige Geometrie auf (siehe Abbildung 4.2 (a)). Dabei bildet die Source-Elektrode einen geschlossenen Ring um die Drain-Elektrode. Auf diese Weise können parasitäre Ströme aus der Umgebung des aktiven Kanals vermieden werden, ohne dass der organische Halbleiter strukturiert werden muss [49]. Die Kanallängen der Transistoren betragen  $5, 10, 20, 30, \dots, 80 \text{ }\mu\text{m}$  und die Kanalbreiten  $2500 \text{ }\mu\text{m}$ . Als Gate-Elektrode dient das Siliziumsubstrat (Abbildung 4.2 (c)). Die ambipolaren Inverter bestehen aus zwei ineinander gelegten Transistoren (siehe Abbildung 4.2 (b)). Dabei wird an der innersten Elektrode die Betriebsspannung  $V_B$  angelegt. Die mittlere Elektrode ist gleichzeitig die Drainelektrode des inneren des äußeren Transistors. An ihr wird die Ausgangsspannung  $V_{AUS}$  abgegriffen. Die äußerste Elektrode ist die Sourceelektrode des äußeren Transistors. Das Siliziumsubstrat bildet die gemeinsame Gateelektrode der beiden Transistoren (Abbildung 4.2 (d)). An ihr wird die Eingangsspannung  $V_{EIN}$  angelegt. Die Kanallänge bzw. -breite des inneren und äußeren Transistors sind  $10 \text{ }\mu\text{m}$  und  $2500 \text{ }\mu\text{m}$  sowie  $8 \text{ }\mu\text{m}$  und  $2000 \text{ }\mu\text{m}$ . Somit besitzen beide Transistoren dasselbe  $W/L$ -Verhältnis.



**Abbildung 4.2:** Aufsicht auf die ringförmigen Elektrodenstrukturen der Transistoren (a) und der Inverter (b). Seitenansicht der Transistor- (c) und Inverterstrukturen (d).

### Substratbehandlung mit Octadecyltrichlorosilan (OTS)

Um die Probenoberflächen hydrophob zu machen, wurde auf diesen eine Monolage Octadecyltrichlorosilan (OTS) gewachsen. In Abbildung 4.3 ist die Struktur des OTS ( $C_{18}H_{37}Cl_2Si$ ) zu sehen. Notwendig für die Anlagerung des OTS ist die Erzeugung einer großen Anzahl an Hydroxylgruppen an der Oberfläche des SiO<sub>2</sub>. An diesen kann durch einen nukleophilen Angriff des Sauerstoffs eine Reaktion mit dem OTS-Molekül erfolgen. Die Hydroxylgruppen wurden erzeugt, indem die SiO<sub>2</sub>-Proben mit einem Sauerstoffplasma (siehe oben) behandelt und anschließend mit Reinstwasser gespült und getrocknet wurden. Das Wasser auf der Probenoberfläche ist wichtig für die Ankopplung des Silans. Die OTS-Lösung bestand aus 25 ml n-Heptan und 9.4  $\mu$ l OTS. Die Proben wurden in die Lösung gelegt und dann für 24 Stunden in einen Exsikkator mit Trocknungsmittel gegeben. Anschließend wurden sie dann mit Reinstwasser ab gespült und für etwa 15 Minuten im Ultraschallbad mit Chloroform gereinigt.

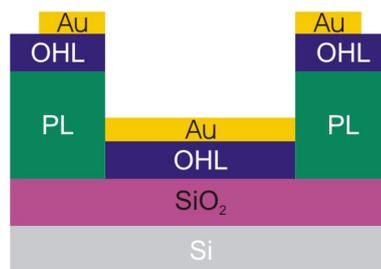


**Abbildung 4.3:** Struktur des Octadecyltrichlorosilan (OTS).

## 4.2 Herstellung von MIS-Dioden

Als Substrate wurden, wie bei den Transistoren, Siliziumstücke mit thermisch gewachsenem 320 nm dickem  $\text{SiO}_2$  verwendet (siehe Abbildung 4.4). Auf diesen wurde Photolack (PL) aufgebracht und mittels Lithographie ca.  $7 \times 7 \text{ mm}^2$  große Quadrate entfernt. Die Schichtdicke des Photolacks lag bei  $1.3 \text{ }\mu\text{m}$ . Danach wurden die Substrate in Reinstwasser im Ultraschallbad gereinigt und mit Stickstoff abgeblasen. Anschließend wurden in der Organik-Aufdampfanlage 200 nm dicke Halbleiterschichten (OHL) aufgebracht. Die Proben wurden mit einem Transfersystem, so dass sie keinen Kontakt mit Luft hatten, in die Glovebox geschleust und in der dazugehörigen Aufdampfkammer die oberen Goldelektroden (Au) aufgedampft. Der Photolack soll vor einer Ladungsausbreitung im organischen Halbleiter über den Bereich, der durch die Top-Elektroden vorgegeben wird, hinaus verhindern [50]. Dieser Effekt tritt auf, wenn die Beweglichkeit parallel zur Isolatorgrenzfläche größer als senkrecht dazu ist und äußert sich in einem Anstieg der Kapazität bei niedrigen Frequenzen im  $C$ - $f$ -Diagramm.

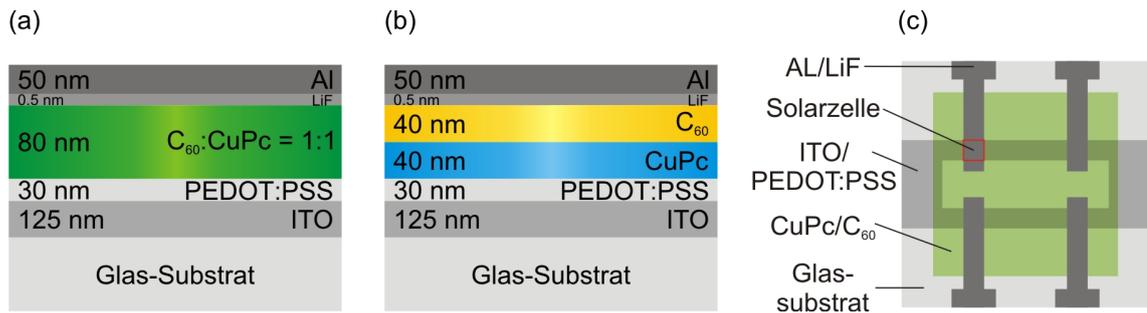
Die Messungen erfolgten mit einem Solartron SI 1260 Impedance/ Gain-Phase Analyzer in einem Kryostaten bei Temperaturen zwischen 298 K und 160 K.



**Abbildung 4.4:** Schematischer Aufbau der untersuchten MIS-Dioden.

## 4.3 Herstellung von Solarzellen

Zur Herstellung der Solarzellen wurden mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtete Glassubstrate verwendet. Diese wurden, wie die Siliziumsubstrate, gereinigt und zur Strukturierung des ITO mit Photolack bedeckt. Nach der Belichtung durch eine Schattenmaske und der Entwicklung erfolgt ein Ätzschritt, in welchem mit 32 %-iger Salzsäure das ITO an jenen Stellen entfernt wird, an denen sich kein Photolack befindet. Durch Spülen in destilliertem Wasser wird der Ätzvorgang gestoppt. Bei der anschließenden Reinigungsprozedur wird zuerst in einem Ultraschallbad der restliche Photolack mittels Aceton entfernt. Danach werden, wie oben, die Proben in Isopropanol und Reinstwasser gereinigt. Anschließend werden die Proben in einem Sauerstoff-Plasma (500 mTorr, 400 W für 180 s) hydrophilisiert. Dadurch wird eine bessere Benetzung des direkt danach aufgetragenen PEDOT:PSS (Poly(3,4-Ethylen-Dioxy-Thiophen):Polystyrolsulfonat) erzielt. Das PEDOT:PSS wurde von der Firma HC Starck AG unter dem Namen Baytron P bezogen. Es wird in saurer Lösung gelagert, so dass es, nachdem es gefiltert ( $45 \text{ }\mu\text{m}$ ) wurde, direkt aufgeschleudert werden konnte. Bei einer Drehzahl von 5000 U/min für 30 Sekunden wird eine Schichtdicke von 30 nm erzielt.



**Abbildung 4.5:** Schematischer Aufbau der Solarzellen mit einer organischen Mischschicht (a) und einem organischen Zweischichtsystem (b). Aufsicht auf die Solarzellen (c).

Um Wasserrückstände zu entfernen, werden die Proben 30 Minuten auf einer 120 °C heißen Heizplatte getempert. Durch das PEDOT:PSS wird die Austrittsarbeit des ITOs auf ca. 5.2 eV erhöht [51]. In Photodioden dient PEDOT:PSS außerdem noch als Exzitonen blockierende Schicht.

Diese Proben wurden dann in die oben beschriebene Aufdampfkammer eingeschleust. Die organischen Materialien wurden bei einer Substrattemperatur von 25 °C aufgedampft. Es wurden zwei unterschiedliche Arten von Solarzellen hergestellt. Zum einen wurde eine Mischschicht mit einem Mischungsverhältnis von  $C_{60}$  zu CuPc von 1:1 als aktive Schicht gewählt (Abbildung 4.5 (a)). Zum anderen wurde ein Zweischichtsystem hergestellt (Abbildung 4.5 (b)), in welchem zuerst eine reine CuPc-Schicht und auf diese anschließend eine reine  $C_{60}$ -Schicht aufgedampft wurde. Mittels des Transfersystems wurden diese Proben nach dem Aufdampfen in die Glovebox geschleust, wo in einer weiteren Aufdampfkammer die Top-Elektroden aufgedampft wurden. Diese bestehen aus einer 0.5 nm dünnen Lithiumfluoridschicht (LiF), gefolgt von einer 50 nm dicken Aluminiumschicht. Die Austrittsarbeit des LiF liegt bei 3.8 eV und somit unter der des Aluminiums mit 4.2 eV. Mit dem Einfügen der LiF-Schicht konnte die Leistung organischer Solarzellen, basierend auf einem Polymer-Fulleren-Gemisch als aktive Schicht, verbessert werden [52].

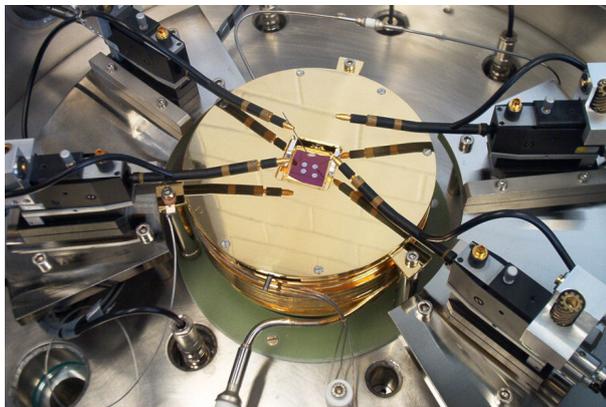


## Kapitel 5

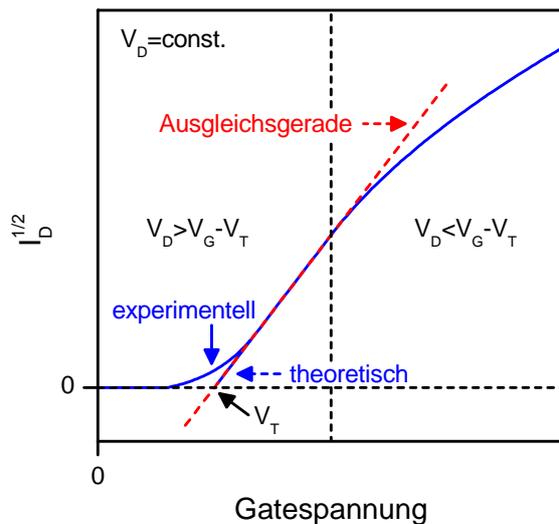
# Mess- und Analysemethoden

### 5.1 Elektrische Transportmessungen

Die elektrischen Messungen an Transistoren wurden in einem Kryostaten der Firma Cryovac durchgeführt. In diesem herrschte während den Messungen ein Vakuum mit einem Druck von ca.  $7 \times 10^{-6}$  mbar. Die Proben gelangten über ein Transfersystem in den Kryostaten, so dass sie nicht mit Sauerstoff oder Wasser aus der Luft in Berührung kamen. Die Kontaktierung der oberen Elektroden erfolgte über vier in alle drei Raumrichtungen justierbare Nadelspitzen (vgl. Abbildung 5.1). Das Gate wurde ebenfalls mit den Nadelspitzen von oben kontaktiert, indem zuvor in der Glovebox an einer Stelle der Oxid-Isolator abgekratzt und so das darunterliegende niederohmige Silizium freigelegt wurde. An dieser Stelle wurde ein Tropfen Silberleitlack aufgebracht, um die Kontaktierung mit einer Nadelspitze zu gewährleisten. Eine andere Möglichkeit eine Verbindung mit dem Gate zu bekommen war die Probe an der Seite mit etwas Silberleitlack mit dem Probenhalter zu verbinden. Im Kryostaten eingebaut ist der Probenhalter elektrisch zum Gehäuse isoliert und kann separat kontaktiert werden. Über diese konnte eine Gatespannung an die Probe angelegt werden. Die elektrischen Messungen wurden entweder mit zwei Source Measure Units (Keithley 236 und 237) oder mit einem Parameteranalysator (Keithley 4200 SCS) durchgeführt. Dabei wurde



**Abbildung 5.1:** Nadelspitzen im Kryostaten. In der Mitte befindet sich eine Probe. Der goldene Zylinder ist elektrisch isoliert und kann mit Helium oder Stickstoff gekühlt werden.



**Abbildung 5.2:** Experimentelle und theoretische Transferkennlinien (blau) eines Transistors. Die Ausgleichsgerade (rot) für den gesättigten Bereich schneidet die x-Achse im Punkt der Schwellspannung  $V_T$ .

jeweils eine Spannungsquelle zum Anlegen der Drain- bzw. Gatespannung und zum Auslesen des entsprechenden Stromes genutzt. Die Massen der beiden Geräte wurden dann an die Sourceelektrode des Transistors angeschlossen (siehe Abbildung 4.2 (c)).

Für temperaturabhängige elektrische Messungen ist es mit diesem Messaufbau möglich den Probenhalter auf bis zu 450 K zu erwärmen. Außerdem kann eine Kühlung des Probenhalters mit flüssigem Stickstoff oder Helium während den Messungen erfolgen.

### 5.1.1 Auswertung im gesättigten Bereich

Die Auswertung der Transistoren erfolgte anhand der gemessenen Transferkennlinien. Zur Bestimmung der Beweglichkeiten und Schwellspannungen im gesättigten Bereich ( $|V_D| \geq |V_G - V_T|$ ) wurden die Wurzeln der Drainströme gegenüber den Drainspannungen aufgetragen (vgl. Abbildung 5.2). Dabei erhält man nach Gleichung 2.13 einen linearen Anstieg im gesättigten Bereich. Fittet man nun eine Gerade ( $y = Y_A + \Delta \cdot x$ ) an die Messdaten an, dann läßt sich die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  über die Geradensteigung  $\Delta$  bestimmen:

$$\mu = \Delta^2 \cdot \frac{2L}{WC'}. \quad (5.1)$$

Die Schwellspannung erhält man, indem man den Y-Achsenabschnitt  $Y_A$  der gefitteten Geraden durch die Geradensteigung  $\Delta$  teilt:

$$V_T = -\frac{Y_A}{\Delta}. \quad (5.2)$$

Die auf diese Weise berechneten Schwellspannungen entsprechen denen eines idealen Transistors (vgl. Abbildung 5.2). In realen Transistoren ist die Schwellspannung kleiner, da zum einen die Ladungsträgerverarmung nicht abrupt einsetzt und zum anderen in diesem Spannungsbereich Leckströme durch den Gateisolator den Drainstrom beeinflussen [53].

### 5.1.2 Auswertung im linearen Bereich

Bei der Auswertung im gesättigten Bereich werden Kontaktwiderstände nicht berücksichtigt. Bei den meisten organischen Transistoren müssen allerdings parasitäre Widerstände in Folge von Source- und Drainkontaktwiderständen in die Auswertung mit einbezogen werden. Für eine Auswertung im linearen Bereich, d.h.  $|V_D| \leq |V_G - V_T|$ , erhält man nach Horowitz *et al.* [54] aus den Transferkurven die Kontaktwiderstände und auch die Beweglichkeit, indem man die Drainspannung in den Transistorgleichungen (Gl. 2.13) durch eine um den Kontaktwiderstand korrigierte Drainspannung ersetzt ( $V_D \rightarrow V_D - I_D \cdot R_C$ ). Als Ergebnis erhält man für den Drainstrom:

$$I_D = \frac{(W/L)C'\mu(V_G - V_T)V_D}{1 + (W/L)C'\mu R_C(V_G - V_T)}. \quad (5.3)$$

Hier wird der Kontaktwiderstand von Source- und Drainelektrode zu einem Widerstand  $R_C$  zusammengefasst. Unter der Annahme, dass sich mit der Gatespannung die Beweglichkeit und der Kontaktwiderstand  $R_C$  nur leicht verändern, kann unter Zuhilfenahme der Kanalleitfähigkeit  $g_d = (\partial I_D / \partial V_D)$  bei  $V_G = \text{const.}$  und der Steilheit (engl. transconductance) ( $g_m = \partial I_D / \partial V_G$ ) bei  $V_D = \text{const.}$  der Kontaktwiderstand  $R_C$  eliminiert werden. Dann gilt:

$$\sqrt{\mu}(V_G - V_T) = \frac{g_d}{\sqrt{g_m}} \cdot \sqrt{\frac{LV_D}{WC'}}. \quad (5.4)$$

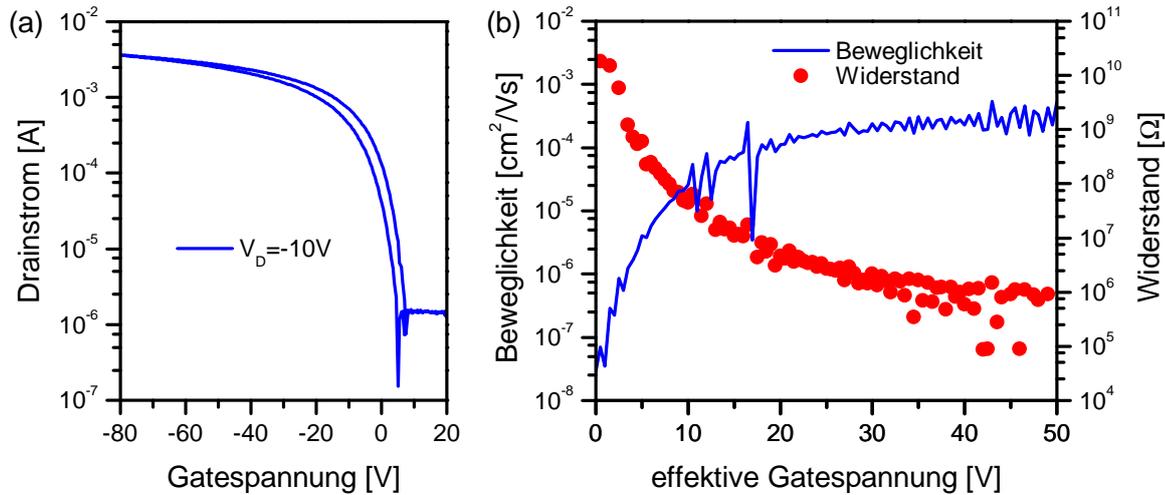
Leitet man diese Gleichung nach  $V_G$  ab und quadriert das Ergebnis, erhält so man die Beweglichkeit  $\mu$  in Abhängigkeit von der effektiven Gatespannung  $V_{eff} = |V_G - V_T|$ . Der Kontaktwiderstand ist dann die Differenz aus dem Gesamtwiderstand und dem Kanalwiderstand:

$$R_C = \frac{1}{g_d} - \frac{L}{W\mu C'(V_G - V_T)}. \quad (5.5)$$

Zur Auswertung einer Transferkennlinie wird in Gleichung 5.4 für die Kanalleitfähigkeit nicht die Ableitung  $g_d = \partial I_D / \partial V_D$  sondern  $g_d = I_D / V_D$  eingesetzt, da  $V_D$  während der Messung konstant ist. Bei den Messungen wurden immer die Ströme für eine steigende (Hin-Richtung) und eine abnehmende Gatespannung (Rück-Richtung) aufgezeichnet (siehe z.B. Abbildung 9.1 (c) und (d)). Da bei diesen Messungen Hysteresen auftreten, wurden für die Auswertung nur die Ströme oberhalb der jeweiligen Schwellspannung benutzt. Aus diesen wurden dann die Mittelwerte gebildet.

Für einen Transistor, dessen halbleitende Schicht aus CuPc besteht, wurde mit dieser Methode eine Transferkennlinie (Abbildung 5.3 (a)) bei einer Drainspannung von  $V_D = -10$  V ausgewertet. Die berechneten Beweglichkeiten und Kontaktwiderstände sind in Abbildung 5.3 (b) über der effektiven Gatespannung  $V_{eff} = |V_G - V_T|$  aufgetragen.

Mit steigender effektiver Gatespannung nimmt die Beweglichkeit zu, wobei die Steigung immer geringer wird. Für den Kanalwiderstand ist es genau umgekehrt. Da zur Bestimmung der Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Gatespannung zweimal abgeleitet wird, zeigt die Kurve erhebliche Schwankungen, obwohl die Transferkennlinie einen glatten Verlauf



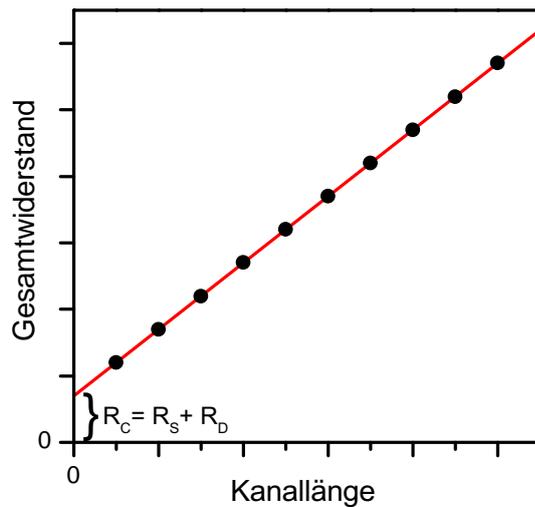
**Abbildung 5.3:** (a) Transferkennlinie eines p-Kanal-Transistors (CuPc) aufgedampft auf mit O-Plasma behandeltes  $\text{SiO}_2$  bei Raumtemperatur. (b) Nach der Methode von Horowitz bestimmte Beweglichkeiten (blau) und Kontaktwiderstände (rot). Die Werte in (b) wurden aus der Transferkennlinie (a) im linearen Bereich ( $V_D = -10 \text{ V}$ ) berechnet und über die effektive Gatespannung  $V_{eff} = |V_G - V_T|$  aufgetragen.

zeigt. Aufgrund dieser Schwankungen kommt es dazu, dass für den Widerstand sogar negative Werte berechnet werden können. Daher ist dieser in der logarithmischen Auftragung in Abbildung 5.3 auch nicht als durchgezogene Linie dargestellt. Die in Kapitel 9.4.1 angegebenen oder abgebildeten Werte, die nach dieser Methode ermittelt wurden, müssen daher nicht unbedingt immer dem berechneten Wert für die angegebene effektive Gatespannung entsprechen, sondern können auch der Nachbarwert sein, falls in der Kurve der Beweglichkeit ein Sprung oder der berechnete Widerstandswert negativ sein sollte.

### 5.1.3 Auswertung mit der Transferlängenmethode (TLM)

Eine andere Möglichkeit Kontaktwiderstände und Beweglichkeiten zu bestimmen bietet die Transferlängenmethode (engl. transfer length method, TLM) [55]. Bei dieser werden eine Reihe von Transistoren mit unterschiedlichen Kanallängen und identischen Source-/Drainkontakten hergestellt. Da die Kontaktwiderstände alle gleich sind, unterscheiden sich die zu messenden Gesamtwiderstände nur um den Anteil, den der jeweilige Kanalwiderstand ausmacht. Bei einer Auftragung des Gesamtwiderstandes gegen die Kanallänge liegen die Messpunkte idealerweise auf einer Geraden. Konstruiert man eine Ausgleichsgerade für die Messpunkte, so ist der Y-Achsenabschnitt die Summe des Source- und Drainwiderstandes (siehe Abbildung 5.4). Hier ist die Kanallänge gleich Null und der Gesamtwiderstand besteht ausschließlich aus dem Kontaktwiderstand. Der Kanalwiderstand entspricht dann folgender Gleichung:

$$R_{Kanal} = \frac{1}{\mu W C' (V_G - V_T)} \cdot L. \quad (5.6)$$



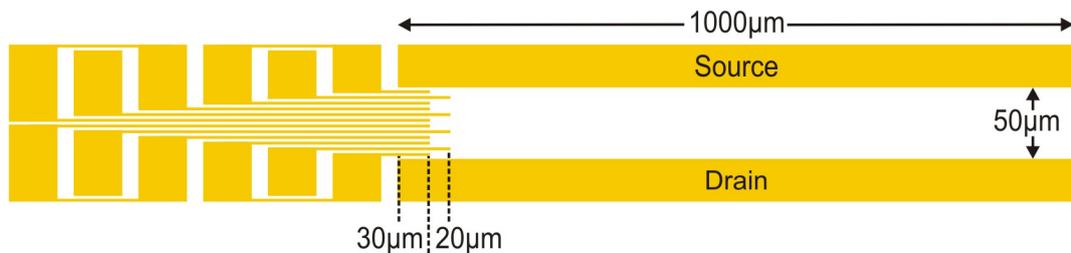
**Abbildung 5.4:** Ideale Kennlinie nach der Transferlängenmethode mit Ausgleichsgerade (rot). Der Y-Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden entspricht der Summe der Kontaktwiderstände von Drain- und Sourcelektrode.

Dieser Ausdruck ist identisch mit dem zweiten Teil aus Gleichung 5.5. Die Steigung der Ausgleichsgeraden gibt den Widerstand pro Kanallänge an. Aus der Steigung  $\Delta$  kann direkt die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  für eine gegebene effektive Gatespannung bestimmt werden:

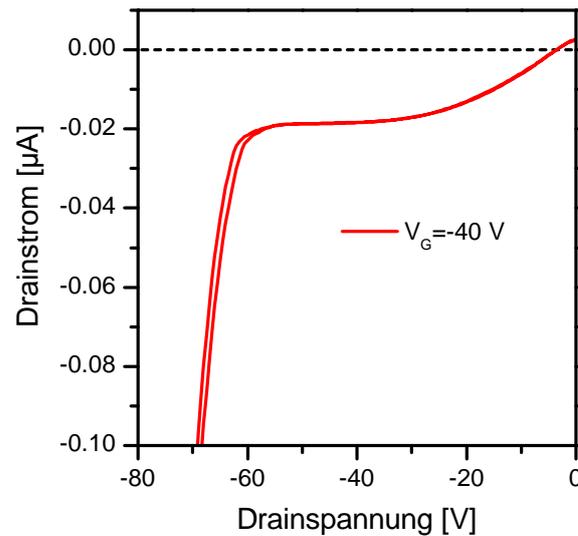
$$\mu = \frac{1}{\Delta \cdot WC'(V_G - V_T)} \quad (5.7)$$

#### 5.1.4 Messung der Potenzialverteilung im Kanal

Die Messung der Potenzialverteilung im Kanal erfolgte mittels einer Anordnung von Elektroden, wie sie in Abbildung 5.5 zu sehen ist. Es ist rechts der Kanal des Transistors zwischen Source- und Drainelektrode zu sehen. In diesen ragen von links die Elektroden zur Messung des Potenzials hinein. Um die Beeinflussung des Kanalpotenzials durch die Messung möglichst gering zu halten, sind links und rechts von jeder Messelektrode Elektroden zur Abschirmung angebracht. Im Kanal befinden sich insgesamt vier Messelektroden und acht Elektroden zu deren Abschirmung. Die Abstände der Messelektroden von der Sourcelektrode betragen 7, 19, 31 und 43  $\mu\text{m}$ . Die Kanallänge und -breite sind 50  $\mu\text{m}$  bzw. 1000  $\mu\text{m}$ . Die außerhalb des Kanals angebrachten Pads (in Abbildung 5.5 links) können mittels der



**Abbildung 5.5:** Anordnung der Elektroden zur Messung der Potenzialverteilung im Kanal. Die Elektroden zur Messung des Potenzials ragen 50  $\mu\text{m}$  in den Kanal hinein, die Elektroden zur Abschirmung 30  $\mu\text{m}$ .

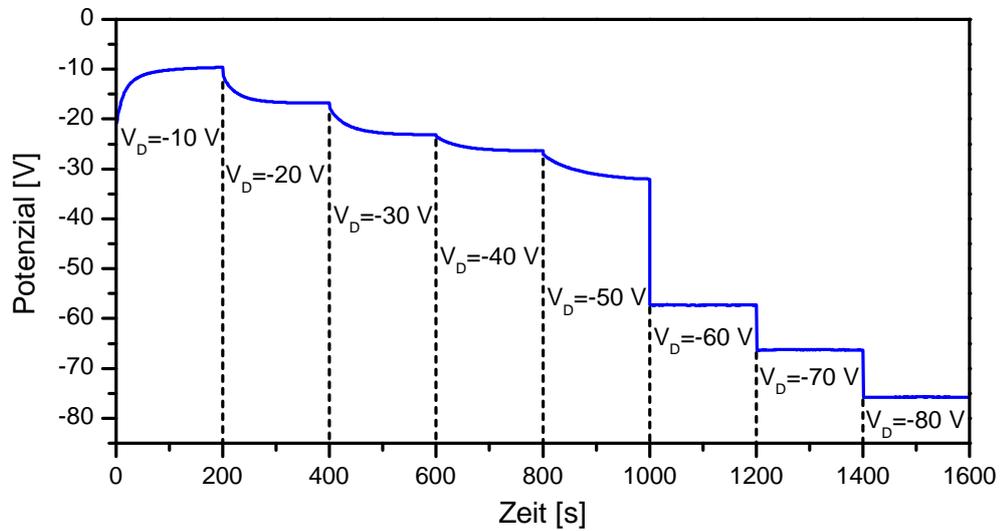


**Abbildung 5.6:** Ausgangskennlinie eines Transistors mit einem Mischungsverhältnis von 1:1 für eine Gatespannung von -40 V. Die Kennlinie wurde aufgenommen, bevor die Potentiale (siehe Abbildungen 5.7) gemessen wurden.

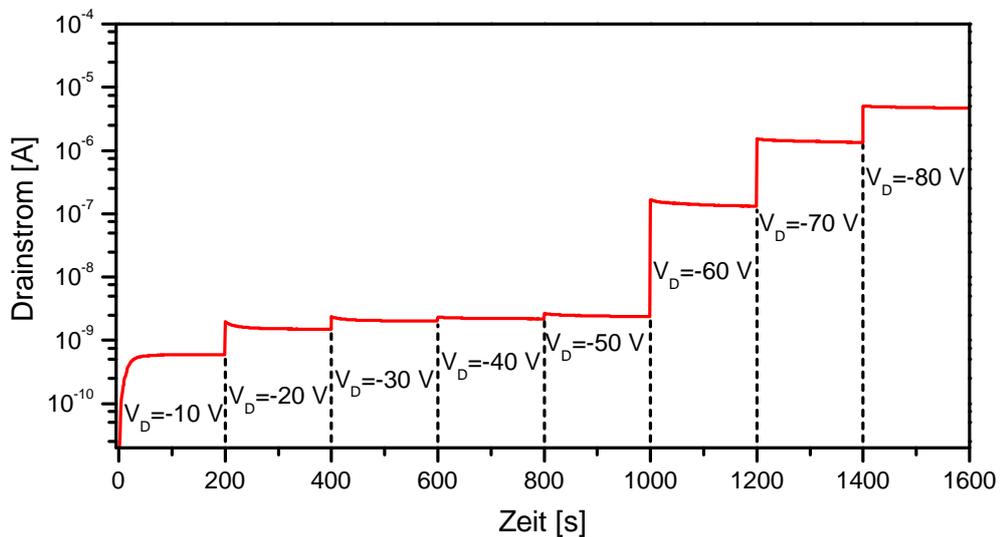
weiter oben erwähnten Nadelspitzen kontaktiert werden. Vor der Messung der Potenzialspannungen wurde eine Gatespannung an den rückseitigen Gatekontakt angelegt. Nach einer Haltezeit von 20 Sekunden wurde die Drainspannung angelegt. Die Messung der Potenzialspannung erfolgte für 200 Sekunden im Abstand von einer Sekunde bevor eine vom Betrag her höhere Drainspannung angelegt wurde. Die jeweils gemessene Potenzialspannung wurde vor jedem weiteren Messpunkt an die Abschirmelektroden angelegt. Es liegt also bei jedem Punkt der Potenzialmessung die Spannung des letzten Messpunktes an den Abschirmelektroden an. Dies wurde nacheinander für die vier Elektroden zur Potenzialmessung gemacht.

In Abbildung 5.6 ist für eine  $C_{60}$ -CuPc-Schicht mit einem Mischungsverhältnis von 1:1 die Ausgangskennlinie bei einer Gatespannung von -40 V zu sehen. Diese wurde vor den Potenzialmessungen aufgenommen. Der Transistor geht bei einer Drainspannung von ca. -40 V in den gesättigten Bereich über. Bei einer Drainspannung von ca. -55 V beginnt der ambipolare Anstieg.

Abbildung 5.7 zeigt das an der Elektrode nahe der Drainelektrode (siehe Abbildung 5.5) gemessene Potenzial für eine  $C_{60}$ -CuPc-Schicht mit einem Mischungsverhältnis von 1:1 bei einer Gatespannung von -40 V (vgl. Abbildung 5.6). Die Drainspannung wurde von anfänglich -10 V alle 200 Sekunden um -10 V bis zu einer Spannung von -80 V verändert. Man erkennt, dass am Anfang der Messung die Spannung ansteigt, bevor sie einen festen Wert annimmt. Das liegt daran, dass im Kanal noch Ladungsträger von der vorigen Messung, bei der eine Gatespannung von -20 V und eine Drainspannung von -80 V angelegt waren, vorhanden sind und diese erst abfließen müssen. Bei einer Änderung der Drainspannung nimmt die Potenzialspannung nicht immer gleich einen festen Wert an. Dies ist bei den Messungen mit Drainspannungen von -10 V bis -50 V der Fall. Bei Drainspannungen, die vom Betrag her größer als -60 V sind, nimmt die Potenzialspannung direkt nach der Änderung der Drainspannung einen festen Wert an. Dieses Verhalten läßt sich erklären, wenn man den



**Abbildung 5.7:** Potentialspannung gegenüber der Zeit gemessen an der Elektrode nahe der Drainelektrode (siehe Abbildung 5.5) eines  $C_{60}$ -CuPc-Transistors mit einem Mischungsverhältnis von 1:1. Die Drainspannung wurde im Abstand von 200 Sekunden um -10 V verändert. Die Gatespannung betrug während der Messung -40 V.

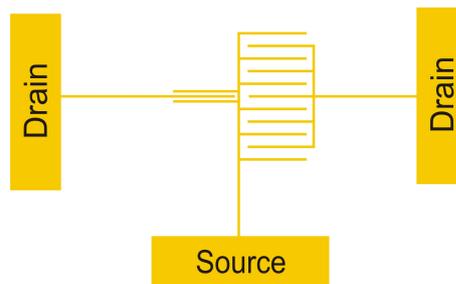


**Abbildung 5.8:** Logarithmische Auftragung des Drainstroms gegen die Zeit. Der Drainstrom wurde während der Messung der Potentialspannung (siehe Abbildung 5.7) aufgenommen. Die Drainspannung wurde im Abstand von 200 Sekunden um -10 V verändert. Die Gatespannung betrug während der Messung -40 V.

Drainstrom während der Messung betrachtet. Dieser ist in Abbildung 5.8 gegen die Zeit aufgetragen. Bei einer Drainspannung von  $-50\text{ V}$  hat der Strom einen Wert von  $2 \times 10^{-9}\text{ A}$ . Beim Erhöhen der Drainspannung auf  $-60\text{ V}$  nimmt der Strom um zwei Größenordnungen zu. Nach einer Änderung der Drainspannung müssen sich Ladungen im Kanal umordnen um ein Gleichgewicht des Potentials zu bekommen. Diese Umordnung erfolgt um so schneller, je höher der Strom, d.h. je größer der Ladungstransport ist. Bei der Erhöhung der Drainspannung auf  $-60\text{ V}$  ist auch die Änderung der Potentialspannung am größten. Nach Abbildung 2.7 (b) erhält man solch einen Sprung im Potential nahe der Drainelektrode wenn ein Übergang vom unipolaren in den ambipolaren Bereich vorliegt. Dies erklärt auch den Sprung im Drainstrom bei einer Drainspannung von  $-60\text{ V}$  (vgl. Abbildung 5.6).

## 5.2 In-Situ Leitfähigkeitsmessungen

Zur Charakterisierung des Schichtwachstums während des Aufdampfprozesses wurden Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Dazu wurden die Si/SiO<sub>2</sub>-Substrate mit speziellen Elektrodenstrukturen (siehe Abbildung 5.9) versehen und ein eigens dafür konstruierter Probenhalter verwendet. Die beiden Transistoren sind als Fingerstrukturen aufgebaut und besitzen eine gemeinsame Sourcelektrode und eine gemeinsame rückseitige Gateelektrode. Die Kanallängen und -breiten betragen 10  $\mu\text{m}$  und 1000  $\mu\text{m}$  bzw. 50  $\mu\text{m}$  und 5000  $\mu\text{m}$ . Somit konnten gleichzeitig zwei Stromkennlinien für unterschiedliche Kanallängen aufgezeichnet werden. Die großflächigen Pads werden über Metallfederbleche des Probenhalters kontaktiert. Diese sind wiederum über isolierte Kupferdrähte mit einem Steckmodul am Ende des Substrathalters verbunden. Beim Einschleusen wird das Steckmodul in eine dazu passende Aufnahmevorrichtung geschoben. Diese ist über isolierte Drähte mit einer BNC-Vakuumdurchführung verbunden. Mit einem Keithley 2400 wurde die Gatespannung erzeugt und gleichzeitig der Leckstrom durch den Gateisolator gemessen. Die Drainspannungen wurden mit Source Measure Units 236 und 237 der Firma Keithley angelegt. Mit diesen wurden auch die Drainströme gemessen.



**Abbildung 5.9:** Elektrodenstruktur zur Strommessung während des Aufdampfprozesses. Die Kanallängen und -breiten betragen 10  $\mu\text{m}$  und 1000  $\mu\text{m}$  (links) bzw. 50  $\mu\text{m}$  und 5000  $\mu\text{m}$  (rechts). Die beiden Transistoren haben eine gemeinsame Sourcelektrode. Die Kontaktierung erfolgte mit Metallfederblechen über die äußeren Pads.

### 5.3 Photoelektronenspektroskopie

Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen mit dem Photoelektronenspektroskop wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Schäfer an der TU Ilmenau durchgeführt.

Die Photoelektronenspektroskopie basiert auf dem Prinzip des äußeren photoelektrischen Effekts. Bei diesem werden Elektronen aus einer Probe emittiert, wenn sie mit Photonen genügend hoher Energie bestrahlt werden. Für Elektronen, die aus dem Fermi-Niveau  $E_F$  austreten, ergibt sich die maximale kinetische Energie  $E_{kin}$  aus der Differenz der eingestrahnten Photonenenergie  $h\nu$  und der Austrittsarbeit  $e\Phi_P$ .

$$E_{kin} = h\nu - e\Phi_P \quad (5.8)$$

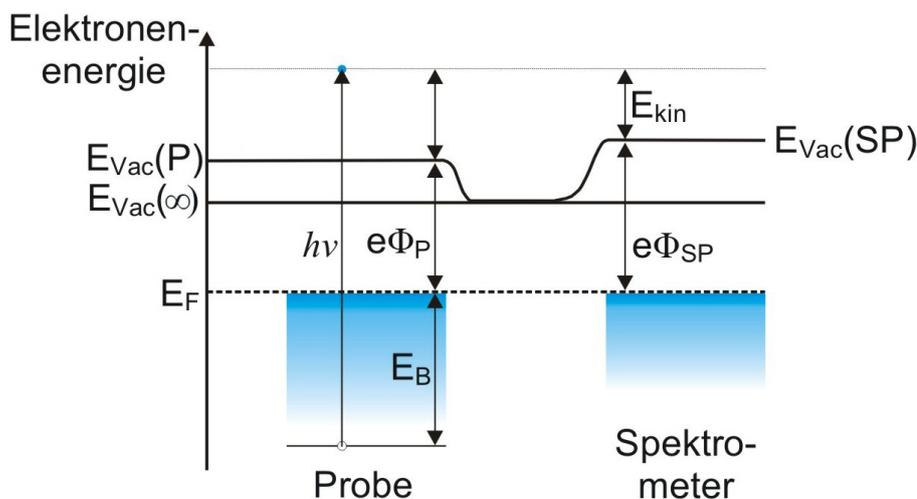
Abbildung 5.10 zeigt die beschriebenen Potenzialverhältnisse. Für kernnahe Elektronen muss noch die Bindungsenergie  $E_B$  relativ zur Fermi-Energie berücksichtigt werden.

$$E_{kin} = h\nu - e\Phi_P - E_B \quad (5.9)$$

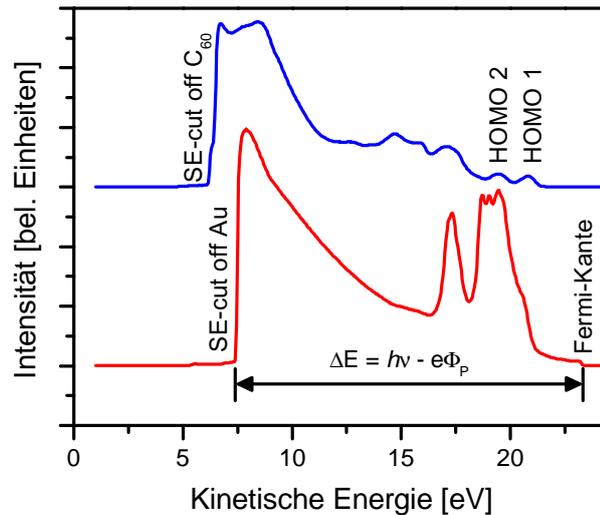
Die am Detektor gemessene kinetische Energie der Elektronen wird allerdings um die Potenzialdifferenz  $e\Phi_{SP}$  zwischen Vakuum-Niveau und Fermi-Niveau des Spektrometers minimiert. Wird eine leitfähige Probe mit dem Spektrometer verbunden gleichen sich die Fermi-Niveaus an, wodurch die Austrittsarbeit der Probe in Gleichung 5.9 durch die des Spektrometers  $e\Phi_{SP}$  ersetzt werden muss.

$$E_{kin} = h\nu - e\Phi_{SP} - E_B \quad (5.10)$$

Da die eingestrahlte Energie bekannt und die Austrittsarbeit des Spektrometers eine Materialkonstante ist, kann die Bindungsenergie der Elektronen, bezogen auf das Vakuumniveau,



**Abbildung 5.10:** Energiediagramm für die Photoelektronenspektroskopie einer metallischen Probe, die mit dem Spektrometer leitend verbunden ist.



**Abbildung 5.11:** UPS-Spektrum einer Gold (rot) und einer C<sub>60</sub>-Schicht (blau). Es sind die Sekundärelektronenkanten, die Fermi-Kante des Goldes und die beiden höchsten besetzten Niveaus des C<sub>60</sub> eingezeichnet. Die Energie der Photonen betrug 21.2 eV (HeI); die Spannung an der Probe lag bei -2 V. Somit liegt die Fermi-Kante des Goldes bei einem Wert von 23.2 eV.

aus der Messung der kinetischen Energie bestimmt werden.

$$E_B = h\nu - E_{kin} - e\Phi_{SP} \quad (5.11)$$

Bei der Photoelektronenspektroskopie wird die Häufigkeit der emittierten Elektronen in Abhängigkeit von ihrer Energie untersucht. Die Spektren von Metallen werden an der höherenergetischen Seite durch die Fermi-Kante begrenzt. Bei organischen Halbleitern liegt das Fermi-Niveau zwischen dem HOMO und dem LUMO (siehe Abbildung 5.11) und eine Kalibrierung der Energieachse wird notwendig. Die Kalibrierung erfolgte anhand der Fermi-Kante von Silber. An der niederenergetischen Seite werden die Spektren durch die sogenannte Sekundärelektronenkante abgeschnitten. Allerdings ist dies in der Praxis nur bei niedrigen Photonenenergien der Fall. Bei höheren Energien werden die Spektren nicht bis zur Kante gemessen, da der Sekundärelektronenpeak zu hoch für die Channeltrons wird und diese beschädigt werden könnten. Über die Breite des Spektrums kann die Austrittsarbeit der Probe bestimmt werden:

$$\Delta E = h\nu - e\Phi_P \quad (5.12)$$

In Abhängigkeit von der Energie der verwendeten Lichtquelle unterscheidet man zwischen UV- und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (UPS bzw. XPS). In dieser Arbeit wurden die UPS-Messungen mit einer Helium-Gasentladungslampe und die XPS-Messungen mit den monochromatisierten K<sub>α</sub>-Strahlen einer aus Aluminium bestehenden Röntgenröhre durchgeführt. Die entsprechenden Energien und Linienbreiten können Tabelle 5.1 entnommen werden. Aus der Tabelle geht hervor, dass die Linienbreite der He-Gasentladungslampe

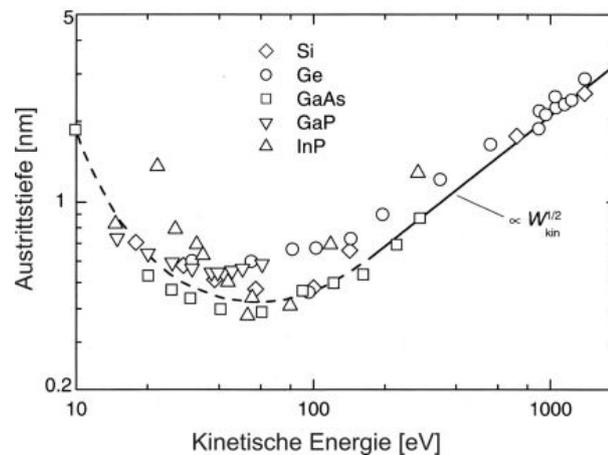
**Tabelle 5.1:** Spektrale Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Anregungsquellen für die Photoelektronenspektroskopie. Neben den Energien der Hauptemissionslinien sind auch die der Satelliten angegeben. In manchen Fällen (\*) sind die relativen Intensitäten von den Entladungsbedingungen abhängig und somit nur eine Abschätzung [58].

Quelle	Energie [eV]	Relative Intensität	Linienbreite [meV]
HeI	21.22	100	3
Satelliten	23.09, 23.75, 24.05		
HeII	40.82	20*	17
	48.38	2*	
Satelliten	51.0, 52.32, 53.00	alle < 1*	
AlK <sub>α1,2</sub>	1486.6	100	830
Satelliten K <sub>α3</sub>	1496.3	7	
K <sub>α4</sub>	1498.3	3	

deutlich geringer ist als die der Al-Röntgenquelle. Die Linienbreite der hier verwendeten AlK<sub>α</sub>-Strahlung beträgt allerdings nur ca. 0.25 eV, da ein Monochromator nachgeschaltet wurde. Der Wirkungsquerschnitt von UV-Strahlung mit Elektronen aus dem Valenzband ist ca. zwei Größenordnungen höher als der von Röntgenstrahlung [56]. Somit eignen sich die niederenergetischen Photonen bei der UPS zur Untersuchung der Valenzelektronen, wodurch Aussagen über Bindungsverhältnisse in und zwischen Molekülen getroffen werden können. Die UPS (HeI) wurde in dieser Arbeit zur Bestimmung der Austrittsarbeiten der als Elektroden verwendeten Metalle benutzt. Bei den organischen Halbleitern wurden neben den Austrittsarbeiten (HeI) auch die Lage der HOMOs (HeII) mittels UPS untersucht.

Durch die höheren Energien bei der XPS werden Rumpfelektronen angeregt. Die Bindungsenergie der Rumpfelektronen ist nicht nur für jedes Element spezifisch, sondern auch von der Umgebung der Atome abhängig. Durch die Ausbildung von Bindungen wird die effektive Ladung, die auf ein Elektron wirkt, und damit die Bindungsenergie verändert. Höhere Bindungsenergien treten auf, wenn elektronegativere Nachbaratome Elektronenladungen partiell abziehen. Diese Änderung wird als chemische Verschiebung bezeichnet. Ein schönes Beispiel hierfür ist in [57] zu finden.

Die angeregten Elektronen können auf dem Weg zur Oberfläche durch inelastische Stöße abgebremst werden. Elastische Streuprozesse können im allgemeinen wegen der größeren mittleren freien Weglänge vernachlässigt werden [59]. Die Austrittstiefe der Elektronen ist von deren Energie abhängig, während die Zusammensetzung der zu untersuchenden Schicht nur einen geringen Einfluß hat (siehe Abbildung 5.12). Für die in dieser Arbeit verwendeten Energien bedeutet das, dass bei Anregung mit He I- bzw. He II-Strahlung die Austrittstiefe im Bereich von 5 Å liegt, die Oberflächenempfindlichkeit also sehr hoch ist. Für die Elektronenanregung mittels AlK<sub>α</sub>-Strahlen ist die Informationstiefe mit 2-3 nm wesentlich größer.



**Abbildung 5.12:** Austrittstiefe von Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie [60].

Die Austrittsarbeit von Elektronen in Halbleitern kann durch Bandverbiegung oder durch einen Oberflächendipol verändert sein. Ein Oberflächendipol beeinflusst lediglich das Vakuumniveau. Alle anderen Niveaus bleiben bei Anwesenheit eines Oberflächendipols unverändert. Bei einer Bandverbiegung hingegen werden durch eine Anreicherung bzw. eine Verarmung von Ladungsträgern alle Niveaus verändert. Aus einer Verschiebung des Vakuumniveaus lässt sich also nicht festlegen, ob ein Oberflächendipol oder eine Bandverbiegung vorliegt. Wenn die anderen Niveaus unverändert bleiben handelt es sich um einen Oberflächendipol. Weisen die anderen Niveaus dieselbe Energieverschiebung auf, liegt eine Bandverbiegung vor.

## 5.4 Röntgendiffraktometrie

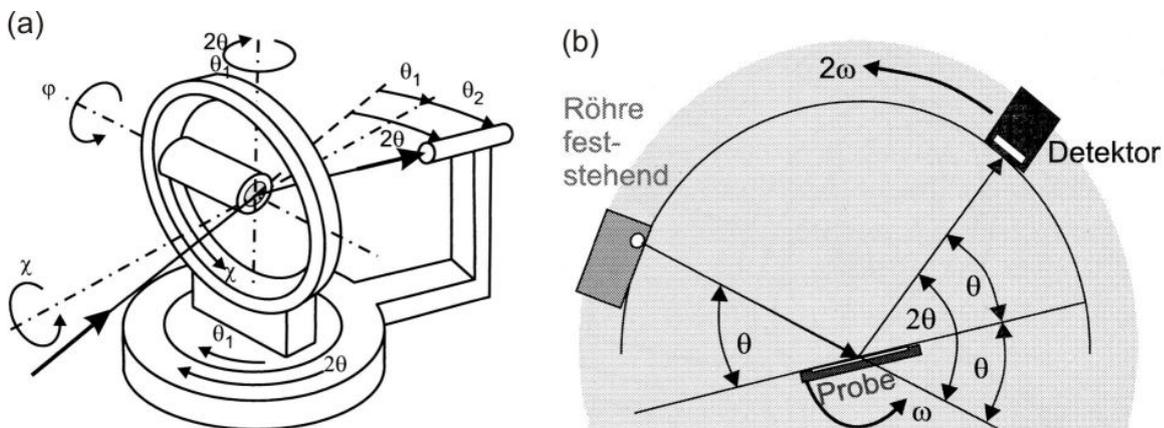
Die Röntgenbeugung (engl. X-ray diffraction, XRD) ist ein Verfahren bei dem zerstörungsfrei Proben auf ihre kristallinen Eigenschaften hin untersucht werden können. Hierfür werden die Proben mit Photonen, deren Wellenlänge  $\lambda$  im Bereich der Gitterabstände liegt, bestrahlt. Die reflektierte Strahlung kann entsprechend dem Bragg'schen Gesetz

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n\lambda \quad (5.13)$$

in Abhängigkeit vom Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  und der Beugungsordnung  $n$  unter sogenannten Glanzwinkeln  $\theta$  detektiert werden.

Die Röntgenuntersuchungen in dieser Arbeit wurden mit einem D5000 Diffraktometer der Firma Siemens durchgeführt. Dieses ist mit einem Vierkreis-Goniometer mit Eulerwiege (siehe Abbildung 5.13 (a)) ausgestattet, so dass die Probe in die gewünschte Orientierung zum einfallenden Strahl gebracht werden kann. Die Röhre des Diffraktometers enthält eine Cu-Anode und liefert eine entsprechende charakteristische Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1.5406 \text{ \AA}$ . Die Messungen erfolgten in Bragg-Brentano-Geometrie. Zur Bestimmung der Glanzwinkel wurden  $\Theta$ - $2\Theta$ -Scans durchgeführt (siehe Abbildung 5.13(b)). Bei diesen steht die Röhre fest und die Probe dreht sich mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  um eine Achse, während sich der Detektor mit der doppelten Geschwindigkeit  $2\omega$  auf einem anderen Kreis um dieselbe Achse dreht. Dadurch wird erreicht, dass der Winkel zwischen Röhre und Probe immer gleich groß ist wie der Winkel zwischen Detektor und Probe.

Um bei den Messungen eine möglichst hohe Intensität zu erreichen, wurden die Proben vor dem eigentlichen  $\Theta$ - $2\Theta$ -Scan justiert. Dies geschah, indem die Probe und der Detektor auf den  $\Theta$ - bzw.  $2\Theta$ -Wert des zu untersuchenden Reflexes gestellt wurden. Dann wurde ein  $\Phi$ -Scan bei einem  $\chi$ -Wert von  $0^\circ$  durchgeführt. Das heißt, dass die Probe um eine Achse senkrecht zur Probenoberfläche gedreht wurde. Anschließend wurde der  $\Phi$ -Winkel auf das Maximum dieser Messung gestellt. Unter diesem  $\Phi$ -Winkel wurde ein  $\chi$ -Scan durch-



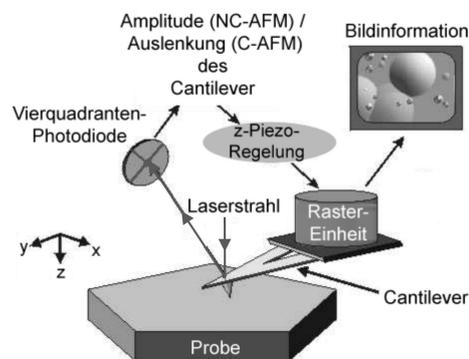
**Abbildung 5.13:** Aufbau eines Vierkreis-Goniometers mit Eulerwiege (a) und schematische Darstellung der Geometrie bei einem  $\Theta$ - $2\Theta$ -Scan (b) [61].

geführt. Die Probe wurde also zu einer senkrechten Achse der Ebene des einfallenden und reflektierten Strahls gekippt. Der maximale Wert dieser Messung legt den  $\chi$ -Winkel für den  $\Theta$ - $2\Theta$ -Scan fest. Mit den auf diese Weise festgelegten  $\Phi$ - und  $\chi$ -Werten wird eine möglichst hohe Intensität für den eigentlichen  $\Theta$ - $2\Theta$ -Scan erreicht.

## 5.5 Rasterkraftmikroskopie

Mit dem Rasterkraftmikroskop (engl. atomic force microscope, AFM) wird die Topographie einer Probe bestimmt. Dabei kann in lateraler und auch senkrechter Richtung eine atomare Auflösung erreicht werden. Hierfür wird die Wechselwirkung zwischen den äußersten Atomen einer oxidierten Siliziumspitze und den obersten Atomen der zu untersuchenden Schicht genutzt. In Abbildung 5.14 ist der schematische Aufbau eines Rasterkraftmikroskops zu sehen. Die Oberfläche übt auf die Spitze, welche einen Radius von ca. 10 nm hat und an einem dünnen schmalen Balken (Cantilever) befestigt ist, eine Kraft aus. Dies führt zu einer elastischen Verbiegung des Cantilevers. Ein auf der Rückseite des Cantilevers reflektierter Laserstrahl wird in einer Vierquadranten-Photodiode detektiert. Somit kann die Verbiegung des Cantilevers gemessen werden.

Die beiden wichtigsten Messmöglichkeiten sind dabei der Kontakt- und der Nicht-Kontakt-Modus. Bei dem hier verwendeten Rasterkraftmikroskop Autoprobe CP-Research der Firma Thermo Microscopes wird in beiden Fällen die Probe mittels eines Piezokristalls unter der Spitze hindurchbewegt. Im Falle des Nicht-Kontakt-Modus wird die Spitze zu erzwungenen Schwingungen mit einer Frequenz  $f$  angeregt. Diese ist geringfügig größer als die Resonanzfrequenz  $f_0$  (ca. 250 kHz) des ungestörten Systems Cantilever-Spitze. Die Auslenkung der Spitze beträgt einige Nanometer. Am unteren Umkehrpunkt liegt der Abstand zwischen Spitze und Probe im Bereich von wenigen Angström [62]. In diesem Bereich herrschen attraktive Van der Waals-Kräfte vor. Bei Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche erfolgt, aufgrund der attraktiven Wechselwirkung, eine Verschiebung der Resonanzfrequenz zu einer kleineren Frequenz  $f'_0$ . Dadurch wird auch die Schwingungsamplitude verringert. Da  $f$  nahe bei der Resonanzfrequenz liegt, folgt eine große Änderung der Amplitude. Die Amplitude wird mit Hilfe der Piezoregelung konstant gehalten. Die Auslenkung des z-Piezokristalls beinhaltet somit die Höheninformation. Im Kontakt-Modus stehen Spitze und Probe im direkten Kontakt, so dass wegen der „Pauli-Abstoßung“ repulsive Kräfte wirken. Hier wird die Auslenkung des Cantilevers direkt mit der Vierquadrantenphotodiode registriert. Im „Constant Force Mode“ wird abhängig von der Probenoberfläche die Höhe der Spitze während des Scans mit der z-Piezo-Keramik fortwährend nachgeregelt, so dass die Auslenkung der Spitze ( $\sim I_{A+B} - I_{C+D}$ ) konstant bleibt. Die an der z-Piezo-Keramik anliegenden Spannungen enthalten dann die Höheninformation.



**Abbildung 5.14:** Schematische Darstellung der Bilderzeugung eines Rasterkraftmikroskops im (Nicht-)Kontakt-Modus.

## 5.6 Rasterelektronenmikroskopie

Die Morphologie der Probenoberflächen wurde außerdem mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM) der Firma LEO untersucht. Der Aufbau eines REM ist in Abbildung 5.15 schematisch dargestellt. Der Elektronenstrahl wird in einer Feldemissionskathode erzeugt. Die emittierten Elektronen werden mittels eines Wehnelt-Zylinders und einer elektrostatischen Linse auf den sogenannten Cross-Over-Punkt fokussiert. Dieser Punkt wird mittels einer magnetischen Linse („Condensor“) auf einen kleineren Bildpunkt projiziert, welcher durch eine weitere Linse („Probe-forming lens“) auf die Probenoberfläche zusammengezogen wird. Somit hat der Strahl, wenn er auf die Probe trifft, noch einen Durchmesser von 1-10 nm. Dadurch wird die räumliche Auflösung des REM festgelegt. Der Strahl wird durch Ablenkspulen über die Probe gerastert und synchron dazu wird mit der Kathodenstrahlröhre (CRT) ein Bild aufgenommen (Image tube). Die Intensität der CRT wird durch das aufgenommene Signal festgelegt. Die Vergrößerung wird verändert, indem der Strom durch die Ablenkspulen und damit der zu untersuchende Bereich auf der Probe verkleinert wird, aber das durch die CRT gemachte Bild seine Größe beibehält.

Das Signal, welches an die CRT weitergegeben wird, kann unterschiedlichster Natur sein, je nachdem, was untersucht werden soll bzw. welcher Detektor verwendet wird. Es können Sekundärelektronen, rückgestreute Elektronen, Augerelektronen oder auch Röntgenstrahlen zur Bilderzeugung verwendet werden (vgl. Abbildung 5.16). Die Erzeugung der jeweiligen

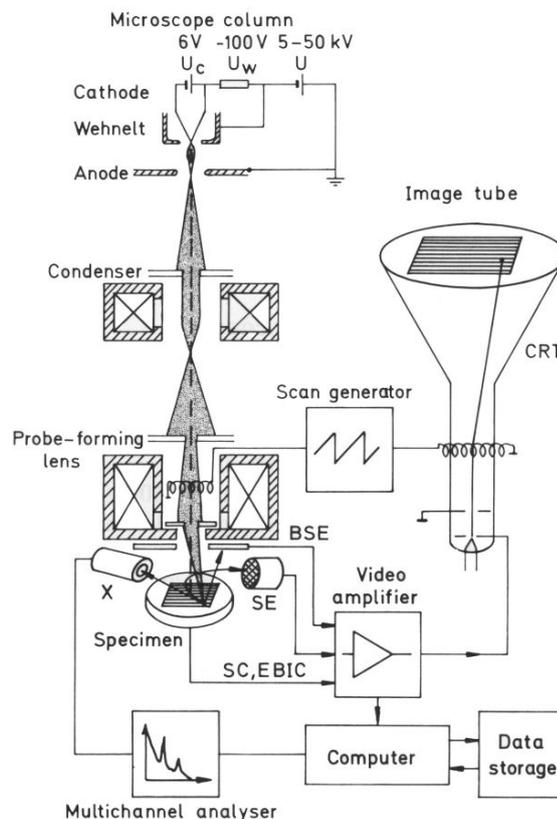
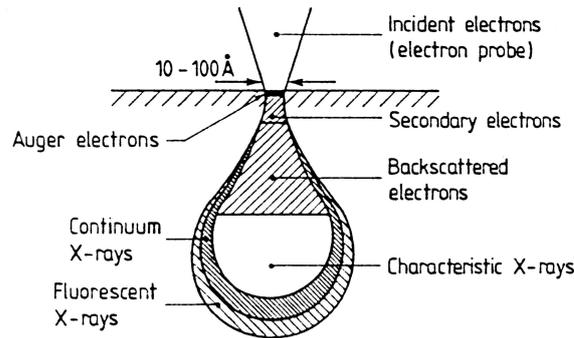


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops [63].



**Abbildung 5.16:** Schematischer Überblick der Anregungsvolumina der unterschiedlichen Messsignale bei der Elektronenmikroskopie [60].

Elektronen bzw. Röntgenstrahlen finden in unterschiedlichen Anregungsvolumina statt. Somit haben nicht alle dasselbe Auflösungsvermögen. Um eine möglichst große Auflösung zu erzielen wurden in dieser Arbeit zur Erzeugung der Bilder ausschließlich Sekundärelektronen und ein Inlens-Detektor verwendet, d.h. der Detektor befindet sich direkt oberhalb der Probe um die Austrittsöffnung des Elektronenstrahls.

Sekundärelektronen werden sowohl von einfallenden Primärelektronen als auch von rückgestreuten Elektronen erzeugt. Da erste allerdings viel häufiger vorkommen, ist praktisch das ganze Signal auf diese zurückzuführen. Die Reichweite der Sekundärelektronen ist aufgrund ihrer niedrigen Energie gering. Sie stammen daher aus einem Bereich, der auf die unmittelbare Umgebung des einfallenden Strahls begrenzt ist (vgl. Abbildung 5.16), so dass in diesem Modus eine Auflösung von bis zu 1 nm erzielt werden kann. Sekundärelektronen können mit ihrer niedrigen Energie von 10 bis 50 eV den Szintillator eines Detektors nicht direkt anregen, weshalb sie mit einer Spannung von +10 kV beschleunigt werden. Damit diese hohe Spannung den Primärstrahl nicht beeinflusst, ist ein Metallgitter, an dem nur eine Spannung von einigen hundert Volt anliegt, vor dem Szintillator angebracht. Dieses Gitter erhöht zudem die Empfindlichkeit des Detektors, indem es Sekundärelektronen die sich eigentlich nicht direkt auf den Detektor zubewegen einfängt. Die vom Szintillator abgegebenen Photonen werden dann mit einem Photomultiplier aufgenommen und dessen elektrisches Signal, welches dann der Intensität auf der Image Tube entspricht, an die CRT weitergegeben. Solch ein Everhart-Thornley-Detektor ist sehr leistungsstark, weil er nur ein geringes Rauschen aufweist und zudem eine Bandbreite von etwa 10 MHz besitzt. Die Anzahl der detektierten Sekundärelektronen steigt mit kleiner werdendem Winkel zwischen der Probenoberfläche und dem Primärstrahl an, weil die Eindringtiefe abnimmt. Da zudem Teilchen mit geringer Größe und Kanten eine erhöhte Elektronenemission zeigen, und sowohl in Löchern als auch hinter Erhebungen die Sekundärelektronen nicht bzw. kaum abgesaugt werden können, ist dieser Modus bestens zur Darstellung der Proben topographie geeignet.

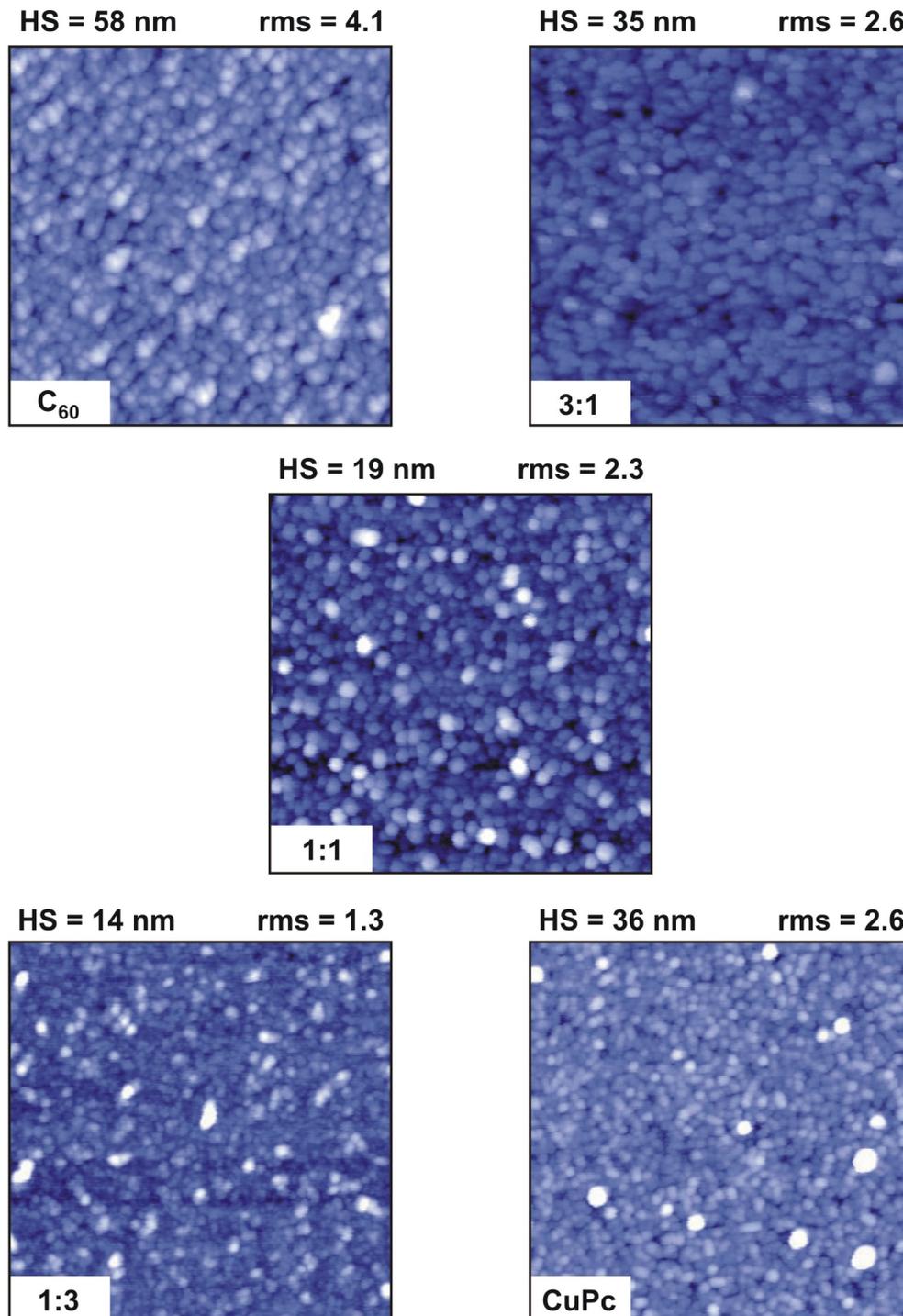
## Kapitel 6

# Morphologie und Struktur

### 6.1 Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop

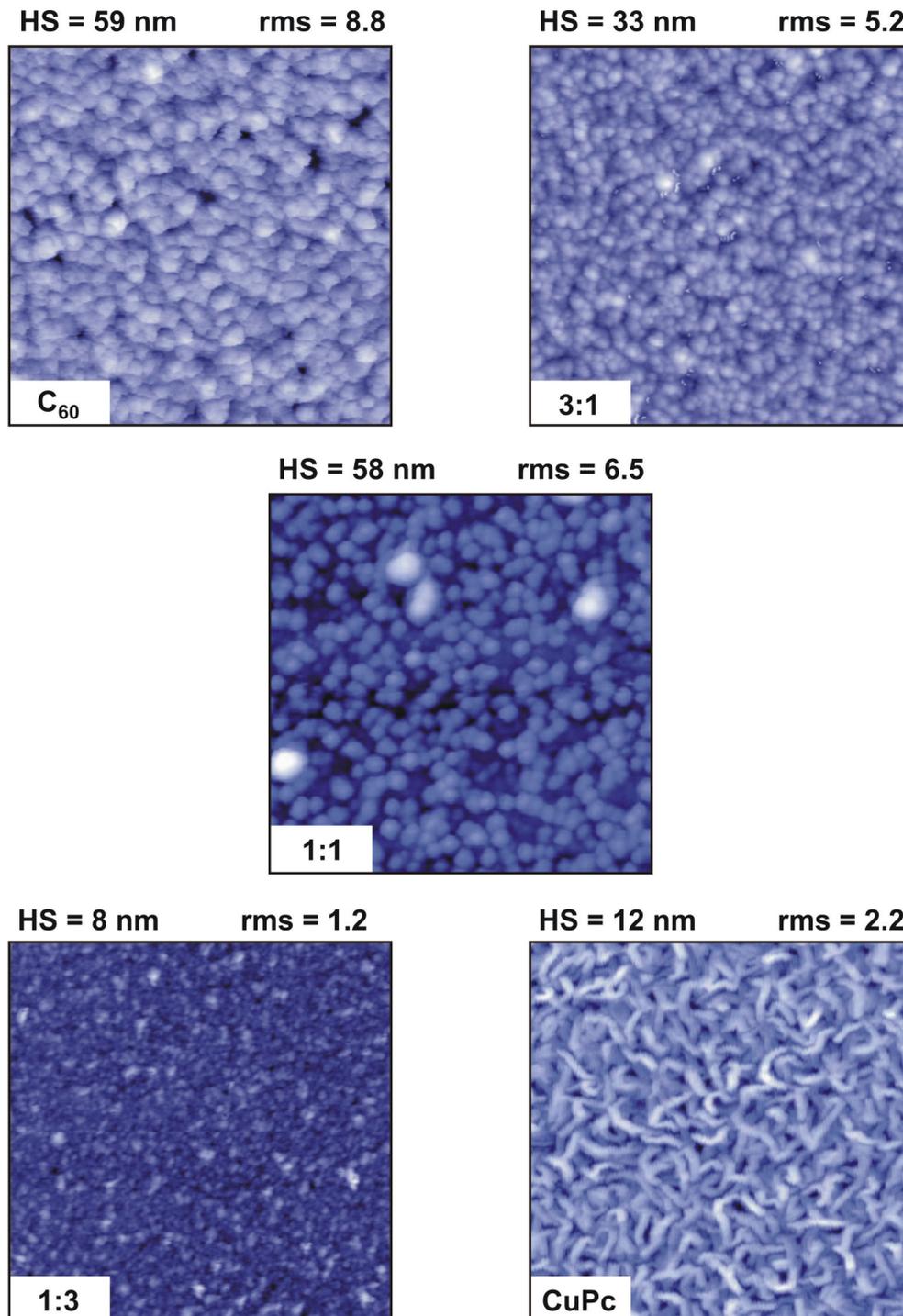
Die Topographien der aufgedampften Schichten wurden mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) im Nicht-Kontakt-Modus untersucht. Bei den Messungen in diesem Abschnitt handelt es sich ausschließlich um Schichten, die aus den „alten“ Materialien bestehen. Die Schichtdicke liegt jeweils bei 25 nm. Die laterale Ausdehnung der Abbildungen beträgt  $1.9 \times 1.9 \mu\text{m}^2$ . Die Rauheit der Proben ist als mittlere quadratische Rauigkeit (engl. rms-roughness = root-mean-squared roughness) angegeben. Ebenso ist die maximale Höhe (HS) in den einzelnen Bildern angegeben. Die Farbskala gibt die Höhe von weiß für den Maximalwert bis dunkelblau für den Nullpunkt wieder.

Abbildung 6.1 zeigt die Topographien von Proben, bei welchen die Moleküle auf mit Sauerstoffplasma vorbehandeltes  $\text{SiO}_2$  abgeschieden wurden. Die Substrattemperatur lag während des Aufdampfprozesses bei 25 °C. Man erkennt bei allen Schichten eine granulare Struktur. Die Rauigkeit (rms) bei diesen Filmen reicht von 1.3 bis 4.1 nm, wobei die  $\text{C}_{60}$ -Schicht die höchste Rauigkeit besitzt. Im Gegensatz dazu ist die glatteste Schicht (1:3) diejenige mit ausgeglichenen Beweglichkeiten (siehe Kapitel 9.3). Die mittlere Größe der Körner in der reinen  $\text{C}_{60}$ - und der reinen CuPc-Schicht liegt bei ca. 60 nm bzw. 35 nm. Die mittlere Korngröße der  $\text{C}_{60}$ -reichen 3:1-Mischschicht entspricht etwa der der reinen  $\text{C}_{60}$ -Schicht. In der 1:1-Mischung liegen sowohl kleine Körner wie in der reinen CuPc-Schicht, als auch Körner die der Größe der reinen  $\text{C}_{60}$ -Schicht entsprechen vor. In der CuPc-reichen 1:3-Mischung lassen sich nur noch wenige einzelne Körner ausmachen, die etwa die Größe der Körner in der reinen CuPc-Schicht haben, ansonsten erscheint die Schicht glatt. Es ist davon auszugehen, dass jedes der Körner in den Mischschichten aus nur einem Material besteht, da aus der Literatur [64] bekannt ist, dass das  $\text{C}_{60}$ -CuPc-System dazu neigt sich zu entmischen. Die  $\text{C}_{60}$ -Moleküle bilden größere Körner als die CuPc-Moleküle. Dies könnte entweder daran liegen, dass die  $\text{C}_{60}$ -Moleküle eine größere Diffusionslänge haben, oder die minimale Keimgröße, die notwendig ist damit ein Keim stabil ist, größer als beim CuPc ist.



**Abbildung 6.1:** Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen im Nicht-Kontakt-Modus für reines  $C_{60}$  und CuPc, sowie für drei Mischschichten. Die Filme wurden bei einer Substrattemperatur von 25 °C abgeschieden. Die Bildgröße beträgt  $1.9 \times 1.9 \mu\text{m}^2$ . Die Höhenskala (HS) ist die Differenz zwischen den niedrigsten Werten (dunkelblau) und den höchsten Werten (weiß) des jeweiligen Bildes.

In Abbildung 6.2 werden die AFM-Aufnahmen von Proben gezeigt, bei welchen die Moleküle bei einer Substrattemperatur von 100 °C auf mit Sauerstoffplasma vorbehandeltes SiO<sub>2</sub> abgeschieden wurden. Bei reinen C<sub>60</sub>-Schichten und den 3:1- und 1:1-Mischungen erkennt man eine granulare Struktur. Bei diesen Proben liegen die Höhendifferenzen mit Werten von bis zu 59 nm über der nominell aufgedampften Schichtdicke von 25 nm. Die Rauigkeit (rms) bei diesen Filmen reicht von 5.2 bis 8.8 nm. Die reine CuPc-Schicht und die CuPc-reiche Mischschicht (1:3) sind im Gegensatz dazu relativ glatt (1.2 bzw 2.2 nm rms) und weisen auch nur Höhendifferenzen auf, welche kleiner als die nominelle Schichtdicke sind. Anzumerken ist hierbei, dass die glatteste Schicht jene mit ausgeglichenen Beweglichkeiten ist (siehe Kapitel 9.3). Die mittlere Korngröße in der reinen C<sub>60</sub>-Schicht liegt bei ca. 150 nm. Die CuPc-Schicht zeigt längliche Kristallite, welche eine laterale Ausdehnung von bis zu 350 nm erreichen. Sie zeigen keine Vorzugsrichtung sondern sind homogen verteilt. Diese Textur entsteht durch das Anlagern von Material an bereits vorhandene Keime durch Oberflächendiffusion der Moleküle. Die Größe der Ausscheidungen in den reinen Schichten bei einer Substrattemperatur von 100 °C liegt über denen der bei Raumtemperatur hergestellten Proben. Dieser Größenunterschied liegt an der erhöhten Diffusion der Moleküle bei der höheren Temperatur. Betrachtet man nur die Mischschichten, so liegen in der 1:1-Mischung die größten Körner vor, gefolgt von der 3:1-Mischung. In der Schicht mit einem Mischungsverhältnis von 1:3 sind praktisch keine einzelnen Körner mehr zu erkennen. Die durchschnittliche Korngröße beträgt ca. 65 nm in der 3:1- und ca. 85 nm in der 1:1-Mischschicht. Damit sind die Körner in den Mischschichten, im Vergleich zu den reinen Schichten, bei der erhöhten Substrattemperatur nur geringfügig größer. Anscheinend wird hier die erwartete erhöhte Diffusion, aufgrund der höheren Substrattemperatur, durch die Anwesenheit der jeweils anderen Molekülsorte eingeschränkt. Die Bildung der Körner deutet wie bei den bei Raumtemperatur hergestellten Proben auf eine Entmischung der einzelnen Molekülsorten hin. Aufgrund der Entmischung sind die Körner in der 1:1-Mischschicht am größten. Ausgehend davon, dass zu Beginn des Aufdampfprozesses einzelne Moleküle über die Substratoberfläche diffundieren und sich zu Wachstumskeimen zusammenschließen, ist die Dichte an Keimen der einzelnen Molekülsorten in der 1:1-Mischschicht am kleinsten. Später abgeschiedene Moleküle müssen über einen größeren Bereich diffundieren bis sie einen Keim ihrer Molekülsorte antreffen. Zudem muß die Diffusionslänge eines Moleküls beschränkt sein, da sich sonst in der 3:1- und 1:3-Mischung weniger CuPc- bzw. C<sub>60</sub>-Körner als in der 1:1-Schicht bilden würden, die dafür allerdings einen größeren Durchmesser erreichen würden.

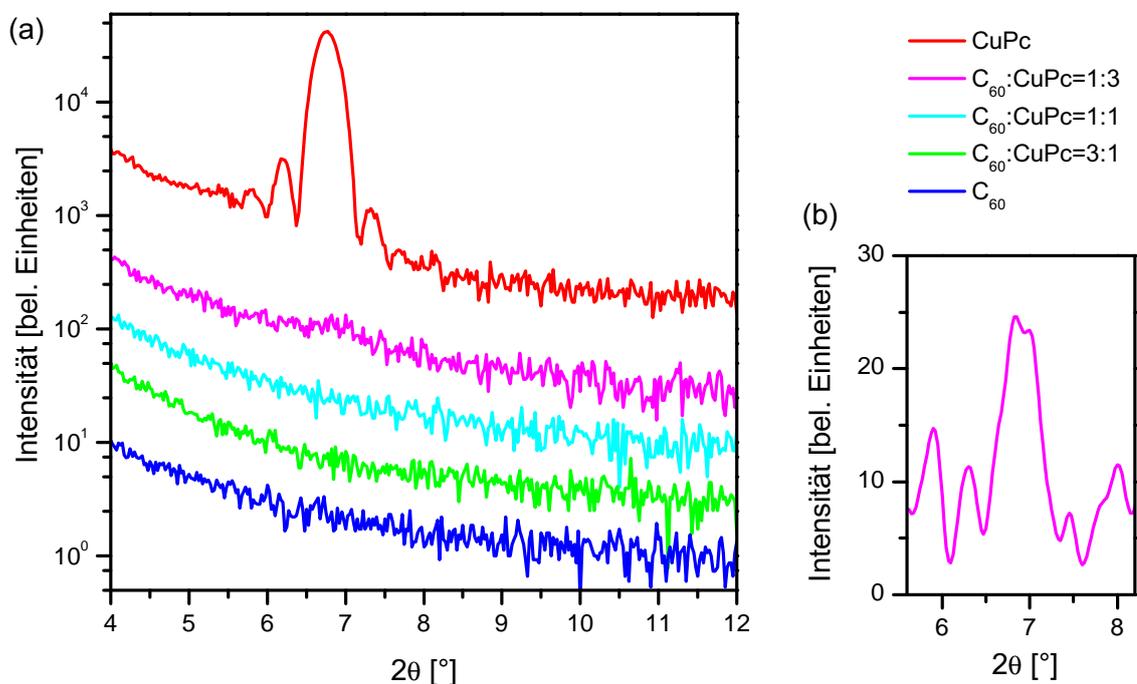


**Abbildung 6.2:** Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen im Nicht-Kontakt-Modus für reines  $C_{60}$  und CuPc, sowie für drei Mischschichten. Die Filme wurden bei einer Substrattemperatur von 100 °C abgeschieden. Die Bildgröße beträgt  $1.9 \times 1.9 \mu\text{m}^2$ . Die Höhenskala (HS) ist die Differenz zwischen den niedrigsten Werten (dunkelblau) und den höchsten Werten (weiß) des jeweiligen Bildes.

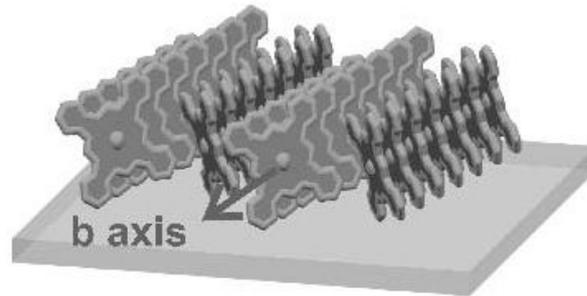
## 6.2 Untersuchungen mittels Röntgenbeugung

Die Struktur der Mischschichten wurde mittels Röntgen- $\Theta$ - $2\Theta$ -Messungen analysiert. Bei den Messungen in diesem Abschnitt handelt es sich ausschließlich um Schichten, die aus den „alten“ Materialien bestehen. In Abbildung 6.3 (a) sind für bei 100 °C Substrattemperatur aufgedampfte Schichten die Röntgenreflexe für einen Bereich von 4° bis 12° zu sehen. Für die reine CuPc-Schicht erkennt man bei einem  $2\Theta$ -Wert von 6.85° ein Maximum. Dieses ist eindeutig dem (002)-Reflex der  $\alpha$ -Phase des CuPc zuzuordnen [65]. In der 1:3-Mischschicht ist dieser Reflex noch ansatzweise zu erkennen, in den anderen Schichten überhaupt nicht mehr. Die Moleküle stehen in dieser Phase senkrecht auf dem Substrat, d.h. die b-Achse verläuft parallel zur Substratoberfläche (siehe Abbildung 6.4). Zudem verläuft die Symmetrieachse des CuPc-Moleküls nicht parallel zur a-Achse des Kristalls sondern ist leicht verkippt.

Es sind keine weiteren Reflexe zu sehen, insbesondere keiner, der dem  $C_{60}$  zugeordnet werden könnte. Der stärkste Reflex für kristallines  $C_{60}$  ist der (111)-Reflex und würde sich bei einem  $2\Theta$ -Wert von 10.81° befinden [66]. Die Körner in den AFM-Bildern der  $C_{60}$ -Schicht müssen also amorph sein, da sie groß genug wären um Beugungserscheinungen hervorrufen zu können. Kristallines  $C_{60}$  konnte von anderen Gruppen bei Substrattemperaturen von über 170 °C während des Aufdampfens erzeugt werden [38]. In [67] wurde gezeigt, dass  $C_{60}$  auf Saphir-Substraten ebenfalls amorphe granulare Ausscheidungen bildet. Beim Koverdampfen von  $C_{60}$  und CuPc auf Quarzglas konnte ebenfalls nur bis zu einem Mischungsverhältnis von



**Abbildung 6.3:** Röntgen- $\Theta$ - $2\Theta$ -Messungen an 25 nm dicken organischen Schichten (a). Vergrößerung des Bereichs des (002)-Reflexes für die 1:3-Mischschicht (b). Die Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von 100 °C auf O-Plasma behandeltes  $\text{SiO}_2$  abgeschieden. Die Messungen wurden in der Arbeitsgruppe von Jens Pflaum (Uni Stuttgart) durchgeführt.



**Abbildung 6.4:** Schematische Darstellung der molekularen Anordnung der ersten Monolage von  $\alpha$ -CuPc auf technischen Substraten [69].

1:3 der (002)-Reflex der  $\alpha$ -Phase des CuPc detektiert werden [46]. Ein Reflex, der dem  $C_{60}$  zugeordnet werden könnte, wurde auch dort nicht gemessen.

Der Bereich, in dem der (002)-Reflex des CuPc auftritt, ist für die 1:3-Mischschicht vergrößert worden (Abbildung 6.3 (b)). In dieser Darstellung wurde die gemessene Kurve geglättet und der Untergrund abgezogen. Die (002)-Peaks des reinen CuPc und der 1:3-Mischschicht zeigen Nebenmaxima. Diese sind sogenannte Laue-Oszillationen und treten nur bei extrem glatten kristallinen Schichten auf. Für rauer werdende Schichten verschwinden diese Oszillationen sehr schnell. Aus dem Abstand der Nebenmaxima kann mit folgender Formel die Schichtdicke ermittelt werden [68]:

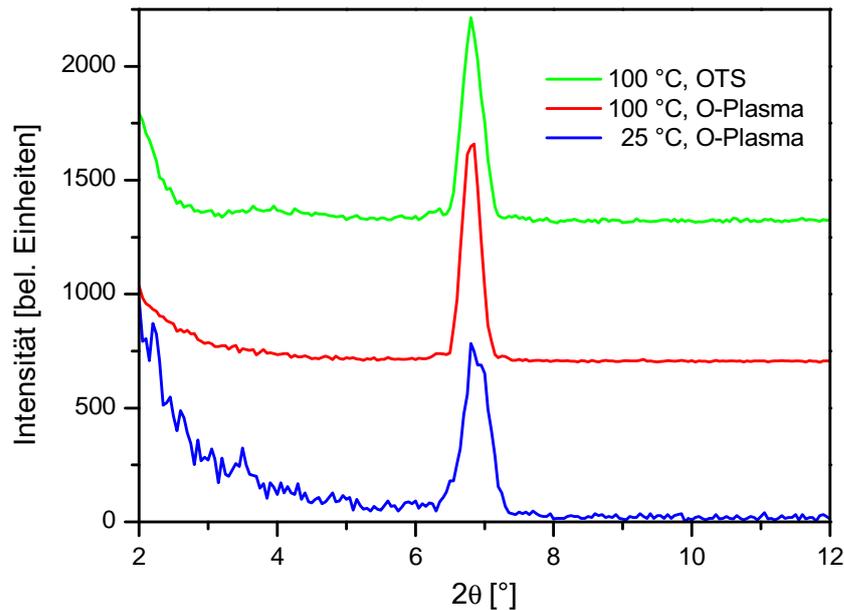
$$d = \frac{\lambda(m - n)}{2 \cdot (\sin \Theta_m - \sin \Theta_n)} \sqrt{m}. \quad (6.1)$$

Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung und  $\Theta_i$  die Position der Nebenmaxima m-ter bzw. n-ter Ordnung. Mit den Werten aus obiger Messung berechnet man einen Wert von 23.6 nm und 22.2 nm (aus den  $\Theta$ -Werten links des Maximums) für die Dicke der CuPc bzw. der 1:3-Mischschicht. Diese Werte weichen nur geringfügig von den nominell aufgedampften Schichtdicken ab.

Die Kristallinität des CuPc wurde auch an Schichten untersucht, die unter anderen Bedingungen hergestellt wurden. In Abbildung 6.5 sind die  $\Theta$ - $2\Theta$ -Röntgenspektren von CuPc-Schichten zu sehen, welche bei Raumtemperatur und 100 °C auf O-Plasma behandeltes  $SiO_2$  und bei 100 °C auf OTS behandeltes  $SiO_2$  aufgedampft wurden. Alle drei Proben zeigen einen Peak bei einem  $2\Theta$ -Wert von 6.85°, d.h. in allen liegen Kristallite der  $\alpha$ -CuPc-Phase vor. Die Probe, bei der das CuPc bei Raumtemperatur aufgedampft wurde zeigt einen zusätzlichen Peak bei 3.45°. Dieser ist der (001)-Reflex der  $\alpha$ -Phase. Die Halbwertsbreiten (engl. Full Width at Half Maximum (FWHM)) der Maxima liegen bei Werten von 0.40° für bei Raumtemperatur aufgedampftes CuPc und 0.32° (O-Plasma) bzw. 0.33° (OTS) für bei 100 °C aufgedampftes CuPc. Mit Hilfe der Scherrer-Formel [70]

$$\beta_{1/2} = \frac{K \cdot \lambda}{D \cos \Theta} \quad (6.2)$$

läßt sich aus der gemessenen Halbwertsbreite  $\beta_{1/2}$  die mittlere Kristallitgröße  $D$  senkrecht



**Abbildung 6.5:** Röntgen- $\Theta$ - $2\Theta$ -Messungen an 25 nm dicken CuPc-Schichten. Die Proben wurden vor dem Aufdampfen mit O-Plasma (blau und rot) oder OTS (grün) behandelt. Während dem Aufdampfen lag die Substrattemperatur bei 25 °C (blau) bzw. 100 °C (rot und grün).

zur Substratoberfläche bestimmen. Dabei ist  $\Theta$  der Beugungswinkel und  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung.  $K$  ist ein dimensionsloser Parameter, dessen Wert von der Form der Kristallite abhängt. Für kugelförmige Kristallite besitzt er einen Wert von 0.9 [71]. Unter der Annahme, dass die Ausscheidungen spannungsfrei sind, setzt sich die Peakverbreiterung somit nur aus der instrumentellen Verbreiterung durch das Diffraktometer  $\beta_{1/2}^{exp}$  und der Verbreiterung in Folge der endlichen Kristallitgröße  $D$  zusammen. Diese läßt sich dann mit folgender Gleichung berechnen:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\cos \Theta \cdot \sqrt{(\beta_{1/2})^2 - (\beta_{1/2}^{exp})^2}}. \quad (6.3)$$

Mit dem Wert der Verbreiterung für das verwendete Gerät aus [72] erhält man mittlere Kristallitgrößen von 20.2 nm für bei Raumtemperatur abgeschiedenes CuPc und 25.5 bzw. 24.7 nm für bei 100 °C abgeschiedenes CuPc. Diese Werte liegen wiederum im Bereich der nominell aufgedampften Schichtdicken. Die lateralen Kristallitgrößen in den AFM-Aufnahmen waren in allen Fällen wesentlich größer. Die Halbwertsbreiten geben also keine Aussage über die Kristallitgrößen wieder, sondern geben an, wie dick die aufgedampfte Schicht tatsächlich ist.

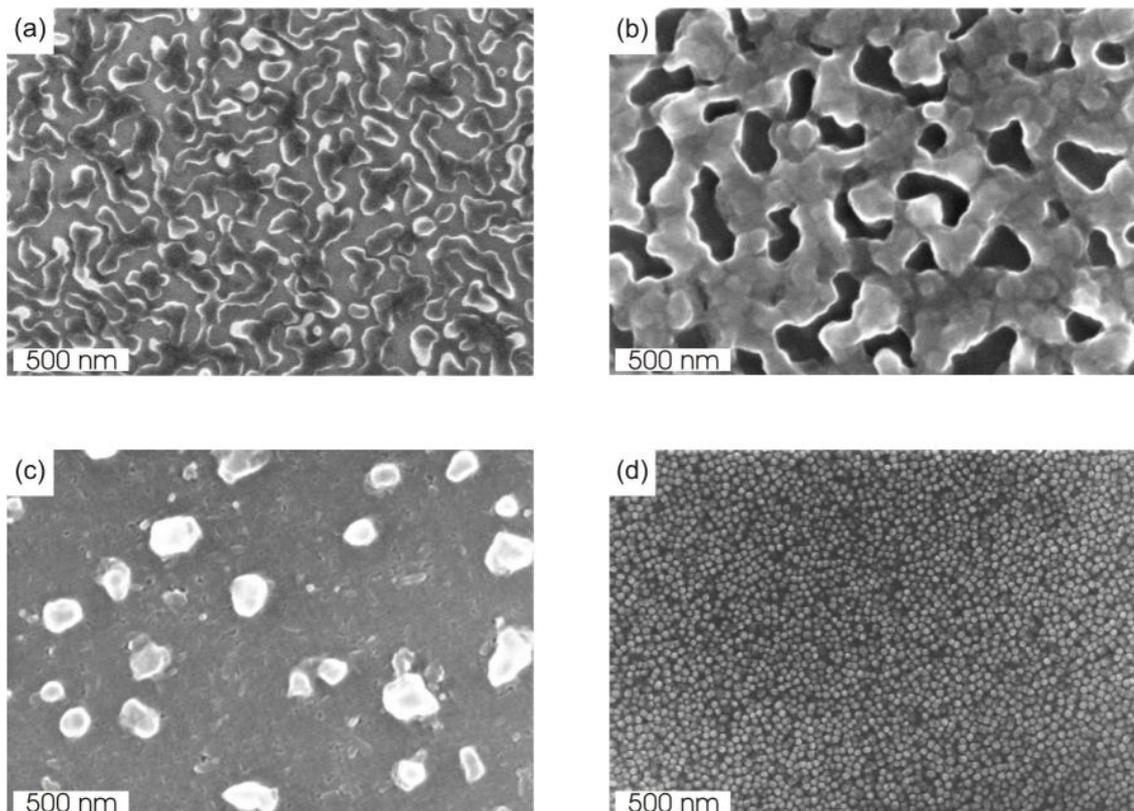
Vergleicht man die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie mit denen der AFM-Aufnahmen, dann können die Körner bzw. länglichen Kristallite in den CuPc- und den 1:3-Schichten nicht sphärisch sein. Vielmehr muß davon ausgegangen werden, dass durchgehende polykristalline Schichten mit Dicken knapp unterhalb der nominell aufgedampften Dicke vorliegen und

die in den AFM-Aufnahmen sichtbaren Körner nur Kuppen der einzelnen Ausscheidungen sind. Dafür sprechen auch die geringen Rauigkeiten dieser Schichten. Mit dieser Schichtbildung läßt sich auch erklären, dass die 1:3-Mischungen die geringste Rauigkeit aufweisen. Durch die Anwesenheit des  $C_{60}$  wird die Diffusionslänge des CuPc eingeschränkt und es können sich nur kleinere Kristallite bilden. Das  $C_{60}$  selbst kann auch nur relativ kleine Ausscheidungen bilden, da nur verhältnismäßig wenig Material vorhanden ist und die Diffusion durch das CuPc ebenfalls unterbunden wird.

### 6.3 Vergleich der Materialien

In diesem Abschnitt soll auf eventuelle Unterschiede in der Morphologie und der Struktur zwischen den „alten“ und den „neuen“ Materialien eingegangen werden. Abbildung 6.6 (a) zeigt die Aufnahme einer nominell 25 nm dicken  $C_{60}$ -Schicht auf Sauerstoffplasma behandeltem  $SiO_2$ . Es handelt sich dabei um „neues“  $C_{60}$ . Es liegt keine geschlossene Schicht vor, sondern einzelne, teilweise auch zusammenhängende Ausscheidungen die eine laterale Ausdehnung von bis zu 1  $\mu m$  erreichen können. Diese sind damit deutlich größer als die Ausscheidungen des „alten“  $C_{60}$  (vgl. Abbildung 6.1). Eine durchgehende  $C_{60}$ -Schicht erhält man erst bei einer Erhöhung der nominellen Schichtdicke. Abbildung 6.6 (b) zeigt eine nominell 50 nm dicke  $C_{60}$ -Schicht. Bei dieser sind die Ausscheidungen zu einem Netzwerk zusammengewachsen. Dennoch ist die Substratoberfläche immer noch nicht vollständig bedeckt.

Die Oberfläche einer 50 nm dicken 1:1-Mischschicht, bestehend aus den „neuen“ Materialien, ist in Abbildung 6.6 (c) zu sehen. Man erkennt mehrere Inseln. Zwischen diesen scheint die Oberfläche relativ glatt zu sein. Die Inseln dürften reine  $C_{60}$ -Ansammlungen sein, da eine Variation des Mischungsverhältnisses gezeigt hat, dass mit steigendem  $C_{60}$ -Gehalt die Anzahl der Inseln in den Mischungen zunimmt. Die Morphologie der Mischschichten der



**Abbildung 6.6:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einer nominell 25 nm und 50 nm dicken  $C_{60}$ -Schicht (a) bzw. (b), einer nominell 50 nm dicken  $C_{60}$ -CuPc-Mischschicht im Verhältnis 1:1 (c) und einer nominell 50 nm dicken reinen CuPc-Schicht (d). Die Aufnahmen wurden nach den elektrischen Messungen aus Kapitel 7 gemacht.

„alten“ Materialien, unterscheiden sich also enorm von denen der „neuen“ Materialien (vgl. Abbildung 6.1).

Die REM-Aufnahme einer Schicht mit einer nominellen Dicke von 50 nm des „neuen“ CuPc (Abbildung 6.6 (d)) zeigt wie die AFM-Aufnahme einer 25 nm dicken Schicht (Abbildung 6.1) des „alten“ CuPc viele kleine Körner. Die Gradientensublimation des CuPc hat also keinen Einfluss auf die Schichtbildung.

Bei der Untersuchung der Struktur mittels Röntgenbeugung ergaben sich allerdings keine Unterschiede zwischen den „alten“ und den „neuen“ Materialien. Es konnten ebenfalls nur für reines CuPc und in der 1:3-Mischschicht Reflexe detektiert werden, die der CuPc- $\alpha$ -Phase zugeordnet werden konnten. Auch bei den „neuen“ Materialien konnten weder in reinem C<sub>60</sub> noch in einer Mischschicht Reflexe gemessen werden, die auf eine kristalline Phase des C<sub>60</sub> hinweisen würden.

Auf eine mögliche Ursache für den Unterschied in der Morphologie zwischen dem „alten“ und dem „neuen“ C<sub>60</sub> wird in Kapitel 8.1 eingegangen.

## Kapitel 7

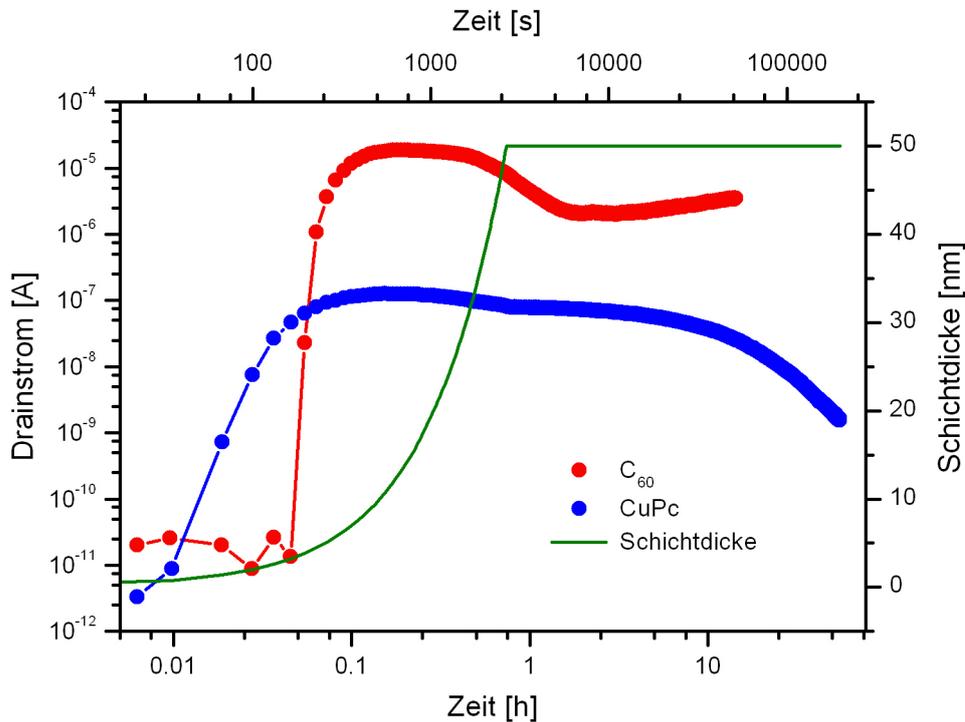
# In-Situ Leitfähigkeitsmessungen

In diesem Kapitel werden Leitfähigkeitsmessungen während des Aufdampfprozesses betrachtet. Diese wurden an speziellen Elektrodenstrukturen (siehe Abbildung 5.9) durchgeführt. Die Gate- und Drainspannungen betragen für alle Messungen  $\pm 50$  V bzw.  $\pm 20$  V. Bei der Aufnahme der Kennlinien wurden die „neuen“ Materialien verdampft. Bei allen Messungen lag die Substrattemperatur während des Aufdampfprozesses bei  $25$  °C.

In Abbildung 7.1 sind die Drainströme und die Schichtdicke gegenüber der Zeit für den Aufdampfprozess einer reinen  $C_{60}$ - und einer reinen CuPc-Schicht zu sehen. Die Aufdampftrate betrug für beide Schichten  $0.2$  Å/s. Bei einer nominellen Schichtdicke von  $50$  nm wurde in beiden Fällen der Shutter geschlossen, die Ströme aber weiter gemessen. Die Kanallängen und -breiten betragen jeweils  $10$   $\mu\text{m}$  bzw.  $1000$   $\mu\text{m}$ . Die Stromstärke wurde im Abstand von  $30$  Sekunden, was einer Schichtdickenzunahme von  $0.6$  nm entspricht, aufgenommen. Die Messung erfolgt, indem die Gatespannung ( $\pm 50$  V) eingeschaltet und für sieben Sekunden gehalten wurde, bevor dann die Drainspannung eingeschaltet wurde und für drei Sekunden gehalten wurde. Erst nach diesen insgesamt  $10$  Sekunden erfolgte die Datenaufnahme. Danach wurden die Spannungen wieder abgeschaltet. Nach  $20$  Sekunden wurde wieder die Gatespannung eingeschaltet.

Zu Beginn des Aufdampfens fließt kein Strom. Im Falle des CuPc kann ab einer Schichtdicke von ca.  $1.4$  nm ein Strom durch den Halbleiter gemessen werden. Beim  $C_{60}$  ist erst ab einer Schichtdicke von ca.  $3.9$  nm ein Stromfluss zu beobachten. Für beide Materialien nimmt die Stromstärke noch während des Aufdampfens ab. Die Stromstärke erreicht im CuPc-Transistor ihr Maximum bei einer Schichtdicke von  $10.5$  nm und im  $C_{60}$ -Transistor bei einer Schichtdicke von  $14.5$  nm. Die Sättigung der Ströme liegt daran, dass der Stromfluss in organischen Transistoren nur in den ersten Nanometern oberhalb der Isolatorgrenzfläche stattfindet (vgl. Kapitel 2.2). Der Strom durch die  $C_{60}$ -Schicht nimmt von seinem maximalen Wert erst langsam und dann schneller ab, bevor er nach ca. zwei Stunden wieder ansteigt, wobei der Stromanstieg linear mit der Zeit erfolgt. Die Stromstärke liegt im Minimum eine Größenordnung unter dem Maximalwert. Der schnelle Stromabfall setzt bereits während dem Aufdampfen ein.

Im CuPc-Transistor nimmt die Stromstärke nach dem Erreichen des Maximums langsam ab. Ab dem Zeitpunkt, an dem der Shutter geschlossen wird, nimmt der Strom für ca. zwei Stunden langsamer ab. Diese Verlangsamung könnte damit zusammenhängen, dass durch

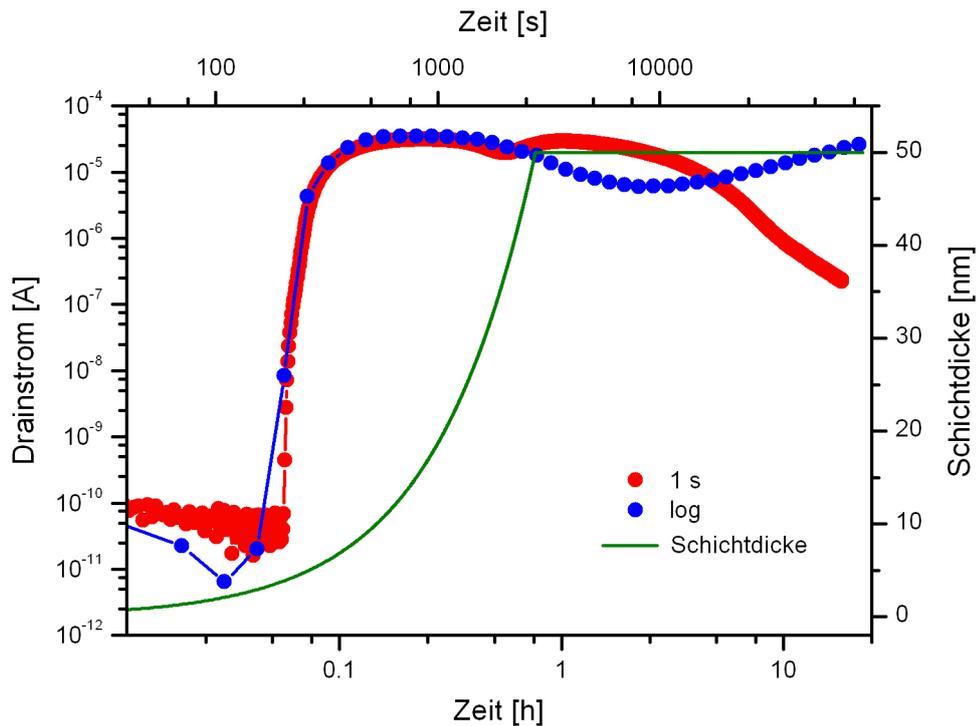


**Abbildung 7.1:** Drainstrom und Schichtdicke für einen C<sub>60</sub>- und einen CuPc-Transistor während des Aufdampfprozesses gegenüber der Zeit aufgetragen. Die Kanallängen und -breiten betragen jeweils 10  $\mu\text{m}$  bzw. 1000  $\mu\text{m}$  und die Gate- und Drainspannung  $\pm 50$  V bzw.  $\pm 20$  V. Das Messintervall beträgt 30 Sekunden.

das Schließen des Shutters keine Wärmestrahlung mehr von der Effusionszelle auf die Probe trifft und dadurch die Diffusion verlangsamt wird. Danach wird die Stromabnahme mit der Zeit wieder größer.

Wie in Kapitel 6.2 gezeigt wurde wachsen die CuPc-Moleküle auf Si/SiO<sub>2</sub>-Substraten in der  $\alpha$ -Phase. In dieser Konfiguration verläuft der elektrische Transport senkrecht zur Molekülebene und der Überlapp der  $\pi$ -Orbitale ist maximal. Der Start der Perkolation bei einer Schichtdicke von 1.4 nm entspricht somit ca. 0.54 einer Monolage der  $\alpha$ -Phase des CuPc. Nach der Perkolationstheorie hat in einem quadratischen Gitter die Perkolationsschwelle einen Wert von 0.57. Obwohl die Anordnung der CuPc-Moleküle dieser nicht entspricht stimmen die Werte ziemlich gut überein.

Die CuPc-Moleküle bilden also zuerst Schichten auf der Substratoberfläche aus und keine Inseln. Der Rückgang des Stromes, trotz zunehmender Schichtdicke, deutet auf ein Wachstum nach Stranski-Krastanow hin [73]. Bei diesem liegt für die ersten zwei bis vier Monolagen ein Schicht-für-Schicht-Wachstum vor und geht danach in Stapel- bzw. Inselbildung über. Dabei brechen auch bereits geschlossene Monolagen wieder auf. Dieses Aufbrechen tritt hier bei einer Schichtdicke von ca. 10.5 nm, was vier Monolagen entspricht, ein. Moleküle aus den ersten vier Monolagen, die bereits zum Stromtransport beigetragen haben, hinterlassen Fehlstellen für die Perkolation und lagern sich auf Inseln darüber ab. Dadurch nimmt die Stromstärke ab. Die erste, und meistens auch noch die zweite, Monolage sind durch



**Abbildung 7.2:** Drainstrom und Schichtdicke für  $C_{60}$ -Transistoren während des Aufdampfprozesses gegenüber der Zeit aufgetragen. Das Messintervall beträgt eine Sekunde (rot) bzw. variiert in logarithmischen Abständen (blau). Die Kanallängen und -breiten betragen jeweils  $10\ \mu\text{m}$  bzw.  $1000\ \mu\text{m}$  und die Gate- und Drainspannung  $50\ \text{V}$  bzw.  $20\ \text{V}$ .

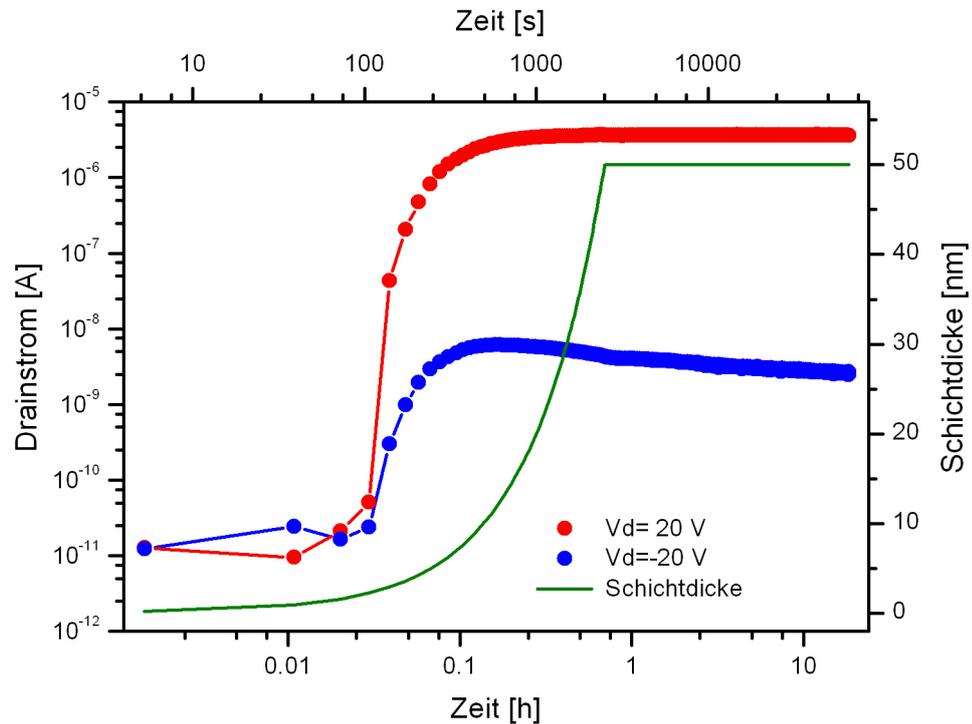
die unterschiedliche Wechselwirkung von Molekülen und Substrat und den Molekülen untereinander nicht betroffen, so dass zumindest diese Schicht(en) zum Stromtransport übrig bleiben. Die Fehlstellen in der Schicht lassen sich nicht mehr schließen, obwohl weiterhin neues Material hinzukommt. Auf einer linearen Zeitskala sieht man, dass der Stromverlauf in eine Sättigung übergeht. Und auch beim Aufdampfen einer  $200\ \text{nm}$  dicken  $\text{CuPc}$ -Schicht wurde trotz weiterer Materialhinzugabe der gleiche Kurvenverlauf wie oben beobachtet. Das Wachstum nach Stranski-Krastanow tritt auch bei anderen organischen Materialien, wie z.B.  $\text{Me-PTCDI}$  [74] und  $\text{PTCDA}$  [75], auf.

Das Verhalten der  $C_{60}$ -Transistoren während des Aufdampfprozesses wurde noch genauer untersucht. Dafür wurde zum einen das Messintervall von den oben erwähnten 30 Sekunden auf eine Sekunde verkürzt. Zum anderen wurden die Zeitabstände zwischen den Messungen auf einer logarithmischen Zeitskala variiert, wie man anhand des Abstandes der Messpunkte erkennen kann (siehe Abbildung 7.2). Alle anderen Parameter blieben unverändert. Bei der Messung mit einem Zeitintervall von einer Sekunde waren die Gate- und die Drainspannung dauerhaft an. Bei der Messung mit logarithmischen Zeitabständen wurden, wie oben, nach jedem Messpunkt die Gate- und die Drainspannung wieder abgeschaltet. Zu Beginn der Messung zeigen beide Kurven einen Verlauf wie während der obigen Messung. Bei einem Messintervall von 30 Sekunden (vgl. Abbildung 7.1) nimmt der Strom nach dem Maxi-

zum erst ab und später langsam wieder zu. Bei den logarithmischen Zeitabständen ist dieser zweite Anstieg größer. Hingegen fällt die Stromstärke bei einem Messintervall von einer Sekunde erst kurz ab, durchläuft ein Minimum, steigt wieder an und fällt danach deutlich ab. Bei einer linearen Auftragung erkennt man, dass der Strom mit der Zeit immer langsamer abnimmt und einem Sättigungswert entgegen strebt. Dieser liegt über eine Größenordnung unterhalb der Stromstärke bei einem Messintervall von 30 Sekunden. Ganz offensichtlich werden Umlagerungsprozesse der  $C_{60}$ -Moleküle während und nach dem Aufdampfen von den angelegten Spannungen bzw. dem Drainstrom beeinflusst. Bei den Messungen mit Zeitintervallen von einer und 30 Sekunden beginnt der Stromfluss bei einer Schichtdicke von 3.9 nm; bei der Messung mit den logarithmischen Zeitintervallen lässt sich aufgrund des großen Zeitabstandes kein genauer Wert bestimmen. Die nominelle Schichtdicke von 3.9 nm, bei der der Stromfluss einsetzt, entspricht ca. 4.8 Monolagen, wenn das  $C_{60}$  in der fcc-Struktur vorliegen würde. Daraus lässt sich schließen, dass das  $C_{60}$  zu Inselwachstum neigt. Dabei lagern sich adsorbierte Moleküle bevorzugt an bereits vorhandene Keime an. Der Stromfluss kommt erst zustande, wenn durch das Zusammenwachsen verschiedener Inseln ein durchgehender Pfad zwischen den Elektroden hergestellt ist. Der Vorgang des Zusammenwachsens wird als Koaleszenz bezeichnet. Bei einem Messintervall von einer Sekunde wird das erste Maximum bei einer Schichtdicke von 17.2 nm erreicht, und damit später als bei den anderen beiden Messungen. Die angelegten Spannungen erhöhen vermutlich die Diffusion der  $C_{60}$ -Moleküle auf der Oberfläche, was zu einem verstärkten Inselwachstum führt. Von der 50 nm dicken Schicht, bei der die Datenerfassung in logarithmischen Zeitintervallen erfolgte, wurde nach der Messung eine Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop gemacht. (Abbildung 6.6 (b)). Man sieht, dass keine durchgehende Schicht vorliegt, sondern vielmehr ein verzweigtes Netzwerk. Die angelegten Spannungen führen also dazu, dass sich die  $C_{60}$ -Moleküle verstärkt von der Substratoberfläche entfernen, während bei den großen Zeitintervallen die Moleküle eher dazu neigen sich auf der Oberfläche anzuordnen, was der erneute Anstieg in den Messkurven zeigt.

Die Diffusion der  $C_{60}$ -Moleküle ist sogar so groß, dass beim Aufdampfen einer 25 nm dicken Schicht der Strom nach dem Aufdampfen bis auf Null zurückgeht, d.h. die Perkolation wird vollständig unterbrochen. Die einzelnen Inseln sind auch bei Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop zu erkennen (Abbildung 6.6 (a)). Hier liegen keine geschlossenen Pfade mehr zwischen den Elektroden vor.

Abbildung 7.3 zeigt die Stromstärke während dem Aufdampfen einer  $C_{60}$ -CuPc-Schicht mit einem Mischungsverhältnis von 1:1. Die Messkurven wurden während zwei verschiedenen Aufdampfprozessen aufgenommen um eventuelle Effekte durch ein Umpolen der Gatespannung zu vermeiden. Das Zeitintervall zwischen den Messpunkten beträgt für beide Kurven 30 Sekunden. Der Stromfluss beginnt hier sowohl für die Elektronen im  $C_{60}$  als auch für die Löcher im CuPc bei einer Gesamtschichtdicke von 2.9 nm. Das bedeutet, dass bei einer effektiven Schichtdicke von 1.45 nm für jedes einzelne Material die Perkolation einsetzt. Für das CuPc entspricht dieser Wert dem in der reinen Schicht. Für das  $C_{60}$  liegt der Wert unterhalb dem der Einzelschicht und entspricht 1.7 Monolagen, unter der Annahme dass eine fcc-Struktur vorliegt. Dieses frühere Einsetzen der Perkolation dürfte damit zusammenhängen, dass durch die Anwesenheit der CuPc-Moleküle die Diffusion der  $C_{60}$ -Moleküle eingeschränkt wird. Dies zeigt sich darin, dass die Stromstärke nach dem Erreichen des Ma-



**Abbildung 7.3:** Drainstrom und Schichtdicke für einen  $C_{60}$ -CuPc-Transistor mit einem Mischungsverhältnis von 1:1 während des Aufdampfprozesses gegenüber der Zeit aufgetragen. Die Kanallängen und -breiten betragen jeweils  $10 \mu\text{m}$  bzw.  $1000 \mu\text{m}$  und die Gate- und Drainspannung  $\pm 50$  V bzw.  $\pm 20$  V. Das Messintervall beträgt 30 Sekunden.

ximalwertes konstant bleibt. Das bedeutet, dass einmal gebildete Pfade nicht wieder aufbrechen. Auch die Diffusion der CuPc-Moleküle scheint in der Mischschicht eingeschränkt zu sein, da der Rückgang der Stromstärke nach dem Maximum wesentlich geringer ausfällt als in der reinen Schicht. Auch hier nimmt die Stromstärke nach dem Schließen des Shutters langsamer ab. Dies dürfte wiederum daran liegen, dass die Wärmestrahlung der Effusionszellen und die damit verbundene höhere Diffusion wegfällt.

In Abbildung 6.6 (c) ist die Oberfläche einer 50 nm dicken 1:1-Mischschicht zu sehen. Man erkennt mehrere Inseln auf einer ansonst glatt erscheinenden Oberfläche. Bei den Inseln handelt es sich um  $C_{60}$ -Ansammlungen, da eine Variation des Mischungsverhältnisses gezeigt hat, dass mit steigendem  $C_{60}$ -Gehalt die Anzahl der Inseln zunimmt. Da ein Stromfluss in dieser Schicht beobachtet wird, kann sich nicht das komplette aufgedampfte  $C_{60}$  in diesen Inseln angesammelt haben, sondern es müssen, zumindest noch an der Isolatorgrenzfläche, durchgehende Pfade zwischen den Elektroden vorhanden sein. Gleiches gilt für Schichten mit Mischungsverhältnissen von 3:1 und 1:3.

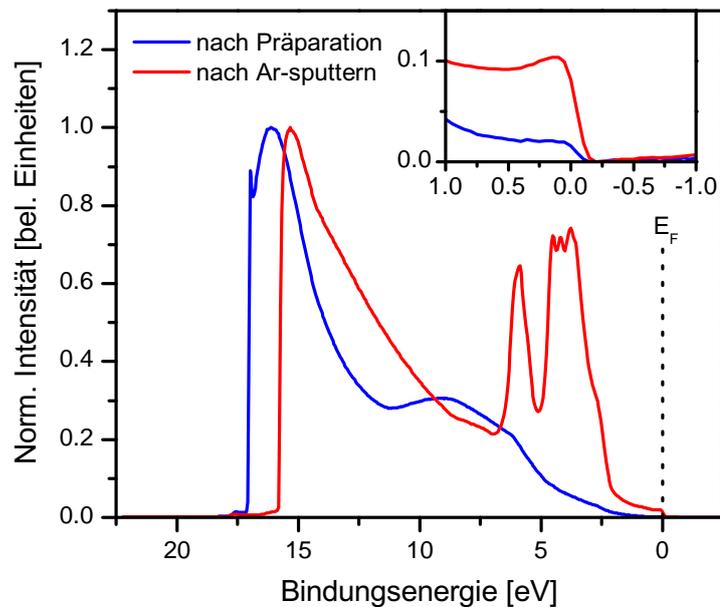


# Kapitel 8

## Elektronische Struktur

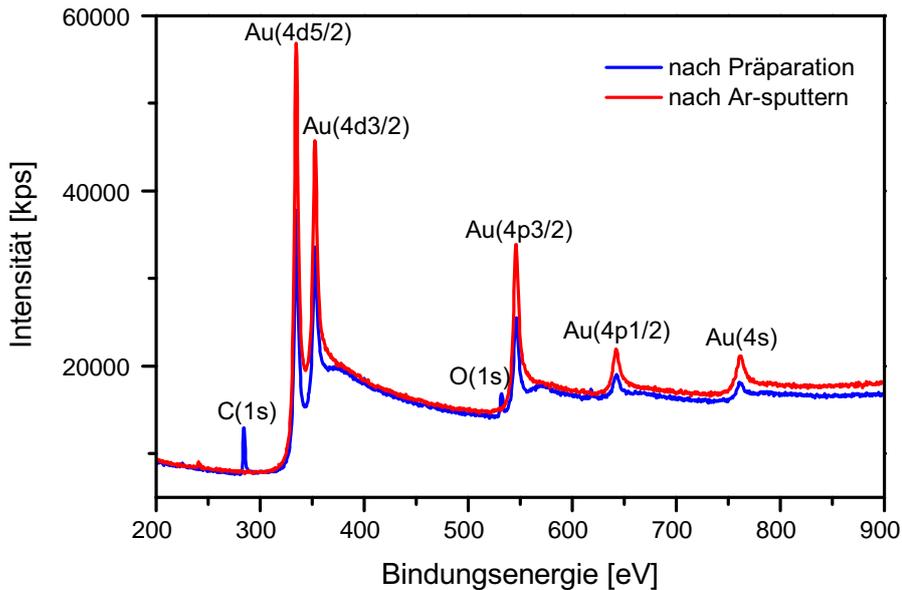
### 8.1 Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie

In diesem Kapitel werden die elektronischen Eigenschaften der organischen Schichten mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht. Zu diesem Zweck wurden sowohl reine  $C_{60}$ - und CuPc-Schichten als auch Mischschichten auf mit 100 nm dicken Goldschichten versehenen Siliziumstücken aufgedampft. Vor dem Aufdampfen wurden sie mit O-Plasma behandelt und im Vakuumofen bei 130 °C für zwei Stunden ausgeheizt. Die Substrattemperatur lag während des Aufdampfens der organischen Schichten bei 100 °C. Es wurden die Spektren von 25 nm dicken Schichten der „alten“ und auch der „neuen“ Materialien aufgenommen. Diese zeigen, wenn es nicht explizit erwähnt wird, keine Unterschiede.



**Abbildung 8.1:** UPS-Spektrum einer polykristallinen Goldoberfläche nach O-Plasma-Behandlung (blau) und nach Ar-Ionen-Sputtern (rot). Das kleine Bild zeigt die Fermi-Kanten (HeII).

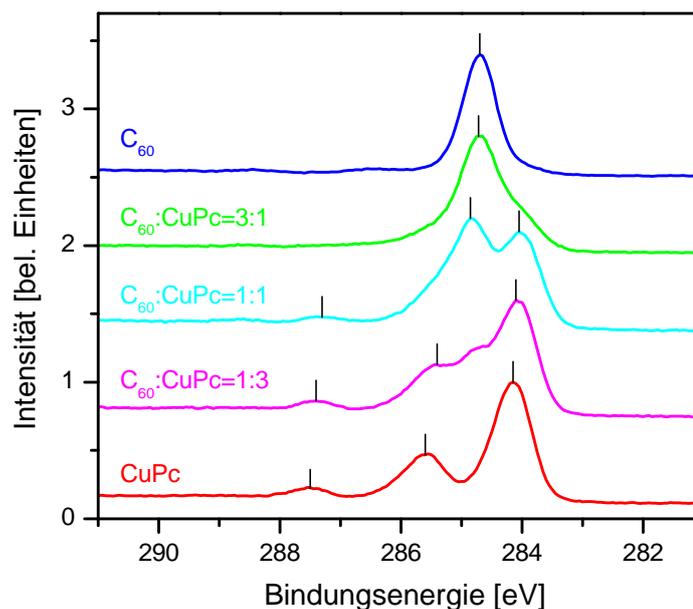
In Abbildung 8.1 sind UPS-Spektren einer aufgedampften Goldschicht zu sehen. Die Elektronen wurden mit einer Energie von 21.22 eV (HeI) angeregt und die am Probenhalter angelegte Biasspannung betrug -2 V. Die Energieachse des Spektrums wurde so gelegt, dass die Fermi-Energie bei 0 eV liegt. Die Kurven im Einsatz zeigen die Fermi-Kanten, wobei hier die Anregungsenergie 40.82 eV (HeII) betrug. Bei dieser Anregungsenergie hat die mittlere Austrittstiefe ein Minimum bei einem Wert von ca. 4 Å (siehe Abbildung 5.12) und ist somit extrem oberflächenempfindlich.



**Abbildung 8.2:** XPS-Spektrum der Oberfläche einer aufgedampften Goldschicht nach O-Plasma-Behandlung (blau) und nach Ar-Ionen-Sputtern (rot).

Die blaue Kurve zeigt die gemessenen Bindungsenergien einer mit Sauerstoffplasma behandelten Goldoberfläche. Die Sekundärelektronenemissionskante liegt bei 17.07 eV, womit sich eine Austrittsarbeit von 4.15 eV ergibt. Die rote Kurve gibt das UPS-Spektrum derselben Probe wieder, nachdem sie bei einem Druck von  $2 \times 10^{-6}$  mbar 20 Minuten lang auf einem rotierenden Probenhalter mit 2 keV Argonionen beschossen worden ist. Dadurch wurde ein Teil der Oberfläche abgetragen und es liegt eine saubere Goldoberfläche vor. Die Sekundärelektronenemissionskante befindet sich nun bei 15.82 eV, was einer Austrittsarbeit von 5.4 eV entspricht und Werten aus der Literatur entspricht [76].

Bei der Untersuchung der Probe mit Röntgen-Photoelektronen vor dem Ionensputtern treten im Spektrum Reflexe auf, welche nach dem Sputtern nicht mehr zu sehen sind (siehe Abbildung 8.2). Dies sind der Sauerstoffpeak (O1s) bei einer Bindungsenergie von 532 eV und der Kohlenstoffpeak (C1s) bei 285 eV. Die Verringerung der Austrittsarbeit kann also auf eine Verunreinigung der Probe zurückgeführt werden. Die Kontamination der Probe erfolgte wahrscheinlich nach dem Lift-off-Prozess beim Reinigen der Probe mit diversen organischen Lösungsmitteln (siehe Kapitel 4). Bei der anschließenden Plasmabehandlung könnte sich auch eine Goldoxidschicht ausgebildet haben [77]. Dies konnte hier allerdings nicht bestätigt werden. Auch während des Transports vom Plasmareiniger zur Glove-Box könnte die Probe verunreinigt worden sein, da sie hier für kurze Zeit mit Luft in Berührung kam,



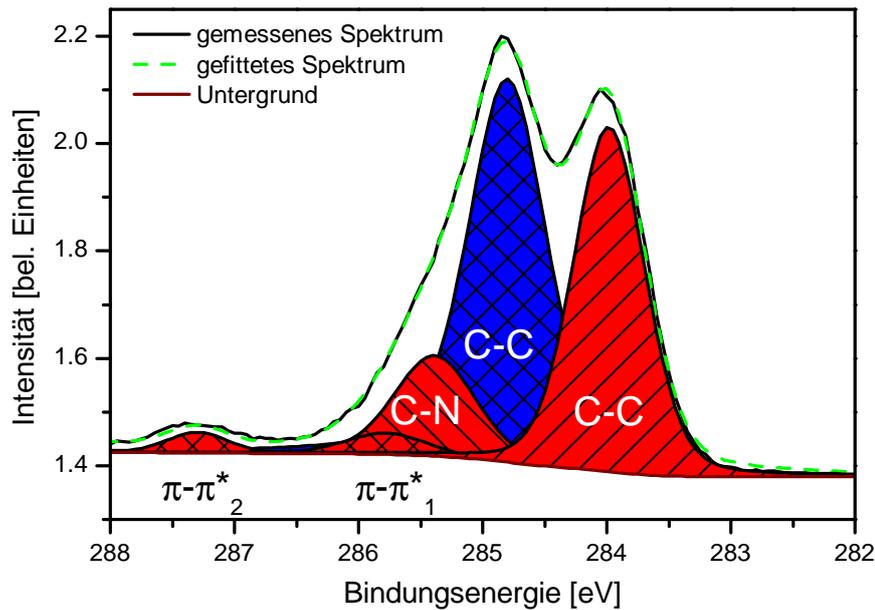
**Abbildung 8.3:** Al  $K_{\alpha}$ -Spektren der C1s-Peaks von reinem  $C_{60}$  (blau), reinem CuPc (rot) und unterschiedlichen Mischschichten auf mit Sauerstoffplasma behandelten Goldschichten.

wobei sich neben Sauerstoff auch Kohlenstoff hätte ablagern können. Eine ex-situ Reinigung von Gold mit Aceton und Methanol führte bei [76] zu einer Verminderung der Austrittsarbeit von bis zu 0.7 eV. Auch hier wurde dieser Effekt auf die Kontaminierung der Oberfläche durch eine Monolage von Kohlenstoff- und Sauerstoffrückständen zurückgeführt.

Bei der „sauberen“ Goldprobe erkennt man in Abbildung 8.1 bei Energien von ca. 2 bis 5 eV die Struktur der Valenzbänder. Bei der mit Sauerstoffplasma behandelten Probe sind diese Strukturen aufgrund der Kontamination nicht zu erkennen. Es gibt aber auch hier besetzte Zustände bis hin zum Fermi-Niveau. Dies ist besonders gut in der vergrößerten Darstellung in Abbildung 8.1 zu sehen.

Die Goldschichten waren also vor dem Aufdampfen der Organik bereits „modifiziert“ und hatten eine Austrittsarbeit von ca. 4.15 eV.

Abbildung 8.3 zeigt Al  $K_{\alpha}$ -Spektren der C1s-Peaks von 25 nm dicken, aufgedampften Organikschichten auf mit Sauerstoffplasma behandeltem Gold. Die Spektren wurden alle auf ihren jeweiligen Maximalwert normiert. Die Bindungsenergie in der Auftragung ist bezogen auf die Fermi-Energie des polykristallinen Goldsubstrates. Die blaue bzw. die rote Kurve geben die Spektren der reinen  $C_{60}$ - bzw der reinen CuPc-Schicht wieder. Die anderen Spektren sind den jeweiligen Mischschichten zuzuordnen. Das Spektrum der  $C_{60}$ -Schicht zeigt einen einzelnen Peak bei einer Energie von ca. 284.7 eV. Dieser Peak stammt von den  $sp^2$ -hybridisierten C-C-Bindungen der Buckminsterfullerene. Im Spektrum der CuPc-Schicht sind drei Maxima zu erkennen. Das Maximum bei einer Energie von 284.2 eV kann den C-C-Bindungen in den Benzolringen zugeordnet werden. Dabei besteht das Maximum eigentlich aus zwei einzelnen Peaks, nämlich aus den Reflexen der beiden unterschiedlichen  $sp^2$ -hybridisierten C-C-Bindungen von einem C-Atom zu zwei bzw. drei weiteren C-Atomen. Der Peak bei 285.6 eV rührt von den C-N-Bindungen in den Pyrrolringen her. Die-

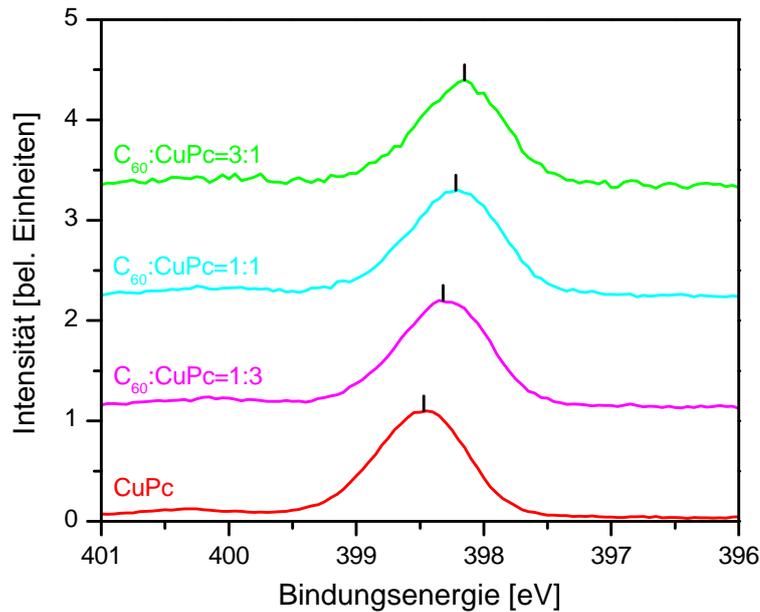


**Abbildung 8.4:** Simulation des C1s-Spektrums der  $C_{60}$ :CuPc = 1:1-Schicht aus den Spektren der Einzelschichten.

Der Peak enthält an der energiereichen Flanke bei ca. 286.0 eV noch eine Schulter aufgrund eines  $\pi - \pi^*$ -Satelliten [78]. Dieser entsteht durch den kinetischen Energieverlust der Photoelektronen aus den C-C-Bindungen bei der Anregung von Elektronen aus besetzten  $\pi$ - in unbesetzte  $\pi^*$ -Zustände. Der Peak bei einer Energie von 287.5 eV ist ein  $\pi - \pi^*$ -Satellit der C-N-Bindungen in den Pyrrolringen. Die Spektren der Einzelschichten sind mit der Literatur vergleichbar [79].

In den Mischschichten ist, ausgehend von reinem  $C_{60}$ , mit zunehmendem CuPc-Anteil eine Zunahme in den Intensitäten der Reflexe zu verzeichnen, welche den C-C- bzw. den C-N-Bindungen der CuPc-Moleküle zugeordnet werden können. Gleichzeitig nimmt die Intensität der  $C_{60}$ -Maxima ab. Man erkennt, dass sich das Maximum, welches zu den C-C-Bindungen des  $C_{60}$  gehört, mit zunehmendem CuPc-Anteil in der Schicht zu höheren Energien verschiebt. Im Falle der Bindungen der CuPc-Moleküle ist es genau umgekehrt. Hier verschieben sich die Maxima der C-C- und C-N-Bindungen sowie deren Satelliten mit zunehmendem  $C_{60}$ -Anteil zu kleineren Bindungsenergien.

Die Zusammensetzung der Mischschichten und die Lage der jeweiligen C1s-Peaks wurden mittels Gauss-Lorentz-Funktionen bestimmt. Dabei wurden die Peakformen aus den Simulationen der Spektren der reinen Schichten bewahrt. Außerdem wurden die Flächenverhältnisse der unterschiedlichen Peaks des C1s-Spektrums von CuPc untereinander berücksichtigt. Eine solche Anpassung ist in Abbildung 8.4 für eine Mischschicht mit einem Verhältnis von  $C_{60}$ :CuPc = 1:1 zu sehen. Dabei sind die rot schraffierten Bereiche dem CuPc-Anteil und der blau schraffierte Bereich dem  $C_{60}$ -Anteil in der Mischschicht zuzuordnen. Um eine bestmögliche Anpassung zu erreichen mussten keine zusätzlichen Peaks in das Spektrum eingebracht werden. Auch die N1s-Spektren (Abbildung 8.5) der Mischschichten zeigen keine weiteren Reflexe als den der Einzelschicht. Hier ist, wie bei den C1s-Spektren, eine Ver-

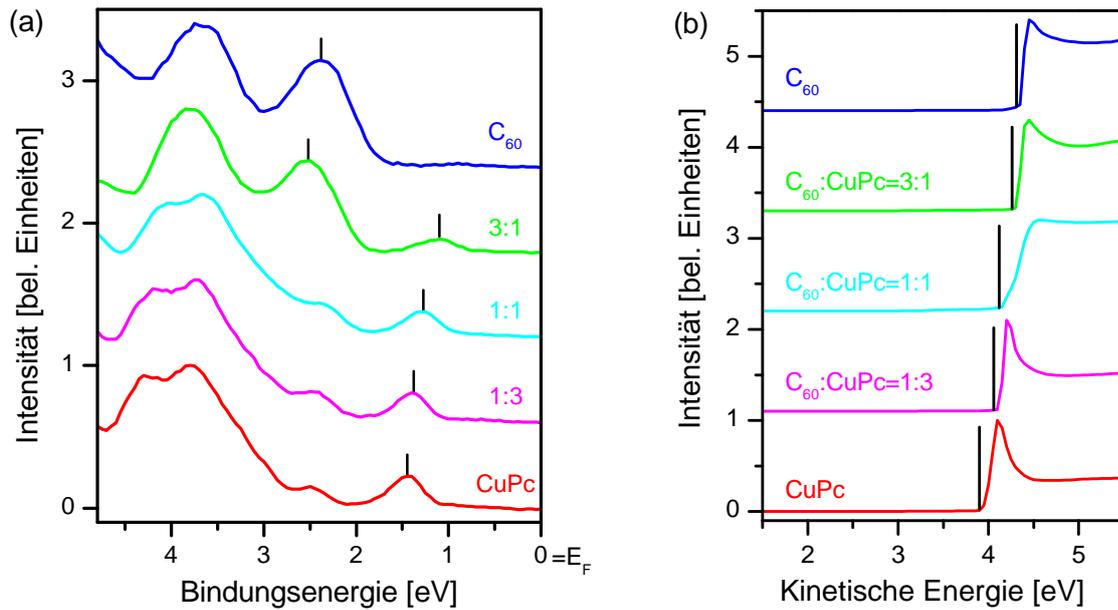


**Abbildung 8.5:** Al  $K_{\alpha}$ -Spektren der N1s-Peaks von reinem CuPc und unterschiedlichen Mischschichten auf mit Sauerstoffplasma behandelten Goldschichten.

schiebung des Peaks zu kleineren Energien mit zunehmendem  $C_{60}$ -Gehalt in der Schicht zu sehen. Das Nichtvorhandensein von zusätzlichen Peaks in den C1s- und dem N1s-Spektrum deutet darauf hin, dass es keine chemische Reaktion bzw. keinen Ladungsübertrag zwischen den  $C_{60}$ - und den CuPc-Molekülen in den Mischschichten gibt.

Abbildung 8.6 (a) zeigt UPS-Spektren der Einzel- und Mischschichten im Bereich der Energien der HOMO-Niveaus. Für die Aufnahme der Spektren wurden Photonen mit einer Energie von 40.82 eV (HeII) verwendet. Die x-Achse wurde so gelegt, dass das Fermi-Niveau aller Spektren bei einer Energie von 0 eV liegt. Für reines  $C_{60}$  liegt der Beginn des HOMOs bei einer Energie von 1.6 eV; für reines CuPc bei einer Energie von 1.1 eV. Diese Energien stimmen mit Daten aus anderen Veröffentlichungen überein [80]. Die Maxima der HOMO-Peaks befinden sich bei Energien von 2.4 eV für  $C_{60}$  und 1.45 eV für CuPc. Ausgehend von einer reinen CuPc-Schicht verschiebt sich mit zunehmendem Anteil an  $C_{60}$  in der Schicht der HOMO-Peak der CuPc-Moleküle zu kleineren Energien. In der Mischschicht mit dem höchsten  $C_{60}$ -Anteil liegt der Peak bei einem Wert von 1.1 eV. Gleichzeitig nimmt die Höhe der Peaks ab. Mit dem Maximum des  $C_{60}$ -HOMOs verhält es sich umgekehrt. Dieses verschiebt sich mit Abnahme des  $C_{60}$ -Anteils in der Schicht zu größeren Energien. Dies lässt sich aber nur eindeutig für das Mischverhältnis  $C_{60}$ :CuPc = 3:1 erkennen, für die anderen Mischungsverhältnisse überlagert sich der Peak mit anderen besetzten Zuständen des CuPc. Es treten keine zusätzlichen Strukturen in den Spektren der Mischschichten auf, welche ein Hinweis auf einen Ladungstransfer wären.

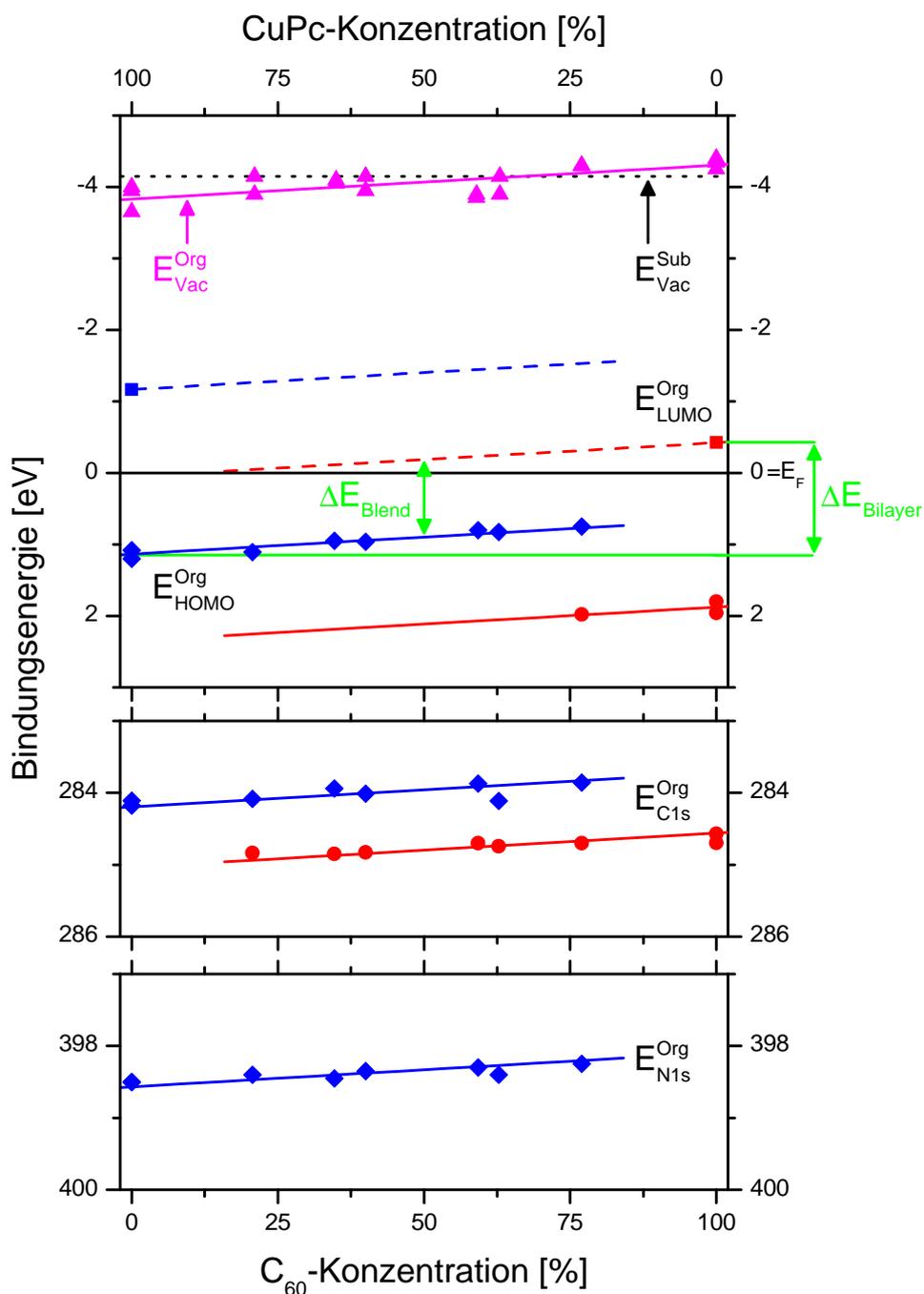
Die Austrittsarbeiten der Einzelschichten und der Mischschichten wurden über die Sekundärelektronenkante in den HeI-Spektren bei einer angelegten Biasspannung von -2 V bestimmt (siehe Abbildung 8.6 (b)). Man erkennt, wie bei den Spektren der kernnahen Elektro-



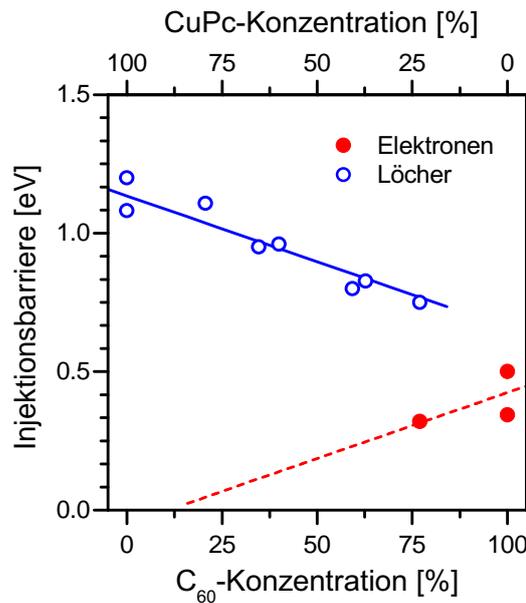
**Abbildung 8.6:** UPS-Spektren von reinen  $C_{60}$ - und CuPc-Schichten und unterschiedlichen Mischschichten. (a) HOMO-Niveaus (Anregung: HeII) und (b) Sekundärelektronenkante (Anregung: HeI und  $V_{Bias} = -2$  V).

nen und den Valenzelektronen, eine Verschiebung der Sekundärelektronenkante mit der Modifikation der Filmzusammensetzung. Die Austrittsarbeit ändert sich annähernd linear von einem Wert von 3.9 eV für reines CuPc bis zu 4.3 eV für reines  $C_{60}$ . Bemerkenswert hierbei ist, dass die Kanten der Sekundärelektronenabschnitte der 3:1- und der 1:3-Mischschichten scharf sind und keine Stufen enthalten. Dies würde nämlich auf zwei unterschiedliche Oberflächenpotenziale hinweisen. Hier haben wir allerdings eine gemeinsame Austrittsarbeit vorliegen, und das, obwohl in den Mischschichten Körner der einzelnen Materialien vorliegen, wie die AFM-Aufnahmen gezeigt haben (vgl. Kapitel 6). Nur die Sekundärelektronenkante der 1:1-Mischung zeigt einen leichten Knick in der Mitte des Anstiegs. Dieser Knick könnte doch ein Hinweis auf verschiedene Oberflächenpotenziale in der Mischung sein. Dies dürfte dann darauf zurückzuführen sein, dass sich in den Mischschichten mit diesem Konzentrationsverhältnis die größten Ausscheidungen bilden, wie die AFM-Messungen in Abschnitt 6 gezeigt haben, und somit, zumindest ansatzweise, die Oberflächenpotenziale der einzelnen Materialien gemessen werden.

In Abbildung 8.7 sind die gemessenen Vakuumniveaus der organischen Schichten ( $E_{Vac}^{Org}$ ) und des Substrates ( $E_{Vac}^{Sub}$ ), die HOMO-Niveaus ( $E_{HOMO}^{Org}$ ) und auch die Positionen der C1s- ( $E_{C1s}^{Org}$ ) und N1s-Anregungen ( $E_{N1s}^{Org}$ ) zusammen über dem Mischungsverhältnis dargestellt. Für die Mischungsverhältnisse wurden die Werte, die die Fits der C1s-Spektren ergaben, genommen. Die Ionisierungsenergien für die reinen Schichten sind 6.2 eV für  $C_{60}$  und 5.0 eV für CuPc und stimmen mit bekannten Werten aus der Literatur überein [79]. Die Differenz der beiden Austrittsarbeiten liegt bei etwa 0.5 eV. Der Vergleich der besetzten Zustände (Rumpfelektronen und Elektronen aus dem HOMO) mit den Vakuumniveaus liefert für alle Schichten eine konstante Ionisierungsenergie. Dieses Verhalten erklärt sich durch die



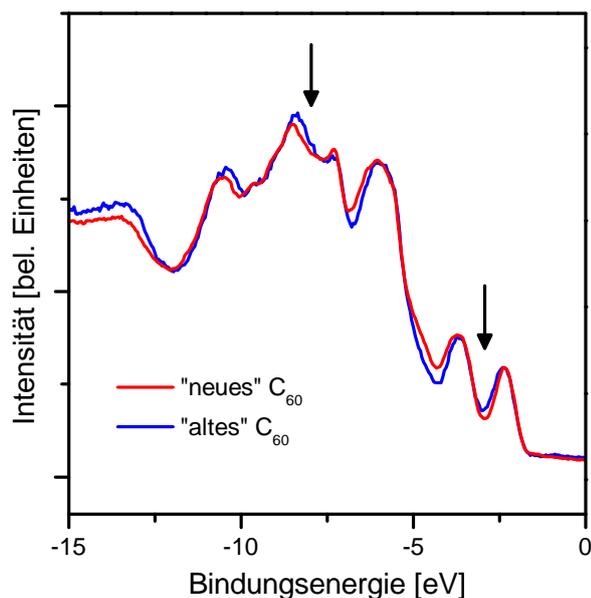
**Abbildung 8.7:** Position der unterschiedlichen Energieniveaus (Vakuumniveau, hochenergetische Kante des HOMOs sowie C1s- und N1s-Niveaus der kernnahen Elektronen) in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Die ●- und die ◆-Symbole repräsentieren die gemessenen Werte, die den C<sub>60</sub>- bzw. den CuPc-Niveaus zugeordnet sind. Die ▲-Symbole sind die berechneten Werte der Austrittsarbeiten. Die ■-Symbole sind die LUMO-Niveaus der reinen Schichten für eine Transportlücke von 2.3 eV. Die durchgezogenen Linien sind berechnete Ausgleichsgeraden und die gepunktete Linie gibt die Austrittsarbeit der „modifizierten“ Goldelektroden wieder. Die gestrichelten Linien entsprechen den berechneten LUMOs.



**Abbildung 8.8:** Injektionsbarrieren für Elektronen (rot) und Löcher (blau) in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Die Linien sind lineare Fits.

gleichmäßige Verschiebung der Rumpf-, HOMO- und Vakuumniveaus mit der Konzentration. Die Energieniveaus der Moleküle folgen also der Änderung des gemeinsamen Vakuumniveaus. In Abbildung 8.7 sind auch die LUMO-Niveaus ( $E_{\text{LUMO}}^{\text{Org}}$ ) eingezeichnet. Mittels Inverser Photoelektronenspektroskopie (IPES) wurde die Transportlücke für reine C<sub>60</sub>- und CuPc-Schichten bestimmt [45, 81]. Sie beträgt für beide Materialien 2.3 eV. Für die Energie der LUMO-Niveaus in Abbildung 8.7 wurde angenommen, dass die Transportlücke auch für die Mischschichten konstant bleibt, was durch Absorptionsmessungen [46] und das konstante Ionisationspotenzial in den Mischungen gerechtfertigt wird. Daraus ergibt sich, dass die HOMO-LUMO-Lücke ( $\Delta E = E_{\text{HOMO}}^{\text{Org}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{Org}}$ ) in den Mischschichten ( $\Delta E_{\text{Blend}}$ ) um ca. 0.5 eV kleiner ist als in einem Zweischichtsystem ( $\Delta E_{\text{Bilayer}}$ ) bestehend aus einer reinen C<sub>60</sub>- und einer reinen CuPc-Schicht. Dabei ist die HOMO-LUMO-Energielücke im Zweischichtsystem ( $\approx 1.6$  eV) die Differenz zwischen den Energieniveaus der reinen Materialien. Die Energielücke in den Mischschichten ist kleiner ( $\approx 1.1$  eV) und unabhängig von der Mischung. Diese Verkleinerung der Energielücke konnte auch qualitativ an der Änderung der Leerlaufspannung gezeigt werden, wenn man von einem CuPc/C<sub>60</sub>-Zweischichtsystem zu einer CuPc/C<sub>60</sub>-Mischschicht übergeht. Darauf wird im Kapitel 8.2 anhand der Leerlaufspannungen von Solarzellen, bestehend aus einer Mischschicht bzw. einem Zweischichtsystem, näher eingegangen.

Die lineare Verschiebung der Austrittsarbeit deutet darauf hin, dass sich die CuPc- und die C<sub>60</sub>-Moleküle in den Mischschichten elektronisch nicht untereinander beeinflussen. Im Gegensatz dazu wurde bei der Dotierung von organischen Halbleitern mit starken Akzeptoren oder Donatoren eine nichtlineare Verschiebung der Austrittsarbeit festgestellt [82, 83]. Hier konnte ein Ladungstransfer nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse zusammengenommen deuten darauf hin, dass es im Grundzustand keinen Ladungstransfer in den Mischschichten



**Abbildung 8.9:** UPS-Spektren (HeII, 40.82eV) von „altem“ (schwarz) und „neuem“ C<sub>60</sub> (rot). Die Pfeile markieren die Änderungen der Spektren aufgrund der Polymerisierung.

zwischen C<sub>60</sub>- und CuPc-Molekülen gibt. Die Spektren der Rumpfelektronen der Mischschichten können allein durch die Peaks der Einzelschichten beschrieben werden. Auch die Messungen der besetzten Molekülorbitale der Mischschichten zeigen keine zusätzlichen Strukturen im Vergleich zu den Einzelschichten [79, 84]. Vor allem das HOMO-Niveau des CuPc erscheint immer abgetrennt von den anderen Orbitalen. Obwohl das HOMO-Niveau des C<sub>60</sub> im Energiebereich von besetzten Zuständen des CuPc liegt, können die UPS-Spektren der Mischschichten durch eine Überlagerung der Spektren der Einzelschichten beschrieben werden (vgl. [85]).

Aus Abbildung 8.7 lassen sich die Injektionsbarrieren für Elektronen und Löcher ermitteln. Die Injektionsbarriere für Löcher ist der Energieunterschied zwischen dem Fermi-Niveau und dem HOMO-Niveau des CuPc. Für Elektronen ist die Injektionsbarriere der Energieunterschied zwischen dem Fermi-Niveau und dem LUMO-Niveau des C<sub>60</sub>. In Abbildung 8.8 sind die Injektionsbarrieren für Löcher und Elektronen zu sehen. Die Injektionsbarriere für Elektronen in reines C<sub>60</sub> ( $\approx 0.4$  eV) ist kleiner als die für Löcher in reines CuPc ( $\approx 1.1$  eV). Sowohl für Elektronen als auch für Löcher nimmt mit steigender Materialverdünnung die Injektionsbarriere ab. Es sollten also die Kontaktwiderstände in den Mischschichten mit zunehmendem Anteil des entsprechenden Materials größer werden. Auf die Kontaktwiderstände wird in Kapitel 9.4 noch näher eingegangen.

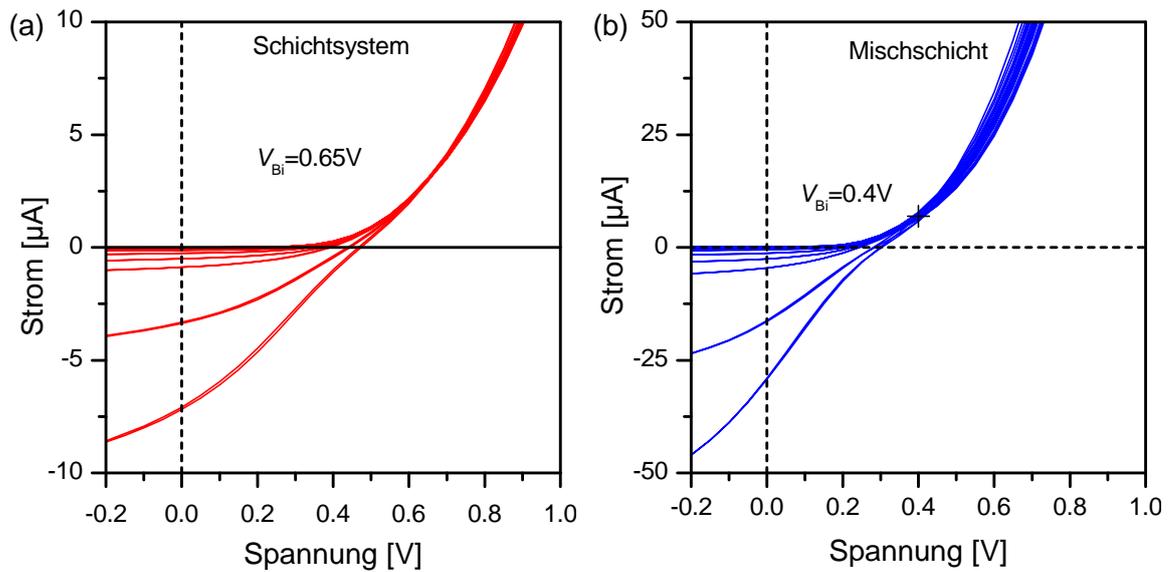
Bei den Untersuchungen der Proben mittels Photoelektronenspektroskopie wurden bisher keine Unterschiede zwischen den „alten“ und den „neuen“ Materialien herausgestellt. Im Falle des CuPc konnten auch keine Unterschiede festgestellt werden. Wenn man allerdings die besetzten Zustände des „alten“ und „neuen“ C<sub>60</sub> genauer betrachtet zeigen sich Abweichungen (siehe Abbildung 8.9). Die entscheidenden Unterschiede zwischen dem „alten“ und

dem „neuen“  $C_{60}$  sind in Abbildung 8.9 mit Pfeilen markiert. Shimada *et al.* haben gezeigt, dass die Photopolymerisierung von  $C_{60}$  zu einer Abflachung der Vertiefung bei 3.5 eV und zu einer Verschiebung der Schulter des Peaks bei 7.7 eV führt [86]. Diese Änderungen sind auch hier zu sehen. In [86] werden die Änderungen im UPS-Spektrum mit zunehmender Polymerisierung größer. Da in Abbildung 8.9 die Unterschiede nicht besonders groß sind dürfte es sich hier nur um eine Teilpolymerisierung handeln. Ein weiterer Hinweis auf eine Polymerisierung ist, dass bei gleichen Aufdampfzeiten die Temperatur der Effusionszelle beim „alten“  $C_{60}$  um mehr als 100 K über der des „neuen“  $C_{60}$  lag. Eine Auswirkung ist, dass die polymerisierten  $C_{60}$ -Moleküle aufgrund ihrer Größe auf der Probenoberfläche nicht mehr so mobil sind und deshalb dazu neigen kleinere Ausscheidungen zu bilden (vgl. Abbildung 6.1 und 6.6). Das „neue“  $C_{60}$  ist diffusiver und neigt zu Inselwachstum. Daher ist bei den „alten“ Materialien die Benetzung der Oberfläche größer.

## 8.2 Auswirkung auf Solarzellen

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, ob die anhand der Photoelektronenspektroskopie vorausgesagte Änderung der Leerlaufspannung in einer Solarzelle beim Übergang von einem  $C_{60}$ -CuPc-Zweischichtsystem (engl. bilayer heterojunction) zu einer Mischschicht (engl. bulk heterojunction) tatsächlich auftritt. Dazu wurden Solarzellen, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, hergestellt und der Photostrom bei unterschiedlichen Lichtintensitäten gemessen.

In einer Solarzelle fungieren CuPc und  $C_{60}$  als ein Donor-Akzeptor-System. Durch Bestrahlung mit Licht können in den einzelnen Materialien Exzitonen erzeugt werden. Diese müssen an die Donor/Akzeptor-Grenzfläche wandern um dort in freie Ladungsträger zu dissoziieren [87]. Elektronen nehmen Zustände im LUMO des  $C_{60}$  ein, Löcher im HOMO des CuPc. Diese Ladungstrennung führt zu einem Gradienten des chemischen Potentials an der Grenzfläche der organischen Materialien [88]. Zudem führen die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Elektrodenmaterialien zu einem intrinsischen elektrischen Feld. Unter Bestrahlung driften die einzelnen Ladungsträger aufgrund des elektrischen Feldes zu den Elektroden: Die Elektronen bewegen sich zu der Elektrode mit der niedrigen Austrittsarbeit, die Löcher zur anderen Elektrode. Dieser photogenerierte Strom wird als Kurzschlussstrom  $I_{SC}$  bezeichnet. Die Ladungsträger driften entgegen der Vorwärtsrichtung der Diode. Dadurch erhält man unter Beleuchtung im Strom-Spannungs-Verlauf eine Verschiebung der Kennlinie nach unten und die Hellkennlinie liegt zunächst unter der Dunkelkennlinie. Legt man an die Diode eine äußere Spannung an, dann wird die Spannung, mit der man den photoinduzierten Strom kompensieren kann, als Leerlaufspannung  $V_{OC}$  (engl. open-circuit voltage) bezeichnet. Dies ist die maximale Photospannung, die in der Diode erreicht werden kann. Etwas oberhalb der Leerlaufspannung liegt die Kompensationsspannung  $V_{Bi}$  (engl. built-in voltage). An dieser Stelle ist der Photostrom gleich Null und die Dunkel- und Hellkennlinie schneiden sich. Die Kompensationsspannung hängt in erster Linie von den unterschiedlichen Austrittsarbeiten der beiden Elektroden ab. Außerdem spielen die Lage der HOMOs und der LUMOs der organischen Halbleiter eine Rolle. Auch Grenzflächendipole, sowohl zwischen Organik und Elektrode als auch zwischen den verschiedenen organischen Materialien können die

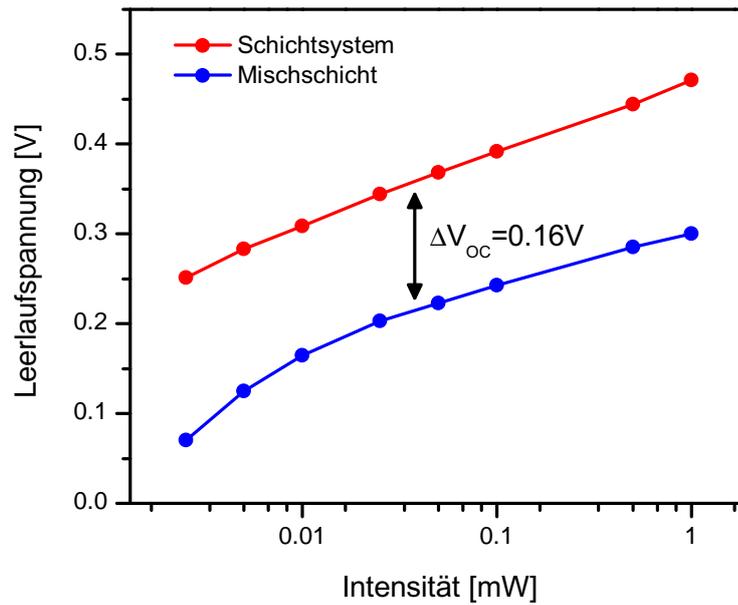


**Abbildung 8.10:** Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen bei unterschiedlichen Lichtintensitäten. Die organischen Materialien wurden dabei nacheinander (a) bzw. gleichzeitig (b) verdampft um ein Schichtsystem bzw. eine Mischschicht zu erhalten.

Spannung verändern [89]. Zwischen dem Punkt des Kurzschlußstroms und dem der Leerlaufspannung, also im vierten Quadranten, kann die Solarzelle als Leistungsquelle betrieben werden.

In Abbildung 8.10 sind die Strom-Spannungskennlinien des Schichtsystems (a) bzw. des Mischsystems (b) für unterschiedliche Lichtintensitäten zu sehen. Für beide Solarzellen nehmen mit zunehmender Lichtintensität die Kurzschlußströme zu. Gleichzeitig verschieben sich die Leerlaufspannungen mit steigender Lichtintensität zu höheren Werten. Die Kurzschlußströme im Mischsystem sind für jede Lichtintensität signifikant höher als im Schichtsystem. Allerdings ist die Kompensationsspannung für das Schichtsystem größer. Die Zunahme der Kurzschlußströme mit steigender Lichtintensität für beide Solarzellenarten liegt an der Zunahme an photogenerierten Exzitonen mit der Bestrahlungsstärke. Mit diesen steigt auch die Anzahl an Ladungsträgern und somit die Stromstärke. Die Änderung der Leerlaufspannung mit der Lichtintensität ist auf die Zunahme des Photostroms zurückzuführen. Um den größeren Photostrom zu kompensieren ist eine höhere äußere Spannung notwendig. Außerdem steigt mit der Anzahl an separierten Ladungsträgern an der Grenzfläche auch der Unterschied im chemischen Potenzial an der Grenzfläche und damit die Leerlaufspannung. Die höheren Ströme in der Mischschicht lassen sich mit der erheblich vergrößerten Grenzfläche und deren Verteilung über die komplette Schicht erklären. Da die Exzitonendissoziation nur an der  $\text{C}_{60}/\text{CuPc}$ -Grenzfläche stattfinden kann und die Exzitonendiffusionslänge, aufgrund der Exzitonlebenszeit, beschränkt ist, ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein generiertes Exziton die Grenzfläche erreicht in der Mischschicht wesentlich größer und somit auch die Stromstärke.

Die Leerlaufspannungen bei unterschiedlichen Lichtintensitäten sind in Abbildung 8.11 dargestellt. Die Größe der Leerlaufspannung steigt, wie oben schon erwähnt, mit zunehmender



**Abbildung 8.11:** Leerlaufspannung der Schichtsystem- und Mischsystem-Solarzellen als Funktion der Lichtintensität.

Lichtintensität für beide Solarzellenarten an. Die Leerlaufspannung in der Mischschicht ist im Mittel um ca. 0.16 V kleiner als im Zweischichtsystem. Dieser Wert ist annähernd unabhängig von der Lichtintensität. Es ist zu erwähnen, dass dieses Verhalten mit numerischen Simulationen übereinstimmt [90]. Die Leerlaufspannung ist also tatsächlich im Mischschichtsystem kleiner als im Zweischichtsystem. Das gleiche Verhalten konnte auch bei Solarzellen anderer Systeme beobachtet werden [91, 92]. Der Unterschied in der Leerlaufspannung ist allerdings um einiges kleiner als die vorhergesagten 0.5 V. Dies ist allerdings nicht verwunderlich, da schon die Leerlaufspannung des Zweischichtsystems mit maximal 0.47 V nicht die erwarteten 1.6 V Unterschied zwischen dem LUMO des  $C_{60}$  und dem HOMO des CuPc aufweist. Dieses Phänomen trifft auf alle organischen Solarzellen zu und wird mit dem auftreten von sogenannten quasi-Fermi-Niveaus für Elektronen und Löcher unter Beleuchtung erklärt [93].

## Kapitel 9

# Elektrische Transportmessungen

In diesem Kapitel werden die elektrischen Eigenschaften der reinen Schichten und der Mischschichten untersucht. In den Abschnitten 9.1-9.4.1 wurden die „alten“ Materialien und in den Abschnitten 9.4.2-9.5 die „neuen“ Materialien zur Herstellung der Transistoren benutzt.

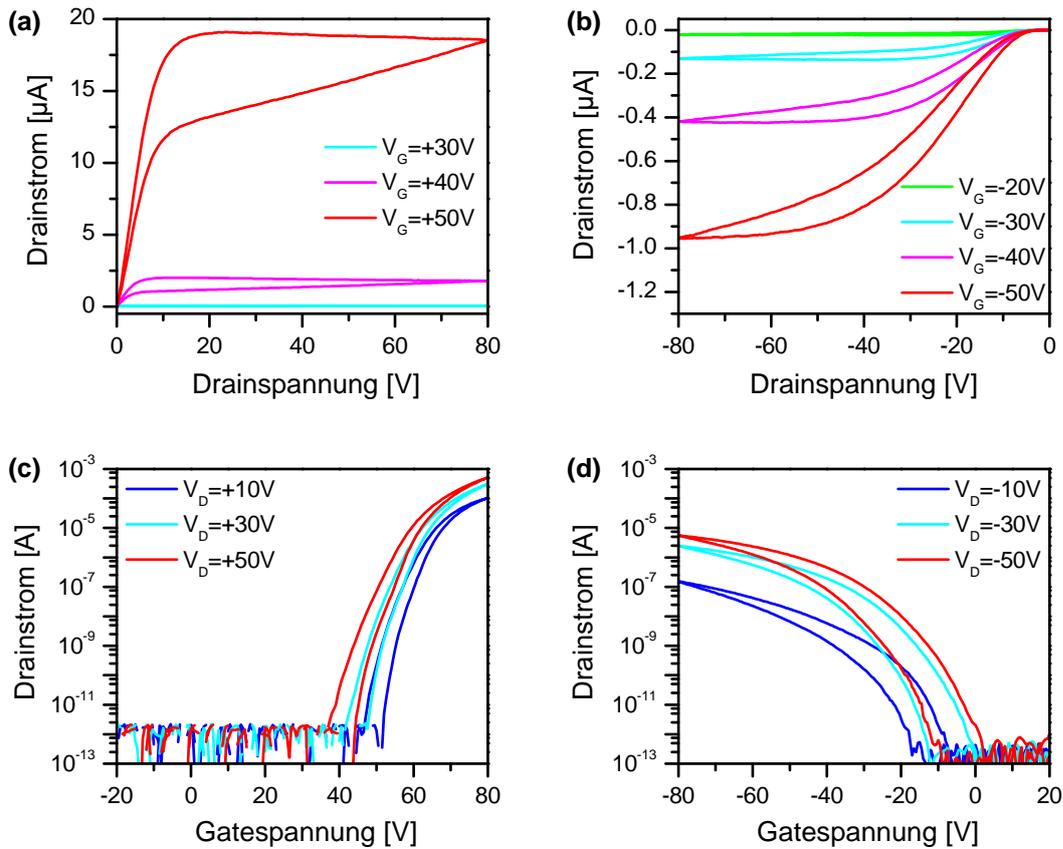
### 9.1 Unipolare Feldeffekttransistoren

In Abbildung 9.1 sind die Ausgangs- und Transferkennlinien von Feldeffekttransistoren aus reinem  $C_{60}$  und reinem CuPc zu sehen. Die Transistoren wurden bei einer Substrattemperatur von 100 °C aufgedampft. Die Ausgangskennlinien zeigen das typische Verhalten unipolarer Transistoren mit einem linearen Anstieg bei kleinen Drainspannungen und einem Sättigungsbereich bei hohen Drainspannungen. Die Transferkennlinien zeigen einen Ausbereich bei niedrigen Gatespannungen gefolgt von einem Anstieg des Drainstroms oberhalb der Schwellspannung. Dabei ist zu beachten, dass bei den Transferkennlinien des CuPc-Transistors die Beträge der Drainströme genommen wurden um diese logarithmisch darstellen zu können.

Die Auswertung der gezeigten Kennlinien erfolgte im gesättigten Bereich ( $V_D = \pm 50 \text{ V} \geq V_G - V_T$ ) und ergab Beweglichkeiten von  $7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für die Elektronen im  $C_{60}$ -Transistor und  $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für die Löcher im CuPc-Transistor. Die Schwellspannungen liegen bei +63 V bzw. -31 V. Die Werte sind dabei die Mittelwerte aus Hin- und Rückrichtung einer Messung.

Diese Hysteresen zwischen den Messwerten bei steigender und fallender angelegter Spannung könnten auf dynamische Aufladungsprozesse an der Halbleiter/Isolator-Grenzfläche zurückgeführt werden [94]. Auch eine Bildung von Bipolaronen [95] oder ein Wiederauffüllen von Fallenzuständen [96] wäre als Ursache für das Auftreten der Hysteresen in den Kennlinien denkbar. Die größten Hysteresen zeigen die Ausgangskennlinien der  $C_{60}$ -Transistoren. Die Hysteresen in den Ausgangskennlinien der CuPc- und der Mischschicht-Transistoren sind wesentlich kleiner. Die Hysteresen in den Transferkennlinien, auch die der  $C_{60}$ -Transistoren, sind kleiner als in den Ausgangskennlinien.

Die Ausgangskennlinien des CuPc-Transistors zeigen eine nichtlineare Krümmung am Ursprung. Diese könnte von einer Injektionsbarriere am Kontakt [23] oder von der Haftschrift (Ti) kommen [97]. Auch Fallenzustände im Halbleiter [98] oder eine Abhängigkeit der Be-

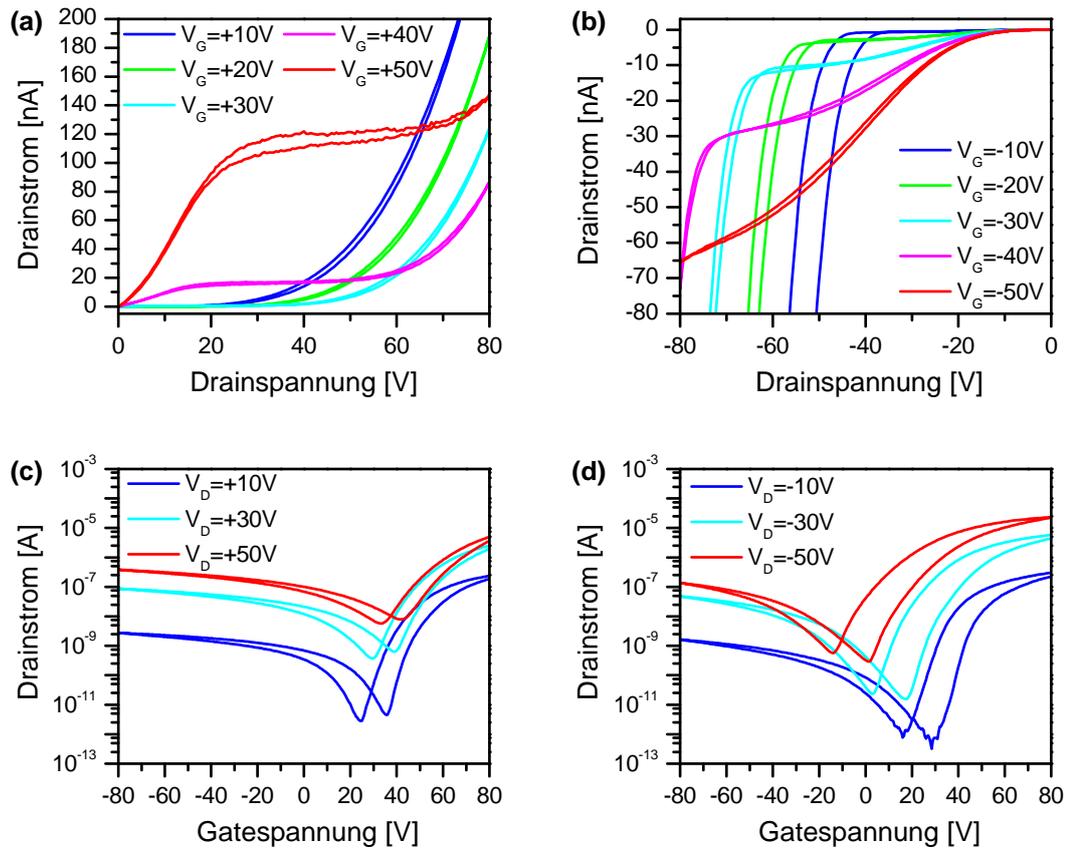


**Abbildung 9.1:** Ausgangskennlinien von unipolaren Feldeffekttransistoren aus  $C_{60}$  (a) und  $CuPc$  (b) und entsprechende Transferkennlinien für  $C_{60}$  (c) und  $CuPc$  (d). Die Substrate wurden vor dem Aufdampfen mit Sauerstoffplasma behandelt und die Substrattemperatur betrug während des Aufdampfens  $100\text{ }^\circ C$ .

weglichkeit vom elektrischen Feld [99] könnten die Ursache der Krümmung am Ursprung sein. Geht man davon aus, dass eine Injektionsbarriere der Grund für die Krümmung ist, dann müsste diese im Falle des  $C_{60}$ -Transistors kleiner sein, da hier der Anstieg annähernd linear ist. Dies zeigt sich auch in der elektronischen Struktur der  $Au/CuPc$  und der  $Au/C_{60}$ -Grenzflächen [45, 79, 81, 100–102]. Die Injektionsbarriere für Elektronen in  $C_{60}$  ist mit ca.  $0.4\text{ eV}$  tatsächlich erheblich kleiner als die für Löcher in  $CuPc$ , welche einen Wert von ca.  $1.1\text{ eV}$  hat (siehe Kapitel 8.1).

## 9.2 Ambipolare Feldeffekttransistoren

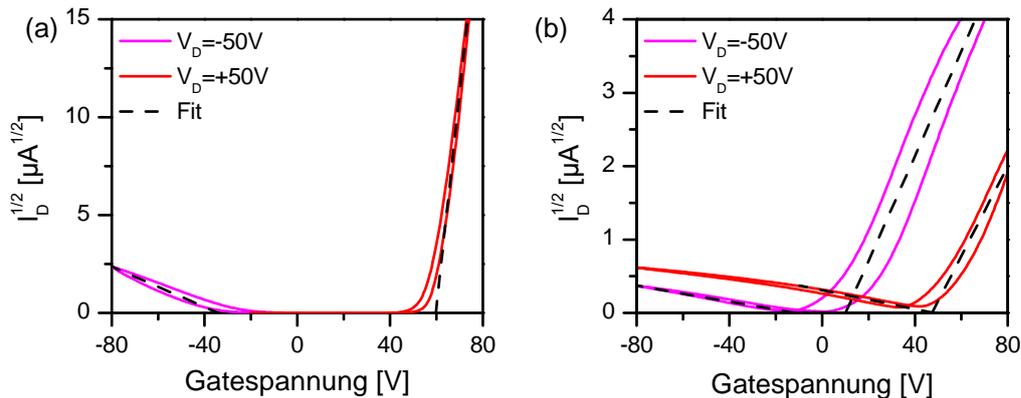
Im Folgenden wird auf die Ergebnisse der Messungen der ambipolaren Transistoren eingegangen. Es wurden Schichten mit Mischungsverhältnissen von 3:1, 1:1 und 1:3 zwischen  $C_{60}$  und  $CuPc$  hergestellt. Alle zeigen ambipolaren Ladungstransport und qualitativ identische Eigenschaften wie die in Abbildung 9.2 gezeigten Ausgangs- und Transferkennlinien des Transistors mit dem 1:1 Mischverhältnis. Es zeigt sich im Sättigungsbereich der Ausgangskennlinien (Abbildung 9.2 (a) und (b)) ein starker Anstieg des Stromes sowohl für den n-



**Abbildung 9.2:** Ausgangskennlinien eines ambipolaren Feldeffekttransistors bei dem das Mischungsverhältnis zwischen  $C_{60}$  und CuPc 1:1 beträgt. Dargestellt sind die Stromverläufe im n-Kanal (a) und im p-Kanal (b). Die entsprechenden Transferkennlinien des n-Kanals (c) und des p-Kanals (d) sind ebenfalls abgebildet. Die Substrate wurden vor dem Aufdampfen mit Sauerstoffplasma behandelt und die Substrattemperatur betrug während des Aufdampfens  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

als auch für den p-Kanal. Der Transistor zeigt also ambipolares Verhalten. Bei hohen Drainspannungen werden Elektronen in den löcherleitenden Kanal injiziert. Umgekehrtes gilt für Löcher. Dementsprechend zeigen die Transferkennlinien (Abbildung 9.2 (c) und (d)) keinen Aus-Bereich, da der ambipolare Anstieg in den Bereichen erfolgt, in welchen die unipolaren Transistoren ausgeschaltet sind. Die Größe der Drainströme unterscheidet sich sowohl im linearen als auch im gesättigten Bereich bei diesem Mischverhältnis erheblich voneinander. So sind für positive Gatespannungen die Ströme um ca. drei Größenordnungen höher als für negative Gatespannungen. Die Ausgangskennlinien zeigen wie bei den unipolaren Transistoren keinen linearen Anstieg in der Nähe des Ursprungs der  $I$ - $V$ -Diagramme. Dies ist ebenfalls auf nichtlineare Kontaktwiderstände zurückzuführen. Hier sind die Kontaktwiderstände in beiden Kanälen größer als in den reinen Schichten. Der Einfluss des Mischungsverhältnisses auf den Kontaktwiderstand wird in Abschnitt 9.4 näher erläutert.

Die Minima der Drainströme für positive Drainspannungen (siehe Abbildung 9.2 (c)) verschieben mit zunehmender Drainspannung zu höheren Gatespannungen. Der Grund für die Verschiebung ist, dass der Einsatz des ambipolaren Stroms von der Drainspannung abhängt



**Abbildung 9.3:** Wurzel der Drainströme gegen die Gatespannung für unipolare Transistoren mit  $\text{C}_{60}$  und  $\text{CuPc}$  (a) und für ein Mischverhältnis von 1:1 (b). Die Rohdaten entsprechen denen aus den Abbildungen 9.1 und 9.2. Die gestrichelten Linien sind lineare Fits, aus welchen die Beweglichkeiten bestimmt wurden.

(vgl. Gleichung 2.21). Für den Transport von Elektronen bei negativen Drainspannungen (siehe Abbildung 9.2 (d)) verschieben sich die Minima zu höheren negativen Gatespannungen. Wenn man die Kurven für positive Drainspannungen (Abbildung 9.2 (c)) von rechts kommend am Minimum verlängert, laufen diese für die drei gemessenen Drainspannungen auf einen Wert zu. Dieser liegt für zunehmende Gatespannungen bei einem Wert von ca. 25 V und für abnehmende Gatespannungen bei ca. 35 V. Dies sind die Schwellspannungen für den Elektronentransport. Für negative Drainspannungen (siehe Abbildung 9.2 (d)) von links kommend laufen die Kurven ebenfalls auf die Schwellspannungen für den Elektronentransport zu. Das liegt daran, dass der Elektronenstrom um zwei Größenordnungen über dem Löcherstrom liegt und damit diesen überlagert. Die Minima für eine Drainspannung von -10 V sind breiter als die anderen und etwas verrauscht. Hier liegt ein kleiner Bereich vor, in welchem, aufgrund der Schwellspannungen, beide Kanäle nicht leitend sind.

Abbildung 9.3 zeigt die Auftragung der Wurzel des Drainstromes gegenüber der Gatespannung für die reinen Schichten (a) und die Schicht mit dem Mischungsverhältnis von 1:1 (b). Die gestrichelten Linien sind lineare Fits der Mittelwerte der Messungen aus Hin- und Rückrichtung für die gesättigten Bereiche, d.h.  $V_D \geq V_G - V_T$ . Auf diese Weise kann man direkt aus den Steigungen der Geraden die Beweglichkeiten bestimmen. Eine Abnahme der Beweglichkeiten für Elektronen und Löcher in der Mischschicht ist im Vergleich zu den reinen Schichten zu erkennen. Auf diese Abnahme der Beweglichkeiten wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

Mit den Gleichungen 2.22 und 2.23 zur Beschreibung des ambipolaren Ladungstransports wurden die gemessenen Transferkennlinien im gesättigten und im ambipolaren Bereich gefittet. Die daraus gewonnenen Daten sind für die bei einer Substrattemperatur von  $100\text{ }^\circ\text{C}$  aufgedampften Proben in Tabelle 9.1 zusammengefasst. Die Werte der Beweglichkeiten aus dem gesättigten Bereich stimmen mit den Werten aus dem ambipolaren Bereich hervorragend überein. Auch die aus den beiden Bereichen ermittelten Schwellspannungen stimmen, mit Ausnahme der 1:1-Mischung, sehr gut überein.

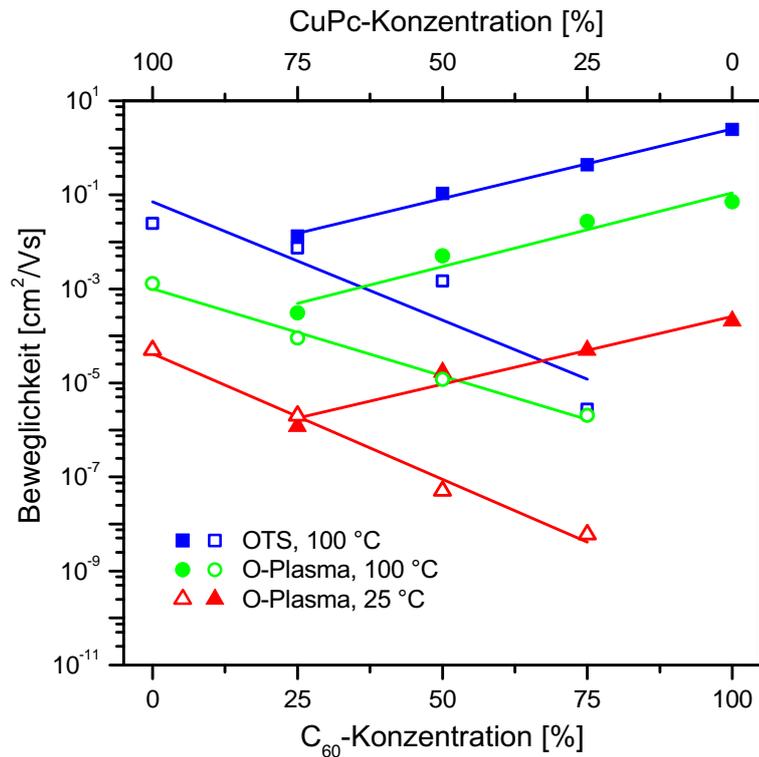
**Tabelle 9.1:** Beweglichkeiten und Schwellspannungen für reine Schichten und Mischschichten. Die Werte wurden von Proben, welche bei einer Substrattemperatur von 100 °C aufgedampft wurden, im gesättigten und im ambipolaren Bereich mit den Gleichungen 2.22 und 2.23 bestimmt.

	$\mu_e$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	$\mu_h$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	$V_{T,e}$ [V]	$V_{T,h}$ [V]
aus dem gesättigten Bereich				
C <sub>60</sub>	$3.2 \cdot 10^{-1}$	—	+60.4	—
3:1	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$	+44.8	-22.7
1:1	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$7.7 \cdot 10^{-6}$	+47.4	-11.9
1:3	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	+30.7	-17.0
CuPc	—	$1.67 \cdot 10^{-3}$	—	-31.5
aus dem ambipolaren Bereich				
3:1	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	+49.5	-24.0
1:1	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$8.6 \cdot 10^{-6}$	+64.5	-1.7
1:3	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	+35.1	-17.7

### 9.3 Ladungsträgerbeweglichkeit und Schwellspannung

In diesem Abschnitt wird auf die Änderung der Beweglichkeiten und der Schwellspannungen bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen eingegangen. Die Auswertung der Kennlinien erfolgte im gesättigten Bereich.

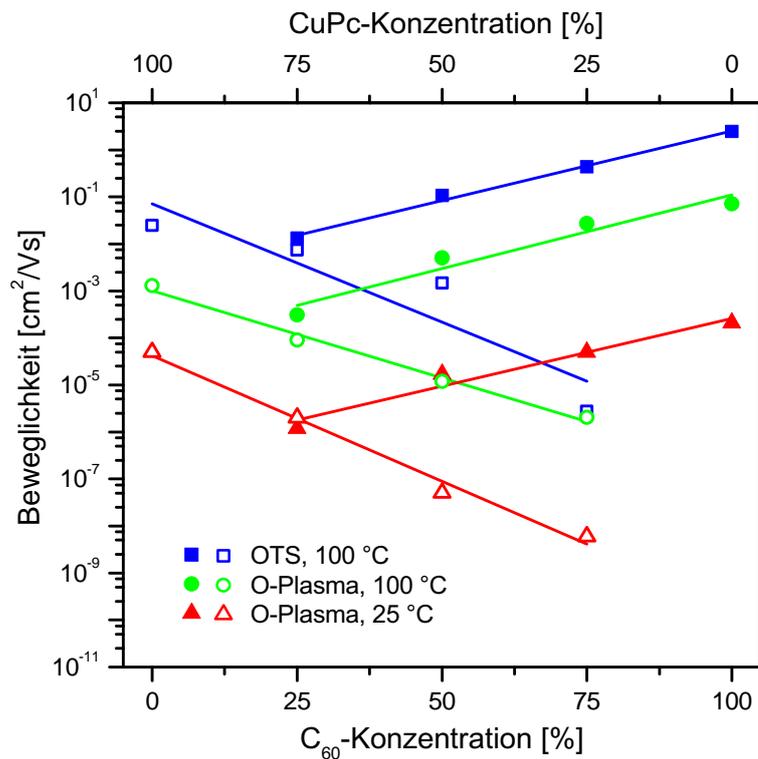
Das Verhalten der Beweglichkeit gegenüber dem Mischungsverhältnis ist in Abbildung 9.4 zu sehen. Sie zeigt die ermittelten Beweglichkeiten für Elektronen (geschlossene Symbole) und Löcher (offene Symbole) für unterschiedliche Herstellungsbedingungen. Es wurde bei Substrattemperaturen von 25 °C (rot) und 100 °C (grün) aufgedampft, wobei die Substrate vor dem Aufdampfen mit einem Sauerstoffplasma behandelt und anschließend für zwei Stunden bei 130 °C in einem Vakuumofen ausgeheizt wurden. Die blauen Kurven in Abbildung 9.4 sind den Proben zuzuordnen, welche mit einer selbstorganisierten Monolage Octadecyltrichlorosilan (OTS) benetzt wurden um die Oberfläche hydrophober zu machen (vgl. Kapitel 4). Vor dem Aufdampfen bei einer Substrattemperatur von 100 °C wurden diese Proben ebenfalls für zwei Stunden bei 130 °C in einem Vakuumofen ausgeheizt. Für alle Präparationsbedingungen nimmt die Beweglichkeit sowohl für Elektronen als auch für Löcher exponentiell mit der Verdünnung des entsprechenden Materials ab. Bei allen gezeigten Mischungsverhältnissen gibt es sowohl Elektronen- als auch Löchertransport. Das bedeutet, dass in allen Schichten für beide Ladungsträgersorten Perkolation vorliegt. Aufgrund der Mischung und der damit verbundenen Verdünnung wird der Hüpfabstand vergrößert; entweder in einer molekularen Mischung, wie sie eventuell an der Halbleiter/Isolator-Grenzfläche vorliegen könnte oder zwischen den Körnern einer Ladungsträgersorte, wie es die AFM-Aufnahmen gezeigt haben (vgl. Kapitel 6). Eine Abnahme der effektiven Kanalbreite, aufgrund der Verdünnung, würde nur zu einer linearen Abnahme führen. Weiterhin ist zu sehen, dass durch das Heizen der Proben während des Aufdampfprozesses die Beweglich-



**Abbildung 9.4:** Abhängigkeit der Beweglichkeit vom Mischungsverhältnis für unterschiedliche Substrattemperaturen während des Aufdampfens (25 °C und 100 °C) und unterschiedliche Substratbehandlungen (O-Plasma und OTS). Die Mobilitäten wurden im gesättigten Bereich der Transferkennlinien bestimmt. Offene Symbole stehen für die Löcher- und gefüllte für die Elektronenbeweglichkeiten. Die Linien sind lineare Fits.

keiten der reinen Schichten und der Mischschichten um bis zu drei Größenordnungen steigen. Eine weitere Steigerung der Beweglichkeiten konnte durch eine Reduzierung der Oberflächenenergie mittels OTS erzielt werden. Diese Erhöhung der Beweglichkeiten wurde bereits an unipolaren organischen Transistoren beobachtet [103]. Die Beweglichkeiten der reinen C<sub>60</sub>- bzw. CuPc-Schichten erreichten dabei Werte von 2.4 cm<sup>2</sup>/Vs bzw. 0.025 cm<sup>2</sup>/Vs. Aus Abbildung 9.4 kann man auch entnehmen, dass es möglich ist, über das Mischungsverhältnis ausgeglichene Elektronen- und Löcherbeweglichkeiten zu erzielen. Dieses ist für alle Präparationsbedingungen bei einem Mischungsverhältnis von C<sub>60</sub> zu CuPc von 1:3 gegeben. Ausgeglichene Ladungsträgerbeweglichkeiten sind z.B. zur Realisierung symmetrischer ambipolarer Inverter notwendig (siehe Kapitel 12). Dass die CuPc-reichen Schichten ein ausgeglichenes Verhältnis zeigen liegt an den niedrigeren Beweglichkeiten in den reinen CuPc Schichten verglichen mit denen der reinen C<sub>60</sub> Schichten.

Bemerkenswert ist hierbei, dass trotz der hohen Filmrauigkeiten, die in einigen Schichten sogar über der nominellen Schichtdicke liegen (siehe Kapitel 6), alle Schichten sowohl Elektronen- als auch Löchertransport zeigen. Die in den AFM-Aufnahmen gezeigten Morphologien müssen nicht unbedingt einen Aufschluss über die Transistor-Messungen geben, da bei diesen der leitfähige Kanal auf die ersten Molekül-Monolagen an der Halbleiter/Isolator-Grenzfläche beschränkt ist [21, 104, 105].



**Abbildung 9.5:** Abhängigkeit der Schwellspannungen vom Mischungsverhältnis für unterschiedliche Substrattemperaturen während des Aufdampfens (25 °C und 100 °C) und unterschiedliche Substratbehandlungen (O-Plasma und OTS). Die Schwellspannungen wurden im gesättigten Bereich der Transferkennlinien bestimmt. Offene Symbole stehen für die Schwellspannungen im p-Kanal und gefüllte für die Schwellspannungen im n-Kanal. Die Linien sind lineare Fits.

An dieser Stelle soll die oben beobachtete Änderung der Beweglichkeit mit dem Mischungsverhältnis mit anderen ambipolaren Mischsystemen verglichen werden. In der Literatur findet man zum einen in der Photovoltaik Polymer-Fulleren-Mischungen (z.B. MDMO-PPV:PCBM) [106, 107] und Molekül-Mischungen (meistens Phthalocyanin:C<sub>60</sub>) [46] und zum anderen lichtemittierende Transistoren aus Mischungen [108]. Bei den molekularen Mischsystemen wird eine starke (meistens exponentielle) Abnahme der Beweglichkeiten mit der Verdünnung durch die andere Materialsorte beobachtet. Eine Ausnahme hierzu bilden die Polymer-Fulleren-Mischungen. Bei diesen steigt die Beweglichkeit der Löcher bei der Zugabe von Fulleren-Derivaten. In diesem Fall werden die Polymerketten gestreckt, was das Hüpfen zwischen den einzelnen Polymerketten verbessert [107].

Die Schwellspannungen (siehe Abbildung 9.5) zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis für den Löcher-Kanal. Für den Elektronen-Kanal ist diese Abhängigkeit gering. Im Gegensatz dazu sind in diesem Kanal die Schwellspannungen von den Präparationsbedingungen abhängig, was besonders gut bei der Passivierung der Substratoberflächen durch die OTS-Behandlung zu sehen ist. Die mit Sauerstoffplasma behandelten Oberflächen sind mit OH-Gruppen belegt, welche als Elektronenfallen agieren [109]. Bei der

Oberflächenbehandlung mittels OTS sind die OH-Gruppen nicht mehr vorhanden. Deshalb sind für alle Mischungsverhältnisse und die reinen C<sub>60</sub>-Schichten die Schwellspannungen im Elektronen-Kanal für diese Präparationsmethode um ca. 20 V kleiner als die bei den mit Sauerstoffplasma behandelten Proben. Die Änderung der Schwellspannungen mit dem Mischungsverhältnis für den Löchertransport ist auf die C<sub>60</sub>/CuPc-Grenzfläche in den Mischschichten zurückzuführen. Photoelektronenspektroskopie-Messungen haben gezeigt, dass es eine Bandverbiegung und eine Ansammlung von Löchern auf der CuPc-Seite der C<sub>60</sub>/CuPc-Grenzfläche in den Mischungen gibt [79]. Im Gegensatz dazu konnte auf der C<sub>60</sub>-Seite der Grenzfläche keine Bandverbiegung bestimmt werden. Dieses, auf den ersten Blick widersprüchliche Verhalten kann durch Berechnungen der Ladungsverteilung in einem Verbundsystem bestehend aus einem C<sub>60</sub> und einem CuPc Molekül geklärt werden [84]. Die Berechnungen zeigen, dass es keinen Ladungstransfer vom CuPc- zum C<sub>60</sub>-Molekül im Grundzustand gibt. Durch die Anwesenheit des C<sub>60</sub>-Moleküls kommt es aber zu einer Umordnung der Ladungen innerhalb des CuPc-Moleküls, welche die gemessene Bandverbiegung erklärt. Diese Ladungsumordnung ist unabhängig von den Präparationsbedingungen. Deshalb zeigen alle Kurven, unabhängig von den Präparationsbedingungen, denselben Verlauf. Somit ist es plausibel, dass die Verschiebung der Schwellspannungen bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 die höchsten Werte annimmt, da hier die C<sub>60</sub>/CuPc-Grenzfläche am größten ist. Da sich die C<sub>60</sub>/CuPc-Grenzfläche mit der Abnahme des Anteils einer der beiden Molekülsorten verkleinert, nimmt auch die Verschiebung der Schwellspannung ab.

Die Änderung der Schwellspannung kann mehrere Ursachen haben, wie Unterschiede in der Austrittsarbeit zwischen Elektroden-Metall und Halbleiter, Dotierung des Halbleiters oder Grenzflächenladungen. Unter der Annahme, dass nur Grenzflächenladungen  $N_{GF}$  zur Verschiebung der Schwellspannung beitragen und alle anderen Eigenschaften sich nicht mit dem Mischungsverhältnis ändern, kann die Schwellspannungsverschiebung mit folgender Formel bestimmt werden [23]:

$$\Delta V_T = \frac{e \cdot N_{GF}}{C_{Ox}} \quad (9.1)$$

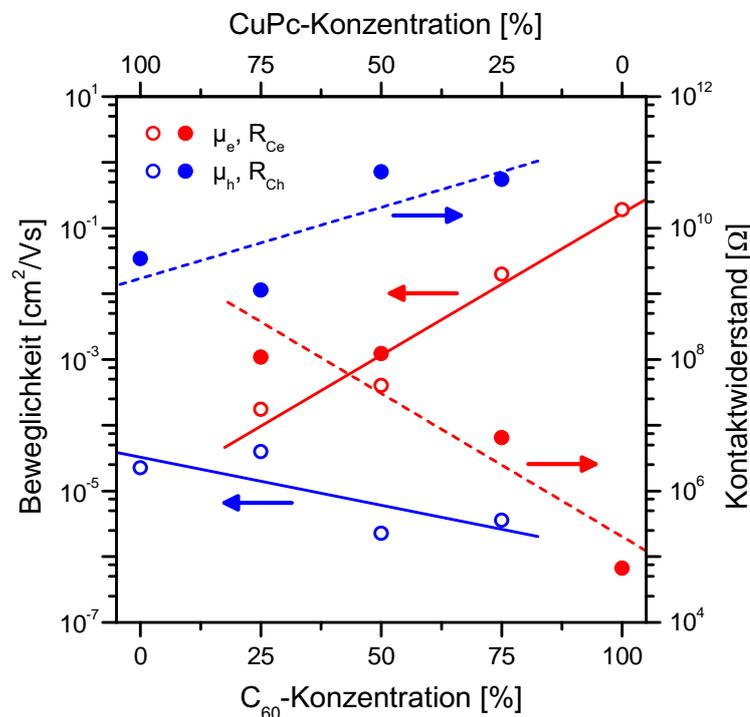
Für die unterschiedlichen Präparationsbedingungen hat die mittlere Änderung der Schwellspannung für Löcher zwischen reinem CuPc und einer C<sub>60</sub>-CuPc-Schicht mit einem Mischungsverhältnis von 1:1 einen Wert von 22.6 V. Für ein 230 nm dickes Gateoxid erhält man dann eine Grenzflächenladung von 0.021 Ladungen pro Quadratnanometer. Dies entspricht einem Transfer von 0.018 Ladungen pro Molekül. Diese Rechnung basiert auf der Annahme einer homogenen Materialverteilung an der Halbleiter/Isolator-Grenzfläche und einer CuPc-Anordnung, wie sie in der  $\alpha$ -Phase vorliegt. In dieser Phase befinden sich ca. 2.3 CuPc-Moleküle auf einem Quadratnanometer. Der berechnete Wert für einen idealen Komplex bestehend aus einem C<sub>60</sub>- und einem CuPc-Molekül liegt bei 0.06 Ladungen pro Molekül und ist damit mehr als dreimal so groß wie der hier bestimmte Wert [84]. Aufgrund der körnerartigen Filmstruktur und der unbekanntenen Molekülanordnung kann dieser Wert nur als grobe Abschätzung gesehen werden. Zur genaueren Berechnung müsste die molekulare Anordnung der Moleküle an der Grenzfläche des SiO<sub>2</sub>-Gatedielektrikums bekannt sein.

## 9.4 Kontaktwiderstände und Injektion

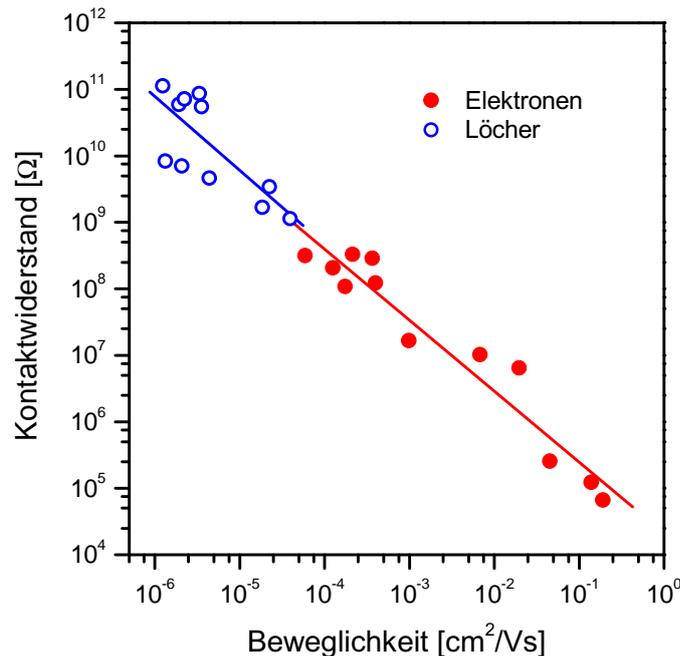
### 9.4.1 Methode nach Horowitz *et al.*

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, ob Kontaktwiderstände einen Einfluß auf die Ladungsträgerbeweglichkeit haben. Dafür werden die Kontaktwiderstände der Proben ermittelt, welche bei 100 °C auf O-Plasma behandeltem SiO<sub>2</sub> abgeschieden wurden. Hierfür wurden im Gegensatz zu den vorangegangenen Abschnitten die Transferkurven im linearen Bereich, d.h.  $|V_D| \leq |V_G - V_T|$ , für  $V_D = \pm 10$  V nach der Methode von Horowitz *et al.* [54] (vgl. Kapitel 5.1) ausgewertet. Als Schwellspannungen  $V_T$  wurden hier die Mittelwerte der Spannungen genommen, bei denen, in einer logarithmischen Auftragung der Transferkennlinien, die Drainströme ein- bzw. wieder aussetzen.

Bei dieser Methode wird die Abhängigkeit von  $\mu$  und  $R_C$  von  $V_G - V_T$  bei den Ableitungen vernachlässigt. Daher wurde in Abbildung 9.6 für die Auswertung immer die gleiche effektive Gatespannung  $V_{eff} = |V_G - V_T| = 33$  V verwendet. Man erhält, wie zuvor in Abschnitt 9.3, als die Auswertung im gesättigten Bereich erfolgte, eine Abnahme der Beweglichkeiten mit der Abnahme der Konzentration des jeweiligen Transportmaterials. Hingegen steigt der Kontaktwiderstand mit abnehmendem Anteil des entsprechenden Materials. Dieses Verhal-



**Abbildung 9.6:** Beweglichkeiten (durchgezogene Linien) und Kontaktwiderstände (gestrichelte Linien) für Elektronen (rot) und Löcher (blau). Die Werte wurden im linearen Bereich ( $V_D = \pm 10$  V) für eine effektive Gatespannung von  $V_{eff} = |V_G - V_T| = 33$  V bestimmt. Die Linien sind lineare Fits.



**Abbildung 9.7:** Auftragung der Kontaktwiderstände gegenüber der Beweglichkeit für Elektronen (rot) und Löcher (blau) für unterschiedliche effektive Gatespannungen  $V_{eff} = |V_G - V_T| > |V_D|$  und unterschiedliche Mischungsverhältnisse. Die Linien sind lineare Fits.

ten steht im Widerspruch zu den Injektionsbarrieren (siehe Kapitel 8.1 Abbildung 8.8), welche mit abnehmendem Anteil des entsprechenden Materials kleiner werden. Die Zunahme des Kontaktwiderstandes mit der Verringerung des Anteils des zum Transport beitragenden Materials kann also nicht mit einer Veränderung der Injektionsbarrieren erklärt werden. Es muss also noch ein weiterer Mechanismus bei der Ladungsträgerinjektion vorliegen.

Eine Möglichkeit wäre ein rein geometrischer Effekt. Da die effektive Kontaktfläche abnimmt, wenn weniger Moleküle einer Sorte in der Mischung vorhanden sind. Dies würde allerdings nur zu einer linearen Änderung der Beweglichkeit führen. Die beobachtete Änderung der Beweglichkeit über mehrere Größenordnungen kann damit nicht erklärt werden. Der Kontaktwiderstand würde derselbe bleiben, da sich eine Änderung der Kanalbreite  $W$  in Gleichung 5.5 durch die Änderung der Beweglichkeit mit der Kanalbreite ausgleicht.

Eine andere Möglichkeit ist, dass der Injektionsvorgang, wie schon die Beweglichkeiten zuvor, durch die intermolekularen Hüpfabstände beeinflusst wird. Um herauszufinden ob dies zutrifft, wurden die Kontaktwiderstände gegen die Beweglichkeiten für verschiedene Mischungsverhältnisse und für verschiedene Ladungsträgerdichten, was unterschiedlichen effektiven Gatespannungen  $V_{eff} = |V_G - V_T| > |V_D|$  entspricht, aufgetragen (siehe Abbildung 9.7). Bei dieser doppelt logarithmischen Auftragung nimmt der Kontaktwiderstand mit zunehmender Beweglichkeit linear ab. Konstruiert man Ausgleichsgeraden für den Elektronen- und den Löcherbereich, so erhält man sowohl für den Bereich der Elektroneninjektion (rot) und den der Löcherinjektion (blau) eine Gerade mit der Steigung -1. Es liegt also eine umgekehrt proportionale Beziehung zwischen dem Kontaktwiderstand und der Be-

weglichkeit der Ladungsträger vor:

$$R_C \propto \mu^{-1}. \quad (9.2)$$

Die niedrige Ladungsträgerbeweglichkeit ist also die Ursache für den Kontaktwiderstand. Dieses Verhalten wird als diffusionslimitierte Injektion [23] bezeichnet. Die Dichte des injizierten Stroms wird bei dieser durch nachfolgende Gleichung beschrieben [110]:

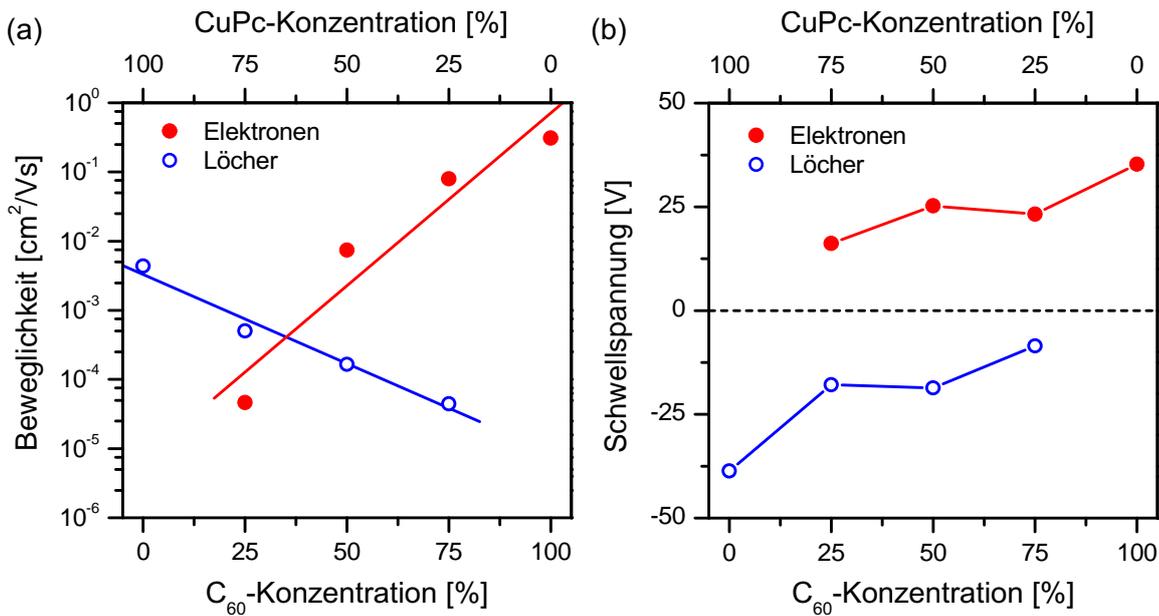
$$j_{inj} \propto \mu \cdot \exp \left[ -\frac{\Phi_B}{k_B T} \right] \quad (9.3)$$

Dabei ist  $\Phi_B$  die Schottky-Barriere zwischen dem Metall und dem Halbleiter. Die Injektionsrate an einer diffusionslimitierenden Elektrode ist also proportional zur Ladungsträgerbeweglichkeit des organischen Halbleiters. Der Kontaktwiderstand wird durch die Ladungsträgerbeweglichkeit bestimmt. Bildlich ausgedrückt bedeutet dies, dass nicht mehr Ladungsträger injiziert als abtransportiert werden können. Dieses Verhalten wurde auch schon in organischen Photoleitern [111] und organischen unipolaren Feldeffekttransistoren [112] beobachtet. Bei ersterem wurde die Ladungsträgerbeweglichkeit geändert, indem das Mischungsverhältnis von halbleitenden Molekülen zu isolierenden Polymeren variiert wurde. Bei letzterem wurde die Ladungsträgerbeweglichkeit über die Temperatur und die Ladungsträgerdichte verändert.

## 9.4.2 Transferlängenmethode

In diesem Abschnitt werden die Beweglichkeiten und die Kontaktwiderstände der organischen Schichten durch die Auswertung der Transistorkennlinien mittels der Transferlängenmethode (vgl. Abschnitt 5.1) bestimmt. Die organischen Materialien wurden bei einer Substrattemperatur von 25 °C auf mit O-Plasma behandeltes SiO<sub>2</sub> aufgedampft.

Da hier die „neuen“ Materialien verwendet wurden (CuPc wurde durch Gradientensublimation gereinigt, C<sub>60</sub> wurde von einem anderen Hersteller bezogen (vgl. Abschnitt 4)), wurden zur Vergleichbarkeit, die Transistoren zunächst genauso ausgewertet wie in den vorigen Abschnitten. Das heißt, dass die Bestimmung der Beweglichkeiten und Schwellspannungen im gesättigten Bereich erfolgte. Hierfür wurden Transferkennlinien bei Drainspannungen von ±50 V aufgenommen. In Abbildung 9.8 sind die Beweglichkeiten (a) bzw. die Schwellspannungen (b) gegenüber dem Mischungsverhältnis aufgetragen. Für die Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher erhält man wie zuvor eine exponentielle Abnahme mit zunehmender Verdünnung in den Mischschichten. Allerdings liegen hier die Beweglichkeiten der Elektronen um bis zu drei Größenordnungen (für reines C<sub>60</sub>) über den Werten der „alten“ Materialien (vgl. Abbildung 9.4). Die Beweglichkeiten der Löcher liegen ebenfalls um bis zu drei Größenordnungen über denen der „alten“ Materialien. Die Schwellspannungen der Löcher liegen bei den 1:1- und 1:3-Mischschichten unter den Werten der „alten“ Materialien (vgl. Abbildung 9.5). Dies dürfte daran liegen, dass das „neue“ C<sub>60</sub> dazu neigt Inseln zu bilden, die dann zu einem Netzwerk zusammenwachsen. Damit haben die CuPc-Ausscheidungen weniger Fläche an denen sie mit dem C<sub>60</sub> in Kontakt kommen können und somit fällt die

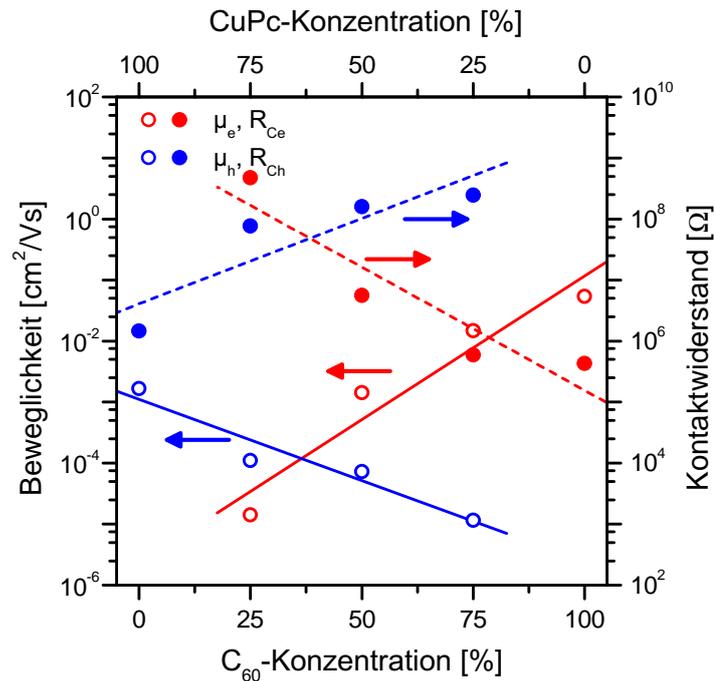


**Abbildung 9.8:** Beweglichkeiten (a) und Schwellspannungen (b) gegenüber dem Mischungsverhältnis. Die Proben wurden bei Raumtemperatur auf mit Sauerstoffplasma behandeltes  $\text{SiO}_2$  aufgedampft. Die Werte wurden im gesättigten Bereich der Transferkennlinien bestimmt.

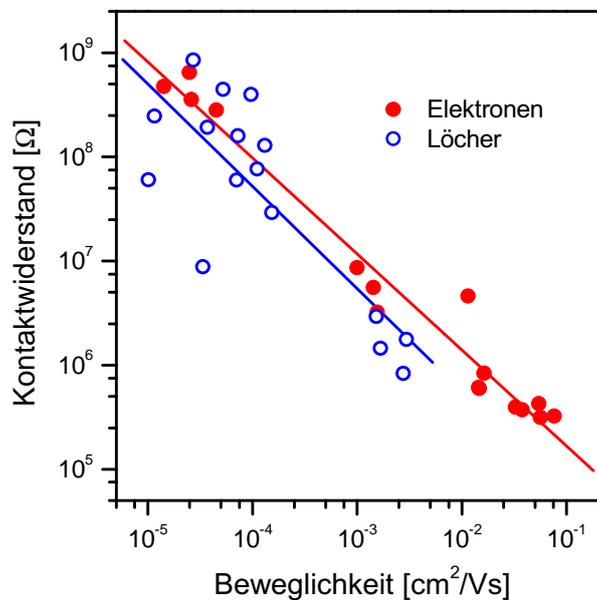
Verschiebung der Schwellspannung geringer aus. Bei einem Mischungsverhältnis von  $\text{C}_{60}$  zu CuPc von 3:1 nimmt die Schwellspannung nicht wieder ab, sondern leicht zu, da die CuPc-Ausscheidungen von genügend  $\text{C}_{60}$  umgeben sind. Die Schwellspannungen für Elektronen sind kleiner als die der „alten“ Materialien. Dafür ist ebenfalls die Morphologie des „neuen“  $\text{C}_{60}$  verantwortlich. Durch die Vernetzung gibt es weniger Korngrenzen. Da Fallenzustände vor allem an Korngrenzen anzutreffen sind, sind die Schwellspannungen für Elektronen kleiner als in den „alten“ Materialien. Dass der Wert für das reine  $\text{C}_{60}$  etwas über denen der Mischschichten liegt, könnte daran liegen, dass die Werte hier aus einer einzigen Messkurve stammen, während die Werte in Abbildung 9.5 Mittelwerte aus mehreren Messungen sind. Die Schwellspannungen der einzelnen Messungen zeigten Abweichungen von mehreren Volt.

Die Beweglichkeiten und Kontaktwiderstände wurden ebenso wie für die „alten“ Materialien auch nach der Methode von Horowitz *et al.* ausgewertet. In Abbildung 9.9 sind die so ermittelten Ergebnisse gegenüber den Materialkonzentrationen für eine effektive Gatespannung von  $V_{eff} = \pm 30$  V aufgetragen. Die Verläufe der Ausgleichsgeraden stimmen mit denen aus Abbildung 9.6 überein. Für eine Abnahme des  $\text{C}_{60}$ -Anteils in der Schicht nimmt die Elektronenbeweglichkeit exponentiell ab und der Kontaktwiderstand für Elektronen exponentiell zu. Für den CuPc-Anteil in der Schicht und der damit verbundenen Löcherbeweglichkeit und dem Kontaktwiderstand für Löcher verhält es sich genauso. Der Unterschied zu den „alten“ Materialien besteht bei dieser Auswertemethodik wiederum darin, dass die Beweglichkeiten der Elektronen bei den „neuen“ Materialien für jedes Mischungsverhältnis um ca. 2-3 Größenordnungen höher ist.

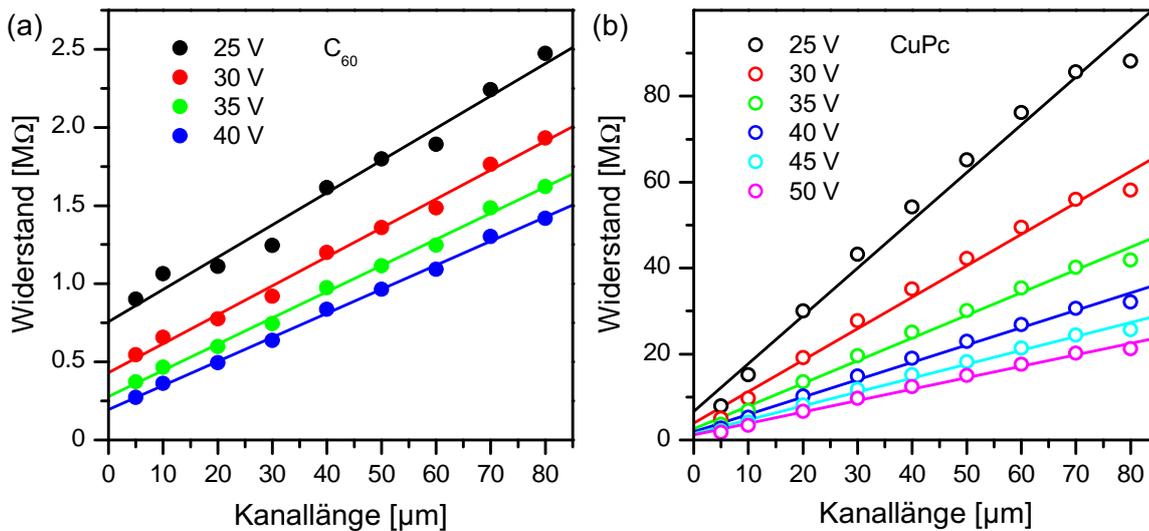
Wie für die „alten“ Materialien wurden für unterschiedliche effektive Gatespannungen die



**Abbildung 9.9:** Beweglichkeiten (durchgezogene Linien) und Kontaktwiderstände (gestrichelte Linien) für Elektronen (rot) und Löcher (blau). Die Werte wurden im linearen Bereich ( $V_D = \pm 10$  V) für eine effektive Gatespannung von  $V_{eff} = |V_G - V_T| = 30$  V bestimmt. Die Datenpunkte wurden nach der Methode von Horowitz *et al.* berechnet. Die Linien sind lineare Fits.



**Abbildung 9.10:** Auftragung der Kontaktwiderstände gegenüber der Beweglichkeit für Elektronen (rot) und Löcher (blau) für unterschiedliche effektive Gatespannungen  $V_{eff} = |V_G - V_T| > |V_D|$  und unterschiedliche Mischungsverhältnisse. Die Datenpunkte wurden nach der Methode von Horowitz *et al.* berechnet. Die Linien sind lineare Fits.

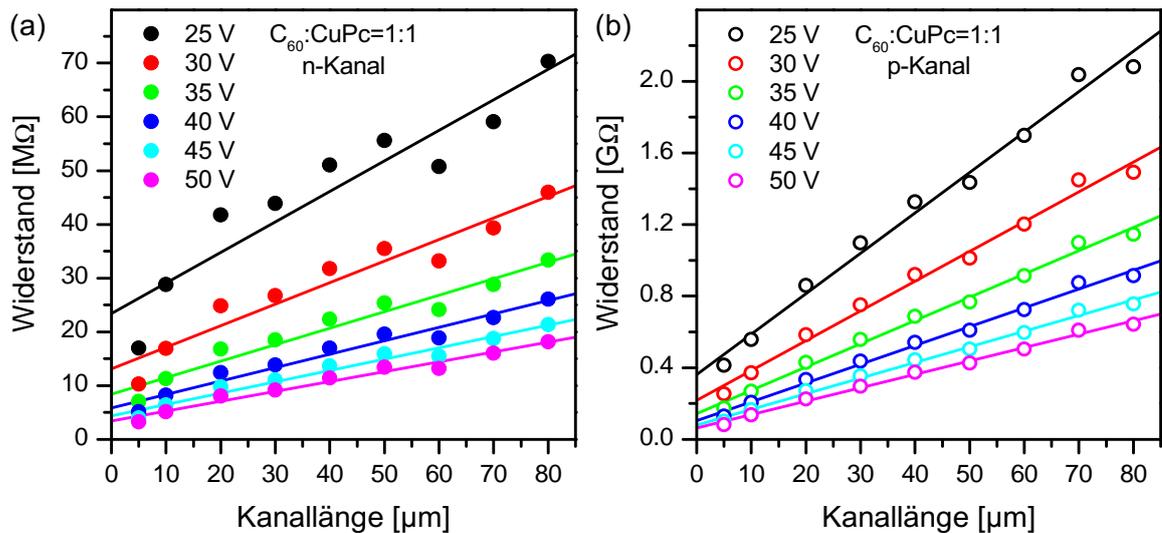


**Abbildung 9.11:** Auftragung der Widerstände für  $\text{C}_{60}$  (a) und CuPc (b) über den Kanallängen für unterschiedliche effektive Gatespannungen. Die Geraden sind lineare Fits zu den Widerstandswerten in den entsprechenden Farben.

Kontaktwiderstände gegen die Beweglichkeit aufgetragen (Abbildung 9.10). Man erhält bei einer doppelt logarithmischen Auftragung wie im vorigen Abschnitt eine lineare Abnahme des Kontaktwiderstandes bei steigender Beweglichkeit. Berechnet man wiederum separat für Elektronen und Löcher Ausgleichsgeraden, so liegen diese im Gegensatz zum obigen Fall nicht auf einer Linie. Man erhält zwei auseinander liegende Geraden mit unterschiedlichen Steigungen von  $-0.98$  für Löcher und  $-0.92$  für Elektronen. Die Verschiebung der Geraden bedeutet, dass die Elektronenbeweglichkeit bei gleichen Kontaktwiderständen größer als die Löcherbeweglichkeit ist. Die kleinere Geradensteigung für Elektronen deutet darauf hin, dass für die hohen Beweglichkeiten im  $\text{C}_{60}$  das Modell der diffusionslimitierten Injektion nur noch eingeschränkt gültig ist.

Die Messungen der Transferkennlinien zur Auswertung mittels der Transferlängenmethode erfolgten bei Drainspannungen von  $\pm 10$  V. Zur Berechnung der Widerstände wurden effektive Gatespannungen  $\geq 25$  V benutzt, also der lineare Bereich des Stromverlaufs der Transistoren ausgewertet.

Abbildung 9.11 zeigt die berechneten Gesamtwiderstände für reines  $\text{C}_{60}$  (a) und reines CuPc (b) für unterschiedliche effektive Gatespannungen gegenüber den Kanallängen. Man erkennt, dass sowohl für  $\text{C}_{60}$  als auch für CuPc die Kontaktwiderstände (gegeben durch die Y-Achsenabschnitte, vgl. Kapitel 5.1) mit zunehmender effektiver Gatespannung abnehmen. Die Kontaktwiderstände für Elektronen im  $\text{C}_{60}$  sind für jede Gatespannung um ca. eine Größenordnung kleiner als für Löcher im CuPc. Nach Gleichung 5.7 ist die Steigung der Ausgleichsgeraden indirekt proportional zur Beweglichkeit und zur effektiven Gatespannung. Die Steigungen der Geraden für die Kanalwiderstände im  $\text{C}_{60}$ -Transistor erscheinen gleich groß. Bei einer Verringerung der effektiven Gatespannung von 25 V auf 40 V nimmt die Steigung und damit der Kanalwiderstand pro Länge um 25 % ab. Hingegen ändern sich die Geradensteigungen für die CuPc-Widerstände im selben Gatespannungsintervall um 64 %. Das bedeutet, dass der Einfluss der Gatespannung auf den Kanalwiderstand beim CuPc



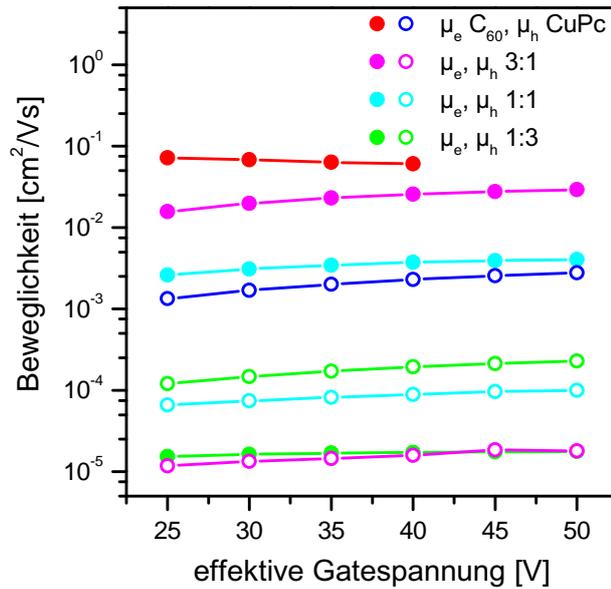
**Abbildung 9.12:** Auftragung der Widerstände für den Elektronen- (a) und Löcherkanal (b) über den Kanallängen für eine  $C_{60}$ -CuPc-Schicht mit einem Mischungsverhältnis von 1:1 für unterschiedliche effektive Gatespannungen. Die Geraden sind lineare Fits zu den Widerstandswerten in den entsprechenden Farben.

größer als beim  $C_{60}$  ist.

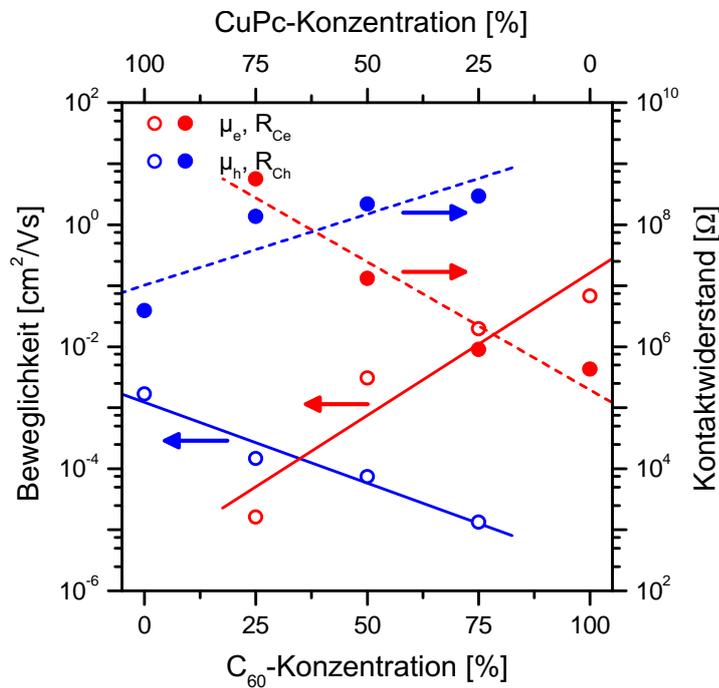
Auch die Kontaktwiderstände in den Mischschichten wurden untersucht. Da die Graphen sehr ähnliche Verläufe zeigen, sind hier stellvertretend für alle Mischschichten, nur die Gesamtwiderstände der 1:1-Mischung in Abhängigkeit von den Kanallängen in Abbildung 9.12 dargestellt. Man sieht, wie bei den reinen Schichten, eine Abnahme des Kontaktwiderstandes mit steigender effektiver Gatespannung sowohl für Elektronen (a) als auch für Löcher (b). Die Kontaktwiderstände sind im Elektronenkanal für alle Gatespannungen ca. 16 mal kleiner als im Löcherkanal. Die Kanalwiderstände für Elektronen sind für alle Gatespannungen ca. 40 mal kleiner als für Löcher. Der Kanalwiderstand verringert sich für eine Zunahme der effektiven Gatespannung von 25 V auf 50 V sowohl für den Elektronen als auch für den Löcherkanal um ca.  $2/3$  seines Wertes.

In der 1:3-Mischung sind erwartungsgemäß die Kontaktwiderstände und Kanalwiderstände für Elektronen größer und für Löcher kleiner als in der 1:1-Mischung. In der 3:1-Mischung ist es umgekehrt.

Die Beweglichkeit nimmt mit der Ladungsträgerdichte [113, 114] und damit mit der Gatespannung zu. In Abbildung 9.13 sind die Beweglichkeiten für Elektronen und Löcher in Abhängigkeit von der effektiven Gatespannung zu sehen. Mit Ausnahme der reinen  $C_{60}$ -Schicht nehmen die Beweglichkeiten bei steigender effektiver Gatespannung zu. Diese Abnahme der Beweglichkeit mit der effektiven Gatespannung hängt mit der Kanallänge zusammen, da nämlich für jede einzelne Kanallänge die Beweglichkeit mit der effektiven Gatespannung ansteigt. Das  $C_{60}$  neigt zu Inselwachstum und durch Koaleszenz entstehen leitfähige Pfade, die sich teilweise auch wieder auflösen (siehe Kapitel 7). Durch dieses Aufwuchsverhalten nimmt die Anzahl an durchgehenden Verbindungen zwischen den beiden Elektroden mit der Kanallänge ab und der Widerstand steigt mit zunehmender Kanallänge



**Abbildung 9.13:** Auftragung der Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern für unterschiedliche effektive Gatespannungen  $V_{eff} = |V_G - V_T| > |V_D|$  und unterschiedliche Mischungsverhältnisse. Die Datenpunkte wurden nach der Transferlängenmethode berechnet. Die Linien sind lineare Fits.



**Abbildung 9.14:** Beweglichkeiten (durchgezogene Linien) und Kontaktwiderstände (gestrichelte Linien) für Elektronen (rot) und Löcher (blau). Die Werte wurden im linearen Bereich ( $V_D = \pm 10$  V) für eine effektive Gatespannung von  $V_{eff} = |V_G - V_T| = 30$  V bestimmt. Die Datenpunkte wurden nach der Transferlängenmethode berechnet. Die Linien sind lineare Fits.

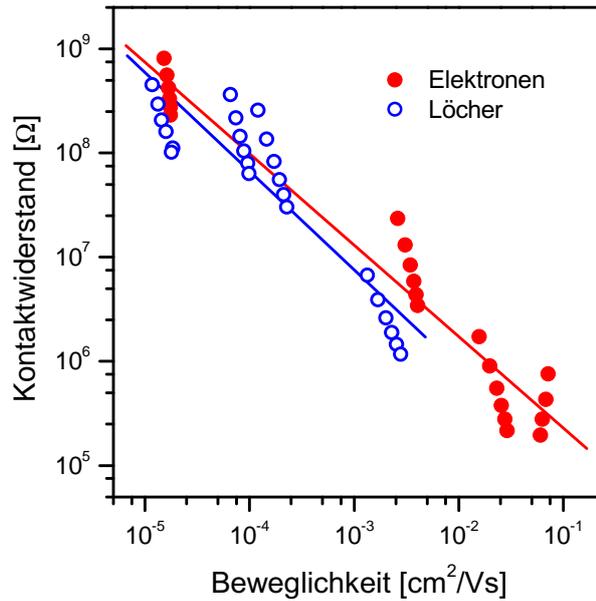
**Tabelle 9.2:** Zusammenstellung der Ergebnisse der unterschiedlichen Auswertemethoden für die Beweglichkeiten und Kontaktwiderstände von Elektronen und Löchern in den reinen Schichten sowie den Mischschichten aus C<sub>60</sub> und CuPc. Die erste Spalte enthält die bei  $\pm 50$  V Drainspannung im gesättigten Bereich bestimmten Beweglichkeiten. In den folgenden Spalten stehen die Werte der im linearen Bereich ( $V_D = \pm 10$  V,  $V_{eff} = \pm 30$  V) nach der Methode von Horowitz *et al.* und nach der Transferlängenmethode berechneten Beweglichkeiten und Kontaktwiderstände.

	$\mu$ -gesättigt [cm <sup>2</sup> /Vs]	$\mu$ -Hor [cm <sup>2</sup> /Vs]	$\mu$ -TLM [cm <sup>2</sup> /Vs]	R <sub>C</sub> -Hor [ $\Omega$ ]	R <sub>C</sub> -TLM [ $\Omega$ ]
Elektronen					
C <sub>60</sub>	$3.09 \cdot 10^{-1}$	$5.43 \cdot 10^{-2}$	$6.81 \cdot 10^{-2}$	$4.27 \cdot 10^5$	$4.31 \cdot 10^5$
3:1	$7.98 \cdot 10^{-2}$	$1.47 \cdot 10^{-2}$	$1.98 \cdot 10^{-2}$	$5.95 \cdot 10^5$	$9.01 \cdot 10^5$
1:1	$7.39 \cdot 10^{-3}$	$1.43 \cdot 10^{-3}$	$3.08 \cdot 10^{-3}$	$5.57 \cdot 10^6$	$1.31 \cdot 10^7$
1:3	$4.64 \cdot 10^{-5}$	$1.42 \cdot 10^{-5}$	$1.62 \cdot 10^{-5}$	$4.74 \cdot 10^8$	$5.58 \cdot 10^8$
Löcher					
3:1	$4.43 \cdot 10^{-5}$	$1.16 \cdot 10^{-5}$	$1.33 \cdot 10^{-5}$	$2.45 \cdot 10^8$	$2.94 \cdot 10^8$
1:1	$1.65 \cdot 10^{-4}$	$7.25 \cdot 10^{-5}$	$7.42 \cdot 10^{-5}$	$1.59 \cdot 10^8$	$2.18 \cdot 10^8$
1:3	$5.02 \cdot 10^{-4}$	$1.10 \cdot 10^{-4}$	$1.46 \cdot 10^{-4}$	$7.67 \cdot 10^7$	$1.35 \cdot 10^8$
CuPc	$4.34 \cdot 10^{-3}$	$1.67 \cdot 10^{-3}$	$1.69 \cdot 10^{-3}$	$1.45 \cdot 10^6$	$3.91 \cdot 10^6$

überproportional stark an. Somit erhält man mit der Kanallänge abnehmende Beweglichkeiten.

Die Kontaktwiderstände und die aus den Kanalwiderständen berechneten Beweglichkeiten sind für Elektronen und Löcher in Abhängigkeit von der Materialkonzentration für eine effektive Gatespannung von 30 V in Abbildung 9.14 zu sehen. Die eingezeichneten Geraden sind lineare Fits. Die Beweglichkeiten für Elektronen und Löcher nehmen mit zunehmender Verdünnung des leitenden Materials exponentiell ab, während die Kontaktwiderstände exponentiell zunehmen. Man erhält also qualitativ dasselbe Ergebnis wie für die Auswertung nach der Methode von Horowitz *et al.*.

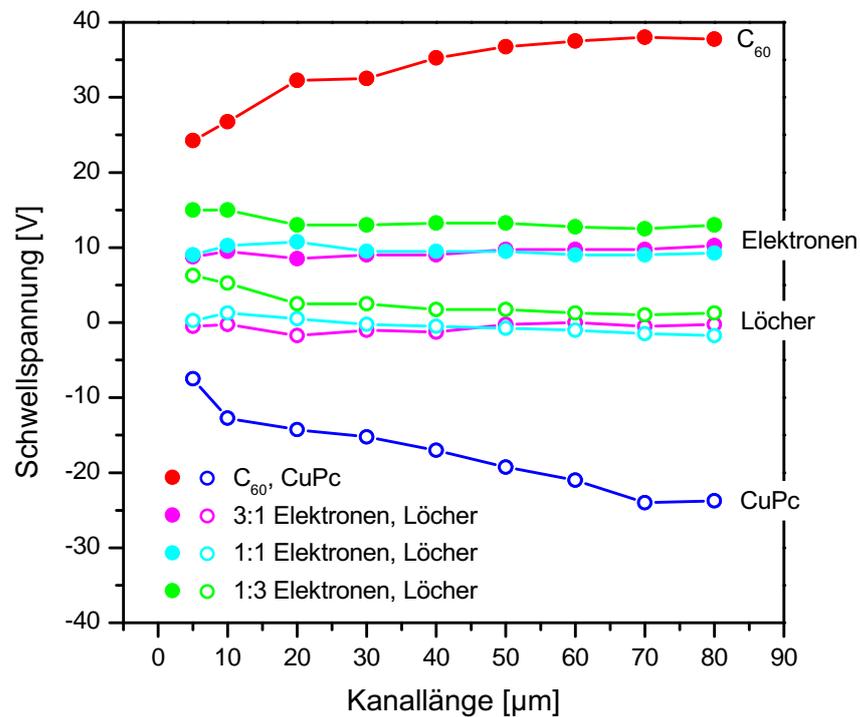
Auch quantitativ liegen die berechneten Werte der beiden Auswertungsmethoden nahe beieinander. In Tabelle 9.2 sind die Ergebnisse der Auswertungen aus dem gesättigten Bereich nach Gleichung 5.1 und dem linearen Bereich nach den beiden obigen Methoden gegenübergestellt. Zur Berechnung der Beweglichkeiten und Kontaktwiderstände im linearen Bereich wurden jeweils die Drainströme bei effektiven Gatespannungen von  $\pm 30$  V verwendet. Vergleicht man die Beweglichkeiten aus den drei Methoden, so liegen die aus dem gesättigten Bereich bestimmten Werte immer deutlich über denen aus dem linearen Bereich, wobei die mit der Horowitz-Methode bestimmten Beweglichkeiten immer etwas kleiner sind als die mit der TLM bestimmten Werte. Die Kontaktwiderstände haben ebenfalls für beide Auswertungsmethoden annähernd dieselben Werte. Wiederum liegen alle mit der TLM bestimmten Widerstände über den Werten aus der Horowitz-Methode. Mit der TLM können



**Abbildung 9.15:** Auftragung der Kontaktwiderstände gegenüber der Beweglichkeit für Elektronen (rot) und Löcher (blau) für unterschiedliche effektive Gatespannungen  $V_{eff} = |V_G - V_T| > |V_D|$  und unterschiedliche Mischungsverhältnisse. Die Datenpunkte wurden nach der Transferlängenmethode berechnet. Die Linien sind lineare Fits.

die Kontaktwiderstände direkt experimentell bestimmt werden und sind zudem Mittelwerte aus mehreren Messungen, wodurch etwaige Schwankungen ausgeglichen werden. Die mit der Horowitz-Methode berechneten Beweglichkeiten und Kontaktwiderstände werden in der Regel also unterschätzt. Grund hierfür ist die Annahme einer konstanten bzw. sich nur schwach mit der Gatespannung veränderlichen Beweglichkeit bei der Herleitung der Gleichung 5.4. Da die Beweglichkeit aber von der Gatespannung abhängt (vgl. Abbildung 9.13), ist die gemessene Steilheit  $g_m = \partial I_D / \partial V_G$  in der Regel größer als die für die Herleitung von Gleichung 5.4 angenommene Steigung. Dadurch, dass die Steilheit im Nenner steht, fällt die durch die Horowitz-Methode bestimmte Beweglichkeit zu klein aus. Da diese Beweglichkeit in die Gleichung zur Berechnung des Kontaktwiderstandes (Gleichung 5.5) eingesetzt wird, wird für diesen ebenso ein zu kleiner Wert bestimmt.

Wie zuvor soll auch hier untersucht werden, ob die Ladungsträgerinjektion von den Beweglichkeiten abhängt. Um dies festzustellen, wurden wiederum in einem doppelt logarithmischen Diagramm die Kontaktwiderstände gegen die Beweglichkeiten aufgetragen (siehe Abbildung 9.15). Die Linien sind Regressionsgeraden zu den jeweiligen Datenpunkten. Man sieht, wie zuvor bei den Daten aus der Horowitz-Auswertung, dass die Kontaktwiderstände linear mit der Beweglichkeit abnehmen. Auch hier gibt es zwei separate Geraden für Elektronen und Löcher. Die Elektronenbeweglichkeit ist auch hier bei gleichen Kontaktwiderständen größer als die Löcherbeweglichkeit. Die Steigung der Ausgleichsgeraden für Löcher (-0.95) ist abermals größer als die Steigung für Elektronen (-0.88); der Kontaktwiderstand für Löcher nimmt also bei zunehmender Beweglichkeit schneller ab als für Elektronen. Allerdings sind beide Steigungen kleiner als oben; das bedeutet, dass nach dieser Auswer-



**Abbildung 9.16:** Auftragung der Schwellspannung gegenüber der Kanallänge für Elektronen (rot) und Löcher (blau) in  $C_{60}$  bzw.  $CuPc$ , sowie für alle Mischungen. Die gefüllten Kreise sind die Datenpunkte der Schwellspannungen der Elektronen und die leeren Kreise die der Löcher. Die Schwellspannungen wurden aus den Transferkennlinien bei Drainspannungen von  $\pm 10$  V bestimmt.

tungsmethode der Widerstand mit zunehmender Beweglichkeit langsamer abnimmt als nach der Horowitz-Methode. Bereits Tabelle 9.2 zeigte, dass die mit der Horowitz-Methode berechneten Widerstände kleiner als die mit der TLM berechneten sind.

In Abbildung 9.15 fällt zudem auf, dass die Datenpunkte in Gruppen auftreten. Diese Gruppen werden jeweils durch die unterschiedlichen Beweglichkeiten und Kontaktwiderstände bei verschiedenen Gatespannungen bei einer festen Materialkonzentration gebildet. Die Steigungen dieser einzelnen Gruppen sind wesentlich größer als die über alle Werte gemittelten Steigungen. Das heißt also, dass nur die Änderung der Beweglichkeit mit der Materialkonzentration mit dem Modell der diffusionslimitierenden Injektion beschrieben werden kann und zwar für jede effektive Gatespannung. Die Änderung der Beweglichkeit mit der angelegten Gatespannung kann damit nicht erklärt werden. Dieses Verhalten kann in den Diagrammen, die nach der Horowitz-Methode erstellt wurden, nicht gesehen werden, da die Schwankung der Werte durch die Auswertemethodik zu groß ist (vgl. Kapitel 5.1.2). Für alle Gruppen nehmen mit steigenden Beweglichkeiten die Kontaktwiderstände ab. Nur für die reine  $C_{60}$ -Schicht nimmt mit steigender Beweglichkeit der Kontaktwiderstand zu. Das liegt daran, dass für die reine  $C_{60}$ -Schicht die Beweglichkeit bei steigender effektiver Gatespannung abnimmt, wenn man mit der TLM auswertet (siehe Abbildung 9.13).

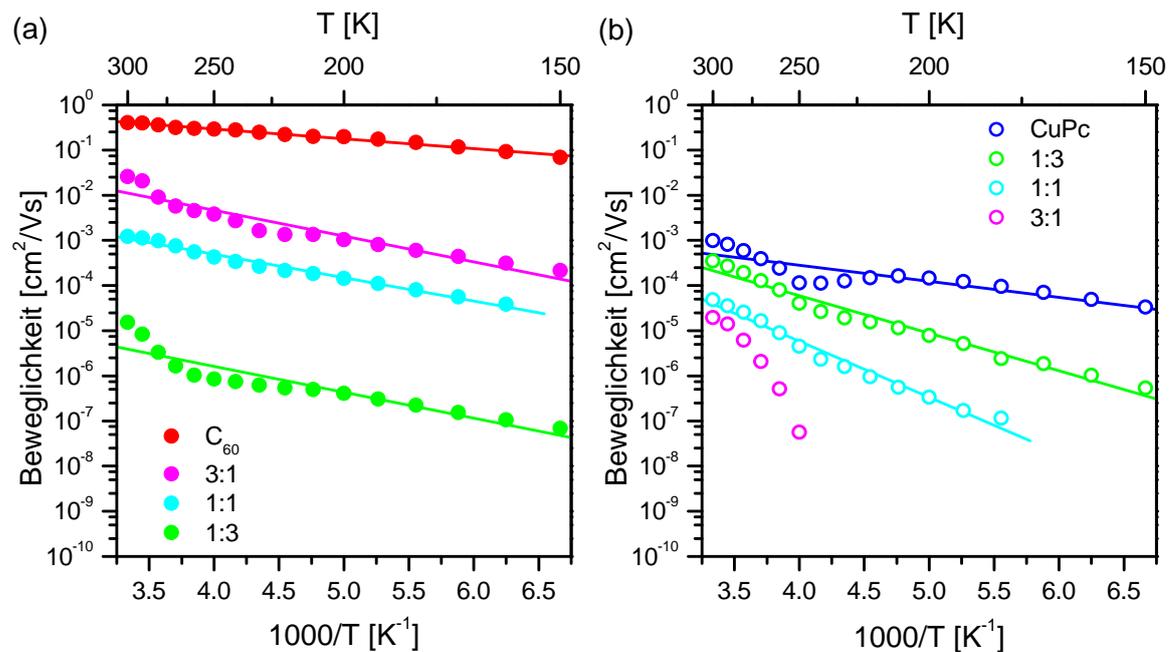
Für die Auswertung der TLM-Messungen mussten die Schwellspannungen aller Kanallängen für jedes Materialverhältnis bestimmt werden. Diese sind in Abbildung 9.16 zu sehen. Bei der TLM wurden als Schwellspannungen  $V_T$  die Mittelwerte der Spannungen genommen, bei denen, bei einer logarithmischen Auftragung der Transferkennlinien, die Drainströme ein- bzw. wieder aussetzen. Daher sind die Beträge der Schwellspannungen bei einer Kanallänge von  $5 \mu\text{m}$  kleiner als die aus dem gesättigten Bereich bestimmten Werte in Abbildung 9.8 (b). Die Schwellspannungen in den Mischschichten sind unabhängig von den Kanallängen und liegen für Löcher etwa bei Null und für Elektronen bei ca. 10 V. Wie in Kapitel 9.3 werden die Schwellspannungen in den Mischschichten vor allem durch die Organik/Organik-Grenzflächen bestimmt und sind daher unabhängig von den Kanallängen. In den reinen Schichten sind die Beträge der Schwellspannungen größer als in den Mischschichten und steigen mit zunehmender Kanallänge an. Dabei kann, vor allem im  $\text{C}_{60}$ , eine Sättigung beobachtet werden.

In anorganischen Transistoren wird die Abnahme der Schwellspannung mit der Kanallänge auf Kurzkanaleffekte zurückgeführt [53]. Bei diesen Transistoren befinden sich um die Drain- und Sourceelektrode Raumladungszonen. In diesen Bereichen tritt keine Inversion auf, so dass die Schwellspannung diese nicht beeinflussen kann. Daher wird mit abnehmender Kanallänge der Anteil des Bereichs, der zur Schwellspannung beiträgt kleiner und damit auch die Schwellspannung selbst. In organischen Transistoren bilden sich ohne angelegte Drainspannung keine Raumladungszonen um die Elektroden. Eine Raumladungszone bildet sich erst bei hohen Drainspannungen an der Drainelektrode, wenn der Transistor in den gesättigten Bereich übergeht. Hier liegt vielmehr ein Bereich um die Sourceelektrode vor, in dem, wegen der niedrigen Beweglichkeiten, eine Anhäufung von Ladungsträgern auftritt, durch die mögliche Fallenzustände gefüllt werden und somit nicht mehr zur Schwellspannung beitragen. Der Anteil dieses Bereichs am Kanal wird mit zunehmender Kanallänge immer kleiner und damit die Schwellspannung größer. Aufgrund der höheren Beweglichkeit im  $\text{C}_{60}$  ist die Ladungsträgeransammlung um die Sourceelektrode in diesem Transistor kleiner als im CuPc-Transistor. Daher zeigt die Schwellspannung des  $\text{C}_{60}$ -Transistors, im Gegensatz zum CuPc-Transistor, ein Sättigungsverhalten.

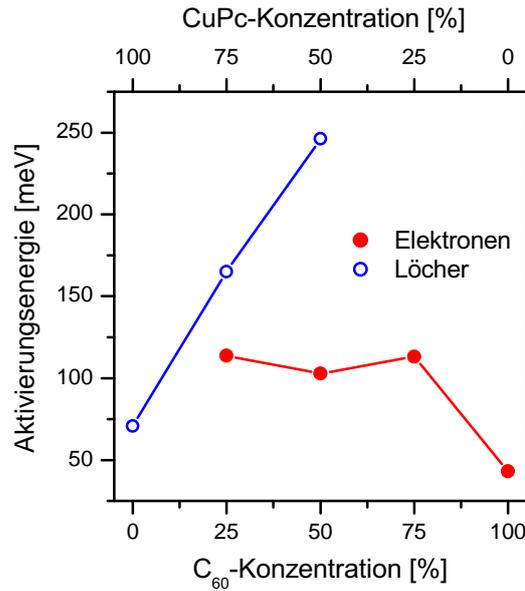
## 9.5 Temperaturabhängige Messungen

Der Ladungstransport in organischen Halbleiterschichten ist abhängig von der Temperatur [14, 21, 115, 116]. Diese Abhängigkeit soll in diesem Abschnitt untersucht werden. Dafür wurden Messungen bei Temperaturen zwischen 150 K und 300 K durchgeführt. Dies geschah in demselben Kryostaten, in dem auch die vorherigen elektrischen Messungen gemacht wurden (siehe Abbildung 5.1). Die temperaturabhängigen Messungen erfolgten an den „neuen“ Materialien. Es wurden bei Temperaturen von 300 K bis 150 K in Abständen von 10 K Transferkennlinien bei Drainspannungen von  $\pm 10$  V aufgenommen. Die Bestimmung der Beweglichkeiten erfolgte im linearen Bereich bei effektiven Gatespannungen zwischen  $|25|$  V und  $|35|$  V.

In Abbildung 9.17 sind die Beweglichkeiten für Elektronen (a) und Löcher (b) gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Die eingezeichneten Linien sind lineare Fits. Man erhält für alle Mischungsverhältnisse, und sowohl für Elektronen als auch für Löcher, bei dieser Arrhenius-Auftragung eine lineare Abnahme der Beweglichkeit mit der Temperatur. Dies deutet darauf hin, dass die Ladungsträger thermisch aktiviert werden müssen. Im „multiple trapping and release model“ (MTR) [117] wird eine thermisch aktivierte Beweglichkeit als ein Hüpfen zwischen lokalisierten Zuständen interpretiert. Dieses Modell wurde erstmals 1970 zur Beschreibung des Elektronentransport in amorphem Silizium verwendet. Dabei wurde angenommen, dass es unterhalb eines schmalen delokalisierten Bandes eine hohe Konzentration an lokalisierten Zuständen gibt, welche als Fallen fungieren. Die in den Kanal injizierten Ladungsträger besetzen die homogen verteilten Fallenzustände in der Bandlücke. Um die Fallenzustände wieder verlassen zu können müssen die Ladungsträger thermisch aktiviert



**Abbildung 9.17:** Auftragung der Beweglichkeiten für Elektronen (a) und Löcher (b) über der reziproken Temperatur. Die eingezeichneten Linien sind lineare Fits.



**Abbildung 9.18:** Auftragung der Aktivierungsenergie gegenüber dem Mischungsverhältnis für Elektronen (rot) und Löcher (blau).

werden. Die resultierende Drift-Beweglichkeit  $\mu_D$  in diesem Modell ist dabei:

$$\mu_D = \mu_0 \alpha \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right), \quad (9.4)$$

mit  $\mu_0$  als Beweglichkeit in einem fallfreien Material und  $\alpha = N_C/N_t$  als Verhältnis der Zustandsdichte am Rand des delokalisierten Bandes  $N_C$  zur Konzentration an Fallenzuständen  $N_t$ .  $E_t$  ist die Energielücke zwischen der Unterkante des delokalisierten Bandes und einem einzelnen Fallenzustand. Im Falle einer Verteilung von Fallenzuständen müssen effektive Werte für  $N_t$  und  $\alpha$  berechnet werden.

Aus den Steigungen der linearen Fits in obigen Arrhenius-Auftragungen kann man die Tiefe der Fallenzustände  $E_t$  bestimmen. In ungeordneten Systemen, wie dem hier vorliegenden, steckt in  $E_t$  nicht nur die Fallentiefe, sondern auch der Abstand zwischen lokalisierten Zuständen, der Hüpfabstand.  $E_t$  entspricht also der Aktivierungsenergie der Ladungsträger. Diese ist in Abbildung 9.18 gegenüber den Mischungsverhältnissen aufgetragen. Für Elektronen erhält man in reinem C<sub>60</sub> einen Wert von 43 meV. In den Mischschichten sind die Aktivierungsenergien für Elektronen größer als in reinem C<sub>60</sub> und liegen zwischen 103 meV und 114 meV. Für Löcher nimmt die Aktivierungsenergie mit steigender Verdünnung von 71 meV für reines CuPc über 165 meV für die 1:3-Mischschicht auf 246 meV für die 1:1-Mischschicht linear zu. Bei der 3:1-Mischschicht nimmt die Beweglichkeit der Löcher mit der Temperatur überproportional stark ab. Bei einer Temperatur unterhalb von 250 K sind die Transferkennlinien so stark verrauscht, dass eine Bestimmung der Beweglichkeiten nicht mehr möglich war. Ein linearer Fit der Datenpunkte erscheint hier nicht mehr sinnvoll. Der lineare Anstieg der Aktivierungsenergie mit der Verdünnung für Löcher könnte die Ursache

für die exponentielle Abnahme der Beweglichkeiten mit der Verdünnung sein. Für Elektronen sind die Aktivierungsenergien in den Mischschichten annähernd konstant.



# Kapitel 10

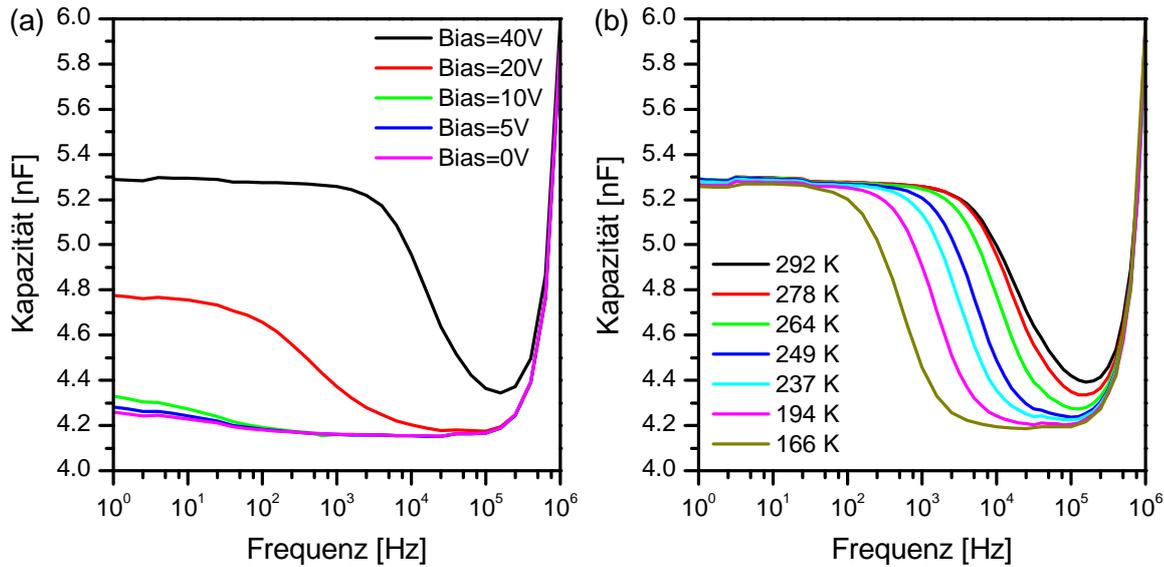
## MIS-Dioden

Die Metall-Isolator-Halbleiter-Diode (engl. metal insulator semiconductor diode, MIS diode) ist ein Bauelement zur Charakterisierung der Grenzfläche zwischen Isolator und Halbleiter. Sie wurde von Moll, Pfann und Garrett 1959 [23] entwickelt und zur Untersuchung der Oberfläche von thermisch gewachsenem  $\text{SiO}_2$  auf Si von Terman genutzt [118]. In MIS-Dioden wird die Änderung der Impedanz in Abhängigkeit von der Gatespannung und der Frequenz gemessen. Aus der Impedanz kann die Kapazität berechnet werden. Die Herstellung und die Struktur der gemessenen MIS-Dioden sind in Kapitel 4.2 beschrieben. Die organischen Schichten in diesem Kapitel bestehen aus den „neuen“ Materialien. Diese wurden, ohne dass die Proben zuvor im Glovebox-Ofen ausgeheizt wurden, aufgedampft.

Zunächst werden die Messungen der MIS-Dioden, bestehend aus den reinen Schichten, präsentiert. In Abbildung 10.1 sind die Kapazitäten einer  $C_{60}$ -Diode für unterschiedliche Biasspannungen (a) und unterschiedliche Temperaturen (b) gegen die Frequenz aufgetragen. Die  $C$ - $f$ -Messungen beginnen bei hohen Frequenzen und es wurden fünf Datenpunkte pro Zehnerpotenz in logarithmischen Abständen aufgenommen; dies gilt für alle  $C$ - $f$ -Messungen in diesem Kapitel. Der rapide Kapazitätsabfall zu Beginn jeder Messung ist ein Messartefakt, der auf die Widerstände der Zuleitungen zurückzuführen ist.

Bei MIS-Dioden entsteht, durch Anlegen einer Biasspannung an die Gateelektrode, welche hier dem Siliziumsubstrat entspricht, je nach Größe und Vorzeichen der Spannung, eine Verarmung oder Anreicherung von Ladungsträgern an der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche. Eine Inversion wird bei organischen Halbleitern in der Regel nicht beobachtet. Das liegt zum einen daran, dass die metallischen Source- und Drainelektroden meistens nur eine Ladungsträgersorte effektiv injizieren können [119], und zum anderen daran, dass durch die großen Bandlücken in organischen Halbleitern die intrinsische Minoritätsladungsträgerkonzentration zu gering ist [120].

Im Falle des  $C_{60}$  werden beim Anlegen einer positiven Spannung an die Gateelektrode Elektronen an der Grenzfläche zum Isolator akkumuliert. Die Abbildung 10.1 (a) zeigt bei Biasspannungen von 20 V und 40 V eine Stufe. Diese zeigt den Übergang von Ladungsträgerverarmung in -anreicherung. Durch die begrenzte Beweglichkeit der Ladungsträger gibt es eine maximale Frequenz, bei der die Ladungsträger dem angelegten Wechselfeld folgen können und die Anreicherungsschicht an der Oxidgrenzfläche erreichen können. Diese Relaxationsstufe gibt Auskunft über Transporteigenschaften senkrecht zur Isolatorgrenz-



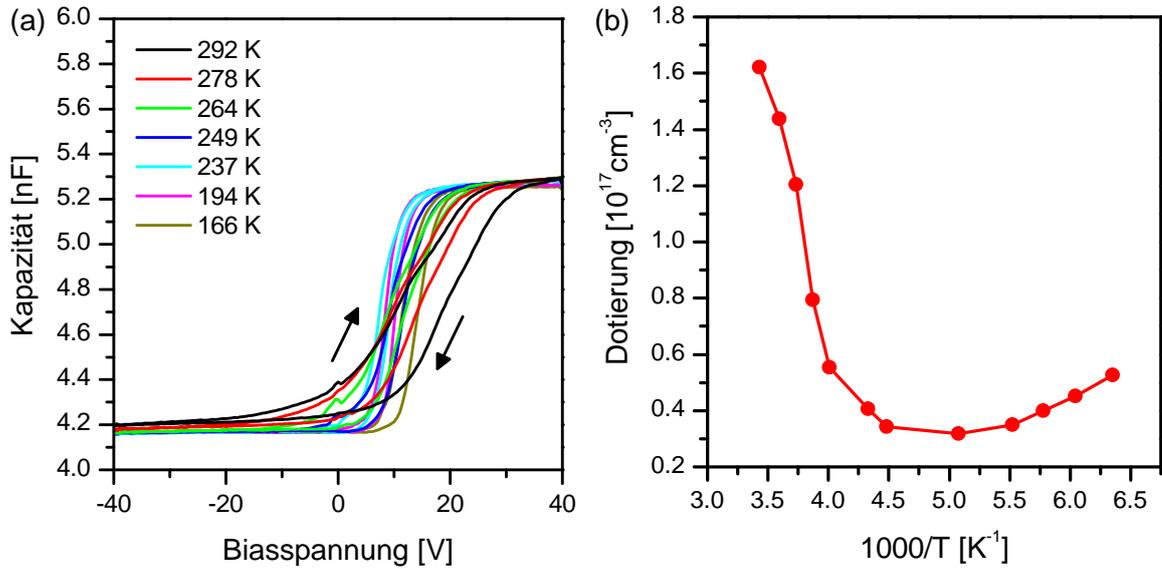
**Abbildung 10.1:** Kapazitäten einer  $C_{60}$ -MIS-Diode in Abhängigkeit von der Frequenz für unterschiedliche Biasspannungen bei Raumtemperatur (a) und für unterschiedliche Temperaturen bei einer Biasspannung von 40 V (b).

fläche. Bei niedrigen Frequenzen können die Ladungsträger im Halbleiter dem Wechselfeld folgen. Damit entspricht die gemessene Kapazität der Kapazität der Oxidschicht  $C_{Ox}$ . Bei hohen Frequenzen können die Ladungsträger die Anreicherungsschicht nicht mehr erreichen und neben der Kapazität des Isolators wird auch die Kapazität der Halbleiterschicht  $C_{HL}$  gemessen [121]. Die gemessene Gesamtkapazität  $C_{Ges}$  beträgt also:

$$\frac{1}{C_{Ges}} = \frac{1}{C_{Ox}} + \frac{1}{C_{HL}}. \quad (10.1)$$

Die gemessene Kapazität bei niedrigen Frequenzen (Anreicherung) und einer Biasspannung von 40 V entspricht der berechneten Oxidkapazität bei einer Fläche von  $49 \text{ mm}^2$ . Aus der gemessenen Kapazität ( $C_{Ges} = 4.1 \text{ nF}$  bei  $V_{Bias} = 20 \text{ V}$ ) bei einer Frequenzen von  $10^5 \text{ Hz}$  erhält man, wenn man für die Fläche ebenfalls  $49 \text{ mm}^2$  einsetzt, eine Schichtdicke von  $d = 86.5 \text{ nm}$ . Dass der Wert mehr als die Hälfte kleiner als die nominell aufgedampfte Schichtdicke ist, liegt zum einen daran, dass die Schicht nicht ganz geschlossen ist (siehe Abbildung 10.8 (a)). Dies macht jedoch nur einen geringen Teil aus. Zum anderen variiert die Schichtdicke stark. Dadurch erhöht sich die Gesamtkapazität, wenn man annimmt, dass das Gesamtvolumen erhalten bleibt. Aus dieser höheren Kapazität berechnet man eine kleinere effektive Schichtdicke, als die nominell aufgedampfte.

Bei den  $C$ - $f$ -Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen und einer Biasspannung von 40 V (Abbildung 10.1 (b)) nehmen mit sinkender Temperatur die Relaxationsfrequenzen  $f_r$  ab. Diese sind direkt proportional zur Beweglichkeit senkrecht zur Grenzfläche  $\mu_{\perp}$  und zur Dotierstoffkonzentration  $N_A$ :



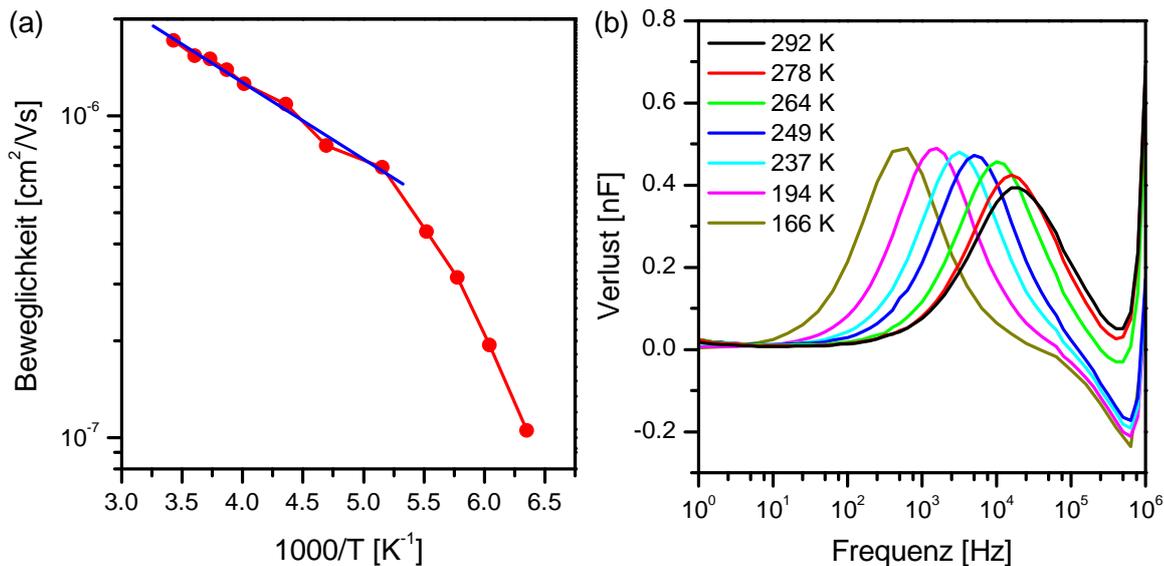
**Abbildung 10.2:** Kapazitäten einer  $C_{60}$ -MIS-Diode in Abhängigkeit von der Biasspannung für unterschiedliche Temperaturen bei einer Frequenz von 1 Hz (a) und Dotierung als Funktion der reziproken Temperatur (b).

$$f_r = \frac{qN_A\mu_{\perp}}{\epsilon_0\epsilon_s2\pi}. \quad (10.2)$$

Dabei sind  $\epsilon_s$  und  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstanten des Halbleiters bzw. die elektrische Feldkonstante und  $q$  die Elementarladung. Kennt man die Dotierstoffkonzentration, dann kann aus der Relaxationsfrequenz die Beweglichkeit senkrecht zur Grenzfläche bestimmt werden. Aus  $C$ - $V$ -Messungen kann mit der Auswertemethodik nach Schottky und Mott [23] die Dotierstoffkonzentration  $N_A$  bestimmt werden:

$$\frac{\partial C^{-2}}{\partial V} = \frac{2}{\epsilon_0\epsilon_sqN_AA^2}, \quad (10.3)$$

wobei  $A$  die Fläche der Diode ist. Bei einer Auftragung von  $1/C^2$  gegen die Biasspannung  $V$  kann aus der Steigung die Dotierstoffkonzentration bestimmt werden. In Abbildung 10.2 (a) sind die  $C$ - $V$ -Kennlinien für unterschiedliche Temperaturen, aufgenommen bei einer Frequenz von 1 Hz, zu sehen. Mit steigender Temperatur wird die Steigung am Übergang flacher, d.h. die Dotierstoffkonzentration nimmt ab. Der Spannungsbereich für den Übergang von Anreicherung in Verarmung wird damit kleiner. Man sieht, dass bei einer Temperatur von 292 K bei 40 V nur die Isolatorkapazität gemessen wird, bei 20 V befindet man sich im Übergangsbereich und man misst einen Wert zwischen der Isolator- und der Gesamtkapazität (vgl. Abbildung 10.1 (a)). Die berechneten Dotierstoffkonzentrationen sind in Abbildung 10.2 (b) über der reziproken Temperatur aufgetragen. Bis zu einer Temperatur von 249 K nimmt die Dotierstoffkonzentration linear ab, geht dann in einen gesättigten Bereich über bevor sie wieder leicht ansteigt. Die mit Gleichung 10.2 berechneten Beweglichkeiten sind in Abbildung 10.3 (a) dargestellt. Die Relaxationsfrequenzen entsprechen dem Maxi-

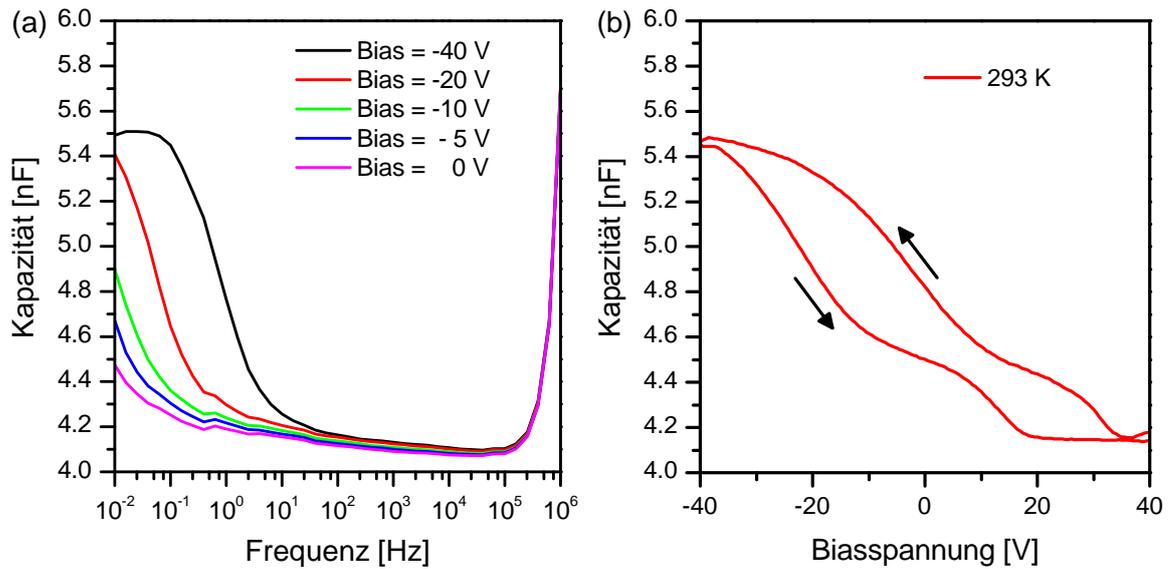


**Abbildung 10.3:** Beweglichkeiten senkrecht zur Grenzfläche einer  $\text{C}_{60}$ -MIS-Diode in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur (a). Verlust gegenüber der Frequenz für unterschiedliche Temperaturen (b).

zum Verlust-Frequenz-Diagramm (Abbildung 10.3 (b)). Der Verlust ist definiert als die Leitfähigkeit  $G$  geteilt durch die Kreisfrequenz  $\omega$ .

Bis zu einer Temperatur von 194 K nimmt die Beweglichkeit bei einer logarithmischen Auftragung linear ab. Aus der Steigung der Regressionsgeraden lässt sich eine Aktivierungsenergie für Elektronen bestimmen. Diese beträgt 43 meV und stimmt mit der anhand von Transistorkennlinien ermittelten Aktivierungsenergie aus Kapitel 9.5 überein. Die Beweglichkeit bei Raumtemperatur beträgt  $1.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und ist damit um über vier Größenordnungen kleiner als die in Transistoren bestimmte Beweglichkeit. Ein Grund hierfür liegt in den niedrigeren Ladungsträgerdichten in MIS-Dioden [113].

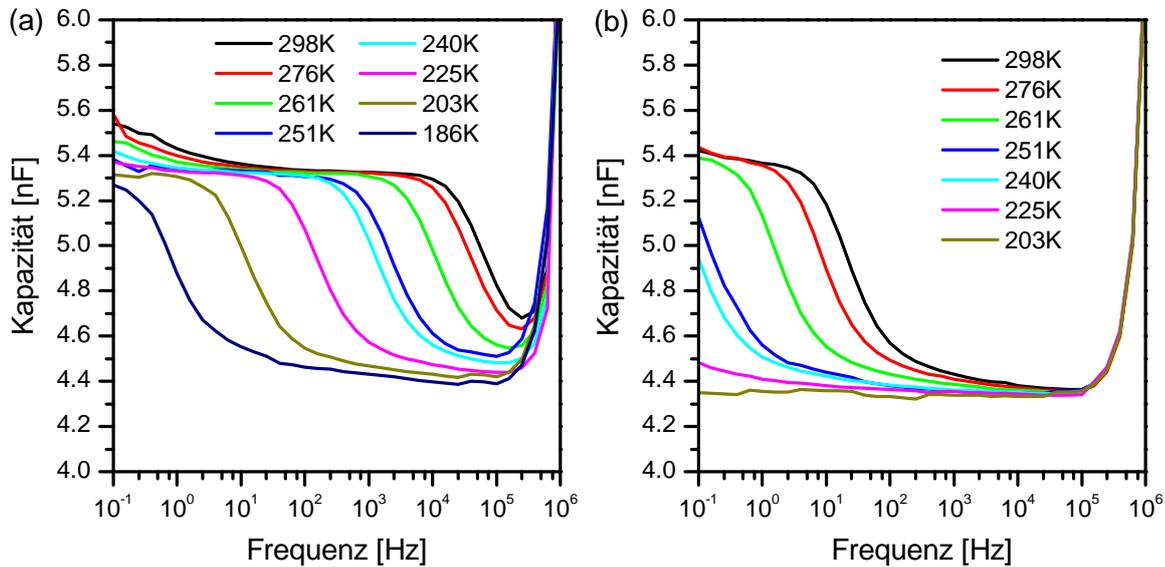
Die Kapazitäten von CuPc-MIS-Dioden in Abhängigkeit von der Frequenz für unterschiedliche Biasspannungen sind in Abbildung 10.4 (a) zu sehen. Die Kapazität der Isolatorschicht (bei niedrigen Frequenzen) entspricht einer Fläche von  $51 \text{ mm}^2$ . Mit dieser Fläche und der Kapazität bei hohen Frequenzen berechnet man für das CuPc eine Schichtdicke von  $d = 85.6 \text{ nm}$ . Diese liegt wiederum um über die Hälfte unter der nominell aufgedampften Dicke. Der Grund für diese Abweichung liegt abermals in der inhomogenen Schichtdicke des organischen Halbleiters, wie Abbildung 10.8 (b) veranschaulicht. Es fällt auf, dass die Relaxationsfrequenzen deutlich unter denen der  $\text{C}_{60}$ -MIS-Diode liegen. Diese sind so gering, und die Abnahme mit der Temperatur ist so groß, dass bereits bei einer Messung bei 283 K das Plateau der Isolatorkapazität bei niedrigen Frequenzen außerhalb des Messbereichs liegt (ohne Abbildung). Daher wurden für die CuPc-MIS-Diode keine weiteren temperaturabhängigen Messungen mehr gemacht. Bei der  $C$ - $V$ -Messung bei Raumtemperatur (Abbildung 10.4 (b)) werden bei niedrigen und hohen Spannungen die selben Kapazitäten erreicht wie im  $C$ - $f$ -Diagramm. Allerdings zeigt das Diagramm im Vergleich zur  $\text{C}_{60}$ -MIS-Diode eine weitere Stufe.



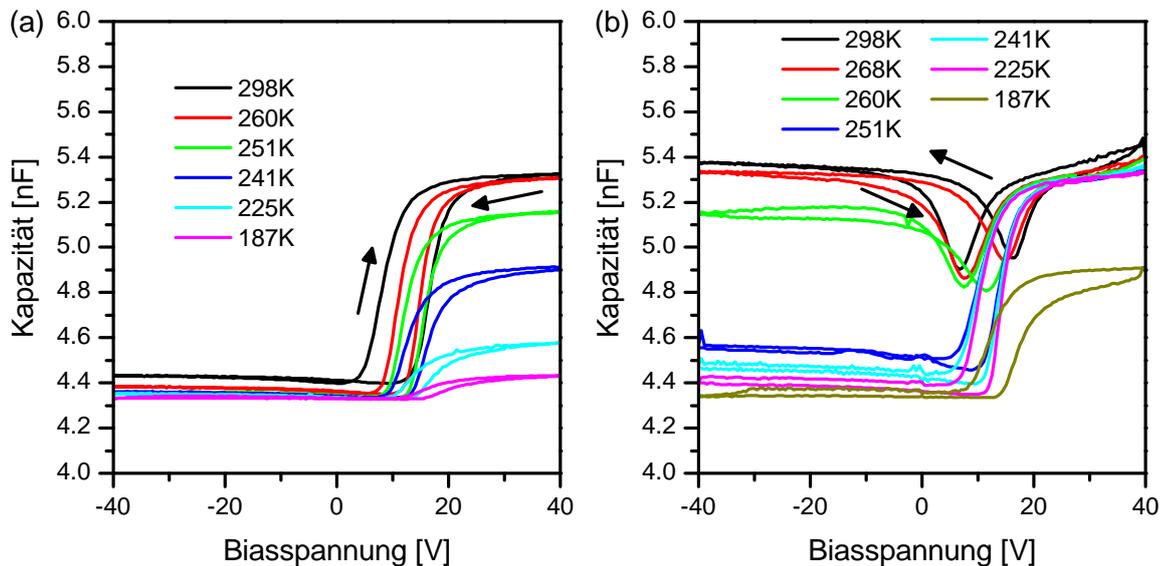
**Abbildung 10.4:** Kapazitäten einer CuPc-MIS-Diode in Abhängigkeit von der Frequenz für unterschiedliche Biasspannungen bei Raumtemperatur (a). Kapazität der selben Diode in Abhängigkeit von der Biasspannung für eine Frequenz von 0.05 Hz bei Raumtemperatur (b).

Die Steigungen der beiden Stufen unterscheiden sich kaum. Berechnet man die Beweglichkeit der Löcher aus der Steigung bei negativen Spannungen und der Relaxationsfrequenz erhält man einen Wert von  $3.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Dieser ist um 8 Größenordnungen kleiner als der Wert der Beweglichkeiten parallel zur Grenzfläche. Die kleinere Beweglichkeit in der MIS-Diode im Vergleich zum Transistor liegt zum einen an der niedrigeren Ladungsträgerdichte. Zum anderen sind die CuPc-Kristalle in der  $\alpha$ -Phase anisotrop (vgl. Kapitel 6.2). In dieser Phase stehen die CuPc-Moleküle senkrecht zum Substrat und die  $\pi$ -Elektronensysteme von Nachbarmolekülen können überlappen. Für Moleküle aus unterschiedlichen Lagen ist der Überlapp wesentlich geringer und damit auch die Hüpfwahrscheinlichkeit und die Beweglichkeit senkrecht zum Substrat. Stufen in  $C$ - $V$ -Diagrammen können auftreten, wenn zwei parallele Schichten vorliegen. Die Ladungsträgeranreicherung setzt hier bei 35 V ein. Bei den Transistormessungen waren die Schwellspannungen für CuPc immer negativ. Der Anstieg der Kurve im  $C$ - $V$ -Diagramm nach der Stufe kann der Anreicherung von Löchern an der Oxidgrenzfläche zugeordnet werden. Die Ursache für den Anstieg bzw. Abfall der Kapazität bei positiven Spannungen ist noch nicht geklärt.

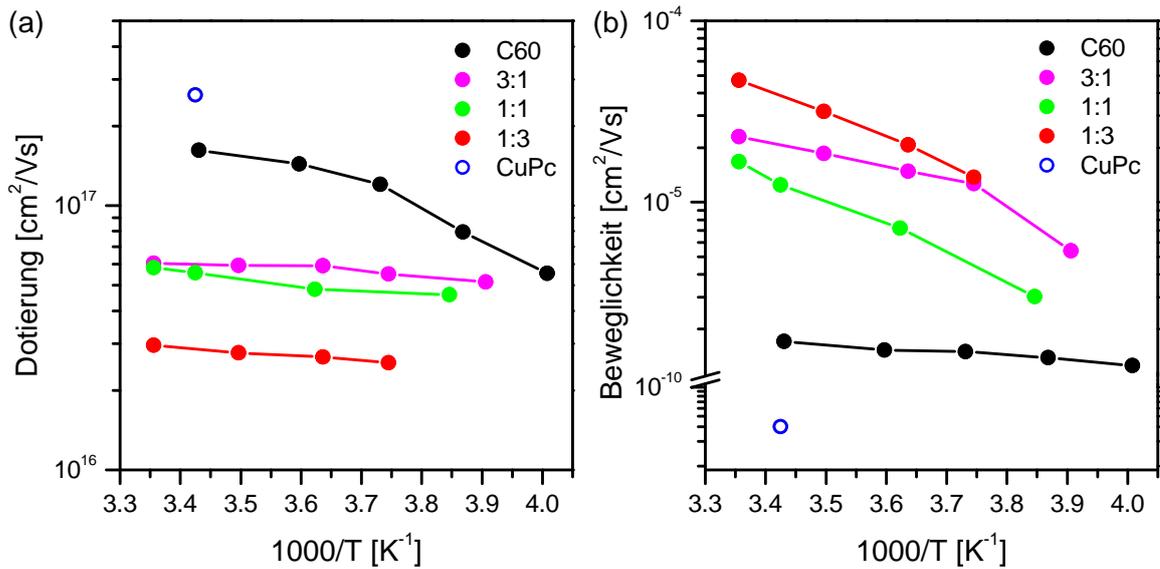
Es wurden auch MIS-Dioden mit halbleitenden Schichten aus  $C_{60}$ -CuPc-Mischungen im Verhältnis von 3:1, 1:1 und 1:3 hergestellt. Da sich die Graphen qualitativ nicht unterscheiden sind hier stellvertretend nur die der MIS-Diode mit einer 1:1-Mischschicht abgebildet. Die Kapazitäten sind in Abhängigkeit von der Frequenz bei unterschiedlichen Temperaturen für eine Biasspannung von +40 V und -40 V in Abbildung 10.5 (a) bzw. (b) zu sehen. Bei kleiner werdenden Frequenzen sieht man, vor allem in Abbildung 10.5 (a), einen erneuten Anstieg der Frequenz. Dieser kommt, wie oben schon erwähnt, von einer Ladungsausbreitung über den von der Topelektrode bedeckten Bereich hinaus. Bei dieser Probe war nicht die gesamte, vom Photolack begrenzte Fläche mit Gold bedampft. Die Kapazität der



**Abbildung 10.5:** Kapazitäten in Abhängigkeit von der Frequenz einer MIS-Diode, bei der die halbleitende Schicht aus einer  $C_{60}$ :CuPc=1:1-Mischung besteht, für unterschiedliche Temperaturen. Die Biasspannung betrug während der Messung +40 V (a) und -40 V (b).



**Abbildung 10.6:** Kapazitäten in Abhängigkeit von der Biasspannung einer MIS-Diode, bei der die halbleitende Schicht aus einer  $C_{60}$ :CuPc=1:1-Mischung besteht, für unterschiedliche Temperaturen. Die Frequenz betrug während der Messung 1000 Hz (a) und 1 Hz (b).

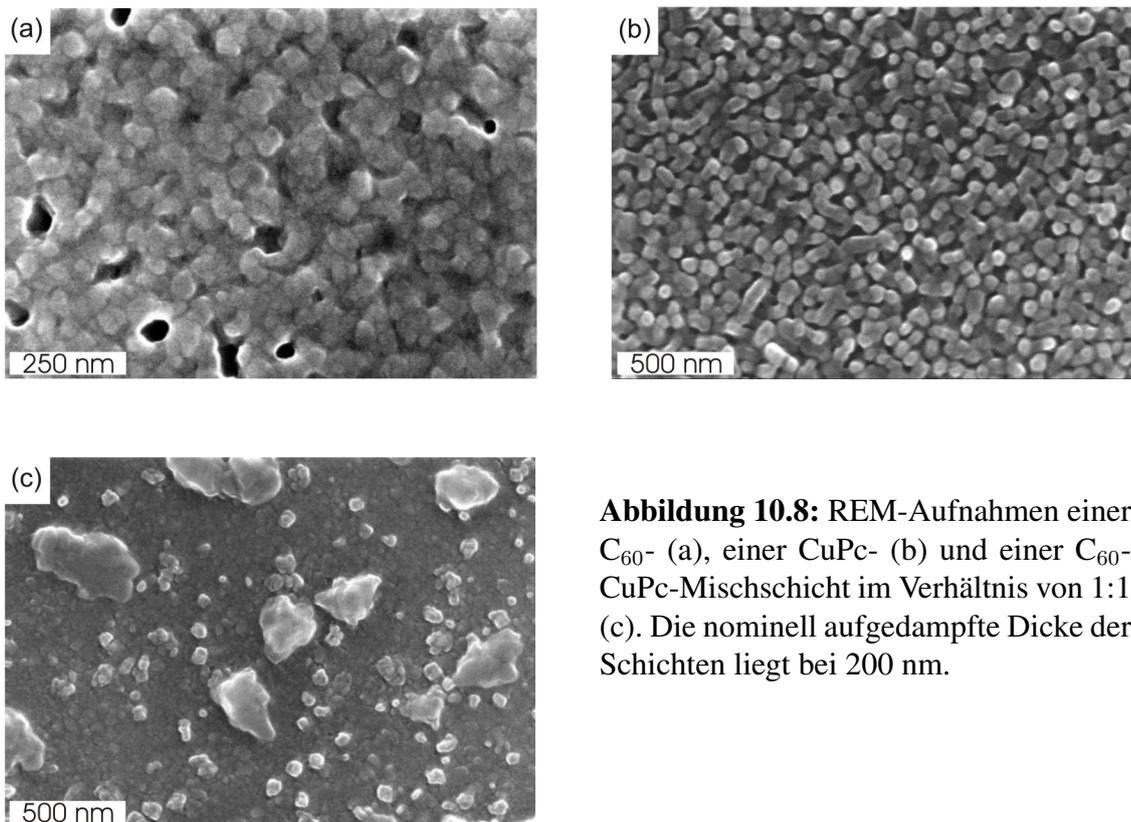


**Abbildung 10.7:** Dotierungen (a) und Beweglichkeiten (b) für Elektronen in reinem  $C_{60}$  und in den Mischschichten und für Löcher in der reinen CuPc-Schicht.

Isolatorschicht ist in beiden Fällen gleich groß und entspricht einer Fläche von  $49 \text{ mm}^2$ . Auch die Gesamtkapazitäten sind für beide Biasspannungen gleich. Damit erhält man für die organische Halbleiterschicht eine Dicke von  $74 \text{ nm}$ . Die Abweichung von der nominell aufgedampften Schichtdicke von  $200 \text{ nm}$  dürfte wieder an der Inhomogenität der Schichtdicke liegen (siehe Abbildung 10.8 (c)). Eine Veränderung der effektiven Fläche aufgrund der Materialverdünnung kann ausgeschlossen werden, da auch bei Mischungsverhältnissen von 3:1 und 1:3 die Gesamtkapazitäten bei positiven und negativen Biasspannungen gleich groß sind.

Die Relaxationsfrequenzen werden, wie in den reinen Schichten, mit sinkender Temperatur kleiner. Bemerkenswert ist, dass die Relaxationsfrequenzen für Elektronen ( $V_{Bias} = 40 \text{ V}$ ) und vor allem für Löcher ( $V_{Bias} = -40 \text{ V}$ ) größer sind als in den reinen Schichten. Die Bestimmung der Beweglichkeiten ist allerdings nur für Elektronen bei Temperaturen oberhalb  $250 \text{ K}$  möglich und für Löcher überhaupt nicht. Dies liegt zum einen daran, dass in den  $C$ - $V$ -Messungen bei einer Frequenz von  $1 \text{ kHz}$  (Abbildung 10.6 (a)) die Isolatorkapazität bei Temperaturen  $< 260 \text{ K}$  nicht mehr erreicht wird und dadurch die Steigungen zur Bestimmung der Dotierungen nicht mehr vergleichbar sind. Zum anderen wird bei einer Frequenz von  $1 \text{ Hz}$  (Abbildung 10.6 (b)) und Temperaturen  $\geq 260 \text{ K}$  nie die Gesamtkapazität erreicht, da man entweder Elektronen- oder Löcheranreicherung vorliegen hat. Bei tieferen Temperaturen werden keine Löcher mehr angereichert bzw. die Beweglichkeit ist zu gering um bei negativen Spannungen die Gesamtkapazität zu erreichen.

In Abbildung 10.7 (a) sind die Dotierungen für Elektronen in der reinen  $C_{60}$ -Schicht und den Mischschichten über der reziproken Temperatur aufgetragen. Die Dotierung für Löcher konnte nur für reines CuPc bestimmt werden, in den Mischschichten war dies aufgrund der oben beschriebenen Kurvenverläufe der  $C$ - $V$ -Kennlinien nicht möglich. Die Dotierung nimmt in den Mischschichten mit steigender Verdünnung ab. Die Abnahme der Dotierung



**Abbildung 10.8:** REM-Aufnahmen einer C<sub>60</sub>- (a), einer CuPc- (b) und einer C<sub>60</sub>-CuPc-Mischschicht im Verhältnis von 1:1 (c). Die nominell aufgedampfte Dicke der Schichten liegt bei 200 nm.

mit der Temperatur ist für reines C<sub>60</sub> größer als in den Mischungen. Die p-Dotierung in der reinen CuPc-Schicht ist etwa doppelt so groß wie die n-Dotierung in der reinen C<sub>60</sub>-Schicht.

Die Beweglichkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur für Elektronen in der reinen C<sub>60</sub>-Schicht und den Mischschichten, sowie für Löcher in der reinen CuPc-Schicht, zeigt Abbildung 10.7 (b). Die Beweglichkeiten der Elektronen sind in allen Mischschichten größer als in der reinen C<sub>60</sub>-Schicht. Dafür ist die Abnahme der Beweglichkeit mit der Temperatur in der reinen C<sub>60</sub>-Schicht kleiner, d.h. dass die Aktivierungsenergie für Elektronen im reinen C<sub>60</sub> niedriger ist und beträgt, wie in den Transistoren, 43 meV. In den Mischschichten liegt sie zwischen 212 meV und 293 meV und ist damit etwa doppelt so groß wie beim Ladungstransport parallel zur Substratoberfläche. Ein Grund hierfür könnten unterschiedliche Morphologien im Bulk und an der Isolatorgrenzfläche sein.

# Kapitel 11

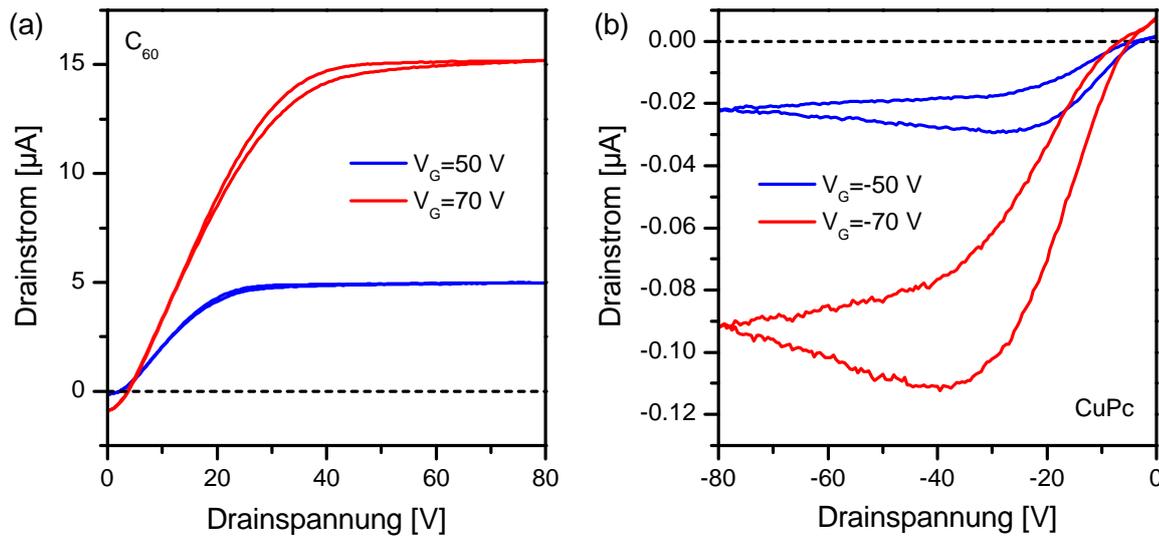
## Potenzialverlauf im Kanal

In diesem Kapitel wird auf die Untersuchung der Potenzialverläufe innerhalb des Transistorkanals eingegangen. Die Potenziale wurden sowohl für reine Schichten, als auch für Mischschichten bestimmt. Die Messungen erfolgten mittels der Elektrodenstrukturen aus Abbildung 5.5 (Kapitel 5.1.4). In diesem Kapitel wurden die „neuen“ Materialien auf die mit O-Plasma behandelten Substrate bei Raumtemperatur aufgedampft.

Zuerst sollen die Potenzialverläufe der reinen C<sub>60</sub>- und CuPc-Schichten bestimmt werden. Für die Simulationen mussten die Gleichungen aus Kapitel 2.2.1 erweitert werden, da die gemessenen Transistoren, im Gegensatz zu idealen Transistoren in den Herleitungen, Kontaktwiderstände aufweisen, welche zu einem Spannungsabfall an den Elektroden führen. Aus Gleichung 2.15 für die Berechnung der Potenzialverteilung im unipolaren Fall wird:

$$V(x) = (V_G - V_T) - \left\{ (V_G - V_T - V_{CS})^2 - 2 \cdot \frac{x}{L} [(V_D - V_{CD} - V_{CS}) \cdot ((V_G - V_T - V_{CS}) - (V_D - V_{CD} - V_{CS})/2)] \right\}^{1/2} \quad (11.1)$$

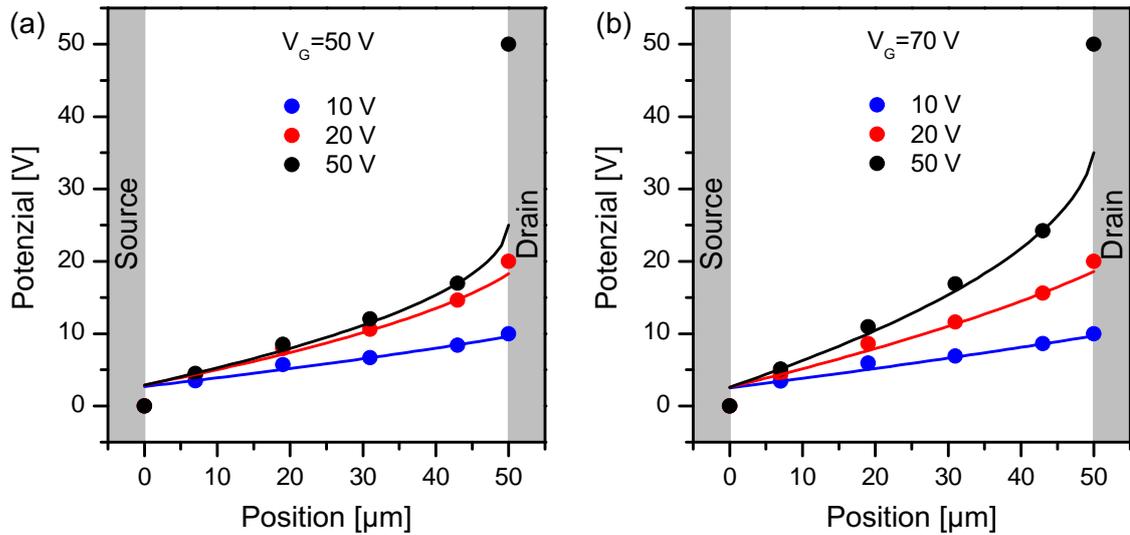
Dabei steht  $V_{CD}$  bzw.  $V_{CS}$  für die Spannungsabfälle, die durch die Kontaktwiderstände an der Drain- bzw. der Sourceelektrode verursacht werden. Dadurch verringern sich die effektiv angelegte Source-Drainspannung ( $V_D \rightarrow V_D - V_{CD} - V_{CS}$ ) und die effektive Gatespannung ( $V_G \rightarrow V_G - V_{CS}$ ). Durch eine Simulation der gemessenen Daten mit obiger Gleichung ist es zudem möglich, die Widerstände von Source- und Drainkontakt zu unterscheiden, was mit der TLM und der Methode nach Horowitz nicht möglich ist. Die Werte für die Simulationen wurden so gewählt, dass eine möglichst genaue Übereinstimmung mit den gemessenen Daten erzielt werden konnte. Unterschiede zwischen der Simulation und den angelegten Spannungen an den Elektroden werden als Kontaktspannungen interpretiert. Als Werte für die Schwellspannungen in den Simulationen wurden die Spannungen verwendet, bei denen die Ausgangskennlinien in den gesättigten Bereich übergehen.



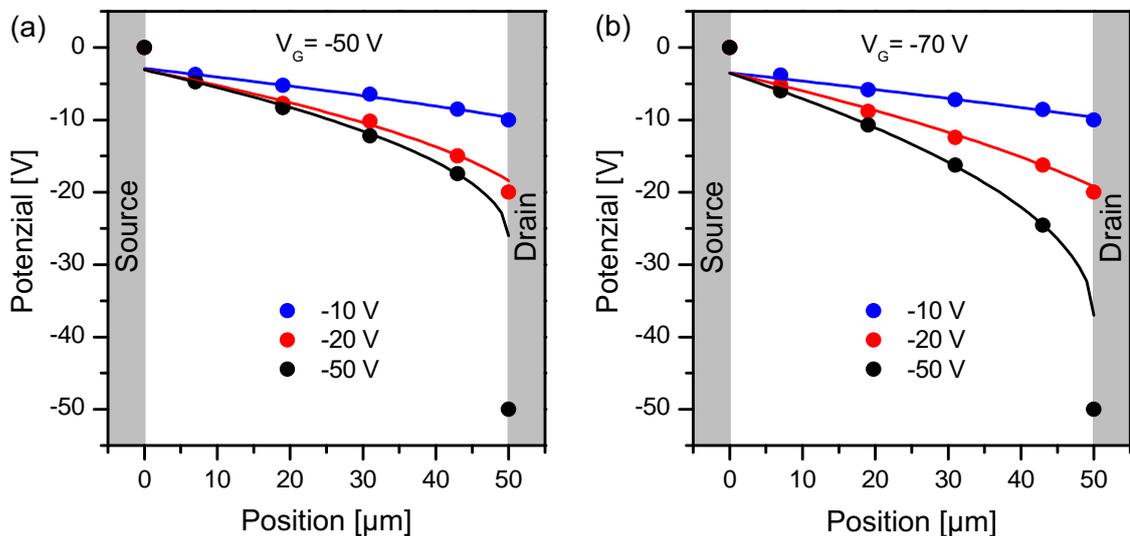
**Abbildung 11.1:** Ausgangskennlinien eines  $C_{60}$ - (a) und eines CuPc-Transistors (b) für Gatespannungen von  $\pm 50 V$  und  $\pm 70 V$ . Die Kennlinien wurden aufgenommen, bevor die Potentiale (siehe Abbildungen 11.2 und 11.3) gemessen wurden.

Die Ausgangskennlinien der Transistoren der reinen  $C_{60}$ - und CuPc-Schichten sind in Abbildung 11.1 zu sehen. Die Kennlinien des  $C_{60}$ -Transistors zeigen eine kleinere Hysterese als die Kennlinien in Abbildung 9.1 (a). Dies dürfte daran liegen, dass das hier verwendete „neuere“ Material weniger Fallenzustände durch Verunreinigungen hat. Die Hysterese im CuPc-Transistor entspricht bei einer Gatespannung von  $-50 V$  jener in Abbildung 9.1 (b). Bei beiden Transistoren beginnen in Abbildung 11.1 die Ausgangskennlinien nicht im Ursprung, sondern bei negativen Werten. Dies liegt daran, dass hier der Kanal nicht wie bei allen vorhergehenden Messungen durch die Ringstruktur (vgl. Abbildung 4.2) von der Umgebung abgeschirmt ist, sondern parallele Elektroden verwendet wurden (vgl. Abbildung 5.5). Hier können durch die angelegte Gatespannung parasitäre Ströme injiziert werden [122]. Daher ist auch bei den höheren Gatespannungen der Strom am Ursprung höher und benötigt eine größere Drainspannung bis er auf Null zurückgeht. Man erkennt auch bei beiden Materialien einen nichtlinearen Anstieg bei kleinen Drainspannungen. Dieser Bereich ist beim  $C_{60}$ -Transistor kleiner als beim CuPc-Transistor. Die Erklärung liegt hier wie in Kapitel 9.1 an Spannungsabfällen durch Kontaktwiderstände.

In Abbildung 11.2 sind die gemessenen sowie die simulierten Potentiale für eine reine  $C_{60}$ -Schicht bei Gatespannungen von  $50 V$  (a) und  $70 V$  (b) zu sehen. Die Drainspannungen betragen jeweils  $10, 20$  und  $50 V$ . Die Punkte im Kanal sind die gemessenen Werte, die Punkte bei einer Kanallänge von  $0$  und  $50 \mu m$  sind das Grundpotential bzw. die angelegte Drainspannung. Die eingezeichneten Linien sind mit Gleichung 11.1 durchgeführte Simulationen. Man erkennt für beide Gatespannungen bei Drainspannungen von  $10 V$  einen linearen Potenzialverlauf. Bei einer Drainspannung von  $20 V$  ist die simulierte Kurve bei einer Gatespannung von  $50 V$  leicht gekrümmt, während die bei einer Gatespannung von  $70 V$  noch annähernd gerade ist. Bei einer Drainspannung von  $50 V$  krümmt sich die Kurve zunehmend bei Annäherung an die Drainelektrode für beide Gatespannungen. Die Krümmung kommt



**Abbildung 11.2:** Potenzialverteilung im Kanal eines  $C_{60}$ -Transistors für unterschiedliche Drainspannungen bei Gatespannungen von 50 V (a) und 70 V (b). Die  $\bullet$ -Symbole sind die gemessenen Werte und die Linien in den entsprechenden Farben die dazugehörigen Simulationen. Die Schwellspannungen für die Simulationen bei Gatespannungen von 50 V und 70 V betragen 27.5 V bzw. 35 V.



**Abbildung 11.3:** Potenzialverteilung im Kanal eines CuPc-Transistors für unterschiedliche Drainspannungen bei Gatespannungen von -50 V (a) und -70 V (b). Die  $\bullet$ -Symbole sind die gemessenen Werte und die Linien in den entsprechenden Farben die dazugehörigen Simulationen. Die Schwellspannungen für die Simulationen bei Gatespannungen von -50 V und -70 V betragen -27 V bzw. -36.5 V.

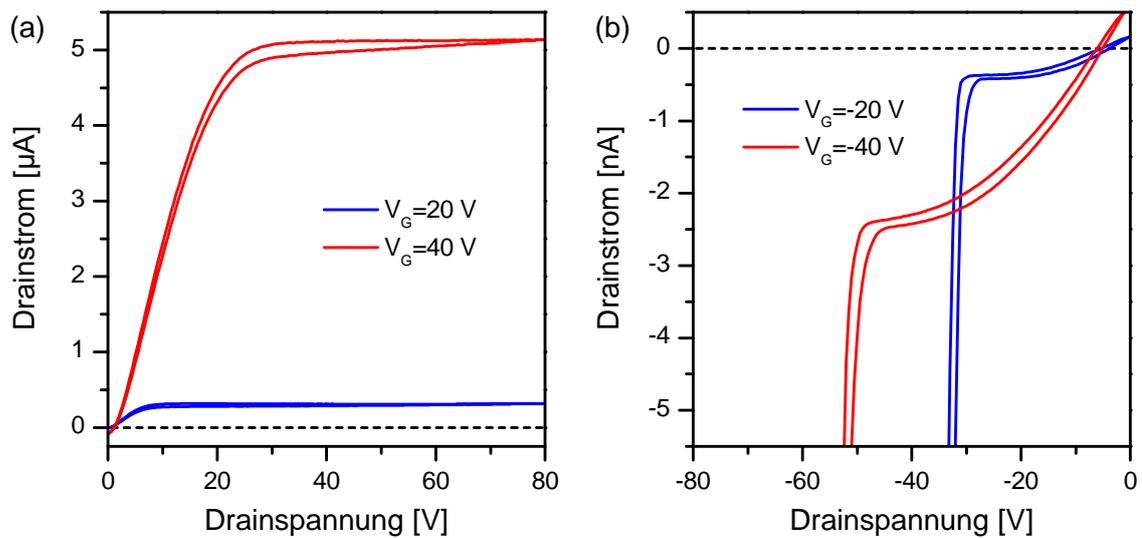
daher, dass sich der Transistor am Ende des Anlaufbereichs oder bereits im gesättigten Bereich befindet. Auch an den Ausgangskennlinien (Abbildung 11.1 (a)) erkennt man, dass sich bei beiden Gatespannungen und einer Drainspannung von 10 V der Transistor im linearen Bereich befindet. Bei einer Drainspannung von 20 V befindet er sich für eine Gatespannung von 50 V schon am Ende des Anlaufbereiches, während bei er sich bei einer Gatespannung von 70 V noch im linearen Bereich befindet. Bei einer Drainspannung von 50 V und einer Gatespannung von 50 V befindet sich der Transistor im gesättigten Bereich, bei 70 V Gatespannung am Ende des Anlaufbereichs bzw. am Anfang des gesättigten Bereichs.

Es fällt außerdem auf, dass die Kontaktspannungen an der Sourceelektrode für alle Drainspannungen gleich groß sind, da sich alle simulierten Kurven in einem Punkt an der Sourceelektrode treffen. Die Spannungsabfälle an der Sourceelektrode sind bei beiden Gatespannungen etwa gleich groß. Die Kontaktwiderstände an der Drainelektrode nehmen mit steigender Drainspannung zu, was sich darin äußert, dass der Abstand zwischen Simulationswert an der Drainelektrode und angelegter Drainspannung immer größer wird. Diese Zunahme der Kontaktwiderstände mit steigender Drainspannung ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass beim Übergang in den gesättigten Bereich, die Anzahl an Ladungsträgern um die Drainelektrode abnimmt.

Die gemessenen und mit Gleichung 11.1 simulierten Potenziale für eine reine CuPc-Schicht bei Gatespannungen von -50 V und -70 V sind in Abbildung 11.3 zu sehen. Bei kleinen Drainspannungen (-10 V) erhält man für beide Gatespannungen einen lineareren Potenzialverlauf. Wie beim  $C_{60}$ -Transistor befindet sich der CuPc-Transistor bei einer Drainspannung von -20 V und einer Gatespannung von -50 V am Ende des Anlaufbereichs, während er sich für eine Gatespannung von -70 V noch im linearen Bereich befindet, was sich anhand der Krümmung der simulierten Potenziale und auch an den Ausgangskennlinien (Abbildung 11.1 (b)) erkennen lässt. Bei einer Drainspannung von -50 V befindet sich der Transistor für beide Gatespannungen im gesättigten Bereich. Der Spannungsabfall am Sourcekontakt ist, wie beim  $C_{60}$  für alle Drainspannungen gleich groß. Für den Sourcekontakt gibt es auch zwischen den beiden Gatespannungen keinen signifikanten Unterschied. Der Kontaktwiderstand an der Drainelektrode steigt abermals mit steigender Drainspannung an. Die Ursache hierfür ist dieselbe wie beim  $C_{60}$ -Transistor.

Die Ausgangskennlinien eines Transistors bestehend aus einer  $C_{60}$ -CuPc-Mischschicht mit einem Volumenverhältnis von 3:1 sind in Abbildung 11.4 zu sehen. Für positive Gatespannungen gleichen die Ausgangskennlinien denen eines reinen  $C_{60}$ -Transistors. Ein ambipolarer Anstieg lässt sich nur bei negativen Gatespannungen erkennen. Dies liegt daran, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit der Löcher im CuPc, bei diesem Mischungsverhältnis, im Vergleich zu der der Elektronen im  $C_{60}$  zu gering ist, um den Stromanteil durch das CuPc bei positiven Gatespannungen in den Ausgangskennlinien zu erkennen. Der ambipolare Anstieg bei negativen Gatespannungen ist sehr steil, was an dem eben erwähnten großen Unterschied in den Beweglichkeiten liegt. Auch hier beginnen die Ausgangskennlinien nicht im Ursprung, was wiederum an parasitären Strömen aus der Umgebung des Transistors liegt.

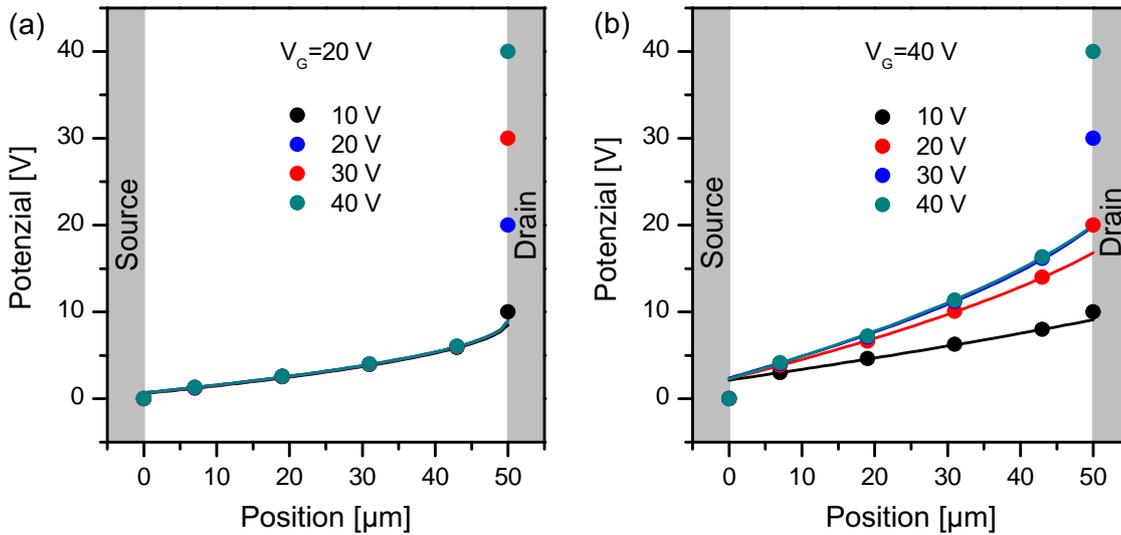
Die Potenzialverteilungen der 3:1-Mischschicht für positive Gatespannungen sind in Abbildung 11.5 zu sehen. Es sind die Potenzialverläufe für Drainspannungen von 10 V bis 40 V



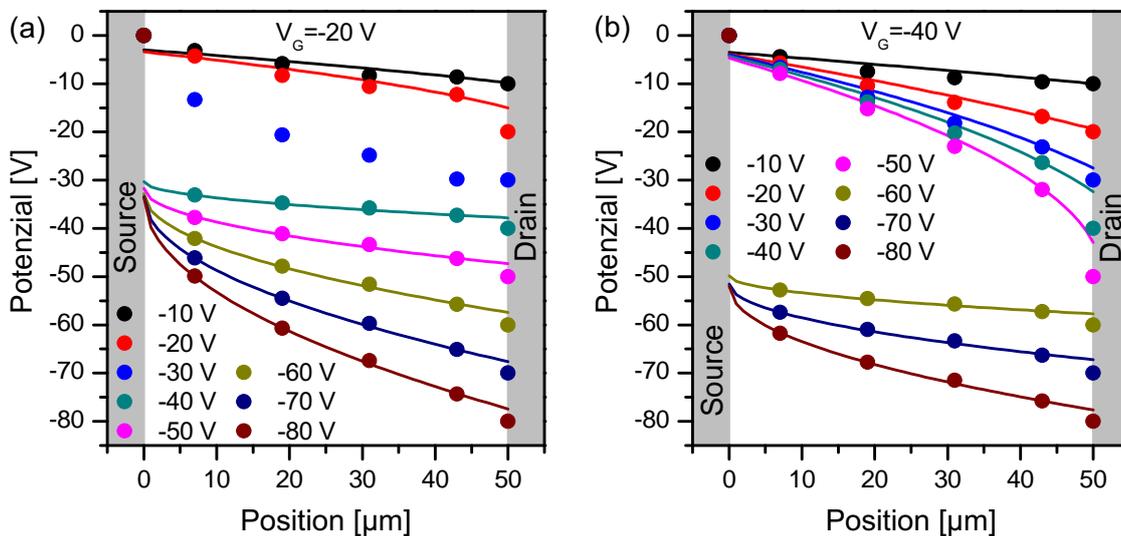
**Abbildung 11.4:** Ausgangskennlinien eines Transistors mit einem Mischungsverhältnis von 3:1 für positive (a) und negative (b) Gatespannungen von  $\pm 20\text{ V}$  und  $\pm 40\text{ V}$ . Die Kennlinien wurden aufgenommen, bevor die Potenziale (siehe Abbildungen 11.5 und 11.6) gemessen wurden.

zu sehen. Die Simulationen wurden mit Gleichung 11.1 durchgeführt. Gemessen wurden die Potenziale bis zu einer Drainspannung von  $80\text{ V}$ . Bei einer Gatespannung von  $20\text{ V}$  sind für Drainspannungen von  $20\text{ V}$  bis  $80\text{ V}$  alle gemessenen und simulierten Potenziale gleich. Die Potenzialverteilung für eine Drainspannung von  $10\text{ V}$  liegt leicht unterhalb der anderen. Betrachtet man die Ausgangskennlinie (Abbildung 11.4 (a)) bei einer Gatespannung von  $20\text{ V}$ , so erkennt man, dass der Sättigungsbereich bei ca.  $9\text{ V}$  beginnt, die Schwellspannung also ca.  $11\text{ V}$  beträgt, und der Transistor sich somit bei allen Potenzialmessungen im gesättigten Bereich bzw. bei einer Drainspannung von  $10\text{ V}$  am Ende des Übergangsbereichs befindet. Der Spannungsabfall an der Sourceelektrode ist wiederum für alle Drainspannungen gleich. Somit erhöht sich mit der Drainspannung der Spannungsabfall an der Drainelektrode. Er steigt von ca.  $1\text{ V}$  für eine Drainspannung von  $10\text{ V}$  auf  $71\text{ V}$  für eine Drainspannung von  $80\text{ V}$ . Bei einer Gatespannung von  $40\text{ V}$  verhält es sich genauso, nur dass hier die Sättigung erst bei einer Drainspannung von  $30\text{ V}$  einsetzt. Für alle darüberliegenden Drainspannungen erhält man wieder einen identischen Potenzialverlauf. Der Spannungsabfall an der Drainelektrode nimmt von ca.  $10\text{ V}$  bei einer Drainspannung von  $30\text{ V}$  auf ca.  $60\text{ V}$  bei einer Drainspannung von  $80\text{ V}$  in Abständen von ca.  $10\text{ V}$  zu. Bei den verwendeten positiven Drain- und Gatespannungen entsprechen die Potenzialverläufe der 3:1-Mischschicht, wie die Ausgangskennlinien, denen eines unipolaren Transistors.

Die gemessenen und simulierten Potenziale innerhalb des Kanals für die negativen Gatespannungen der 3:1-Mischschicht sind in Abbildung 11.6 dargestellt. Die Potenziale wurden für Drainspannungen von  $-10\text{ V}$  bis  $-80\text{ V}$  im Abstand von  $-10\text{ V}$  gemessen. Der ambipolare Bereich beginnt für eine Gatespannung von  $-20\text{ V}$  bei einer Drainspannung von ca.  $-27\text{ V}$  (siehe Abbildung 11.4 (b)). Die Potenziale können also nur für Drainspannungen von  $-10\text{ V}$  und  $-20\text{ V}$  mit Gleichung 11.1 simuliert werden. Für diese Spannungen ist der Spannungs-



**Abbildung 11.5:** Potenzialverteilung im Kanal eines Transistors mit einem Mischungsverhältnis von 3:1 für unterschiedliche Drainspannungen bei Gatespannungen von 20 V (a) und 40 V (b). Die  $\bullet$ -Symbole sind die gemessenen Werte und die Linien in den entsprechenden Farben die dazugehörigen Simulationen. Die Schwellspannungen für die Simulationen bei Gatespannungen von 20 V und 40 V betragen 11 V bzw. 10 V.



**Abbildung 11.6:** Potenzialverteilung im Kanal eines Transistors mit einem Mischungsverhältnis von 3:1 für unterschiedliche Drainspannungen bei Gatespannungen von -20 V (a) und -40 V (b). Die  $\bullet$ -Symbole sind die gemessenen Werte und die Linien in den entsprechenden Farben die dazugehörigen Simulationen. Die Schwellspannungen für die Simulationen bei Gatespannungen von -20 V und -40 V betragen -5 V bzw. 0 V.

abfall an der Sourceelektrode gleich groß. Der Spannungsabfall an der Drainelektrode ist für die höhere Drainspannung wieder größer. Für Drainspannungen  $\leq -40$  V ist der Spannungsabfall an der injizierenden Elektrode ( $V_{CD}$ ) gleich groß. Die Potenziale der Drainspannungen von -40 V bis -80 V wurden mit folgender Gleichung simuliert:

$$V(x) = (V_G - V_T) + \left\{ [(V_D - V_{CD} - V_{CS}) - (V_G - V_T - V_{CS})]^2 - \frac{L-x}{L} \cdot [(V_D - V_{CD} - V_{CS}) - (V_G - V_T - V_{CS})]^2 \right\}^{1/2} \quad (11.2)$$

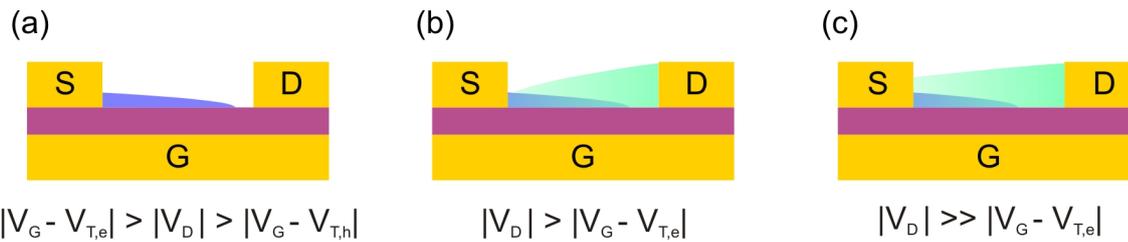
Hierfür wurde Gleichung 2.20 um die Kontaktspannungen  $V_{CD}$  und  $V_{CS}$  erweitert ( $V_D \rightarrow V_D - V_{CD} - V_{CS}$ ,  $V_G \rightarrow V_G - V_{CS}$ ). Da die Beweglichkeit für Elektronen um mehrere Größenordnungen über der für Löcher liegt und somit der Anteil an Löchern im Kanal im Vergleich zu dem an Elektronen vernachlässigt werden kann, wurde  $x_0 = 0$  gesetzt.

$V_T$  ist hier die Schwellspannung der Elektronen. Diese beträgt nach Abbildung 11.4 (b) ca. 10 V, da der ambipolare Anstieg bei ca. -30 V beginnt. Das Potenzial wird für Drainspannungen  $\leq -40$  V nicht durch die angelegte Gatespannung, und die damit akkumulierten Löcher, bestimmt. Stattdessen wird das Potenzial über die „effektive Drainspannung“ der Elektronen bestimmt, welche sich aus der Differenz zwischen angelegter Drainspannung (abzüglich Kontaktspannungen) und der Spannung, bei der der Elektronentransport beginnt, ergibt:

$$V_{D,eff} = V_D - (V_G - V_T - V_{CS}) - V_{CD} - V_{CS} = V_D - (V_G - V_T) - V_{CD} \quad (11.3)$$

Die Schwellspannung  $V_T$  ist hier die der Elektronen. Für Drainspannungen  $\leq -40$  V hängt der Potenzialverlauf nur noch von den Elektronen ab. Um dieses Verhalten genauer zu beschreiben sind in Abbildung 11.7 die Ladungsverteilungen für Löcher (blau) und Elektronen (grün) für unterschiedliche Drainspannungen bei einer festen Gatespannung schematisch dargestellt. Abbildung 11.7 (a) zeigt die Ladungsverteilung für den Fall, dass die Drainspannung größer als die effektive Gatespannung für Löcher, aber kleiner als die effektive Gatespannung für Elektronen ist. Der Transistor befindet sich also im gesättigten aber noch nicht ambipolaren Bereich. Es sind nur Löcher im Kanal vorhanden. Der Abschnürpunkt befindet sich bereits im Kanal.

Erhöht man die Drainspannung, gelangt man in den Bereich, in dem neben Löchern auch Elektronen im Kanal transportiert werden (Abbildung 11.7 (b)). Nach den Modellen aus Kapitel 2.2.2 hängt die Lage der Rekombinationszone im Kanal vom Verhältnis der Beweglichkeiten ab. Hier liegt allerdings keine Rekombinationszone vor. Es wird davon ausgegangen, dass der Abschnürpunkt der Elektronen aufgrund der höheren Beweglichkeit schneller in den Kanal eindringt als der Abschnürpunkt der Löcher in Richtung Sourceelektrode wandert. Da hier die Beweglichkeit der Elektronen sehr hoch ist, hat sich der Elektronenkanal bereits bis zur Sourceelektrode ausgebreitet. Daraus ergibt sich eine räumliche Überlagerung der Potenziale des Löcher- und des Elektronenkanals in der Nähe der Sourceelektrode. Das Potenzial des Messpunktes neben der Drainelektrode liegt nur knapp unterhalb der angelegten Drainspannung. In diesem Bereich des Kanals wird das Potenzial nur von den injizierten Elektronen bestimmt, da sich der Abschnürpunkt für Löcher etwa in der Mitte des Kanals befindet. Da die Ströme des Löcher- und des Elektronenkanals bei dieser Drainspannung



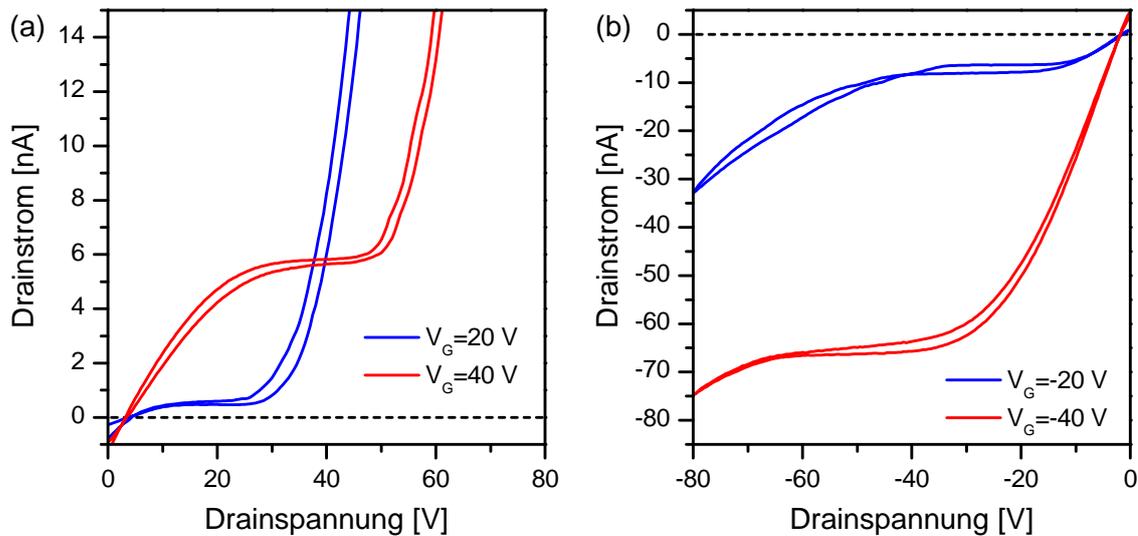
**Abbildung 11.7:** Schematische Darstellung der Ladungsverteilung für unterschiedliche Drainspannungen bei einer festen Gatespannung für Löcher (blau) und Elektronen (rot). Die Beweglichkeit der Elektronen liegt um ein Vielfaches über der der Löcher.

etwa gleich groß sind wird das Potenzial in der Nähe der Sourcelektrode von den Potenzialen beider Ladungsträger festgelegt. Das daraus resultierende gemessene Potenzial, bei einer Drainspannung von  $-30$  V, ist also eine Überlagerung zweier Potenziale und kann somit weder mit Gleichung 11.1 noch mit Gleichung 11.2 simuliert werden.

Eine weitere Erhöhung der Drainspannung führt dazu, dass sich zum einen der Abschnürpunkt für Löcher weiter in Richtung Sourcelektrode verschiebt und zum anderen der Anteil an Elektronen im Kanal weiter erhöht (Abbildung 11.7 (c)). Der Strom bei einer Drainspannung von  $-40$  V liegt um ca. drei Größenordnungen über dem bei einer Drainspannung von  $-20$  V. Es liegen also ca. 1000 mal mehr Elektronen als Löcher im Kanal vor. Das durch die Löcher hervorgerufene Potenzial kann somit im Vergleich zu dem der Elektronen vernachlässigt werden. Daher können die Potenziale für Drainspannungen  $\leq -40$  V mit Gleichung 11.2 simuliert werden.

Für eine Gatespannung von  $-40$  V beginnt der ambipolare Bereich bei einer Drainspannung von ca.  $-50$  V (Abbildung 11.4 (b)). Bis zu dieser Spannung konnten die Potenziale mit Gleichung 11.1 simuliert werden. Die Potenziale für Drainspannungen  $\leq -60$  V wurden mit Gleichung 11.2 simuliert. Auch hier sind die Spannungsabfälle an der Sourcelektrode bis zum Übergang in den ambipolaren Bereich gleich groß. Für Drainspannungen darüber sind sie an der Drainelektrode gleich groß. Allerdings sind die Spannungsabfälle an der Drainelektrode für die Elektroneninjektion kleiner als für die Löcherinjektion an der Sourcelektrode. Dies stimmt mit den Ergebnissen für die Injektionsbarrieren aus den PES-Messungen überein (vgl. Kapitel 8.1). Der Übergang von dem Bereich, in welchem das Potenzial mit Gleichung 11.1 simuliert werden kann, in den Bereich, in welchem mit Gleichung 11.2 simuliert werden kann, findet in einem Spannungsintervall, das kleiner als  $10$  V ist, statt. Dies liegt daran, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit der Elektronen drei Größenordnungen über der der Löcher liegt. Daher ist der Elektronenstrom bei einer Drainspannung von  $-60$  V ca. 45 mal größer als der Löcherstrom und das durch die Löcher erzeugte Potenzial kann im Vergleich zu dem durch die Elektronen erzeugte Potenzial vernachlässigt werden.

Die Ausgangskennlinien für eine  $C_{60}$ -CuPc-Schicht mit einem Mischungsverhältnis von 1:3 zeigt Abbildung 11.8. Sowohl für positive als auch für negative Gatespannungen beginnen die Kennlinien abermals nicht im Ursprung. Die Auswertung der TLM-Messungen haben für dieses Mischungsverhältnis eine Löcherbeweglichkeit ergeben, die ca. 9 mal größer als die Elektronenbeweglichkeit ist (vgl. Kapitel 9.4.2). Dies spiegelt sich in den Ausgangskennlinien wieder. Für positive Gatespannungen ist der durch die Löcherinjektion hervorgerufene

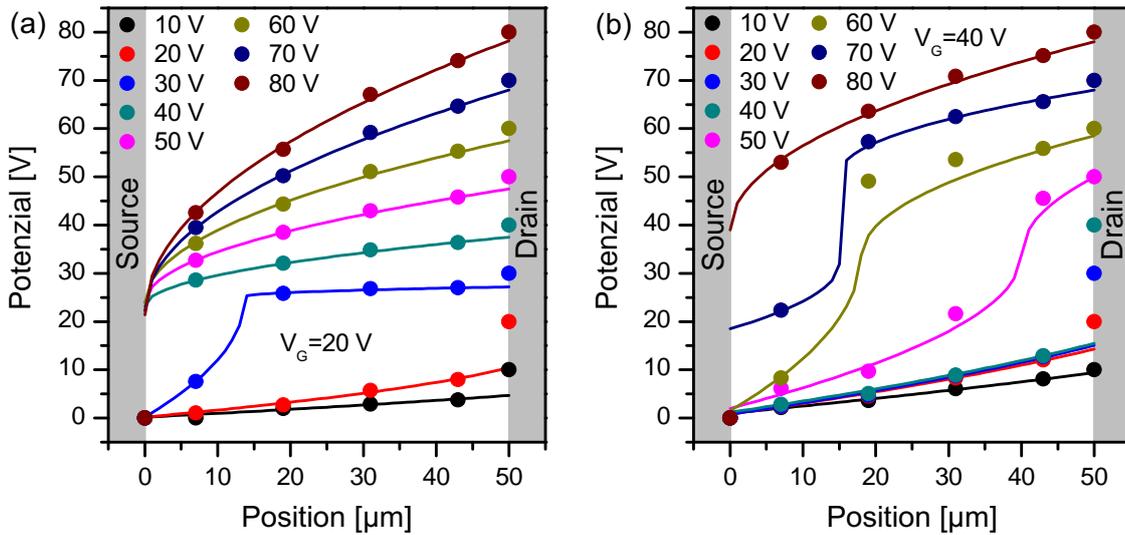


**Abbildung 11.8:** Ausgangskennlinien eines Transistors mit einem Mischungsverhältnis von 1:3 für positive (a) und negative (b) Gatespannungen von  $\pm 20\text{ V}$  und  $\pm 40\text{ V}$ . Die Kennlinien wurden aufgenommen, bevor die Potenziale (siehe Abbildungen 11.9 und 11.10) gemessen wurden.

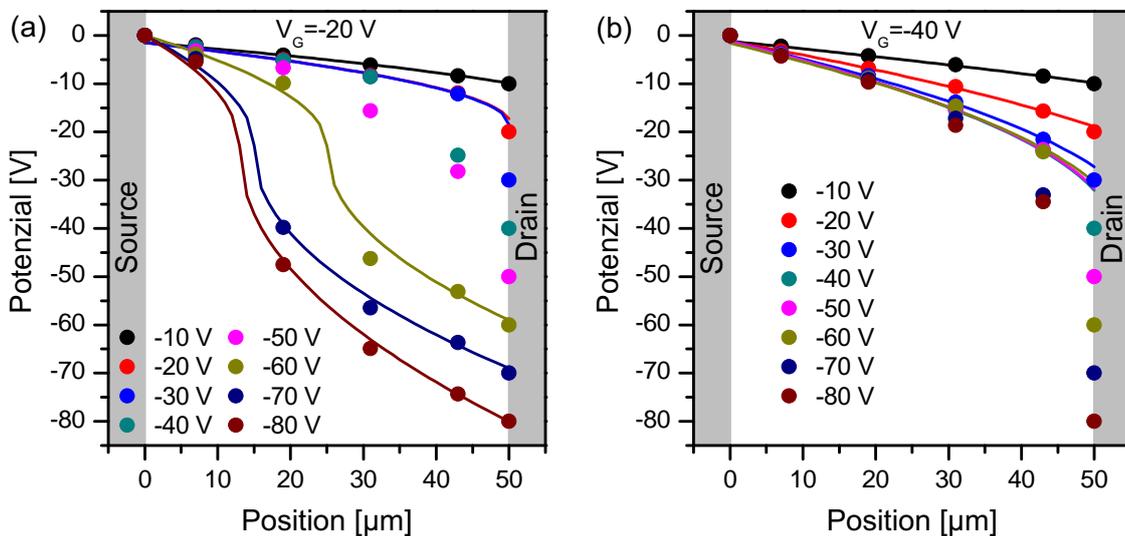
ambipolare Anstieg sehr steil und der Elektronenstrom übersteigt den Löcherstrom innerhalb eines Spannungsintervalls von wenigen Volt. Im Gegensatz dazu ist der ambipolare Anstieg bei negativen Gatespannungen klein.

Die Potenzialverläufe für positive Gatespannungen sind für dieses Mischungsverhältnis in Abbildung 11.9 zu sehen. Bei einer Gatespannung von  $20\text{ V}$  wurden die Simulationen im linearen bzw. gesättigten Bereich, also für Drainspannungen von  $10\text{ V}$  und  $20\text{ V}$ , mit Gleichung 11.1 durchgeführt. Der Spannungsabfall an der Sourceelektrode ist für beide Drainspannungen gleich groß; an der Drainelektrode nimmt er mit steigender Spannung zu.

Die Simulation bei einer Drainspannung von  $30\text{ V}$  erfolgte von der Sourceelektrode bis zur Mitte zwischen dem ersten und dem zweiten Messpunkt im Kanal mit Gleichung 11.1. Der andere Teil des Potenzialverlaufs wurde mit Gleichung 11.2 simuliert. Bei dieser Drainspannung befindet sich der Transistor am Anfang des ambipolaren Bereiches. Hier sind die Ströme von Elektronen und Löchern etwa gleich groß (vgl. 11.8 (a)). Das heißt, dass sowohl das durch die Elektronen als auch das durch die Löcher hervorgerufene Potenzial berücksichtigt werden muss. Dadurch, dass sich der Einschnürpunkt (pinch-off point) für Elektronen mit steigender Drainspannung von der Drainelektrode zur Sourceelektrode bewegt, ist eine Elektronenakkumulation nur noch im Gebiet um die Sourceelektrode gegeben. Gleichzeitig wandert der Abschnürpunkt der Löcher mit steigender Drainspannung von der Drainelektrode in Richtung Sourceelektrode. Die Simulation erscheint sehr gut, wobei man beachten muss, dass der genaue Potenzialverlauf zwischen der Sourceelektrode und dem zweiten Messpunkt nicht bekannt ist. Der Punkt, an dem sich die beiden Bereiche treffen, und der Spannungsabfall an der Sourceelektrode wurden so gewählt, dass die Simulation mit den gemessenen Werten übereinstimmt. Allerdings muss man davon ausgehen, dass auch hier ein Bereich vorliegt, indem beide Ladungsträgersorten vorhanden sind (vgl. Abbildung 11.7



**Abbildung 11.9:** Potenzialverteilung im Kanal eines Transistors mit einem Mischungsverhältnis von 1:3 für unterschiedliche Drainspannungen bei Gatespannungen von 20 V (a) und 40 V (b). Die  $\bullet$ -Symbole sind die gemessenen Werte und die Linien in den entsprechenden Farben die dazugehörigen Simulationen. Die Schwellenspannungen für die Simulationen bei Gatespannungen von 20 V und 40 V betragen 4 V bzw. 6 V.



**Abbildung 11.10:** Potenzialverteilung im Kanal eines Transistors mit einem Mischungsverhältnis von 1:3 für unterschiedliche Drainspannungen bei Gatespannungen von -20 V (a) und -40 V (b). Die  $\bullet$ -Symbole sind die gemessenen Werte und die Linien in den entsprechenden Farben die dazugehörigen Simulationen. Die Schwellenspannungen für die Simulationen bei Gatespannungen von -20 V und -40 V betragen jeweils -3 V.

(b)) und das daraus resultierende gemeinsame Potenzial einen etwas anderen Verlauf liefern würde.

Für Drainspannungen von 40 V und darüber wurden die Simulationen mit Gleichung 11.2 durchgeführt. Hier ist die Übereinstimmung der Simulationen mit den Messpunkten für alle Drainspannungen hervorragend. Durch die höheren Drainspannungen ist die Anzahl an Löchern, bei annähernd gleichbleibender Anzahl an Elektronen, weiter gestiegen. Somit kann, wie bei den Simulationen der 3:1-Mischung bei negativen Gatespannungen, das Potenzial der Ladungsträger mit dem niedrigeren Stromanteil vernachlässigt werden. Bei einer Gatespannung von 40 V (Abbildung 11.9 (b)) wurden die Simulationen bis zu einer Drainspannung von 40 V, also im linearen und gesättigten Bereich des Transistors, mit Gleichung 11.1 durchgeführt. Die Simulationen stimmen wiederum mit den Messwerten überein. Der Spannungsabfall am Sourcekontakt ist abermals für die Drainspannungen im linearen und gesättigten Bereich gleich groß, während der Spannungsabfall an der Drainelektrode mit steigender Drainspannung zunimmt. Für Drainspannungen von 50 V bis 70 V wurden die Potenzialverläufe im Bereich um die Sourceelektrode mit Gleichung 11.1 und im Bereich um die Drainelektrode mit Gleichung 11.2 simuliert. Die Simulationen weichen teilweise stark von den Messpunkten ab. Die Ursache hierfür ist abermals, dass keine zwei getrennten Bereiche mit Löcher- bzw. Elektronenanreicherung vorliegen, sondern um die Drainelektrode nur Löcher und um die Sourceelektrode beide Ladungsträgersorten vorhanden sind. Bei einer Drainspannung von 50 V müsste der Abschnürpunkt für Elektronen zwischen dem ersten und zweiten Messpunkt neben der Drainelektrode liegen, da der erste Messpunkt annähernd den Wert der angelegten Drainspannung hat und somit ausschließlich durch das Potenzial der Löcher geprägt wird. Die anderen drei Messdaten liegen etwas über denen aus dem gesättigten Bereich, werden also sowohl aus dem Potenzial der Löcher als auch aus dem der Elektronen gebildet. Dafür spricht auch, dass der Löcherstrom bei dieser Drainspannung ca. 2.7 mal so groß ist wie der Elektronenstrom. Bei einer Drainspannung von 60 V ist der Löcherstrom ca. 8.2 mal so groß wie der Elektronenstrom. Die drei Messpunkte neben der Drainelektrode werden durch das Potenzial der Löcher bestimmt. Das Potenzial der Elektronen beeinflusst nur noch den Bereich um die Sourceelektrode. Ebenso ist es bei einer Drainspannung von 70 V. Das Potenzial bei einer Drainspannung von 80 V kann mit Gleichung 11.2 simuliert werden. Hier beträgt der Löcherstrom ein 39-faches des Elektronenstroms und das durch die Elektronen hervorgerufene Potenzial kann vernachlässigt werden.

Die gemessenen und simulierten Potenzialverläufe für negative Gatespannungen sind in Abbildung 11.10 dargestellt. Für beide Gatespannungen ist im linearen und im gesättigten Bereich der Spannungsabfall an der Sourceelektrode für alle Drainspannungen gleich groß. Mit steigender Drainspannung nimmt die Kontaktspannung an der Drainelektrode zu. Bei einer Gatespannung von -20 V (Abbildung 11.10 (a)) können bis zu einer Drainspannung von -30 V die Messpunkte mit Gleichung 11.1 für den linearen bzw. gesättigten Bereich simuliert werden. Für eine Drainspannung von -40 V liegen die ersten drei Messpunkte neben der Sourceelektrode auf den simulierten Linien für den gesättigten Bereich. Der Messpunkt neben der Drainelektrode liegt deutlich darüber. Anhand der Ausgangskennlinien sieht man, dass sich bei dieser Drainspannung der Transistor gerade am Anfang des ambipolaren Bereichs befindet. Der Elektronenstrom ist hier wesentlich kleiner als der Löcherstrom. Allerdings ist der Transistor schon bei etwa -15 V Drainspannung in den gesättigten Bereich

übergegangen. Dadurch hat sich der Abschnürpunkt schon so weit von der Drainelektrode entfernt, dass auch dieser kleinere Elektronenstrom ausreicht, um das Potenzial in diesem Bereich vorzugeben. Bei einer Drainspannung von  $-50\text{ V}$  ist der Elektronenstrom immer noch um das 1.4-fache kleiner als der Löcherstrom. Hier ist der Abschnürpunkt für Löcher noch weiter in Richtung Sourceelektrode gewandert, so dass ein größerer Teil des Kanals vom Potenzial der Elektronen mitbestimmt wird. Bei einer Drainspannung von  $-60\text{ V}$  ist der Elektronenstrom schon doppelt so groß wie der Löcherstrom und der Abschnürpunkt hat sich noch weiter in Richtung Sourcelektrode verschoben. Daher können die zwei Messpunkte neben der Drainelektrode schon gut mit Gleichung 11.2 simuliert werden. Die andere Hälfte des Kanals wurde mit Gleichung 11.1 simuliert. Die Abweichung zwischen der Simulation und den Messwerten liegt abermals daran, dass das Potenzial um die Sourcelektrode nicht nur vom Elektronen- sondern auch vom Löcherkanal definiert wird. Für Drainspannungen von  $-70\text{ V}$  und  $-80\text{ V}$  kann ein noch größerer Bereich des Kanals mit Gleichung 11.2 simuliert werden. Hier liegen schon drei der vier Messpunkte im Kanal auf den simulierten Kurven. Für den Bereich um die Sourcelektrode wurde wieder Gleichung 11.1 verwendet. Hier hat sich der Abschnürpunkt des Löcherkanals noch weiter zur Sourcelektrode verschoben und der Elektronenstrom ist schon 3 bzw. 4 mal so groß wie der Löcherstrom.

Für eine Gatespannung von  $-40\text{ V}$  können die Potenziale bis zu einer Drainspannung von  $-60\text{ V}$  mit der Gleichung für den linearen bzw. gesättigten Bereich simuliert werden (Abbildung 11.10 (b)). Der Transistor geht bei ca.  $-37\text{ V}$  in den gesättigten Bereich über (Abbildung 11.8 (b)). Bei einer Drainspannung von ca.  $-65\text{ V}$  beginnt der ambipolare Bereich. Daher liegen für die Drainspannungen von  $-70\text{ V}$  und  $-80\text{ V}$  die Datenpunkte, gemessen mit den beiden Potentialelektroden nahe der Drainelektrode, oberhalb der Simulation aus dem gesättigten Bereich. Hier hat sich der Abschnürpunkt des Löcherkanals soweit zurückgezogen, dass das Potenzial, trotz des wesentlich niedrigeren Elektronenstroms, vom Elektronenkanal beeinflusst wird.

In den Gleichungen zur Simulation der Potenzialverläufe (Gl. 11.1 und 11.2) sind die Kontaktspannungen enthalten. Ist der Strom durch den Transistor bekannt, so können nach dem Ohm'schen Gesetz die Widerstände für den Source- und den Drainkontakt direkt berechnet werden. Bei den Transistoren, die zur Bestimmung der Potenzialverläufe verwendet wurden, treten im Gegensatz zu denen für die TLM parasitäre Ströme auf, welche erst durch ein Gegenfeld  $V_{GG}$  verschwinden. Um die Widerstände trotzdem vergleichen zu können, wurden zur Berechnung der Kontaktwiderstände die Ströme verwendet, die bei einer Drainspannung von  $\pm 10\text{ V} \pm V_{GG}$  gemessen wurden. Zudem wurden die Kontaktwiderstände aus den TLM-Messungen mit 2.5 multipliziert, da die Kanalbreite  $W$  des Transistors zur Potenzialmessung um diesen Faktor kleiner ist, als die der TLM-Messungen. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 11.1 zusammengefasst. Da zur Bestimmung der Potenziale feste Gatespannungen verwendet wurden, sind aufgrund der unterschiedlichen Schwellspannungen die effektiven Gatespannungen nicht identisch, liegen aber nahe beieinander. Es fällt auf, dass, für alle Mischungsverhältnisse und sowohl für die Elektronen- als auch die Löcherinjektion, die Kontaktwiderstände an der Sourcelektrode größer als an der Drainelektrode sind. Die Ladungsträgerinjektion vom Metall in den organischen Halbleiter ist, wie in Kapitel 9.4.1 gezeigt, injektionslimitiert. Das bedeutet, dass an der Sourcelektrode aufgrund der niedrigen Beweglichkeiten die Injektion beschränkt ist. Bei der Injektion der Ladungsträger vom

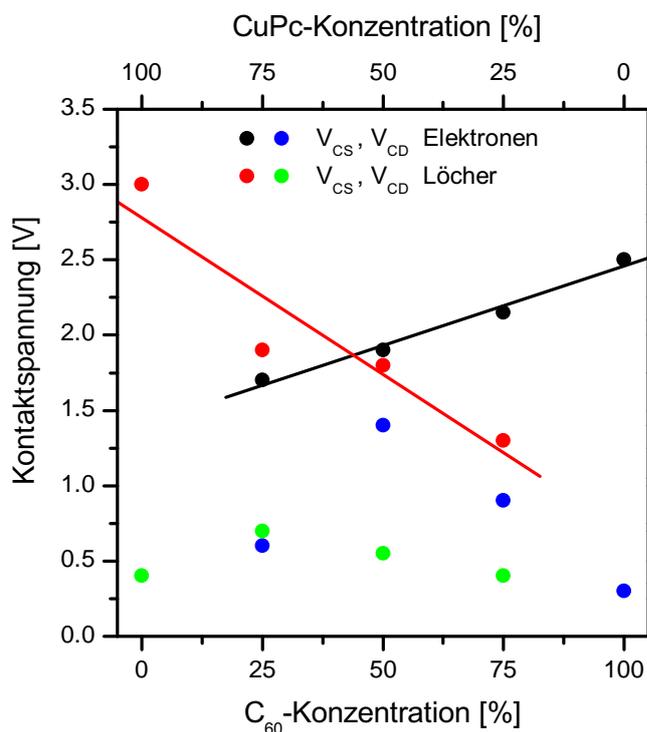
**Tabelle 11.1:** Kontaktwiderstände von Elektronen und Löchern in den reinen Schichten sowie den Mischschichten aus  $C_{60}$  und CuPc bei Drainspannungen von  $\pm 10$  V. Die erste Spalte gibt die effektive Gatespannung, bei der die Kontaktwiderstände bestimmt wurden an. Die zweite und dritte Spalte enthalten die Kontaktwiderstände an der Source- bzw. Drainelektrode. Zum Vergleich sind in der vierten Spalte die mit der TLM bestimmten Widerstände aufgelistet.

	$V_G - V_T$ [V]	$R_S$ [ $\Omega$ ]	$R_D$ [ $\Omega$ ]	$R_{TLM}$ [ $\Omega$ ]
Elektronen				
$C_{60}$	35	$1.78 \cdot 10^5$	$2.13 \cdot 10^4$	$4.31 \cdot 10^5$
3:1	30	$3.28 \cdot 10^5$	$1.37 \cdot 10^5$	$9.01 \cdot 10^5$
1:1	32	$1.38 \cdot 10^7$	$1.05 \cdot 10^7$	$1.31 \cdot 10^7$
1:3	34	$1.99 \cdot 10^8$	$1.19 \cdot 10^8$	$5.58 \cdot 10^8$
Löcher				
3:1	40	$3.85 \cdot 10^8$	$1.18 \cdot 10^8$	$2.94 \cdot 10^8$
1:1	38	$9.60 \cdot 10^7$	$2.91 \cdot 10^7$	$2.18 \cdot 10^8$
1:3	37	$1.38 \cdot 10^7$	$2.30 \cdot 10^6$	$1.35 \cdot 10^8$
CuPc	34	$3.78 \cdot 10^6$	$5.04 \cdot 10^5$	$3.91 \cdot 10^6$

organischen Halbleiter in das Metal an der Drainelektrode gibt es diese Injektionslimitierung nicht.

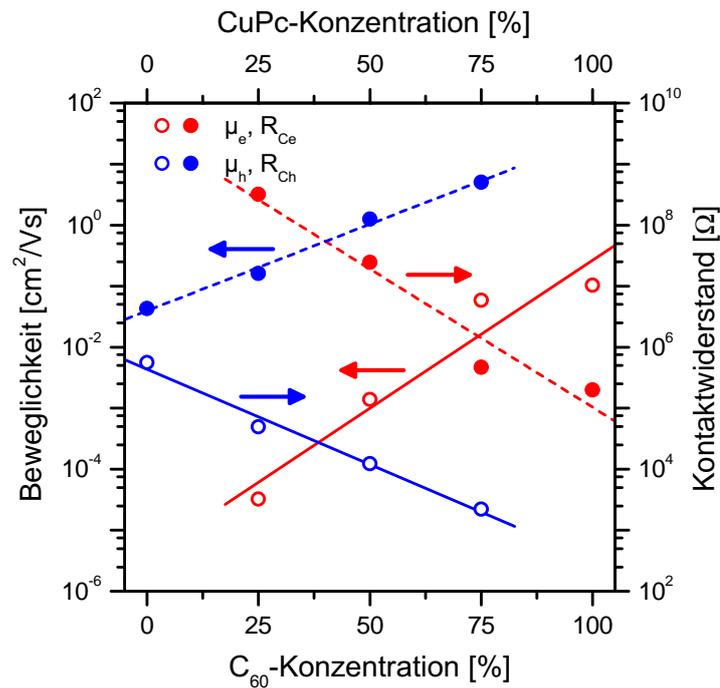
Die Kontaktwiderstände an der Drainelektrode werden allerdings, wie oben schon erwähnt, sowohl für Löcher als auch für Elektronen in den reinen Schichten und den Mischschichten, mit steigender Drainspannung größer und übersteigen, wenn die Transistoren in den gesättigten Bereich übergehen, die Kontaktwiderstände an der Sourceelektrode. Dieses Verhalten kann auf die Abnahme an Ladungsträgern an der Drainelektrode aufgrund der Abschnürung des Kanals durch die steigende Drainspannung zurückgeführt werden. Aufgrund der Verarmung von Ladungsträgern um die Drainelektrode werden nur die untersten Niveaus besetzt. Daher vergrößert sich die Barriere um die Ladungsträger in die Metallelektroden zu überführen. In [123] wurde an einem n-Kanal Transistor (PTCDI- $C_5$ ) bei einer festen Drainspannung eine Abnahme des Spannungsabfalls an der Drainelektrode bei steigender Gatespannung beobachtet bis dieser bei hohen Gatespannungen kleiner als der Spannungsabfall an der Sourceelektrode wird. Dies entspricht der Zunahme des Spannungsabfalls an der Drainelektrode bei steigender Drainspannung und konstanter Gatespannung hier. Der Sourcewiderstand bleibt, wie bei den Messungen hier, nahezu unverändert. Aus der Tabelle geht ebenfalls hervor, dass der Unterschied zwischen dem Widerstand an der Source- und der Drainelektrode mit zunehmender Materialverdünnung, sowohl für Elektronen als auch für Löcher, kleiner wird bzw. der Widerstand an der Drainelektrode überproportional größer wird.

Die Ursache der Veränderung der Kontaktwiderstände mit dem Mischungsverhältnis liegt an den Spannungen, die an den Source- und Drainelektroden abfallen. In Abbildung 11.11 sind die Kontaktspannungen von Source- und Drainelektrode für Elektronen und Löcher ge-

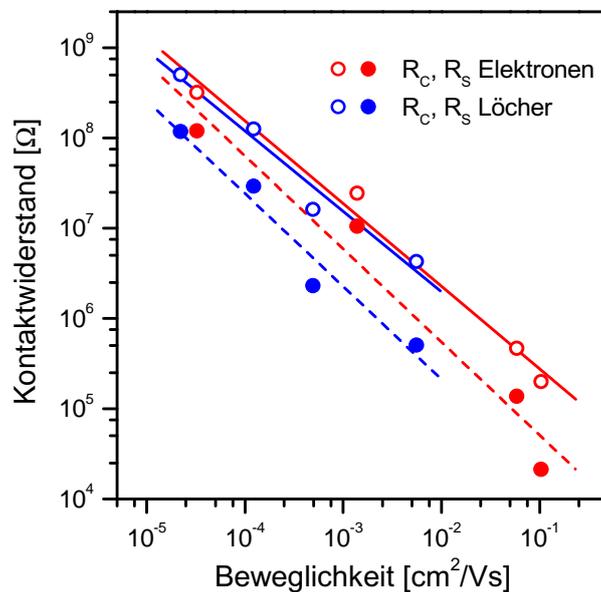


**Abbildung 11.11:** Auftragung der Kontaktspannungen gegenüber den Materialkonzentrationen. Die Kontaktspannungen an der Source- und Drainelektrode sind für Elektronen (schwarz und blau) und Löcher (rot und grün) eingezeichnet. Die Datenpunkte wurden den Simulationen der Potenzialverläufe entnommen. Die Linien sind lineare Fits.

genüber den Materialkonzentrationen aufgetragen. Für Löcher nimmt die Kontaktspannung an der Sourcelektrode von 3.0 V für reines CuPc auf 1.3 V in der 3:1-Mischung linear ab. Für Elektronen ist der Unterschied zwischen dem reinen C<sub>60</sub> (2.5 V) und der 1:3-Mischung (1.7 V) geringer. Die Kontaktspannung an der Sourcelektrode ist damit für die Löcher im CuPc um 0.5 V höher als für die Elektronen im C<sub>60</sub>. Dies entspricht exakt dem Wert des Unterschieds in der Injektionsbarriere den die UPS-Messungen ergeben haben (vgl. Kapitel 8.1). Für Elektronen liegt die Abnahme der Kontaktspannung an der Sourcelektrode im Bereich der Verringerung der Injektionsbarriere aus den UPS-Messungen. Für Löcher ist die Minderung der Kontaktspannung an der Sourcelektrode allerdings wesentlich größer als es die UPS-Messungen ergeben haben. Messungen der Kontaktwiderstände an der Sourcelektrode mittels Kelvin-Probe-Mikroskopie von P3HT und verschiedenen Metallelektroden haben ebenfalls gezeigt, dass die Injektionsbarrieren nur qualitativ zum Vergleich der Kontaktwiderstände herangezogen werden können [124]. Die überproportionale Zunahme des Kontaktwiderstandes an der Drainelektrode mit der Materialverdünnung kommt daher, dass hier die Kontaktspannung annähernd konstant bleibt, während sie an der Sourcelektrode abnimmt (vgl. Abbildung 11.11). Die konstante Kontaktspannung hat zur Folge, dass mit dem exponentiell kleiner werdendem Strom der Kontaktwiderstand exponentiell ansteigt. Die Injektionsbarrieren haben also keinen Einfluss auf die Kontaktwiderstände an den Drainelektroden. An den Sourcelektroden machen die Injektionsbarrieren zumindest einen Teil



**Abbildung 11.12:** Auftragung der Beweglichkeiten und Kontaktwiderstände gegenüber den Materialkonzentrationen für Elektronen (rot) und Löcher (blau). Die Beweglichkeiten und Kontaktwiderstände wurden aus den in den Simulationen bestimmten Spannungsabfällen im Kanal bzw. an den Kontakten berechnet. Die Linien sind lineare Fits.



**Abbildung 11.13:** Auftragung der Kontaktwiderstände gegenüber der Beweglichkeit für Elektronen (rot) und Löcher (blau) für unterschiedliche Mischungsverhältnisse. Es sind die Kontaktwiderstände an der Sourcelektrode  $R_S$  und die Summe aus Source- und Drainkontaktwiderständen ( $R_C = R_S + R_D$ ) eingezeichnet. Die durchgezogenen und gestrichelten Linien sind lineare Fits der Gesamtwiderstände bzw. der Sourcewiderstände. Die Werte der Datenpunkte wurden Tabelle 11.1 entnommen.

des Widerstandes aus.

In Abbildung 11.12 sind die aus den Spannungsabfällen an den Kontakten berechneten Widerstände und die aus den Spannungsabfällen über den Kanal berechneten Beweglichkeiten in Abhängigkeit von der Materialkonzentration zu sehen. Es wurden die Source- und Drainwiderstände aus Tabelle 11.1 zu einem Widerstand addiert. Zur Berechnung der Beweglichkeiten wurde Gleichung 5.6 benutzt. Der Kanalwiderstand ist dabei der Quotient aus der Differenz der angelegten Drainspannung und den Kontaktspannungen und dem Drainstrom. Die angelegte Drainspannung betrug  $\pm 10$  V während den Messungen. Sowohl für Elektronen als auch für Löcher nehmen die Kontaktwiderstände mit steigender Materialverdünnung exponentiell zu. Die Beweglichkeiten nehmen für Elektronen und Löcher mit der Materialkonzentration exponentiell ab. Dies entspricht den Ergebnissen aus den TLM-Messungen und der Berechnung der Kontaktwiderstände nach der Horowitz-Methode. Die berechneten Werte liegen im Bereich der anderen Auswertemethoden.

Wie in Kapitel 9 soll auch hier untersucht werden, ob ein Zusammenhang zwischen der Ladungsträgerinjektion und den Beweglichkeiten besteht. Um dies festzustellen, wurden wiederum in einem doppelt logarithmischen Diagramm die Kontaktwiderstände gegen die Beweglichkeiten aufgetragen (siehe Abbildung 11.13). Die Linien sind Regressionsgeraden zu den jeweiligen Datenpunkten. Man sieht, dass die Kontaktwiderstände linear mit der Beweglichkeit abnehmen. Auch hier gibt es zwei separate Geraden für Elektronen und Löcher. Bei gleichen Beweglichkeiten sind die Kontaktwiderstände für Löcher kleiner als für Elektronen. Dies gilt sowohl für die Gesamtwiderstände als auch für die Sourcewiderstände. Die Steigungen der Ausgleichsgeraden für Löcher (-1.03) sind größer als die der Steigungen für Elektronen (-0.90). Die Geradensteigungen für die Gesamtwiderstände und die Sourcewiderstände sind sowohl für Elektronen als für Löcher annähernd gleich, d.h. dass die Drainkontakte nur eine Verschiebung der Geraden verursachen. Somit sind die in Kapitel 9 gemachten Aussagen über die Ladungsträgerinjektion gültig, obwohl bei diesen die Gesamtwiderstände aufgetragen wurden und die Injektion nur an der Sourceelektrode erfolgt. Allerdings gilt dies nur im linearen Bereich, da beim Übergang in den gesättigten Bereich die Drainwiderstände wesentlich größer als die Sourcewiderstände werden können.

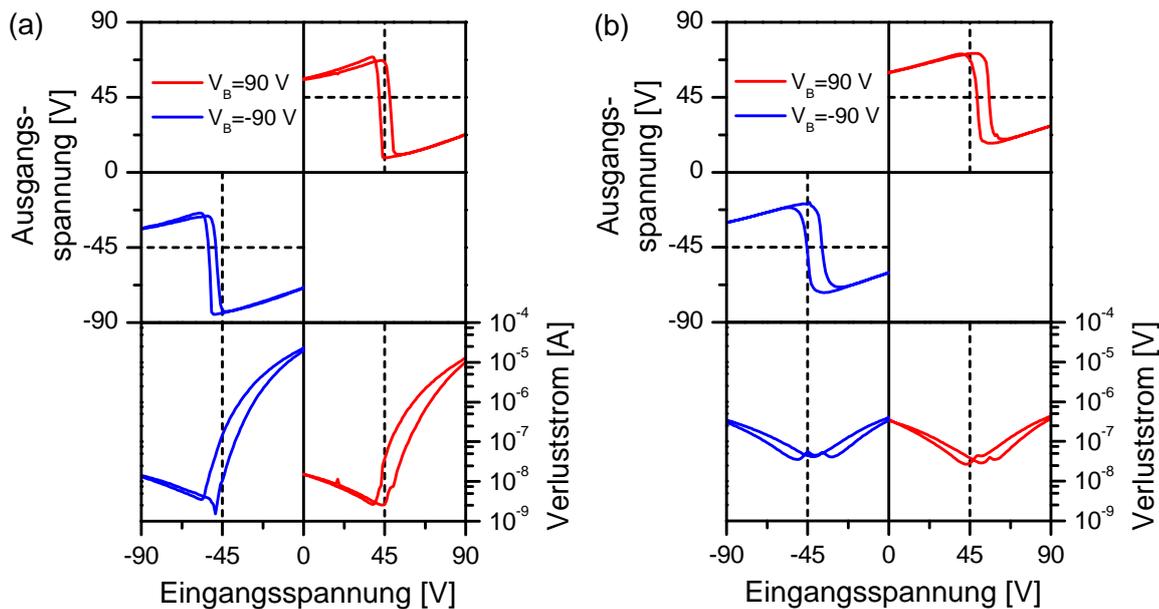
# Kapitel 12

## Ambipolare und komplementäre Inverter

### 12.1 Messungen

Wie schon erwähnt können die amipolaren Transistoren zur Herstellung von komplementären Schaltkreisen [10, 125, 126] verwendet werden. In diesem Abschnitt werden ambipolare Inverter, welche auf den zuvor bereits beschriebenen ambipolaren  $C_{60}$ -CuPc-Mischschichten basieren, charakterisiert und mit komplementären Invertern, bestehend aus reinen  $C_{60}$ - und CuPc-Schichten, verglichen. Die gezeigten Kennlinien wurden an Invertern, bestehend aus den „alten“ Materialien, gemessen.

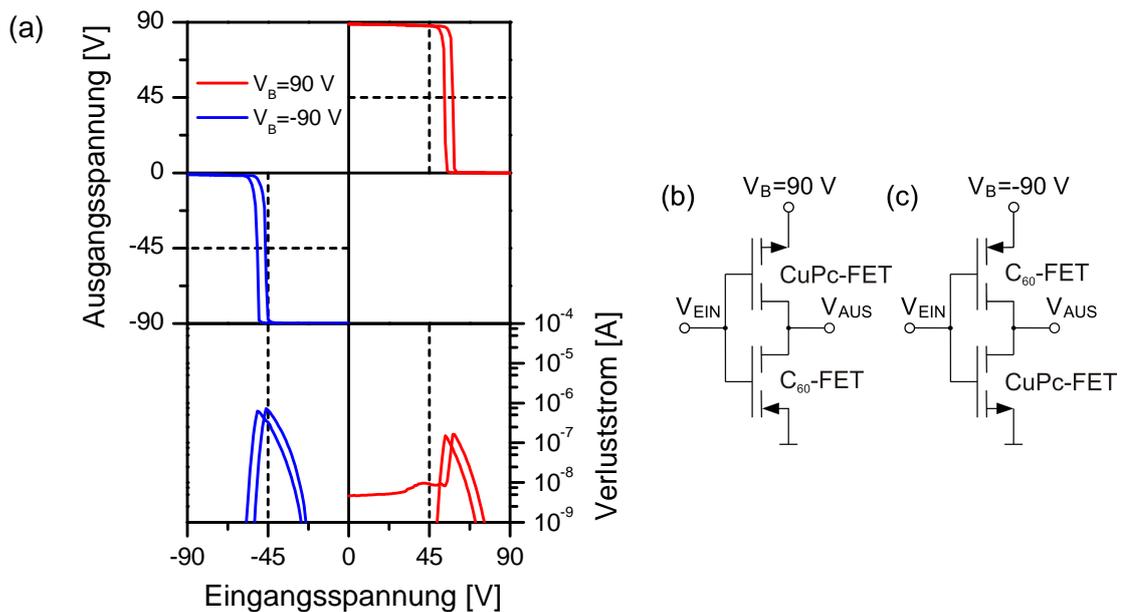
In Abbildung 12.1 sind die Kennlinien von ambipolaren Invertern mit Mischungsverhältnissen von 3:1 (a) und 1:3 (b) zu sehen. Im oberen Teil sind die Transferkennlinien (Ausgangsspannung gegen Eingangsspannung) und im unteren Teil der entsprechende Stromverbrauch bei einer Betriebsspannung von  $V_B = \pm 90$  V abgebildet. Ambipolare Inverter arbeiten im ersten und dritten Quadranten des Ausgangs-Eingangs-Diagramms je nach Vorzeichen der angelegten Versorgungsspannung. Ein idealer Inverter besitzt einen steilen Übergang vom EIN- in den AUS-Bereich bei der Hälfte der Versorgungsspannung. Der Stromverbrauch eines komplementären Inverters ist in den logischen Zuständen Null, da jeweils ein Transistor sperrt, und nur im Übergangsbereich, wo beide Transistoren offen sind, entscheidend. Die oben abgebildeten ambipolaren Transistoren zeigen beide den Übergang vom EIN- in den AUS-Zustand bei ungefähr der Hälfte der angelegten Betriebsspannung ( $V_B/2 = \pm 45$  V) und erreichen hohe Verstärkungsfaktoren (18 für die 3:1 und 14 für die 1:3 Mischung). Sie erreichen aber beide weder eine Ausgangsspannung von 0 V im AUS- noch die Versorgungsspannung von 90 V im EIN-Zustand. Zudem sind auch die Spannungen in den logischen Zuständen nicht konstant, sondern nehmen bei positiver Versorgungsspannung vor und nach dem Übergang langsam zu. Bei negativer Versorgungsspannung nimmt die Ausgangsspannung vor und nach dem Übergang langsam ab. Um einen, aus mehreren hintereinander geschalteten Invertern bestehenden, Ringoszillator zu betreiben ist ein hoher Rauschabstand (engl. „noise margin“) notwendig. Dieser ist für beide Inverter groß und beträgt 19 V für die 3:1- und 14 V für die 1:3-Mischung. Die Ausgangskennlinien der beiden Inverter unterscheiden sich insgesamt nur gering. Dafür sind die Inverter in ihrem Stromverbrauch sehr unterschiedlich. Für den Inverter mit der 1:3-Mischung ist der Stromverbrauch symmetrisch um die halbe Betriebsspannung bei  $V_B/2 = \pm 45$  V. Hingegen zeigt sich ei-



**Abbildung 12.1:** Kennlinien von ambipolaren Invertern mit Mischungsverhältnissen von 3:1 (a) und 1:3 (b) gemessen bei Betriebsspannungen von  $V_B = \pm 90$  V. Die Kennlinien zeigen die Ausgangsspannungen (oben) und den Stromverbrauch (unten). Die Substrate wurden vor dem Aufdampfen mit Sauerstoffplasma behandelt und die Substrattemperatur betrug während des Aufdampfens  $100$  °C.

ne deutliche Asymmetrie bei der 3:1-Mischung mit einem Unterschied von ungefähr drei Größenordnungen im Stromverbrauch. Dieser ist mit einem Wert von über  $10^{-5}$  A um ca. eineinhalb Größenordnungen höher als in dem Inverter mit dem 1:3-Mischungsverhältnis. Somit bleibt festzuhalten, dass eine große Asymmetrie in den Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern, wie sie mit mehr als zwei Größenordnungen in der 3:1-Mischung (siehe Abbildung 9.4) vorhanden ist, drastische Auswirkungen auf den Stromverbrauch in einem Inverter hat, obwohl man in den Ausgangskennlinien praktisch keine Veränderung erkennen kann.

Zum Vergleich wurde auch ein komplementärer Inverter bestehend aus einem Transistor mit einem reinen p-Kanal (CuPc) und einem Transistor mit einem reinen n-Kanal ( $C_{60}$ ) hergestellt. Die Ausgangskennlinien (oben) und der Stromverbrauch (unten) dieses Inverters sind in Abbildung 12.2 (a) zu sehen. Der Graph im rechten oberen Eck zeigt die Ausgangskennlinie des Inverters beim Betrieb mit einer Versorgungsspannung von  $V_B = +90$  V. Diese liegt an der Sourceelektrode des CuPc-Transistors an. Die Ausgangsspannung wird zwischen den Drainelektroden der beiden Transistoren gemessen. Die Eingangsspannung wurde zwischen 0 und  $+90$  V variiert. Die andere Ausgangskennlinie (mittlerer Graph auf der linken Seite in Abbildung 12.2 (a)) wurde bei einer negativen Betriebsspannung ( $V_B = -90$  V) aufgenommen. Bei dieser liegt an der Sourceelektrode des n-Kanals die Betriebsspannung an; das Grundpotenzial wird auf die Sourceelektrode des p-Kanal-Transistors gelegt. Bei diesem wurde die Eingangsspannung zwischen 0 und  $-90$  V variiert. Dieser Inverter zeigt ebenfalls eine leichte Asymmetrie bezüglich der halben Versorgungsspannung  $V_B/2 = \pm 45$  V. Diese



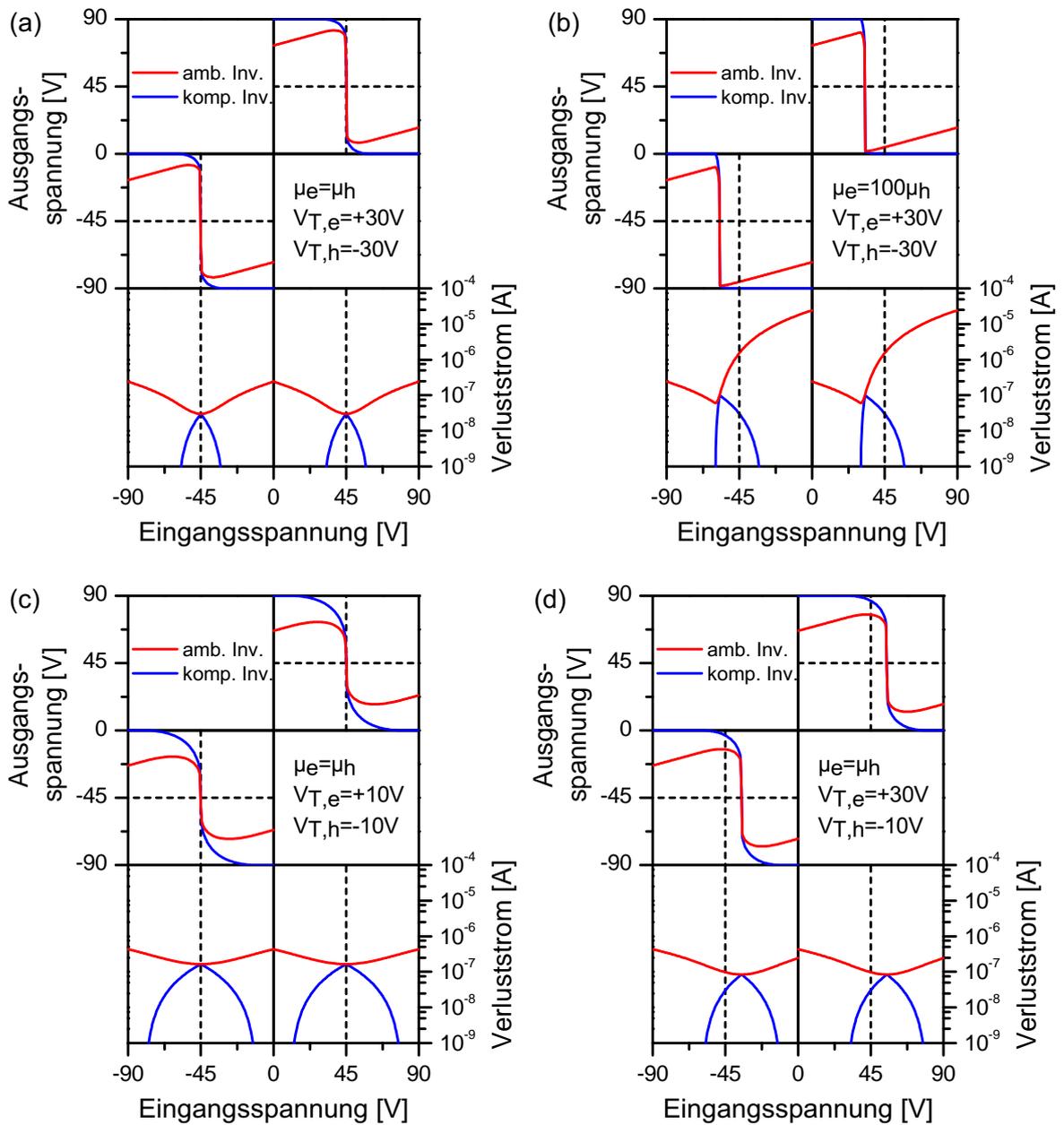
**Abbildung 12.2:** (a) Ausgangskennlinien (oben) und Stromverbrauch (unten) eines komplementären Inverters bestehend aus einem reinen  $C_{60}$ - und einem reinen  $CuPc$ -Transistor. Die Betriebsspannungen betragen  $V_B = +90$  V (rot) und  $V_B = -90$  V (blau). Die Kennlinien zeigen die Ausgangsspannungen (oben) und den Stromverbrauch (unten). Die Substrate wurden vor dem Aufdampfen mit Sauerstoffplasma behandelt und die Substrattemperatur betrug während des Aufdampfens  $100$  °C. Schaltbilder für Messungen bei positiven (b) und negativen Betriebsspannungen (c).

Abweichung liegt an den unterschiedlichen Beweglichkeiten der beiden Transistoren ( $C_{60}$ :  $\mu = 3.2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/Vs$ ,  $CuPc$ :  $\mu = 4.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/Vs$ ). Hier werden im Gegensatz zu den ambipolaren Inverters das Grundpotenzial im AUS-Zustand und die Versorgungsspannung im EIN-Zustand erreicht. Die Werte für den Verstärkungsfaktor und den Rauschabstand liegen bei 38 bzw. 29 V für eine positive Versorgungsspannung und bei 34 bzw. 32 V für eine negative Versorgungsspannung. Diese Werte liegen damit um fast das doppelte über denen der ambipolaren Inverters. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Arten von Inverters zeigt sich im Stromverbrauch. Dieser ist beim komplementären Inverters nur im Übergangsbereich hoch, da beide Transistoren offen sind. In den logischen Zuständen ist er vernachlässigbar klein, da hier immer ein Transistor sperrt. Bei den ambipolaren Inverters sind die Ströme immer in einer nicht zu vernachlässigbaren Höhe. Der konstante Verbrauchsstrom mit ca.  $10^{-8}$  A bei einer Versorgungsspannung zwischen 0 und 45 V ist nicht auf einen Defekt des Transistors zurückzuführen. Dieser Effekt wurde auch bei anderen komplementären Inverters und anderen positiven Betriebsspannungen beobachtet. Er tritt immer nur dann auf, wenn die positive Eingangsspannung abnimmt.

## 12.2 Simulation der Invertercharakteristik

Um die gemessenen Kennlinien der ambipolaren und komplementären Inverter verstehen zu können wurden numerische Simulationen mit den Gleichungen 2.22 und 2.23 durchgeführt. Dabei wurden sowohl die Ausgangskennlinien als auch der Stromverbrauch berechnet, um komplementäre und ambipolare Inverter zu vergleichen und um den Einfluß von Bauteil-Kenngrößen wie Beweglichkeit und Schwellspannung auf deren Verhalten zu überprüfen.

Abbildung 12.3 zeigt simulierte Transferkennlinien von ambipolaren (rot) und komplementären Invertern (blau). In Abbildung 12.3 (a), (c) und (d) wurden gleiche Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern angenommen. Für die Simulationen der Kennlinien (a) und (c) wurden zudem symmetrische Schwellspannungen mit  $V_T = \pm 30$  V bzw.  $V_T = \pm 10$  V verwendet. Im Vergleich dazu hat in (d) der n-Kanal mit  $V_{T,e} = +30$  V eine größere Schwellspannung als der p-Kanal mit  $V_{T,h} = -10$  V. Die Kennlinien in (b) zeichnen sich, im Vergleich zu (a), durch eine um den Faktor 100 höhere Beweglichkeit im n-Kanal als im p-Kanal aus. In allen Fällen erreicht die Ausgangsspannung im komplementären Inverter, wie schon in den Messungen zuvor gezeigt, die Betriebsspannung in den EIN- bzw. das Grundpotenzial in den AUS-Zuständen. Bei den Simulationen der ambipolaren Inverter wird, wie in den Messungen, weder die Betriebsspannung noch das Grundpotenzial erreicht. Deshalb sind die Rauschabstände der ambipolaren Inverter niedriger als die der Komplementären. Die Simulationen zeigen, dass unterschiedliche Beweglichkeiten (b) keinen Einfluß auf den Verstärkungsfaktor haben. Hier sind die Anstiege in den Übergängen genauso steil wie bei den Simulationen mit symmetrischen Beweglichkeiten in (a). Die Messungen haben allerdings gezeigt, dass die Verstärkungsfaktoren der ambipolaren Inverter kleiner sind als die der Komplementären. Das liegt daran, dass bei den Simulationen von (a) und (b) die Schwellspannungen für die ambipolaren und die komplementären Inverter gleich groß sind. Bei den gemessenen ambipolaren Transistoren haben wir allerdings, im Vergleich zu den komplementären Invertern, Mischschichten und somit andere Schwellspannungen als bei reinen Schichten vorliegen (vgl. Abbildung 9.5). Die Simulationen in Abbildung 12.3 (c) zeigen, dass bei kleineren Schwellspannungen die Verstärkungsfaktoren kleiner werden. Außerdem sind bei diesem ambipolaren Inverter die minimale bzw. maximale Spannung in den EIN- und AUS-Zuständen kleiner als bei dem mit den größeren Schwellspannungen. Ändert man nur die Schwellspannung eines Kanals (siehe 12.3 (d)), dann erhält man einen Verstärkungsfaktor, der zwischen den beiden anderen liegt. Zudem verschiebt sich der Übergangsbereich um  $\Delta V = (|V_{T,e}| - |V_{T,h}|)/2$ . Da bei der 1:3-Mischung (-11.25 V) die Schwellspannung im p-Kanal wesentlich kleiner ist als die der 3:1-Mischung (-22.7 V) und die Schwellspannung im n-Kanal fast gleich bleibt (vgl. Abbildung 9.5) ist nun auch geklärt, weshalb der Verstärkungsfaktor in der 3:1-Schicht größer als in der 1:3-Schicht ist. Auch die unterschiedlich hohen Spannungen in den logischen Zuständen bei der 3:1-Schicht zeigt die Simulation mit den asymmetrischen Beweglichkeiten (12.3 (b)). Dass die Übergangsbereiche bei den Experimenten trotz der unterschiedlichen Beweglichkeiten ziemlich nahe bei  $V_B/2 = \pm 45$  V liegen kommt daher, dass die Verschiebung der Übergangsspannung aufgrund der höheren Elektronenbeweglichkeit durch eine Verschiebung der niedrigeren Schwellspannung im p-Kanal aufgehoben wird.



**Abbildung 12.3:** Simulationen der Ausgangskennlinien und des Stromverbrauchs von ambipolaren (rot) und komplementären Invertiern (blau). Dabei wurden in (a) symmetrische Beweglichkeiten und symmetrische Schwellspannungen ( $V_T = \pm 30\text{ V}$ ) verwendet. Im Vergleich zu (a) wurden für die Kennlinien in (b) asymmetrische Beweglichkeiten ( $\mu_e = 100\mu_h$ ), in (c) symmetrische, aber kleinere Schwellspannungen ( $V_T = \pm 10\text{ V}$ ) und in (d) asymmetrische Schwellspannungen ( $V_{T,e} = +30\text{ V}$  bzw.  $V_{T,h} = -10\text{ V}$ ) für den n- und den p-Kanal angenommen.

Bei allen Simulationen ist der Stromverbrauch bei den komplementären Invertern im Übergangsbereich am größten und geht in den logischen Zuständen auf Null zurück. Bei den ambipolaren ist der Stromverbrauch in den EIN- und AUS-Zuständen am größten und hat beim Übergang ein Minimum. Für symmetrische Schwellspannungen und Beweglichkeiten (Abbildung 9.5 (a) und (c)) ist der Stromverbrauch sowohl für ambipolare als auch komplementäre Inverter symmetrisch zur halben Betriebsspannung ( $V_B/2 = \pm 45$  V). Bei den kleineren Schwellspannungen ist allerdings der Stromverbrauch für die komplementären Inverter am Übergang und für die Ambipolaren in den EIN- und AUS-Zuständen höher als bei denen mit einer größeren Schwellspannung. Das liegt daran, dass durch die höheren Schwellspannungen die Ladungsträgerdichten in den Kanälen niedriger sind und somit ein kleinerer Strom fließt. Bei dem komplementären Inverter mit den höheren Schwellspannungen ist der Bereich, in dem Strom fließt, kleiner als bei dem mit den kleineren Schwellspannungen. Der Grund hierfür ist, dass bei den höheren Schwellspannungen die Transistoren später auf bzw. früher wieder zu gehen. Bei dem Inverter mit den unterschiedlich großen Schwellspannungen (Abbildung 9.5 (d)) ist der Stromverbrauch immer noch symmetrisch um das Maximum bzw. Minimum. Diese haben sich allerdings um  $\Delta V = (|V_{T,e}| - |V_{T,h}|)/2$ , wie auch die Ausgangskennlinien, verschoben. Die Simulationen, bei denen verschiedene Beweglichkeiten für Elektronen und Löcher angenommen wurden (Abbildung 12.3 (b)), zeigen sowohl für den ambipolaren als auch den komplementären Fall einen asymmetrischen Stromverbrauch. Zudem sind hier das Maximum bzw. das Minimum zur halben Betriebsspannung verschoben. Der Unterschied von zwei Größenordnungen im Betrag des Stromverbrauchs beim ambipolaren Inverter zwischen den EIN- und AUS-Zuständen liegt an den um ebenfalls zwei Größenordnungen verschiedenen Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern. Die Ursache für die Verschiebung der Übergangsspannung ist, dass aufgrund der höheren Elektronenbeweglichkeit schon bei einer Eingangsspannung, welche kleiner als die halbe Betriebsspannung ist, der Strom in beiden Transistoren gleich groß ist. Bei negativen Betriebsspannungen erfolgt der Übergang wegen der niedrigeren Löcherbeweglichkeit erst bei einer Eingangsspannung die größer als die halbe Betriebsspannung ist.

Insgesamt sind die komplementären Inverter den Ambipolaren überlegen, da sie sowohl höhere Rauschabstände als auch einen niedrigeren Stromverbrauch haben. Allerdings müssen in beiden Fällen symmetrische Beweglichkeiten und Schwellspannungen vorliegen um optimale Kennlinien zu erzielen. Ein potentieller Vorteil ambipolarer Inverter gegenüber komplementären Invertern liegt in ihrer einfacheren Herstellung, da bei letzteren, aufgrund der getrennten n- und p-Kanäle, die Halbleiter strukturiert aufgebracht werden müssen. Ein weiterer Vorteil ist, dass bei ambipolaren Invertern über das Mischungsverhältnis symmetrische Beweglichkeiten eingestellt werden können. Diese Ergebnisse können auch auf andere Materialsysteme übertragen werden.

# Kapitel 13

## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der Ladungstransport in organischen Halbleiterschichten, bestehend aus elektronenleitendem  $C_{60}$  und löcherleitendem CuPc, untersucht. Dazu wurden Transistoren, MIS-Dioden und Solarzellen hergestellt und mittels AFM-, REM-, XRD-, PES- und elektrischen Messungen untersucht.

Die morphologischen Untersuchungen haben gezeigt, dass das Materialsystem dazu neigt zu entmischen. Dabei konnten nur für reines CuPc und die 1:3-Mischung kristalline Anteile in der Schicht nachgewiesen werden. Das  $C_{60}$  bildet, bei den hier verwendeten Substrattemperaturen, amorphe Ausscheidungen.

Da die morphologischen Eigenschaften einen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften haben wäre es interessant auch andere Materialsysteme zu verwenden. Mischungen aus CuPc mit dem elektronenleitenden  $F_{16}CuPc$  könnten z.B. komplett andere elektrische und auch elektronische Eigenschaften aufweisen, da das  $F_{16}CuPc$  wie das CuPc ein planares Molekül ist und damit auf molekularer Ebene mischbar sein könnten, so dass sich keine entmischten Ausscheidungen wie in dem hier untersuchten System bilden würden.

Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie haben ergeben, dass sich die Rumpf-, HOMO- und Vakuumniveaus mit der Konzentration gleichmäßig verschieben. Dabei gibt es ein gemeinsames Vakuumniveau in den Mischschichten, welches zwischen dem der reinen Materialien liegt. Die HOMO- und Rumpfniveaus der Mischschichten haben die Merkmale der Einzelschichten und folgen dem gemeinsamen Vakuumniveau. Dies deutet darauf hin, dass sich die CuPc- und die  $C_{60}$ -Moleküle in den Mischschichten elektronisch nicht untereinander beeinflussen. Unter der Annahme einer konstanten Transportlücke ergibt sich daraus, dass die Energielücke zwischen dem HOMO-Niveau im CuPc und dem LUMO-Niveau im  $C_{60}$  in den reinen Schichten größer ist, als in den Mischschichten. Diese intermolekulare Energielücke in den Mischschichten ist zudem unabhängig vom Mischungsverhältnis. Die Verkleinerung der Energielücke wurde qualitativ an der Änderung der Leerlaufspannung von Solarzellen demonstriert, wenn man von einem CuPc/ $C_{60}$ -Zweischichtsystem zu einer CuPc/ $C_{60}$ -Mischschicht übergeht. Aus den PES-Untersuchungen folgt desweiteren, dass die Injektionsbarriere sowohl für Elektronen als auch für Löcher mit zunehmender Materialverdünnung kleiner werden.

Die bisher gemachten Messungen mittels Photoelektronenspektroskopie geben Aufschluss

über die elektronischen Eigenschaften der Materialien in der Schicht. Durch Messungen von wenigen Monolagen dicken organischen Mischschichten auf Gold würde man die elektronischen Eigenschaften an der Organik/Elektrode-Grenzfläche erhalten. Damit könnte man feststellen, ob eventuell ein Grenzflächendipol oder eine Bandverbiegung an der Metallelektrode vorliegt und es sollten genauere Rückschlüsse auf die Ladungsträgerinjektion möglich sein.

In Solarzellen aus zwei Schichten ist die Leerlaufspannung größer als in Mischschichten. Aufgrund der kleineren Organik/Organik-Grenzfläche ist aber der Strom im Zweischichtsystem niedriger. Um dennoch einen hohen Strom und eine hohe Leerlaufspannung in Solarzellen zu erhalten, müssten mittels Strukturierung ineinander greifende Zweischichtsysteme hergestellt werden.

Da die C<sub>60</sub>-CuPc-Mischungen in Solarzellen verwendet werden, sollten sie auch zur Herstellung lichtempfindlicher Transistoren geeignet sein. Deshalb sollten noch elektrische Messungen der Mischschicht-Transistoren unter Bestrahlung mit Licht gemacht werden.

Bei den elektrischen Messungen konnte in allen hergestellten Mischungsverhältnissen ein ambipolarer Ladungstransport beobachtet werden. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist sowohl für Elektronen als auch für Löcher stark vom Mischungsverhältnis abhängig und nimmt mit steigender Materialverdünnung exponentiell ab. Diese Abnahme ist auf eine Vergrößerung des Hüpfabstandes und auf eine Verringerung der leitenden Pfade im Kanal (Perkolation) zurückzuführen. Durch die Änderung der Beweglichkeiten in den Mischungen ist es möglich Schichten mit ausgeglichenen Beweglichkeiten herzustellen. Diese erhält man, da in den reinen Schichten die Elektronenbeweglichkeit im C<sub>60</sub> größer als die Löcherbeweglichkeit im CuPc ist, bei einem CuPc-Anteil von ca. 75 %. Ausgeglichene Beweglichkeiten werden für die Herstellung von optimierten Invertern benötigt. Dabei haben die Messungen und die Simulationen der Invertercharakteristik ergeben, dass ambipolare Inverter einen höheren Stromverbrauch und einen geringeren Rauschabstand als komplementäre Inverter haben. Aufgrund dieser Eigenschaften sind die komplementären den ambipolaren Invertern überlegen.

Aus der Bestimmung der Kontaktwiderstände ging hervor, dass diese mit steigender Materialverdünnung exponentiell zunehmen. Dies steht im Widerspruch zu den Injektionsbarrieren, die mit steigender Materialverdünnung kleiner werden. Es stellte sich heraus, dass die Beweglichkeiten indirekt proportional zu den Kontaktwiderständen sind. Dies weist auf eine diffusionslimitierte Ladungsträgerinjektion im vorliegenden System hin.

Die Messungen und Simulationen der Potenzialverläufe im Kanal von Transistoren haben gezeigt, dass das gemessene Potenzial nicht nur von den angelegten Drain- und Gatespannungen, sondern auch von den vorhandenen Ladungsträgern im Kanal abhängig ist. Da bei dem vorliegenden Schichtsystem Elektronen und Löcher nicht rekombinieren, gibt es Bereiche im Kanal, in denen das gemessene Potenzial durch eine Überlagerung der Potentiale des Elektronen- und des Löcherkanals zustande kommt. Des Weiteren konnten auch die Kontaktspannungen an den Source- und Drainelektroden bestimmt werden. Im linearen Bereich nehmen die Kontaktspannungen an der Sourceelektrode mit steigender Verdünnung ab. Dies stimmt mit den mittels PES bestimmten Injektionsbarrieren überein. Im Gegensatz dazu sind die Kontaktspannungen an der Drainelektrode unabhängig vom Mischungsverhältnis. Die Kontaktspannungen an der Sourceelektrode bleiben bei steigender Drainspannung konstant,

während die Kontaktspannungen an der Drainelektrode beim Übergang in den gesättigten Bereich aufgrund der Kanalabschnürung stark ansteigen.

Viele Eigenschaften des  $C_{60}$ -CuPc-Mischsystems lassen sich auch auf andere Materialsysteme übertragen. So sind die Formeln für die Simulation der Invertercharakteristik auf alle ambipolaren Schichten übertragbar. Gleiches gilt für die Potenzialverläufe in ambipolaren Systemen, in denen keine Rekombination auftritt. Die exponentielle Änderung der Ladungsträgerbeweglichkeiten mit dem Mischungsverhältnis dürfte ebenfalls auf andere entmischende Systeme zutreffen. Unterschiede sind allerdings für Mischsysteme mit einem starken Akzeptor oder einem starken Donator zu erwarten.



---

## Literaturverzeichnis

- [1] [http://www.epson.co.jp:80/e/newsroom/news\\_2004\\_05\\_18.htm](http://www.epson.co.jp:80/e/newsroom/news_2004_05_18.htm),  
aufgerufen am 18.01.2008.
- [2] H. KLAUK: *Organic Electronics*. Wiley-VCH, Weinheim (2006).
- [3] H. SIRRINGHAUS, N. TESSLER, R.H. FRIEND. *Science* **280**, 1741 (1998).
- [4] M. MATTERS, D.M. DE LEEUW, M.J.C.M. VISSENBERG, C.M. HART, P.T. HER-  
WIG, T. GEUNS, C.M.J. MUTSAERS, C.J. DRURY. *Optical Materials* **12**, 189 (1999).
- [5] C.J. DRURY, C.M.J. MUTSAERS, C.M. HART, M. MATTERS, D.M. DE LEEUW.  
*Appl. Phys. Lett.* **73**, 108 (1998).
- [6] C.D. DIMITRAKOPOULOS, P.R.L. MALENFANT. *Adv. Mater.* **14**, 99 (2002).
- [7] W. WARTA, N. KARL. *Phys. Rev. B* **32**, 1172 (1985).
- [8] T. YASUDA, T. GOTO, K. FUJITA, T. TSUTSUI. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2098 (2004).
- [9] R. SCHMECHEL, M. AHLES, H. VON SEGGERN. *J. Appl. Phys.* **98**, 084511 (2005).
- [10] E.J. MEIJER, D.M. LEEUW, S. SETAYESH, E. VAN VEENENDAAL, B.-H. HUIS-  
MAN, P.W.M. BLOM, J.C. HUMMELEN, U. SCHERF, T.M. KLAPWIFK. *Nature*  
*Mat.* **2**, 678 (2003).
- [11] J.G. XUE, S.R. FORREST. *Phys. Rev. B* **69**, 245322 (2004).
- [12] J. WANG, H.P. WANG X.J. YAN, H.C. HUANG, D.H. YAN. *Appl. Phys. Lett.* **87**,  
093507 (2005).
- [13] R.B. YE, M. BABA, Y. OISHI, K. MORI, K. SUZUKI. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 253505  
(2005).
- [14] E.C.P. SMITS, T.D. ANTHOPOULOS, S. SETAYESH, E. VAN VEENENDAAL,  
R. COEHOORN, P.W.M. BLOM, B. DE BOER, D.M. DE LEEUW. *Phys. Rev. B* **73**,  
205316 (2006).
- [15] J. ROSTALSKI, D. MEISSNER. *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **61**, 87 (2000).
- [16] T. STÜBINGER, W. BRÜTTING. *J. Appl. Phys.* **90**, 3632 (2001).

- [17] P. PEUMANS, S. R. FORREST. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 126 (2001).
- [18] M. SCHWOERER, H.C. WOLF: *Organische Molekulare Festkörper*. Wiley-VCH, Weinheim (2005).
- [19] H. BÄSSLER. *Phys. Stat. Sol. B* **175**, 15 (1993).
- [20] A. MILLER, E. ABRAHAMS. *Phys. Rev.* **120**, 745 (1960).
- [21] G. HOROWITZ, R. HAJLAOUI, P. DELANNOY. *J. Phys. III* **5**, 355 (1995).
- [22] G. HOROWITZ. *Adv. Mater.* **10**, 365 (1998).
- [23] S. SZE: *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, New York (1982).
- [24] E.C.P. SMITS, S.G.J. MATHIJSSSEN, M. CÖLLE, A.J.G. MANK, P.A. BOBBERT, P.W.M. BLOM, B. DE BOER, D.M. DE LEEUW. *Phys. Rev. B* **76**, 125202 (2007).
- [25] L. TORSI, A. DODABALAPUR, H.E. KATZ. *J. Appl. Phys.* **78**, 1088 (1995).
- [26] G.W. NEUDECK, A.K. MALHOTRA. *J. Appl. Phys.* **46**, 239 (1975).
- [27] K.Y. CHUNG, G.W. NEUDECK. *J. Appl. Phys.* **62**, 4617 (1987).
- [28] G.W. NEUDECK, K.Y. CHUNG, H.F. BARE. *IEEE Trans. Electron Devices* **34**, 866 (1987).
- [29] G. PAASCH, T. LINDNER, C. ROST-BIETSCH, S. KARG, S. SCHEINERT. *J. Appl. Phys.* **98**, 084505 (2005).
- [30] J. CORNIL, J.-L. BRÉDAS, J. ZAUMSEIL, H. SIRRINGHAUS. *Adv. Mater.* **19**, 1791 (2007).
- [31] A. ROST: *Grundlagen der Elektronik*. Akademie Verlag, Berlin (1992).
- [32] M.S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, A.M. RAO, P.C. EKLUND. *Synth. Met.* **78**, 313 (1996).
- [33] G. PRIEBE, B. PIETZAK, R. KÖNENKAMP. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2160 (1997).
- [34] R. KÖNENKAMP, G. PRIEBE, B. PIETZAK. *Phys. Rev. B* **60**, 11804 (1999).
- [35] M.K.H. BHUIYAN, T. MIENO. *Thin Solid Films* **441**, 187 (2003).
- [36] M.K. KELLY, P. ETCHEGOIN, D. FUCHS, W. KRÄTSCHMER, K. FOSTIROPOULOS. *Phys. Rev. B* **46**, 4963 (1992).
- [37] B. MISHORI, Y. SHARPA, A. BELU-MARIAN, M. MANCIU, A. DEVENYI. *Chem. Phys. Lett.* **264**, 163 (1997).
- [38] D. FAIMAN, S. GOREN, E.A. KATZ, M. KOLTUN, N. MELNIK, A. SHAMES, S. SH-TUTINA. *Thin Solid Films* **295**, 283 (1997).

- [39] P.A. HEINEY, J.E. FISCHER, A.R. MCGHIE, W.J. ROMANOW, A.M. DENENSTEIN, J.P. MCCAULEY, JR., A.B. SMITH, III, D.E. COX. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
- [40] W.I.F. DAVID, R.M. IBBERSON, J.C. MATTHEWMAN, K. PRASSIDES, T.J.S. DENNIS, J.P. HARE, H.W. KROTO, R. TAYLOR, D.R.M. WALTON. *Nature* **353**, 147 (1991).
- [41] J. DETTMANN: *Fullerene*. Birkhäuser, Basel (1994).
- [42] E.A. SILINSH, V. ČÁPEK: *Organic Molecular Crystals*. AIP Press (1994).
- [43] J.C. BROWN. *J. Chem. Soc. A*, 2488 (1968).
- [44] J.G. XUE, S.R. FORREST. *J. Appl. Phys.* **95**, 1859 (2004).
- [45] I. HILL, A. KAHN, Z. SOOS, R. PASCAL. *Chem. Phys. Lett.* **327**, 181 (2000).
- [46] P.B. RAND, J.G. XUE, S. UCHIDA, S.R. FORREST. *J. Appl. Phys.* **98**, 124902 (2005).
- [47] Z. BAO, A.J. LOVINGER, A. DODABALAPOUR. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3066 (1996).
- [48] M. GÖTZENBRUGGER: *Ladungstransport in organischen Donor-Akzeptor-Photodioden*. Masterarbeit, Universität Augsburg (2007).
- [49] E.J. MEIJER, C. DETCHEVERRY, P.J. BAESJOU, E. VAN VEENENDAAL, D.M. DE LEEUW, T.M. KLAPWIFK. *J. Appl. Phys.* **93**, 4831 (2003).
- [50] S. OGAWA, Y. KIMURA, H. ISHII, M. NIWANO. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2** **42**, 1275 (2003).
- [51] T.M. BROWN, J.S. KIM, R.H. FRIEND, F. CACIALLI, R. DAIK, W.J. FEAST. *Synth. Met.* **111**, 285 (2000).
- [52] L.S. HUNG, C.W. TANG, M.G. MASON. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 152 (1997).
- [53] D.A. NEAMEN: *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*. McGraw-Hill, New York (2003).
- [54] G. HOROWITZ, R. HAJLAOUI, D. FICHOU, A. EL KASSMI. *J. Appl. Phys.* **85**, 3202 (1999).
- [55] H. MURRMANN, D. WIDMANN. *Solid-State Electron.* **12**, 879 (1969).
- [56] J.J. YEH, I. LINDAU. *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985).
- [57] K. SIEGBAHN: *ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied By Means of Electron Spectroscopy*. Almquist & Wiksells, Uppsala (1967).
- [58] H. LÜTH: *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer, Berlin (2001).
- [59] C.N. BERGLUND, W.E. SPICER. *Phys. Rev.* **136**, 1030 (1964).

- [60] W. MÖNCH: *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Springer, Berlin (2001).
- [61] L. SPIESS, R. SCHWARZER, H. BEHNKEN, G. TEICHERT: *Moderne Röntgenbeugung*. Teubner, Wiesbaden (2005).
- [62] S. MORITA, R. WIESENDANGER, E. MEYER: *Noncontact Atomic Force Microscopy*. Springer, Berlin (2002).
- [63] L. REIMER: *Scanning Electron Microscopy*. Springer, Berlin (1985).
- [64] M. STÖHR, T. WAGNER, M. GABRIEL, B. WEYERS, R. MÖLLER. *Adv. Funct. Mater.* **11**, 175 (2001).
- [65] K. XIAO, Y. LIU, G. YU, D. ZHU. *Appl. Phys. A* **77**, 367 (2003).
- [66] H. OHASHI, K. TANIGAKI, R. KUMASHIRO, S. SUGIHARA, S. HIROSHIBA, S. KIMURA, K. KATO, M. TAKATA. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 520 (2004).
- [67] K. ITAKA, M. YAMASHIRO, J. YAMAGUCHI, M. HAEMORI, S. YAGINUMA, Y. MATSUMOTO, M. KONDO, H. KOINUMA. *Adv. Mater.* **18**, 1713 (2006).
- [68] T.N. BLANTON, C.R. HOOPLE. *Powder Diffraction* **17**, 7 (2002).
- [69] E. BARRENA, J.O. OSSÓ, F. SCHREIBER, M. GARRIGA, M.I. ALONSO, H. DOSCH. *J. Mater. Res.* **19**, 2061 (2004).
- [70] A.L. PATTERSON. *Phys. Rev.* **56**, 978 (1939).
- [71] H. KLUG, L.E. ALEXANDER: *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley & Sons, New York (1974).
- [72] M. BRONNER: *Strukturelle Charakterisierung von Aluminiumschichten in Saphir nach Hochdosis-Al<sup>+</sup>-Implantation*. Diplomarbeit, Universität Augsburg (2002).
- [73] I.N. STRANSKI, L. KRASTANOW. *Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Klasse IIB* **146**, 797 (1938).
- [74] D. SCHLETTWEIN, H. GRAAF, J.P. MEYER, T. OEKERMANN, N.I. JAEGER. *J. Phys. Chem. B* **103**, 3078 (1999).
- [75] B. KRAUSE, A.C. DÜRR, K. RITLEY, F. SCHREIBER, H. DOSCH, D. SMILGIES. *Phys. Rev. B* **66**, 235404 (2002).
- [76] A. WAN, J. HWANG, F. AMY, A. KAHN. *Org. Electron.* **6**, 47 (2005).
- [77] W.-K. KIM, J.-L. LEE. *J. Appl. Phys.* **88**, 262102 (2006).
- [78] H. PEISERT, M. KNUPFER, J. FINK. *Surf. Sci.* **515**, 491 (2002).
- [79] O.V. MOLODTSOVA, M. KNUPFER. *J. Appl. Phys.* **99**, 053704 (2006).
- [80] L. LOZZI, S. SANTUSSI, S. LA ROSA. *J. Appl. Phys.* **88**, 133505 (2006).

- [81] R.W. LOF, M.A. VAN VEENENDAAL, B. KOOPMANS, H.T. JONKMAN, G.A. SAWATZKY. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3924 (1992).
- [82] W.Y. GAO, A. KAHN. *J. Phys.-Condens. Mat.* **15**, 2757 (2003).
- [83] S. TANAKA, E. KAWABE, K. KANAI, T. IWAHASHI, T. NISHI Y. OSUCHI, K. SEKI. *J. Electron Spectrosc.* **144-147**, 533 (2005).
- [84] L. LOZZI, V. GRANATO, S. PICOZZI, M. SIMEONI, S. LA ROSA, B. DELLY, S. SANTUSSI. *J. Vac. Sci. & Technol. A* **24**, 1668 (2006).
- [85] N. KOCH, I. SALZMANN, R.L. JOHNSON, J. PFLAUM, R. FRIEDLEIN, J. RABE. *Org. Electron.* **7**, 537 (2006).
- [86] T. SHIMADA, T. SUETSUGU, T. MIYADERA, Y. YAMAMOTO, A. KOMA, K. SAIKI, K. KUDO. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2439 (2004).
- [87] C.W. TANG. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
- [88] B.A. GREGG. *MRS Bulletin* **30**, 20 (2005).
- [89] C.J. BRABEC, G. ZERZA, N.S. SARICIFTCI, G. CERULLO, S. DESILVESTRI, S. LUZATTI, J.C. HUMMELEN. *Chem. Phys. Lett.* **340**, 232 (2001).
- [90] R.A. MARSH, C. GROVES, N.A. GREENHAM. *J. Appl. Phys.* **101**, 083509 (2007).
- [91] C. MELZER, V.V. KRASNIKOV, G. HADZIIOANNOU. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **41**, 2665 (2003).
- [92] Y. HAYASHI, I. YAMADA, S. TAKAGI, , A. TAKASU, T. SOGA, T. JIMBO. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1 44**, 1296 (2005).
- [93] C.J. BRABEC, V. DYAKONOV, J. PARISI, N.S. SARICIFTCI: *Organic Photovoltaics*. Springer, Berlin (2003).
- [94] N. MARJANOVIC, T. SINGH, G. DENNLER, S. GUNES, H. NEUGEBAUER, N. SARICIFTCI, R. SCHWODIAUER, S. BAUER. *Org. Electron.* **7**, 188 (2006).
- [95] R. TECKLENBURG, G. PAASCH, S. SCHEINERT. *Adv. Mater. Opt. Electron.* **8**, 285 (1998).
- [96] T. LINDNER, G. PAASCH, S. SCHEINERT. *J. Appl. Phys.* **98**, 114505 (2005).
- [97] Y. NOBUHIDE, N. MAKOTO, H. NOBUKAZU, N. KAZUMASA, W. MASARU, K. JIRO. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4663 (2004).
- [98] T. LINDNER, G. PAASCH, S. SCHEINERT. *J. Mater. Res.* **19**, 2014 (2004).
- [99] S. CHERIAN, C. DONLEY, D. MATHINE, L. LARUSSA, W. XIA, N. ARMSTRONG. *J. Appl. Phys.* **96**, 5638 (2004).

- [100] M. KNUPFER, H. PEISERT. *Phys. Stat. Sol. A* **201**, 1055 (2004).
- [101] O.V. MOLODTSOVA, T. SCHWIEGER, M. KNUPFER. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 143 (2005).
- [102] S.C. VEENSTRA, H.T. JONKMAN. *J. Poly. Sci. B* **41**, 2549 (2003).
- [103] C.K. SONG, B.W. KOO, S.B. LEE, D.H. KIM. *Jpn. J. Appl. Phys. 1* **41**, 2730 (2002).
- [104] F. DINELLI, M. MURGIA, P.LEVY, M. CAVALLINI, F. BISCARINI, D.M. DE LEEUW. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 116802 (2004).
- [105] G. PAASCH, P.H. NGUYEN, S.L. DRECHSLER. *Synth. Met.* **97**, 255 (1998).
- [106] S.M. TULADHAR, D. POPLAVSKYY, S.A. CHOULIS, J.R. DURRANT, D.D.C. BRADLEY, J. NELSON. *Adv. Func. Mater.* **15**, 1171 (2005).
- [107] V.D. MIHAILETCHI, L.J.A. KOSTER, P.W.M. BLOM, C. MELZER, B. DE BOER, J.K.J. DUREN, R.A.J. JANSSEN. *Adv. Func. Mater.* **15**, 795 (2005).
- [108] M.A. LOI, C. ROST-BIETSCH, M. MURGIA, S. KARG, W. RIESS, M. MUCCINI. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 41 (2006).
- [109] L.-L. CHUA, J. ZAUMSEIL, J.-F. CHANG, E.C.-W. OU, P.K.-H. HO, H. SIRRINGHAUS, R.H. FRIEND. *Nature* **434**, 194 (2005).
- [110] J.C. SCOTT, G.G. MALLIARAS. *Chem. Phys. Lett.* **299**, 115 (1999).
- [111] Y.L. SHEN, M.W. KLEIN, D.B. JACOBS, J.C. SCOTT, G.G. MALLIARAS. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3867 (2001).
- [112] B.H. HAMADANI, D. NATELSON. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 443 (2004).
- [113] C.TANASE, W.M. BLOM, D.M. DE LEEUW, E.J. MEIJER. *Phys. Stat. Sol. A* **201**, 1236 (2004).
- [114] A. SALLEO. *Mater. Today* **10**, 38 (2007).
- [115] A. SALLEO, T.W. CHEN, A.R. VÖLKEL, Y. WU, P. LIU, B.S. ONG, R.A. STREET. *Phys. Rev. B* **70**, 115311 (2004).
- [116] G. PAASCH, T. LINDNER, S. SCHEINERT. *Synth. Met.* **132**, 97 (2002).
- [117] P.G. LE COMBER, W.E. SPEAR. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 509 (1970).
- [118] L.M. TERMAN. *Solid-State Electron.* **5**, 285 (1962).
- [119] H. SIRRINGHAUS. *Nature Mat.* **2**, 641 (2003).
- [120] T. LINDNER, G. PAASCH. *J. Appl. Phys.* **102**, 054514 (2007).
- [121] I. TORRES, D.M. TAYLOR, E. ITOH. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 314 (2004).

- 
- [122] H. JIA, G.K. PANT, E.K. GROSS, R.M. WALLACE, B.E. GNADE. *Org. Electron.* **7**, 16 (2006).
- [123] R.J. CHESTERFIELD, J.C. MCKEEN, C.R. NEWMAN, C.D. FRISBIE, P.C. EW-BANK, K.R. MANN, L.L. MILLER. *J. Appl. Phys.* **95**, 6396 (2004).
- [124] L. BÜRGI, T.J. RICHARDS, R.H. FRIEND, H. SIRRINGHAUS. *J. Appl. Phys.* **94**, 6129 (2003).
- [125] Y. INOUE, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, M. KOBAYASHI, Y. GAO, S. TOKITO. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1 44**, 3663 (2005).
- [126] T.D. ANTHOPOULOS, S. SETAYESH, E. SMITH, M. CÖLLE, E. CANTATORE, B. DE BOER, P.W.M. BLOM, D.M. DE LEEUW. *Adv. Mater.* **18**, 1900 (2006).



---

## Publikationen

S. Grecu, M. Bronner, A. Opitz, W. Brütting, *Characterization of polymeric metal-insulator-semiconductor diodes*, Synth. Met. 146, 359 (2004)

A. Opitz, M. Bronner, W. Brütting, *Ambipolar charge carrier transport in mixed organic layers of phthalocyanine and fullerene*, J. Appl. Phys. 101, 063709 (2007)

A. Opitz, M. Bronner, W. Brütting, M. Himmerlich, J. A. Schaefer, and S. Krischok, *Electronic properties of organic semiconductor blends: ambipolar mixtures of phthalocyanine and fullerene*, Appl. Phys. Lett. 90, 212112 (2007)

M. Bronner, A. Opitz, W. Brütting, *Ambipolar charge carrier transport in organic semiconductor blends of phthalocyanine and fullerene*, phys. stat. sol. (a) 205, 549 (2008)

A. Opitz, M. Bronner, W. Brütting, *Charge carrier injection and ambipolar transport in C<sub>60</sub>/CuPc organic semiconductor blends*, J. Phys.: Conf. Series (2008) (accepted)

W. Brütting, M. Bronner, M. Götzenbrugger, A. Opitz, *Ambipolar blends of CuPc and C<sub>60</sub>: charge carrier mobility, electronic structure and its implications for solar cell applications*, Macromol. Symp. (2008) (accepted)

A. Opitz, M. Kraus, M. Bronner, J. Wagner, W. Brütting, *Bipolar transport in organic field-effect transistors: organic semiconductor blends vs. contact modification*, New J. Phys. (2008) (accepted)



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich noch bei zahlreichen Personen bedanken, die an der Entstehung dieser Arbeit beteiligt waren. Insbesondere danke ich:

- Prof. Dr. Wolfgang Brütting für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die hervorragende Betreuung, sowie für zahlreiche Ratschläge und Diskussionen.
- Prof. Dr. Siegfried Horn für die Bereitschaft, das Zweitgutachten zu dieser Arbeit zu erstellen und für die Erlaubnis das REM seines Lehrstuhls zu benutzen.
- Prof. Dr. Bernd Stritzker für die Möglichkeit diese Arbeit an seinem hervorragend ausgestatteten Lehrstuhl (z.B. Kicker) durchzuführen und für die Etablierung des Freitagsbiers.
- Dr. Andreas Opitz für die engagierte Betreuung und Unterstützung, sowie für die Durchführung und Diskussion der XPS- und UPS-Messungen. Durch seine Ideen konnten viele kleine und große Probleme, die während der Entstehung dieser Promotion auftauchten, gelöst werden.
- Silviu Grecu für die hervorragende Zusammenarbeit und seine Geduld bei der Lösung von Labview-Problemen.
- Stefan Novy, Jörg Frischeisen und Michael Kraus für die angenehme Zusammenarbeit in der Organikgruppe.
- Dem (T)Raum 459 (Stefan Gsell und Nils Reinke) für die tolle Atmosphäre in unserem Büro.
- Den (Ex-)Kollegen Maik Häberlen und Götz Thorwarth, die mich während der Zeit am Lehrstuhl begleitet haben.
- M. Himmerlich, J.A. Schaefer und S. Krischok (TU Ilmenau) für die Durchführung der XPS- und UPS-Messungen, sowie deren Diskussion.
- J. Pflaum (Uni Stuttgart) für XRD-Untersuchungen und das Aufreinigen organischer Materialien.
- Wolfgang Reiber für die zuverlässige Bedienung des Tandem-Beschleunigers und seine Hilfsbereitschaft bei jeglichen Problemen.
- Susanne Denzer für die Einführung in die Rasterelektronenmikroskopie.

- Der DPG für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Organische Transistoren“ und des Sonderforschungsbereichs 484.
- Allen Mitgliedern des Lehrstuhls für ihre stete Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima. Hier ist besonders die gute Seele des Lehrstuhls Cornelia Ludescher zu erwähnen.
- Den Mitarbeitern der feinmechanischen und der elektronischen Werkstatt für die sorgfältige Durchführung der Aufträge.
- Meinen Eltern für ihr entgegengebrachtes Vertrauen und die langjährige Unterstützung.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten:

Name: Markus Bronner  
Geburtsdatum: 18.07.1976  
Geburtsort: Marktoberdorf  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## Schulischer Werdegang:

09/1982 - 07/1986 Grundsschule Biessenhofen  
09/1986 - 06/1995 Gymnasium Marktoberdorf  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

## Akademischer Werdegang:

10/1995 - 03/2002 Lehramt Mathematik/Physik für Gymnasien  
10/2000 - 02/2003 Diplom-Physik

Thema der Diplomarbeit:  
„Strukturelle Charakterisierung von  
Aluminiumschichten in Saphir nach  
Hochdosis-Al<sup>+</sup>-Implantation“

seit 04/2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am  
Lehrstuhl für Experimentalphysik IV