

Mikroskopische Ladungstransportmechanismen und Exzitonen Annihilation in organischen Einkristallen und Dünnschichten

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von
Nis Hauke Hansen
aus Niebüll

Würzburg 2017

Eingereicht am:

bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter:

2. Gutachter:

3. Gutachter

der Dissertation.

1. Prüfer:

2. Prüfer:

3. Prüfer:

im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlegende Eigenschaften organischer Halbleiter	5
2.1	Polyaromatische Festkörper	5
2.2	Elektronische Übergänge	6
2.3	Exzitonen	8
2.4	Exzitonische Wechselwirkungen in organischen Festkörpern	10
2.5	Ladungstransport	12
3	Organische Feldeffekttransistoren (OFETs) und Messmethoden	19
3.1	Funktionsweise von OFETs	19
3.2	Photolumineszenz-Quenching in OFETs	23
3.3	Röntgendiffraktometrie (XRD) und -reflektometrie (XRR)	26
4	Materialien und Probenpräparation	35
4.1	Diindenoperylen (DIP)	35
4.2	Naphthalindiimide (Cl ₂ -NDI und Br ₂ -NDI)	37
4.3	Gold als Kontaktmaterial	38
4.4	Self-Assembled Monolayer (SAM) als Gate-Dielektrikum	39
4.5	Herstellung von Dünnschichttransistoren	40
4.6	Herstellung von Einkristalltransistoren	43
5	Photolumineszenz-Quenching Studien an DIP Feldeffekttransistoren	47
5.1	Organische Feldeffekttransistoren (OFETs) als Versuchsumgebung	47
5.1.1	Optimierung der Versuchsbedingungen	48
5.1.2	DIP-Transistoren unter Beleuchtung	56
5.2	Exziton-Loch-Wechselwirkung	60
5.3	Räumlich aufgelöstes Quenching	64
5.4	Mikroskopische Ladungsträgerverteilung	74
6	Ladungstransport in Naphthalindiimid-Einkristallen	85
6.1	Struktureinfluss auf das Transistorverhalten von Cl ₂ -NDI- und Br ₂ -NDI-Kristallen	86
6.1.1	Transistoren mit Kristallen aus der Lipsett-Zucht	87
6.1.2	Transistoren mit Kristallen aus der Gradientensublimation	90
6.1.3	Kristalle aus der Zucht an Umgebungsluft und Definition der β -Phase . .	94

6.1.4	Transportmessungen mit PDMS-Transistorstrukturen	99
6.2	Korrelation zwischen Kristallstruktur und Beweglichkeit in Cl ₂ -NDI-Einkristallen	100
6.2.1	Temperaturabhängige anisotrope Beweglichkeit	101
6.2.2	Modellierung der Beweglichkeit mittels Levich-Jortner Hopping-Raten . .	108
6.2.3	Einfluss statischer und dynamischer Gitterdeformationen	112
7	Zusammenfassung und Ausblick	117
8	Summary and Outlook	125
	Abbildungsverzeichnis	133
	Tabellenverzeichnis	137
	Literaturverzeichnis	139

1 Einleitung

Nach der Realisierung des ersten organischen Feldeffekttransistors (OFETs) 1964 durch Heilmeier und Zanoni [1] und der Entdeckung des elektrischen Ladungstransports in organischen Polymeren im Jahre 1977 durch Heeger, MacDiarmid und Shirakawa [2], denen dafür 2000 der Nobelpreis für Chemie verliehen wurde, ist das Feld der organischen Elektronik von vielen natur- und ingenieurwissenschaftlichen Disziplinen angenommen und erweitert worden. Beispielsweise führte die Synthese von neuen organischen, halbleitenden Materialien wie kleinen Molekülen oder Polymeren zur verbesserten Stabilität gegenüber Degradation und Prozessierbarkeit [3, 4, 5, 6, 7, 8]. Auch machten detaillierte elektronische und strukturelle Untersuchungen deutlich, welcher großer Spielraum mit der chemischen Modifikation hinsichtlich der Energieniveaus und der damit verbundenen Absorption zu finden ist oder wie die kristallographische Ordnung durch das Hinzufügen von Seitengruppen kontrolliert modifiziert werden kann. Während Bauteile wie OFETs [9, 10, 11], OLEDs (organische Leuchtdioden) [12, 13] oder OPVZs (organische photovoltaische Zellen) [14] bereits auf Labormaßstäben realisiert und zum Teil in Produkte überführt wurden, haben zahlreiche renommierte Gruppen große und aufwändige Anstrengungen unternommen, einfache aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Anthracen oder Naphthalin, bestmöglich aufzureinigen und aus diesen Verbindungen Kristalle zu züchten, um die intrinsischen opto-elektrischen Eigenschaften zu erhalten [15, 16].

Trotz des immensen Aufwandes zur Bestimmung der intrinsischen Transportmechanismen in organischen Halbleitern [17, 18, 19, 20, 21, 22] weisen die bisher vorgeschlagenen und weiterentwickelten Modelle nur eine begrenzte Gültigkeit auf. Oft wird in einem a priori Ansatz der vorliegende Transportmechanismus zwischen kohärentem (Band-) und inkohärentem (Hopping-) Transport nach folgendem Kriterium unterschieden: Steigt die Beweglichkeit zu tieferen Temperaturen an, so wird von kohärentem Transport ausgegangen, welcher durch Streuprozesse, z. B. mit Gitterschwingungen, begrenzt wird [23]. Nimmt die Beweglichkeit dagegen ab, so wird aufgrund einer thermischen Aktivierung von Hopping-Transport gesprochen [24]. Dieses Kriterium ist jedoch nur als notwendig zu werten, meistens sind die vorliegenden Prozesse weitaus komplexer und nicht eindeutig zuordbar. Zum Beispiel ist der eigentliche Beweis für das Vorliegen eines Bandtransports in der Abhängigkeit der Beweglichkeit von dem elektrischen Feld bei tiefen Temperaturen (< 100 K) zu finden [16]. Jedoch wurde auch gezeigt, dass oberhalb von 150 K die Kriterien für einen Bandtransport nicht mehr notwendigerweise gelten [25, 26]. Denn die Streulänge der Ladungsträger entspricht oberhalb dieser Temperatur dem molekularen Abstand, so dass der Ladungsträger auf jedem Molekül gestreut würde. Auch kann in diesem Bereich die intermolekulare Kopplung zwischen den Molekülen in gleicher Größe wie die thermische Energie

fluktuieren [27]. In diesen Fällen kann der Ladungsträger oberhalb einer bestimmten Temperatur nicht mehr delokalisiert vorliegen und dementsprechend kein kohärenter Transport auftreten, selbst wenn dies für tiefe Temperaturen der Fall sein sollte.

In einem mikroskopischen Ansatz zur Unterscheidung der Transportmechanismen können die Energiebeiträge diskutiert werden, welche zur Delokalisierung bzw. Lokalisierung der Ladungsträger beitragen. Beispielsweise trägt die intermolekulare Kopplung aufgrund des Überlapps der Orbitale benachbarter Moleküle zur Delokalisierung der Ladungsträger bei. Auf der anderen Seite lokalisiert die Reorganisationsenergie Ladungsträger. Sie beschreibt die Polarisierung der dielektrischen Umgebung und den damit einhergehenden Energiegewinn eines Ladungsträgers auf einem Molekül. Überwiegen die delokalisierenden Beiträge, so kann von einer kohärenten Bewegung der Ladungsträger ausgegangen werden, im anderen Fall von einer inkohärenten Bewegung. Allerdings ist eine eindeutige Zuordnung zu einem der beiden Transportregime in vielen Fällen schwierig und erfordert eine umfassendere Behandlung sowie qualitativ hochwertige Proben.

In einem der Schwerpunkte dieser Arbeit (Kapitel 6) werden die Transporteigenschaften des Naphthalindiimids Cl₂-NDI betrachtet, bei dem beide Beiträge, der molekulare Überlapp sowie die Reorganisationsenergie, in der selben Größenordnung von etwa 0,1 eV liegen. Um experimentell auf den mikroskopischen Transport zu schließen, werden nach der Optimierung des Kristallwachstums Einkristalltransistoren hergestellt, mit Hilfe derer die Beweglichkeit entlang verschiedener kristallographischer Richtungen als Funktion der Temperatur gemessen werden kann [28]. Die einkristalline Natur der Proben und die spezielle Transistorgeometrie ermöglichen die Analyse der räumlichen Anisotropie des Stromflusses. Der gemessene Beweglichkeitstensor wird daraufhin mit simulierten Tensoren auf der Basis von Levich-Jortner Raten verglichen, um auf den zentralen Ladungstransfermechanismus zu schließen.

Um die Natur der Transportdynamik von Ladungsträgern auch auf mikroskopischen Längenskalen nicht-invasiv untersuchen zu können, wurde in einem zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit (Kapitel 5) das PL- (Photolumineszenz-) Quenching (engl.: *to quench*: löschen; hier: strahlungslose Rekombination von Exzitonen) in einer organischen Dünnschicht durch die injizierten und akkumulierten Löcher in einer Transistorgeometrie analysiert. Diese Zusammenführung zweier Methoden - der elektrischen Charakterisierung von Dünnschichttransistoren und der Photolumineszenzspektroskopie - erfasst die Änderung des strahlenden Zerfalls von Exzitonen infolge der Wechselwirkung mit Ladungsträgern. Dadurch werden räumlich aufgelöste Informationen über die Ladungsverteilung und deren Spannungsabhängigkeit im Transistorkanal zugänglich. Durch den Vergleich mit den makroskopischen elektrischen Kenngrößen wie der Schwell- oder der *Turn-On*-Spannung kann die Funktionsweise der Transistoren damit detaillierter beschrieben werden, als es die Kenngrößen alleine ermöglichen. Außerdem wird die Quantifizierung dieser mikroskopischen Interaktionen möglich, welche beispielsweise als Verlustkanal in OPVZs [29, 30] und OLEDs [31] auftreten können. Die Abgrenzung zu anderen dissipativen Prozessen, wie beispielsweise der Exziton-Exziton Annihilation, Ladungsträgerrekombination, Triplett-Übergänge

oder Rekombination an Störstellen oder metallischen Grenzflächen [14, 32, 33], erlaubt die detaillierte Analyse der Wechselwirkung von optisch angeregten Zuständen mit Elektronen und Löchern. Die gleichzeitige elektrische und optische Anregung des organischen Halbleiters erfordert eine hohe Stabilität gegenüber Degradation. Deshalb wurde das Molekül DIP (Diindenoperylen) ausgewählt [34]. Dünnschichttransistoren eignen sich für diese Untersuchungen besonders, da sie es erlauben, die Ladungsträgerdichte räumlich präzise zu kontrollieren. Die Modulation der Ladungsträgerdichte erfolgt im Gegensatz zu OPVZs unabhängig von der Exzitonendichte. Dies stellt einen Vorteil gegenüber vergleichbaren Messungen an OPVZs dar, in denen die Ladungsträgerdichte durch die dissoziierten Exzitonen generiert wird, so dass die beiden Teilchendichten nicht mehr voneinander unabhängig sind. Daraus folgend bietet die Detektion des strahlenden Zerfalls von Exzitonen eine interessante Möglichkeit, die mikroskopische Ladungsträgerverteilung über eine optische Methode orts aufgelöst zu analysieren und zu quantifizieren. So werden in Kapitel 5 die räumliche und spannungsabhängige Verteilung der Ladungsträger innerhalb des Transistorkanals sowohl im On- als auch im Off-Bereich untersucht und damit die mikroskopischen Prozesse bei der Ausbildung der Akkumulationsschicht räumlich und spannungsabhängig zugänglich gemacht. Durch die Kombination von Untersuchungen an definierten Dünnschichtstrukturen und einkristallinen Volumenreferenzproben bietet diese Arbeit Einblicke in die relevanten Mechanismen des Ladungstransports auf verschiedenen Längenskalen, beginnend bei der Ladungsträgerverteilung im Mikrometerbereich bis hinunter zum Ladungstransfer zwischen einzelnen Molekülen.

2 Grundlegende Eigenschaften organischer Halbleiter

Kohlenwasserstoffe werden als organische Halbleiter bezeichnet, falls sie konjugierte π -Elektronensysteme enthalten. Sie lassen sich in zwei Kategorien einordnen: Polymere und kleine Moleküle. Erstere lassen sich im Allgemeinen einfacher prozessieren, Dünnschichten können z. B. durch Beschichtungsverfahren wie das *spin-* oder *dip-coating* aufgetragen werden, bilden jedoch häufig relativ ungeordnete Schichten aus oder enthalten Reste von Lösungsmitteln. Kleine Moleküle hingegen werden präferentiell im Vakuum sublimiert und bilden häufig kristalline Schichten aus. Durch geeignete Verfahren lassen sich auch Volumeneinkristalle aus kleinen Molekülen wachsen [35, 36]. Da in dieser Arbeit ausschließlich kleine Moleküle als aktive halbleitende Schicht Verwendung finden, fokussieren die folgenden Abschnitte auf sie.

In den Abschnitten dieses Kapitels werden grundlegende Eigenschaften von polyaromatischen Festkörpern wie deren Energieniveaus (Abschnitt 2.1), elektronische Übergänge (Abschnitt 2.2), Exzitonen (Abschnitt 2.3) und ihre Wechselwirkungen untereinander sowie mit Ladungsträgern (Abschnitt 2.4) und verschiedene Mechanismen des Ladungstransports (Abschnitt 2.5) beschrieben.

2.1 Polyaromatische Festkörper

Festkörper aus kleinen Molekülen können amorphe und polykristalline bzw. im günstigsten Fall einkristalline Phasen ausbilden. Entscheidend für die Ausbildung der jeweiligen Phase sind Wachstumsparameter wie die Umgebungstemperatur, die dielektrische Umgebung oder die Wachstumsgeschwindigkeit. Die attraktive Wechselwirkung, die bei organischen Molekülen zur Ausbildung eines Kristalls führt, ist nicht die kovalente Bindung, wie in den meisten anorganischen Festkörpern, sondern die Van-der-Waals-Kraft. Sie ist vergleichsweise schwach, so dass zentrale Eigenschaften der einzelnen Moleküle im Festkörper weitestgehend erhalten bleiben, wie z. B. ihre vibronischen Schwingungszustände [36] oder ihre optische Absorption [37]. Gleichzeitig unterbindet die geringe Interaktion der Moleküle die Ausbildung von breiten Bändern, wie sie von kovalent gebundenen Atomen in anorganischen Festkörpern bekannt sind [38].

Beim Übergang vom einzelnen Molekül zum Kristall überlagern sich die einzelnen HOMOs (engl.: *highest occupied molecular orbital*), auch synonym mit der Ionisierungsenergie I_M bezeichnet,

und LUMOs (engl.: *lowest unoccupied molecular orbital*), entsprechend der Elektronenaffinität A_M , zu Kristallorbitalen HOCO (engl.: *highest occupied crystal orbital*) und LUCO (engl.: *lowest unoccupied crystal orbital*). HOCO und LUCO sind relativ zur Lage der individuellen HOMO und LUMO verschoben (s. Abb. 2.1). Diese Änderung stammt größtenteils nicht aus der Überlagerung der Energieniveaus, sondern aus der Polarisierbarkeit der dielektrischen Umgebung im Molekülkristall [39, 37]. Beim Entfernen eines Elektrons aus einem Molekül polarisiert das zurückgebliebene Loch die lokale Kristallumgebung instantan, was zu einem Energiegewinn im Vergleich zu einem einzelnen ionisierten Molekül im Vakuum führt. Die Funktion von Leitungs- und Valenzband in anorganischen Halbleitern wird in organischen Halbleitern von HOCO und LUCO übernommen. Ihre Differenz ist die elektronische Bandlücke E_G^{el} . Sie ist die Summe der optischen Bandlücke E_G und der exzitonischen Bindungsenergie E_B .

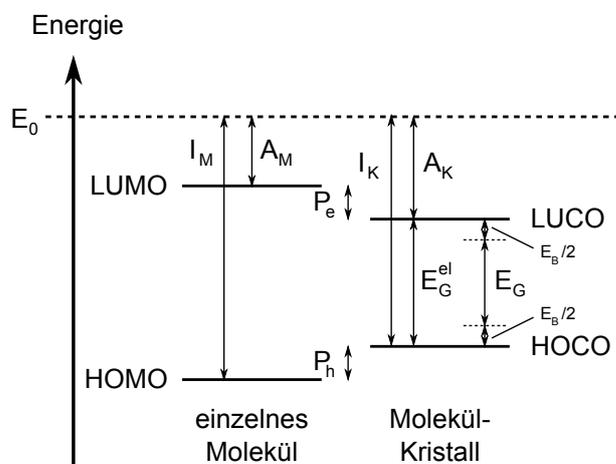


Abbildung 2.1: Termschema eines einzelnen Moleküls und eines Molekülkristalls. Der Unterschied zwischen der Ionisierungsenergie des Moleküls I_M und des Kristalls I_K ist die Polarisationsenergie P_h . Die Differenz der Elektronenaffinität des Moleküls A_M und des Kristalls A_K entspricht der Polarisationsenergie P_e . E_0 ist das Vakuumniveau, die Differenz von A_K und I_K die elektronische Bandlücke E_G^{el} . Sie ist die Summe der optischen Bandlücke E_G und der exzitonischen Bindungsenergie E_B .

2.2 Elektronische Übergänge

Angeregte elektronische Zustände können durch Absorption, d. h. die Interaktion eines Photons mit der Ladungsverteilung eines Moleküls, erzeugt werden. Die Übergänge zwischen den Zuständen eines Moleküls werden durch das Jablonski-Diagramm beschrieben, welches in Abb. 2.2 dargestellt ist. Ausgehend vom Singulett-Grundzustand S_0 können gemäß der Dipolauswahlregeln angeregte Singulett-Zustände wie S_1 und S_2 mit Spin = 0, jedoch keine Triplett-Zustände wie T_1 mit Spin = 1 generiert werden. Den Übergang zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen verbietet i. Allg. die sehr kleine Spin-Bahn-Kopplung von Kohlen- und Wasserstoff, da nur sie eine Änderung des Spins ermöglicht.

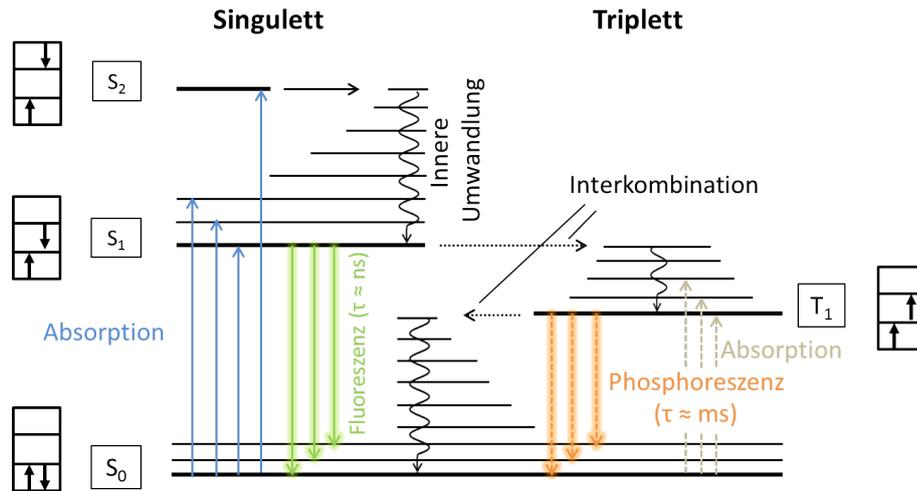


Abbildung 2.2: Jablonski-Diagramm eines Moleküls. Es sind das Termschema mit Singulett- und Triplett-Zuständen sowie den begleitenden vibronischen Moden und die möglichen Übergänge zwischen ihnen dargestellt. Aus [40] nach [41].

Absorbiert ein Molekül ein Photon passender Energie E_B , so wird es in den S_1 -Zustand angeregt. Bei höheren Energien können zusätzlich vibronische Moden oder höhere Niveaus wie der S_2 -Zustand populiert werden. Die vibronische Anregung gibt ihre Energie auf sehr schnellen Zeitskalen im ps-Bereich [36] an das Gitter ab, so dass die strahlende Rekombination nach der Kasha-Regel ausschließlich aus dem niedrigsten elektronisch angeregten S_1 -Zustand erfolgt [42, 43]. Dieser Prozess wird innere Umwandlung genannt. Durch strahlende Übergänge des S_1 -Zustandes in vibronisch angeregte S_0 -Zustände entsteht die vibronische Progression der molekularen Lumineszenz (vgl. Abb. 2.3). Die Lebensdauer des S_1 -Zustandes beträgt i. Allg. zwischen 10^{-9} s und 10^{-6} s [36] und sein strahlender Zerfall wird Fluoreszenz genannt.

Die Umwandlung eines angeregten Singulett-Zustandes in einen angeregten Triplett-Zustand wird Interkombination (engl.: *inter system crossing*) genannt und ist aufgrund der für polyaromatische Kohlenwasserstoffe üblicherweise kleinen Spin-Bahn-Wechselwirkung (Stärke $\sim Z^4$, mit der Kernladungszahl Z) nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit möglich. Mit dem Ersetzen leichter Atome durch schwere oder paramagnetische Atome kann die Spin-Bahn-Wechselwirkung und damit die Interkombinationsrate gesteigert werden [42]. Aufgrund der erforderlichen Änderung des Spins beim Übergang in den Grundzustand S_0 ist der Triplett-Zustand T_1 mit 10^{-4} s bis 20 s sehr langlebig und bestimmt die Zerfallsdynamik angeregter Zustände [36], dieser strahlende Zerfall wird Phosphoreszenz genannt.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten in bestimmte vibronische Anregungen sowohl bei Absorption als auch Emission eines Photons sind durch das Franck-Condon-Prinzip gegeben. Es wird anhand eines vereinfachten Systems, einem zweiatomigen Molekül in der Gasphase, erläutert. Die Born-Oppenheimer-Näherung ist dabei von zentraler Bedeutung: Die Elektronenbewegung erfolgt schnell im Vergleich zur Kernbewegung [41]. In Abb. 2.3 sind die Potentialkurven des S_0 - und S_1 -Zustandes als Funktion des Kernabstandes der beiden Atome gemeinsam mit der Wel-

lenfunktion der vibronischen Moden dargestellt. Bei einem Übergang bleibt der Kernabstand konstant und das resultierende Zielniveau hängt vom Überlappintegral der Kernschwingungsfunktion des Ausgangsniveaus (S_{0-0} bei Absorption und S_{1-0} bei Emission, vgl. Kasha-Regel) mit demjenigen des Zielniveaus ab. Das Überlappintegral wird über das Übergangs-Matrixelement berechnet, zu dem die absorbierte oder emittierte Lumineszenz proportional ist. Sie ist ebenfalls in Abb. 2.3 eingezeichnet.

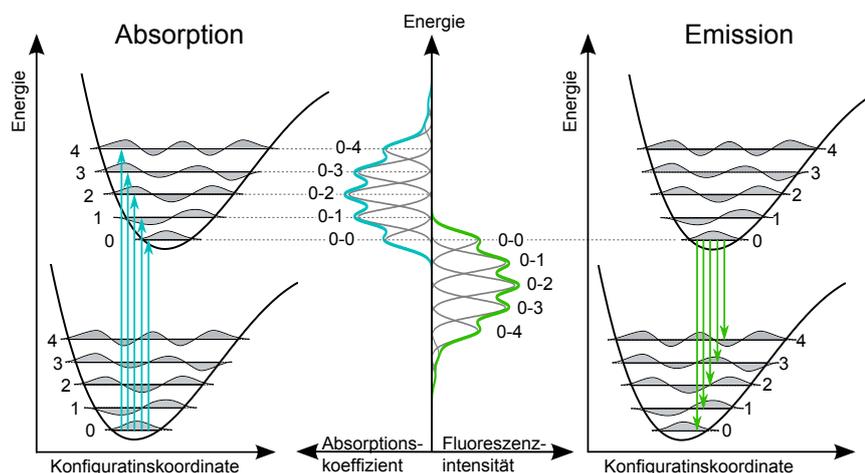


Abbildung 2.3: Elektronische Niveaus mit den dazugehörigen vibronischen Moden und Wellenfunktionen. Anhand dieser Funktionen wird beispielhaft gezeigt, wie das Absorptions- und Emissionsspektrum eines Moleküls nach dem Franck-Condon-Prinzip entstehen. Aus [40] nach [41].

2.3 Exzitonen

Exzitonen sind bosonische Quasi-Partikel, die sich aus Coulomb-gebundenen Elektron-Loch-Paaren zusammensetzen. Sie entsprechen den im vorherigen Kapitel beschriebenen elektronischen Anregungen in einem Teilchenbild und können optisch durch Absorption von Photonen oder elektrisch durch Injektion von Elektronen und Löchern und anschließendem Einfang erzeugt werden. Da sie elektrisch neutral sind, können sie durch Diffusion Energie aber keine Ladung transportieren [36].

Exzitonen können ihrer Größe nach unterschieden werden: Wenn Elektron und Loch auf demselben Molekül lokalisiert sind, werden sie als Frenkel-Exziton bezeichnet. Sind die beiden Ladungsträger mehrere Gitterplätze voneinander getrennt, nennt man sie Wannier-Mott-Exzitonen. Letztere sind in Festkörpern mit hoher Dielektrizitätskonstante, wie anorganischen Halbleitern (z.B. Si mit $\epsilon = 11,7$ [44]), zu finden, weil sie die attraktive Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern mit entgegengesetzter Polarität abschirmt [45]. Die hier untersuchten organischen Halbleiter weisen eine Dielektrizitätskonstante von etwa 3-4 auf, so dass in dieser Arbeit ausschließlich Frenkel-Exzitonen diskutiert werden. Ihre Bindungsenergie E_B liegt in organischen Halb-

leitern zwischen 0,5 eV bis 1 eV [37]. Dadurch können sie nicht thermisch dissoziiert werden ($E_{th} = 26$ meV), für diesen Prozess sind Halbleiter/Halbleiter-Grenzflächen mit speziellen energetischen Eigenschaften (siehe Organische Dünnschichtphotovoltaik [46]) oder hohe elektrische Felder von mehr als 10^6 V/cm notwendig (siehe Abschnitt 5.1.2).

Bei optischer Generation folgt ihre anfängliche Verteilung im Festkörper dem Intensitätsabfall der einfallenden Strahlung I_0 . Die Intensität I in der Tiefe z beträgt nach dem Lambert-Beer-Gesetz [47]:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha z} \quad . \quad (2.1)$$

Hier ist α der materialspezifische Absorptionskoeffizient. Aus der Ableitung der Gleichung 2.1 nach z folgt der Generationsterm $G_{Ex}(z)$ für die exzitonischen Anregungen:

$$G_{Ex}(z) = -\frac{dI(z)}{dz} = I_0 \cdot \alpha \cdot e^{-\alpha z} \quad . \quad (2.2)$$

Aufgrund des schichttiefenabhängigen Gradienten im Generationsterm diffundieren die Exzitonen im Festkörper. Dieser Vorgang wird mit der eindimensionalen Diffusionsgleichung beschrieben:

$$\frac{\partial n_{Ex}(z, t)}{\partial t} = G_{Ex}(z, t) - \frac{\partial j_{Ex}(z, t)}{\partial z} - \frac{n_{Ex}(z, t)}{\tau_{Ex}} \quad . \quad (2.3)$$

Die zeitliche Änderung der Exzitonendichte n_{Ex} hängt von der Generation G_{Ex} , der räumlichen Änderung des Exzitonенflusses j_{Ex} und des Zerfalls der Exzitonen aufgrund ihrer endlichen Lebensdauer τ_{Ex} ab. Nach dem ersten Fick'schen Gesetz lässt sich Gleichung 2.3 folgendermaßen umformen:

$$\frac{\partial n_{Ex}(z, t)}{\partial t} = G_{Ex}(z, t) - D_{Ex} \frac{\partial^2 n_{Ex}(z, t)}{\partial z^2} - \frac{n_{Ex}(z, t)}{\tau_{Ex}} \quad . \quad (2.4)$$

D_{Ex} ist der Diffusionskoeffizient der Exzitonенbewegung. Im Gleichgewichtszustand, welcher im Experiment durch kontinuierliche Beleuchtung gewährleistet wird, kann die zeitliche Änderung von $n_{Ex}(z, t)$ gleich Null gesetzt werden. Dann ergibt sich aus dem Diffusionskoeffizient und der Lebensdauer die eindimensionale, effektiv gerichtete Diffusionslänge im perfekten Kristall:

$$L_D = \sqrt{D_{Ex} \tau_{Ex}} \quad . \quad (2.5)$$

L_D beschreibt die Weglänge, welche die Exzitonen im zeitlichen Mittel zurücklegen, bevor sie aufgrund ihrer Lebensdauer strahlend rekombinieren [48]. Für diesen Diffusionsprozess stellen Korn-

grenzen eine signifikante energetische Barriere dar [49], so dass in den Experimenten (vgl. Kapitel 5) darauf geachtet wird, in Diffusionsrichtung möglichst langreichweitig geordnete Schichten zu wachsen.

2.4 Exzitonische Wechselwirkungen in organischen Festkörpern

Einer der Schwerpunkte in dieser Arbeit ist die Untersuchung der Wechselwirkung von Exzitonen mit Ladungsträgern. Diese Wechselwirkung ist ein signifikanter Verlustkanal für optoelektrische Bauteile wie organische Solarzellen [40, 50], Leuchtdioden [51] und Laserdioden [52]. Das Studium des Photolumineszenz-Quenchings mit Hilfe von Transistoren (Kapitel 5) bietet die Möglichkeit, diesen Verlustkanal isoliert von anderen Prozessen zu analysieren. Dennoch müssen diese Prozesse bekannt sein und abgeschätzt werden, um ihren Einfluss auf die Lebensdauer und damit verbunden auf das Messsignal bewerten zu können. Eine Übersicht der relevanten Prozesse ist in Abb. 2.4 zusammengestellt.

Zunächst können Exzitonen bei hoher Dichte miteinander reagieren (Abb. 2.4(a)). Dabei wird die Energie eines Exzitons (S_1) auf ein anderes Exziton (S_1) übertragen, welches innerhalb kurzer Zeit ($< \text{ps}$ [53]) auf den S_1 -Zustand durch die innere Umwandlung zurückfällt. Das erste Exziton geht bei diesem Wechselwirkungsprozess in den Grundzustand S_0 über [29]. Im Experiment wird darauf geachtet, die Anregungsleistung so gering zu halten, dass dieser Prozess unwahrscheinlich wird. Wenn die Photolumineszenz linear mit der Anregungsleistung skaliert, ist dieser Prozess, der Singulett-Singulett-Annihilation genannt wird, vernachlässigbar.

Durch Interkombination oder den Transfer der Energie eines Singulett auf ein weiteres und die anschließende Relaxation kann ein Singulett-Exziton in ein Triplett-Exziton überführt werden [52]. Durch die Wechselwirkung zweier Triplett kann daraufhin ein einzelnes Triplett generiert werden oder die Anregungsenergie des Paares in den S_1 -Zustand oder den Grundzustand überführt werden (Abb. 2.4(b)) [54]. Einzelne Triplett können durch die Interaktion mit Ladungsträgern in den Grundzustand überführt werden und ihre Energie an den Ladungsträger abgeben oder durch die Interaktion in den S_1 -Zustand wechseln (c) [55]. Auch können Triplett ein Singulett-Exziton in den Grundzustand S_0 abregen (d). Dabei wird die Energie des Singulett auf das Triplett übertragen, welches daraufhin in den ursprünglichen Triplett Zustand relaxiert. Da es sich bei den untersuchten Materialien dieser Arbeit um polyaromatische Kohlenwasserstoffe handelt (vgl. Kapitel 5), ist die Spin-Bahn-Kopplung sehr gering, so dass eine direkte optische Anregung von Triplett Zuständen dort vernachlässigt werden kann (vgl. Abschnitt 2.2).

Ein Singulett kann nach [29] durch die Wechselwirkung mit einem freien Loch entweder nicht-strahlend rekombinieren oder dissoziieren (Abb. 2.4(e)). Beides sind Quenching-Mechanismen für den angeregten Zustand, da sie strahlungslos ablaufen. Jedoch entstehen bei der Dissoziation ein freies Elektron e^- und Loch h^+ , so dass sich im Festkörper ein neues Exziton bilden und strahlend zerfallen kann. Die in [29] beschriebene Wechselwirkung von freien Löchern mit Exzitonen in

dem Polymer P3HT wird in Abschnitt 5.2 kritisch diskutiert. Für freie Löcher in Anthrazen wurde gezeigt, dass sie Exzitonen nicht quenchen [56].

Wenn das Loch getrappt ist (engl.: *to trap*: einfangen, hier: in einem energetisch tiefer liegenden Zustand lokalisiert sein), kann das Singulett-Exziton seine Energie auf das getrappte Loch übertragen und dadurch aus der Falle, dem lokalisierten Zustand, lösen (Abb. 2.4(f)). Analog zu einem Auger-Prozess wird in diesem Prozess kein Photon ausgesandt und nur die Anregungsenergie übertragen [57, 58]. Alternativ kann auch durch einen Ladungstransfer das Loch aus seinem lokalisierten Zustand befreit werden.

In diesem Abschnitt wurde hauptsächlich die Interaktion von Exzitonen mit Löchern anstelle Elektronen thematisiert. Dies liegt daran, dass die entsprechenden Experimente in dieser Arbeit (Kapitel 5) mit Löchern durchgeführt wurden.

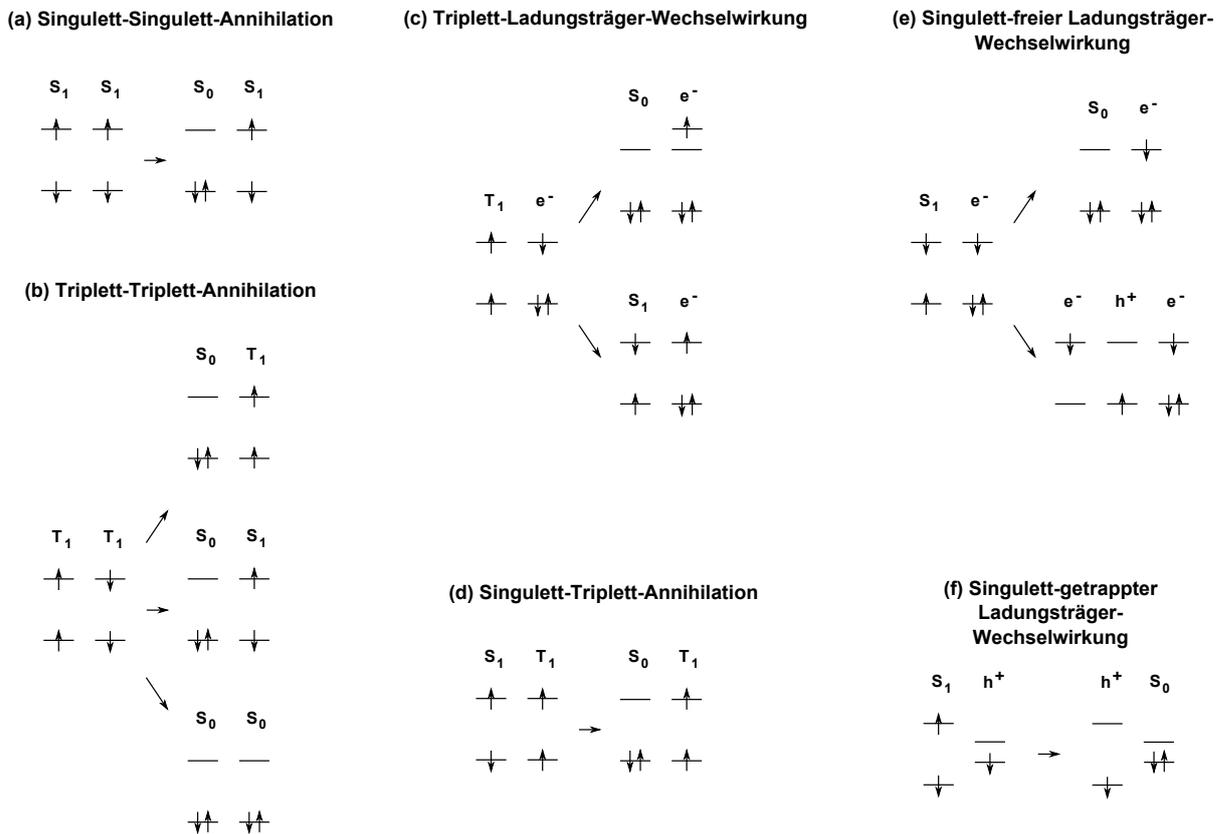


Abbildung 2.4: Exzitonische Wechselwirkungen im organischen Festkörper: Die strahlungslose Rekombination findet durch die Interaktion zweier Singulett-Exzitonen (a), zweier Triplett-Exzitonen (b), eines Triplett-Exzitons mit einem Ladungsträger, eines Singulett- mit einem Triplett-Exziton (d) und eines Singulett-Exzitons mit einem freien (e) oder getrappten (f) Ladungsträger statt. Zusätzlich ist die Überführung eines Triplett-Exzitons in ein Singulett-Exziton (c) und die Dissoziation eines Singulett-Exzitons in ein Elektron und Loch (e) möglich.

2.5 Ladungstransport

In einfacher Näherung wird der Ladungstransport in Festkörpern nach Drude über das freie Elektronengas beschrieben, in dem Ladungsträger mit der intrinsischen Beweglichkeit μ durch ein elektrisches Feld E beschleunigt werden, so dass sie sich mit der Driftgeschwindigkeit v_D durch den Festkörper bewegen:

$$\vec{v}_D = \mu \cdot \vec{E} \quad . \quad (2.6)$$

Die Beweglichkeit ist ein zentraler Parameter für Feldeffekttransistoren, da mit ihr die Schaltfrequenz f linear ansteigt.

Das Drude-Modell ist hilfreich zur Einführung einiger Materialparameter, jedoch ist es stark vereinfachend und liefert in Hinblick auf organische Festkörper lediglich effektive Parameter. Denn in organischen Dünnschichten liegen kristalline und amorphe Bereiche oft nebeneinander vor, über die eine integrierte Messung durchgeführt wird. Dabei ist die gemessene Beweglichkeit oft kein intrinsischer Materialparameter, sondern durch die vorliegende Struktur begrenzt.

Während die Beweglichkeit von Ladungen auf einem Molekül durch seine π -Orbitale bestimmt wird, ist der Transport von Ladungen in einem organischen Festkörper durch den intermolekularen Ladungstransfer begrenzt, d. h. durch das Überlappintegral J der π -Orbitale benachbarter Moleküle. Falls ein Ladungsträger über viele Moleküle delokalisiert ist, wird von kohärentem oder Band-Transport gesprochen. Ist der Ladungsträger dagegen auf einem oder wenigen Molekülen lokalisiert, so findet inkohärenter oder Hopping-Transport statt [37]. Die reale Lokalisierungslänge befindet sich bei organischen Halbleitern irgendwo zwischen den Extremen. Einen signifikanten Beitrag zur Lokalisierung leistet die Reorganisationsenergie λ . Sie beschreibt die Energieminimierung eines Niveaus, die ein zusätzlicher Ladungsträger auf einem vorher neutralen Molekül durch seine Ladung erzeugt. Die Reorganisation beeinflusst sowohl das HOMO- als auch das LUMO-Niveau aufgrund der Verschiebung der Atompositionen im Molekül. Dieser Beitrag wird intramolekulare Reorganisationsenergie λ^{int} genannt und mathematisch durch vibronische Anregungen beschrieben. Die zusätzliche Ladung polarisiert auch das umgebende Medium, dessen Polarisierung wiederum die Energie des Ladungsträgers absenkt und ihn so zusätzlich lokalisiert. Dieser Beitrag wird äußere Reorganisationsenergie λ^{out} genannt und durch phononische Anregungen des Gitters im Falle von Einkristallen beschrieben [18]. Transport und Lokalisierungsprozesse können auf verschiedenen Zeitskalen stattfinden, wobei der Transport langsamer als der entsprechende Prozess sein muss, damit letzterer seinen Einfluss ausübt.

Wenn das Überlappintegral J sehr viel größer ist als die Summe der Reorganisationsenergien, so wird ein kohärenter Transport aufgrund einer höheren Delokalisierung der Ladungsträger erwartet. Im entgegengesetzten Fall wird inkohärenter Transport aufgrund einer verstärkten Lokalisierung erwartet. In Molekülkristallen betragen die Reorganisationsenergien oft mehrere 100 meV, während das Überlappintegral bis zu 200 meV in hoch geordneten Kristallen bei

Raumtemperatur betragen kann [59]. In Kristallen mit vergleichbaren Reorganisationsenergien und Überlappintegralen ist von einem partiell kohärenten bzw. inkohärenten Transport auszugehen, was gegenwärtig intensiv im Zusammenhang mit theoretischen Beschreibungen diskutiert wird [60], experimentell aber noch nicht bestätigt wurde. Häufig werden beide Transportmechanismen durch die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit unterschieden (s. unten). Bei der Anwendung dieses Kriteriums auf Naphthalinkristalle ist es jedoch zu einem scheinbaren Widerspruch gekommen [26]: Oberhalb von 100 K ist ein bandartiger Temperaturverlauf der Mobilität beobachtet worden, obwohl die berechnete Streulänge in diesem Temperaturbereich kleiner als der Molekülabstand ist. Dementsprechend würde der Ladungsträger an jedem Molekül gestreut und wäre nicht delokalisiert, so dass kein kohärenter Transport vorherrschen kann. Ausserdem wurde bereits gezeigt, dass ein bandartiger Temperaturverlauf auch unter der Annahme lokalisierter Ladungsträger simuliert werden kann [22, 61]. Deshalb wird das Auftreten von Bandtransport in organischen Kristallen bei Raumtemperatur angezweifelt [25]. Im Kapitel 6 werden derartige Simulationen mit experimentellen Beweglichkeiten verglichen.

Kohärenter Transport

In organischen Festkörpern wird kohärenter Transport hauptsächlich in hochreinen Einkristallen beobachtet [62]. Die schwache Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den neutralen Molekülen führt zu einem geringen π -Orbitalüberlapp benachbarter Moleküle. Deshalb sind in organischen Halbleitern bei Raumtemperatur Bandbreiten im Bereich von nur wenigen $k_B T$ üblich, so dass molekulare Kristalle bei dieser Temperatur üblicherweise Ladungsträgerbeweglichkeiten 1 bis 10 cm^2/Vs [15] aufweisen. Bei Raumtemperatur wird der Orbitalüberlapp und damit die Beweglichkeit maßgeblich durch Phononen begrenzt, welche zu tieferen Temperaturen zunehmend ausgefroren werden [63]. Als charakteristische Eigenschaft des Bandtransports wurde in Analogie zu anorganischen Halbleitern die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur übernommen, die durch das folgende Potenzgesetz beschrieben wird:

$$\mu \propto T^{-n} \quad , \quad (2.7)$$

mit $n = 0,5$ bis 3. Liegt n zwischen 0,5 und 1, deutet dies darauf hin, dass Ladungsträger bevorzugt an Fehlstellen im Kristallgitter gestreut werden, beträgt n zwischen 1,5 und 3, begrenzt Steuerung an akustischen Phononen den Ladungstransport [23]. Während diese $\mu(T)$ -Abhängigkeit beim Bandtransport zu beobachten ist, gilt sie umgekehrt nicht als Beweis dafür. Er ist eher in der Feldabhängigkeit der Driftgeschwindigkeit $\vec{v}_D(\vec{E})$ bei tiefen Temperaturen nach dem Schottky-Modell zu finden [16, 62, 64]:

$$\vec{v}_D(\vec{E}) = \mu_0 \vec{E} \sqrt{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{3\pi}{8} \left(\frac{\mu_0 \vec{E}}{u_L} \right)^2} \right)^{-1/2} . \quad (2.8)$$

μ_0 ist die Beweglichkeit bei sehr tiefen Temperaturen und u_L die Schallgeschwindigkeit. Im Abschnitt 6.2 wird die Fragestellung überprüft, ob ein auf inkohärentem Ladungstransport basierendes Modell ebenfalls eine ansteigende Beweglichkeit zu tiefen Temperaturen erzeugen kann.

Inkohärenter Transport

Inkohärenter Transport wird häufig bei amorphen Festkörpern beobachtet. Hier wechseln Ladungsträger thermisch aktiviert ihre Position zwischen lokalisierten Zuständen mit unterschiedlicher Energie und typischen Energiedifferenzen zwischen 10^{-1} und 10^{-2} eV [65]. Die energetische Verbreiterung der Zustandsdichte entsteht aufgrund räumlicher und energetischer Unordnung. Letztere ist auf unterschiedliche dielektrische Umgebungen zurückzuführen während erstere aufgrund von teilkristallinen Bereichen, Kristalldefekten wie Korngrenzen, Versetzungslinien, Fehlstellen oder chemische Unreinheiten entsteht. Auch in polykristallinen Festkörpern kann der Ladungstransport durch diese weniger geordneten Bereiche, welche die kristallinen Domänen voneinander trennen, begrenzt sein. Selbst wenn die kristallinen Bereiche räumlich ausgedehnter sind, ist die Verweildauer der Ladungsträger in ungeordneten Abschnitten oder auf Defekten wesentlich länger. Pro Molekül beträgt sie bei kohärentem Transport zwischen 10^{-16} und 10^{-15} s, während sie bei inkohärentem Transport zwischen 10^{-14} und 10^{-12} s liegt [66, 67]. Die Beweglichkeiten im Falle des inkohärenten Transportes betragen in der Regel weniger als $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Zur Abgrenzung des inkohärenten Transports von seinem kohärenten Pendant wird üblicherweise die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit bestimmt. Sie folgt für den inkohärenten Fall in vereinfachter Form dem Arrhenius-Gesetz [68]:

$$\mu = \mu_0 e^{\left(\frac{-E_A}{kT}\right)} \quad . \quad (2.9)$$

E_A ist die Aktivierungsenergie, die im Mittel überwunden werden muss, um den Ladungsträger von einem lokalisierten Zustand in den Nächsten zu befördern. Die Temperaturabhängigkeit nimmt hier im Gegensatz zum Bandmodell mit der Temperatur zu, da die thermische Aktivierungsenergie durch Vibronen (Molekülschwingungen) bereit gestellt werden, deren Besetzungsdichte mit der Temperatur ansteigt.

Bei einem Übergang von Band- zu Hopping-Transport bei Raumtemperatur ist der zu erwartende Beweglichkeitsverlauf in Abb. 2.5 dargestellt.

Hoesterey-Letson-Modell

Das Hoesterey-Letson-Modell, welches häufig auch als *multiple trapping and release* Modell in der Literatur gefunden werden kann [69, 70], wurde entwickelt, um in einem Festkörper einen kohärenten Transport zu beschreiben, welcher von lokalen Defekten mit flacher Energietiefe signifikant beeinträchtigt wird.

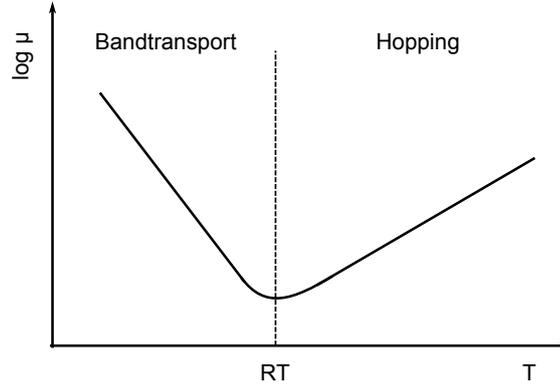


Abbildung 2.5: Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur bei einem Übergang von Band- zu Hopping-Transport bei Raumtemperatur.

Dabei wird angenommen, dass sich ein Ladungsträger im zeitlichen Mittel innerhalb der Zeit τ_c durch den Festkörper bewegt, bevor er von einer Falle für den Zeitraum τ_r lokalisiert wird. Dadurch wird die defektfreie Beweglichkeit μ_0 auf die effektive Beweglichkeit μ^* folgendermaßen reduziert:

$$\mu^* = \mu_0 \frac{\tau_c}{\tau_c + \tau_r} \quad . \quad (2.10)$$

Die Abschätzung des Verhältnisses τ_c/τ_r erfolgt über die Zustandsdichten:

$$\frac{\tau_c}{\tau_r} = \frac{n_c}{n_{trap}} \cdot \exp(-E_t/kT) \quad . \quad (2.11)$$

n_c ist die Dichte von Zuständen im Leitungsband und n_{trap} die Trap-Dichte. E_t ist die energetische Tiefe der Falle im Vergleich zum Leitungsband. Unter der Annahme, dass das Trapping die freie Laufzeit eines Ladungsträgers signifikant verringert, also dass $\tau_c \ll \tau_r$ gilt, folgt die korrigierte Mobilität des Hoesterey-Letson-Modells:

$$\mu^* = \frac{\mu_0}{1 + \frac{n_{trap}}{n_c} \cdot \exp(E_t/kT)} \quad . \quad (2.12)$$

Die Bedingung eines Bandtransports ging in die Herleitung von Gleichung 2.11 ein. Mit der Definition einer *Try to Escape* Frequenz γ_0 (engl.: *to escape*: fliehen, hier: die Frequenz, mit welcher ein Ladungsträger die Möglichkeit erhält, von einem Molekül auf ein anderes zu springen) lässt sich Gleichung 2.11 auch im Rahmen eines inkohärenten Transports herleiten. Für den Sprung zwischen zwei Molekülen wird die Rate γ_{hop} definiert. Der Sprung aus einer Falle auf ein Molekül wird mit der Rate γ_r beschrieben:

$$\gamma_{hop} = \gamma_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.13)$$

$$\gamma_r = \gamma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (2.14)$$

E_t ist die Energiedifferenz zwischen dem Fallenzustand und dem Transportniveau und ΔE die Energiedifferenz zwischen den lokalen Transportzuständen. Für die Transport- und Trapping-Zeit gilt:

$$\tau_c = \frac{n_0}{\gamma_{hop}} \quad (2.15)$$

$$\tau_r = \frac{n_{trap}}{\gamma_r} \quad (2.16)$$

Durch Einfügen der Gleichungen 2.13 und 2.14 in die Gleichungen 2.15 und 2.16 und die Bildung des Quotienten aus Transport- und Trapping-Zeit kann Gleichung 2.11 abgeleitet werden, wenn $\Delta E \ll E_t$ angenommen wird. Somit kann das Hoesterey-Letson-Modell auch auf Festkörper angewandt werden, deren Ladungsträgerbeweglichkeit durch inkohärenten Transport dominiert und durch Fallen signifikant geprägt wird. Das Modell ist in Abb. 2.6 skizziert.

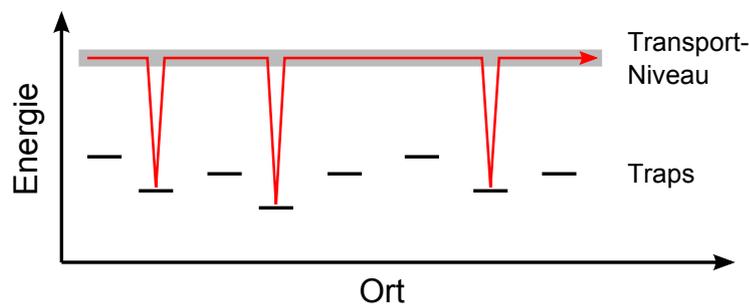


Abbildung 2.6: Skizze des Ladungstransports nach dem Hoesterey-Letson-Modell. Der Ladungsträger bewegt sich frei im Transportniveau für die Dauer τ_c , bis er von einer Falle räumlich oder energetisch lokalisiert wird. Nach der Trapping-Dauer τ_r wird der Ladungsträger thermisch wieder in das Transportniveau befreit.

Levich-Jortner-Modell

Das Levich-Jortner-Modell wurde ursprünglich entwickelt, um den Ladungstransfer zwischen einzelnen biologischen Molekülen zu beschreiben [71]. Es ist die quantenmechanische Erweiterung des Raten-Modells nach Marcus [24], welche einen thermisch aktivierten Hüpftransport beschreibt und das elektronische Überlappintegral J als auch die Reorganisationsenergie λ berücksichtigt. Es gilt die Annahme, dass die Reorganisationsenergie sehr viel größer ist als das Überlappintegral und der Ladungsträger auf ausreichend kurzen Zeitskalen in ein lokales

Transportniveau relaxiert. Für die Anwendung dieses Modells muss der Ladungsträger auf einem Molekül oder Polymersegment lokalisiert sein, so dass das Modell primär für ungeordnete Systeme geeignet ist. Allerdings hat sich gezeigt, dass auch in organischen Einkristallen der Ladungsträger durch dynamische Unordnung auf ein einzelnes Molekül lokalisiert sein kann [72]. Dementsprechend ist die Anwendbarkeit des Levich-Jortner-Ratenmodells auf organische Einkristalle nicht auszuschließen. Die Ladungstransferrate ω_{ij} vom Zustand i in den Zustand j wird nach dem Marcus-Modell folgendermaßen beschrieben:

$$\omega_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{J_{ij}^2}{\sqrt{4\pi\lambda_{ij}k_B T}} \cdot \exp\left\{-\frac{(\Delta E_{ij} - \lambda_{ij})^2}{4\lambda_{ij}k_B T}\right\} . \quad (2.17)$$

ΔE_{ij} ist die energetische Differenz der Transportniveaus von Donor- und Akzeptormolekül. Die Reorganisationsenergie wird über klassische Schwingungsmoden beschrieben. Während der phononische Anteil der Reorganisationsenergie λ^{out} derartig modelliert werden kann, ist eine klassische Näherung des vibronischen Anteils λ^{int} im Festkörper nicht naturgetreu. Die Molekülschwingungen müssen quantenmechanisch beschrieben werden und können grob durch C-C Streckschwingungen der Frequenz ω^{int} mit der vibronischen Energie $\hbar\omega^{int} \approx 0,2eV \gg k_B T$ genähert werden [73, 74]. Mit der Trennung dieser Reorganisationsbeiträge und der quantenmechanischen Erweiterung (siehe [74] für die Herleitung) wird die Ladungstransferrate nach Levich und Jortner folgendermaßen beschrieben:

$$\begin{aligned} \omega_{ij} &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|J_{ij}|^2}{\sqrt{4\pi\lambda_{ij}^{out}k_B T}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{\lambda_{ij}^{int}}{\hbar\omega^{int}}\right)^N \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}^{int}}{\hbar\omega^{int}}\right) \\ &\times \exp\left\{-\frac{(\Delta E_{ij} - \hbar N\omega^{int} - \lambda_{ij}^{out})^2}{4\lambda_{ij}^{out}k_B T}\right\} . \end{aligned} \quad (2.18)$$

3 Organische Feldeffekttransistoren (OFETs) und Messmethoden

In diesem Kapitel werden die Methoden zur Charakterisierung von organischen Dünnschichten und Einkristallen vorgestellt. Zunächst wird die Funktionsweise von OFETs diskutiert. Sie werden in der Literatur meistens als Bauteil behandelt und in Bezug auf ihre Funktion in einem Schaltkreis definiert. In dieser Arbeit werden sie jedoch als Versuchsumgebung zur Analyse mikroskopischer Prozesse, wie der Wechselwirkung zwischen Löchern und Exzitonen (Kapitel 5) oder des mikroskopischen Ladungstransports (Kapitel 6), eingesetzt.

Zum Studium der physikalischen Zusammenhänge und Mechanismen werden neben der elektrischen Charakterisierung der Transistoren (Abschnitt 3.1) weitere Methoden wie das Photolumineszenz-Quenching mit Transistoren (Abschnitt 3.2) und die Röntgendiffraktometrie bzw. -reflektometrie (Abschnitt 3.3) herangezogen.

3.1 Funktionsweise von OFETs

Die in dieser Arbeit untersuchten OFETs wurden entweder in Dünnschichtgeometrie (Kapitel 5) oder durch die Laminierung von Einkristallen auf Kontaktstrukturen (Kapitel 6) realisiert. In der Dünnschichtgeometrie (siehe Abb. 3.1(a)) wird der organische Halbleiter auf den Isolator aufgebracht, welcher den Halbleiter von der Gate-Elektrode elektrisch isoliert. Auf dem Halbleiter werden zwei Elektroden zur Injektion (Source) und Extraktion (Drain) von Ladungsträgern aufgebracht. Diese Anordnung wird als bottom-gate top-contact (BGTC) Geometrie bezeichnet. Zur Charakterisierung von Einkristallen (s. Abb. 3.1(b)) sind Source- und Drain-Kontakte bereits auf dem Gate und dem Isolator aufgetragen, bevor abschließend der Kristall auf die Kontakte laminiert wird. Diese Architektur wird bottom-gate bottom-contact (BGBC) Geometrie genannt[35].

Der Source-Kontakt wird in den hier behandelten unipolaren Transistoren geerdet und dient als Quelle zur Injektion von Ladungsträgern. Durch das Anlegen einer Spannung V_G am Gate-Kontakt werden Ladungsträger in das halbleitende Material injiziert und an der Grenzfläche zum Gate-Dielektrikum, der isolierenden Schicht zwischen Gate und organischem Halbleiter, akkumuliert. Im Gegensatz zu Transistoren basierend auf anorganischen Halbleitern wird bei organischen Materialien kein Inversionskanal erzeugt[75]. Es bildet sich ein nur wenige Na-

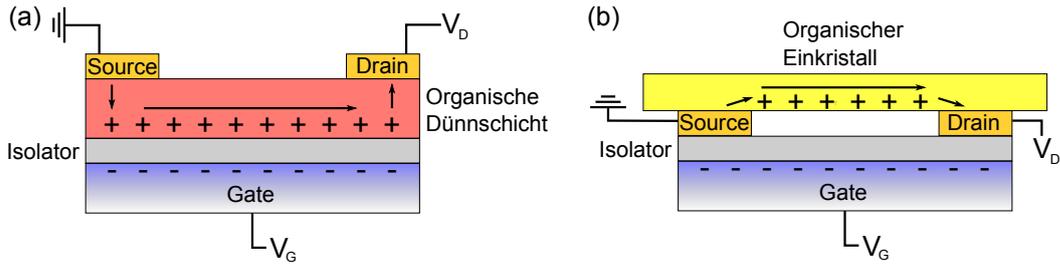


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Feldeffekttransistors in (a) BGTC-Geometrie und (b) BGBC-Geometrie.

nometer dicker, leitfähiger Kanal aus, welcher sich über die Distanz L zwischen Source- und Drain-Elektrode mit der Breite W erstreckt, die sich aus dem flächigen Überlapp von Source und Drain mit dem organischen Halbleiter ergibt. Durch Anlegen der Drain-Spannung V_D werden die akkumulierten Ladungsträger im Kanal zum Drain beschleunigt, wo sie extrahiert und als Drain-Strom I_D gemessen werden. Der Leckstrom durch das idealerweise perfekt isolierende Dielektrikum wird Gate-Strom I_G genannt. Der Transistor fungiert also als Schalter, welcher durch eine Ladungsträgerdichteänderung im Kanal den Drain-Strom im On-Zustand möglichst groß und im Off-Zustand möglichst gering werden lässt.

Strom-Spannungs-Kennlinien

Im Folgenden werden die Verläufe der Kennlinien hergeleitet, die zur Beschreibung des Transistorverhaltens verwendet werden [75]. Der Transistor verhält sich wie ein Kondensator der Flächenkapazität c_i , wenn eine Gate-Spannung angelegt wird [35]. Ab der Schwellspannung V_{th} werden bewegliche Ladungsträger in den Halbleiter injiziert, so dass die freie Ladungsdichte Q für den Fall $V_D \approx V_S$

$$Q = c_i(V_{th} - V_G) \quad (3.1)$$

beträgt. Für kleine Drain-Spannungen verhält sich der Drain-Strom ohmsch. Wird die Drain-Spannung weiter erhöht, so kompensiert sie teilweise die Gate-Spannung vom Drain-Kontakt beginnend und es bildet sich ein Gradient in der akkumulierten Ladungsträgerdichte $n_{2D}(x)$ im Kanal aufgrund eines Gradienten in der Spannung $V(x)$ aus:

$$n_{2D}(x)e = c_i(V_G - V_{th} - V(x)) \quad (3.2)$$

Aus dem Ohm'schen Gesetz folgt durch Einsetzen der Leitfähigkeit $\sigma = \mu \cdot n \cdot e$:

$$j = \sigma E = \sigma \frac{\partial V}{\partial x} = n_{3D}(x)e\mu \frac{\partial V_D}{\partial x} \quad (3.3)$$

Um den Drain-Strom zu erhalten, wird über die Kanalbreite W und die Dicke des leitfähigen Kanals integriert:

$$I_D = W n_{2D}(x) e \mu \frac{\partial V_D}{\partial x} \quad . \quad (3.4)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3.2 und Umstellen nach ∂x ergibt sich:

$$I_D \partial x = W c_i \mu (V_G - V_{th} - V(x)) \partial V_D \quad . \quad (3.5)$$

Mit der Annahme, dass der Spannungsabfall linear über den Kanal erfolgt (engl.: *linear channel approximation*) und dass die Beweglichkeit μ unabhängig von der Drain-Spannung ist, folgt:

$$I_D = \frac{W}{L} c_i \mu (V_G - V_{th} - \frac{V_D}{2}) V_D \quad . \quad (3.6)$$

Wenn die Drain-Spannung klein ist, d. h. $V_D \ll V_G - V_{th}$, verschwindet der Ladungsgradient entlang des Kanals und Gleichung 3.6 reduziert sich auf

$$I_D = \frac{W}{L} c_i \mu (V_G - V_{th}) V_D \quad . \quad (3.7)$$

Der Drain-Strom steigt in diesem Fall sowohl mit der Gate-Spannung als auch mit der Drain-Spannung linear an. Der Transistor befindet sich im linearen Regime. Wenn die Drain-Spannung erhöht wird, bildet sich der Ladungsgradient entlang des Kanals aus und die Steigung $\frac{\partial I_D}{\partial V_D}$ nimmt ab, da Drain-seitig weniger Ladungsträger akkumuliert werden. Sobald $V_D = V_G - V_{th}$ gilt, werden im Mittel keine Ladungsträger mehr am Drain akkumuliert, diese Spannungsconfiguration wird *pinch-off* (zu Deutsch.: einschnüren) genannt. In diesem Fall verändert sich Gleichung 3.6 zu

$$I_D = \frac{W}{2L} c_i \mu (V_G - V_{th})^2 \quad . \quad (3.8)$$

In diesem Fall ist der Drain-Strom unabhängig von der Drain-Spannung, der Transistor befindet sich im Sättigungsregime. Wird die Drain-Spannung weiter erhöht, so ändert sich der Drain-Strom nicht mehr, da sich die ladungsfreie Zone am Drain mit zunehmender Drain-Spannung weiter in Richtung Source ausdehnt, so dass der Widerstand dieser Zone proportional zur Drain-Spannung zunimmt.

In Abb. 3.2 sind die charakteristischen Kennlinien eines Transistors dargestellt. Die Transferkurve in Abb. 3.2(a) beschreibt die Abhängigkeit des Drain-Stroms von der Gate-Spannung. In der Off-Region sind keine beweglichen Ladungsträger im Kanal akkumuliert, der Drain-Strom entspricht dem Leckstrom I_G durch das Gate. In der *subthreshold*-Region (zu Deutsch: unter-

schwellig) werden bereits Ladungsträger aus dem Kanal extrahiert, der entsprechende Strom ist jedoch Größenordnungen kleiner als der in der On-Region, da er durch Fallen begrenzt ist. Mit zunehmender Gate-Spannung, d. h. Ladungsträgerdichte, werden im zeitlichen Mittel energetisch flachere Fallen besetzt, so dass der Drain-Strom exponentiell ansteigt. Diese On-Region wird in das Sättigungsregime und das lineare Regime unterteilt, in dem Bedingungen gelten, die weiter oben bei den und durch die Gleichungen 3.8 und 3.7 beschrieben wurden.

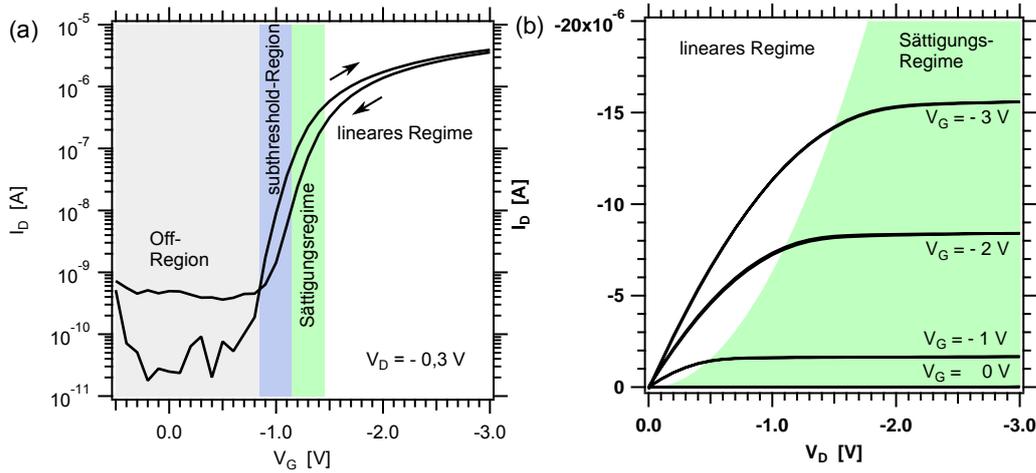


Abbildung 3.2: Beispielhafte Transferkennlinie (a) und Ausgangskennlinie (b). Es sind die verschiedenen Betriebsbereiche Off-Region, *subthreshold*-Region, Sättigungsregime und lineares Regime farblich gekennzeichnet.

Durch Anfitzen der Änderung des Drain-Stroms mit der Gate-Spannung lassen sich im linearen Regime die Schwellspannung und die Beweglichkeit bestimmen, wie es in Abb. 3.3(a) eingezeichnet ist. Aus dem Anstieg lässt sich die Beweglichkeit nach Umformen von Gleichung 3.7 bestimmen:

$$\mu_{lin} = \frac{L}{W c_i V_D} \frac{\delta I_D}{\delta V_G} \quad (3.9)$$

Der Schnittpunkt der Fit-Kurve mit dem Off-Strom wird Schwellspannung $V_{th,lin}$ genannt. Falls die Transferkennlinie eine Hysterese aufweist, wird der Mittelwert für die weiteren Analysen verwendet. Die Hysterese kann beispielsweise aufgrund beweglicher Ionen im Gate-Dielektrikum oder Fallenzuständen im organischen Halbleiter entstehen [35].

Im Sättigungsregime werden Schwellspannung und Beweglichkeit auf die gleiche Weise bestimmt, wobei hier aufgrund der quadratischen Abhängigkeit des Drain-Stroms von der Gate-Spannung (vgl. Gleichung 3.8) die Wurzel des Drain-Stroms über der Gate-Spannung aufgetragen wird (s. Abb. 3.3(b)). Für die Beweglichkeit gilt dann:

$$\mu_{sat} = \frac{2L}{W c_i} \left(\frac{\delta \sqrt{I_D}}{V_G} \right)^2 \quad (3.10)$$

Desweiteren wird zur Beschreibung der Transferkurve das On/Off-Verhältnis herangezogen. Es wird über das Verhältnis des Drain-Stroms bei maximaler Gate-Spannung und im Off-Bereich berechnet und ist vor allem in Schaltkreisen von technologischem Interesse, da es beschreibt, wie deutlich der On- und Off-Zustand des Transistors elektrisch unterschieden werden können.

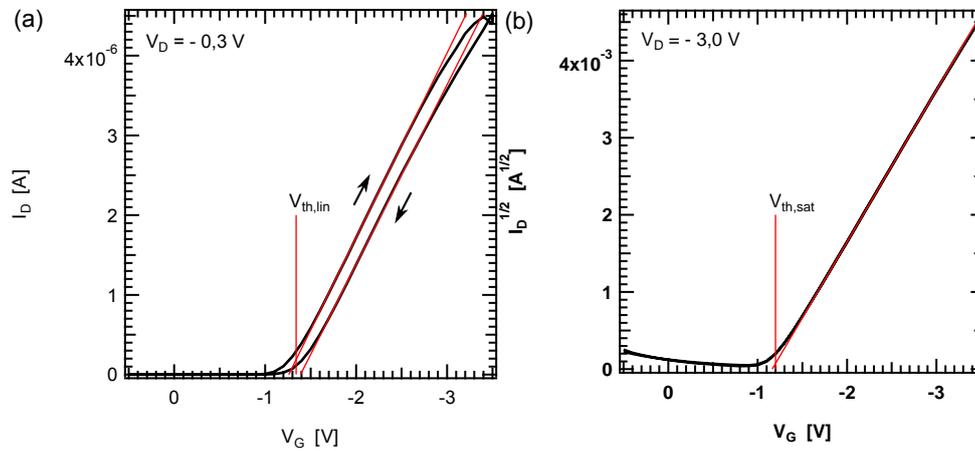


Abbildung 3.3: Repräsentative Transferkennlinie im linearen Bereich (a) und im Sättigungsbe- reich (b). Aus den Anpassungen kann die Schwellspannung V_{th} in den jeweiligen Bereichen bestimmt werden. Die roten Linien sind Fits.

3.2 Photolumineszenz-Quenching in OFETs

Photolumineszenz-Quenching beschreibt die strahlungslose Rekombination oder die Dissoziation von andernfalls strahlend rekombinierenden Exzitonen. Die verschiedenen möglichen Prozesse hierzu sind im Abschnitt 2.4 beschrieben. Durch eine kontrollierte Änderung des Quenchings können Informationen über die Exzitonen selber oder ihre Umgebung bzw. Wechselwirkungspartner gewonnen werden. So wurde zum Beispiel die Exzitonendiffusionslänge in DIP bei Raumtemperatur zu $L_D = 60 \text{ nm}$ bestimmt und weiterführend aus temperaturabhängigen Untersuchungen geschlossen, dass Exzitonen sich oberhalb von 80 K thermisch aktiviert mit einer Energie von 10 bis 20 meV bewegen. Im Gegensatz dazu vollzieht sich bei tiefen Temperaturen der Exzitonentransport nicht thermisch aktiviert [49].

Während bei den oben zitierten Experimenten eine Dünnschicht zum kontrollierten Quenchen der Exzitonen verwendet wurde, variiert in den Untersuchungen dieser Arbeit eine Ladungsträgerdichtemodulation in einem Transistor das Ausmaß des Quenchings. Bei dieser Vorgehensweise wird in den Messungen ausser der Ladungsträgerdichte nichts weiter an der Versuchsumgebung verändert und an ein und demselben Bauteil gemessen. Dadurch bleiben die Anteile am Quenching, welche anderen Prozessen wie beispielsweise dem Quenching an metallischen Grenzflächen oder der Interkombination zugeordnet werden, bei allen Messungen konstant und können bei Betrachtung der relativen Änderung des Quenchings vernachlässigt werden.

In den Transistoren werden Exzitonen durch Absorption von Photonen im organischen Halbleiter generiert. Da der dafür verwendete Laserstrahl von der Oberseite eingekoppelt wird (s. Abb. 3.4), an der sich Source und Drain befinden, bildet sich eine räumliche Verteilung der Exzitondichte aus, die zum Gate hin abfällt. Innerhalb ihrer Lebenszeit τ diffundieren die Exzitonen aufgrund dieses Gradienten in Richtung des Gate-Dielektrikums. Diejenigen Exzitonen, die nicht an das Gate-Dielektrikum gelangen, rekombinieren strahlend oder nicht-strahlend. Aufgrund der relativen Messweise spielt die nicht-strahlende Rekombination jedoch keine Rolle. Ein Exziton, welches das Gate-Dielektrikum erreicht, rekombiniert auch dort strahlend, wenn sich kein Kanal ausgebildet hat, also keine Ladungsträger akkumuliert wurden (siehe Abb. 3.4(a)). Falls Ladungsträger akkumuliert wurden (siehe Abb. 3.4(b)), kann das entsprechende Exziton aufgrund der Wechselwirkung mit den Ladungsträgern strahlungslos rekombinieren. Dieses Quenching führt zu einer verringerten Photolumineszenz, die von einer Kamera detektiert wird.

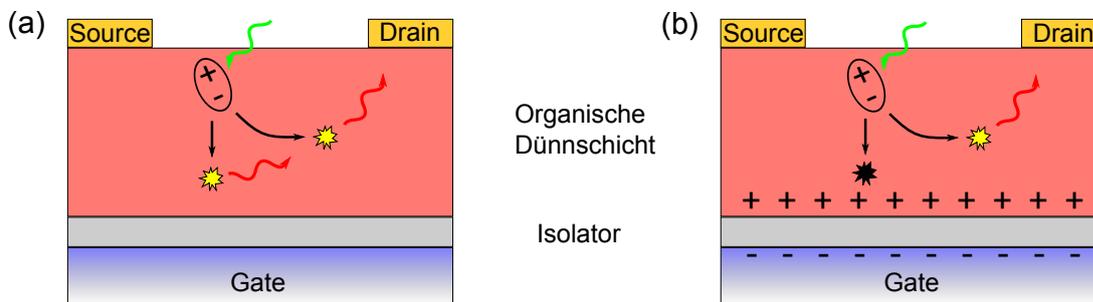


Abbildung 3.4: Konzept des Photolumineszenz-Quenchings in Transistoren: Ein Laserstrahl erzeugt Exzitonen in dem organischen Halbleiter, die innerhalb ihrer Lebenszeit τ zum Gate-Dielektrikum diffundieren können. Der Anteil, welcher dorthin gelangt, kann gequenchet werden, falls Ladungsträger akkumuliert worden sind. Dies äussert sich in einer verringerten Photolumineszenz.

Diese Experimente wurden in zwei verschiedenen Aufbauten durchgeführt. Zunächst wurden die Transistoren in einer mit Stickstoff durchfluteten Box fixiert und in einen bestehenden optischen Aufbau integriert. Der Ausschluss von Sauerstoff ist notwendig, da der organische Halbleiter bei gleichzeitiger optischer und elektrischer Anregung anfälliger gegenüber Oxidation wird. Die elektrischen Transistormessungen wurden mit dem Parameter Analysator Agilent 4155C durchgeführt. Gleichzeitig wird ein Laserstrahl der Wellenlänge 532 nm mit einer maximalen Intensität von $1,25 \text{ W/cm}^2$ auf den Transistor fokussiert, wo der Laserspot einen Durchmesser von etwa $600 \mu\text{m}$ besitzt. Mit einem *Notch*-Filter werden höhere harmonische Wellenlängen des Laserstrahlung ausgeblendet und mit einem Graufilter die Laserleistung reduziert. Ein Strahlteiler reflektiert die derart abgeschwächte Laserstrahlung auf die Probe. Ein Teil der Laserstrahlung wird von der Probe reflektiert und passiert den Strahlteiler. Dieser Anteil wird von einem Laser-Filter absorbiert. Die Photolumineszenz der nicht gequenchten Exzitonen kann den Strahlteiler passieren und wird auf das Spektrometer Acton 2300 der Firma Princeton Instruments fokussiert. Dort wird sie spektral aufgespalten und von der CCD-Kamera (engl.: *charge-coupled device*: ladungsträgergekoppeltes Bauteil) Pixix 400 B von Princeton Instruments detektiert. Der gesamte Aufbau ist in Abb. 3.5 skizziert.

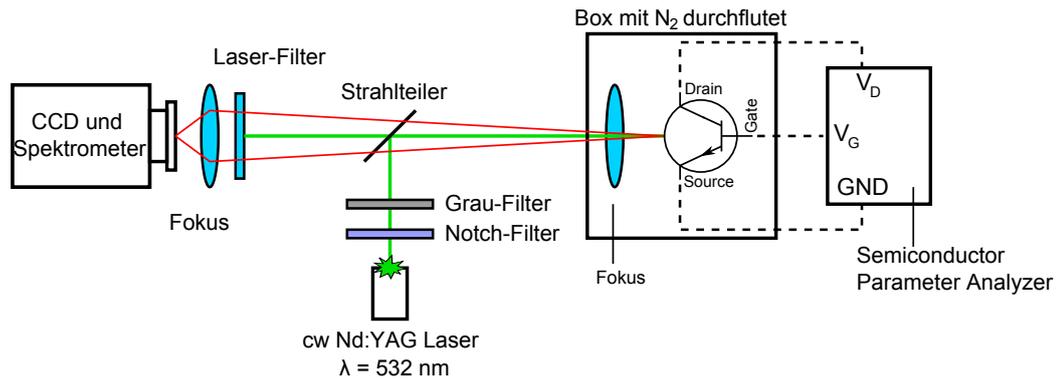


Abbildung 3.5: Schema der optischen und elektrischen Charakterisierung eines beleuchteten Transistors.

In dem zweiten Aufbau konnten die Transistoren in einen Kryostaten eingebaut werden, so dass Restgase oder Feuchte den Transistorbetrieb nicht beeinflussen können. Ausserdem verfügt der Aufbau über ein Objektiv, das den Laserstrahl auf eine Fläche von etwa $2 \mu\text{m}^2$ auf der Probe fokussiert. Dementsprechend wird dieser Aufbau μPL -Setup genannt, er ist in Abb. 3.6 skizziert.

In der Draufsicht ist zu erkennen, wie der grüne Laserstrahl ($\lambda = 532 \text{ nm}$) auf die obere Ebene über einen Faserkopf mit Kollimator parallel eingekoppelt wird. Zwei Linsen weiten den Strahl von 2 mm auf $\sim 7 \text{ mm}$ auf. Ein Bandpassfilter schwächt Störsignale ab, die folgenden Spiegel werden zur Justage des Strahlenganges verwendet. Ein polarisierender Strahlteiler (Reflektion: 1/10 bei diesem Laser) erzeugt gemeinsam mit einem $\lambda/4$ -Plättchen zirkular polarisiertes Licht. Ein dichroitischer Spiegel reflektiert den Anregungsstrahl über einen 45° Spiegel auf ein Objektiv (Arbeitsabstand: 18 mm; Numerische Apertur: 0,35), welches den Strahl auf etwa $2 \mu\text{m}^2$ auf die Probe fokussiert, die in einem Kryostaten in der 1. Ebene unter Hochvakuum elektrisch leitend kontaktiert ist (siehe Seitenansicht). Zur Kontaktierung wurde die bei Raumtemperatur flüssige Legierung InGa verwendet, da es im Kryostaten nicht genug Raum für Kontaktnadeln gibt und Leitsilber aufgrund des beinhalteten Lösungsmittels die Organik degradieren kann. Der Kryostat ist auf einem nPBio 300 Piezotisch der Firma Npoint montiert, welcher in alle 3 Raumrichtungen um $300 \mu\text{m}$ verfahren werden kann. Die PL wird vom Objektiv eingesammelt, am 45° Spiegel zurück auf die 2. Ebene reflektiert und passiert den dichroitischen Spiegel. Danach wird sie in ein Acton SP-2558 Spektrometer der Firma Princeton Instruments gelenkt, welches die PL entweder auf eine Count-100C Avalanche Photodiode (APD) der Firma Laser Components transmittiert oder, spektral aufgespalten, auf eine Pixis 100BR eXcelon CCD-Kamera der Firma Princeton Instruments lenkt. Mit der Kamera werden Spektren an bestimmten Positionen im Transistor aufgenommen, mit der APD werden PL-Karten, also die lateral aufgelöste Intensität, der über die Wellenlänge integrierten Photolumineszenz, aufgenommen. Die von dem polarisierenden Strahlteiler aus dem Strahlengang ausgekoppelte Laserstrahlung besitzt etwa 10 % der Intensität des transmittierten Strahls und wird auf ein Powermeter PM100D von ThorLabs GmbH gelenkt. Das Objektiv schattet etwa 50 % des Laserstrahls ab, so dass das Powermeter etwa 5 % der Intensität anzeigt, welche auf die Probe fällt.

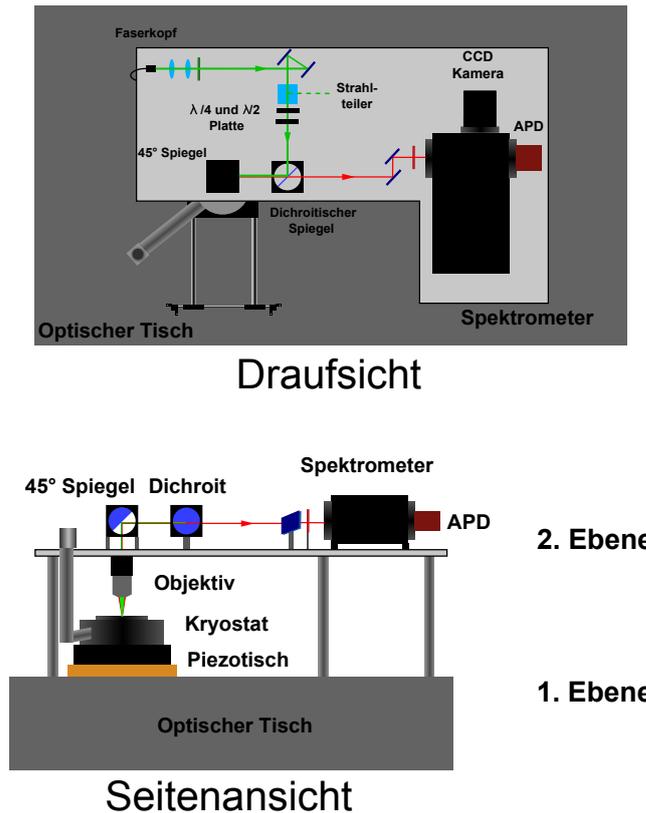


Abbildung 3.6: μ PL-Setup in Draufsicht und Seitenansicht.

3.3 Röntgendiffraktometrie (XRD) und -reflektometrie (XRR)

Die Beugung und Reflektion von Röntgenstrahlung an dünnen Schichten und Kristallen eröffnet weitreichende Einblicke in ihre strukturelle Komposition. In den folgenden Absätzen wird analog zu [76] erläutert, wie aus Beugungsspektren Kristallstrukturen und ihre Qualität, Ausdehnung und Ausrichtung bestimmt und aus Reflektionskurven die Schichtdicken, Rauigkeiten und Elektronendichten von Dünnschichtstrukturen ermittelt werden. Für die Messungen wurden ein XRD3003 TT von GE Inspection und ein D8 Discover von Bruker verwendet. Beide arbeiten näherungsweise in der Bragg-Brentano-Geometrie mit einer Röntgenröhre, die Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) erzeugt. Während das XRD3003 TT die Ablenkung der Röntgenstrahlung in der Ebene senkrecht zur Probenoberfläche detektiert, kann das D8 Discover die Ablenkung in drei Dimensionen detektieren. In dieser Arbeit wurden diese weiteren Freiheitsgrade hauptsächlich zur Bestimmung der Ausrichtung von Einkristallen verwendet. Die Bragg-Brentano-Geometrie ist in Abb. 3.7 skizziert. Röntgenquelle und Detektor bewegen sich auf dem Diffraktometer-Kreis um die Probe. Bei einem Einfallswinkel θ wird der Strahl unter Beugung um 2θ abgelenkt und durch Blenden auf den Detektor fokussiert. Im D8 Discover kann die Probe zusätzlich um den Winkel φ azimuthal gedreht und um den Winkel ψ aus der Zeichenebene heraus geneigt werden.

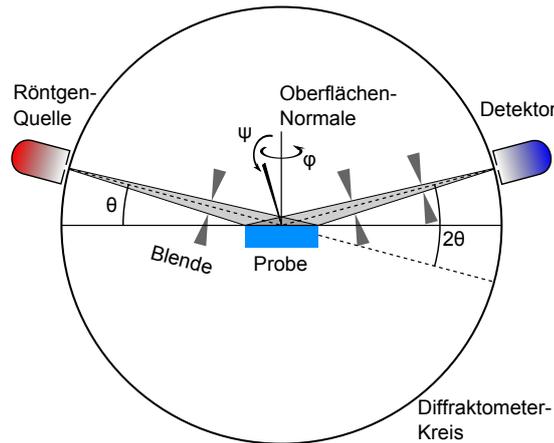


Abbildung 3.7: Bragg-Brentano-Geometrie der verwendeten Röntgendiffraktometer.

Röntgenbeugung

Beugung ist die elastische, kohärente Streuung von Strahlung an Strukturen von der Größe der Wellenlänge der einfallenden Strahlung [77]. Bei einem intermolekularen Abstand von etwa 1 nm werden Röntgenstrahlen benötigt, um organische Kristalle oder Dünnschichten mit dieser Methode zu charakterisieren. Wenn ein einfallender Röntgenstrahl der Wellenlänge λ auf eine periodische Elektronendichteverteilung trifft, so wird er nach der Bragg-Gleichung folgendermaßen abgelenkt:

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad . \quad (3.11)$$

Hier ist d_{hkl} der periodische Abstand der beugenden Struktur, h , k und l sind die Indizes, welche die beugende Netzebene dieser Struktur beschreiben. θ ist der einfallende und ausfallende Winkel relativ zur beugenden Netzebene. n ist die Ordnung des Beugungsreflexes. Der Netzebenenabstand d_{hkl} entspricht im reziproken Raum dem Impuls q_{hkl} und wird im eindimensionalen Fall folgendermaßen berechnet:

$$q_{00n} = \frac{2\pi}{d_{00n}} \quad . \quad (3.12)$$

Eine Ablenkung des Strahls um 2θ geschieht nur, wenn der einfallende Strahl an einer passenden Netzebene gebeugt werden kann, so dass konstruktive Interferenz der gebeugten Teilstrahlen stattfindet. Aus dem Netzebenenabstand d_{hkl} und dem Einfallswinkel θ kann die optische Wegdifferenz δ bestimmt werden, welche der nächste gebeugte Teilstrahl zusätzlich durchläuft. Für die konstruktive Interferenz muss die optische Wegdifferenz der Wellenlänge oder einem ganzzahligen Vielfachen n der Wellenlänge entsprechen. Der Beugungsvorgang ist in Abb. 3.8 vereinfacht und für den eindimensionalen Fall skizziert.

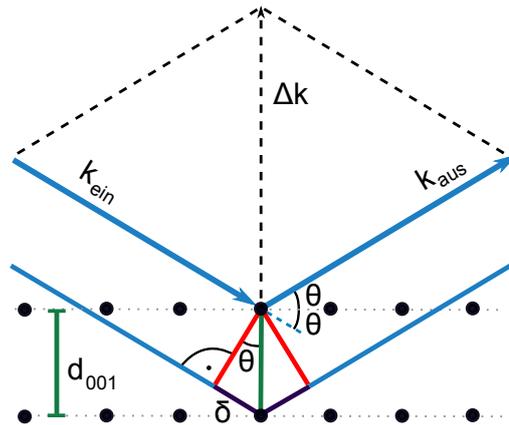


Abbildung 3.8: Beugung eines unter dem Winkel θ einfallenden Strahls an einer periodischen Struktur mit dem Abstand d_{001} (Impuls q_{001}) um den Winkel 2θ (Impulsübertrag Δk).

Der Impuls q (im eindimensionalen Fall q_z) der beugenden Netzebenen im reziproken Raum entspricht bei der Beugung und der konstruktiven Interferenz dem Impulsübertrag Δk der Röntgenstrahlung. Dieser Übertrag wird verwendet, um das Röntgenspektrum unabhängig von der eingestrahlten Wellenlänge zu beschreiben und ist folgendermaßen definiert [78]:

$$q_z = \Delta k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad . \quad (3.13)$$

Ein beispielhaftes Bragg-Spektrum ist in Abb. 3.9 dargestellt. Der anfängliche Abfall des Signals zwischen 0 und $0,3 \text{ \AA}^{-1}$ wird durch Reflektion an den Grenzflächen der Dünnschicht bestimmt und in einem folgenden Abschnitt zur Reflektometrie beschrieben. Bei $q_z = 0,377 \text{ \AA}^{-1}$ ist der erste Bragg-Peak der c' -Richtung (00n) der β -Phase von Diindenoperylen (vgl. Abschnitt 4.1) zu sehen, so dass diese Phase eindeutig identifiziert werden kann.

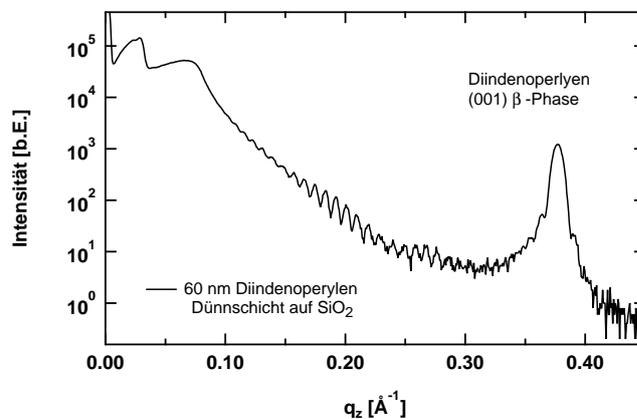


Abbildung 3.9: Beispielhaftes Bragg-Spektrum einer Diindenoperylen Dünnschicht.

Anhand der Form des Bragg-Peaks lässt sich die Ausdehnung h der Kristallite in Richtung des Impulsübertrags, hier der c' -Richtung, berechnen. In diesem Fall sind Laue-Oszillationen an den Flanken des Bragg-Peaks sichtbar, da die Netzebenen sehr kohärent zueinander geordnet sind. Die Oszillationen lassen sich analog zur optischen Beugung am Mehrfachspalt beschreiben. Durch Anpassen des Peaks mit der Laue-Formel wird die Anzahl und der Abstand der Netzebenen bestimmt:

$$I \propto \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot \Delta N}} \cdot \sum_{N=0}^{2N_0} \frac{\sin^2\left(\frac{Nqd}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{qd}{2}\right)} \cdot \exp\left(-\frac{(N - N_0)^2}{2\Delta N^2}\right) \quad . \quad (3.14)$$

N_0 repräsentiert die mittlere Anzahl an Netzebenen, ΔN die Standardabweichung. Die Höhe h der Kristallite wird dann mit der folgenden Gleichung berechnet:

$$h = 2 \cdot N_0 \cdot d \quad . \quad (3.15)$$

Falls Laue-Oszillationen aufgrund einer geringen Ordnung zwischen den Netzebenen oder einer sehr großen Netzebenenzahl nicht mehr auflösbar sind, kann die Scherrer-Formel zur Bestimmung der Kristallithöhe verwendet werden [79]:

$$h = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\cos\theta \cdot \sqrt{(\Delta\theta)^2 - b^2}} \quad . \quad (3.16)$$

$\Delta\theta$ bezeichnet die Halbwertsbreite des entsprechenden Bragg-Peaks. Bei einer sehr großen Netzebenenzahl ist die Breite des Peaks durch die instrumentelle Verbreiterung b begrenzt. Sie beträgt beim XRD3003 TT etwa 0,001 rad und gilt für alle „out of plane“-Messungen dieser Arbeit, also Röntgenspektren mit einem Impulsübertrag ausschließlich senkrecht zur Substratoberfläche. Die „in plane“-Messungen in Abschnitt 6.2.1, bei denen Röntgenspektren innerhalb der Substratebene aufgezeichnet wurden, sind durch die instrumentelle Verbreiterung der verwendeten Sollerschlitze von 0,2 ° begrenzt.

Dünnschichten sind häufig polykristallin, wobei die einzelnen Kristallite unterschiedlich orientiert sein können. Der Grad der Verkippung untereinander wird durch die Rocking-Messung bestimmt. Dabei werden Röntgenquelle und Detektor so gefahren, dass das Maximum eines Bragg-Peaks gemessen und festgehalten wird, während sich die Probe um den Winkel α dreht (siehe Abb. 3.10(a)). In Abb. 3.10(b) ist ein typischer Intensitätsverlauf in logarithmischer Auftragung dargestellt. Der schmale Peak entsteht aufgrund von Beugung an unterschiedlich orientierten Kristalliten, seine Halbwertsbreite stellt unmittelbar die mittlere Verkippung der Kristallite dar. Der breitere Untergrund tritt aufgrund diffuser Streuung an Fehlstellen, Gitterversetzungen, Korngrenzen, Verunreinigungen und der Oberflächenrauigkeit auf [80].

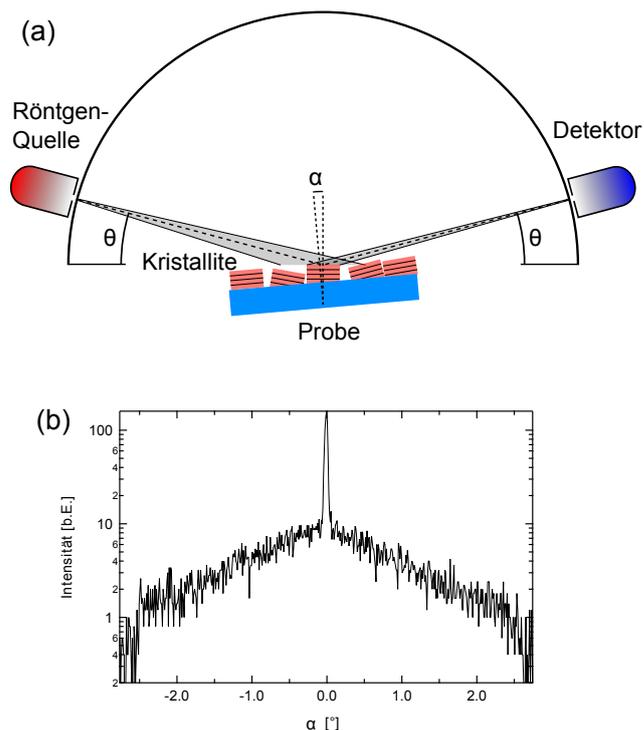


Abbildung 3.10: Skizzierung der Geometrie einer Rocking-Messung (a) und ein repräsentatives Rocking-Spektrum einer Dünnschicht aus Diindenoperylen, aufgenommen am (001)-Reflex (b).

Bragg-Reflexe werden im reziproken Raum gemessen. Die Orientierung eines Einkristalls im Raum kann bestimmt werden, indem die Reflexe in den Realraum übertragen werden. Die Winkel α' , β' und γ' der reziproken Einheitszelle und die Winkel φ und ψ zur Beschreibung der Lage der Probe im Diffraktometer sind in Abb. 3.11 skizziert.

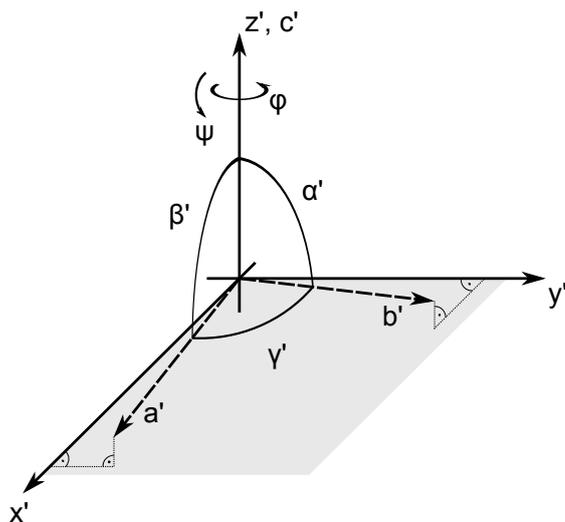


Abbildung 3.11: Skizze zur Verdeutlichung der Zusammenhänge zwischen den reziproken Winkeln α' , β' und γ' und den Winkeln φ und ψ zur Beschreibung der Lage der Probe im Diffraktometer.

Die Bestimmung der Winkel α' , β' und γ' vereinfacht sich, wenn der reziproke Gittervektor c' per definitionem bei $\psi = \varphi = 0$ gemessen wird. Dementsprechend werden bei der Justage der Probe im Diffraktometer die Winkel $\psi(c') = \varphi(c') = 0^\circ$ gesetzt. In diesem Fall betragen die reziproken Winkel und Gittervektoren der Einheitszelle:

$$\alpha' = \psi(b') \quad \beta' = \psi(a') \quad \gamma' = \varphi(b') - \varphi(a') \quad (3.17)$$

$$\vec{a}' = \|\vec{a}'\| \cdot (\sin(\beta'), 0, \cos(\beta')) \quad (3.18)$$

$$\vec{b}' = \|\vec{b}'\| \cdot (\cos(\gamma') \cdot \sin(\alpha'), \sin(\gamma') \cdot \sin(\alpha'), \cos(\alpha')) \quad (3.19)$$

$$\vec{c}' = \|\vec{c}'\| \cdot (0, 0, 1) \quad (3.20)$$

Die Transformation der reziproken Gittervektoren in den Realraum erfolgt gemäß [77]:

$$\vec{a} = \frac{\vec{b}' \times \vec{c}'}{\vec{a}' \cdot \vec{b}' \times \vec{c}'} \quad (3.21)$$

$$\vec{b} = \frac{\vec{c}' \times \vec{a}'}{\vec{a}' \cdot \vec{b}' \times \vec{c}'} \quad (3.22)$$

$$\vec{c} = \frac{\vec{a}' \times \vec{b}'}{\vec{a}' \cdot \vec{b}' \times \vec{c}'} \quad (3.23)$$

Die Winkel der Einheitszelle im Realraum betragen dann:

$$\alpha = \frac{\arccos(\vec{b} \cdot \vec{c})}{\|\vec{b}\| \cdot \|\vec{c}\|} \quad (3.24)$$

$$\beta = \frac{\arccos(\vec{c} \cdot \vec{a})}{\|\vec{c}\| \cdot \|\vec{a}\|} \quad (3.25)$$

$$\gamma = \frac{\arccos(\vec{a} \cdot \vec{b})}{\|\vec{a}\| \cdot \|\vec{b}\|} \quad (3.26)$$

Mit der Kenntnis der Gittervektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} ist die Orientierung des Einkristalls bekannt.

Reflektometrie

Die Röntgenreflektometrie wird auf dünne Schichten der Dicke $d \approx 1 - 200$ nm angewandt und ermöglicht die Bestimmung von Schichtdicken, Elektronendichten und Oberflächen- wie Interface-Rauigkeiten. Die Röntgenstrahlung wird an Grenzflächen aufgrund der unterschiedlichen Elektronendichten bzw. Brechungsindizes reflektiert und transmittiert und erfährt in den Schichten Absorption und, aufgrund ihrer Laufzeit, Phasenverschiebungen. Von der Probe wird deshalb insgesamt eine Strahlung reflektiert, die vielfache Interferenzen innerhalb der Probe durchlaufen hat. Dementsprechend kann aus dem Antwortsignal nicht direkt auf die Probenkomposition geschlossen werden. Stattdessen wird das Signal mit einer Fitfunktion angepasst, wobei eine gute Kenntnis der Probeneigenschaften notwendig ist. Für das Anpassen des Intensitätsverlaufs wurden das Programm Leptos von Bruker und das Programm Bocfit verwendet, welche auf dem Parratt-Formalismus beruhen [81]. Eine beispielhafte Reflektometriekurve ist gemeinsam mit einem skizzierten Strahlverlauf innerhalb einer Probe in Abb. 3.12 dargestellt. Die charakteristischen Oszillationen in der Intensität aufgrund der Schichtdicke werden Kiessig-Oszillationen genannt.

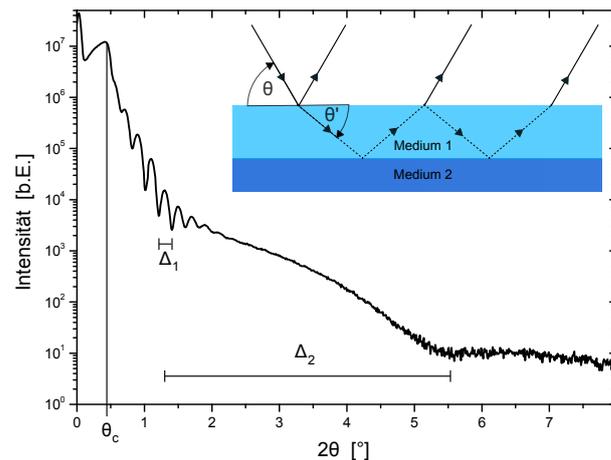


Abbildung 3.12: Beispielhafter Intensitätsverlauf einer Reflektometrie-Messung. Es sind die Totalreflektionskante θ_c und die Kiessig-Oszillationen zweier Schichten sowie die Abstände zwischen den jeweiligen Minima Δ_1 und Δ_2 markiert. Ausserdem ist eine vereinfachte Darstellung der Vielfachinterferenz und -Reflektion einer Schicht (Medium 1) auf einem Substrat (Medium 2) abgebildet.

Wird Röntgenstrahlung unter dem Totalreflektionswinkel $\theta_c \leq 1^\circ$ auf eine dünne Schicht gelenkt, so wird sie nahezu vollständig reflektiert, da für Röntgenstrahlung der Brechungsindex der untersuchten Materialien unterhalb von Eins liegt, wie in der folgenden Gleichung zu erkennen ist:

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad . \quad (3.27)$$

n ist der Brechungsindex, δ die Dispersion und β die Absorption. Aus der Position des maximalen Winkels der Totalreflektion (Totalreflexionskante) θ_c kann die Elektronendichte ρ_e des entsprechenden Materials über die Gleichungen 3.28 und 3.29 bestimmt werden:

$$\theta_c \approx \sqrt{2\delta} \quad (3.28)$$

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho_e \quad . \quad (3.29)$$

λ beschreibt die eingestrahlte Wellenlänge und r_e den klassischen Elektronenradius. Oberhalb des Winkels θ_c dringt die Strahlung in das Material ein und die reflektierte Intensität nimmt nach Fresnel mit $I \propto \sin^{-4}\theta$ ab. Aus einer zusätzlichen Intensitätsabnahme lässt sich die Rauigkeit des Substrats und der Grenzflächen abschätzen: Je größer die Dämpfung, desto größer ist die Rauigkeit. Oberhalb der Totalreflexionskante können Kiessig-Oszillationen in der reflektierten Intensität auftreten, aus denen sich die Schichtdicke der aufgetragenen Dünnschichten bestimmen lässt. Sie entstehen analog zu Fabry-Perot-Oszillationen aufgrund der Interferenz der Strahlen, die an den verschiedenen Grenzflächen einer Schicht reflektiert werden (siehe Abb. 3.12). Bei unterschiedlichen Einfallswinkeln ändert sich der optische Weg innerhalb des Materials und damit die Phasenverschiebung zwischen den interferierenden Einzelstrahlen. So ändert sich mit zunehmendem Einfallswinkel die Phasendifferenz und es ergibt sich abwechselnd konstruktive und destruktive Interferenz. Aus dem Abstand der entstehenden Minima und Maxima der Intensitätsoszillationen kann die Schichtdicke d mit Hilfe der Gleichung 3.30 abgeschätzt werden. q_z ist wie weiter oben definiert (Gleichung 3.13) der Impulsübertrag des reflektierten Röntgenstrahls auf die Probe.

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q_z} = \frac{2\pi}{\Delta_i} \quad . \quad (3.30)$$

Je glatter die Grenzflächen sind, desto größer ist die Amplitude der Oszillationen, da die spekuläre Reflektion zu- und die diffuse abnimmt. Deshalb gibt die Amplitude zusätzlich zum Abfall des Hintergrunds Auskunft über die Grenzflächenrauigkeiten innerhalb der Probe.

Untersucht man mehrere gestapelte Schichten, überlagern sich die jeweiligen Oszillationen und die Schichtdicken können im Normalfall nicht mehr direkt abgelesen werden. Deshalb wird der Parratt-Formalismus [81] zur Anpassung des gemessenen Verlaufs notwendig. Er ermöglicht auch die Bestimmung von Grenzflächenrauigkeiten σ und Elektronendichten ρ_e über die Dispersion δ und Absorption β in jeder Schicht. Er basiert, in Analogie zu optischen Messungen, auf dem Transfermatrixkonzept, welches die exakte Bestimmung von Strahlverläufen in Vielschichtsystemen ermöglicht. Die Grenzschichten zwischen den Materialien werden als Gauss-verteilt angenommen, deren Halbwertsbreite der statistischen Rauigkeit σ entspricht. Die Kleinwinkelröntgenreflektometrie ermöglicht in Verbindung mit dem Parratt-Formalismus eine zerstörungs-

freie Methode zur Bestimmung der oben genannten Parameter auch von vergrabenen Viellagen. Dieser Formalismus ist gültig, bis gebeugte Strahlung die reflektierte überlagert. Die Anzahl der Fit-Parameter erweist sich allerdings als Problem, denn es werden für das halbinendlich ausgehende Substrat drei, den einfallenden Strahl drei und für jede Schicht vier Parameter für die Anpassung benötigt. Bei deren Variation zur Minimierung der Abweichung zwischen Fit und den Messdaten können sich sowohl lokale Minima als auch unrealistische Parameter ergeben. An dieser Stelle ist ein Verständnis der Materialien und der Einflüsse der einzelnen Parameter unverzichtbar.

4 Materialien und Probenpräparation

In diesem Kapitel werden die Materialien vorgestellt, mit denen die Studien in den Kapiteln 5 und 6 durchgeführt wurden. In den Abschnitten 4.1 und 4.2 werden die charakteristischen Eigenschaften der verwendeten organischen Halbleiter Diindenoperylen, Cl₂NDI und Br₂NDI diskutiert. In den darauf folgenden Abschnitten 4.3 und 4.4 werden die Kontaktierung von Transistoren durch Gold-Kontakte und die Funktionalisierung des Gate-Dielektrikums durch selbst-organisierte Monolagen (engl.: *self-assembled monolayers*, SAMs) beschrieben. Schließlich werden die Herstellungsprozesse von Dünnschichttransistoren (Abschnitt 4.5) und Einkristalltransistoren (Abschnitt 4.6) geschildert. Die Zucht der Kristalle wurde gemeinsam mit Teresa Schmeiler (Experimentelle Physik VI, Universität Würzburg) durchgeführt und bei der Erstellung der Vakuum-Gates mit Alexander Steeger (Experimentelle Physik VI, Universität Würzburg) und Silke Kuhn (Technische Physik, Universität Würzburg) zusammen gearbeitet.

4.1 Diindenoperylen (DIP)

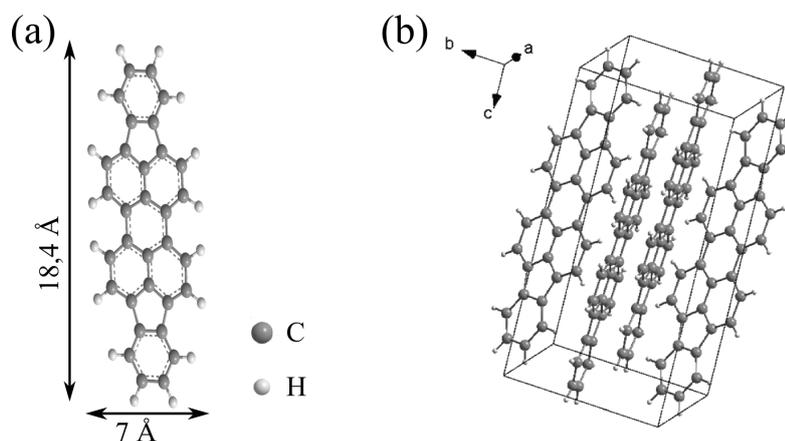


Abbildung 4.1: Molekülstruktur von DIP (a) und Einheitszelle der β -Phase (b).

Diindeno(1,2,3,-cd,18,28,38-lm)perylene ($C_{32}H_{16}$) ist ein planarer polyzyklischer, aromatischer Kohlenwasserstoff und wird im folgenden mit DIP abgekürzt. Um den Perylenkern sind an den gegenüberliegenden Seiten zwei Indeno-Gruppen angeordnet. Die Molekülstruktur von DIP ist in Abb. 4.1(a) dargestellt. Sein Molekulargewicht beträgt 400,48 g/mol und die Raumdichte 1,35

g/cm³. Die Sublimationstemperatur von DIP beträgt im Vakuum 300 °C und seine Synthese ist erstmals von Clar und von Braun beschrieben worden [82, 83, 84]. Aus photoelektronenspektroskopischen Messungen wurde das Ionisationspotential in kristallinen Schichten zu $E_{HOCO} = 5,35$ eV bestimmt [85], die Transportbandlücke wurde zu $E_G^{el} = 2,5$ eV abgeschätzt [86]. Aus der Differenz folgt die Elektronenaffinität mit $E_{LOCO} = 2,85$ eV. Mit der optischen Bandlücke $E_G = 2,2$ eV [78] beträgt die Exzitonenbindungsenergie $E_B = 0,3$ eV.

DIP besitzt entlang der langen Molekülachse eine Ausdehnung von 18,4 Å, entlang der kurzen Achse eine Ausdehnung von 7 Å. In Einkristallen können sich zwei verschiedene Strukturen ausbilden. Unterhalb von 403 K wird die Niedrigtemperaturphase α , oberhalb von 400 K die Hochtemperaturphase β energetisch bevorzugt. Beide Phasen bilden eine Herringbone-Struktur (engl.: *herringbone structure*: Fischgrätenstruktur). In der triklinen α -Phase befinden sich 4 Moleküle in der Einheitszelle, während in der monoklinen β -Phase 2 Moleküle je Einheitszelle vorliegen. Die Einkristallstrukturen wurden aus [87] entnommen und sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

	α -Phase	β -Phase
Kristallsystem	triklin	monoklin
a [Å]	11,5848	7,1709
b [Å]	12,9624	8,5496
c [Å]	14,8847	16,798
α [°]	98,136	90,0
β [°]	98,089	92,42
γ [°]	114,531	90,0
V [Å ³]	1963,0	1028,9

Tabelle 4.1: Gitterparameter der α - und β -Phase von DIP

Auf schwach wechselwirkenden Substraten, wie den in dieser Arbeit verwendeten funktionalisierten Gate-Dielektrika, wachsen DIP Dünnschichten in der β -Phase, die Moleküle stehen nahezu senkrecht auf dem Substrat mit einem Neigungswinkel von etwa 17 ° zur Oberflächennormalen. Entlang dieser Richtung wurden hohe Exzitonendiffusionslängen zwischen 60 nm [49] und 100 nm [88] bei Raumtemperatur beobachtet. In beiden Studien entspricht die Exzitonendiffusionslänge der jeweiligen DIP-Kristallithöhe, weshalb sie als begrenzender Faktor für die Diffusionslänge betrachtet wird.

In Verbindung mit Goldkontakten weist DIP Löchertransport („*p-type semiconductor*“) mit einer Beweglichkeit von $\mu = 0,02$ cm²/Vs in Transistorgeometrie auf, mit Silberkontakten wurde zusätzlich Elektronentransport mit einer Beweglichkeit von $\mu = 0,1$ cm²/Vs gemessen [89]. Während in Transistorgeometrie Beweglichkeiten innerhalb der (ab)-Ebene detektiert wurden, konnte die Beweglichkeit in Einkristallen entlang der c' -Richtung mittels TOF (engl.: *time of flight*: transiente Flugzeitspektroskopie) für Elektronen zu 0,02 cm²/Vs und für Löcher zu 0,003 cm²/Vs bestimmt werden [34].

4.2 Naphthalindiimide (Cl₂-NDI und Br₂-NDI)

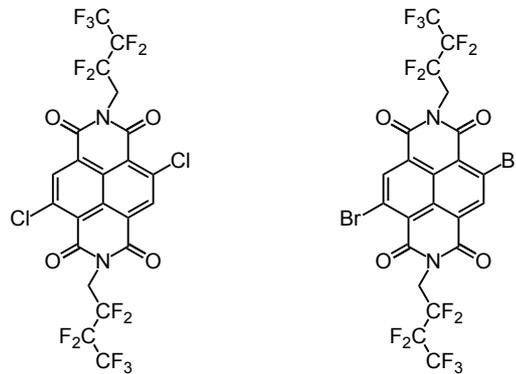


Abbildung 4.2: Molekülstruktur von Cl₂-NDI (links) und Br₂-NDI (rechts)

„N,N’-Bis-(heptafluorobutyl)-2,6-dichloro-1,4,5,8-naphthalene tetracarboxyl diimide“ (Cl₂-NDI) und „N,N’-Bis-(heptafluorobutyl)-2,6-dibromo-1,4,5,8-naphthalene tetracarboxyl diimide“ (Br₂-NDI) sind polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, an deren Naphthalin-Kernen zwei Wasserstoffatome durch Chlor bzw. Brom ersetzt worden sind. Die Molekülstrukturen der beiden Moleküle sind in Abb. 4.2 dargestellt. Während der Kern planar ist, können die fluorierten Butylketten an den Imin-Positionen aus dieser Ebene heraus stehen. Durch diesen Winkel und die sterische Hinderung haben die fluorierten Butylketten einen signifikanten Einfluss auf die Kristallstrukturen der Moleküle (s. Abschnitt 6.1.3 oder [90, 91]). Auch ermöglichen sie eine flüssige Prozessierung [3]. Cl₂-NDI und Br₂-NDI gehören zur Gruppe der kernhalogenierten „naphthalene tetracarboxylic diimides“ (NDIs) und bieten eine hohe Elektronenaffinität, welche die Injektion von Elektronen über Goldkontakte („*n-type semiconductor*“) ermöglicht. Ihre elektronischen, optischen und strukturellen Eigenschaften können durch den Austausch einzelner Atome oder Molekülgruppen signifikant variiert werden [92, 3, 93, 94]. Das Molekulargewicht von Cl₂-NDI und Br₂-NDI beträgt 699 g/mol bzw. 788 g/mol. Zur Abscheidung von Dünnschichten im Vakuum wurden bisher Verdampfungstemperaturen für Cl₂NDI von etwa 150 °C angewandt. Die Verdampfungstemperaturen in den verschiedenen Kristallzuchtverfahren werden in Kapitel 6 optimiert.

Die Substitution der Wasserstoffatome am Kern durch elektronegatives Chlor bzw. Brom wurde zur energetischen Absenkung des LUMOs durchgeführt, um die Injektion von Elektronen durch Goldkontakte zu verbessern und gleichzeitig die Degradationsstabilität unter ambienten Bedingungen zu erhöhen. Das LUMO beträgt $E_{LUMO} \approx 4,0$ eV für Cl₂-NDI [92] und Br₂-NDI [95] und wurde mittels Zyklovoltammetrie bestimmt. In Transistoren wurden Elektronenbeweglichkeiten in polykristallinen Cl₂-NDI-Dünnschichten von bis zu 1 cm²/Vs unter Umgebungsbedingungen gemessen [92, 96, 97, 98].

Beide Moleküle besitzen jeweils zwei Kristallstrukturen, die in Tabelle 4.2 aufgeführt sind. Die β -Phase von Cl₂NDI ist erst im Rahmen dieser Arbeit (s. Kapitel 6) entdeckt worden. Die anderen

Strukturen wurden aus [99] entnommen oder von Mitarbeitern der AG Würthner (Fakultät für Chemie, Universität Würzburg), in der diese Verbindungen synthetisiert wurden, übermittelt. Die α -Phasen werden bevorzugt in Lösung gebildet, während die β -Phasen bei Wachstum aus der Gasphase favorisiert werden. Werden Kristalle der α -Phase über 160 °C geheizt, rekristallisieren sie in der β -Phase. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bleibt die β -Phase erhalten. Deshalb ist die α -Phase eine metastabile Phase, die β -Phase die thermodynamisch stabile Phase.

	Cl ₂ NDI		Br ₂ NDI	
	α -Phase	β -Phase	α -Phase	β -Phase
Temperatur	200 K	300 K	100 K	100 K
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	triklin
a [Å]	11,882	5,346	12,024	5,325
b [Å]	16,712	6,317	16,686	6,639
c [Å]	6,0197	19,157	5,941	18,971
α [°]	90	92,63	90	94,88
β [°]	104,633	98,55	104,27	95,40
γ [°]	90	109,00	90	109,01
V [Å ³]	1156,65	601,82	1155,20	626,48

Tabelle 4.2: Gitterparameter der α - und β -Phase von Cl₂NDI und Br₂NDI, z. T. aus [99]

4.3 Gold als Kontaktmaterial

Gold wird aufgrund seiner Degradationsstabilität zur Kontaktierung von Bauteilen in der Halbleiterindustrie verwendet. Mit der Wahl des Kontaktmetalls wird auch eine bestimmte Fermi-Energie selektiert, welche bei organischen Halbleiterschichten bestimmt, ob und welche Ladungsträger in sie injiziert werden können. Befindet sich das Ferminiveau nahe des LUCO, werden Elektronen in den Halbleiter injiziert („*n-type semiconductor*“), liegt das Ferminiveau nahe dem HOCO, werden Löcher in den Halbleiter injiziert („*p-type semiconductor*“) [100, 101, 75]. Die Austrittsarbeit $q\Phi_M$ von Gold beträgt je nach Reinheit, kristallographischer Orientierung und Depositionsweise zwischen 4,2 eV und 5,4 eV [75, 102]. Bei Kontakt kann zwischen Metall und Halbleiter ein Ladungsaustausch stattfinden, der mit steigender Energiedifferenz zwischen der Fermienergie des Metalls und dem jeweiligen Transportniveau des Halbleiters zunimmt. Bei geringer Differenz bildet sich ein ohmscher Kontakt, bei großer Differenz ein Schottky-Kontakt. Die resultierende Potentialbarriere $q\Phi_B$ lässt sich aus der elektronischen Bandlücke E_g^{el} und der Elektronenaffinität χ für Löcher ($q\Phi_{Bp}$) und Elektronen ($q\Phi_{Bn}$) berechnen [103]:

$$q\Phi_{Bp} = E_g^{el} - q(\Phi_M - \chi) \quad (4.1)$$

$$q\Phi_{Bn} = q(\Phi_M - \chi) \quad (4.2)$$

Wenn man für polykristallines Gold, wie in dieser Arbeit verwendet, die Austrittsarbeit zu $q\Phi_{Au} = 4,8$ eV annimmt, folgen mit $E_{HOCO,DIP} = 5,35$ eV für DIP und mit $E_{LUMO,NDI} = 4,0$ eV für beide NDIs Potentialbarrieren von jeweils $q\Phi_{Bp,DIP} = 0,55$ eV und $q\Phi_{Bn,NDI} = 0,8$ eV. Aufgrund der sehr viel größeren Potentialbarriere für Elektronen (Löcher) findet in DIP (NDI) bevorzugt Löcher- (Elektronen-) Transport statt.

4.4 Self-Assembled Monolayer (SAM) als Gate-Dielektrikum

SAMs (engl.: *self-assembled monolayers*: selbst-organisierte Monolagen) sind extrem dünne Schichten aus Molekülen, die sich über spezifische Wechselwirkungen mit einer Oberfläche zu einer einzelnen, geordneten Monolage darauf anordnen. Die Moleküle lassen sich im Wesentlichen in zwei funktionelle Bestandteile zerlegen. Der eine vermittelt die Bindung mit der Oberfläche und kann so modifiziert werden, dass er an bestimmten Oberflächen besonders gut haftet, an anderen hingegen nicht. So binden beispielsweise Silanole sehr gut an SiO_2 -Oberflächen, während Phosphonsäuren besonders gut an Al_2O_3 binden. Thiole gehen hingegen eine starke Bindung mit Gold ein [104, 105].

Die zweite funktionelle Gruppe dient der Modifikation der Oberflächeneigenschaften. So kann durch die Wahl bestimmter chemischer Gruppen die Oberfläche hydrophiler (OH) oder hydrophober (CH_3) gestaltet [104] oder die Oberflächenrauigkeit [106] verändert werden. Die SAM-Funktionalisierung von Gate-Dielektrika bietet die Möglichkeit, Leckströme zu reduzieren [107] oder mit der Implementierung von Dipolen im SAM die Schwellspannung zu verschieben [108, 109, 110]. Für OFETs bieten SAMs den weiteren Vorteil, dass sie Fallenzustände durch Oxide durch ihre Bindung passivieren können [11, 111].

In dieser Arbeit wurden die Alkyl-SAMs „decylphosphonic acid“ (C10), „dodecylphosphonic acid“ (C12), „tetradecylphosphonic acid“ (C14) und „octadecylphosphonic acid“ (C18) sowie der partiell fluoridierte Alkyl-SAM „pentadecylfluoro-octadecylphosphonic acid“ (FOPA) verwendet. Die Molekülstrukturen sind in Abb. 4.3 dargestellt. Die Alkyl-SAMs wurden kommerziell von PCI Synthesis, der partiell fluoridierte Alkyl-SAM von der Arbeitsgruppe für organische Elektronik (Dr. Hagen Klauk) vom Max-Planck-Institut Stuttgart bezogen.

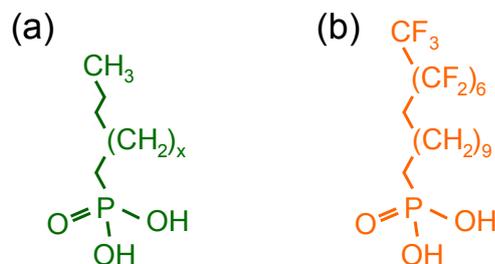


Abbildung 4.3: Molekülstruktur der C10 ($x = 6$), C12 ($x = 8$), C14 ($x = 10$), C18 ($x = 14$) (a) und FOPA SAMs (b)

4.5 Herstellung von Dünnschichttransistoren

Dünnschichttransistoren wurden in TC-Geometrie (engl.: *top contact*: oberer Kontakt) über einen fünf-stufigen Schattenmaskenprozess hergestellt, ähnlich wie in [107] beschrieben. Die Schattenmasken wurden im Rahmen der Arbeit entworfen und durch Laserbearbeitung der Firma Beta Layout geschnitten. Die finale Transistorstruktur ist in Abb. 4.4 skizziert, in der TC-Geometrie befindet sich der organische Halbleiter, hier DIP, zwischen den Source- und Drain-Kontakten und dem Gate-Dielektrikum. Im Gegensatz zur BC-Geometrie (engl.: *bottom contact*: unterer Kontakt, siehe Abschnitt 4.6) werden Ladungsträger aufgrund einer größeren Injektionsfläche mit geringerem Widerstand in den Halbleiter injiziert [101].

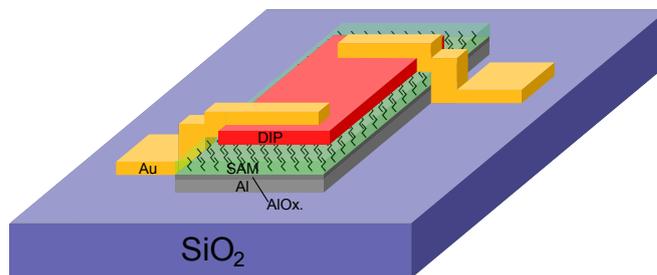


Abbildung 4.4: Dünnschichttransistor in TC („*top contact*“) -Geometrie.

Die Herstellung der Transistoren ist in fünf Prozesse unterteilt (s. Abb. 4.5(a)-(e)):

- (a) Aufdampfen des Aluminium-Gates
- (b) Vergrößern der nativen AlOx.-Schicht durch eine Plasma-Ätze
- (c) nasschemisches Aufbringen des SAMs
- (d) Aufdampfen des organischen Halbleiters
- (e) Aufdampfen der Source- und Drain-Kontakte aus Gold

Vor dem Aufbringen der verschiedenen Materialien wurden zunächst die Substrate, n-dotierte Si-Wafer mit einer thermisch gewachsenen 200 nm dicken SiO₂-Schicht, für jeweils 10 Minuten mit Aceton und Isopropanol in einem Ultraschallbad behandelt, nach jedem Schritt mit Isopropanol abgewaschen und schließlich in einem N₂-Strom getrocknet. Daraufhin wurden die Proben in eine Metallverdampferkammer eingebaut. Diese Kammer ist mit einem Starkstromnetzteil ausgestattet, welches bis zu 200 A bereitstellen kann. Auf diese Weise ist es möglich, den Siedepunkt von Aluminium zu erreichen. Das Metall wurde bei einem Basisdruck von 10⁻⁷ bis 10⁻⁶ mbar verdampft und mit einer Rate von 1 - 4 nm/s auf die Substrate aufgebracht. Es wurden Schichtdicken von ca. 60 nm gewachsen.

Nach dem Entnehmen der Proben aus der Kammer bildet sich an Luft eine dünne natürliche Oxidationsschicht auf der Aluminiumschicht, deren Dicke anschließend mit der Niederdruckplasmaanlage „Femto“ von Diener-Electronic vergrößert wurde. Hierzu werden bei einem Druck

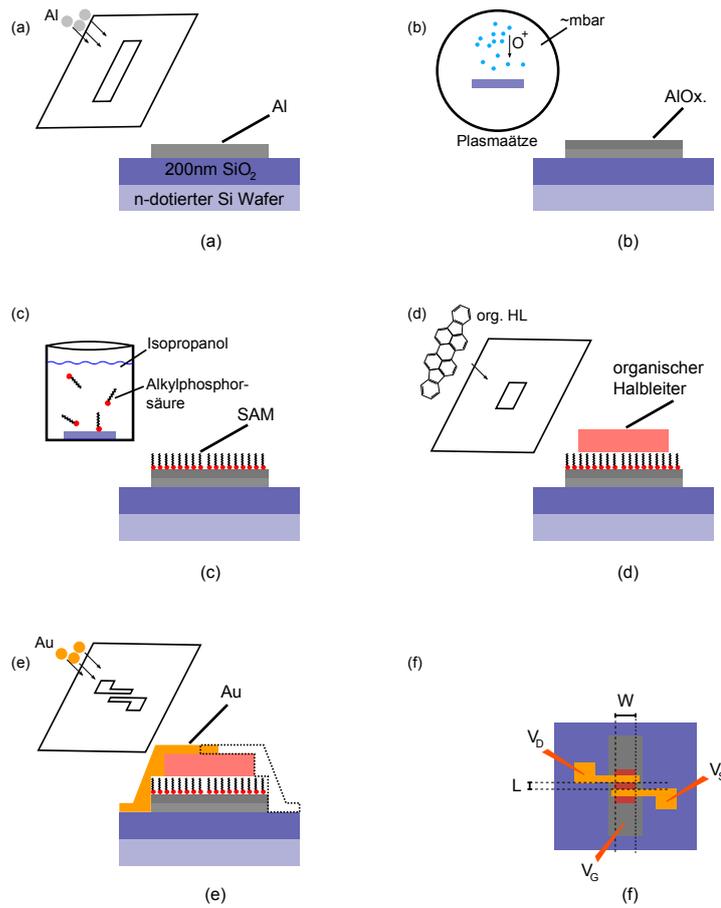


Abbildung 4.5: Darstellung der Herstellungsschritte von Dünnschichttransistoren in TC-Geometrie: Aufdampfen des Al-Gates (a), Vergrößern der nativen AlOx.-Schicht durch eine Plasma-Ätze (b), nasschemisches Aufbringen des SAMs (c), Aufdampfen des organischen Halbleiters (d) und Aufdampfen der Source- und Drain-Kontakte aus Gold (e). Schließlich ist die finale Transistorstruktur mit Kanalbreite W , -Länge L und den schematischen Kontaktierungsadern eingezeichnet.

von wenigen Millibar mit einer Leistung von 100 W ein Sauerstoffplasma gezündet und die positiven Sauerstoffionen auf die Proben beschleunigt. Dabei vergrößert sich nicht nur die AlOx.-Schicht, es wird auch die Oberfläche aktiviert, d. h. die Dichte der OH-Gruppen erhöht [107, 105]. Die entstehende Aluminiumoxidschicht ist entlang der Oberflächennormalen jedoch keinesfalls homogen, sondern bildet einen Konzentrationsgradienten in der Elektronenkonzentration beim Übergang von Al zu AlOx. aus. Dieser Gradient erschwert die Schichtdickenbestimmung mit Hilfe der Röntgenreflektometrie (siehe Abschnitt 3.3) und erhöht so die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Kapazität (siehe Abschnitt 5.1.1).

Nach der Behandlung in der Plasmaätzze werden die Proben in eine mikromolekulare Lösung der jeweils verwendeten Alkylphosphorsäure in Isopropanol getaucht und für eine Nacht dort gelagert. In dieser Zeit chemisorbieren die Moleküle auf der AlOx.-Schicht, ordnen sich lateral an und der SAM bildet sich aus. Es wurde für Alkanthiole auf Gold gezeigt, dass sich das Wachstum dieser SAMs in drei Schritte mit charakteristischen Zeitskalen einteilen lässt [112].

Die Chemisorption der Moleküle im ersten Schritt geschieht innerhalb weniger Minuten. Im zweiten Schritt, welcher auf drei bis vier mal längeren Zeitskalen stattfindet als der Erste, werden die Alkylketten ausgerichtet und die Monolage wird homogener. Im dritten und letzten Schritt richten sich die Kopfgruppen am Ende der Alkylketten auf einer Zeitskala aus, welche um den Faktor 35 bis 70 größer ist als die Vorherige. Deshalb wurde eine ausreichend lange Expositionszeit gewählt, damit eine maximal homogene Monolage ausgebildet wird. Nach dem Entnehmen wurden die Proben mit Isopropanol gespült und in einem N₂-Strom getrocknet, um die nicht kovalent gebundenen Multilagen zu entfernen. Damit sind das Gate und das Gate-Dielektrikum präpariert [112, 105].

Darauf folgend wurden die Proben in eine Organikkammer eingebaut, der entsprechende organische Halbleiter bei einem Basisdruck von 10⁻⁷ mbar sublimiert und mit einer Rate von 1 nm/min auf dem Gate-Dielektrikum aufgebracht. Der Vorteil des Aufdampfens bei niedrigen Drücken liegt in der geringeren Kontamination der Schichtsysteme und der besseren Wachstumskontrolle aufgrund der erhöhten mittleren freien Weglänge. Während des Vorgangs wurde das Druckmessgerät ausgeschaltet, damit der organische Halbleiter nicht am Heizfilament gecrackt wird.

Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern wachsen organische nur selten epitaktisch, d. h. gitterangepasst, auf gängigen Substraten wie z. B. SiO₂. Dennoch bilden viele kleine Moleküle kristalline Phasen aus. Das Wachstum der Dünnschichten kann in drei verschiedene Modi unterteilt werden (siehe Abb. 4.6): Das Vollmer-Weber Wachstum liegt vor, wenn die attraktive Wechselwirkung zwischen den Molekülen stärker ist als zwischen den Molekülen und dem Substrat. Folglich bilden sich einzelne Inseln, welche mit steigender Schichtdicke zusammen wachsen. An der Grenzfläche zwischen ihnen bilden sich Korngrenzen aus, da die Ausrichtung der Moleküle in den verschiedenen Inseln aufgrund der fehlenden lateralen epitaktischen Ausrichtung statistisch verteilt ist [113]. Bei dem Frank-van-der-Merve Wachstum wird zunächst eine Monolage vollständig gebildet, bevor eine weitere darauf wächst. Hierbei ist die attraktive Wechselwirkung zwischen den Molekülen und dem Substrat stärker als zwischen den Molekülen. Ein Übergang zwischen Frank-van-der-Merve Wachstum und Vollmer-Weber Wachstum wird Stranski-Krastanov Wachstum genannt [114].

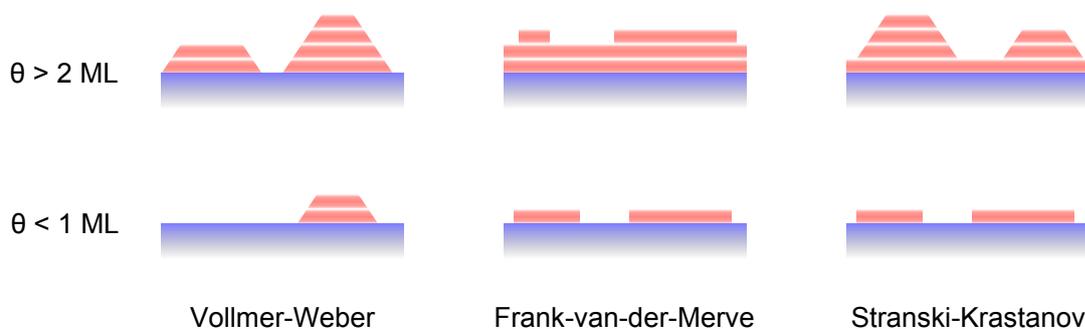


Abbildung 4.6: Skizzen der verschiedenen Dünnschicht-Wachstumsmodi bei unterschiedlichen Schichtdicken θ .

Schließlich wurden die Transistoren kurzzeitig an Luft von der Organikkammer zur Metallkammer transportiert und dort, bei einem Basisdruck von 10^{-7} bis 10^{-6} mbar, die Drain- und Source-Kontakte aus Gold mit einer Rate von 2 - 4 nm/s aufgebracht. Die Schichtdicke betrug etwa 30 nm. Die hohe Aufdampfprate reduziert das Eindringen des Metalls in den organischen Halbleiter und damit die Gefahr eines Kurzschlusses [115]. Andererseits erzeugt ein geringes Eindringen des Metalls in den Halbleiter lokale Spannungsspitzen, die zu einer Reduzierung des Kontaktwiderstandes führen können.

4.6 Herstellung von Einkristalltransistoren

Im Gegensatz zu Dünnschichttransistoren werden Einkristalltransistoren nicht sukzessive auf einem Substrat gewachsen. Stattdessen werden zunächst Kristalle gezüchtet, welche daraufhin auf Kontaktstrukturen laminiert werden. Für die Zucht können verschiedene Aufbauten verwendet werden wie beispielsweise die vertikale Lipsett-Zucht [116, 117] oder die horizontale PVT-Zucht [118] (engl.: *physical vapor transport*: physikalischer Gasphasentransport). Die Lipsett-Zucht eignet sich zur Herstellung von Kristallen guter kristalliner Qualität mit lateralen Abmessungen im Millimeterbereich in relativ kurzer Zeit mit geringem Materialaufwand. Für eine Zucht werden wenige Stunden und geringe Materialmengen von 10 - 50 mg benötigt. In Abb. 4.7(a) und (b) sind eine Skizze und ein Foto des Ofens dargestellt. Das aufgereinigte Ausgangsmaterial wird in ein Glasrohr gefüllt, welches mit einer Heizwendel umwickelt ist und für den Wachstumsprozess evakuiert wird. Innerhalb des Rohres ist ausserdem ein weiteres Glasrohr angebracht, an dessen Oberfläche das verdampfte Material aufgrund einer geringeren Temperatur kondensiert und Kristalle bildet. Dieses innere Rohr ist aufgrund des Kontaktes mit der Umgebungsatmosphäre kühler.

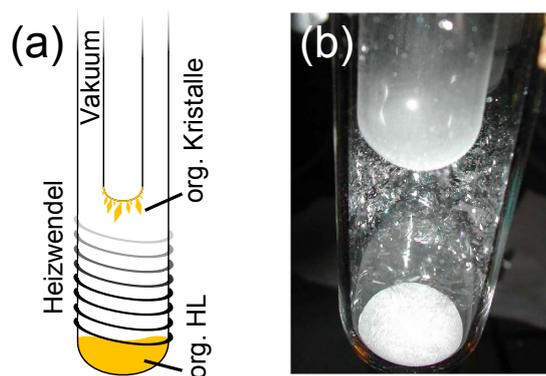


Abbildung 4.7: Skizze eines Lipsett-Ofens (a) und ein entsprechendes Foto (b)

Zum Wachsen von Einkristallen sehr hoher Qualität wurde die PVT-Zucht verwendet. Hierbei sind größere Materialmengen zwischen 50 und 150 mg und größere Zeitskalen von mehreren Tagen notwendig. Im Gegensatz zum Lipsett-Ofen wird das Material innerhalb eines horizontalen Rohres verdampft und daraufhin durch ein inertes Transportgas mit hohem Reinheitsgrad zu

einer kühleren Region transportiert. Dort kondensiert das Material in Form von Kristallen. Der Temperaturgradient innerhalb des Rohres wird im Kondensationsbereich möglichst steil gehalten, damit dort der Großteil des Materials kondensiert und sich möglichst große Kristalle ausbilden. Der PVT-Ofen und der Temperaturverlauf im Ofen sind in Abb. 4.8 skizziert.

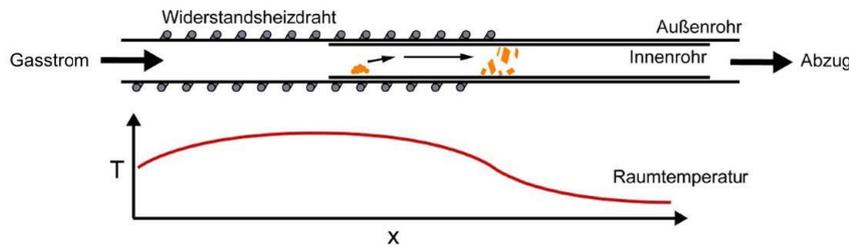


Abbildung 4.8: Skizze eines PVT-Ofens (oben) und des entsprechenden Temperaturverlaufs (unten). [119]

Unter einem Mikroskop werden von den gezüchteten Kristallen diejenigen mit besonders glatter Oberfläche selektiert, um die Kontaktfläche zu den Goldkontakten zu maximieren. Diese Kristalle werden auf bereits erstellte BC-Strukturen laminiert. Diese Strukturen bestehen aus einem p-dotierten Si-Wafer, auf dem eine 290 nm dicke, thermisch gewachsene SiO_2 -Schicht als Gate-Dielektrikum fungiert. Auf dem Dielektrikum wurden photolithographisch Source- und Drain-Kontakte aus Gold aufgebracht, welche Kanallängen von 5, 10, 15 und 20 μm bei einer Weite von 2 mm aufweisen.

Um einen besseren Zugang zum intrinsischen Ladungstransport zu erhalten, wurden Kontaktstrukturen mit Vakuum-Gate auf der Basis von „Poly(dimethylsiloxane)“ (PDMS) erstellt, welche die Lokalisierung von Ladungsträgern am Gate-Dielektrikum minimieren. Dieses Elastomer ermöglicht ausserdem, aufgrund seiner Flexibilität, eine gute mechanische Anpassung des Substrates an den Kristall und damit eine optimierte Laminierung aufgrund vergleichbarer Ausdehnungskoeffizienten von Kristall und PDMS auch bei tiefen Temperaturen. Die Stempel wurden analog zu [19] hergestellt. Die grundlegende Struktur eines Transistors aus Einkristall und PDMS-Stempel ist in Abb. 4.9(a) dargestellt. Die Ausgangsstoffe für die Synthese des Polymers wurden von Dow Corning bezogen.

Die einzelnen Herstellungsschritte sind in Abb. 4.9(b)-(d) skizziert. Zunächst wird der Master auf einem SiO_2 -Substrat erstellt (b). Dazu wird der Negativlack SU-8 bei 6000 rpm für 60 s auf dem Substrat mittels Spincoating aufgebracht und 60 s bei 95 °C ausgeheizt. Die Strukturierung erfolgt mit einer Schattenmaske unter UV-Belichtung für 10 s (Beleuchtungsdosis $\sim 160 \text{ mJ}/\text{cm}^2$). Daraufhin wird der Lack 20 s mit dem Entwickler SU-8 behandelt und für 15 s in Isopropanol fixiert. Schließlich wird der Master mit Dichlormethylsilan in o-Xylol funktionalisiert, damit der PDMS-Stempel am Ende des nächsten Schrittes ohne Rückstände vom Master abgezogen werden kann.

Darauf folgend werden die beiden Komponenten des „Sylgard 184“-Materials, welches später den Stempel bilden wird, miteinander vermischt und zum Entgasen ruhen gelassen. Anschlie-

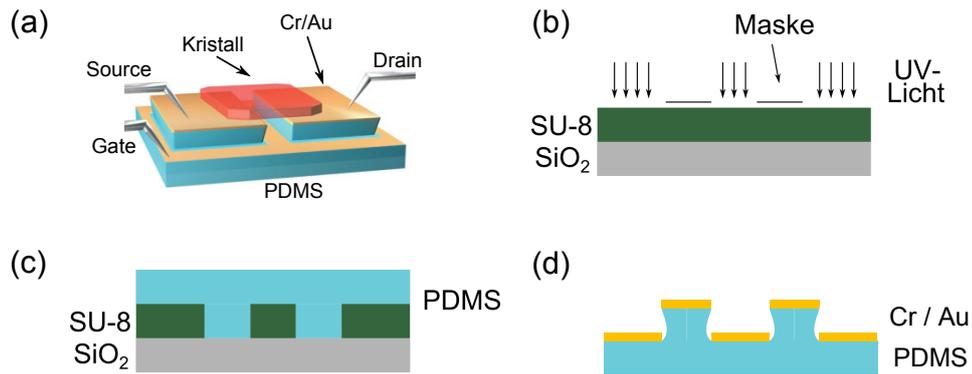


Abbildung 4.9: Transistorstruktur bestehend aus Kristall (rot) und PDMS-Stempel (blau) (nach [19]) (a) und die Herstellungsprozesse der Stempel (b)-(d).

hend werden sie auf den Master gegossen und bei 125 °C für 20 min im Trockenschrank ausgeheilt (c). Die entstandene gelartige Schicht kann nun vom Master abgezogen und der Master wieder verwendet werden. Im letzten Schritt wird das abgezogene PDMS-Substrat nacheinander mit einer Haftschrift aus Chrom (engl.: *wetting layer*, 3 nm) und daraufhin mit Gold (~35 nm) in einer Vakuumkammer bei einem Basisdruck von 10^{-7} mbar bedampft (d). Die Leitfähigkeit in der Ebene wurde für jedes metallisierte PDMS-Substrat vor der Laminierung der Kristalle überprüft, indem der Stromfluss über eine Distanz von ~1 cm gemessen wurde. Hierbei ergaben sich unterschiedliche Leitfähigkeiten bei nominell gleicher Gold-Schichtdicke für die unterschiedlichen Proben. Auch fiel auf, dass ein einmaliges Gold-Aufdampfen nahezu unabhängig von der gewählten Schichtdicke nur Ströme im Nano-Ampere Bereich ermöglichte und damit keine ausreichende Leitfähigkeit garantierte. Dagegen bewirkte eine thermische Abscheidung von 25 nm Gold und ein anschließendes Aufdampfen von 10 nm auf die um 180 ° in der Ebene gedrehter Probe eine ausreichende Leitfähigkeit mit Strömen von $I > 10$ mA in der Ebene. Damit die elektrische Isolation der Terrassen und Ebenen und damit die von Drain, Source und Gate gewährleistet ist, müssen die Flanken der Terrassen hinreichend steil und die Verdampferquelle möglichst punktförmig sein, wobei letzteres durch eine Erhöhung des Abstands zum Substrat erzielt wurde. Die Höhe der Terrassen und die Form der Flanken wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) ermittelt (s. Abb. 4.10).

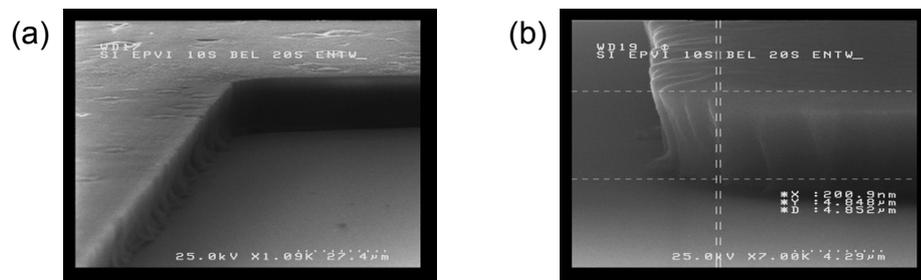


Abbildung 4.10: REM Aufnahmen des SU-8-Masters über viele μm (a) und über wenige (b). Es ist ein Überhang (engl.: *under-cut*) an den Flanken der Terrassen zu erkennen.

Die unterschrittenen Flanken (engl.: *under-cut*), die Höhe der Terrassen von $4,9\ \mu\text{m}$ (b) und die Übertragung dieser Eigenschaften auf größere Längenskalen (a) sind zu erkennen. Auch ist in (a) eine Aufrauung des Polymer-Films bereits im μm -Bereich zu erkennen, welche den weiter oben beschriebenen zusätzlichen Aufwand des Drehens der Probe und des Aufdampfens von mehr als $30\ \text{nm}$ Gold zum Erlangen einer geschlossenen, hinreichend leitfähigen Schicht erklärt. Während die Oberflächenrauigkeit des SU-8-Films das Schichtwachstum des Gate-Kontaktes beeinflusst, definiert das SiO_2 -Substrat die Ausbildung der Source- und Drain-Kontakte. Die Rauigkeit des SiO_2 -Wafers ist laut Hersteller (Si-Mat) auf $4\ \text{Å}$ beschränkt und behindert damit weniger stark die Ausbildung einer geschlossenen Kontaktfläche.

5 Photolumineszenz-Quenching Studien an DIP Feldeffekttransistoren

In diesem Kapitel werden organische Feldeffekt-Transistoren (OFETs) als Versuchsumgebung für die Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Exzitonen und Ladungsträgern in organischen Dünnschichten eingesetzt. Die Annihilation von Exzitonen durch Ladungsträger stellt in optoelektrischen Bauelementen wie organischen Leuchtdioden [31] oder organischen Photovoltaikzellen [29, 30] einen signifikanten Verlustkanal dar, ist jedoch durch direkte Messungen an diesen Bauelementen aufgrund von komplexen Zusammenhängen zwischen den Messparametern und den physikalischen Zuständen, vor allem der Ladungsträgerdichte und Fallendichte, schwer zu quantifizieren [40]. In einem Transistor lässt sich die Ladungsträgerdichte dagegen präziser kontrollieren und es kann zwischen lokalisierten und freien Ladungsträgern unterschieden werden, wie in Abschnitt 5.4 deutlich wird. Im Gegenzug kann durch die Annihilation der Exzitonen gezeigt werden, dass sich Ladungsträger in dem beleuchteten Raumbereich befinden. Ein Laserspot mit einem Durchmesser von wenigen μm kann zeigen, wo sich im Transistorkanal als Funktion anliegender Spannungen Ladungsträger befinden, und dies auch im Off-Zustand.

In diesem Kapitel werden in Abschnitt 5.1.1 die Transistoren charakterisiert und optimiert, an welchen die Photolumineszenz (PL) -Quenching-Messungen durchgeführt wurden. Im Abschnitt 5.1.2 wird der Einfluss der Beleuchtung auf das Transistorverhalten diskutiert. Die Exziton-Loch-Wechselwirkung wird in Abschnitt 5.2 zunächst anhand einer integralen Messung über einen Transistor beschrieben. Anschließend wird auf mikroskopische Raumbereiche fokussiert (Abschnitt 5.3) und in Abschnitt 5.4 diskutiert, wie aus der optischen PL-Messung die mikroskopische Ladungsträger- und Fallenverteilung ermittelt werden kann. Die Abschnitte 5.1 und 5.2 wurden in Zusammenarbeit mit Carina Wunderlich durchgeführt und veröffentlicht [120].

5.1 Organische Feldeffekttransistoren (OFETs) als Versuchsumgebung

Zunächst werden die Dünnschichttransistoren im folgenden Abschnitt 5.1.1 charakterisiert und derart optimiert, dass sie für die PL-Quenching-Messungen eingesetzt werden können, z. B. indem ihre Leckströme reduziert und ein großes Gate-Spannungsfenster erzielt werden. Daraufhin wird ihr Verhalten unter Beleuchtung in Abschnitt 5.1.2 beschrieben.

5.1.1 Optimierung der Versuchsbedingungen

Die Untersuchungen zum Quenching (engl.: *to quench*: löschen; hier: strahlungslose Rekombination) von Exzitonen durch Ladungsträger wurden an OFETs mit dem aktiven organischen Halbleiter Diindenoperylen (DIP) mit Top-Kontakten aus Gold und einem hybriden Gate-Dielektrikum aus Aluminiumoxid (AlOx.) und einer selbst-organisierten Monolage (engl.: *Self-Assembled Monolayer*: SAM) durchgeführt.

In Transistorgeometrie lässt sich die Ladungsträgerdichte, mit welcher Exzitonen in Interaktion treten sollen, über die Kapazität des Gate-Dielektrikums und die daran angelegte Spannung präzise kontrollieren. Der Transistor akkumuliert in verschiedenen Betriebszuständen (On/Übergang/Off) Ladungsträger in unterschiedlichen Zuständen, nämlich als freie oder lokalisierte, letztere in verschiedenen tiefen Fallen. Dadurch kann der Grad ihrer Lokalisierung anhand des Quenching-Mechanismus unterschieden werden. DIP wurde als aktiver Halbleiter gewählt, weil es eine hohe Exzitonendiffusionslänge von bis zu 100 nm bei Raumtemperatur [88] aufweist, so dass die optisch generierten Exzitonen im Transistor zur Akkumulationszone diffundieren können, um dort mit den Ladungsträgern zu interagieren und strahlungslos zu rekombinieren. Die geringe optische Absorption verhindert Exziton-Exziton-Annihilation, wie der lineare Zusammenhang zwischen Photolumineszenzintensität und Anregungsleistung belegt.

Die OFETs wurden nach [107] erstellt (s. Abschnitt 4.5), ihre finale Struktur ist in Abb. 5.1(a) skizziert. Der SAM wurde aus *alkylphosphonic acid* Molekülen mit verschiedenen Alkylkettenlängen von 10, 12, 14 oder 18 Kohlenstoffatomen (C-SAMs: C10, C12, C14 oder C18) oder dem Molekül *pentadecylfluoro-octadecylphosphonic acid* (FOPA) (s. Abb. 5.1(b) und (c)) gebildet. FOPA besitzt aufgrund der Teilfluorierung einen intrinsischen Dipol, welcher zusätzliche Ladungsträger akkumuliert und damit Transferkurven in der Gate-Spannung verschiebt.

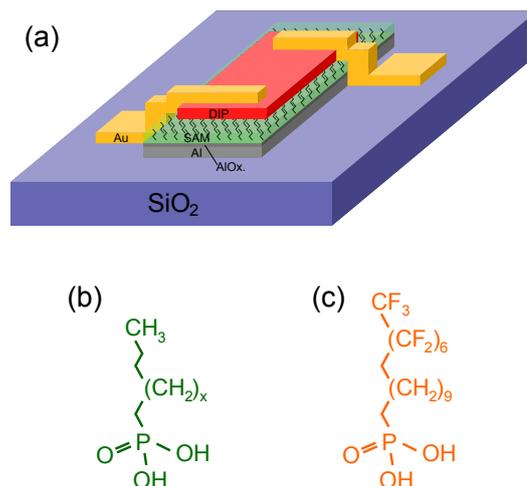


Abbildung 5.1: Verwendete Transistorstruktur (a), Molekülstruktur von *alkylphosphonic acid* mit Alkylkettenlängen von 10, 12, 14 oder 18 Kohlenstoffatomen für $x = 6, 8, 10$ oder 14 (b) und Molekülstruktur von *pentadecylfluoro-octadecylphosphonic acid* (c). Zusammenfassung der Darstellungen Abb. 4.3 und 4.4.

Die Flächenkapazität des hybriden Dielektrikums c_i und der einzelnen Schichten c_{SAM} bzw. c_{AlOx} kann aus den Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_{AlOx} = 9,4$ und $\varepsilon_{SAM} = 2,5$ und den Schichtdicken d_{SAM} bzw. d_{AlOx} bestimmt werden:

$$\frac{1}{c_i} = \frac{1}{c_{SAM}} + \frac{1}{c_{AlOx}} \quad (5.1)$$

$$c_{SAM} = \frac{\varepsilon_{SAM}\varepsilon_0}{d_{SAM}} \text{ bzw. } c_{AlOx} = \frac{\varepsilon_{AlOx}\varepsilon_0}{d_{AlOx}} \quad (5.2)$$

Die Schichtdicken der C10 und C14 SAMs wurden über Röntgenreflektometrie (XRR) zu 1,4 nm und 1,9 nm bestimmt, die Schichtdicke für AlOx. zu 4,5 nm. Ein beispielhafter Fit ist in Abb. 5.2 dargestellt. Für den C12 und C18 SAM konnten auf diese Weise keine Schichtdicken bestimmt werden, da die entsprechenden Oszillationen nicht hinreichend ausgeprägt waren. Die hybriden Kapazitäten aus AlOx. und SAM betragen damit 0,85 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ für den C10 und 0,72 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ für den C14 SAM. Für die C12 Lage wurde ein Mittelwert aus diesen beiden Dielektrika von 0,79 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ angenommen, die Kapazität des C18 Dielektrikums wurde aus der Literatur entnommen [107] und beträgt 0,7 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Für den FOPA SAM wurde eine Schichtdicke von 2,2 nm und eine AlOx.-Dicke von 10,8 nm bestimmt. Bei dieser Kombination beträgt nach den Gleichungen 5.1 und 5.2 die Kapazität 0,44 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Der SAM verhindert mit einer Bandlücke von ~ 9 eV die Injektion von parasitären Ladungsträgern in den Kanal aufgrund der angelegten Gate-Spannung oder des Photoeffekts (s. Abschnitt 5.1.2).

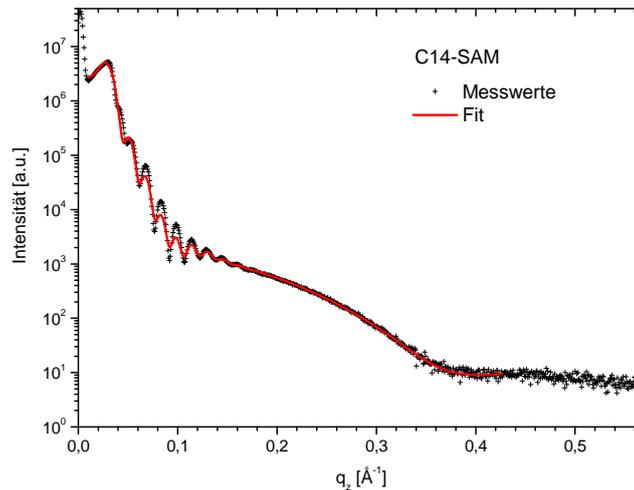


Abbildung 5.2: Beispielhafter Röntgenreflektions-Fit für eine Gate-Struktur Al/AlOx./C14-SAM auf SiO₂.

Auf dem Dielektrikum wurde DIP und darauf die Top-Kontakte aus Gold mit einer Dicke von bis zu 70 nm bei einer hohen Rate von mehreren nm/s aufgedampft, um das Eindringen von Gold in DIP zu reduzieren [115]. Angesichts der Austrittsarbeit von polykristallinem Gold $q\phi_{Au} \approx 4,8$ eV

und dem höchsten besetzten Kristallorbital von DIP bei $E_{HOCO,DIP} = 5,35$ eV (Abschnitte 4.1 und 4.3) werden Löcher aus Gold in DIP injiziert.

Abb. 5.3 zeigt die repräsentative Ausgangs- und Transferkennlinie eines Transistors mit $d_{DIP} = 45$ nm und einer C12-Funktionalisierung mit einer Kanalweite von $W = 1,5$ nm und einer Kanallänge von $L = 200$ μm . Es ist bereits ein ausgeprägtes Transistorverhalten bei nur wenigen Volt Gate-Spannung zu erkennen, was auf die hohe Kapazität des Hybrid-Dielektrikums zurückzuführen ist, die bereits bei kleinen Spannungen genügend Löcher akkumuliert, um den Transistor in den On-Zustand zu bringen. Im Vergleich zu gebräuchlichen, ausschließlich auf SiO_2 oder Al_2O_3 beruhenden Dielektrika mit mehreren 10 V Betriebsspannung [35] ist dieser Spannungsbereich klein genug, um solche Transistoren in technologisch relevante Schaltkreise zu implementieren [121]. Die Auswertung der Transistorcharakteristiken geschieht entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 3.1.

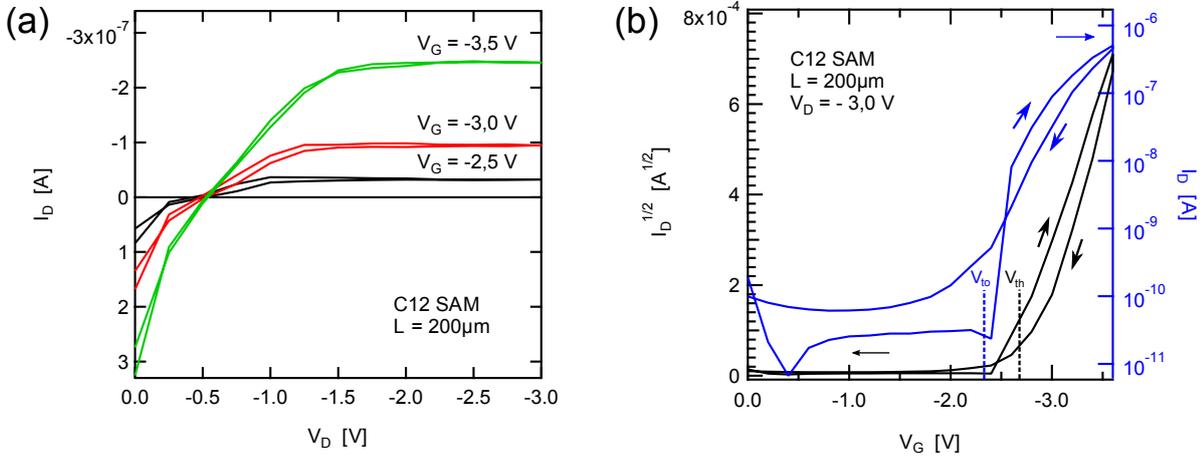


Abbildung 5.3: Ausgangskennlinie (a) und Transferkennlinie (b) eines C12 SAM Transistors mit einer aktiven organischen Schichtdicke $d_{DIP} = 45$ nm.

Im Mittel über alle C12 SAM Transistoren ist die gemessene Löcherbeweglichkeit von DIP in der (ab) -Ebene mit $\mu_{sat} = 0,2$ cm^2/Vs höher als in der Literatur berichtet ($\mu_h = 0,08$ cm^2/Vs [122, 16]), jedoch wird dieser Wert von vielen Parametern beeinflusst, wie beispielsweise der Halbleiter/Dielektrikum-Grenzfläche [123], der Metall/Halbleiter-Grenzfläche [124], der Transistorgeometrie [107] oder der Fallendichte und -energie (s. Kapitel 6). Die *Turn-On*-Spannung und Schwellspannung werden als Mittelwert aus Hin- und Rückrichtung bestimmt und betragen im Mittel $V_{to} = -2,2$ V und $V_{th} = -2,8$ V. Unter der Annahme einer hinreichend großen Beweglichkeit im Transistorkanal kann mit

$$n_{trap} = \frac{c_i(V_{th} - V_{to})}{e} \quad (5.3)$$

die zweidimensionale Dichte flacher Fallen n_{trap} im Kanal bestimmt werden, mit der Elementarladung $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C. Sie beträgt $n_{trap} = 3,0 \cdot 10^{12}$ cm^{-2} und ist damit etwa eine Größenordnung größer als die Fallendichte von Pentacen Transistoren [125]. Der Fehler in der Fallendichte

wird aufgrund des Ablesefehlers von V_{to} und V_{th} mit 10% beziffert, systematische Abweichungen wie die Verringerung der Gate-Kapazität aufgrund einer geringen lateralen Beweglichkeit oberhalb V_{th} sind hier nicht berücksichtigt. Zusätzlich werden Fallen auch oberhalb von V_{to} gefüllt, jedoch kann der Bezugspunkt, an dem keine Ladungsträger mehr im Device sind, aus den I(V)-Kennlinien nicht bestimmt werden. Diese Problematik wird in Abschnitten 5.3 und 5.4 erneut aufgegriffen.

In der Ausgangskennlinie ist bei $V_D = 0$ der Leckstrom ablesbar, welcher hier in der Größenordnung des Drain-Stroms von einigen 10^{-7} A liegt. Für die PL-Quenching-Messungen ist eine definierte Akkumulationsschicht notwendig. Deshalb werden im folgenden Abschnitt die Herstellungsparameter der DIP-Transistoren optimiert. Es wurden verschiedene Schichtdicken d_{DIP} des organischen Halbleiters, Aufdampfraten der Goldkontakte und die oben beschriebenen SAMs variiert, um die optimale Konfiguration für die PL-Quenching Versuche zu identifizieren. Dazu dienten elementare Größen wie die zugängliche Betriebsspannung oder minimale Leckströme durch das Gate-Dielektrikum. Zunächst werden die SAMs C10 bis C18 systematisch als Gate-Funktionalisierung angewendet, um die oben beobachteten Leckströme zu reduzieren (vgl. Abb.5.3(a)), denn es wurde beobachtet, dass SAMs aus längeren Alkylketten dichter packen [126] und gleichzeitig kleinere Leckströme auftreten [127].

Die Kenndaten der C10- bis C18-funktionalisierten Transistoren, insbesondere die *Turn-On*-Spannung V_{to} , Schwellspannung V_{th} , Beweglichkeit im linearen Bereich μ_{lin} , Beweglichkeit im Sättigungsbereich μ_{sat} , die Dichte flacher Fallen n_{trap} und das Verhältnis aus Leckstrom zu Drain-Strom I_G/I_D bei $V_G = -3,6$ V sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Dabei wurde jeweils über bis zu vier Bauteile gemittelt. Die Kanallängen L betragen zwischen 100 und 400 μm und die Schichtdicke $d_{DIP} = 45$ nm (Ausnahme bei C12: $d_{DIP} = 60$ nm).

n_{SAM} [Anzahl C-Atomen]	10	12	14	18
V_{to} [V]	-2,6	-2,2	-1,9	-2,2
V_{th} [V]	-3,0	-2,8	-2,6	-2,7
μ_{lin} [cm^2/Vs]	/	0,07	0,05	0,03
μ_{sat} [cm^2/Vs]	0,2	0,2	0,3	0,1
n_{trap} [10^{12} cm^{-2}]	2,1	3,0	3,1	2,2
I_G/I_D	1 - 10	0,1 - 1	0,1 - 10	1 - 10

Tabelle 5.1: Kenndaten der DIP-Transistoren mit Dielektrika bestehend aus C10-, C12-, C14- und C18-SAMs.

Die Beweglichkeiten liegen im Bereich des C12 SAM Transistors in Abb. 5.3 und variieren nur geringfügig bei unterschiedlicher Gate-Funktionalisierung. Die Schwellspannungen werden positiver mit längeren Kettenlängen und bewegen sich damit gegenläufig zu dem Trend in der Literatur [127]. Die Unterschiede zwischen den Funktionalisierungen fallen dort jedoch sehr gering aus ($\mu_{min} = 0,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_{max} = 0,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) und sind bei diesen Messungen wahrscheinlich von den hohen Leckströmen überdeckt. Aus V_{to} und V_{th} wurde die Dichte an flachen Fallen n_{trap} bestimmt, welche keinen eindeutigen Trend aufweist. Die Leckströme sind etwa drei Größenord-

nungen größer als in der Literatur berichtet [128]. Es wird davon ausgegangen, dass sie aus einer Wechselwirkung von DIP mit dem SAM resultieren. Denn Pentacen Transistoren, die auf den gleichen Dielektrika abgeschieden wurden [76], weisen deutlich geringere Leckströme auf, ebenso wie DNNTT Transistoren, die in einer zweiten Serie nach den DIP Transistoren erstellt wurden. Bei zu hohen Gate-Spannungen bricht das Gate elektrisch durch und wird ohmsch. Dadurch ist ein zuverlässiges Betreiben der Transistoren in einem Bereich zwischen +1 V und - 3,6 V möglich, d. h. der On-Spannungsbereich des Transistors beträgt im Vergleich zur Schwellspannung maximal 1 V. Um einen größeren Spannungsbereich zugänglich zu machen und die Leckströme zu reduzieren, werden weiter unten die C-SAMs durch FOPA ersetzt.

Die kristalline Qualität der Transistoren wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) ermittelt. In Abb. 5.4 sind die Bragg-Peaks erster Ordnung und die entsprechenden Rocking-Kurven abgebildet. Die DIP Dünnschicht wächst auf allen Substraten in der Dünnschichtphase aufrecht stehender Moleküle [129, 130] mit der ersten Ordnung des Bragg-Reflexes in c' -Richtung bei $0,378 \text{ \AA}^{-1}$, was einem Netzebenenabstand von $16,6 \text{ \AA}$ entspricht. Die Schwankungen in der Peak-Intensität folgen aus einer kleinen lateralen Verschiebung der Proben zueinander auf dem Probenstisch des Diffraktometers. Aus den Laue-Oszillationen (s. Abschnitt 3.3) ist die Kristallithöhe zu $64 \pm 5 \text{ nm}$ bestimmt worden. Dementsprechend erstrecken sich die Kristallite über die gesamte Dünnschicht senkrecht zur Substratoberfläche. Korngrenzen würden die Diffusion von Exzitonen signifikant behindern, aber aufgrund ihrer Abwesenheit entlang der c' -Richtung kann den Exzitonen eine Diffusionslänge in DIP von etwa 60 nm [49] zugewiesen werden. Die Verkippung der Kristallite zueinander wurde auf $0,039 \pm 0,003^\circ$ aus den Halbwertsbreiten der Rocking-Kurven bestimmt. Diese Verkippung korreliert in polykristallinen Dünnschichten über einen exponentiellen Zusammenhang mit der Beweglichkeit, wie von Karl berichtet [16]. In dieser Veröffentlichung betrug die Beweglichkeit etwa $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Verkippung von weniger als $0,1^\circ$, hier beträgt die Beweglichkeit $0,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Verkippung von $0,04^\circ$. Damit lassen sich die hier gemessenen Beweglichkeiten und Kristallitverkippungen in die von Karl beschriebene Tendenz einordnen. Dementsprechend spielt die Kristallitverkippung und damit der Übergang zwischen einzelnen Kristallen in der (ab) -Ebene hier eine entscheidende Rolle für den Ladungstransport. Die Dünnschichten auf den verschiedenen SAMs stimmen in Beweglichkeit, kristalliner Phase und Volumen sowie in der Verkippung der Kristallite miteinander überein.

Die C-SAM-Transistoren erlauben einen grundlegenden Einblick in den Ladungstransport im organischen Halbleiter DIP, in die Funktionsweise und den Spannungsbereich der Transistorgeometrie. Jedoch ist aufgrund der eingeschränkten Gate-Spannungen nur ein kleiner Spannungsbereich des On-Zustandes zugänglich. Ausserdem verhindern Leckströme in der Größenordnung des Drain-Stroms eine zuverlässige Definition der Akkumulationszone. Aus diesem Grund wurden die C-SAMs durch FOPA ersetzt und Schichtstrukturen mit verschiedenen DIP-Schichtdicken $d_{DIP} = 25/45/60/75 \text{ nm}$ und Gold-Aufdampfraten $r_{Au} = 1,0/1,9/2,5/1,9 \text{ nm/s}$ gewachsen. Die entsprechenden Ausgangs- und Transferkennlinien sind in Abb. 5.5 dargestellt. Es ist ein Anstieg des Drain-Stroms um einen Faktor fünf gegenüber Bauteilen mit C-SAM Dielektrikum für alle Transistoren sichtbar, ebenso wie eine Reduktion des Verhältnisses von Leckstrom zu

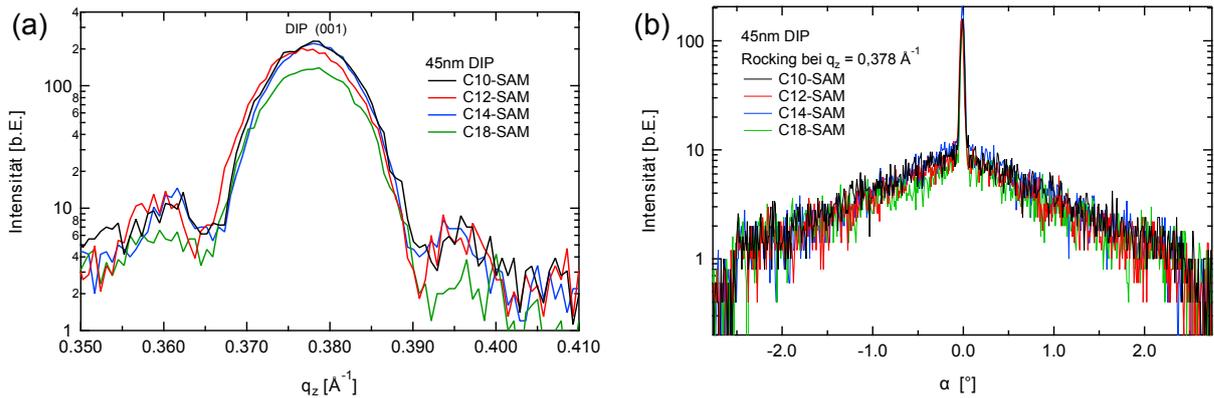


Abbildung 5.4: (001) Bragg-Peak der Dünnschichtphase von 60 nm DIP auf verschiedenen SAMs (a) und entsprechende Rocking-Kurven der Peaks (b).

Drain-Strom I_G/I_D um eine Größenordnung (vgl. Tabelle 5.1 und 5.2). Für den Transistor mit $d_{DIP} = 60$ nm und $r_{Au} = 2,5$ nm/s ergibt sich die geringste Hysterese und der geringste Leckstrom mit $4,3 \cdot 10^{-8}$ A.

In Tabelle 5.2 sind die Kenndaten der FOPA-Transistoren aufgelistet. Dabei wird deutlich, dass der Leckstrom abnimmt, wenn die Aufdampfrate von Gold zunimmt. Nach [115] diffundiert Gold weniger tief in die aktive DIP Transportschicht bei einer höheren Aufdampfrate ein. Die alleinige Wechselwirkung von Gold mit dem SAM kann jedoch nicht den erhöhten Leckstrom ausmachen, da die Goldkontakte in anderen Materialkombinationen und auch im Abschnitt 5.3 zum Teil direkt auf den SAM aufgedampft worden sind. Wie weiter oben angesprochen, erhöht vermutlich eine Wechselwirkung zwischen DIP und SAM die Leckströme. Die *Turn-On*-Spannung als auch die Schwellspannung sind um etwa 1,1 V bzw. 1,3 V zu positiveren Werten verschoben, in Übereinstimmung mit der Literatur [131]. Die Molekülstruktur des SAM erzeugt einen permanenten Dipol aufgrund der selektiven Fluorierung, der unabhängig von der angelegten Gate-Spannung Ladungsträger an der Grenzfläche Halbleiter/Dielektrikum akkumuliert. Damit ist ein um mehr als 2 V größerer Spannungsbereich des On-Zustandes für die $I(V)$ -Messungen zugänglich. Die Flächendichte der flachen Fallen ist bei $d_{DIP} = 25$ nm mit $2,9 \cdot 10^{12}$ cm^{-2} am größten und vergleichbar mit derjenigen der C-SAMs. Mit steigender DIP Schichtdicke nimmt die effektive Fallendichte geringfügig ab. Laut Fiebig et. al. [125] werden Fallen an der Oberfläche einer organischen Dünnschicht weniger zugänglich für die Ladungsträger im Kanal, was zu einem geringeren Einfluss der Fallendichte auf die Transistor-Kennlinien führt. Dieser Effekt ist auch an den mit der Schichtdicke positiver werdenden Schwellspannungen und den größer werdenden Beweglichkeiten zu beobachten. Beide sind etwa um den Faktor 2 geringer als in den OFETs mit C-SAMs, was auf das höhere elektrische Feld an der Grenzfläche zum Dielektrikum aufgrund der Fluorierung rückgeführt wird [21, 132]. Das um etwa eine Größenordnung geringere Verhältnis I_G/I_D im Vergleich zu den C-SAM Transistoren begründet sich in dem geringeren Leckstrom. Die geringere Beweglichkeit für $d_{DIP} = 75$ nm hängt möglicherweise mit der größeren Distanz zusammen, die die Ladungsträger nach Injektion zwischen Drain/Source und der Akkumulationszone überwinden müssen.

5. Photolumineszenz-Quenching Studien an DIP Feldeffekttransistoren

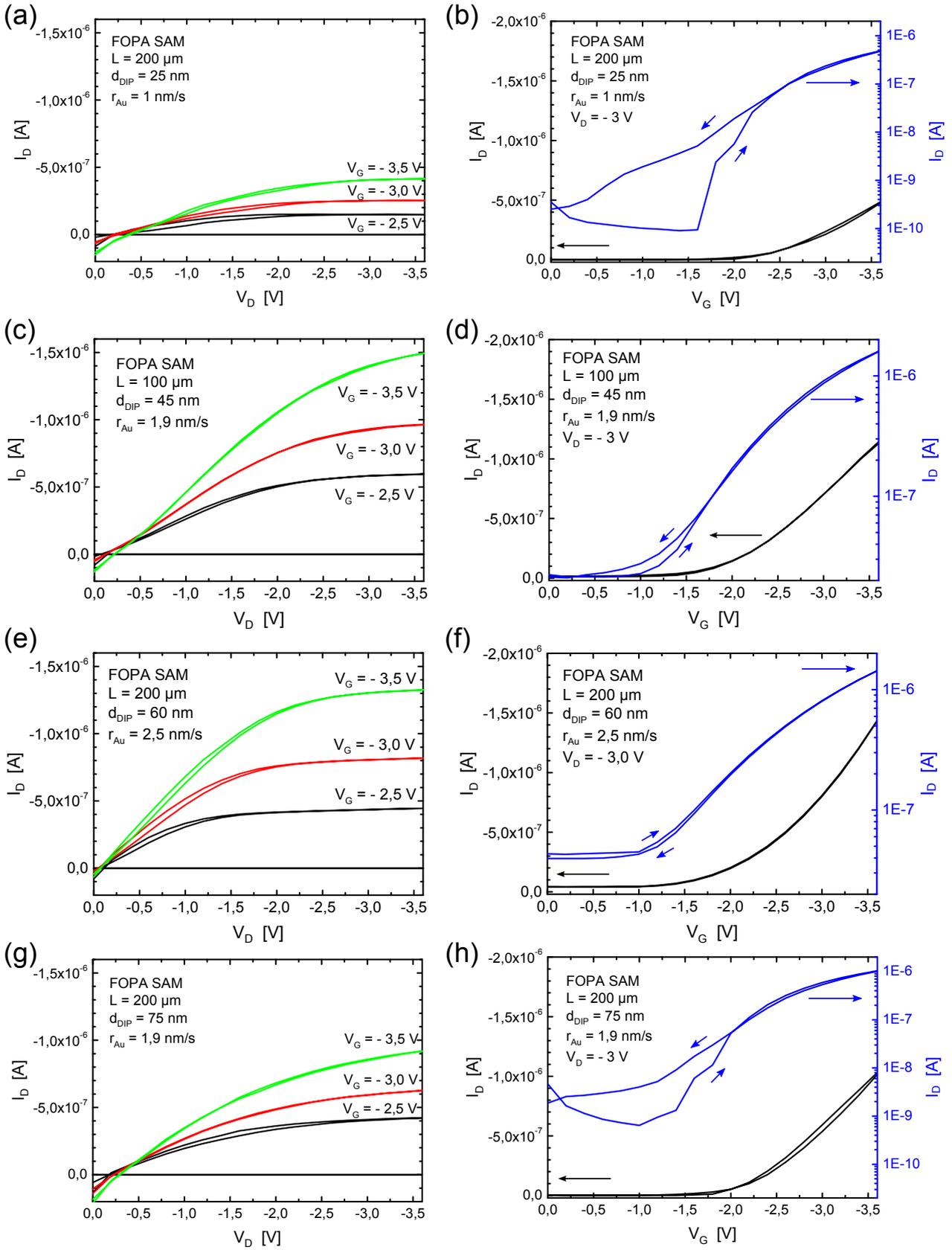


Abbildung 5.5: Ausgangs- und Transferkennlinien für FOPA-funktionalisierte Transistoren mit verschiedenen DIP Schichtdicken d_{DIP} und Gold-Aufdampfraten r_{Au} , gemessen im Dunklen.

d_{DIP} [nm]	25	45	60	75
L [μm]	200	100	200	200
r_{Au} [nm/s]	1,0	1,9	2,5	1,9
V_{to} [V]	-1,1	-1,2	-1,1	-1,1
V_{th} [V]	-1,8	-1,5	-1,6	-1,6
μ_{lin} [cm^2/Vs]	0,02	0,03	0,07	0,05
μ_{sat} [cm^2/Vs]	0,05	0,06	0,08	0,05
n_{trap} [10^{12} cm^{-2}]	2,9	1,2	2,3	2,1
I_G [10^{-8} A]	9,4	8,0	4,3	7,6
I_G/I_D	0,2	0,05	0,04	0,9

Tabelle 5.2: Kenndaten der DIP-Transistoren mit FOPA-Funktionalisierung, mit verschiedenen Schichtdicken d_{DIP} und Aufdampfraten r_{Au} jeweils gemessen im Dunklen.

Ein Vergleich der XRD-Spektren von $d_{DIP} = 45 \text{ nm}$ C18- und FOPA-funktionalisierten Transistoren (Abb. 5.6(a)) bestätigt die gleiche strukturelle Ordnung und das nahezu gleiche kristalline Volumen. Dies gilt auch für die hier nicht gezeigten FOPA-Transistoren mit anderer DIP-Schichtdicke. Aus XRD-Spektren wurde die Kristallhöhe der DIP-Schichten auf FOPA bestimmt. Sie betragen 36/66/72/88 nm für $d_{DIP} = 25/45/60/75 \text{ nm}$. Die Kristallite sind aufgrund des Inselwachstums größer als die nominellen Schichtdicken, welche über einen Schwingquarz bestimmt wurden. Auch hier begrenzen demnach keine Korngrenzen die Diffusion der Exzitonen, es wird eine Diffusionslänge von 60 nm [49] angenommen. Die Verkippung der Kristallite um $0,04^\circ$, repräsentativ gezeigt in Abb. 5.6(b) anhand der FWHM des Rocking-Peaks eines $d_{DIP} = 45 \text{ nm}$ FOPA-Transistors, zeigt keine signifikante Änderung gegenüber den C-SAM-Transistoren. Mit den reduzierten Leckströmen, dem größeren zugänglichen On-Bereich und den großen Kristallhöhen sind die Transistoren hinreichend gut definiert, um den Einfluss der Beleuchtung auf den Ladungstransport und das Leckstromverhalten im folgenden Abschnitt 5.1.2 zu charakterisieren.

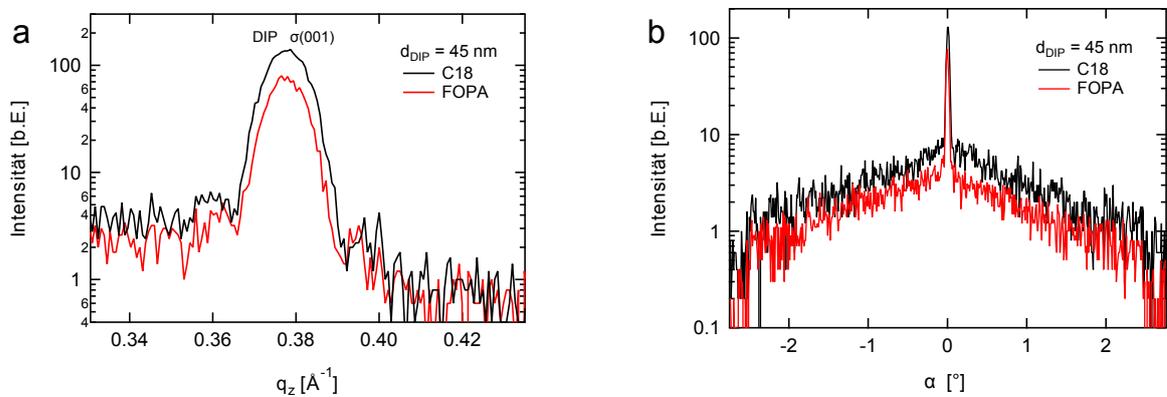


Abbildung 5.6: Vergleich der Bragg-Spektren (a) und der Rocking-Kurven (b) von C18- oder FOPA-funktionalisierten DIP Transistoren mit einer Dicke von 45 nm.

5.1.2 DIP-Transistoren unter Beleuchtung

Das aktive Halbleitermaterial DIP wurde nicht nur aufgrund seiner hohen Exzitonendiffusionslänge [49, 88], sondern auch wegen seiner Resistenz gegenüber Photooxidation [34] ausgewählt, denn die gleichzeitige elektrische und optische Anregung erhöht die Reaktivität organischer Moleküle signifikant. Die Beleuchtung kann die Transistorcharakteristiken modifizieren, beispielsweise durch den Photoeffekt, das exzitonunterstützte Leeren von Fallen und die Dissoziation von Exzitonen. Die Absorption von Licht durch DIP Kationen wird vernachlässigt, da bei einer Löcherdichte von etwa 10^{18} cm^{-3} , die bei diesen Experimenten erreicht wird, nur jedes tausendste Molekül ionisiert ist. Dieser Abschnitt widmet sich den Folgen der Beleuchtung für die Transistorkennlinien. Für die Untersuchungen in diesem Abschnitt wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm in dem optischen Aufbau verwendet, in dem die Transistoren unter Stickstoffatmosphäre zur Vermeidung von Photooxidation charakterisiert wurden. Dieser Aufbau wurde in Abschnitt 3.2 beschrieben. Es werden, wie im vorherigen Abschnitt 5.1.1 diskutiert, für die folgenden Experimente repräsentative Transistoren mit FOPA-funktionalisiertem Gate verwendet.

Ladungen aus dem Gate-Kontakt können über den Photoeffekt in den Transistorkanal injiziert werden. Der Photoeffekt lässt sich über den Gate-Strom unter Beleuchtung quantifizieren und mit dem Drain-Strom vergleichen. Es wurde zunächst intensitätsabhängig das Verhältnis aus Gate-Strom und Drain-Strom im Off-Zustand des Transistors bei $V_D = -3,6 \text{ V}$, $V_G = V_S = 0$ untersucht. Der Off-Strom beträgt im Dunklen $I_D = -6 \cdot 10^{-8} \text{ A}$, der Leckstrom I_G beträgt in dieser Konfiguration 3 % von I_D . Unter Beleuchtung steigt I_D maximal um 58 % auf $-1 \cdot 10^{-7} \text{ A}$ an. In Abb. 5.7 ist das Verhältnis aus I_G/I_D zu sehen. Der Anteil von I_G an I_D steigt auf 27 %.

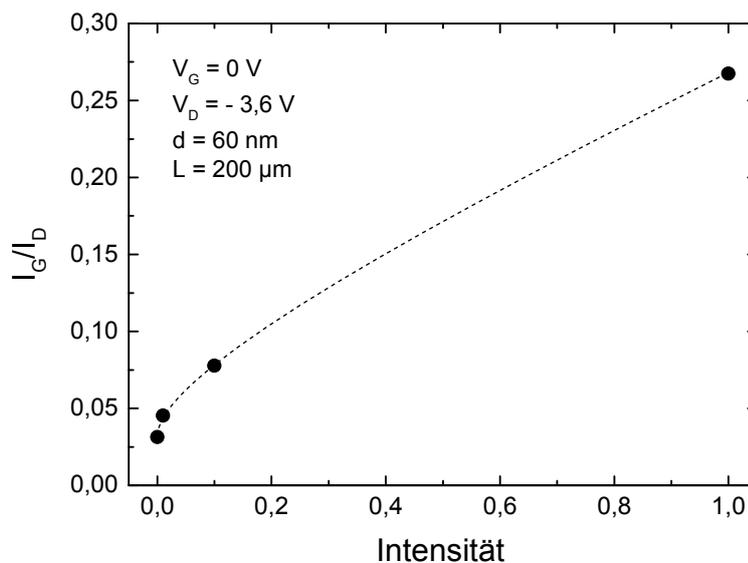


Abbildung 5.7: Anteil des Leckstroms I_G am Off-Strom I_D unter Beleuchtung. Die gestrichelte Linie deutet die Abhängigkeit und den linearen Verlauf bei relativen Beleuchtungsstärken oberhalb von 20 % an.

Der absolute Anstieg des Drain-Stroms unter Beleuchtung beträgt $\Delta I_D = - 3,6 \cdot 10^{-8}$ A, der Anstieg des Gate-Stroms $\Delta I_G = - 2,4 \cdot 10^{-8}$ A ist ca. 10-mal so groß wie der ursprüngliche Dunkelstrom I_G . Demnach haben 2/3 des I_D -Anstiegs ihren Ursprung im I_G -Anstieg bei 100 % Beleuchtung (entspricht 0,6 mW/mm²). Der restliche Anstieg wird dem Leeren von Fallen durch einen Energie- oder Ladungsübertrag von den Exzitonen auf getrappte Ladungsträger bzw. das lokalisierende Molekül zugeschrieben. Der Photoeffekt ist also signifikant, wenn eine relativ hohe Drain-Spannung und keine Gate-Spannung angelegt wird, d. h. wenn der Transistor sich im Off-Zustand befindet. Es werden deshalb möglichst niedrige Drain-Spannungen in den PL-Quenching Experimenten verwendet.

Als Ursache für die Erhöhung des Drain-Stroms kann die Dissoziation von Exzitonen aufgrund des geringen elektrischen Feldes $F_{DG} = 6 \cdot 10^5$ V/cm durch eine Abschätzung ausgeschlossen werden. Aus der Bindungsenergie $E_B = 0,5$ eV [133] lässt sich mit der folgenden Formel das benötigte elektrische Feld F_C bestimmen, um das Coulomb-gebundene Elektron-Loch-Paar zu trennen:

$$F_C = \frac{E_B}{e \cdot r} \quad . \quad (5.4)$$

e ist die Elementarladung, die Ausdehnung des Dipols, welcher mit dem Exziton einhergeht, wird mit $r = 1$ nm angenommen. Nach dieser Abschätzung wird ein elektrisches Feld von $F_C = 5 \cdot 10^6$ V/cm benötigt, welches in den durchgeführten Messungen nicht erreicht wird. Eine Grenzfläche zwischen zwei organischen Halbleitern, welche in Solarzellen zur Trennung von Exzitonen angewendet wird, tritt in diesen Transistoren nicht auf. Demnach findet keine Dissoziation von Exzitonen statt.

Der Einfluss der Beleuchtung im On-Zustand des Transistors wird in Abb. 5.8 ersichtlich. Ausser im Bereich von $V_G = 0$ (Off-Zustand) ist keine Erhöhung des Gate-Stroms unter Beleuchtung erkennbar. Allerdings verschwindet in diesem Fall die Hysterese. Dieser Effekt ist physikalisch dadurch erklärbar, dass die Hysterese durch Fallenzustände in DIP entsteht und die erzeugten Exzitonen Ladungsträger aus den lokalisierten Zuständen freisetzen. Dadurch wird die mittlere Aufenthaltsdauer in den Fallen signifikant reduziert.

Andererseits wurden beide Kurven unterschiedlich schnell gemessen, was laut Sangeeth et. al. [134] ebenfalls zu einer Änderung der Hysterese führen kann. Die beleuchtete Kurve wurde mit einer Integrationszeit von 7 s pro Spannungsschritt gemessen, die Kurve in Dunkelheit mit 0,01 s. Die Effekte lassen sich hier nicht eindeutig voneinander trennen, ein Einfluss beider Mechanismen ist jedoch wahrscheinlich. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Photoeffekt im Off-Zustand des Transistors den Gate-Strom signifikant erhöht, im On-Zustand dagegen nicht. Der Drain-Strom wird im On-Zustand nicht signifikant durch den Photoeffekt beeinflusst, weil er hier bereits zwei Größenordnungen größer ist als im Off-Zustand.

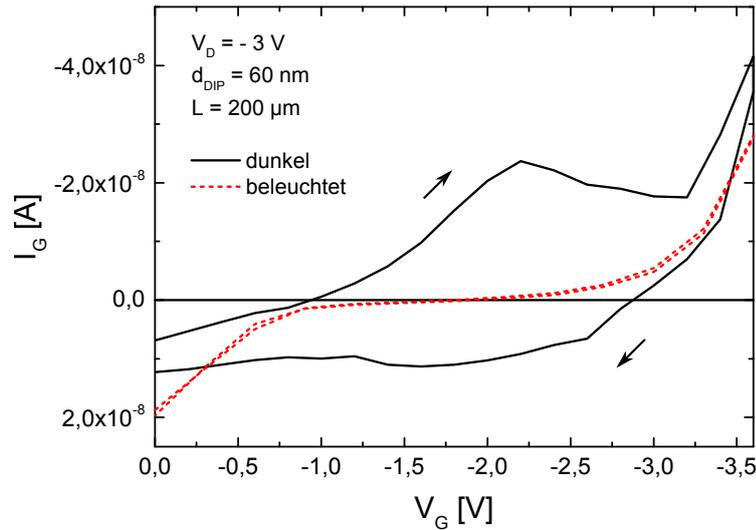


Abbildung 5.8: Leckstrom gemessen im Dunklen und unter monochromatischer Beleuchtung während der Aufnahme einer Transferkennlinie.

Nachfolgend wird der Einfluss der Beleuchtung auf die Transferkennlinien diskutiert. In Abb. 5.9 ist zu sehen, dass sie unter Beleuchtung eine größere Hysterese und einen höheren Drain-Strom als im Dunklen aufweisen und die *Turn-On*-Spannung wie die Schwellspannung zu positiveren Werten verschoben sind. Diese Verschiebung resultiert aus der Freisetzung getrappter Ladungsträger durch die Exzitonen. Dadurch verringert sich die Besetzung der Fallen im zeitlichen Mittel und es stehen Ladungsträger für den Stromfluss zur Verfügung, die ohne Beleuchtung räumlich lokalisiert wären. Auch eine verbesserte Injektion durch den Source-Kontakt wäre prinzipiell möglich. Die Injektion weiterer Ladungsträger im On-Bereich durch das Gate wurde im vorherigen Absatz aber bereits ausgeschlossen.

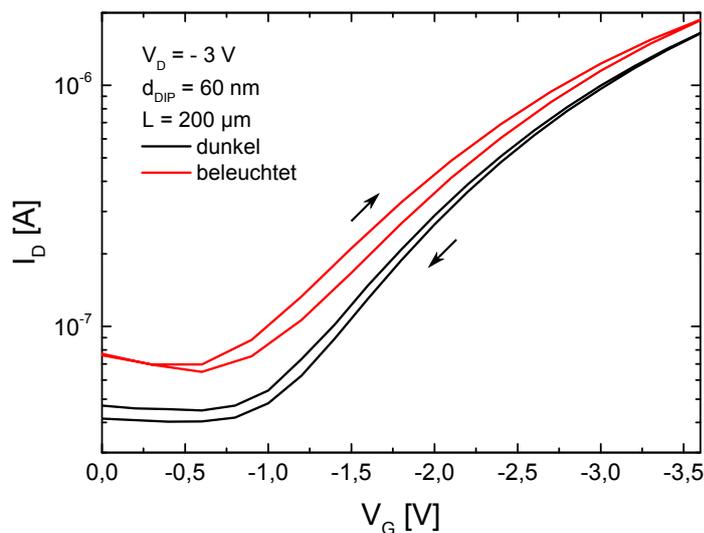


Abbildung 5.9: Transferkennlinie gemessen im Dunklen und unter Beleuchtung.

In Tabelle 5.3 sind die Kenndaten der Transistoren unter Beleuchtung aufgelistet. Die *Turn-On*-Spannung wird um 0,1 V für OFETs mit $d_{DIP} = 25$ nm und um bis zu 0,6 V für OFETs mit $d_{DIP} = 75$ nm erhöht, die Verschiebung nimmt mit größer werdender Schichtdicke demnach zu. Mit der DIP Dicke steigt die Absorption des Laserlichts und damit die Generation von Exzitonen, welche, wie im vorherigen Absatz beschrieben, getrappte Löcher ins Valenzband überführen und damit den Strom erhöhen können. Der Anstieg der Schwellspannung fällt mit minimal 0,2 V für $d_{DIP} = 25$ nm und maximal 0,5 V für $d_{DIP} = 60$ nm ähnlich stark aus. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass eher tiefe Fallen entleert werden, die bereits bei Spannungen $V > V_{to}$ gefüllt vorliegen. Würden nur flache Fallen entleert, sollte sich V_{th} deutlich stärker verschieben als V_{to} . Würden flache und tiefe Fallen gleichermaßen geleert, so würde sich V_{th} immer noch signifikant stärker als V_{to} verschieben, da das Leeren tiefer Fallen beide Spannungen verschiebt, das Leeren flacher Fallen aber ausschließlich V_{th} .

d_{DIP} [nm]	25	45	60	75
L [μm]	200	100	200	200
V_{to} [V]	-1,0	-0,8	-0,7	-0,5
ΔV_{to} [V]	0,1	0,4	0,4	0,6
V_{th} [V]	-1,6	-1,1	-1,1	-1,2
ΔV_{th} [V]	0,2	0,4	0,5	0,4
μ_{lin} [cm^2/Vs]	0,04	0,04	0,07	0,04
$\Delta\mu_{lin}$ [cm^2/Vs]	0,02	0,01	0	-0,01
μ_{sat} [cm^2/Vs]	0,06	0,06	0,08	0,06
$\Delta\mu_{sat}$ [cm^2/Vs]	0,01	0	0	0,1
n_{trap} [10^{12} cm^{-2}]	2,5	1,2	1,7	2,9
Δn_{trap} [10^{12} cm^{-2}]	-0,4	0	-0,6	0,8
I_G [10^{-8} A]	5,9	31,5	2,8	3,1
ΔI_G [10^{-8} A]	-3,5	22,5	-1,5	-3,5

Tabelle 5.3: Kenndaten von DIP-Transistoren mit FOPA-Funktionalisierung mit Schichtdicke $d_{DIP} = 25, 45, 60$ und 75 nm und jeweiligen Aufdampfraten von $r_{Au} = 1,0, 1,9, 2,5, 1,9$ nm/s gemessen unter Beleuchtung ($\lambda = 532$ nm) und die Differenz zu den entsprechenden Größen aus Dunkelmessungen.

Die Beweglichkeiten ändern sich im linearen und im Sättigungsbereich nicht signifikant unter Beleuchtung. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Ladungsträgerdichte bei Beleuchtung nicht merklich erhöht wird (s. weiter oben). Die gemessene Dichte flacher Fallenzustände bleibt unter Beleuchtung konstant. Eine Änderung der physikalischen Fallendichte ist nicht zu erwarten, jedoch werden Ladungsträger in Fallen infolge des Energieübertrags durch Exzitonen zeitlich kürzer räumlich lokalisiert, wodurch eine effektiv reduzierte Fallendichte gemessen wird. Wie weiter oben diskutiert, werden Ladungsträger vermutlich aus tiefen Fallen mit höherer Wahrscheinlichkeit befreit oder es existieren mehr tiefe als flache Fallen. Es ist eine Reduktion des Leckstroms für die Transistoren mit Dicken von $d_{DIP} = 25/60/75$ nm um bis zu 50 % sichtbar. Möglicherweise ist der Prozess des Tunnelns akkumulierter Löcher durch das Gate-Dielektrikum unwahrscheinlicher, wenn die Löcher nur über einen kurzen Zeitraum lokalisiert

sind. Bei $d_{DIP} = 45$ nm wird der Leckstrom unter Beleuchtung auf das 3-fache gesteigert. Da dieser Effekt reversibel ist, existieren in diesem Bauteil wahrscheinlich Schwachstellen in der Gate-Isolierung, welche den Gate-Strom aufgrund des Photoeffekts erhöhen.

Die Versuchsumgebung und Randbedingungen der Modelltransistoren sind damit hinreichend definiert, so dass im nachfolgenden Abschnitt elektrische und Photolumineszenz-Messungen kombiniert werden können, um das Quenching von Exzitonen durch Ladungsträger zu erforschen.

5.2 Exziton-Loch-Wechselwirkung

In diesem Abschnitt wird die Photolumineszenz von Transistoren bei verschiedenen Drain- und Gate-Spannungen, also in verschiedenen Betriebszuständen, analysiert und anhand dieser optischen Größe als Funktion der Spannung die Wechselwirkung zwischen Exzitonen und Löchern beschrieben. Auch sind Rückschlüsse auf die Zustände möglich, in denen sich die Löcher bei unterschiedlichen Gate-Spannungen befinden.

Das PL-Spektrum eines Transistors mit einer 60 nm dicken DIP Schicht, welche mit einem Laser der Wellenlänge 532 nm mit einer nominellen Leistung von 0,2 mW und einem Spot-Durchmesser von ~ 600 μm angeregt wurde, ist in Abb. 5.10 dargestellt. Es wird nun die optische Antwort und das Quenching dieses Transistors diskutiert, auch weil er die geringsten Leckströme aufweist. Der Laserstrahl besitzt in DIP mit $n_{\perp} = 1,7$ eine effektive Wellenlänge von 300 nm. Damit Interferenzeffekte vernachlässigt werden können, muss die Schichtdicke kleiner als ein Viertel dieser Wellenlänge, also 75 nm, sein. Andererseits sollte die DIP-Schicht möglichst groß sein, damit die PL-Antwort größer und das relative Rauschen kleiner ausfällt. Deshalb zeigte der 60 nm Transistor das höchste Quenching und wird im Folgenden diskutiert.

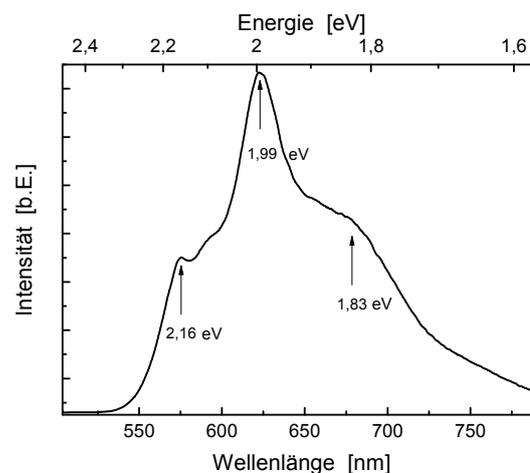


Abbildung 5.10: Geglättetes Photolumineszenz Spektrum (Binomialfilter mit dem binomialen Koeffizienten $k_b = 100$) eines $d_{DIP} = 60$ nm Transistors mit FOPA-Funktionalisierung ohne angelegte Spannungen.

Die drei deutlichsten Peaks liegen bei 1,83 eV, 1,99 eV und 2,16 eV. Sie passen gut mit der Literatur überein (1,81 eV, 1,97 eV und 2,14 eV) [135, 136]. Der Übergang bei 2,16 eV beschreibt den elektronischen 0-0 Übergang (s. Abschnitte 2.2 und 4.1), die anderen beiden Übergänge mit einem Peak-Abstand von 0,17 eV werden der vibronischen Progression zugeordnet. Die weiteren sichtbaren Peaks beschreiben zum Teil Übergänge von getrappten Exzitonen [136].

Durch das Anlegen einer Gate-Spannung und der damit einhergehenden Akkumulation von Löchern an der DIP/SAM Grenzfläche verringert sich die PL unabhängig von der Wellenlänge um einige Prozent, wie in Abb. 5.11(a) dargestellt. Es können also alle strahlenden exzitonischen Zustände in DIP durch die Wechselwirkung mit Löchern strahlungslos rekombinieren. Die Reduktion der PL wird über das relative Quenching Q beschrieben:

$$Q = \frac{PL_{nQ} - PL_Q(V_G)}{PL_{nQ}} \quad (5.5)$$

PL_{nQ} ist die über den gesamten gemessenen Wellenlängenbereich (500 bis 800 nm) integrierte Intensität der Photolumineszenz, bei der kein Quenching durch Löcher stattfindet, also wenn keine Ladungsträger im Kanal akkumuliert sind. $PL_Q(V_G)$ ist die über diesen Wellenlängenbereich integrierte Intensität der Photolumineszenz während eine Spannung V_G angelegt ist. Q beschreibt also die relative PL Abnahme als Funktion der angelegten Gate-Spannung, normiert auf PL_{nQ} . In diesem Abschnitt wird angenommen, dass bei $V_G = 0$ keine Ladungsträger akkumuliert sind und dementsprechend kein Quenching stattfindet; im Abschnitt 5.3 wird diese Annahme überprüft. Eine Reduktion der strahlenden Rekombination von Exzitonen aufgrund der Wechselwirkung mit Löchern führt nach Gleichung 5.5 zu einem ansteigenden Quenching Q . Dies ist in Abb. 5.11(b) über V_G gemeinsam mit der gleichzeitig aufgenommenen Transferkennlinie dargestellt.

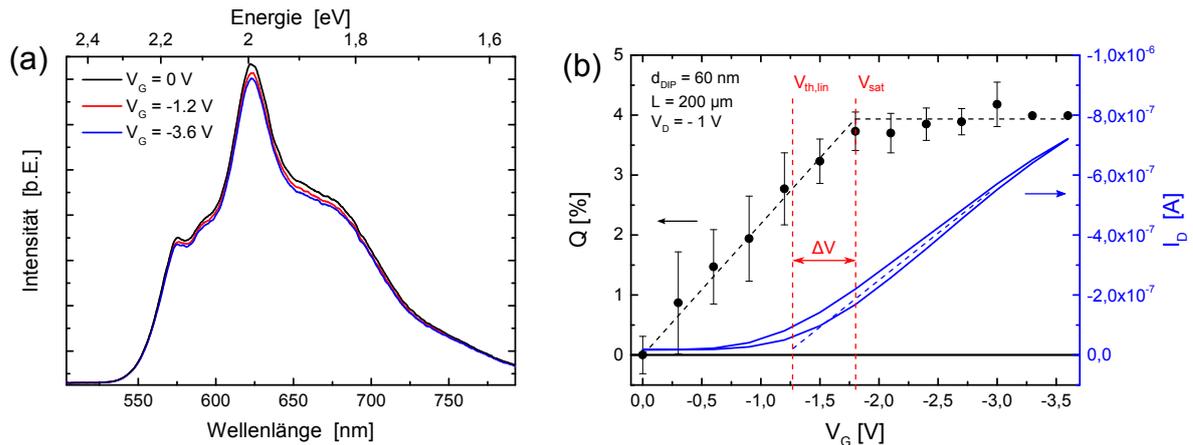


Abbildung 5.11: Geplättete PL-Spektren eines 60 nm dicken DIP-Transistors mit FOPA-Funktionalisierung für $V_G = 0$, $V_G = -1,2$ V und $V_G = -3,6$ V (a), das relative Quenching Q , berechnet nach Gl. 5.5 sowie die Transferkennlinie (b). Die gestrichelten Linien stellen lineare Anpassungen an den Kurvenverlauf dar. Der Fehler ist bei $V_G < -3$ V kleiner als die Symbolgröße.

Das Quenching wird, wie auch der Drain-Strom, für Hin- und Rückrichtung mit einer Integrationszeit von 2s pro Spannungsschritt aufgenommen und weist ebenfalls eine Hysterese auf, die aufgrund der Beladung und Entleerung von Fallen entsteht (s. Abschnitt 5.3). Es wird über Hin- und Rückrichtung gemittelt und die Differenz als Fehler dargestellt. Mit steigender Gate-Spannung ist ein linearer Anstieg des Quenching auf bis zu 4 % bei $V_G = -1,8$ V und eine Sättigung oberhalb dieser Gate-Spannung zu sehen, die im folgenden V_{sat} genannt wird. Die Sättigung liegt bei einer höheren akkumulierten Löcherdichte als die Schwellspannung: $\Delta V = V_{th,lin} - V_{sat} = 0,52$ V. Die Sättigung tritt in dem Spannungsbereich auf, in dem der Drain-Strom linear mit der Gate-Spannung ansteigt, so dass jedes zusätzlich injizierte Loch zum gleichen Stromanstieg führt. Diese Löcher, welche im Mittel nicht mehr (signifikant) durch Fallen lokalisiert werden, tragen nicht mehr zum Quenching bei. Oberhalb V_{sat} ($V_G > V_{sat}$) steigt das Quenching linear mit der akkumulierten Lochdichte, also der negativen Gate-Spannung, an. Oberhalb von V_{th} werden getrappte Löcher akkumuliert, die zwischen V_{th} und V_{sat} aber bereits zum Teil zum Drain-Strom beitragen. Sie werden mit negativ werdender Gate-Spannung in zunehmend flacheren Fallen lokalisiert. Getrappte Löcher erhöhen das Quenching also linear mit der akkumulierten Dichte, während freie Löcher nicht zum Quenching beitragen. Dieses Verhalten wurde auch bei organischen Leuchtdioden beobachtet [30, 137] und steht im Widerspruch zu [29], wo auch ein Quenching an freien Ladungsträgern vorgeschlagen wurde.

Aus dem linearen Anstieg des Quenchings mit der Gate-Spannung lässt sich die Wechselwirkungsrate K von Exzitonen mit getrappten Löchern in DIP bestimmen. Sie wird definiert als

$$K = \frac{\Delta Q}{\Delta n_{acc} \cdot \tau_{Ex}} \quad . \quad (5.6)$$

n_{acc} beschreibt die akkumulierte Löcherdichte bzw. deren Änderung Δn_{acc} mit der angelegten Gate-Spannung und τ_{Ex} die Lebensdauer des Exzitons. Letztere wurde in einer Zusammenarbeit mit E. Rohwer und H. Schwoerer am Laser Research Institute in Stellenbosch, Südafrika in DIP Dünnschichten zu 1,2 ns bei Raumtemperatur bestimmt [120] und befindet sich im Bereich zwischen 170 ps und 6,5 ns, der in der Literatur bestimmt worden ist [138]. Es ist zu beachten, dass die meisten Exzitonen sich nur einen Bruchteil ihrer Lebensdauer in der Nähe der Akkumulationszone befinden. Dementsprechend wird die Wechselwirkungsrate mit τ_{Ex} überschätzt und die Wechselwirkungsrate unterschätzt. Die akkumulierte zweidimensionale Löcherdichte kann über die Kapazität des Gate-Dielektrikums mit der Gate-Spannung verknüpft werden (s. Gleichung 3.1). Mit der vereinfachenden Annahme, dass die Ladungsträger homogen über den Kanal verteilt sind, folgt die dreidimensionale Löcherdichte im Kanal zu:

$$\Delta n_{acc} = \frac{c_i \cdot \Delta V_G}{e \cdot d_{ch}} \quad . \quad (5.7)$$

$c_i = 0,44$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ist die Flächenkapazität, e die Elementarladung und $d_{ch} = 1,6$ nm die Dicke des leitfähigen Kanals, welcher mit einer Monolage DIP angenommen wird. Werden die Gleichungen

5.6 und 5.7 zusammengefügt, folgt der Zusammenhang zwischen der Wechselwirkungsrate K und dem Anstieg des Quenchings mit der Gate-Spannung $\Delta Q/\Delta V_G$ zu

$$K = \frac{e \cdot d_{ch}}{c_i \cdot \tau_{Ex}} \cdot \left| \frac{\Delta Q}{\Delta V_G} \right| \quad . \quad (5.8)$$

Aus dem linearen Anstieg des Quenchings $\Delta Q/\Delta V_G = -0,02 \text{ V}^{-1}$ ergibt sich die Wechselwirkungsrate $K = 1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$. In Naphthalin-Einkristallen wurde eine Wechselwirkungsrate zwischen Singulett Exzitonen und getrappten Ladungsträgern von $8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ gemessen [58]. Die Differenz von etwas mehr als zwei Größenordnungen zwischen dem Quenching am Einkristall und am Transistor ist vermutlich in der Verteilung der Ladungsträger zu finden, denn die homogene und genau einstellbare Ladungsträgerverteilung am Gate-Dielektrikum in Transistoren ist bei einem Stromfluss durch einen Einkristall oder durch eine optische Generation von Ladungsträgern nicht gegeben. Desweiteren bietet das Quenching in Transistoren eine universellere Anwendbarkeit, da nicht aus allen organischen Materialien Einkristalle gezüchtet werden können.

Um die Annahme zu unterstützen, dass getrappte Löcher zum Quenching beitragen und freie Löcher dagegen nicht, werden die Sättigungsspannung V_{sat} und die Schwellspannung $V_{th,sat}$ (s. Abb. 3.3(b)) bei verschiedenen Drain-Spannungen V_D in Abb. 5.12 miteinander verglichen. V_{sat} ist gegenüber $V_{th,sat}$ um etwa 0,8 V zu negativeren Werten verschoben, wobei beide Größen die selbe Steigung von 0,2 aufweisen. Oberhalb von $V_{th,sat}$ ($V_G > V_{th,sat}$) sind die Löcher lokalisiert und tragen nicht zum Drain-Strom bei. Unterhalb von V_{sat} sind die Löcher frei, tragen zum Drain-Strom bei und erhöhen das Quenching nicht. Bei Gate-Spannungen zwischen V_{sat} und $V_{th,sat}$ tragen Ladungsträger sowohl zum Drain-Strom als auch zum Quenching bei. Dieser Bereich wird intermediär genannt. Mit ansteigender Löcherdichte werden die Löcher in zunehmend flacheren Fallen lokalisiert, da Löcher in tiefen Fallen länger lokalisiert sind als in flachen. Deshalb werden im zeitlichen Mittel bevorzugt tiefere Fallen gefüllt. Im intermediären Bereich sind die Löcher hinreichend kurz lokalisiert, um zum Drain-Strom beizutragen und hinreichend lang lokalisiert, um ebenfalls zum Quenching beizutragen.

Dieselbe Steigung deutet darauf hin, dass die beiden Parameter V_{sat} und $V_{th,sat}$ auf dieselbe Weise mit V_D zusammenhängen. Wird V_D negativer, so wird durch den *pinch off*-Effekt (s. Theorie Kapitel 3.1) das Gate-Potential nahe des Drain-Kontaktes durch die angelegte Drain-Spannung kompensiert, so dass eine erhöhte Gate-Spannung angelegt werden muss, um die ursprüngliche Ladungsträgerdichte zu akkumulieren. Die akkumulierte Ladungsträgerdichte wird also um einen Wert verschoben, der linear von der Drain-Spannung V_D abhängt. Da sowohl $V_{th,sat}$ als auch V_{sat} linear mit dieser akkumulierten Ladungsträgerdichte korrelieren, verschieben sich die beiden Spannungen gleichermaßen. Dieser Zusammenhang weist deshalb unabhängig von den absoluten Werten darauf hin, dass getrappte Ladungsträger zum Quenching beitragen während dies für freie Ladungsträger nicht gilt. Die Ergebnisse dieses Abschnitts wurden in [120] veröffentlicht.

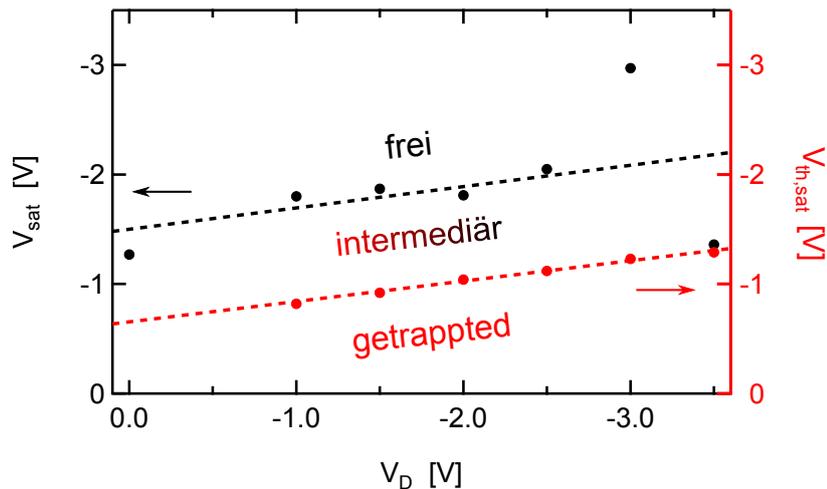


Abbildung 5.12: Schwellenspannung $V_{th,sat}$ und Sättigungsspannung V_{sat} über der Drainspannung V_D aufgetragen. Die gestrichelten Linien sind Fits, wobei beide etwa eine Steigung von 0,2 aufweisen. Es sind die Bereiche eingetragen, in denen injizierte Ladungsträger entweder einen getrappten, freien oder einen intermediären Zustand einnehmen.

5.3 Räumlich aufgelöstes Quenching

Im vorherigen Abschnitt 5.2 wurden die Transistoren mit einem Laserspot beleuchtet, der mit $600 \mu\text{m}$ Durchmesser größer als die Distanz zwischen Drain und Source war. Es soll deshalb nachfolgend das PL-Quenching in verschiedenen Bereichen des Transistors, z. B. unter den Kontakten oder im Kanal, untersucht und voneinander separiert werden. Dementsprechend wurden die folgenden Messungen in einem μPL -Setup mit einem fokussierten Laserspot durchgeführt, dessen Durchmesser bis zu $1 \mu\text{m}^2$ klein war. Dieser Aufbau wurde in Abschnitt 3.2 beschrieben.

Zur weiteren Verringerung der Leckströme und der damit einhergehenden Optimierung des PL-Signals wurden AlOx./FOPA Gate-Strukturen beim Max-Planck-Institut Stuttgart in der Gruppe für organische Elektronik gemeinsam mit Reinhold Rödel in einem Reinraum hergestellt. Die anschließende Bedampfung mit DIP und Au wurde analog zu den vorherigen Proben in Würzburg vorgenommen. Die Kapazität dieser Gate-Strukturen ist bei vorherigen Messungen zu $0,6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ bei Leckströmen kleiner als 1 nA bestimmt worden [108]. Der hier untersuchte Transistor wurde innerhalb einer Serie als der Transistor mit dem geringsten Leckstrom identifiziert. Bei ihm wurden bei Gate-Spannungen $< 0 \text{ V}$ Leckströme von maximal 3 nA unter Umgebungsbedingungen (Raumluft, Licht) sowie unter Vakuum im Dunklen bei $V_D = -2 \text{ V}$ gemessen. Damit liegen sie etwa eine Größenordnung unter den Leckströmen der vorher erstellten Gate-Strukturen in Abschnitt 5.2. Unter Beleuchtung mit dem Laser wurden Leckströme von bis zu 8 nA bei $V_D = -2 \text{ V}$ gemessen. Um jedoch die im vorherigen Abschnitt 5.2 gemachte Annahme zu testen, d. h. ob bei $V_G = 0$ keine Löcher akkumuliert vorliegen, wurden Quenching und Transferkennlinien auch im positiven Gate-Spannungsbereich, d. h. unter Sperrbedingungen, ge-

messen. Bei angelegter Drain-Spannung wird die Transferkennlinie in diesem Fall ($V_G > 0$) nicht, wie beim Schalten vom Off- in den On-Zustand, durch die angelegte Gate-Spannung am Drain kompensiert, sondern erhöht, so dass sich insgesamt die Spannungsdifferenz zwischen Gate und Drain vergrößert. Infolgedessen wurden bei den Quenching-Messungen im Vakuum Leckströme von maximal 100 nA am positiven Ende des Gate-Spannungsbereichs gemessen, welche knapp eine Größenordnung über den Leckströmen der Transistoren liegen, die in den Abschnitten 5.1.2 und 5.2 unter Stickstoffatmosphäre untersucht wurden. Die verbesserte elektrische Isolierung dieser Transistoren ermöglicht Quenching-Messungen bis $V_G = 2,4$ V.

In Abb. 5.13 sind die Transferkennlinien eines FOPA-funktionalisierten DIP-Transistors dargestellt. Der Drain-Strom entspricht für $V_G > 0$ V dem Leckstrom. Es ist zu erkennen, dass er unmittelbar nach dem Abpumpen auf 10^{-5} mbar selbst bei $V_G = +2,4$ V im nA-Bereich liegt. Nach 13 Stunden im Vakuum ist er um eine Größenordnung angestiegen, während der Drain-Strom im On-Bereich gleich bleibt. Die Erhöhung des Leckstroms hängt möglicherweise mit der Extraktion von H_2O zusammen, welches die isolierenden Eigenschaften des SAMs unterstützt. Es wird davon ausgegangen, dass die H_2O -Moleküle sich ihrem Dipol entsprechend an dem Dipol der FOPA-Moleküle ausrichten und am SAM anlagern und die verbesserte Isolierung durch eine Vergrößerung der Dicke des Gate-Dielektrikums und eine Erhöhung des elektrischen Feldes des SAMs erreicht werden kann. Unter Beleuchtung ist der Drain-Strom im On-Zustand leicht, im Off-Zustand etwas stärker erhöht.

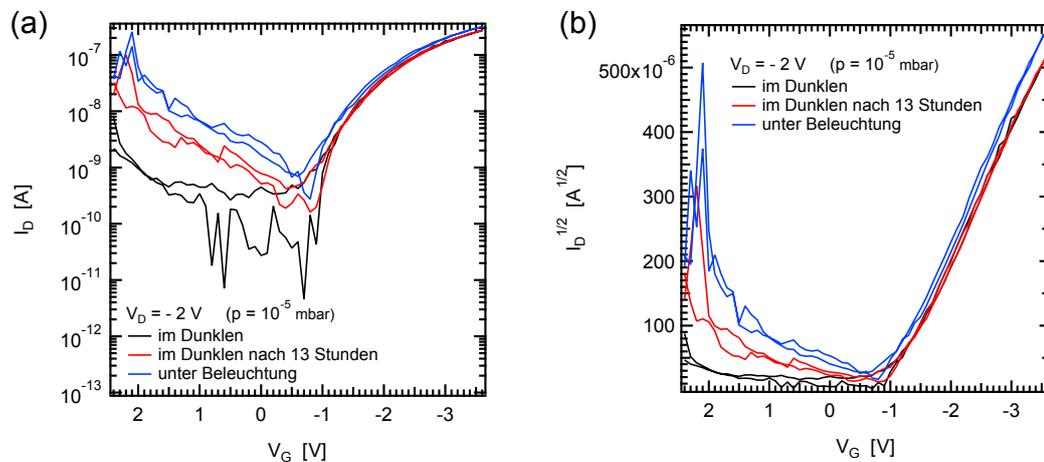


Abbildung 5.13: Transferkennlinien im Sättigungsbereich in logarithmischer (a) und Quadratwurzel (b) Auftragung des Drain-Stroms über der Gate-Spannung für einen FOPA-Transistor mit $d_{DIP} = 60$ nm. Alle Messungen wurden im Vakuum bei $p = 10^{-5}$ mbar vorgenommen.

In Tabelle 5.4 sind die Kenndaten des Transistors angegeben. Nach der Herstellung wurde er an Luft, im Dunklen, mit Nadeln kontaktiert gemessen. Die darauf folgenden Messungen wurden eine Woche später im Kryostaten durchgeführt und der Transistor dazu mit InGa kontaktiert. Der Transistormessaufbau ist somit vergleichbar mit demjenigen aus Abschnitt 5.1.2. Während μ_{lin} , μ_{sat} und n_{trap} für die verschiedenen Zeitpunkte und Bedingungen miteinander übereinstimmen,

sind nach der Woche V_{to} und V_{th} um 0,4 V bzw. 0,5 V zu positiveren Werten verschoben. Diese Verschiebung wurde unter kontrollierter Zugabe von Luft und Feuchtigkeit auch an Pentazen Transistoren gemessen [139]. Es wird deshalb vermutet, dass es sich hier um den selben Effekt handelt, der auch bei DIP Transistoren beim Abpumpen beobachtet wird.

Mess- folge	Kennwert	V_{to}	V_{th}	μ_{lin}	μ_{sat}	n_{trap}
	Einheit	[V]	[V]	[cm ² /Vs]	[cm ² /Vs]	[10 ¹² cm ⁻²]
1	An Luft (Dunkel)	-1,1	-1,70	0,032	0,065	2,2
2	An Luft (Umgebungslicht)	-0,7	-1,18	0,039	0,048	1,8
3	Im Vakuum unmittelbar (Dunkel)	-0,7	-1,14	0,037	0,040	1,6
4	Im Vakuum nach 13 h (Dunkel)	-0,8	-1,13	0,035	0,040	1,2
5	Im Vakuum (Laser-Beleuchtung)	-0,7	-1,07	0,036	0,044	1,4

Tabelle 5.4: Kennwerte des DIP-Transistors mit FOPA-Funktionalisierung und einer DIP-Schichtdicke von $d_{DIP} = 60$ nm, bei dem die Gate-Struktur im Reinraum erstellt wurde. „An Luft (Dunkel)“ wurde der Transistor mit Nadeln kontaktiert, die anderen Messungen erfolgten eine Woche später; hierzu wurde der Transistor mit InGa kontaktiert.

Um sicher zu stellen, dass die Exzitonendiffusion in dem Transistor nicht von Korngrenzen behindert wird, wurde die DIP-Kristallinität bestimmt. In Abb. 5.14 sind das Bragg-Spektrum und die Rocking-Messung dargestellt. Der Bragg-Peak zeigt die selbe kristalline Ordnung wie die Proben zuvor (s. Abb. 5.6), jedoch ist die Intensität um einen Faktor 2 reduziert. Aus dem Bragg-Peak wurde die Kristallhöhe nach Scherrer (s. Abschnitt 3.3) zu 44 nm bestimmt. Demnach ist die DIP-Schicht in z-Richtung nicht mehr einkristallin, so dass nach Lambert-Beer etwa 1/4 der erzeugten Exzitonen nicht mehr durch akkumulierte Löcher gequenchet werden können. Denn es wird angenommen, dass bei RT die thermische Energie nicht ausreicht, um Exzitonen über Domänengrenzen zu transferieren. Dementsprechend wird das berechnete relative Quenching als eher konservativ abgeschätzt betrachtet. Die Rocking-Kurve weist eine Halbwertsbreite von 0,02 ° auf, die um einen Faktor 2 geringer als die der zuvor untersuchten Transistoren ist (s. Abb. 5.6(b)). Das FOPA Gate-Dielektrikum verringert demnach das kristalline Volumen und die Größe der Kristallite in z-Richtung, richtet die Kristallite zueinander jedoch besser aus.

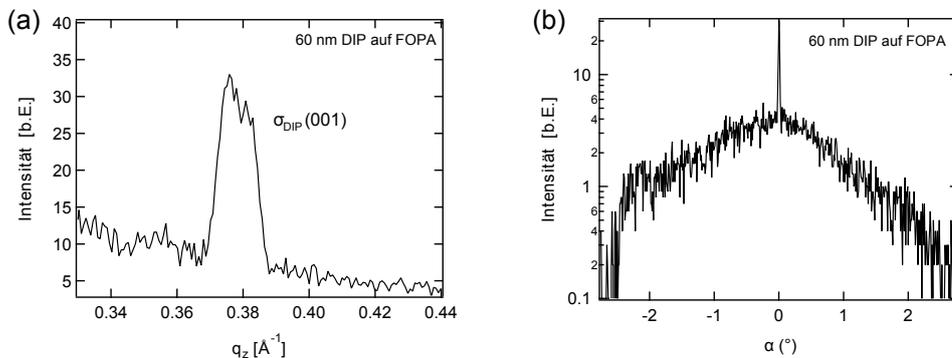


Abbildung 5.14: Bragg-Spektrum (a) und Rocking-Messung (b) des FOPA-funktionalisierten Transistors mit $d_{DIP} = 60$ nm, dessen Gate-Struktur im Reinraum hergestellt wurde.

Mit der abgeschlossenen Vorcharakterisierung können nun die räumlichen Bereiche selektiert werden, welche im Rahmen des PL-Quenchings untersucht werden sollen. Dazu wurden mit einer APD (Avalanche Photodiode) PL-Karten über eine Fläche von $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ aufgenommen (s. Abb. 5.15). Der Transistor wurde gegenüber den Scan-Richtungen um 30° verdreht, damit eventuell auftretende Intensitätsschwankungen während einer Aufnahme von den räumlichen Effekten entlang des Kanals zwischen Drain und Source getrennt werden können. Letztere sind in der Abbildung eingezeichnet, wobei Source und Drain an der verringerten PL zu erkennen sind, die sich aufgrund der partiellen Reflektion und Absorption des Laserstrahl und der Photolumineszenz an den Top-Kontakten ergibt. Der Übergang zwischen den Kontakten und dem Kanal erfolgt auf einer Länge von etwa $50 \mu\text{m}$, die auf die laterale Diffusion des Goldes zurückgeführt wird. Die verwendete Schattenmaske sollte Kontaktbreiten von etwa $100 \mu\text{m}$ ergeben, stattdessen erfolgt eine Abschwächung der PL über etwa $200 \mu\text{m}$.

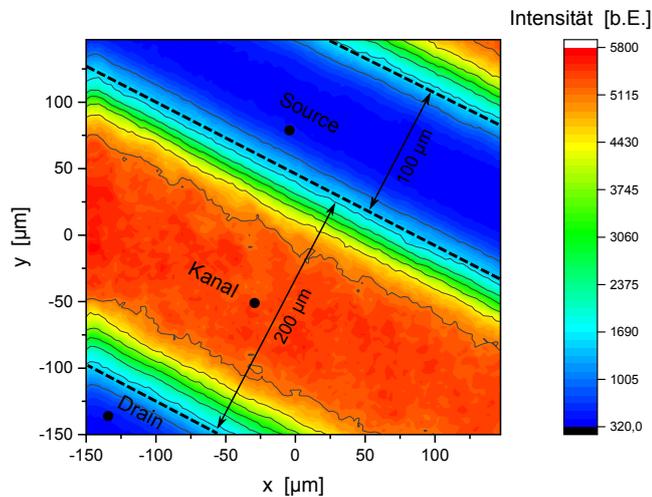


Abbildung 5.15: PL-Intensitätskarte ohne angelegte Gate- oder Drain-Spannung. Es sind Source, Drain und der Kanal gekennzeichnet, sowie die Positionen (schwarze, gefüllte Kreise), an denen das entsprechende Quenching gemessen wurde. Die PL-Intensität bei Source und Drain ist aufgrund der reflektierenden und absorbierenden Top-Kontakte geringer.

Die Spektren, welche an Positionen stellvertretend für Source, Drain und Kanal (Abb. 5.15) gemessen wurden, sind in Abb. 5.16 für verschiedene Gate-Spannungen dargestellt. Es wird deutlich, dass unter Source (a) und Drain (b) ein stärkeres Quenching stattfindet, als im Kanal (c). Während das Quenching im Kanal wellenlängenunabhängig erscheint, ist es unter Source und Drain oberhalb von 630 nm erhöht. Es wurde gezeigt [40], dass oberhalb von 633 nm ($2,09 \text{ eV}$) zusätzliche PL-Peaks im DIP-Spektrum sichtbar werden, die auf lokalisierte Exzitonenzustände zurückgeführt werden konnten. Es wird vermutet, dass diese Lokalisierung aufgrund von „self trapping“ geschieht [140]. Bei diesem Prozess verzerrt das Exziton das ihn umgebende Kristallgitter, welches wiederum die Energie des Exzitons reduziert und in Folge lokalisiert. Die Lokalisierung der erzeugten Exzitonen ist im Kristall aufgrund der sterischen Hinderung einer Kristalldeformation und der damit einhergehenden energetischen Absenkung der exzitonischen

Zustände unwahrscheinlich bzw. verläuft auf zu langen Zeitskalen und geschieht deshalb eher an den Korngrenzen [141]. Anhand der Lokalisierung lässt sich im Folgenden erklären, wieso im Kanal ein geringeres relatives Quenching als unter den Kontakten sichtbar ist. Im Kanal ist kein erhöhtes Quenching oberhalb von 633 nm mehr sichtbar (Abb. 5.16(c)), dementsprechend wird davon ausgegangen, dass lokalisierte Exzitonen im Kanal keinen signifikanten Beitrag zum Quenching leisten. Die Exzitonen müssen zum Gate-Dielektrikum diffundieren, um dort von Löchern gequencht zu werden, die räumlich auf den ca. 1 ML ($\sim 1,6$ nm) dicken Transportkanal beschränkt sind. Ein lokalisiertes Exziton kann innerhalb seiner Lebensdauer aber die Akkumulationsschicht nicht erreichen. Unter den Kontakten sind die Löcher nicht auf den Kanal beschränkt, sondern durchqueren auf ihrem Weg dorthin die gesamte DIP-Schicht. Deshalb können Löcher auf bereits an Korngrenzen lokalisierte Exzitonen treffen, sie quenchen und somit oberhalb von 633 nm zu einem Anstieg des Quenchings führen (Abb. 5.16(a,b)). Es gibt also zwei exzitonische Spezies in diesen DIP Dünnschichten, wobei die lokalisierte Spezies aufgrund der Löherverteilung nur unter den Kontakten gequencht werden kann. Im Folgenden wird die Intensität zwischen 630 und 730 nm für die quantitative Auswertung des Quenchings integriert, um den Unterschied zwischen den verschiedenen Quenching-Beiträgen zu analysieren.

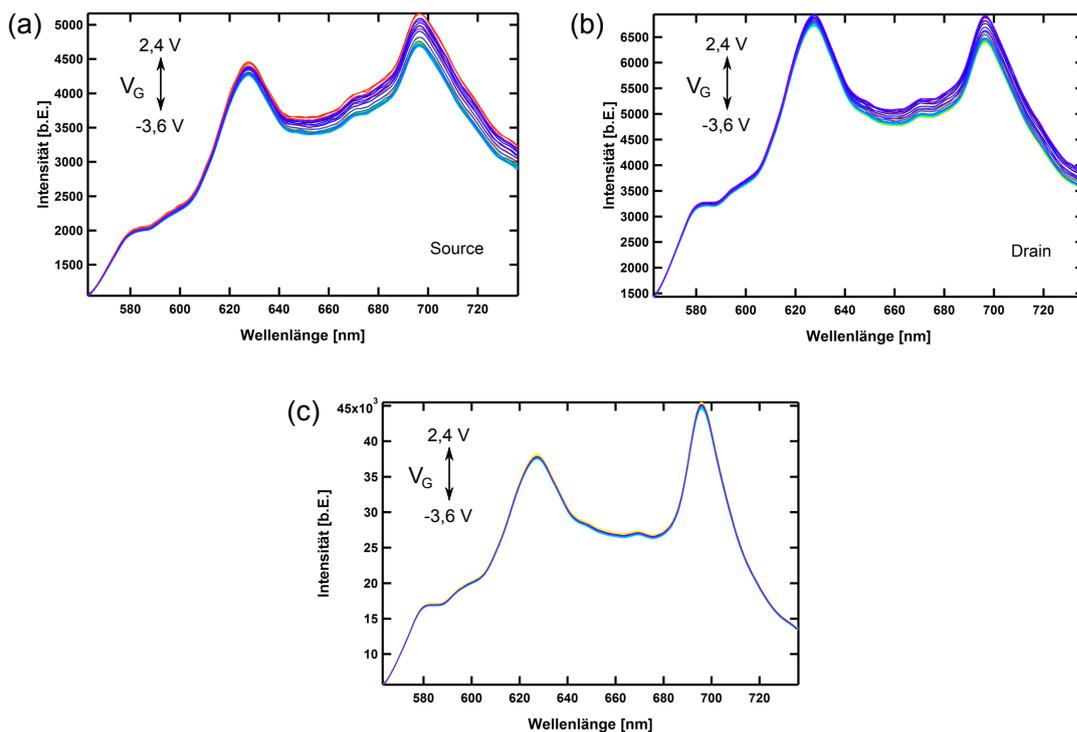


Abbildung 5.16: Geglättete PL-Spektren, aufgenommen bei Source (a), Drain (b) und im Kanal (c).

Zunächst wurde das Quenching für verschiedene Gate- und Drain-Spannungen mit einer Integrationszeit von 2 s gemessen, hier an den drei in Abb. 5.15 eingezeichneten Positionen, an denen stellvertretend für Source, Drain und Kanal gemessen wird. Wie weiter oben und in Abschnitt

5.2 angesprochen, ist zunächst offen, ob bei $V_G = 0$ bereits Ladungsträger im Kanal vorliegen. Deshalb wurde das Quenching auch bei positiven Gate-Spannungen gemessen. In Abb. 5.17(a) und (b) sind die Verläufe des Quenchings bei abnehmender (Hinrichtung) bzw. zunehmender (Rückrichtung) Gate-Spannung für $V_D = 0$ und $V_D = -1,5$ V eingetragen, wobei die Messreihen bei $V_G = 2,4$ V beginnen. Ein Anstieg des Quenching tritt bereits bei $V_G = +2,1$ V auf. Es sind also schon bei positiven Gate-Spannungen und $V_D = 0$ Ladungsträger unter Source und Drain und bei $V_D = -1,5$ V unter Source im Bauteil präsent. Das Quenching steigt auf bis zu 8 % unter Source, 6 % unter Drain und auf weniger als 2 % im Kanal an. Das Quenching ist im Kanal geringer, da hier lediglich strukturelle Fallen aufgrund des DIP Wachstums und chemischer Unreinheiten vorliegen. Unter Source und Drain penetriert das Gold der Kontakte tiefer in die DIP Schicht und erzeugt weitere Fallenzustände, die ein höheres maximales Quenching bedingen, da nur lokalisierte Löcher zum Quenching beitragen (s. Abschnitt 5.2). Ausserdem durchläuft der Strom unter den Kontakten die DIP-Schichtdicke und ist nicht auf den Kanal beschränkt. Deshalb wird nicht nur in einem größeren Volumen gequenchet, sondern es werden ausserdem lokalisierte Exzitonen (s. vorheriger Absatz) gequenchet. Der Unterschied zwischen Source und Drain wird auf die inhomogene Verteilung der Strompfade zurückgeführt.

In Abb. 5.17(a) und (b) sind große Quenching-Werte am Ende einiger Spannungsdurchläufe zu erkennen, welche darauf zurückzuführen sind, dass die elektrischen Messungen gegenüber den optischen etwas früher verliefen (ca. 2 s entsprechend einem Spannungsschritt von 0,3 V). Das Quenching des letzten Spannungswertes wird also erst nach dem Ende der elektrischen Messung gemessen, so dass der reale Spannungswert Richtung $V_G = 0$ verschoben ist.

Die ausgeprägte Hysterese des spannungsabhängigen Quenching-Verhaltens wird auf das Füllen bzw. Entleeren von Fallen zurückgeführt. Denn es wurde ebenfalls eine Hysterese in der korrespondierenden Strom-Spannungsmessung beobachtet (s. Abb. 5.18). Hier ist zu sehen, dass für $V_G < 0$ der Drain-Strom in der Hinrichtung größere Werte aufweist als in der Rückrichtung. Diese Hysterese kann mit dem Füllen bzw. Leeren von Fallen erklärt werden [142] und wird deutlich geringer, wenn die Gate-Spannungsschritte und damit die Messgeschwindigkeit in V/s geringer ist (s. Abb. 5.18). Ein ähnliches Verhalten ist auch bei den Quenching-Messungen erkennbar. In Abb. 5.17(c) und (d) sind wieder die Hin- und Rückrichtungen des Quenchings unter dem Drain-Kontakt aus (a) und (b) für $V_D = 0$ und $V_D = -1,5$ V dargestellt. Zusätzlich sind Messungen in Hin- und Rückrichtung mit einer um den Faktor 3 geringeren Schrittweite im Bereich des ansteigenden Quenchings abgebildet. Es wird eine geringere Hysterese deutlich, wobei die Distanz zwischen Messpunkten gleichen Quenchings etwa um den Faktor 3 verringert wird. Aufgrund der Proportionalität zwischen Schrittweite und Breite der Hysterese und der damit einhergehenden Übereinstimmung mit dem Verhalten der Strom-Spannungsmessungen wird die Hysterese im Quenching ebenfalls auf das Füllen bzw. Leeren von Fallen zurückgeführt. Da die Hinrichtungen der Messungen für verschiedene Schrittweiten gut übereinander liegen und sich die Rückrichtung mit kleiner werdenden Spannungsschritten an die Hinrichtung annähert, werden die Hinrichtungen für die weitere Auswertung herangezogen.

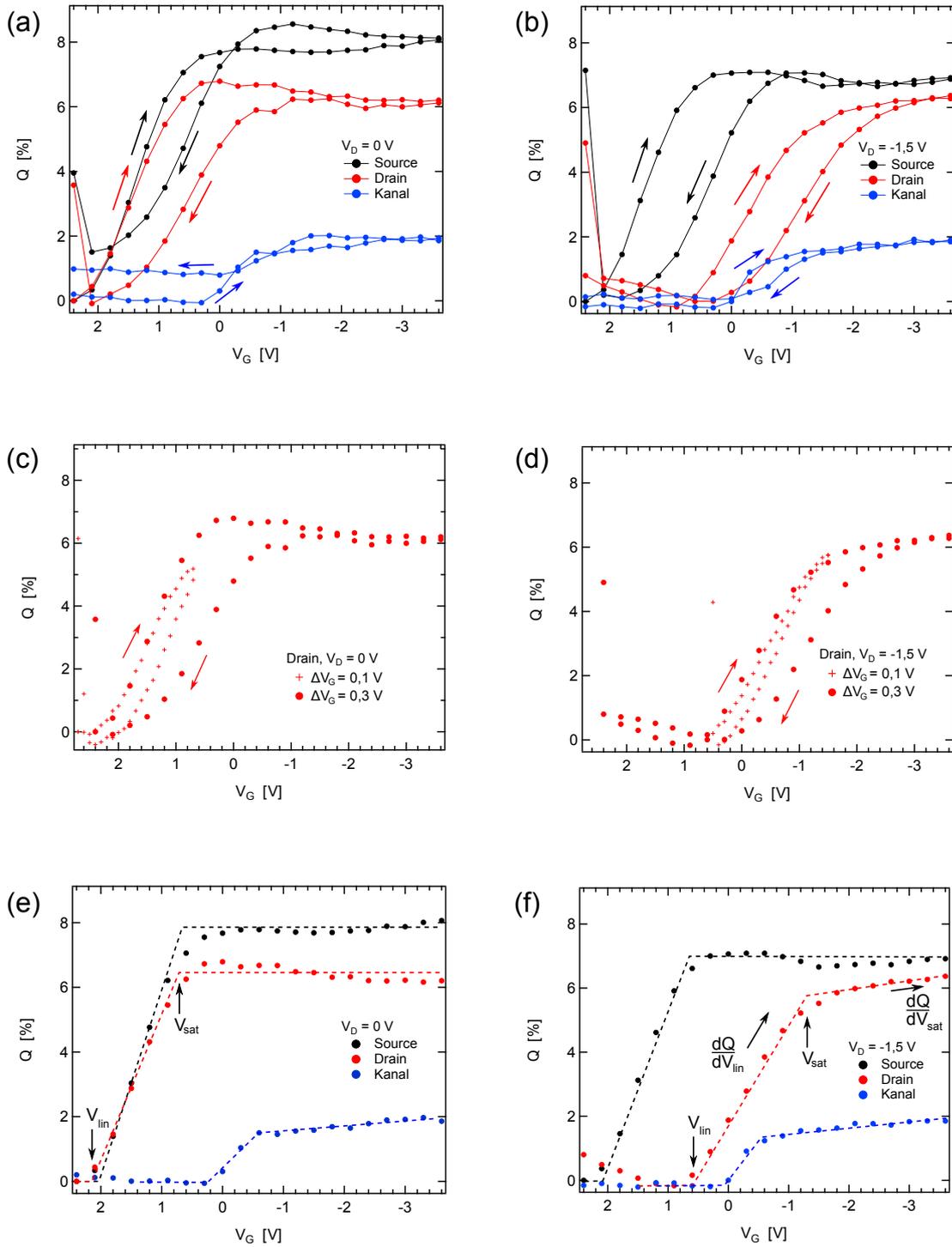


Abbildung 5.17: Relatives Quenching unter Source, Drain und im Kanal für $V_D = 0$ (a) und $V_D = -1,5$ V (b) in Hin- und Rückrichtung des Gate-Sweeps. In (c) und (d) wurden die Hinrichtungen aus (a) und (b) für Drain gemeinsam mit Hin- und Rückrichtung von Messdurchläufen bei gleichen Bedingungen mit kleineren Spannungsschritten eingezeichnet. In (e) und (f) wurden nur die Hinrichtungen aus (a) und (b) gezeigt. Die gestrichelten Linien sind lineare Fits.

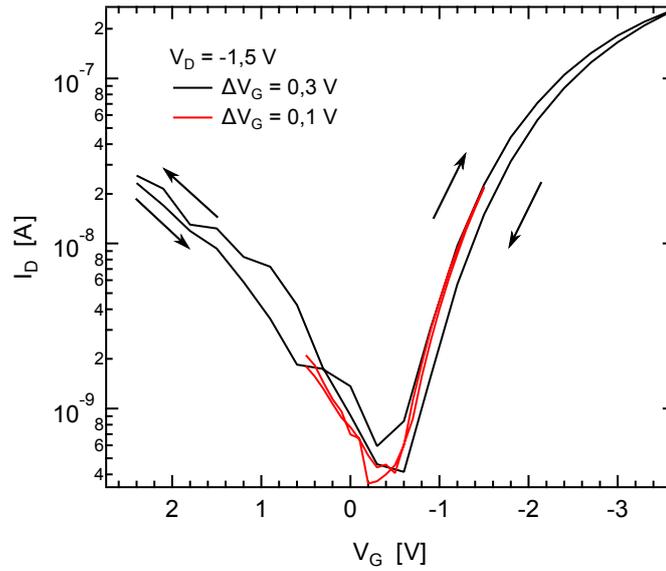


Abbildung 5.18: Transferkennlinien unter Beleuchtung bei verschiedenen Gate-Spannungsschritten ΔV_G .

Die Hinrichtungen aus Abb. 5.17(a) und (b) werden in Abb. 5.17(e) und (f) gemeinsam mit den Fits, aus denen die Parameter V_{lin} , V_{sat} , Q_{sat} und dQ/dV_{lin} und dQ/dV_{sat} extrahiert wurden, dargestellt. V_{lin} ist ein Indikator dafür, dass am beleuchteten Ort ab dieser Spannung Ladungsträger akkumuliert werden, die zum Exziton-Quenching beitragen. Die Änderung des Quenchings mit der Gate-Spannung wird durch dQ/dV_{lin} beschrieben. Dieser Anstieg endet mit dem Sättigungs-Quenching Q_{sat} bei der Gate-Spannung V_{sat} . Unterhalb dieser Spannung tragen akkulierte Ladungsträger nicht mehr zum Quenching bei. Ausnahmen bilden wenige Messungen, bei denen das Quenching mit einer geringen Steigung dQ/dV_{sat} unterhalb von V_{sat} weiter zunimmt. Dieser Anstieg wird am deutlichsten unterhalb des Drain-Kontaktes für $V_D \neq 0$ sichtbar, da in diesem Fall die dort vorliegenden Fallen aufgrund der Ladungsträgerextraktion am Kontakt nicht vollständig besetzt werden. Aus den Steigungen dQ/dV_{lin} und dQ/dV_{sat} wurden die Exziton-Loch-Wechselwirkungsraten K_{lin} und K_{sat} berechnet. Sie sind gemeinsam mit V_{lin} , V_{sat} und Q_{sat} in Tabelle 5.5 aufgelistet.

Parameter	V_D	V_{lin}	V_{sat}	Q_{sat}	dQ/dV_{lin}	dQ/dV_{sat}	K_{lin}	K_{sat}
Einheit	[V]	[V]	[V]	[%]	[%/V]	[%/V]	$10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$	$10^{-13} \text{cm}^3/\text{s}$
Source	0	2,0	0,6	8,0	-5,7	0	2,0	0
	-1,5	2,1	0,7	7,1	-5,1	0	1,8	0
Drain	0	2,2	0,6	6,2	-3,9	0	1,4	0
	-1,5	0,6	-1,2	5,7	-3,2	-0,3	1,1	1,0
Kanal	0	0,3	-0,6	1,6	-1,8	-0,1	0,7	0,4
	-1,5	0,1	-0,5	1,4	-2,3	-0,16	0,8	0,6

Tabelle 5.5: Quenching-Kenndaten eines DIP-Transistors mit FOPA-Funktionalisierung und mit einer Schichtdicke von $d_{DIP} = 60$ nm.

Aus der Änderung des Quenchings mit der Gate-Spannung lässt sich die Wechselwirkungsrate K zwischen Löchern und Exzitonen bestimmen, wie in Abschnitt 5.2 gezeigt wurde. Da nicht alle Exzitonen die Akkumulationszone aufgrund der begrenzten Kristallhöhe von 44 nm erreichen können, wird die Wechselwirkungsrate im Kanal als eine untere Grenze betrachtet. Die Wechselwirkungsrate wurden nach Gleichung 5.8 berechnet, wobei für die Kapazität $0,6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, für die Lebensdauer der Singulett-Exzitonen $\tau_{Ex} = 1,2 \text{ ns}$ und die DIP-Kanaldicke $d_{ch} = 1,6 \text{ nm}$ eingesetzt wurden. Die Raten sind in Tabelle 5.5 eingetragen. Es wurden Wechselwirkungsrate K_{lin} zwischen $0,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ und $2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ bestimmt, die gut mit der Rate $K = 1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ aus dem vorherigen Abschnitt 5.2 übereinstimmen. K_{sat} liegt bei maximal $1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$, da in diesem Betriebsbereich die extrahierten Ladungsträger im zeitlichen Mittel weniger stark zum Quenching beitragen (s. weiter unten, Abb. 5.19).

Für $V_D = V_S = 0$ beträgt V_{lin} zwischen 2,0 V (Source) und 2,2 V (Drain), d. h. beide Kontakte verhalten sich annähernd gleich. Eine positive Gate-Spannung führt jedoch nicht zur Akkumulation von Löchern, dementsprechend muss der positive Wert von V_{lin} intrinsische Ursachen haben. Eine dieser möglichen Ursachen ist der Dipol, welcher in der chemischen Struktur der FOPA-Moleküle verankert ist. Die Anzahl Ladungsträger, die durch diesen Dipol akkumuliert werden, kann bestimmt werden, indem man zwei Transistoren vergleicht, die sich lediglich in ihrer Gate-Funktionalisierung unterscheiden, wie die in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen C18- und FOPA-funktionalisierten Transistoren. Dabei wird angenommen, dass sich die Morphologie der DIP-Filme nicht signifikant unterscheidet. Über Gl. 3.1 kann durch Einsetzen von $V_G = 0$ und der Flächenkapazität c_i die Ladung bestimmt werden, die akkumuliert werden muss, um den Transistor anzuschalten. Die Differenz der jeweiligen Ladungen der beiden Transistoren entspricht dann derjenigen, welche durch den Dipol ohne angelegte Spannung im Kanal angereichert wird. Die Kapazitäten wurden in Abschnitt 5.1.1 beschrieben, die Schwellspannungen aus den Tabellen 5.1 und 5.2 entnommen. Es folgt demnach

$$\begin{aligned}
 Q_{Dipol} &= Q_{C18} - Q_{FOPA} & (5.9) \\
 &= c_{i,C18} \cdot V_{th,C18} - c_{i,FOPA} \cdot V_{th,FOPA} \\
 &= 0,7 \frac{\mu\text{F}}{\text{cm}^2} \cdot 2,7\text{V} - 0,44 \frac{\mu\text{F}}{\text{cm}^2} \cdot 1,5\text{V} \\
 &= 1,2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{C}}{\text{cm}^2} \\
 n_{Dipol} &= 7,7 \cdot 10^{12} \frac{\text{Löcher}}{\text{cm}^2} \quad .
 \end{aligned}$$

Nach dieser Abschätzung akkumuliert der Dipol $7,7 \cdot 10^{12}$ Löcher/ cm^2 , so dass allein durch den Dipol jedes 13te DIP-Molekül im Kanal geladen ist. Dieser Wert unterscheidet sich lediglich um den Faktor zwei mit demjenigen, der in der Literatur veröffentlicht wurde [110]. Umgekehrt lässt sich aus Gl. 3.1 für das hier behandelte FOPA-funktionalisierte Gate mit $c_i = 0,6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ die relative Verschiebung der Transferkennlinie zu 2,05 V bestimmen. Dies entspricht der Spannung V_{lin} , ab der Ladungsträger über Source und Drain bei $V_D = 0$ injiziert werden (s. Tabelle 5.5).

Die Existenz von Löchern im Transportkanal bei positiven Gate-Spannungen von etwa 2 V unter Source und Drain kann also auf den Dipol im FOPA-SAM zurückgeführt werden. Aus der guten Übereinstimmung lässt sich ebenfalls schlussfolgern, dass in dem Transistor mit C18-Funktionalisierung bei $V_G = 0$ keine Löcher oder Elektronen vorhanden sind und ungewollte chemische Dotierung in diesen Bauteilen keine signifikante Rolle spielt.

Wird die Drain-Spannung von 0 auf - 1,5 V erniedrigt, so wird die Gate-Spannung V_{lin} für das Quenching am Drain um den annähernd gleichen Wert auf ungefähr 0,6 V verschoben. Da eine bestimmte Spannungsdifferenz notwendig ist, um Löcher zu injizieren, muss die Gate-Spannung um dieselbe Spannungsdifferenz geändert werden wie die Drain-Spannung. Dies bedeutet, dass der Drain-Kontakt dieser Transistoren selbst bei negativen Drain-Spannungen im Off-Zustand Löcher injiziert, bevor er im On-Zustand Löcher extrahiert. Durch das Verringern der Drain-Spannung kann die für die Injektion benötigte Gate-Spannung über die Schwellspannung hinausgeschoben werden, so dass in diesem Fall durch den Drain-Kontakt keine Löcher in das Bauteil injiziert würden (s. weiter unten, Abb. 5.22). In der Mitte des Kanals werden Ladungsträger ab 0,3 V (für $V_D = 0$) bzw. 0,1 V (für $V_D = - 1,5$ V) akkumuliert, d. h. bei einem absoluten Fehler von 0,1 V lässt sich hier kein Unterschied feststellen. Dies ist zu erwarten, da das angelegte elektrische Feld zwischen Source und Drain mit $E_{SD} \approx 1 \cdot 10^2$ V/cm nicht in der Lage ist, die durch Fallen limitierte Ladungsverteilung zur Kanalmitte hin zu verbreitern.

Im Fall $V_S = V_D = 0$ beträgt $V_{sat} = 0,6$ V für Source und Drain. Wird V_D auf - 1,5 V verringert, so ändert sich V_{sat} für das Quenching unter dem Source-Kontakt nur im Rahmen des Fehlers auf 0,7 V, unter dem Drain-Kontakt wird V_{sat} um 1,8 V auf - 1,2 V verringert. Diese Änderung ist größer als die Verschiebung von V_{lin} ($\sim 1,6$ V), da V_{sat} die Schwellspannung von $V_{th} = - 1,1$ V überschreitet, ab der injizierte Ladungsträger signifikant zum makroskopischen Strom beitragen und dementsprechend am Drain extrahiert werden (s. Abb. 5.19). Aufgrund des zeitlich begrenzten Aufenthalts der Ladungsträger im Bauteil sind die Fallen in diesem Betriebsbereich im Mittel weniger häufig besetzt als für den Fall, dass die Löcher nicht am Drain extrahiert werden. Dementsprechend müssen weitere Ladungsträger akkumuliert werden, welche die Fallen füllen und zu einer Sättigung des Quenchings führen. Im Kanal liegt V_{sat} konstant bei - 0,6 V (für $V_D = 0$) und - 0,5 V (für $V_D = - 1,5$ V). Das Erniedrigen der Drain-Spannung führt also nicht dazu, dass Löcher, welche am Source-Kontakt injiziert werden, bei signifikant negativeren oder positiveren Gate-Spannungen die Mitte des Kanals erreichen, da bis V_{sat} die Ladungsträgerverteilung durch Fallen limitiert wird.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass die Bestimmung von V_{lin} und V_{sat} mittels der Kombination von elektrischen Messungen und μ PL-Spektroskopie die orts aufgelöste Detektion und Unterscheidung von lokalisierten und freien Ladungsträgern ermöglicht. Im folgenden Abschnitt 5.4 wird nun diskutiert, wie diese Methodik zur Bestimmung der Ladungs- und Fallenverteilung mit einer Auflösung im Mikrometerbereich verwendet werden kann.

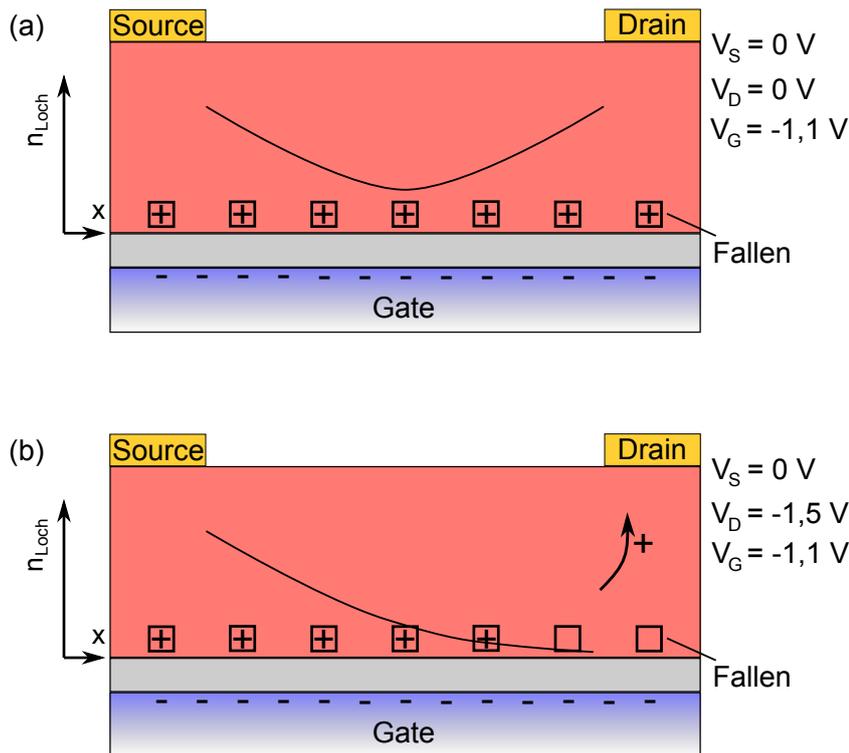


Abbildung 5.19: Skizzierung der Verteilung von Ladungen und besetzten Fallen für $V_D = 0$ (a) und $V_D = -1,5\text{ V}$ (b).

5.4 Mikroskopische Ladungsträgerverteilung

In diesem Abschnitt wird die im vorherigen Abschnitt vorgeführte Methodik zur Detektion von in Fallen lokalisierten und freien Ladungsträgern weiterentwickelt, um ihre Verteilung mit Mikrometer-Auflösung zu bestimmen. Anhand eines Transistors, welcher auf dieselbe Weise hergestellt und vermessen wurde wie im vorherigen Abschnitt 5.3, wird das ortsabhängige Quenching im Kanal weiter untersucht. In Abb. 5.20 ist die PL-Karte des spannungsfreien Transistors gezeigt, wobei Kanal, Source, Drain und die Messpunkte eingezeichnet sind. Es wurde entlang des Kanals gemessen, um dort den Gradienten des Quenchings zu untersuchen. Die Messpunkte folgen der Verbindungslinie zwischen Source und Drain und ihre jeweilige Position wird durch den Abstand zum Source-Kontakt definiert. Mit etwa zwei μm Durchmesser erstreckt sich der Laserspot über hinreichend viele Kristalldomänen, so dass an den verschiedenen Messpunkten eine vergleichbare mittlere Domänengröße erwartet wird. Deshalb sind die aus der Domänengröße resultierenden Fallendichten ebenfalls vergleichbar.

In Abb. 5.21 ist das Sättigungs-Quenching über dem Abstand vom Source-Kontakt aufgetragen. An der Grenze zwischen dem Kanal und Source bzw. Drain ist eine Erhöhung des Quenchings zu erkennen, welche vermutlich aufgrund des Eindringens von Gold in die DIP-Schicht und der damit einhergehenden Erzeugung von Fallen (s. vorangegangener Abschnitt 5.3) hervorgerufen

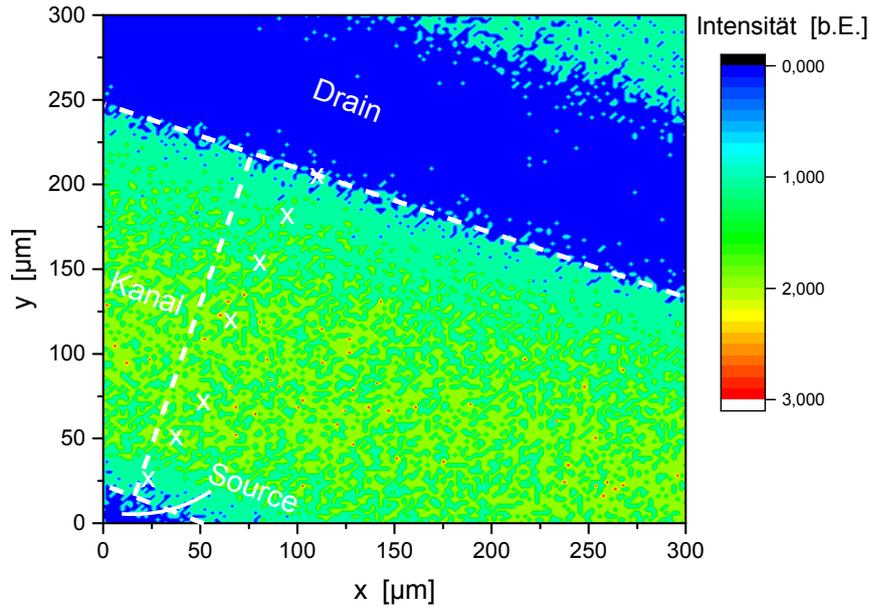


Abbildung 5.20: PL-Karte des spannungsfreien DIP-Transistors. Es sind Drain, Source und Kanal, sowie die Punkte eingezeichnet, an denen spannungsabhängige Quenching-Messungen durchgeführt worden sind. Die gestrichelten Linien deuten die Grenzen zwischen den Kontakten und dem Kanal an. Ausserdem ist die Distanz zwischen Source und Drain eingezeichnet.

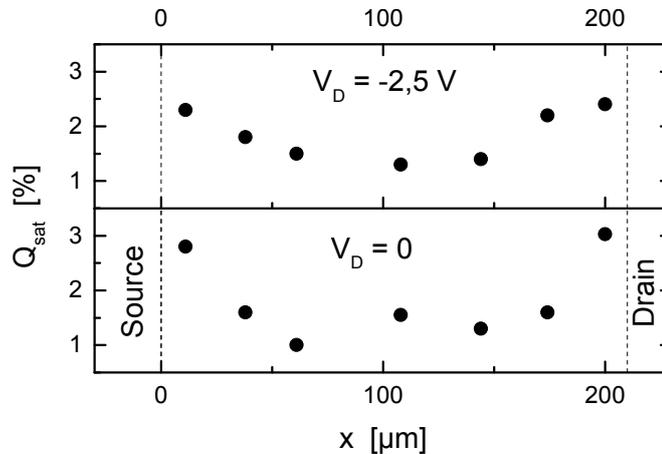


Abbildung 5.21: Das Sättigungs-Quenching Q_{sat} als Funktion des Abstands zum Source-Kontakt für $V_D = 0$ V und $V_D = -2,5$ V.

wird. Im Kanal liegt das Quenching zwischen 1 % und 2 % unabhängig von der jeweiligen Drain-Spannung ($V_D = -0,5$ V bis $-2,0$ V sind nicht gezeigt) und stimmt damit gut mit den vorherigen Messungen überein.

Aus den Quenching-Werten an den Messpunkten im Kanal wurde die Gate-Spannung V_{lin} für verschiedene Drain-Spannungen bestimmt und ist in Abb. 5.22 über dem Abstand vom Source-Kontakt dargestellt. Bei $V_D = 0$ ist zu erkennen, wie sich V_{lin} zu negativeren Gate-Spannungen verschiebt, wenn der Abstand zu den Kontakten zunimmt. V_{lin} bezeichnet die Spannung, ab der

ein Anstieg des relativen Quenchings mit der Gate-Spannung gemessen werden kann, wenn also die in den Fallen lokalisierte Löcherdichte in dem optisch untersuchten Raumbereich zunimmt. Es kann also beobachtet werden, wie Löcher von den Kontakten injiziert werden und stetig Fallenzustände von den Kontakten bis in die Kanalmitte hinein besetzen. Die Kurve verläuft symmetrisch um die Kanalmitte, da Source und Drain auf demselben Potential (0 V) liegen. Die Änderung $\Delta V_{lin}/\Delta x$ ist dem Betrag nach in der Kanalmitte geringer als nahe an den Kontakten. Die Gate-Spannungsdifferenz muss dementsprechend nahe den Kontakten größer sein, um die Löherverteilung um die gleiche Distanz in Richtung Kanalmitte zu verbreitern, als dies nahe der Kanalmitte der Fall ist. Dies kann aufgrund einer größeren Fallendichte an den Kontakten der Fall sein (vgl. Abb. 5.21). Zusätzlich kann sich die Kapazität effektiv erhöhen, wenn ein größerer Raumbereich für die Akkumulation der beweglichen Ladungen zur Verfügung steht. Demnach werden bei einer erhöhten Kapazität mehr Ladungsträger bei gleicher Spannungsdifferenz injiziert (Gleichung 3.1).

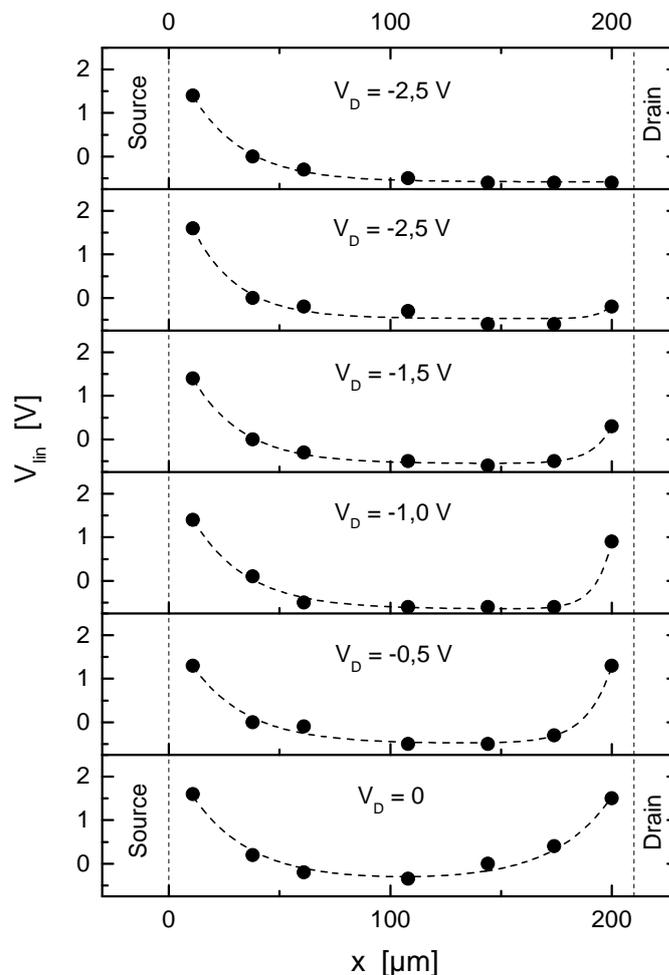


Abbildung 5.22: V_{lin} als Funktion des Abstands zum Source-Kontakt für verschiedene Drain-Spannungen V_D . Die gestrichelten Kurven sind guides-to-the-eye.

Wird die Drain-Spannung verringert, so werden Ladungsträger bei negativeren Gate-Spannungen am Drain-Kontakt injiziert, da dieselbe Spannungsdifferenz zwischen Drain und Gate zur Injektion notwendig ist. Dementsprechend verschiebt sich V_{lin} nahe des Drain-Kontaktes zu negativeren Spannungen, bis schließlich bei $V_D = -2,5$ V keine Ladungen mehr über den Drain-Kontakt injiziert werden. Stattdessen werden Löcher ausschließlich am Source-Kontakt injiziert und bewegen sich durch den Kanal zum Drain-Kontakt, bevor sie dort extrahiert werden. In der Nähe des Source-Kontaktes wird V_{lin} nicht durch Änderungen von V_D verschoben, da V_S konstant ist und dieselbe Spannungsdifferenz aufrecht erhält. Der Abstand des Drain-Kontakts vom Source-Kontakt wurde aus einem Fit weiter unten (s. weiter unten, Abb. 5.23(a)) zu $210 \mu\text{m}$ bestimmt.

V_{lin} und V_{sat} sind in Abb. 5.23(a) und (b) für $V_D = 0$ bzw. $-2,5$ V über dem Abstand von dem Source-Kontakt dargestellt. V_{sat} zeigt einen ähnlichen Abstandsverlauf wie V_{lin} , ist jedoch über den gesamten Kurvenverlauf um etwa 2 V zu negativeren Spannungen verschoben. Dies resultiert daraus, dass auch V_{sat} von der Ladungsträgerdichte abhängt, die zu den Kontakten hin ansteigt. Beide Kurven lassen sich im symmetrischen Fall für $V_D = 0$ mit der folgenden Formel anfitten:

$$V_G = A_S \cdot e^{-Bx} + A_D \cdot e^{-B(D-x)} + C \quad . \quad (5.10)$$

Es wird ein exponentieller Abfall von V_{lin} und V_{sat} in den Kanal gewählt, da davon ausgegangen wird, dass die Verteilungen auf einer von Fallen limitierten Diffusion basieren. Die Symmetrie zwischen 0 und D , dem Abstand zwischen Source und Drain, ergibt sich aufgrund der gleichen Potentiale $V_D = V_S = 0$. Die genaue physikalische Deutung der Parameter A , B und C ist aktuell noch offen, allerdings skaliert A mit der Differenz der Fallendichten unter dem Drain- (A_D) und Source- (A_S) Kontakt und im Kanal, B beschreibt die Verteilung der Fallen und den Abfall ihrer Dichte in den Kanal hinein. C hängt mit der absoluten Fallenzahl und mit dem intrinsischen Dipol, der durch den FOPA generiert wird, sowie mit der Kapazität zusammen.

Die Kanallänge D beträgt nach den Fits ca. $210 \mu\text{m}$ im Vergleich zu der aufgrund des Schattensmaskendesigns erwarteten Länge von $200 \mu\text{m}$. Wahrscheinlich wird die Kanallänge durch einen Abschattungseffekt der Maske beim Aufdampfen der Kontakte leicht erhöht. Die gute Übereinstimmung von D mit der nominellen Kanallänge zeugt von der Qualität der Messungen und der Fits. Alle Fit-Parameter sind in Tabelle 5.6 aufgelistet.

Bei $V_D = -2,5$ V (Abb. 5.23(b)) wird ausschließlich durch den Source-Kontakt injiziert ($A_D = 0$), deshalb wird die modifizierte Form der obigen Gl. 5.10 als Fitfunktion für diesen Fall verwendet:

$$V_G = A_S \cdot e^{-Bx} + C \quad . \quad (5.11)$$

Gleichung 5.11 beschreibt vom Source-Kontakt ausgehend denselben Abfall wie die symmetrische Gleichung 5.10, allerdings wird am Drain-Kontakt kein Abfall zum Kanal hin beobachtet und

gefittet, weil bei $V_D = -2,5$ V keine Ladungen am Drain-Kontakt injiziert werden. Die Qualität der Anpassungen wird durch die geringe Änderung der Fit-Parameter für V_{lin} im Source-seitigen Bereich für $V_D = 0$ und $-2,5$ V bestätigt (s. Tabelle 5.6). Die Übereinstimmung der Fit-Funktion von V_{lin} nahe Source für $V_D = 0$ und $-2,5$ V deutet auch darauf hin, dass in dem Spannungsbereich, in dem Fallen gefüllt werden, die Drain-Spannung die Ladungsverteilung nahe dem Source-Kontakt aufgrund der Spannungsdifferenz V_{DS} nicht beeinflusst. Bei V_{sat} hingegen findet bei der Verringerung von $V_D = 0$ auf $-2,5$ V eine Verschiebung des Offsets C und der Amplitude A zu negativeren bzw. positiveren Werten statt, die in Summe V_{sat} zu negativeren Werten verschieben. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die injizierten Löcher durch das angelegte Source-Drain-Feld zusätzlich zur Diffusions- eine erhöhte Drift-Geschwindigkeit in Richtung Drain-Kontakt erhalten und somit bei gleicher Gate-Spannung im Vergleich zu $V_D = 0$ weniger Fallen gefüllt sind. Deshalb müssen negativere Gate-Spannungen angelegt werden, um die Fallen vollständig zu besetzen. Zusätzlich werden Ladungsträger am Drain-Kontakt extrahiert, so dass sich im zeitlichen Mittel die Summe der positiven Ladungsträger im Kanal verringert und auch deshalb eine mit $V_D = 0$ vergleichbare Löcherdichte bei $V_D = -2,5$ V erst bei negativeren Gate-Spannungen erreicht wird. Auch wird das Gate-Potential teilweise durch das Drain-Potential kompensiert, wodurch insgesamt weniger Ladungsträger Drain-seitig akkumuliert werden.

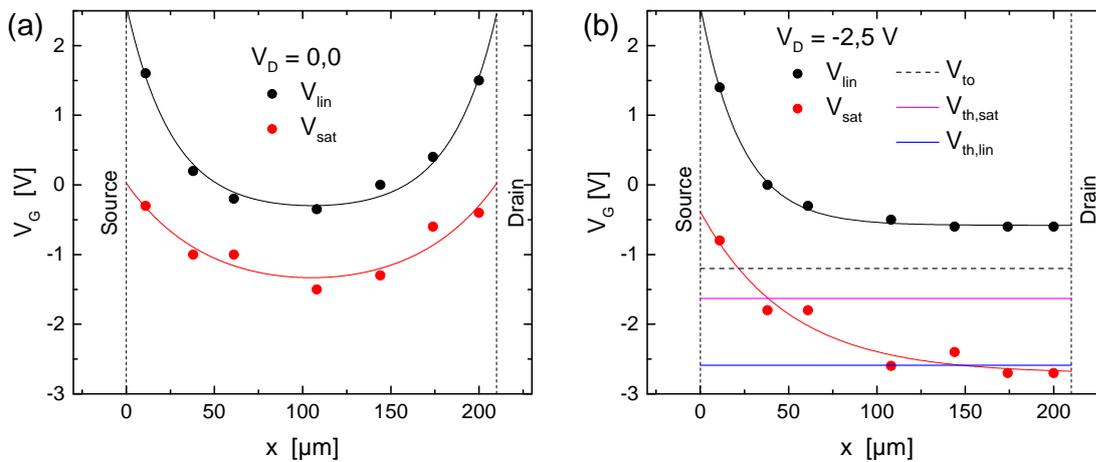


Abbildung 5.23: V_{lin} und V_{sat} aufgetragen über dem Abstand x vom Source-Kontakt für verschiedene Drain-Spannungen $V_D = 0$ (a) und $V_D = -2,5$ V (b). Für die Modellierung der Daten (durchgezogene rote und schwarze Kurven) wurden die Gleichungen 5.10 und 5.11 verwendet. In (b) sind zusätzlich V_{to} , $V_{th,lin}$ und $V_{th,sat}$ als horizontale Linien eingezeichnet, da sie aus dem effektiven Transistorverhalten und damit ortsunabhängig bestimmt wurden.

Es ist zu beachten, dass V_{lin} , V_{sat} oder ihre räumliche Änderung nicht direkt mit der Fallendichte an dem entsprechenden Ort x korrelieren. Dies wird durch den Vergleich des Verlaufs von V_{lin} bei $V_D = 0$ und $-2,5$ V ersichtlich. Wären $V_{lin}(x)$ oder $\delta V_{lin}(x)/\delta x$ bereits ein Maß für die Fallendichte am Ort x , so würde aufgrund des Abfalls von V_{lin} am Drain-Kontakt für $V_D = 0$

	V_D [V]	A_S [V]	B [1/ μm]	C [V]	D [μm]
V_{lin}	0	2,98	0,038	-0,40	211
V_{sat}		1,70	0,021	-1,70	210
V_{lin}	-2,5	3,16	0,043	-0,58	/
V_{sat}		2,33	0,020	-2,71	/

Tabelle 5.6: Auflistung der Fit-Parameter für die Anpassung von V_{lin} und V_{sat} bei $V_D = 0$ und $-2,5$ V durch die Gleichungen 5.10 bzw. 5.11. Bei $V_D = 0$ beträgt $A_S = A_D$.

im selben Raumbereich auch für $V_D = -2,5$ V eine signifikante Variation von V_{lin} über den Ort x zu erwarten sein. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern der beobachtete Verlauf entspricht in etwa demjenigen in der Mitte des Kanals. Der Gradient $\delta V_{lin}/\delta x$ beschreibt, welche zusätzliche Spannung ΔV_{lin} angelegt werden muss, damit Löcher auch in einem um Δx entfernten Raumbereich akkumuliert werden. Die Akkumulation der Löcher findet bei V_{lin} nicht nur am Ort $x(V_{lin})$, sondern über einen größeren Raumbereich statt, z. B. auch unter den Kontakten. Deshalb ist eine direkte Korrelation von V_{lin} und V_{sat} mit der lokalen Fallendichte nicht möglich. Um dennoch eine Verbindung herstellen zu können, wird der Vergleich der Quenching-Messungen mit Simulationen angestrebt (s. weiter unten).

In Abb. 5.23(b) sind zusätzlich die *Turn-On*-Spannung V_{to} und die Schwellspannungen $V_{th,lin}$ und $V_{th,sat}$ im linearen und im Sättigungsbereich bei $V_D = -2,5$ V eingetragen. Da sie aus Transferkennlinien abgeleitet wurden, besitzen sie keine lokale Information und werden als horizontale Linien dargestellt. Die Transferkennlinien wurden über einen hinreichend großen Gate-Spannungsbereich gemessen, so dass sowohl der lineare als auch Sättigungsbereich aufgenommen werden konnte (vgl. Abschnitt 3.1 Abb. 3.2). V_{to} liegt mit $-1,2$ V für alle Messpunkte unterhalb V_{lin} und knapp unterhalb V_{sat} nahe dem Source-Kontakt. Oberhalb von V_{to} werden Fallen mit einer Aktivierungsenergie $E_A \gg kT$ besetzt, denn der potentielle Energiegewinn der Ladungsträger ist bei derart tiefen Fallen sehr groß bzw. die Wahrscheinlichkeit einer thermischen Anregung sehr gering. Deshalb wird in diesem Fall kein makroskopischer Drain-Strom gemessen. Unterhalb V_{to} werden Fallen mit $E_A > kT$ besetzt [143]. Da am Source-Kontakt Ladungen injiziert werden, entsteht ein Gradient in der energetischen Tiefe der unbesetzten Fallen mit höheren Werten zum Drain-Kontakt hin. Da V_{to} erst erreicht wird, wenn ein Großteil der Fallen im gesamten Bauteil mit $E_A \gg kT$ besetzt ist, geschieht das Auffüllen dieser Fallen bei V_{to} am Drain-Kontakt erst dann, wenn am Source-Kontakt bereits freie Ladungsträger injiziert werden. Entsprechend liegt V_{to} am Source-Kontakt unterhalb von V_{sat} . Dementsprechend werden die Bedingungen der Kennwerte V_{to} (Fallen mit der Aktivierungsenergie $E_A \gg kT$ werden besetzt), $V_{th,sat}$ (Fallen mit der Aktivierungsenergie $E_A > kT$ werden besetzt) und $V_{th,lin}$ (alle signifikanten Fallen mit der Aktivierungsenergie $E_A \gtrsim kT$ sind besetzt) beim Drain-Kontakt erfüllt, während am Source-Kontakt bereits freie Ladungsträger vorliegen.

$V_{th,sat}$ befindet sich knapp unterhalb von V_{to} bei $-1,6$ V, d. h. am Drain bei halber Spannung zwischen V_{lin} und V_{sat} . Wie in den Grundlagen (Abschnitt 3.1) erläutert, existiert im Sättigungsregime ein Ladungsträgergradient zwischen Source und Drain, wobei am Source-Kontakt

Ladungsträger nahezu frei beweglich sind und sich nahe des Drain-Kontaktes durch einen Raumbereich mit teilweise gefüllten Fallen bewegen müssen. Diese Besetzungsverteilung wird in Abb. 5.23(b) in der relativen Lage von $V_{th,sat}$ ersichtlich. Nahe des Source-Kontaktes befindet sich $V_{th,sat}$ unterhalb der Spannung V_{sat} , die den Übergang zur Akkumulation von zeitlich nur noch sehr kurz lokalisierten Löchern markiert, durch die kein merkliches Quenching mehr stattfindet, während $V_{th,sat}$ nahe Drain mittig zwischen V_{lin} und V_{sat} liegt, so dass dort Löcher zeitlich deutlich länger lokalisiert sind und dadurch zum Quenching beitragen. Mit sinkender Gate-Spannung wird der Raumbereich partiell besetzter Fallen kleiner und seine Distanz zum Source-Kontakt erhöht sich infolge der Verschiebung des *pinch off* zum Drain-Kontakt hin. Dies wird am ortsabhängigen Verlauf von V_{sat} deutlich, da dieser Parameter die Gate-Spannung beschreibt, ab der freie Löcher akkumuliert werden. Besonders deutlich tritt dieser Zusammenhang im Vergleich von V_{sat} mit $V_{th,lin}$ hervor. Sobald sich die akkumulierten Löcher über den gesamten Kanal nicht mehr signifikant durch Fallen in ihrer Bewegung beeinträchtigt werden, also $V_G \leq V_{sat}(\text{Drain})$ ist, beginnt das lineare Regime in der Transferkennlinie, hier bei $V_{th,lin} = -2,6$ V. Anhand dieses Zusammenhanges folgt eindeutig, dass unterhalb von V_{sat} freie Löcher akkumuliert werden und dass V_{sat} die mikroskopische, optisch messbare Repräsentation von $V_{th,lin}$ ist.

Um einen Zugang zu den lokalen Löcher- und Fallenverteilungen zu erhalten, wurde eine Kooperation mit der AG Prof. Scheinert von der TU Ilmenau begonnen, die Expertise auf dem Gebiet der Modellierung von Ladungs- und Fallenverteilungen in organischen und anorganischen Dünnschichttransistoren besitzt und sie mittels der Finite-Elemente (FE) Methode berechnen kann. Das Ziel ist es, eine Übereinstimmung zwischen den orts aufgelösten Quenching-Messungen und den FE-Simulationen zu erzielen und damit die Bestimmung der Ladungs- und Fallenverteilungen zu ermöglichen. In Abb. 5.24 sind die gefüllten Fallendichten erster Simulationen für $V_G = 0,9$ V, $V_D = -2,5$ V und donatorische Fallen (energetisch exponentiell verteilt) mit einer Dichte $D_{itd} = 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ und einer Fallentiefe $E_0 - E_V = 0,2$ eV abgebildet. Diese Spannungen wurden ausgewählt, weil sich dann in den Quenching-Messungen ein steiler Gradient in V_{lin} ausbildet (s. Abb. 5.23(b)) und deshalb eine räumlich begrenzte Dichte gefüllter Fallen nahe des Source-Kontaktes erwartet wird. Die Fallendichte ergibt sich aus einem Fit der Transferkennlinie. Der Dipol an der Grenzfläche zwischen DIP und dem Gate-Dielektrikum wurde in die Simulationen in Form von negativ geladenen Fallen im Gate-Dielektrikum mit der Dichte $D_{ita} = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ implementiert. Diese Fallen werden auch über den Fit der Transferkennlinie bestimmt.

Im stationären Fall (Abb. 5.24(a)) werden die Poisson- und die Kontinuitätsgleichung gelöst. Mit diesem Ansatz ergibt sich eine gleichmäßige Verteilung der gefüllten Fallen mit einer Dichte von $D_{charged} \approx 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ über den gesamten Kanal sowie über die gesamte DIP-Schicht. Aufgrund dieser Dichte und des fehlenden Ladungsgradienten in der DIP-Schicht nahe des Kanals hat keine Injektion von Löchern in den Transistor stattgefunden.

Im rechnerisch aufwendigeren transienten Fall (Abb. 5.24(b)) werden die Ausgangspotentiale der Source-, Drain- und Gate-Kontakte definiert und die zeitabhängige Ladungsmigration unter

Berücksichtigung von der Poisson- und der Kontinuitätsgleichung beobachtet. Mit diesem Ansatz werden im Kanal Löcher mit der Dichte $D_{charged} \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ akkumuliert und auch der typische Ladungsgradient vom Kanal in die DIP-Schicht hinein ist deutlich sichtbar. Die gefüllten Fallen sind jedoch nicht wie erwartet auf einen Bereich nahe des Source-Kontaktes konzentriert, sondern es haben sich die Löcher bereits unter Berücksichtigung des Source-Drain-Potentials im Kanal verteilt. Dies kann enteder daran liegen, dass die Simulation einen Zeitpunkt abbildet, der sehr viel später nach der Quenching-Messung eintritt. Alternativ kann auch die Fallenverteilung der Grund für die unerwartete Besetzung sein. So wurde gezeigt, dass Gold in DIP hinein diffundieren kann [115], weshalb sich unter der Kontakten vermutlich eine größere Fallendichte als im Kanal ausbildet. Für die Anpassung der Simulation basierend auf der transienten Methode an die Messungen aus den Quenching-Experimenten werden deshalb noch Variationen in den Simulationsparametern notwendig sein.

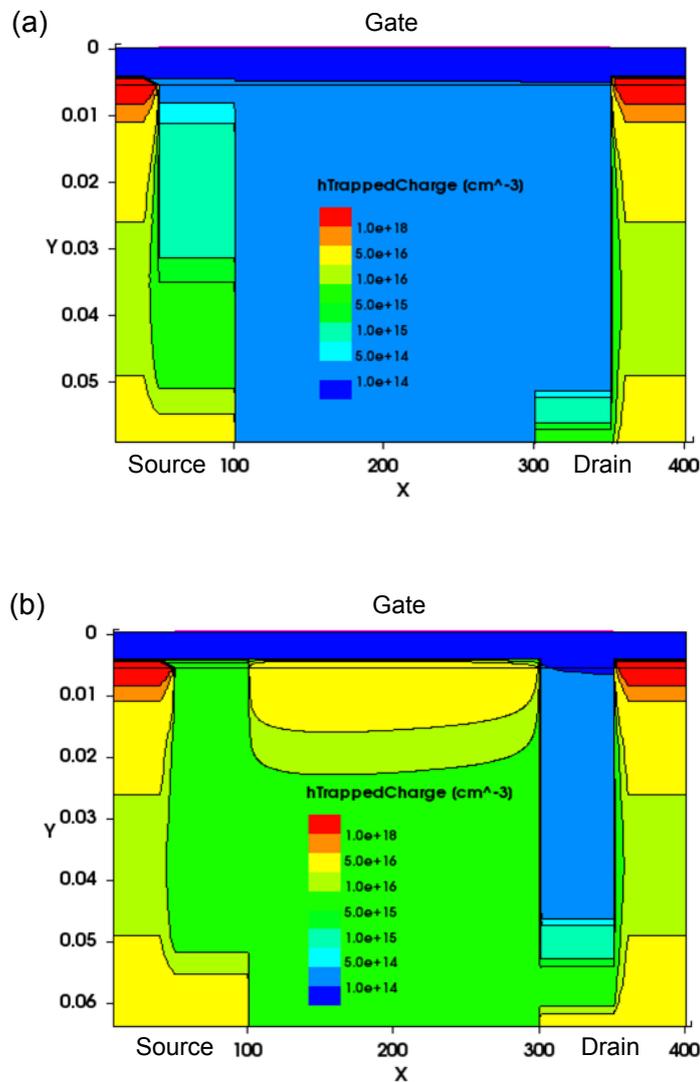


Abbildung 5.24: Dichte gefüllter Fallen im Transistor für $V_G = 0,9 \text{ V}$ und $V_D = -2,5 \text{ V}$, berechnet durch stationäre (a) und transiente (b) FE-Simulationen.

Das mikroskopische PL-Quenching ermöglicht demnach die orts aufgelöste Detektion von Löchern, die in Fallen lokalisiert sind, und des orts- und spannungsabhängigen Übergangs zur Akkumulation freier Löcher. Damit liefert dieser neue methodische Ansatz einen detaillierten Einblick in die räumliche Ausbildung der Akkumulationszone im Transistorbetrieb. Die Methode erweitert das Verständnis der charakteristischen Spannungen V_{to} , $V_{th,lin}$ und $V_{th,sat}$ und es ist zu erwarten, dass das PL-Quenching-Verhalten in Kombination mit Finite-Elemente-Methoden quantitative Angaben zur lokalen Ladungsträgerdichte und Fallendichte ermöglicht.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Quenching von optisch angeregten Zuständen durch positive Ladungsträger in Transistorgeometrie behandelt. Dazu wurden in Abschnitt 5.1.1 die Dünnschichttransistoren mit dem organischen Halbleiter Diindenoperylen (DIP) eingeführt, anhand derer die Messungen der spannungsabhängigen Photolumineszenz (PL) durchgeführt wurden. Durch den Vergleich von nicht-fluorierten SAMs (engl.: *self-assembled monolayers*: selbst-organisierte Monolagen) mit fluorierten „pentadecylfluoro-octadecylphosphonic acid“ (FOPA) SAMs und durch eine Schichtdicken- und Aufdampfzeitenmodulation konnten die Transistoren soweit optimiert werden, dass sie für die PL-Messungen geeignet waren. Dazu wurden die Leckströme I_G auf unter 100 nA reduziert und die Transferkennlinie durch den chemisch bedingten FOPA Dipol zu positiveren Gate-Spannungen verschoben, so dass On- und Off-Bereich in einem relativ großen Spannungsfenster von mehr als 2 V zugänglich wurden.

An diesen Bauteilen wurde in Abschnitt 5.1.2 die Veränderung der Transistorcharakteristik unter Beleuchtung des gesamten Transistors mit einem Laser der Wellenlänge 532 nm bei maximal 0,2 mW Lichtleistung untersucht. Ein Anstieg des Leckstroms konnte nur bei geringen Gate-Spannungen $V_G \approx 0$ um maximal $\Delta I_G = -2,4 \cdot 10^{-8}$ A gemessen werden, so dass sowohl die Kennlinien als auch die folgenden Quenching-Messungen nicht signifikant durch den Leckstrom beeinflusst wurden. Allerdings wurde ein Anstieg des Drain-Stroms um bis zu einem Faktor 2 beobachtet. Ausserdem verschoben sich die *Turn-On*-Spannung V_{to} und die Schwellspannung V_{th} zu positiveren Werten. Beide Effekte konnten der Entvölkerung besetzter Fallenzustände durch eine Wechselwirkung mit Exzitonen zugeordnet werden. Hierbei wurden die Exzitonen im organischen Halbleiter durch Absorption von Laserlicht generiert.

Diese Exziton-Loch-Wechselwirkung wurde in Abschnitt 5.2 genauer analysiert. Dazu wurden während der Beleuchtung des gesamten Transistors die Löcherdichte durch die Gate-Spannung V_G moduliert und währenddessen der strahlende Zerfall der Exzitonen und seine spannungsabhängige Änderung quantisiert. Es ergab sich eine Abschwächung der PL, die gleichmäßig über dem aufgenommenen spektralen Bereich erfolgte. Die zugrundeliegende strahlungslose Rekombination, auch Quenching genannt, betrug maximal 4 % der ursprünglichen PL im spannungslosen Fall, d. h. bei $V_G = 0$. Sie wird dem Energie- oder Ladungsübertrag von Exzitonen auf in Fallen lokalisierte Löcher zugeschrieben, da das Quenching bis knapp unterhalb der Schwellspannung

linear mit der akkumulierten Löcherdichte skaliert. Bei negativeren Gate-Spannungen stieg das Quenching nicht weiter an. Da in diesem Spannungsbereich freie Löcher akkumuliert werden, tragen sie offensichtlich nicht zum Quenching bei. Aus dem linearen Anstieg des Quenchings mit der Löcherdichte konnte die Exziton-Loch-Wechselwirkungsrate zu $K = 1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ bestimmt werden. Sie liegt mehr als zwei Größenordnungen unter der Rekombinationrate für Singlett Exzitonen an lokalisierten Löchern, die in Naphthalin-Einkristallen zu $8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [58] bestimmt worden ist. Diese Differenz ist vorrangig auf die verschiedenen Ladungsträgerverteilungen zurückzuführen, denn die homogene und räumlich definierte Verteilung der Ladungsträger im Transistor ist bei einem Stromfluss durch einen Einkristall oder bei einer optischen Generation von Ladungsträgern in ihm nicht gegeben. Diese Versuche wurden in Zusammenarbeit mit Carina Wunderlich durchgeführt und die Resultate publiziert [120].

Die zuvor angewandte, über das Bauteil mittelnde Messmethode wurde daraufhin in Abschnitt 5.3 auf ein μ -PL-Setup übertragen und das Quenching mit einer Ortsauflösung von ca. $2 \mu\text{m}$ unter den Kontakten und im Kanal gemessen. Es wurde im Kanal ein Quenching von maximal 2 % und unter den Kontakten von maximal 8 % beobachtet. Das höhere Quenching unter den Kontakten wurde auf den vertikalen Stromfluss zurückgeführt, der bis zum Kanal durch die gesamte Schichtdicke des organischen Halbleiters erfolgt. Zusätzlich wurde unter den Kontakten ein erhöhtes Quenching bei höheren Wellenlängen detektiert, welches auf Exzitonen zurückgeführt wurde, die in Fallen lokalisiert sind. Die anhand dieser Messergebnisse bestimmte Wechselwirkungsrate K ergab Werte, die maximal um einen Faktor 2 von dem im vorherigen Abschnitt bestimmten, integral ermittelten Wert abwichen und damit die gute Reproduzierbarkeit der Messungen zeigt. Durch eine Erweiterung des Messbereichs zu positiven Gate-Spannungen stellte sich heraus, dass das Quenching unter den Kontakten bereits bei $V_G = +2 \text{ V}$ beginnt. Die Akkumulation der Löcher bei positiven Gate-Spannungen resultiert aus dem Dipol (2,79 D pro Molekül), welcher an der funktionellen Gruppe des FOPA SAMs vorliegt.

Schließlich wurde in Abschnitt 5.4 das mikroskopische Quenching als Funktion des Abstandes x vom Source-Kontakt ($x = 0 \mu\text{m}$) im Kanal bis zum Drain-Kontakt ($x = 210 \mu\text{m}$) gemessen und die charakteristischen Gate-Spannungen verglichen, bei denen das Quenching einsetzt ($V_{lin}(x)$), also ab denen Löcher in Fallen akkumuliert werden, und endet ($V_{sat}(x)$), also freie Löcher akkumuliert werden. Diese Analysetechnik wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und erstmals angewandt. Anhand des Verlaufs dieser Größen konnte die räumliche Ausbildung der lateralen Akkumulationszone demonstriert und mit der *Turn-On*-Spannung V_{to} und den Schwellspannungen $V_{th,sat}$ und $V_{th,lin}$ in Beziehung gesetzt werden. V_{to} liegt knapp unterhalb der Spannung, ab der im gesamten Kanal Löcher in Fallen lokalisiert werden ($V_{to} < V_{lin}(x = 0 - 210 \mu\text{m})$). Source-seitig werden bei $V_{th,sat}$ bereits freie Löcher injiziert ($V_{th,sat} < V_{sat}(x = 0 \mu\text{m})$) während diese Spannung am Drain-Kontakt noch mittig zwischen $V_{lin}(x = 210 \mu\text{m})$ und $V_{sat}(x = 210 \mu\text{m})$ liegt. Dort ist der Löchertransport dementsprechend noch durch Fallen begrenzt, in Übereinstimmung mit der Definition des Sättigungsbereichs. $V_{th,lin}$ wird genau dann erreicht, wenn über den gesamten Kanal freie Löcher akkumuliert werden ($V_G \leq V_{sat}(x = 0 - 210 \mu\text{m})$), also am Drain-Kontakt der Löchertransport nicht mehr durch Fallen behindert wird. Dadurch wird die Annahme bestä-

tigt, dass V_{sat} die Gate-Spannung ist, ab der freie Ladungsträger akkumuliert werden, $V_{sat}(x)$ also die optisch detektierte, lokale Repräsentation der elektrisch gemessenen, linearen Schwellspannung $V_{th,lin}$ ist. Die V_{lin} - und V_{sat} -Verteilung bieten damit einen detaillierten Einblick in die spannungsabhängige, laterale Dynamik der Akkumulationszone. In einer zum Ende der Arbeit begonnenen Kooperation mit der AG Scheinert (TU Ilmenau) soll zukünftig erforscht werden, ob diese Verteilungen in Kombination mit Finite-Elemente-Methoden die Möglichkeit bieten, die lokale Löcher- und Fallen-Verteilung auch quantitativ zu bestimmen. Dadurch könnte ein direkter, zeitaufgelöster Zugang zu diesen Verteilungen im betriebenen Transistor geschaffen werden, welcher ein verbessertes Verständnis des Bauteilverhaltens und dadurch seine weitere Optimierung ermöglicht.

6 Ladungstransport in Naphthalindiimid-Einkristallen

Während im vorherigen Kapitel der Ladungstransport und die Ladungsverteilung auf einer Skala im Bereich von Mikrometern diskutiert wurden, befasst sich dieses Kapitel mit dem Ladungstransport auf molekularer Ebene. Die entsprechenden Transportmechanismen von Ladungsträgern in organischen Halbleitern sind trotz intensiver Bemühungen und bemerkenswerter Erfolge in den letzten Jahrzehnten noch nicht ausreichend geklärt worden [18, 26, 15, 16, 25, 27, 22, 61]. Allein zur experimentellen Bestimmung der intrinsischen Beweglichkeit sind chemisch hochreine Ausgangsmaterialien notwendig, aus denen mit aufwendigen Präparationsverfahren qualitativ hochwertige Einkristalle gewachsen werden müssen [4, 16]. Diese Kristalle bieten die Möglichkeit, mit einem makroskopischen Messverfahren die mittlere Transportrichtung auf molekularer Skala auszuwählen und den richtungsabhängigen Beweglichkeitstensor zu konstruieren. Komplementär zur reproduzierbaren Durchführung der elektrischen Messungen und der Bestimmung der Beweglichkeit, in diesem Fall durch Transistoren, ist die theoretische Beschreibung des Ladungstransports ein hochgradig nicht-trivialer Prozess. Neben einer Vorstellung von dem mikroskopischen physikalischen Vorgang des Ladungstransports ist für die Berechnungen eine detaillierte Kenntnis der relevanten, materialinhärenten Parameter, wie etwa die Größe der elektronischen Kopplungen, notwendig. Im Folgenden wird die Änderung des Beweglichkeitstensors mit der Temperatur betrachtet, so dass die Änderung der Kristallstruktur oder des elektronischen Orbitalüberlapps in der Simulation entsprechend reproduziert werden muss. Es hat sich ausserdem herausgestellt, dass auch die Kopplung von Vibronen (Molekülschwingungen) und Phononen (Gitterschwingungen) an die Ladungsträger einen signifikanten Einfluss auf den Ladungstransport ausübt [18].

Der Versuch, diese aufwendigen Untersuchungen möglichst umfassend und dennoch effektiv umzusetzen und dadurch die intrinsischen Ladungstransportmechanismen aufzulösen, wird in diesem Kapitel anhand des kleinen Moleküls „N,N'-Bis-(heptafluorobutyl)-2,6-dichloro-1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic diimide“ (Cl₂-NDI) unternommen. Vor der eigentlichen Auswahl dieses Moleküls für die Transportstudien wird zuerst dessen Kristallisationsverhalten mit demjenigen des bromierten Pendants „N,N'-Bis-(heptafluorobutyl)-2,6-dibromo-1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic diimide“ (Br₂-NDI) verglichen (Abschnitte 6.1.1 und 6.1.2). Zudem werden die weiteren, erforderlichen Schritte für die Herstellung der Einkristalltransistoren diskutiert. Nach der Selektion von Cl₂-NDI für die weiteren Transportstudien wird im folgenden Abschnitt 6.1.3 dessen Kristallwachstum an Umgebungsluft untersucht und die Kristallstruktur bei Zucht aus

der Gasphase bestimmt. Im Abschnitt 6.1.4 wird das Konzept der Kontaktierung dieser Kristalle durch PDMS-Stempel erprobt. Der experimentelle Beweglichkeitstensor wird im Abschnitt 6.2.1 bestimmt und im Abschnitt 6.2.2 mit einem simulierten Tensor auf der Grundlage des Levich-Jortner-Ratenmodells verglichen. Ausgehend von dieser Gegenüberstellung wird in Abschnitt 6.2.3 die Abhängigkeit des Beweglichkeitstensors von der statischen und dynamischen Deformation des Kristallgitters diskutiert.

Die Kristallzuchten wurden per Lipsett-Verfahren [117] und Gas-Phasen Sublimationszucht (PVT) [118] mit der Unterstützung von T. Schmeiler (Experimentelle Physik VI, Universität Würzburg) an nichtkommerziellen Anlagen durchgeführt. Die Kristallqualität ist mittels Röntgenbeugung (XRD) an einem GE Inspection Technologies XRD 3003 T/T und einem Bruker D8 Discover mit Kupfer $K_{\alpha 1}$ -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ bestimmt worden. Kristallstrukturen wurden mit einem Bruker D8 Quest Diffraktometer in Zusammenarbeit mit Christian Burschka und Marcel Gsänger (Center for Nanosystems Chemistry) ermittelt. Die Struktur der PDMS-Stempel wurde in Zusammenarbeit mit Alexander Steeger (Experimentelle Physik VI, Universität Würzburg) entwickelt und mit technischer Unterstützung von Silke Kuhn (Technische Physik, Universität Würzburg) die entsprechende lithografische Strukturierung vorgenommen. Komplementär zu den anisotropen Einkristalltransistormessungen wurden molekulardynamische Simulationen mit GROMACS [144] und Transportsimulationen basierend auf Levich-Jortner Hopping-Raten [145] von Falk May (Innovation Lab GmbH und BASF SE) temperaturabhängig und entlang verschiedener kristallographischer Richtungen durchgeführt. Die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche wurden im Rahmen des BMBF-Forschungsvorhaben POLYTOS (FKZ: 13N10205) im Zeitraum September 2012 bis Dezember 2013 gefördert. Die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels wurden in [99, 146] veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung eingereicht.

6.1 Struktureinfluss auf das Transistorverhalten von Cl_2 -NDI- und Br_2 -NDI-Kristallen

In Dünnschichtbauteilen sind die elektrischen Charakteristika oft durch Fallen, Korngrenzen, die Verkipfung zwischen den benachbarten Kristalliten in der organischen Halbleiterschicht oder Kontaktwiderstände begrenzt [16, 147, 97, 124]. Deshalb bieten sie nur begrenzt Einsichten in die intrinsischen Materialeigenschaften sowie die Korrelation zwischen Kristallstruktur und Beweglichkeit. In den folgenden Abschnitten werden zunächst der experimentelle Zugang zu den Transportparametern validiert, der Übergang von defektreichen zu „state-of-the-art“ defektfreien Kristallen beschrieben und das resultierende elektrische Verhalten diskutiert. Daraufhin werden die Zucht von Einkristallen an Umgebungsluft und eine neue Kristallstruktur für Cl_2 -NDI-Kristalle diskutiert. Schließlich wird eine Kontaktstruktur realisiert, welche keine mechanischen Belastungen auf die Kristalle ausübt und somit keine zusätzlichen Defekte und Fallen induziert.

6.1.1 Transistoren mit Kristallen aus der Lipsett-Zucht

In einem ersten Präparationsansatz wurden Kristalle mit Hilfe des Lipsett-Zuchtverfahrens gewachsen (siehe Abschnitt 4.6). Zunächst wurden die Sublimationstemperaturen der beiden Verbindungen Cl₂-NDI und Br₂-NDI in der Lipsett-Apparatur zu $240 \pm 5 \text{ °C}$ bestimmt und erste Kristalle innerhalb eines Tages gezüchtet. Beispiele der aus Cl₂-NDI und Br₂-NDI mit der Lipsett-Methode gezüchteten Kristalle sind in den Abb. 6.1(a) und (b) gezeigt. Die Ausbeute für Cl₂-NDI lag bei etwa zehn Kristallen pro Zucht, wobei 80% der Proben nadelförmig und 20% flächig wuchsen. Die flächigen Kristalle weisen laterale Ausdehnungen von bis zu 5 mm auf und sind damit prinzipiell auch für injektionsfreie Transportmessungen mittels TOF (engl.: *time of flight*: Flugzeitverfahren) geeignet. Die Ausbeute für Br₂-NDI lag bei maximal zwei Kristallen pro Zuchtversuch, die alle eine dendritische Morphologie mit Längsachsen im Millimeterbereich aufwiesen. Die geringe Ausbeute sowie das dendritische Wachstum könnten durch eine noch unzureichende Reinheit des Ausgangsmaterials verursacht werden. Allerdings scheint angesichts der vorab durchgeführten Sublimationsreinigung von Br₂-NDI [148] der wesentliche Grund eher in der noch nicht ausreichend optimierten Wahl der Wachstumsparameter zu liegen, die zu einem Diffusions-limitierten Wachstum führen, welches der dendritischen Kristallgestalt häufig zugrunde liegt.

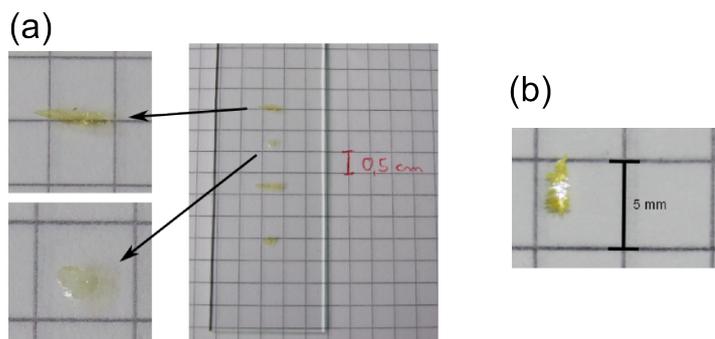


Abbildung 6.1: Nadel- und plättchenförmige Cl₂-NDI-Kristalle (a) und dendritische Br₂-NDI-Kristalle (b)

Die kristalline Qualität der Proben wird in Abb. 6.2 anhand der Bragg-Spektren entlang der Oberflächennormalen (out-of-plane) sowie der zugehörigen Rocking-Messungen gezeigt, welche ein Maß für die Textur (Mosaizität) der aus Cl₂-NDI und Br₂-NDI gewachsenen Kristalle darstellen. Abb. 6.2(a) und (c) ist zu entnehmen, dass beide Materialproben eine definierte kristalline Phase aufweisen, wobei die intensiveren und zahlreicheren Bragg-Peaks des Br₂-NDI Kristalls auf eine deutlich bessere Kristallinität bzw. ein deutlich größeres kristallines Volumen hinweisen. Der aus der Bragg-Bedingung [149] errechnete Netzebenenabstand entlang der Probennormalen, im Folgenden mit der [001]-Richtung identifiziert, ergibt sich für die Cl₂-NDI Probe zu $d_{(001)} = 18,95 \pm 0,05 \text{ Å}$. Dieser Gitterabstand lässt sich nicht mit der zuvor veröffentlichten monoklinen Kristallstruktur (P1 21/c 1, $a = 11,870 \text{ Å}$, $b = 16,633 \text{ Å}$, $c = 5,9347 \text{ Å}$, $\beta = 104,42 \text{ °}$) [92] in Übereinstimmung bringen und legt die Existenz eines weiteren Polymorphs nahe.

Für die Br₂-NDI Kristalle ergibt sich aus der Röntgenbeugung ein (001)-Netzebenenabstand entlang der Oberflächennormalen von $d_{(001)} = 18,82 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Für die Verbindung sind bisher zwei Kristallstrukturen bekannt [150]: α -Phase (monoklin, P1 21/c 1, $a = 12,0235 \text{ \AA}$, $b = 16,6858 \text{ \AA}$, $c = 5,9413 \text{ \AA}$, $\beta = 104,27^\circ$) und β -Phase (triklin, P-1 (2), $a = 5,325 \text{ \AA}$, $b = 6,639 \text{ \AA}$, $c = 18,971 \text{ \AA}$, $\alpha = 94,88^\circ$, $\beta = 95,40^\circ$, $\gamma = 109,01^\circ$). Vergleicht man den gemessenen Wert mit der Projektion des c -Vektors aus der Literatur auf die Oberflächennormale, so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit der β -Phase ($d_{c'} = 18,818 \text{ \AA}$).

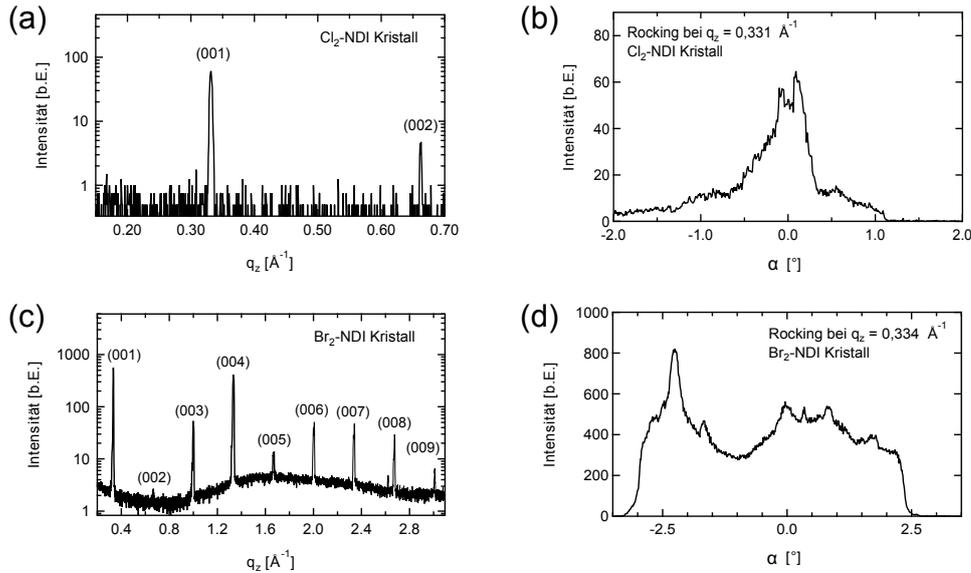


Abbildung 6.2: Bragg-Spektren der Cl₂-NDI- (a) und Br₂-NDI-Kristalle (c) und Rocking-Messung an den jeweiligen (001)-Bragg-Reflexen (b) und (d)

Die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen (001)-Gitterabstand für Cl₂-NDI und der Modifikation B für Br₂-NDI sowie die Ähnlichkeit der beiden Moleküle legen den Schluss nahe, dass es sich bei dem gemessenen Ebenenabstand von $d_{(001)} = 18,95 \pm 0,05 \text{ \AA}$ um einen weiteren Polymorph von Cl₂-NDI handelt. Dieser ähnelt der Br₂-NDI β -Phase und wurde durch anschließende, detaillierte Strukturbestimmungen eindeutig identifiziert (s. Abschnitt 6.1.3 oder [99]). Die an den jeweiligen (001)-Bragg-Reflexen durchgeführten Rocking-Messungen (Abb. 6.2(b) und 6.2(d)) deuten angesichts der schmalen Intensitätsverteilung eine definiertere Textur für den Cl₂-NDI Kristall an. Aufgrund seines flächigen Wachstums sind die kristallinen Domänen infolge von Kleinwinkelkorngrenzen gegenüber der Oberflächennormalen um ca. $\pm 0,5^\circ$ verkippt. Entsprechend des dendritischen Wachstums weist der Br₂-NDI Kristall eine deutlich breitere Verkipfung der kristallinen Bereiche auf (Intensitätsverteilung über ca. $\pm 3^\circ$). In Hinblick auf die nachfolgend durchgeführten elektrischen Untersuchungen ist hierbei zu erwähnen, dass für zahlreiche, unterschiedliche aromatische Verbindungen ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Rocking-Breite und der makroskopischen Beweglichkeit beobachtet wurde, der sich auf die Kopplung zwischen den einzelnen kristallinen Domänen innerhalb des Transportkanals zurückführen lässt [16]. Dieser Vergleich wird für verschiedene Kristallqualitäten in Abschnitt 6.1.2 diskutiert.

Zur Durchführung der elektrischen Transportmessungen wurden in einem ersten Ansatz die hergestellten Kristalle auf eine BC-Struktur (engl.: *bottom contact*: unterer Kontakt) laminiert [123]. Das Substrat besteht aus einem n-dotierten Si-Wafer mit einer 290 nm dicken, thermisch aufgewachsenen SiO₂-Schicht, welche als Gate-Dielektrikum dient und eine Kapazität von 6.9 nF/cm² aufweist. Die photolithographisch hergestellten Source- und Drain-Kontakte aus Gold ergeben Kanalweiten von 2 mm bei Kanallängen von 5 bis 20 μm. Alle Transistorkurven wurden unter inerten Bedingungen und unter Ausschluss von Licht aufgenommen. Abb. 6.3(a) zeigt die beschriebene Kontaktgeometrie mit einem laminierten Cl₂-NDI Kristall, die resultierenden Ausgangs- und Transferkennlinien sind in Abb. 6.3(b) und 6.3(c) abgebildet. Die daraus berechnete Elektronenbeweglichkeit ist als Funktion der Gate-Spannung in Abb. 6.3(d) dargestellt. Zunächst ist die generelle Eignung des gewählten Laminationsansatzes festzustellen. Die Ströme betragen bis zu 10⁻⁸ A bei Schwellenspannungen von ca. 50 V. Die beobachteten Elektronenbeweglichkeiten für Cl₂-NDI belaufen sich auf maximal 1·10⁻⁶ cm²/Vs (s. Abb. 6.3(d)).

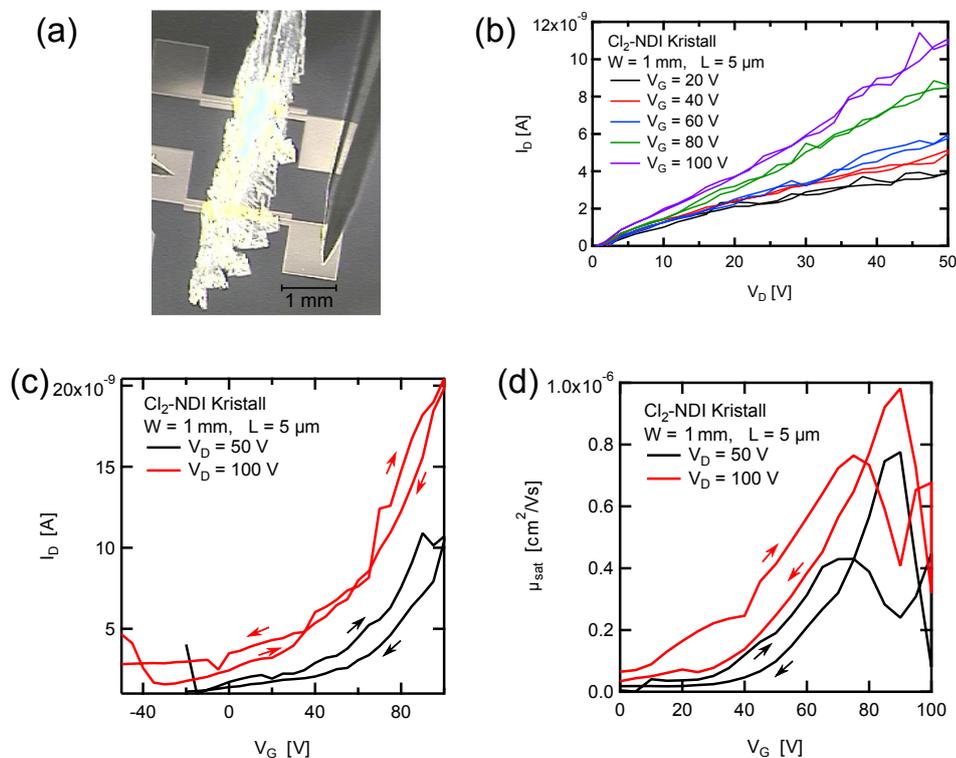


Abbildung 6.3: Darstellung des Cl₂-NDI-Einkristall-Transistors (a), der Ausgangskennlinie (b), der Transferkennlinie (c) sowie der daraus bestimmten Elektronenbeweglichkeit (d) im Kristall.

Der entsprechende Einkristall-Transistor und die resultierenden Messkurven für die Probe Br₂-NDI sind in Abb. 6.4(a) - (c) aufgeführt. Die maximale Elektronenbeweglichkeit beläuft sich für diese Probe auf 5·10⁻⁷ cm²/Vs (s. Abb. 6.4(d)), d. h. auch für diese Probe kann der experimentelle Zugang zu den elektronischen Transportparametern durch die Methode der Laminierung erfolgreich demonstriert werden. Die geringen Ströme und Elektronenbeweglichkeiten waren in diesem Versuchsstadium der stark texturierten Kristallstruktur mit ihren auftretenden Korngrenzen so-

wie der undefinierten Situation an den Organik/Metall-Kontakten geschuldet. Dies zeigt sich u.a. an den hohen Schwellspannungen von bis zu 50 V, die zur Erzeugung freier Ladungsträger im halbleitenden Kanal erforderlich sind.

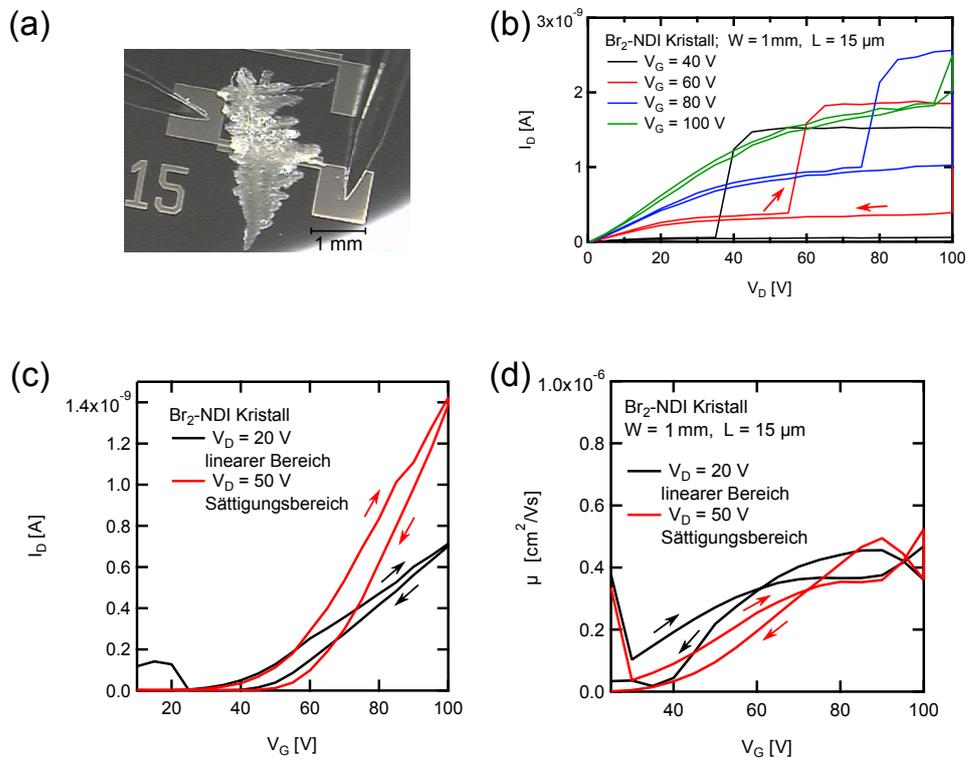


Abbildung 6.4: Darstellung des Br₂-NDI-Einkristall-Transistors (a), der Ausgangskennlinie (b), der Transferkennlinie (c), sowie der daraus bestimmten Elektronenbeweglichkeit (d) im Kristall.

Insbesondere für das ausgeprägte dendritische Wachstum des Br₂-NDI Kristalls spiegelt sich die Injektionslimitierung in dem stufenartigen Anstieg des Drain-Stroms in den Ausgangskennlinien (Abb. 6.4(b)) sowie seiner Reduzierung um etwa eine Größenordnung gegenüber der Cl₂-NDI Probe wider. Weitere Effekte, die zu einer Limitierung des beobachteten Transportverhaltens führen, sind dem nicht-planaren Aufliegen der Kristalle im Kanalbereich und der damit verbundenen Überschätzung der Gate-Kapazität zu zuschreiben. An Stellen innerhalb des Kanals, an denen ein physischer Kontakt mit dem Gate-Dielektrikum besteht, können zudem vorhandene OH-Gruppen auf der SiO₂-Oberfläche als Elektronenfallen die akkumulierte Ladungsträgerdichte und damit den Transport effektiv beeinträchtigen [11].

6.1.2 Transistoren mit Kristallen aus der Gradientensublimation

Mit dem Ziel einer besseren Annäherung an die intrinsischen Materialeigenschaften wurde zur Kristallherstellung in einem fortgeschrittenen Ansatz die PVT-Zucht (siehe Abschnitt 4.6) angewandt. Dabei wird im Gegensatz zum Lipsett-Verfahren das vorgereinigte Ausgangsmaterial im einem horizontal orientierten Glasrohr sublimiert und über ein Transportgas in eine Resubli-

mationszone transportiert. Als Transportgas wurde Stickstoff (N₂-Reinheitsgrad 6N) verwendet. Die Temperatur in der Resublimationszone beträgt für Cl₂-NDI 235 ± 5 °C und für Br₂-NDI 240 ± 5 °C über einen Bereich von 10 cm. Beispiele der nach 2 Tagen auf diese Weise gewachsenen Kristalle sind in Abb. 6.5 dargestellt, wo sie bereits auf einer BC-Struktur laminiert sind. Sie sind mehrere mm² groß und einige 10 µm dick.

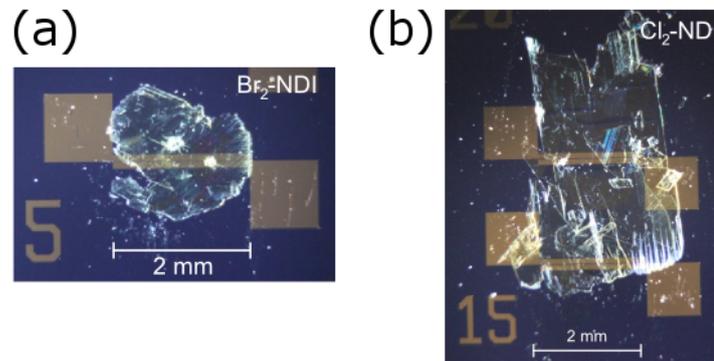


Abbildung 6.5: Abbildung der mittels Sublimationszucht gewachsenen Br₂-NDI- (a) und Cl₂-NDI-Kristalle (b) auf einer BC-Kontaktstruktur.

Mikroskopaufnahmen von Cl₂-NDI- und Br₂-NDI-Kristallen zeigen deren Oberflächenqualität in Abb. 6.6. In der Aufnahme von Br₂-NDI (a) sind ausgeprägte makroskopische Furchen, Terrassen und Löcher zu erkennen, die den Ladungstransport an der Oberfläche behindern können. Ein ausgeprägtes 3-dimensionales Wachstum vermindert ausserdem die Kontaktfläche zwischen dem Kristall und den Source- und Drain-Kontakten und führt zu einer effektiven Verringerung der Kanalweite, die sich in einer unterschätzten Beweglichkeit ausdrückt (vgl. Abschnitt 3.1). In der Aufnahme von Cl₂-NDI (Abb. 6.6(b)) ist eine glatte Oberfläche zu erkennen, während bei Br₂-NDI (Abb. 6.6(a)) mikroskopische Kristalle sichtbar sind. Derartige Kristalle können ebenfalls zur Verringerung der Kontaktfläche mit dem Gold-Kontakt beitragen, da sie wie ein Abstandshalter agieren. Es können zwar lokal über sie Ladungsträger injiziert werden, dies gilt jedoch nicht für die restliche Kontaktfläche. Es sind Cl₂-NDI Kristalle mit weiten Flächen von bis zu 1 mm, die größer sind als die später verwendeten Kontaktabmessungen, ohne Mikrokristalle unter dem Mikroskop identifiziert worden, während keine der Br₂-NDI-Kristalle ohne makroskopische Defekte oder Mikrokristalle auf der Oberfläche gezüchtet werden konnten. Infolge dessen finden in den nachfolgenden Abschnitten 6.1.3, 6.1.4 und 6.2 die weiterführenden Studien ausschließlich an Cl₂-NDI-Kristallen statt.

Die Kristallqualität wird anhand von Bragg-Spektren und Rocking-Messungen in Abb. 6.7 mit derjenigen der Lipsett-Kristalle verglichen. Die Kristalle beider Materialien wachsen in der selben Phase wie bei der Lipsett-Zucht. Sowohl für Cl₂-NDI als auch Br₂-NDI kann ein erhöhtes kristallines Volumen aus der Intensität und der Anzahl der Bragg-Peaks abgelesen, sowie eine verringerte mittlere Verkipfung der kristallinen Bereiche gegenüber der Substratnormalen aus den Rocking-Messungen bestimmt werden. Die Verkipfung nimmt bei PVT- gegenüber Lipsett-Kristallen für beide Halbleitermaterialien um eine Größenordnung ab (s. Tab. 6.1).

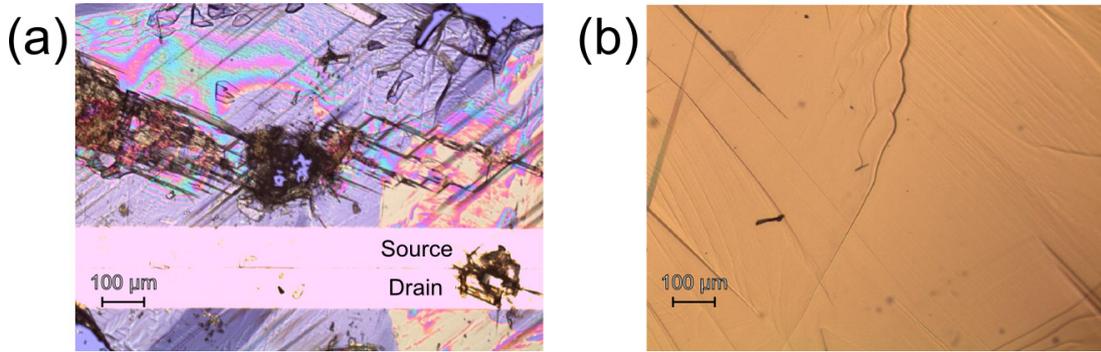


Abbildung 6.6: Mikroskopaufnahmen einer Br_2 -NDI-Kristalloberfläche mit ausgeprägten Furchen, Terrassen und Löchern auf einer BC-Struktur (a) und eines Cl_2 -NDI-Kristalls mit flacher Oberfläche auf Glas (b).

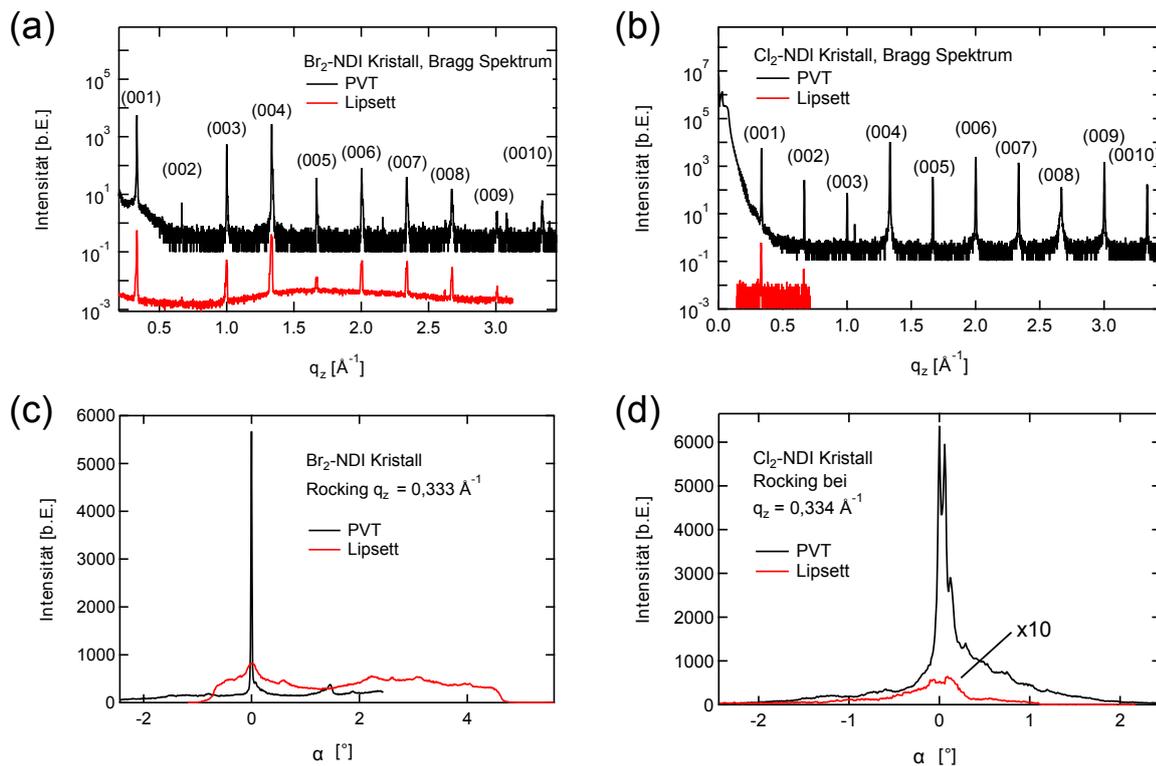


Abbildung 6.7: Vergleich der Bragg-Spektren und Rocking-Messungen von Br_2 -NDI (a), (c) und Cl_2 -NDI-Kristallen (b), (d). Die Intensität der Rocking-Messung des Lipsett- Cl_2 -NDI Kristalls ist zum besseren Vergleich um den Faktor 10 erhöht worden.

Wie bereits erwähnt und für Pentazen und Diindenoperylen experimentell gezeigt [16], geht die abnehmende Verkippung der Domänen mit einer verbesserten Kopplung zwischen ihnen und damit einer Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit einher. Dies kann auch an der Beweglichkeitszunahme um bis zu vier Größenordnungen für Br₂-NDI und Cl₂-NDI beobachtet werden. Die Ausgangs- und Transferkennlinien sowie die Elektronenbeweglichkeiten sind in Abb. 6.8 dargestellt. Sie wurden unter denselben Bedingungen wie die Lipsett-Kristalle in Abb. 6.3 und Abb. 6.4 gemessen.

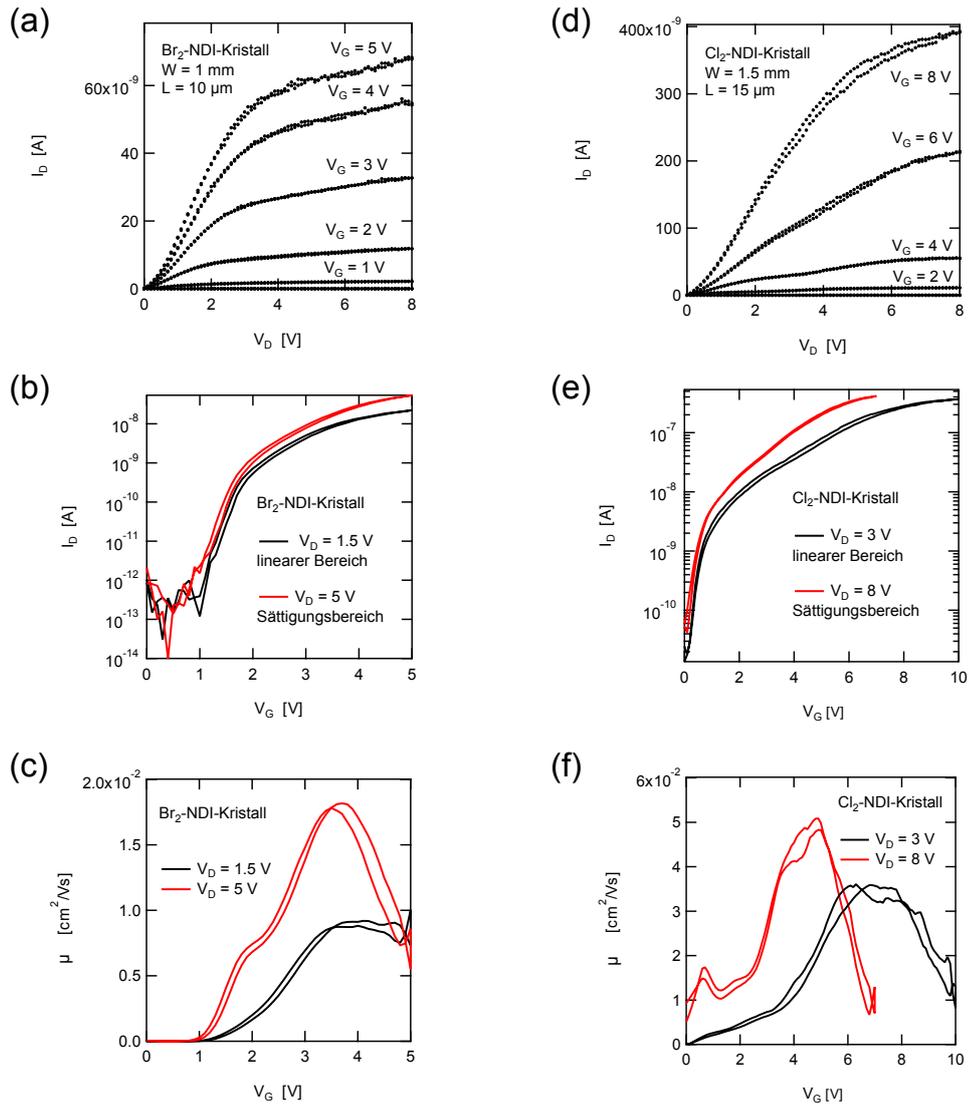


Abbildung 6.8: I(V)-Kennlinien von Kristallen aus der PVT-Zucht: Ausgangs-, Transferkennlinien und Beweglichkeiten von Br₂-NDI (a,b,c) und Ausgangs-, Transferkennlinien und Beweglichkeiten von Cl₂-NDI (d,e,f). Es sind die unterschiedlichen y-Achsenkalierungen zu beachten.

Es ist ein sublineares Anlaufverhalten zu sehen, welches auf einen Schottky-Kontakt an der Halbleiter/Metall-Grenzfläche hinweist [101] (vgl. Kontaktfunktionalisierung der PDMS-Stempel).

Die ermittelten Elektronenbeweglichkeiten μ_{el} belaufen sich auf $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für die Br_2 -NDI-Kristalle bzw. $5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für die Cl_2 -NDI-Proben, die zugehörigen Schwellspannungen $V_{th,sat}$ auf 1,8 V (Br_2 -NDI) bzw. 1,4 V (Cl_2 -NDI). Diese Parameter sind in Tab. 6.1 den Rocking-Breiten gegenüber gestellt. Die Erhöhung der Beweglichkeiten mit Abnahme der Rocking-Breite ist für die PVT-gewachsenen Proben evident. Gleichmaßen werden die Schwellspannungen um einen Faktor 20 reduziert und deuten, aufgrund des linearen Zusammenhanges (siehe Gl. 6.1), auf eine ebenso große Verringerung der Fallendichte infolge abnehmender struktureller Defekte im Kristall hin. Mit der Flächenkapazität von $6.9 \text{ nF}/\text{cm}^2$ folgt unter Annahme, dass bei $V_G = 0$ keine Ladung akkumuliert ist, aus dem kapazitiven Zusammenhang

$$n_{trap} = \frac{c_i \cdot V_{th}}{e} \quad (6.1)$$

die effektive Fallendichte zu $8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ für die Br_2 -NDI-Proben und $6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ für die Cl_2 -NDI-Kristalle. Diese Fallendichten sind etwa 1,5 Größenordnungen geringer als diejenige, welche für Rubren auf SiO_2 berichtet wurde ([123], $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$).

Br_2 -NDI	$\mu_{el} [\text{cm}^2/\text{Vs}]$	$V_{th,sat} [\text{V}]$	$FWHM_{Rock} [^\circ]$
Lipsett	$5 \cdot 10^{-7}$	48	$\geq 0,21$
PVT	$1,8 \cdot 10^{-2}$	1,8	0,02
Cl_2 -NDI	$\mu_{el} [\text{cm}^2/\text{Vs}]$	$V_{th,sat} [\text{V}]$	$FWHM_{Rock} [^\circ]$
Lipsett	$1 \cdot 10^{-6}$	56	0,48
PVT	$5 \cdot 10^{-2}$	1,4	0,05

Tabelle 6.1: Einfluss der Herstellungsmethode auf die technologisch relevanten elektrischen und strukturellen Parameter der Br_2 -NDI- und Cl_2 -NDI-Kristalle: Elektronenbeweglichkeit μ_{el} , Schwellspannung $V_{th,sat}$ und Rocking-Breite $FWHM_{Rock}$.

6.1.3 Kristalle aus der Zucht an Umgebungsluft und Definition der β -Phase

In der Literatur wurde eine ausgezeichnete Betriebsstabilität für Cl_2 -NDI-Kristalle an Umgebungsluft berichtet [151], die Beweglichkeit sank über 3 Monate nur um 13 %. Darauf aufbauend stellte sich die Frage, ob Kristalle auch an Umgebungsluft gezüchtet werden können. Dazu wurde in der PVT Zucht der Einlass für das Transportgas offen gelassen und zur Erzeugung eines Gasstroms am anderen Ende eine Membranpumpe Modell MP 060 E-EC der Firma Ilmvac mit einer Saugleistung von $0,3 \text{ m}^3/\text{h}$ angeschlossen. Das Ausgangsmaterial wurde, wie in Abschnitt 6.1.2 berichtet, auf $235 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt und die gewachsenen Kristalle nach 2 Tagen geerntet. Sie zeigen eine vergleichbare Größe wie diejenigen, welche unter einem Stickstoffstrom gewachsen wurden (s. Abschnitt 6.1.2). Sie sind mehrere mm^2 groß (s. Abb. 6.10(a)) und einige $10 \text{ }\mu\text{m}$ dick. Der Anteil flächiger gegenüber nadelförmiger Kristalle stieg bei dieser Zuchtmethode an, der Habitus der Kristalle entsprach teilweise den Längenverhältnissen und Winkeln der Einheitszelle in der (001)-Ebene (vgl. Tab. 6.2). Dies wird als weiteres Indiz für ein verbessertes Wachstum gewertet.

Die Bragg- und Rocking-Spektren sind in Abb. 6.9(a) und (b) dargestellt. Auch an Umgebungsluft wächst die gleiche kristallographische Phase wie unter Stickstoffatmosphäre. Sie wird weiter unten in ihren Eigenschaften beschrieben. Die Intensität der Bragg-Peaks deutet auf eine ähnlich gute Qualität der kristallinen Ordnung senkrecht zur Kristalloberfläche im Vergleich zu den Kristallen aus der PVT Zucht unter einem Stickstoffstrom hin (vgl. Abb. 6.7(c)). Die Rocking-Messungen weisen auf eine bevorzugte Ausrichtung der kristallinen Domänen entlang der Oberflächennormalen hin, neben der nur wenige weitere Ausrichtungen vorhanden sind. Dies ist bei den Proben der vorherigen Zucht ebenso gewesen (vgl. Abb.6.7(d)), jedoch ist bei der Zucht an Luft kein Untergrund auf der linearen Skala sichtbar. Dessen Fehlen weist auf die geringere Anwesenheit von Mikrokristalliten unterschiedlicher Ausrichtung im Vergleich zu dem größeren Kristall hin. Die Mikrokristallite können die Laminierung des Kristalls und damit die Kontaktierung in den elektrischen Messungen verschlechtern.

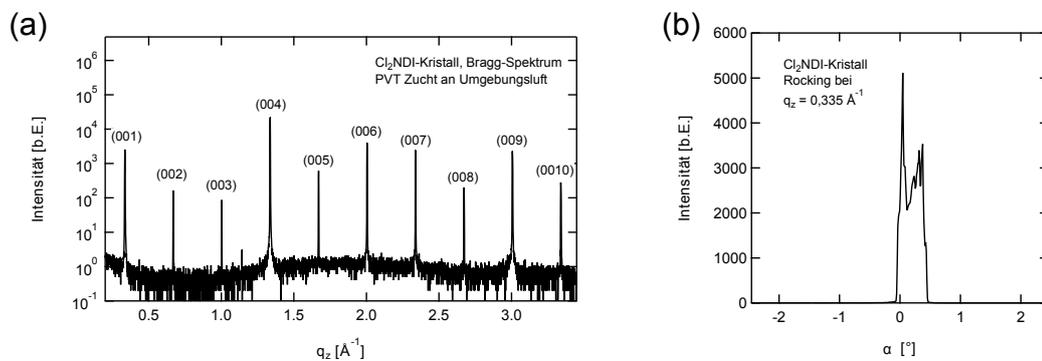


Abbildung 6.9: Bragg-Messung (a) und Rocking-Spektrum (b) von Cl₂-NDI-Kristallen, die an Umgebungsluft gezüchtet worden sind. Die Kristallqualität ist mindestens so gut wie diejenige, welche bei Präparation unter einem Stickstoffstrom entsteht (vgl. Abb. 6.7).

In Abb.6.10(a) ist ein Kristall auf einer SiO₂-Kontaktstruktur dargestellt. Seine hohe kristalline Qualität ist auch in seiner Form erkennbar, da der Einheitszellenwinkel γ makroskopisch zwischen den Kanten des Kristalls mit $111 \pm 2^\circ$ sichtbar ist.

In Abb.6.10(b), (c) und (d) sind die Ausgangs-, Transferkennlinien und Transistor-Beweglichkeit wiedergegeben. In den Ausgangskennlinien ist, wie bei den vorherigen PVT-Zucht Kristallen, ein nichtlineares Anlaufverhalten zu erkennen. Zusätzlich zeigen sie ein stärkeres Rauschen und eine erhöhte Hysterese, die vermutlich auf die zeitlich fluktuierende, effektive Kontaktfläche mit den Goldelektroden aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Kristall und Elektrode zurück zu führen ist. Gleiches gilt für den „Knick“ in der Transferkennlinie in Abb. 6.10(c). Es werden mit einer Elektronenbeweglichkeit von maximal $\mu = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und einer Schwellspannung von $V_{th,sat} = 1,5 \text{ V}$ Werte erreicht, die mit den unter Stickstoffstrom gewachsenen Kristallen vergleichbar sind ($\mu = 5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $V_{th,sat} = 1,4 \text{ V}$, vgl. Abschnitt 6.1.2). Eine Degradation der Moleküle, insbesondere an der Oberfläche, und dementsprechend eine Verschlechterung der Transportparameter im Kristallverbund konnte durch diese Modifikation der Wachstumsbedingungen nicht beobachtet werden. Die Anlaufspannung von $V_{to} = -2 \text{ V}$ deutet

darauf hin, dass bereits bei negativen Gate-Spannungen Ladungen im Kristall vorhanden sind. Sie können durch Dopanten im Kristall erzeugt worden sein, die in der Umgebungsluft während des Kristallwachstums vorhanden waren und während des Wachstums in den Kristallverbund inkorporiert wurden. Aufgrund der negativen Anlaufspannung kann in diesem Fall keine effektive Fallendichte bestimmt werden.

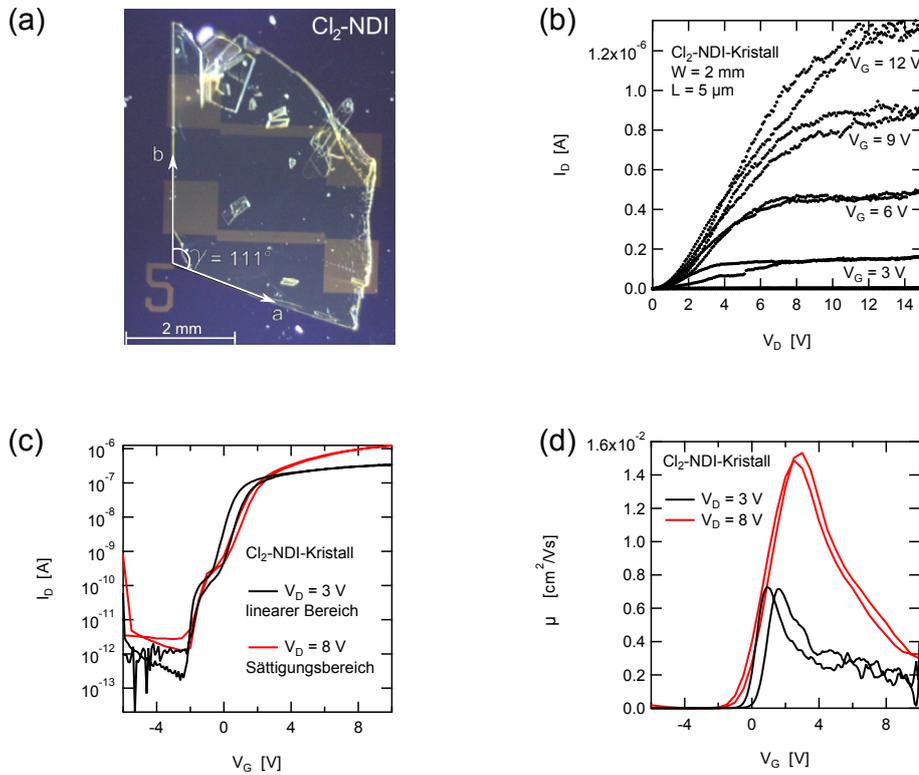


Abbildung 6.10: Foto eines unter Umgebungsluft gewachsenen $\text{Cl}_2\text{-NDI}$ -Kristalls, laminiert auf einer Kontaktstruktur (a), seine Ausgangs- (b) und Transferkennlinien (c) sowie die daraus bestimmte Beweglichkeit der Elektronen (d)

Wie bereits in Abschnitt 6.1.1 beschrieben, wächst $\text{Cl}_2\text{-NDI}$ in einer Konformation, die der β -Phase von $\text{Br}_2\text{-NDI}$ ähnelt. Um diese bislang unbekannte Kristallstruktur zu beschreiben, wurden Messungen am Einkristalldiffraktometer durchgeführt. Es ergibt sich eine triklinische Kristallstruktur $\text{P}\bar{1}$, welche analog zu der von $\text{Br}_2\text{-NDI}$ im Folgenden β -Phase genannt wird. Die Längen und Winkel der Einheitszelle werden in Tabelle 6.2 für 100 K, 200 K und 300 K aufgelistet. Weitere Daten zu den Röntgenmessungen, wie z. B. das Einheitszellenvolumen oder die berücksichtigte Anzahl an Beugungs-Peaks für die Auswertung, sind in einer Veröffentlichung zusammengefasst [99]. Zwischen 100 K und 300 K scheinen die Winkel α und β eine Unstetigkeit aufzuweisen, die auf eine Phasenänderung hinweisen könnte. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass diese Unstetigkeit aus dem automatischen Fit-Algorithmus stammt, welcher die gemessenen Bragg-Peaks mit einer theoretischen Modellstruktur anpasst, und tatsächlich keine Phasenänderung stattfindet. Es wird lediglich zwischen zwei äquivalenten Beschreibungen der gleichen Kristallstruktur gewechselt.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
100	5,186	6,342	18,424	98,72	91,65	109,69
200	5,255	6,330	18,727	99,59	91,39	109,36
300	5,346	6,317	19,157	92,63	98,55	109,00

Tabelle 6.2: Längen und Winkel der Einheitszelle der β -Phase von Cl₂-NDI (triklin, $P\bar{1}$) für 100 K, 200 K und 300 K.

In der β -Phase packen die Cl₂-NDI-Moleküle ähnlich einem Mauerwerk (engl.: *brick-wall*) (s. Abb. 6.11(b)) innerhalb der (ab)-Ebene mit einem Torsionswinkel von 133,9 ° (s. Abb. 6.11(a)) zwischen der Fluoroalkylgruppe und der langen Achse des NDI-Kerns. Im Gegensatz zur bereits bekannten α -Phase sind die Fluoroalkylgruppen benachbarter Moleküle nicht verzahnt. Der Winkel zur langen Achse des NDI-Kerns beträgt in der α -Phase 129,7 ° [99]. Die in-plane Distanz zwischen benachbarten NDI-Molekülen beträgt 3,29 Å mit einem Versatzwinkel von 41 ° in a-Richtung und einer Distanz von 3,32 Å mit einem Versatzwinkel von 32 ° in b-Richtung.

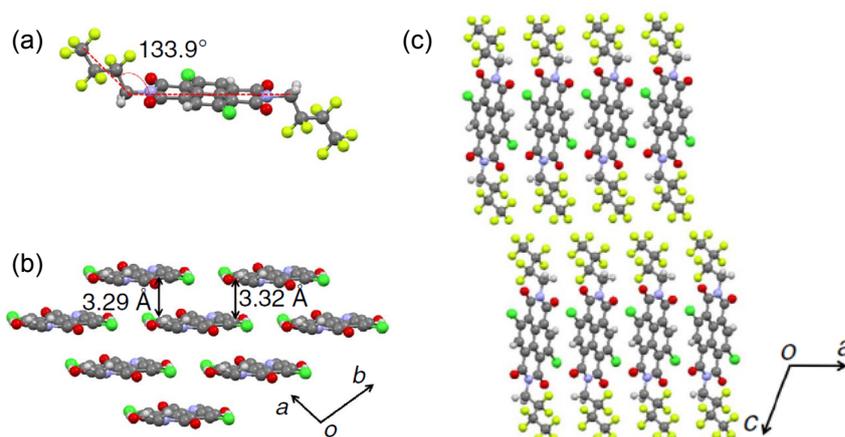


Abbildung 6.11: Molekülstruktur von Cl₂-NDI in der β -Phase (a), die 2-dimensionale Mauerwerk-Struktur in der (ab)-Ebene (b) und die Stapelung der Moleküle in c-Richtung (c). Die roten, grünen, blauen, grauen, weissen und gelben Atome beschreiben jeweils O, Cl, N, C, H und F. Aus [99] entnommen.

Aus dieser „brick-wall“-Anordnung resultieren hohe Elektronenüberlappintegrale sowohl in a- als auch in b-Richtung (vgl. Abschnitt 6.2.3, Abb. 6.23), woraus ein bevorzugt zweidimensionaler Ladungstransport folgt. Er steht im Gegensatz zum präferentiell eindimensionalen Transport in der α -Phase [151, 99], welcher aus den eindimensionalen Stapeln der konjugierten π -Systeme in dieser Konfiguration folgt. In diesem Zusammenhang ist auch die Degradation der Transporteigenschaften in den beiden Polymorphen unterschiedlich. Während in einer eindimensionalen Kette ein einzelner Defekt den Ladungstransport signifikant begrenzen kann, ist es in einem zweidimensionalen System leichter möglich, einen einzelnen Defekt mit geringerem Energieaufwand zu umgehen. Dementsprechend degradiert die Beweglichkeit unter gleichen Bedingungen in der β -Phase weniger stark (5% Reduktion nach 3 Monaten [99]) als die in der α -Phase (13%

Reduktion nach 3 Monaten [151]). In *c*-Richtung werden die NDI-Kerne benachbarter Moleküle von ihren Fluoroalkylgruppen räumlich und elektronisch getrennt (s. Abb. 6.11(c)). Dadurch ist der Abstand zwischen den Kernen in dieser Richtung sehr groß im Vergleich zu den anderen Kristallrichtungen, was zu einer wesentlich geringeren Leitfähigkeit führt. Aufgrund der Anisotropie in der Beweglichkeit ist die β -Phase elektrisch ein 2D-System, welches mit der (*ab*)-Ebene räumlich übereinstimmt.

Die relativen Längenänderungen der Gittervektoren innerhalb der Einheitszelle mit der Temperatur, normiert auf die Länge bei 300 K, sind in Abb. 6.12 dargestellt. Durch diese Auftragung wird der Einfluss der intermolekularen Wechselwirkungen auf die Kristallstruktur deutlich. Die *a*- und *c*-Richtung expandieren mit steigender Temperatur und es ergeben sich thermische Expansionskoeffizienten von $\alpha_a = 1,49 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ und $\alpha_c = 1,87 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Die höhere thermische Expansion der *c*-Richtung ist auf die anisotrope Interaktion benachbarter Moleküle zurück zu führen. Während in *a*-Richtung die Moleküle über die delokalisierten π -Elektronensysteme attraktiv wechselwirken, vermitteln die fluorierten Alkylketten in *c*-Richtung eine repulsive Kraft und damit schwächere Bindung (vgl. Abb. 6.11(c)). Die ausbleibende Verzahnung der fluorierten Alkylketten in der β -Phase unterstützt die hohe thermische Expansion in *c*-Richtung, während sich für die α -Phase in der entsprechenden Richtung aufgrund der Verzahnung ein thermischer Expansionskoeffizient von $\alpha_a = 0,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ergibt [99]. Im Gegensatz zu den diskutierten *a*- und *c*-Richtungen wird die *b*-Richtung mit steigender Temperatur mit einem Expansionskoeffizienten von $\alpha_b = -0,20 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ komprimiert. Diese Kompression kann durch eine Rotation des Moleküls um die *c*-Achse erklärt werden, welche ebenfalls, aber mit positivem Vorzeichen, zum Expansionskoeffizienten in *a*-Richtung beiträgt [152]. Die absoluten Werte der Expansionskoeffizienten befinden sich in derselben Größenordnung wie sie auch für andere organische Verbindungen wie Naphthalin, Anthrazen, Tetrazen und Pentacen gemessen wurden ($(0,1 - 2) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, [152]).

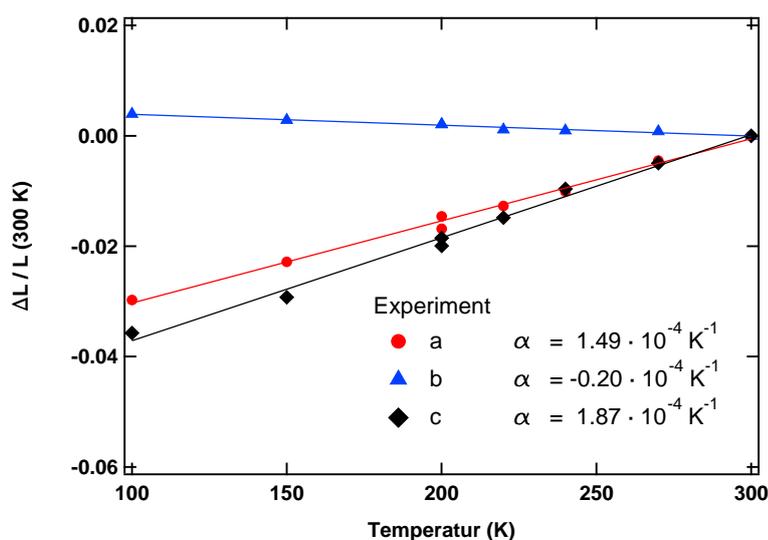


Abbildung 6.12: Relative Längenänderung der Gittervektoren der Einheitszelle der β -Phase von Cl_2 -NDI, normiert auf die Länge bei 300 K.

Die verschiedenen, unabhängigen experimentellen Befunde bestätigen demnach, dass Cl₂-NDI Kristalle an Umgebungsluft gezüchtet werden können und eine vergleichbare Qualität gegenüber Kristallen aufweisen, die unter einer inerten Stickstoffatmosphäre gewachsen werden. Als zentrales Ergebnis konnte eine gleichbleibende Elektronenbeweglichkeit trotz Wachstum und Charakterisierung an Umgebungsluft beobachtet werden. Diese Eigenschaft kann wahrscheinlich auch auf Dünnschichten übertragen werden und ist damit von technologischer Relevanz. Vor allem organische Halbleiter, die konzipiert wurden um Elektronen zu transportieren, leiden unter einer geringen Degradationsstabilität unter Umgebungsbedingungen, da die für Elektroneninjektion aus Gold benötigten LUMO-/LUCO-Niveaus aufgrund ihrer Lage die Moleküle anfällig für Oxidation machen. Wie in Abschnitt 6.2.1 gezeigt wird, können noch höhere Beweglichkeiten im Transistor von mehr als 1 cm²/Vs mit Einkristallen erreicht werden, indem der Kontaktwiderstand reduziert und die Kristallrichtungen mit höherer Beweglichkeit für den Ladungstransport selektiert werden.

6.1.4 Transportmessungen mit PDMS-Transistorstrukturen

Fallenzustände in Einkristalltransistoren sind nicht nur durch die Qualität und die Wachstumsprozesse der Einkristalle bestimmt, sondern können auch von außen induziert werden, zum Beispiel über nachträgliche Dotierung, Dipolformation oder chemische Reaktionen an der Oberfläche [153, 154, 155, 156]. Zum Beispiel kann das Gate-Dielektrikum an der Halbleiter-Grenzfläche Fallen in der Nähe des Transportkanals induzieren, wie es für SiO₂ gezeigt wurde [123]. Diese Effekte können bei der Verwendung eines Luft- oder Vakuum-Gates minimiert werden, welches hier durch eine Kontaktstruktur aus Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) realisiert wurde.

Zur Bestätigung der Funktion des auf PDMS-Substraten basierenden Messkonzeptes wurde zunächst eine einfache „Finger“-Struktur erstellt, bei der ein Kanal mit einer Länge von 50 µm die Source- und Drain-Kontakte voneinander trennt (s. Abb. 6.13(a)). Für dieses und die nachfolgenden Experimente wurden ausschließlich Cl₂-NDI-Kristalle aus der PVT-Zucht verwendet, bei der Luft als Trägergas eingesetzt worden ist. Anhand des nicht-linearen Anstiegs der Ausgangskennlinien bei kleinen Drain-Spannungen zwischen $V_D = 0$ und 5 V in Abb. 6.13(b) ist ein verbleibender Kontaktwiderstand zu erkennen. Aus den Transferkennlinien in (c) werden ein On/Off-Verhältnis von knapp 10² sowie eine lineare Schwellspannung von $V_{th,lin} = 5,5$ V bestimmt, welche bei einer Kapazität von $c_{i,stamp} = 0,18$ nF/cm² (aus $d_{Terrasse} = 4,9$ µm und $\varepsilon_{Vakuum} = 1$; mit Gl. 5.2 bestimmt) eine Fallendichte von $6 \cdot 10^9$ cm⁻² ergibt (siehe Gl. 6.1). Die Fallendichte ist damit um eine Größenordnung geringer als die eines Cl₂-NDI Einkristalltransistors, der auf ein SiO₂-Substrat laminiert worden ist (vgl. Abschnitt 6.1.2). Diese Verringerung resultiert aus einer Reduzierung der Fallenzustände an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Halbleiter infolge des Luft- bzw. Vakuum-Gates. Die Fallendichte ist vergleichbar mit derjenigen anderer Kristalle ($\sim 7 \cdot 10^9$ cm⁻²) bei Laminierung auf einem Vakuum-Gate [157]. Bei dieser Abschätzung wurden eine Änderung des Kontaktwiderstandes und der Einfluss äußerer

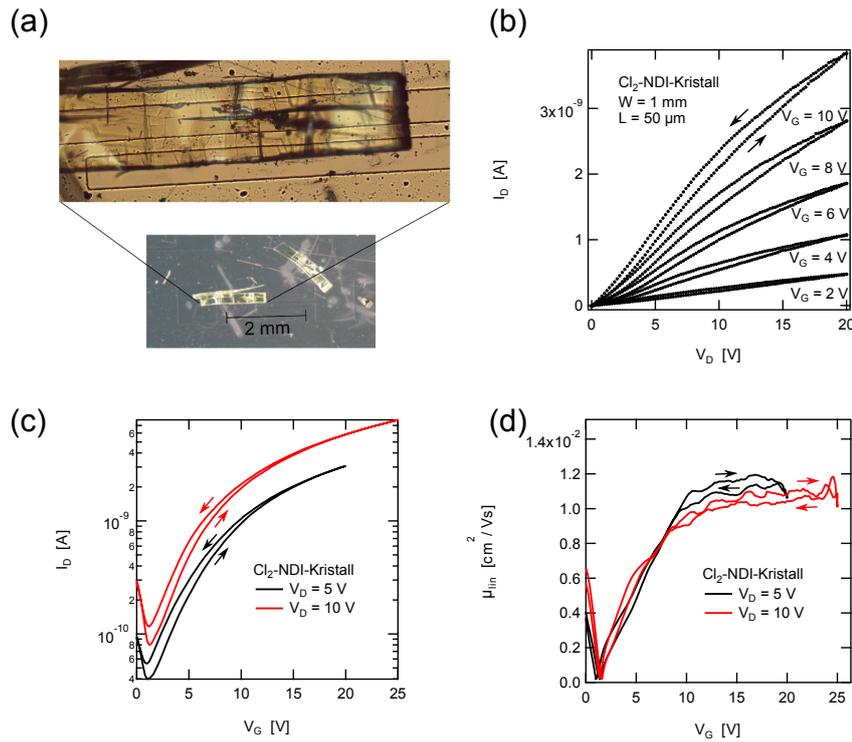


Abbildung 6.13: Cl₂-NDI-Kristall auf einer PDMS „Finger“-Struktur. Oben Mikroskopaufnahme (100-fache Vergrößerung), darunter ein entsprechendes Foto (a), Ausgangskennlinien (b), Transferkennlinien (c) und Elektronenbeweglichkeit (d).

Dipole, z. B. infolge von H₂O-Adsorption, auf die Feldverteilung im Akkumulationsbereich des Kanals nicht berücksichtigt. Die Elektronenbeweglichkeit der Cl₂-NDI Kristalle auf den PDMS-Strukturen beträgt $1,1 \cdot 10^{-2}$ cm²/Vs (Abb. 6.13(d)) und ist somit von gleicher Größenordnung wie die Beweglichkeit bei der Verwendung von SiO₂-Substraten (vgl. Abschnitt 6.1.2), so dass sich keine signifikante Änderung des Kontaktwiderstandes ergeben hat.

6.2 Korrelation zwischen Kristallstruktur und Beweglichkeit in Cl₂-NDI-Einkristallen

Im folgenden Abschnitt werden die mikroskopischen Elektronentransportprozesse in Cl₂-NDI Einkristallen in der β -Phase untersucht. Dazu werden die Kristalle auf eine kreisförmig segmentierte Kontaktstruktur (vgl. Abb. 6.14) aus PDMS (s. Abschnitt 6.1.4) laminiert, um die intrinsischen Beweglichkeitswerte zu bestimmen. Diese Kreisform ermöglicht die Bestimmung des richtungsabhängigen Beweglichkeitstensors in der (001)-Ebene des Kristalls für verschiedene Temperaturen ohne den Kristall dafür wieder von der Unterlage entfernen zu müssen und dabei mechanischen Belastungen auszusetzen (Abschnitt 6.2.1). Die temperaturabhängigen experimentellen Beweglichkeitstensen werden in Abschnitt 6.2.2 auf Grundlage des Levich-Jortner-Ratenmodells diskutiert, um der Frage nachzugehen, ob eine ansteigende Beweglichkeit

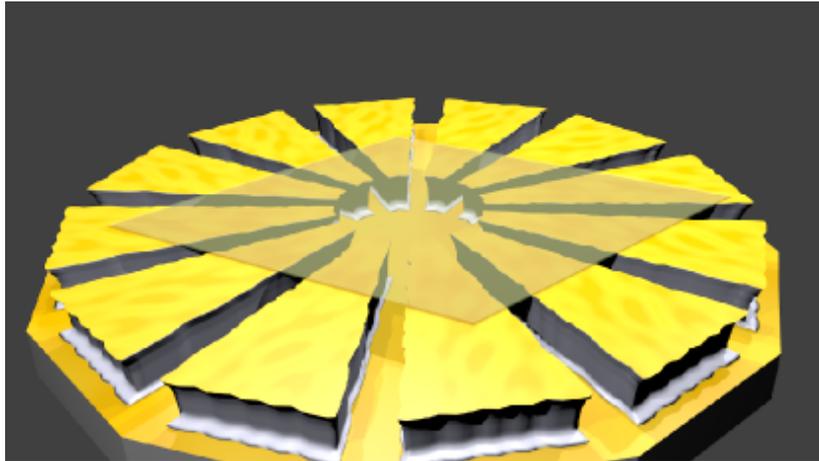


Abbildung 6.14: Schematische Darstellung eines Cl₂-NDI-Kristalls auf einer kreisförmigen Kontaktstruktur. Benachbarte Segmente fungieren als Source- und Drain-Kontakte, ihre Form erzeugt im Kristall entlang des Transportkanals ein homogenes elektrisches Feld in eine spezifische kristallographische Richtung. Die Fläche unterhalb der Segmente agiert als Gate-Kontakt, der Freiraum dazwischen als Gate-Dielektrikum.

zu tieferen Temperaturen auch das Vorhandensein von Hopping-Transport bedeuten kann. Im letzten Abschnitt 6.2.3 wird der Einfluss von statischen und dynamischen Gitterdeformationen auf den mikroskopischen Transport und damit auf den Beweglichkeitstensor untersucht, um ihre Wirkung zu differenzieren.

Für die folgenden Studien wurden ausschließlich Cl₂-NDI Kristalle verwendet, weil sie im Vergleich zu Br₂-NDI trotz vergleichbarer Schwellspannungen, Elektronenbeweglichkeiten (Abb. 6.8) und kristalliner Ordnung (Abb. 6.7) ein flächigeres Wachstum mit glatteren Oberflächen zeigten, welche die Laminierung und damit die Ladungsträgerinjektion erleichterten und reproduzierbarer machten (Abb. 6.6). Das bevorzugte 2-dimensionale Wachstum von Cl₂-NDI im Vergleich zu Br₂-NDI Kristallen ist auch anhand von Abb. 6.10(a) zu erkennen: Der Einheitszellenwinkel γ von 109 ° ist in der makroskopischen Form des Cl₂-NDI Einkristalls sichtbar. Dies spricht für eine besonders hohe kristalline Qualität und wurde bei keinem der Br₂-NDI Kristalle in dieser Form beobachtet.

6.2.1 Temperaturabhängige anisotrope Beweglichkeit

Die Elektronenbeweglichkeit wird entlang unterschiedlicher kristallographischer Richtungen mit Hilfe der kreisförmig segmentierten Kontaktstruktur ermittelt, auf welche der Kristall laminiert wird (s. Abb. 6.14). Diese Transistorstruktur ermöglicht die Messung der Beweglichkeiten entlang verschiedener in-plane Richtungen ohne erneutes Laminieren des Kristalls, was zur Induzierung von strukturellen Defekten, wie beispielsweise Versetzungslinien, führen und den Transport dadurch zunehmend verschlechtern kann. Eine Spannungsdifferenz zwischen zwei benachbarten

Segmenten erzeugt ein homogenes elektrisches Feld entlang des jeweiligen Leitungskanals, der einer spezifischen kristallographischen Richtung im Kristall entspricht. Die Kontaktstruktur besteht aus 12 Segmenten, was zu einer Winkelauflösung von 30° führt. Die Ausrichtung des Kristalls wird mittels Röntgenbeugung in der Ebene (GIXD) bestimmt. Die Bragg-Reflexe der (100)-, (010)- und (001)-Netzebenen sind in Abb. 6.15(a) gezeigt. Die Orientierung der Netzebenen wird über einen azimuthalen φ -Scan der Probe ermittelt (s. Abb. 6.15(b)). Die Verbreiterung der Peaks um etwa $0,2^\circ$ ist experimentell bedingt und auf die verwendeten optischen Elemente (Soller) zur Strahlbegrenzung zurückzuführen. Aus der Orientierung der Netzebenen lässt sich, wie in Abschnitt 3.3 gezeigt (vgl. Abb. 6.15 (b), Einsatz), die Orientierung der Kristallachsen berechnen. Sie und die Messdaten sind in Tabelle 6.3 eingetragen. Auf einem Foto des untersuchten Kristalls, welcher auf einer Kontaktstruktur laminiert ist, sind die Lage der Kristallachsen a und b in der Transportebene bildlich dargestellt (s. Abb. 6.15(a), Einsatz).

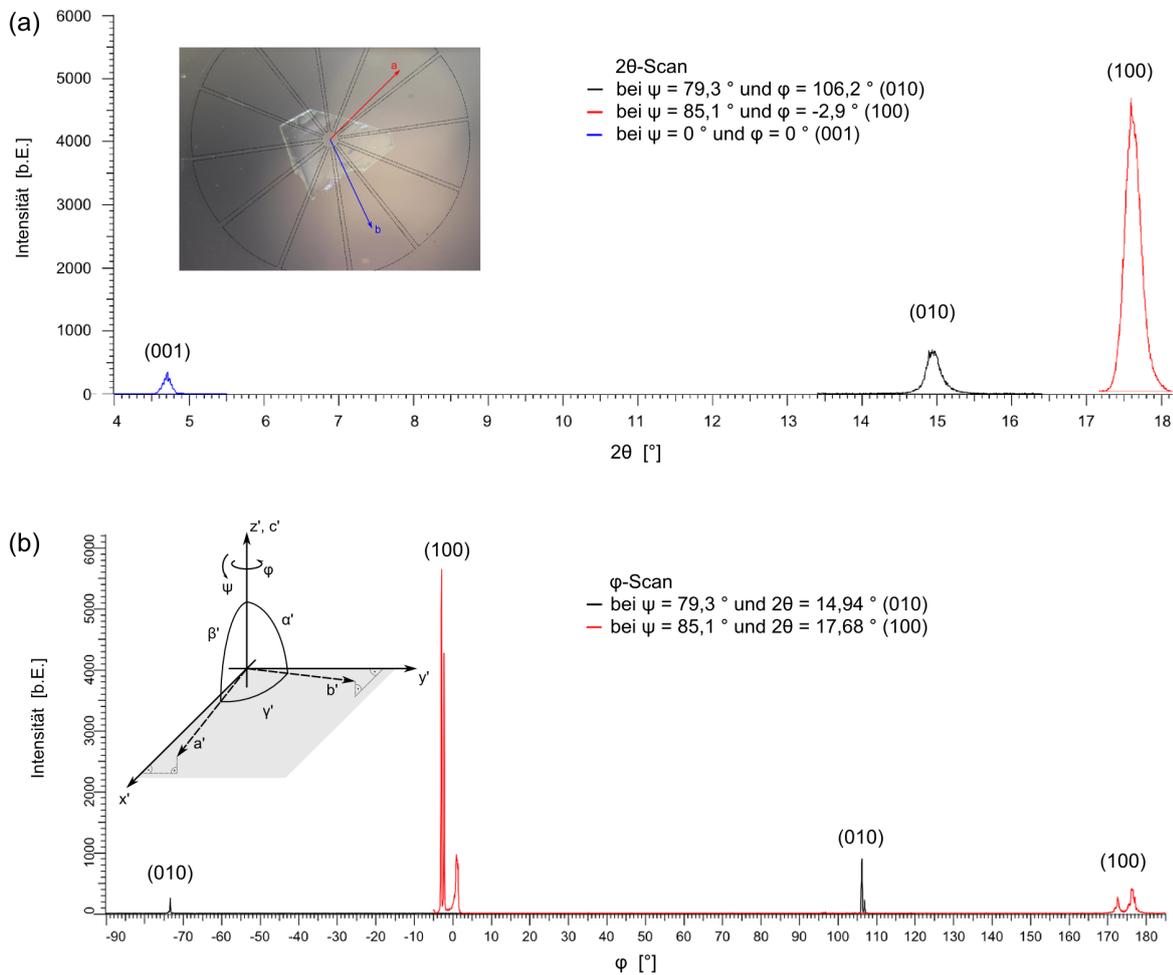


Abbildung 6.15: Bragg-Messung in (010)-, (100)- und (001)-Richtung (Einsatz: Foto eines untersuchten Cl_2 -NDI Kristalls auf einer Kontaktstruktur und die Kristallachsen a und b in der Transportebene) (a) und azimuthaler φ -Scan in (010)- und (100)-Richtung (Einsatz: Skizze der reziproken Einheitszelle mit a' , b' , c' , α' , β' und γ' und seinem Zusammenhang mit dem Bezugssystem des Diffraktometers mit den Winkeln φ und ψ) (b).

	reziprok			real		
	φ [°]	ψ [°]	2θ [°]	φ [°]	ψ [°]	d [Å]
<i>a</i>	-2,9	85,1	17,62	16,7	0	5,03
<i>b</i>	-73,3	79,3	14,93	-92,9	0	5,93
<i>c</i>	0	0	4,70	113,7	10,8	18,79

Tabelle 6.3: Orientierung der reziproken und realen Kristallachsen sowie deren Bragg-Winkel und die entsprechenden Netzebenenabstände im Bezugssystem des Diffraktometers.

Unter Kenntnis der Orientierung des Kristalls auf der Kontaktstruktur können die gemessenen, richtungsabhängigen Transistordaten mit der Kristallstruktur korreliert werden. Für die folgenden Untersuchungen wurden die Kontaktstrukturen zusätzlich mit Polyethylenimine Ethoxylate (PEIE, kommerziell erworben von Sigma Aldrich) funktionalisiert, um den Kontaktwiderstand zu reduzieren, wie es für zahlreiche organische Bauteile gezeigt wurde [158].

In Abbildung 6.16 sind beispielhaft Ausgangs- (a-d) und Transferkennlinien (e) in Richtung der hohen und niedrigen Beweglichkeiten bei 300 K und 175 K dargestellt. Über den gesamten Winkelbereich wurde zusätzlich bei Temperaturen von 253 K, 209 K und 183 K gemessen. Die Ausgangskennlinien zeigen Ströme im Bereich mehrerer 10 nA und definierte lineare Bereiche bzw. Sättigungsbereiche mit meistens vernachlässigbarer, gelegentlich kleiner Hysterese. Es treten bei $V_D = 0$ in einigen Fällen, verstärkt bei höheren Temperaturen, Leckströme von wenigen nA auf, welche vermutlich aufgrund von leitenden Pfaden an den Flanken der PDMS-Kontakte zwischen Gate und Source bzw. Drain entstehen. Auch ist ein nicht verschwindender Anstieg des Drain-Stroms mit der Drain-Spannung in den Sättigungsbereichen erkennbar. Dieser Anteil am Drain-Strom kann laut [159] auf einer zusätzlichen Injektion von Ladungsträgern als Funktion der Source-Drain-Spannung beruhen. Üblicherweise erzeugen die Spannungen zwischen Source und Drain weitaus geringere Felder im Vergleich zu den Spannungen, die zwischen Source und Gate angelegt werden, da letztere in den üblicherweise verwendeten Dünnschichttransistoren mit Kanalweiten von 50 μm über eine weitaus geringere Distanz von nur einigen 10 nm abfallen (s. Kapitel 5). Im Fall der hier untersuchten, laminierten Transistoranordnungen sind die Kanallänge (50 μm) und die Dicke des Gate-Dielektrikums (4,9 μm) nur um einen Faktor 10 verschieden, so dass das angelegte Source-Drain-Feld einen nicht zu vernachlässigenden Injektionsstrom erzeugt. Dadurch steigen mit zunehmender Drain-Spannung die Ladungsträgerdichte im Kanal und somit der Drain-Strom kontinuierlich an.

Die Transferkennlinien zeigen jedoch keinen signifikanten Einfluss durch Leckströme, so dass Schwellspannungen und On/Off-Verhältnisse reproduzierbar und zuverlässig ermittelt werden können. Die Beweglichkeiten wurden bei hohen Gate-Spannungen im linearen Bereich bestimmt, um das Verhältnis der durch die Drain-Spannung injizierten Ladungsträger zu denjenigen, welche durch die Gate-Spannung injiziert werden, zu minimieren. Bei 175 K betragen die Beweglichkeiten je nach kristallographischer Ausrichtung zwischen 0,3 und 2,8 cm^2/Vs . Das Verhältnis der On/Off-Ströme beträgt 10^5 aufgrund der geringen Leckströme, welche die Kontaktstruktur ermöglicht. Schwellspannungen von $3,5 \pm 0,6$ V weisen auf die Gegenwart von Fallen hin,

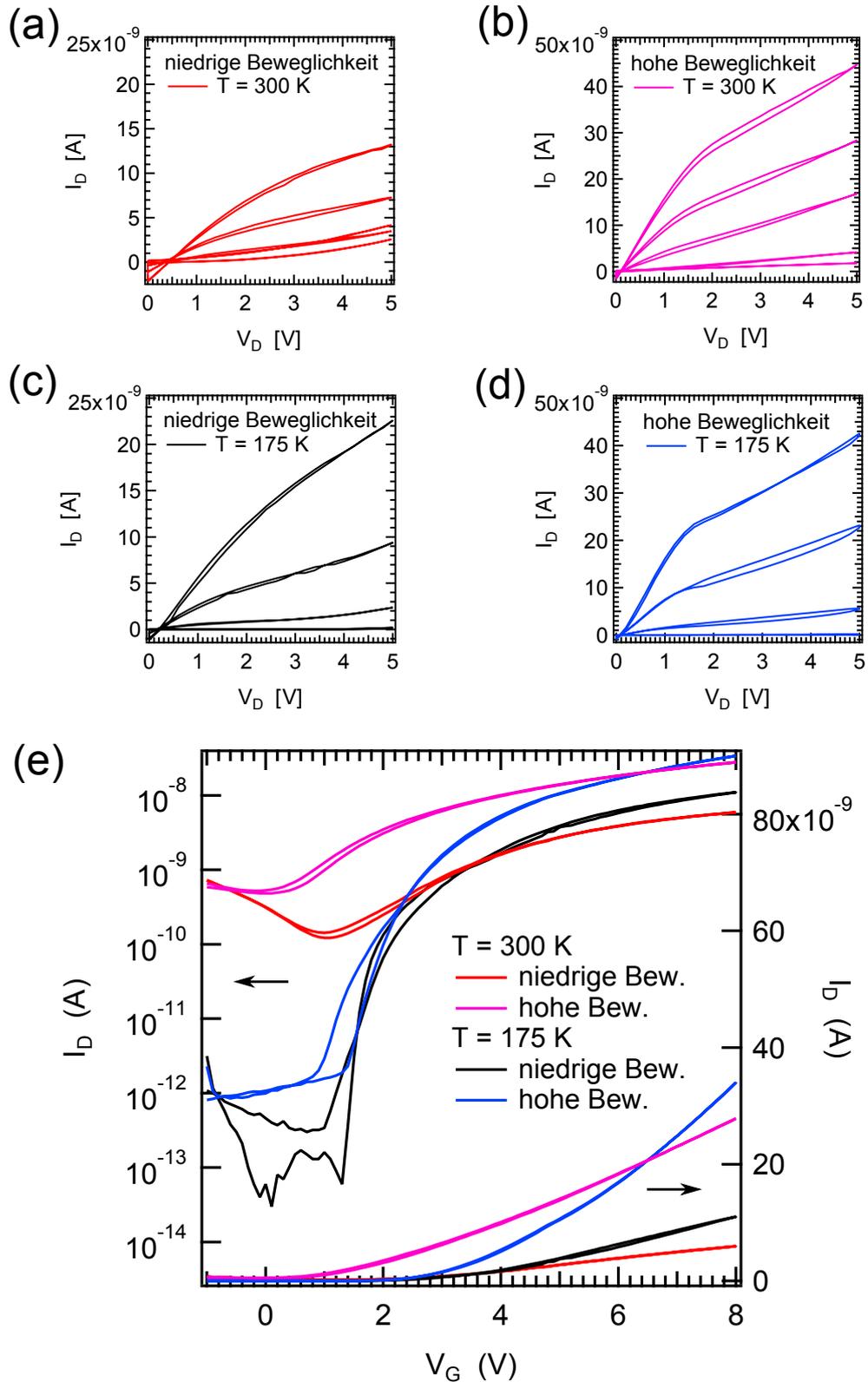


Abbildung 6.16: Beispielhafte $I(V)$ -Kennlinien entlang der Richtungen hoher und niedriger Elektronenbeweglichkeit eines Cl₂-NDI-Kristalls auf einer kreisförmig segmentierten Kontaktstruktur aus PDMS. Ausgangskennlinien bei niedriger (a) und hoher (b) Beweglichkeit bei 300 K und bei niedriger (c) und hoher (d) Beweglichkeit bei 175 K und deren Transferkennlinien (e). Die Ausgangskennlinien wurden bei $V_G = -1, 1, 3, 5$ und 7 V gemessen.

welche unter der Annahme eines ladungsfreien Kristalls bei $V_G = 0$ und einer Kapazität von $c_{i,stamp} = 0,18 \text{ nF/cm}^2$ einer Fallendichte von $n_{trap} = 3,9 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ entsprechen. Die Varianz der Schwellspannung weist darauf hin, dass noch immer räumliche Qualitätsunterschiede in dem untersuchten Cl₂-NDI-Kristall existieren. Eine Verkleinerung der Kontaktstruktur würde diese Unterschiede und den Messfehler in den Beweglichkeiten verringern. Die Größe der Kontaktstruktur ist bei diesen Untersuchungen durch die Auflösung bei der Herstellung der Maske zur Strukturierung begrenzt. Bei 300 K reduziert sich die Schwellspannung auf $2,1 \pm 0,6 \text{ V}$, entsprechend beträgt $n_{trap} = 2,3 \cdot 10^9 \text{ Fallen/cm}^2$, aufgrund der erhöhten thermisch aktivierten Relaxation gefangener Elektronen. Die Aktivierung dieser andernfalls lokalisierten, unbeweglichen Elektronen wird durch die erhöhten Leckströme bei Raumtemperatur und die damit zusammenhängenden, kleineren On/Off-Verhältnisse von etwa 10 bestätigt. Die Elektronenbeweglichkeiten betragen bei Raumtemperatur in Richtung geringer und hoher Beweglichkeit $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bzw. $1,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Im Vergleich zu den Kristallen und Messungen im vorherigen Abschnitt 6.1.4 ist die Beweglichkeit damit um bis zu 2 Größenordnungen größer und die Schwellspannung um den Faktor 2 gesunken. Dies wird auf die bessere Laminierung aufgrund der Abwesenheit von Mikrokristalliten und Strukturdefekten auf der (001)-Kristalloberfläche, die Kontaktfunktionalisierung und eine genauere Bestimmung der Kanalweite zurückgeführt, da die Übergangsbereiche von den Kontakten zum freistehenden Kristall, an denen die Ladungsträger injiziert und extrahiert werden, mit einem optischen Mikroskop gut identifizierbar und abmessbar waren (s. Abb. 6.17).

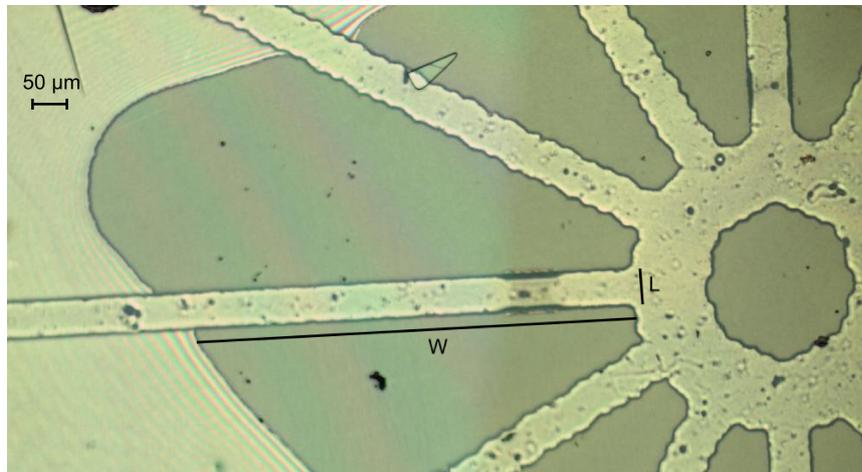


Abbildung 6.17: Auf einem PDMS-Substrat laminiertes Cl₂-NDI-Kristall. Die Bereiche guten Kontaktes können anhand von Fabry-Perot-Oszillationen deutlich von denjenigen schlechten Kontaktes unterschieden werden. Es sind die resultierende Kanalweite W ($= 638 \mu\text{m}$) und Kanallänge L ($= 50 \mu\text{m}$) eingetragen.

Aus den richtungsabhängigen Beweglichkeiten wurde der Beweglichkeitstensor in der (001)-Ebene konstruiert. Er ist in Abb. 6.18(a) für 175 K und 300 K dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung der Transportrichtungen ist in Abb. 6.18(b) die Orientierung der Moleküle innerhalb der Einheitszelle, in der für den Ladungstransport relevanten (001)-Ebene, dargestellt. Um den Fehler der gemessenen Beweglichkeiten abzuschätzen, wurden in Übereinstimmung mit der

$P\bar{1}$ -Punktsymmetrie der Kristallstruktur die Beweglichkeitswerte in entgegengesetzten Kristallrichtungen gemittelt und die Differenz als Fehler angenommen. Bei Raumtemperatur beschreibt der Beweglichkeitstensor eine eingeschnürte Ellipse, deren Achse maximaler Beweglichkeit um -22° relativ zur a-Achse gedreht, d. h. ungefähr in Richtung [a-b] weist. Die Richtung minimaler Beweglichkeit ist um -112° bezüglich der a-Achse gedreht und deutet in Richtung [a+b]. Das Verhältnis der minimalen zur maximalen Beweglichkeit μ_{max}/μ_{min} beträgt 3 und ist mit Werten für andere organische Verbindungen wie Pentacen [160], Rubren [161, 28] oder DCNQ [19] vergleichbar.

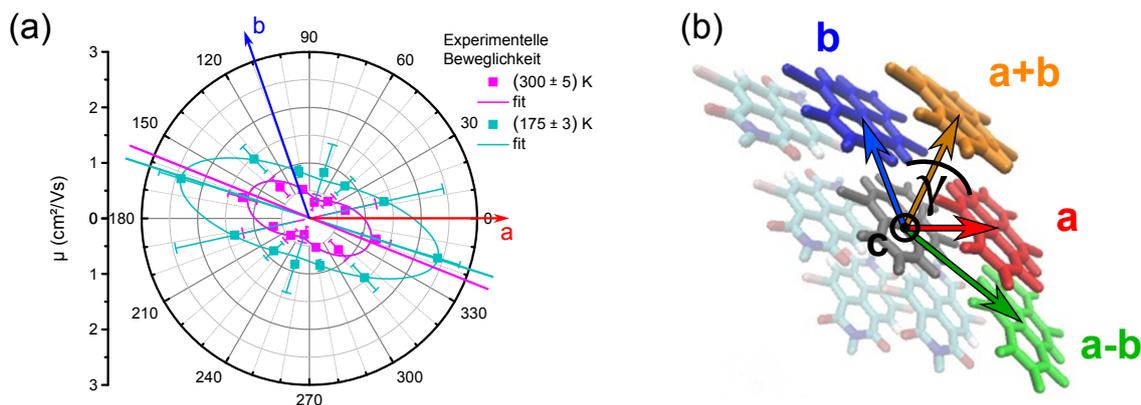


Abbildung 6.18: Beweglichkeitstensoren für Elektronen in Cl_2 -NDI-Kristallen bei 300 K (Magenta) und 175 K (Cyanoblau) (a) und die Anordnung der Moleküle in der Einheitszelle der β -Phase mit den relevanten Elektronentransferrichtungen a, b, a+b und a-b und dem Winkel γ zwischen a und b (b)

Wie im folgenden Abschnitt 6.2.2 detailliert diskutiert wird, ist der Orbitalüberlapp in a- und b-Richtung von gleicher Größenordnung, während derjenige entlang [a-b] eine Größenordnung geringer und derjenige in [a+b] vier Größenordnungen geringer ist. Die maximale Beweglichkeit in [a-b] ist jedoch nicht allein dadurch zu erklären, dass der Überlapp in diese Richtung größer ist als z. B. entlang [a+b], denn in a- und b-Richtung ist der Überlapp wiederum größer. Deshalb wird davon ausgegangen, dass Ladungstransport entlang der [a+b]- und [a-b]-Achsen bevorzugt durch sequentielles Hüpfen in a- und b-Richtung stattfindet, für den effektiven Ladungstransport sowohl in [a+b]- als auch [a-b]-Richtung wird dann abwechselnd in a- und b-Richtung gesprungen. Hierbei sind die Beweglichkeiten aber nicht gleich, denn für einen Sprung in eine ausgezeichnete Raumrichtung ist die Projektion des angelegten elektrischen Feldes auf diese Richtung relevant. Bei einem in-plane Winkel der Einheitszelle von $\gamma = 109^\circ$ ist diese Projektion für ein elektrisches Feld entlang der [a+b]-Richtung auf a und b jedoch geringer als wenn dasselbe elektrische Feld in [a-b]-Richtung angelegt würde. Dementsprechend ist die Beweglichkeit entlang [a-b] höher als für [a+b]. Die Rotation der maximalen Beweglichkeit von der [a-b]-Richtung zur a-Richtung erfolgt aufgrund des erhöhten Orbitalüberlapps entlang dieser Achse, der eine höhere Sprungrate ermöglicht. Die maximale Beweglichkeit ist jedoch nicht in der a-Richtung zu finden, obwohl ihr der höchste Überlapp zugeordnet werden kann. In einem perfekt geordneten Kristall bei $T = 0$ K wäre dies der Fall, jedoch gibt es in einem realen Kristall für $T > 0$ immer Molekülpaare, deren

Kopplung aufgrund von Defekten oder thermisch induzierten Oszillationen um ihre Ruheposition gestört bzw. vermindert ist. Bei einem präferentiell eindimensionalen Ladungstransport kann dieses „schlechte“ Paar nicht umgangen werden, so dass es den effektiven Transport über einen großen Bereich des Kristalls limitiert. Bei einem zweidimensionalen Ladungstransport kann in diesem Fall das „schlechte“ Molekülpaar durch einen Sprung in die andere (hier b-) Richtung umgangen werden, so dass der effektive Transport weniger beeinträchtigt wird.

Bei Kühlung des Einkristalltransistors auf 175 K erhöht sich die mittlere Beweglichkeit um den Faktor zwei und die räumliche Ausrichtung der Ellipse bleibt im Rahmen der Winkelauflösung von $\pm 5^\circ$ unverändert. Eine ansteigende Beweglichkeit wird in der Literatur oft als Hinweis auf Bandtransport (kohärenter Transport) gewertet. Im folgenden Abschnitt 6.2.2 wird gezeigt, dass die gemessenen temperaturabhängigen, winkelaufgelösten Beweglichkeiten auch durch ein Modell basierend auf Hopping-Transport (inkohärenter Transport) reproduziert werden können.

Die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur wurde mit dem Hoesterey-Letson-Modell [70] angepasst. Es wurde ursprünglich für den Bandtransport entwickelt, jedoch kann es, wie in Abschnitt 2.5 diskutiert wurde, auch für den fallenlimitierten Hopping-Transport angewandt werden. Für die intrinsische Beweglichkeit wird eine T^{-n} -Abhängigkeit nach Schein [23] angenommen:

$$\mu = \frac{\mu_0 \cdot T^{-n}}{1 + \frac{n_{trap}}{n_c} \cdot \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right)} \quad (6.2)$$

Der Exponent n beschreibt bei vorliegendem Bandtransport den dominanten Streuprozess, z. B. überwiegt bei $n = 3/2$ die Streuung an akustischen Phononen. Nach dem Modell wird bei höheren Temperaturen die Beweglichkeit durch den Streuprozess, bei tiefen Temperaturen durch die fehlende Aktivierungsenergie relativ zur Fallentiefe begrenzt. Im folgenden Abschnitt 6.2.2 wird erläutert, wie eine derartige Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur ebenfalls in einem Modell basierend auf einem Hopping-Transport reproduziert werden kann. In Abb. 6.19(a) sind für die gemessenen Richtungen, welche etwa in Richtung [a+b], [a-b] und b weisen, die Beweglichkeiten temperaturabhängig dargestellt und mit Gl. 6.2 angepasst. Um die gesamte Winkelabhängigkeit darstellen zu können, wurde in Übereinstimmung mit der Punktsymmetrie der Kristallstruktur die Hälfte der Datenpunkte gespiegelt. In Richtung [a-b] und b lässt sich im untersuchten Temperaturbereich keine Begrenzung der Beweglichkeit durch Fallen erkennen. Nach dem Exponenten $n = 1,3$ für die Achsen [a-b] und b wäre im Falle des Bandtransports die Wechselwirkung der Ladungsträger mit akustischen Phononen der vorherrschende Streuprozess in diesen Richtungen [23]. In Richtung [a+b] ist n auf bis zu 2,5 erhöht (Wechselwirkung mit optischen Phononen im Falle des Bandtransports) und unterhalb von 200 K ist eine Begrenzung der Beweglichkeit durch Fallen sichtbar. Es ist in dieser Richtung also mit einem erhöhten Verhältnis der Trapping-Dauer τ_r zur Streuzeit zwischen den Fallen τ_c zu rechnen (s. Abschnitt 2.5, Gleichung 2.10). Der Exponent n ist in Abb. 6.19(b) richtungsabhängig gezeigt, die Fehler stammen aus der Anpassung der Verläufe der Beweglichkeiten über der Temperatur. Während die Beträge von n eine Wechselwirkung der Elektronen mit Phononen nahelegen, wird im folgenden Abschnitt 6.2.2 gezeigt, dass die Beträge und die Änderung von n im Rah-

men des Levich-Jortner Ratenmodell auf die äußere Reorganisationsenergie λ^{out} zurückgeführt werden können. In der Literatur wird der n -Tensor nicht diskutiert, jedoch erlaubt er die Identifikation der richtungsabhängig dominanten Streumechanismen bzw. die Korrelation mit der äußeren Reorganisationsenergie λ^{out} und damit einen tiefern Einblick in den Ladungstransport in organischen Halbleitern.

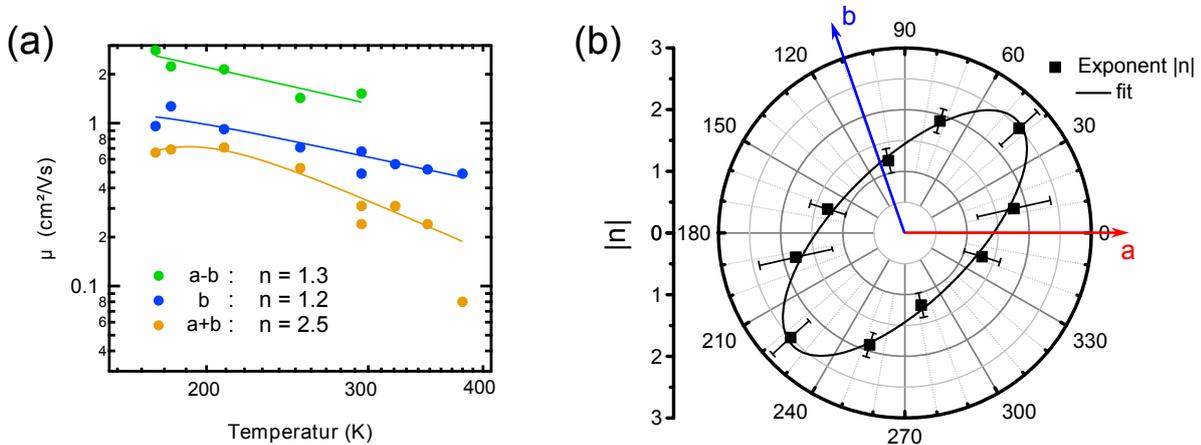


Abbildung 6.19: Temperaturabhängige Beweglichkeit für die Richtungen a-b, b und a+b gemeinsam mit den Fitfunktionen aus Gl. 6.2 als durchgezogene Linien (a). Winkelabhängigkeit des Exponenten n , welcher aus der Abnahme der Beweglichkeit zu höheren Temperaturen bestimmt wurde und ein Kennzeichen für den vorherrschenden Streuprozess ist (b).

6.2.2 Modellierung der Beweglichkeit mittels Levich-Jortner Hopping-Raten

Im vorherigen Abschnitt 6.2.1 wurde der Beweglichkeitstensor für Cl_2 -NDI-Einkristalle temperaturabhängig bestimmt und es zeigte sich für alle Richtungen ein Anstieg der Beweglichkeit zu tieferen Temperaturen, welcher in der Literatur oft als Hinweis auf einen Bandtransport (kohärenter Transport) gewertet wird. Wie von Karl beschrieben [16], ist die ansteigende Beweglichkeit zwar ein notwendiges, jedoch kein hinreichendes Kriterium für Bandtransport. In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass die gemessenen temperaturabhängigen, winkelaufgelösten Beweglichkeiten im Rahmen des Levich-Jortner-Ratenmodells [145] reproduziert werden können. Dies legt nahe, dass in Cl_2 -NDI-Einkristallen der β -Phase nicht zwingend Band- sondern möglicherweise Hopping-Transport (inkohärenter Transport) vorliegen kann. Die Simulationen auf der Grundlage des Levich-Jortner-Ratenmodells wurden von Falk May (BASF SE) durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Simulationen ist in Referenz [146] zu finden.

Um verlässliche Überlappintegrale J für die Anpassung durch das Levich-Jortner-Modell zu erhalten, wurden Molekulardynamik (MD)-Simulationen durchgeführt. Dabei werden Moleküle gemäß der Kristallstruktur der β -Phase angenommen und über Kraftfelder deren Energie für verschiedene Temperaturen minimiert. Die Abweichung der energieminierten Struktur von der gemessenen Kristallstruktur war gering und betrug für jede Temperatur weniger als 1 %. Ein

Vergleich der Strukturen als Funktion der Temperatur ist in Form der relativen Längenänderung der Vektoren der Einheitszelle in Abb. 6.20 dargestellt.

Aus der temperaturabhängigen Steigung der relativen Längenänderung der Vektoren lässt sich der thermische Ausdehnungskoeffizient α bestimmen, der mit einer minimalen Abweichung von 22 % (a-Richtung) und einer maximalen Abweichung von 63 % (b-Richtung) nicht nur eine gute qualitative sondern auch quantitative Übereinstimmung von Experiment und Simulation aufweist. Auch wird der negative Ausdehnungskoeffizient in b-Richtung und damit die zugrundeliegende Rotation der Moleküle reproduziert (s. Abschnitt 6.1.3). Aus der Orientierung und Positionierung der Moleküle in der Einheitszelle wurden die Überlappintegrale und die äußeren Reorganisationsenergien für die verschiedenen molekularen Paare entlang der Richtungen a, b, [a+b] und [a-b] bestimmt. Der resultierende Beweglichkeitstensor unter Berücksichtigung der temperaturinduzierten phononischen und vibronischen Verbreiterungen der mittleren Gitterabstände und der experimentelle Tensor sind in Abb. 6.21 dargestellt. Die extrahierten Ausdehnungskoeffizienten α sind in Tabelle 6.4 aufgelistet.

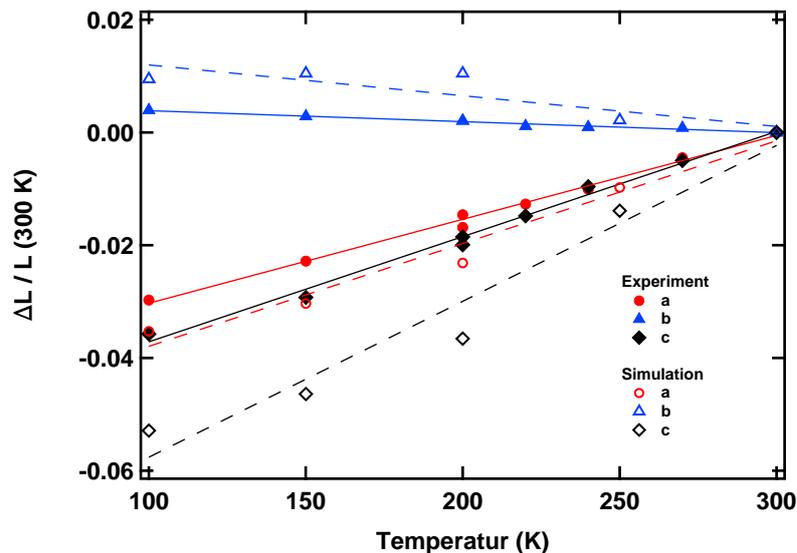


Abbildung 6.20: Relative Längenänderung der Vektoren der Einheitszelle von Cl₂-NDI in der β -Phase über der Temperatur auf 300 K normiert. Die experimentellen Daten sind mit gefüllten Symbolen und deren lineare Fits mit durchgezogenen Linien dargestellt, die simulierten Daten mit offenen Symbolen und deren lineare Fits mit gestrichelten Linien.

	Experiment	Simulation
α_a [10^{-4} K ⁻¹]	1,49	1,82
α_b [10^{-4} K ⁻¹]	-0,20	-0,54
α_c [10^{-4} K ⁻¹]	1,87	2,77

Tabelle 6.4: Relativer Ausdehnungskoeffizient entlang der a-, b- und c-Richtung in Cl₂-NDI-Kristallen der β -Phase, bestimmt mittels Einkristalldiffraktometrie (Experiment) und MD-Simulation.

Ladungstransport in organischen Halbleitern wird im Folgenden als Hüpfprozess basierend auf dem Levich-Jortner-Ratenmodell beschrieben, welches die quantenmechanische Erweiterung des Markus-Modells ist und in Abschnitt 2.5 beschrieben wurde. Die aus diesem Modell resultierende Ladungstransferrate wurde anhand von Gleichung 2.18 erläutert. Hopping-Transport findet statt, wenn die Lokalisierungsenergie λ wesentlich größer ist als der Orbitalüberlapp J . Bandtransport wird im umgekehrten Fall erwartet. Der höchste Orbitalüberlapp ist entlang der a-Richtung zu finden und beträgt laut MD-Simulationen bei 300 K ca. 82 meV. Im Vergleich dazu beträgt die intramolekulare Reorganisationsenergie λ^{int} 370 meV und die Zunahme der Polarisationsenergie bei Verteilung eines Elektrons von einem Molekül auf ein Dimer ca. 300 meV nach dem Thole-Modell [162], welches die Dipolinteraktion von Atomen und Molekülen zur Konstruktion molekularer Polarisierbarkeit verwendet und dadurch beispielsweise die Berechnung der äußeren Reorganisationsenergie λ^{out} , der Polarisierungsenergie ΔP und der energetischen Unordnung σ ermöglicht. In Hinblick auf die größeren Lokalisierungsenergien im Vergleich zum Orbitalüberlapp ist die Annahme eines Hüpfmodells gerechtfertigt.

In Abb. 6.21 ist zu erkennen, dass der simulierte Beweglichkeitstensor (b) für Elektronen wie im Experiment (a) eine räumliche Verteilung der Beweglichkeitswerte in Form einer eingeschnürten Ellipse zeigt, wobei die simulierten Beweglichkeiten generell um einen Faktor zwei größer sind. Die maximale Beweglichkeit hat in beiden Fällen bei 300 K eine Ausrichtung von 338° relativ zur a-Achse und das Aspektverhältnis $\bar{\mu}_{max}/\bar{\mu}_{min}$ beträgt 3,0 (Experiment) bzw. 3,4 (Simulation). Bei Kühlung auf 175 K steigt die mittlere Beweglichkeit in Experiment und Simulation um den Faktor zwei. Das Aspektverhältnis bleibt in beiden Fällen nahezu identisch. Während im Experiment im Rahmen des Fehlers keine Rotation des Tensors erkennbar ist, ändert sich die Ausrichtung des simulierten Tensors beim Kühlen um ca. -6° , d. h. er dreht sich von der a-Richtung weg. Der Ursprung dieser Rotation wird im folgenden Abschnitt 6.2.3 diskutiert. Die charakteristischen Kenngrößen der Tensoren sind in Tabelle 6.5 aufgelistet.

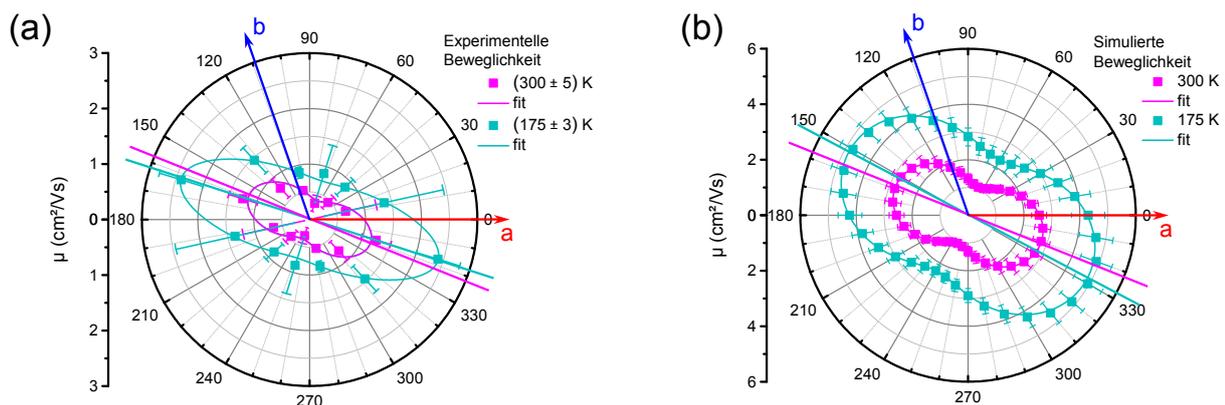


Abbildung 6.21: Vergleich der experimentell (a) und aus Simulationen (b) bestimmten Beweglichkeitstensoren für Elektronen in Cl_2 -NDI Kristallen der β -Phase bei 175 K und 300 K. Beide μ -Verläufe weisen die Form einer eingeschnürten Ellipse auf, mit guter Übereinstimmung in Hinsicht auf die absoluten Werte, die Anisotropie, Ausrichtung und Änderung mit der Temperatur. Zur besseren Vergleichbarkeit wird Abb. 6.18(a) nochmal in der Teilabbildung (a) gezeigt.

Die gute Reproduzierbarkeit der experimentellen Beweglichkeitsverläufe durch die Simulationen sowohl in den mittleren Werten als auch der Temperatur- und Winkelabhängigkeit zeigen, dass in Cl₂-NDI-Einkristallen der β -Phase trotz der hohen Beweglichkeiten von mehr als 1 cm²/Vs und einer ansteigenden Beweglichkeit zu niedrigeren Temperaturen hin ein inkohärenter Hopping-Transport vorliegen kann. In der Literatur wird dieser Beweglichkeitsverlauf mit der Temperatur oft mit Bandtransport in Verbindung gebracht, so dass die gewonnen Ergebnisse nahelegen, dass ein Anstieg von $\mu(T)$ zu kleineren Temperaturen zwar ein notwendiges aber kein hinreichendes Kriterium für einen Bandtransport darstellt.

	300 K		175 K		Änderung	
	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim
$\bar{\mu}_{max}(cm^2/Vs)$	1,2	2,8	2,4	4,8	x 2,0	x1,7
$\Phi_{max}(^\circ)$	158/338	158/338	162/342	152/332	+ 4	- 6
$\bar{\mu}_{min}(cm^2/Vs)$	0,4	1,1	0,7	2,3	x 1,8	x 2,1
$\Phi_{min}(^\circ)$	68/248	68/248	72/252	62/242	+ 4	- 6
$\bar{\mu}_{max}/\bar{\mu}_{min}$	3,0	2,5	3,4	2,1	x 1,1	x 0,8

Tabelle 6.5: Auflistung der charakteristischen Kenngrößen der simulierten und experimentellen Beweglichkeitstensoren.

Aus den Simulationen wurden ebenfalls die äußeren Reorganisationsenergien λ^{out} bestimmt, die richtungsabhängig $\lambda_a^{out} \approx 40$ meV, $\lambda_b^{out} \approx 52$ meV und $\lambda_{a-b}^{out} \approx 85$ meV betragen. Die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur kann nach [146] folgendermaßen genähert werden:

$$\mu \propto J^2(T) \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\lambda^{out}}{4kT}\right)}{T^{3/2}} \quad (6.3)$$

In Gleichung 6.3 ist eine $T^{-3/2}$ -Abhängigkeit der Beweglichkeit zu erkennen, wie sie in Abb. 6.19(b) beispielsweise entlang der Richtung b gemessen wurde. Diese Abhängigkeit soll jedoch nicht akustischen Phononen zugeschrieben werden. Die äußere Reorganisationsenergie λ^{out} verringert die Änderung der Beweglichkeit mit der Temperatur umso stärker, je größer sie ist. Dementsprechend führt in der Anpassung von $\mu(T)$ eine steigende Reorganisationsenergie λ^{out} zu einem $\mu \propto T^{-n}$ -Verhalten mit einem abnehmenden $n < 3/2$. Nach dem angepassten Verlauf in Abb. 6.19(b) betragen $n_a \approx 1,4$ (interpoliert), $n_b \approx 1,2$ und $n_{a-b} \approx 1,1$, während aus den Simulationen die Reorganisationsenergien $\lambda_a^{out} \approx 40$ meV, $\lambda_b^{out} \approx 52$ meV und $\lambda_{a-b}^{out} \approx 85$ meV hervorgehen. Mit zunehmendem λ^{out} nimmt n im Experiment also ab, wie es von Gleichung 6.3 beschrieben wird. Damit wird deutlich, wie ein Hopping-Modell basierend auf Levich-Jortner-Raten einen „bandartigen“ Verlauf infolge der mikroskopischen Reorganisationsenergie λ^{out} reproduzieren kann. In dieser Abschätzung wurde der Einfluss des Überlappintegrals $J^2(T)$ vernachlässigt; sein Beitrag wird im folgenden Abschnitt 6.2.3 diskutiert.

6.2.3 Einfluss statischer und dynamischer Gitterdeformationen

Im vorherigen Abschnitt 6.2.2 wurde gezeigt, dass beim Abkühlen der simulierte Beweglichkeitstensor rotiert, während dies für den experimentellen Tensor im Rahmen des Messfehlers nicht gilt. Die Ursache der Rotation wird der Variation der Überlappintegrale zugeschrieben, die sich zum Einen aufgrund von statischen Gitterdeformationen, d. h. durch die thermische Ausdehnung mit dem Abstand und der Orientierung der Molekülpaare zueinander, ändern. Zum Anderen findet eine Verbreiterung der Verteilung der Überlappintegrale durch dynamische Gitterdeformationen, d. h. durch Phononen statt, deren Besetzung mit der Temperatur zunimmt. Um den Einfluss der beiden Anteile zu trennen, wird zunächst die Verbreiterung der Überlappintegrale aufgrund von Phononen (dynamischer Anteil) in der Simulation unterbunden und so die Wirkung der thermischen Ausdehnung (statischer Anteil) hervorgehoben. In diesem Fall ist der Kristall in seiner Bewegung eingefroren und die Abstände zwischen den Molekülpaaren entlang einer kristallographischen Richtung sind identisch, ebenso wie die dazugehörigen Überlappintegrale J . Im dynamischen Fall oszillieren die Moleküle aufgrund von Gitterschwingungen um ihre Ruhelage, so dass die Abstände zwischen den Molekülpaaren in einer Richtung zeitlich variieren und das Elektron aufgrund seiner schnelleren Bewegung (mittlere Sprungrate aus Simulation $\sim 1 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1}$) im Vergleich zu den phononischen Oszillationen (Relaxierungszeit aus Simulation $\sim 4,8 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1}$) je nach Abstand höhere oder niedrigere Überlappintegrale zwischen den Paaren wahrnimmt. Sie ändern sich damit von δ -Funktionen im statischen Fall zu Verteilungen im Dynamischen. Diese Unterscheidung zwischen dem statischen und dynamischen Fall ist in Abb. 6.22 skizziert.

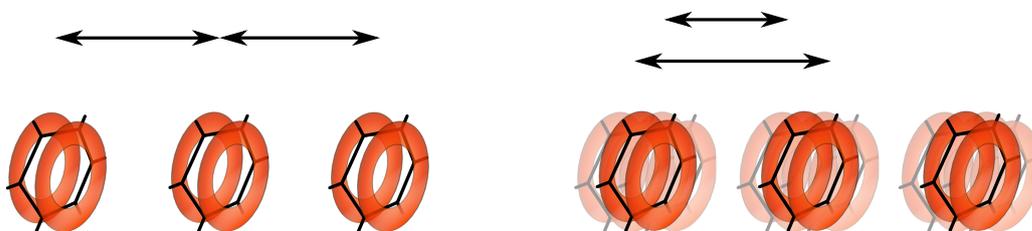


Abbildung 6.22: Skizzierung des statischen (links) und des dynamischen (rechts) Falls in den Simulationen. Die Abstände der Moleküle, durch Pfeile angedeutet, sind im statischen Fall für jedes Molekülpaar entlang einer Richtung identisch. Im dynamischen Fall variieren die Abstände zwischen den Molekülpaaren mit der Zeit.

In Abb. 6.23 sind die Wahrscheinlichkeiten für die Überlappintegrale in den Richtungen a , b und $[a-b]$ bei 300 K und 175 K im statischen und dynamischen Fall dargestellt. Die Richtung $[a+b]$ wird nicht diskutiert, weil der Überlapp in dieser Richtung bereits vier Größenordnungen kleiner ist als der in der $[a-b]$ -Richtung und es damit wahrscheinlicher ist, dass sukzessive in a - und b -Richtung gesprungen wird anstelle eines direkten Sprunges in $[a+b]$ -Richtung. Aufgrund der Proportionalität $\mu \propto J^2$ (s. Formel 6.3) begründet dies auch die Einschnürung des Beweglichkeitstensors in der $[a+b]$ -Richtung (s. Abb. 6.21(b) und Abb. 6.24(a)).

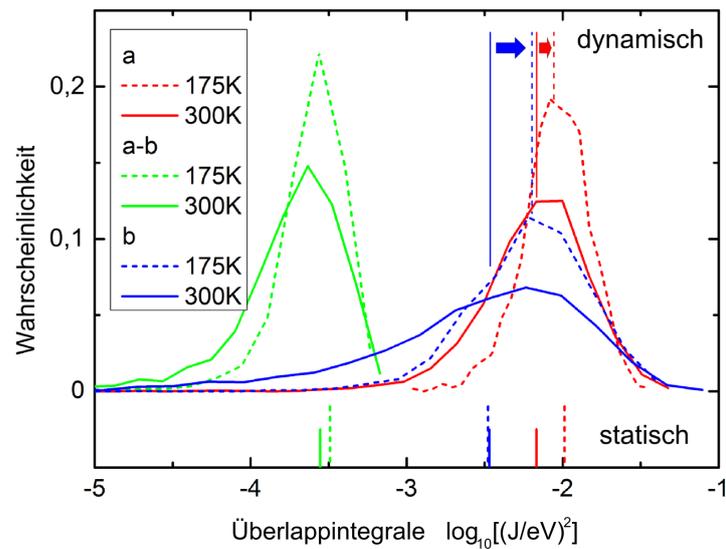


Abbildung 6.23: Überlappintegrale zwischen Molekülpaaren entlang verschiedener Richtungen a, b, [a-b] bei 300 K und 175 K für den statischen (unten) und den dynamischen (oben) Fall.

In Abb. 6.23 ist zu erkennen, dass der Überlapp in a-Richtung höher als in b-Richtung ist. Dies erklärt, wieso die Richtung höherer Beweglichkeit tendenziell eher in die a- als in die b-Richtung weist. Bemerkenswerterweise ist trotz der höheren Beweglichkeit entlang der [a-b]-Achse der Überlapp in dieser Richtung geringer als in a- oder b-Richtung. Deshalb setzt sich der Elektronentransport entlang dieser Richtung wahrscheinlich aus einem sequentiellen Hüpfen in a- und b-Richtung zusammen. Diese Vermutung wird durch die Beobachtung gestärkt, dass die Richtung maximaler Beweglichkeit nicht genau entlang der [a-b]-Richtung (321 ° in Bezug auf die a-Achse) verläuft, sondern mit ~340 ° leicht in die Nähe der a-Richtung gedreht ist, also der Richtung mit dem höchsten Überlappintegral. Trotz des höchsten Überlapps zeigt jedoch nicht die a-Richtung die höchste Beweglichkeit. Würde der elektrische Feldvektor direkt in die a-Richtung zeigen, wäre ein Sprung des Ladungsträgers in die a-Richtung zwar sehr wahrscheinlich, in die b-Richtung jedoch nicht. Trifft ein Ladungsträger nun auf ein Molekülpaar mit geringem Überlapp aufgrund der dynamischen Gitterdeformationen, kann es dieses Paar nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit umgehen (eindimensionaler Transport), da die Projektion des Feldvektors auf die b-Richtung sehr gering ist. Zeigt der Feldvektor jedoch nicht direkt in die a- oder b-Richtung, so sind zwar die Transferraten in die entsprechenden Richtungen geringer, jedoch behindert ein ungünstiger Molekülüberlapp den Transport in diesem Fall weniger, da er umgangen werden kann (zweidimensionaler Transport). Wie bei der Diskussion der Degradationsstabilität (s. Abschnitt 6.1.3) erweist sich deshalb ein eher zweidimensionaler Ladungstransport als vorteilhaft gegenüber einem eher eindimensionalen Ladungstransport, selbst wenn letzterer ein höheres Überlappintegral aufweist.

Im statischen Fall, bei dem nur der Effekt der thermischen Ausdehnung auf die Überlappintegrale berücksichtigt wird, erhöht sich das Überlappintegral in a-Richtung, wenn die Temperatur auf 175 K verringert wird, jedoch erhöht es sich nicht in b-Richtung. Dementsprechend rotiert im statischen Fall der Beweglichkeitstensor in Richtung der a-Achse, wenn die Temperatur auf 175 K reduziert wird (s. Abb. 6.24(b)). Im dynamischen Fall, bei dem die Überlappintegrale durch den Einfluss der Phononen verbreitert sind, erhöht sich bei Kühlung auch hier der Median des Überlappintegrals in a-Richtung. Allerdings steigt der Median des Überlappintegrals in b-Richtung um einen noch größeren Faktor. Zusätzlich wird der Anteil niedriger Kopplungen signifikant reduziert, d. h. es findet eine Verschiebung der Kopplungsverteilung zu stärkeren Beiträgen statt. Dies führt zu einer Rotation des Beweglichkeitstensors von der a-Richtung weg auf die b-Richtung zu (s. Abb. 6.24(a)). Auf diese Weise lassen sich die beiden thermischen Beiträge voneinander trennen und prinzipiell durch einen Vergleich mit den experimentellen Daten die Annahmen des simulierten Modells verfeinern. Wäre beispielsweise der Fehler der gemessenen winkelabhängigen Beweglichkeiten kleiner als die Rotation des experimentellen Tensors um $+4^\circ$ zur a-Achse hin (s. Abb. 6.21(a) und Tabelle 6.5), könnte aus dem Vergleich mit den simulierten Tensoren aus Abb. 6.21(b) die Schlussfolgerung gezogen werden, dass eine Überbewertung der phononischen Kopplung vorliegt, da dieser Tensor um -6° von der a-Richtung weg rotiert.

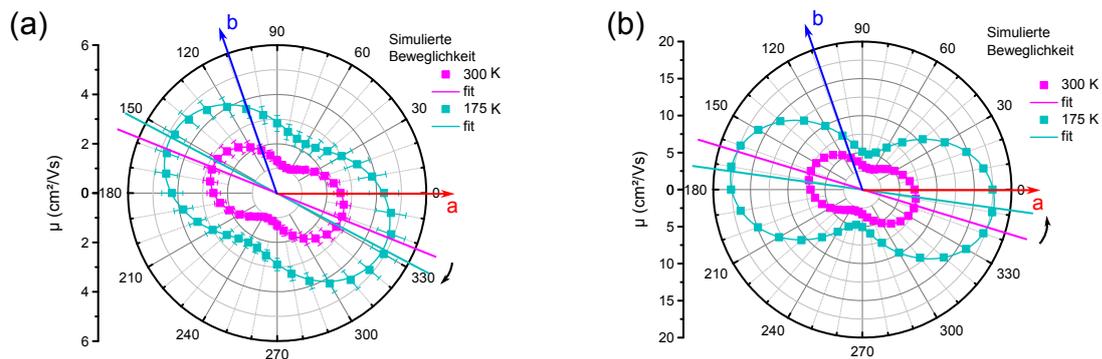


Abbildung 6.24: Simulierter Beweglichkeitstensor im dynamischen Fall unter Einbeziehung der Überlappintegralverbreiterung aufgrund von Phononen (a) und im statischen Fall, in dem die Verbreiterung unterbunden ist (b). Zur besseren Vergleichbarkeit ist Abb. 6.21 (b) hier erneut als Abb. 6.24 (a) dargestellt.

Der Vergleich von experimentellen und simulierten Beweglichkeitstensoren unter Kenntnis der Überlappintegrale erlaubt also ein Verständnis des Ladungstransports auf molekularer Skala. In diesem Fall lässt sich direkt eine Design-Regel für kleine Moleküle bzw. deren aus der Molekülstruktur folgende Kristallstruktur schlussfolgern: Ein zweidimensionaler Ladungstransport ist für hohe Beweglichkeiten ebenso wichtig wie hohe Überlappintegrale. Darüber hinaus ermöglicht die Differenzierung von dynamischen und statischen Gitterdeformationen einen Einblick in ihre jeweiligen Auswirkungen auf die Beweglichkeitstensoren damit wie eine weitere Stellschraube zur Verfeinerung der Simulation.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden zwei neue Verbindungen, Br₂-NDI und Cl₂-NDI, hinsichtlich ihrer Elektronen-leitenden Eigenschaften untersucht. Zu Beginn wurde das Wachstum der Moleküle zu makroskopischen Kristallen aus der Gasphase erprobt und optimiert. Die Kristalle wurden zunächst mittels der Zuchtmethode nach Lipsett gewachsen, welche unter Röntgenbeugung makroskopische Kristallvolumina in der β -Phasenmodifikation zeigten, welche für Cl₂-NDI im Rahmen dieser Arbeit erstmal bestimmt werden konnte. Die Verkipfung der kristallinen Domänen zueinander betrug 0,48 ° für Cl₂-NDI und etwa 0,21 ° für Br₂-NDI. In Transistorgeometrie auf SiO₂ BC-Substraten (engl.: *bottom contact*) weisen die Kristalle Elektronenbeweglichkeiten von maximal $1 \cdot 10^{-6}$ cm²/Vs für Cl₂-NDI und $5 \cdot 10^{-7}$ cm²/Vs für Br₂-NDI auf.

Durch Optimierung des Kristallwachstums in einer aufwendigeren Sublimations-Zucht konnten einhergehend mit einer geringeren Kristallitverkipfung von 0,05 ° für Cl₂-NDI und 0,02 ° für Br₂-NDI höhere Beweglichkeiten von $5 \cdot 10^{-2}$ cm²/Vs (Cl₂-NDI) und $1,8 \cdot 10^{-2}$ cm²/Vs (Br₂-NDI) erzielt werden. Da Kristalle aus Cl₂-NDI die besseren Beweglichkeiten und glatteren Oberflächen aufwiesen, wurden sie für die darauf folgenden umfangreicheren elektrischen Transportmessungen selektiert.

Hierbei wurde zusätzlich wurde gezeigt, dass Kristalle aus Cl₂-NDI bei Wachstum unter Umgebungsluft eine noch höhere kristalline Qualität aufweisen als Kristalle, welche in einem ultrareinen (N6) Stickstoffstrom gewachsen wurden. Die Beweglichkeit auf SiO₂-Substraten ($1,5 \cdot 10^{-2}$ cm²/Vs) blieb trotz dieser signifikanten Vereinfachung der Wachstumsbedingungen gleichbleibend hoch.

Die Elektronenbeweglichkeit der Cl₂-NDI-Einkristalle konnte auf bis zu $1,5$ cm²/Vs erhöht werden, indem die Einkristalle auf Vakuum-Gate Strukturen aus dem Elastomer PDMS laminiert wurden, deren Metallkontakte zusätzlich mit dem Polymer PEIE zur verbesserten Elektroneninjektion funktionalisiert wurden. Zudem wurden die Kristalle durch optische Kontrolle in einem Bereich besonders glatter Oberfläche kontaktiert. Durch diese Art der Kontaktierung konnte die Fallendichte im leitenden Cl₂-NDI-Kanal im Vergleich zu den Kontaktstrukturen auf SiO₂ von $6 \cdot 10^{10}$ cm⁻² auf bis zu $4 \cdot 10^9$ cm⁻² reduziert werden.

Die Optimierung der Kristallqualität und der damit einhergehenden Transportparameter erlaubte die Möglichkeit, mit Hilfe einer kreisförmig segmentierten Kontaktstruktur die Elektronenbeweglichkeiten makroskopisch entlang unterschiedlicher Richtungen zu messen und sie mit den kristallographischen in-plane Achsen der Einkristallstruktur zu korrelieren. Aus diesen Einkristalltransistormessungen wurde ein anisotroper Beweglichkeitstensor bestimmt, dessen mittlere Beweglichkeit zu tieferen Temperaturen ansteigt, was in der Literatur oft mit einem bandartigen (delokalisierten) Transport in Verbindung gebracht wird. Ein Vergleich der Beweglichkeitstensenoren mit Simulationen basierend auf dem Levich-Jortner-Ratenmodell, welche in einer Kooperation mit der BASF SE von Falk May durchgeführt wurden, zeigte jedoch, dass auch ein lokalisierter Ladungstransport die gemessenen Beweglichkeitswerte und deren Richtungs- und

Temperaturverlauf sehr gut reproduzieren kann. Es konnte also gezeigt werden, dass eine ansteigende Beweglichkeit mit sinkender Temperatur ($\mu \propto T^{-n}$) nicht notwendigerweise das Vorliegen eines Bandtransports bedeutet, sondern alternativ auch ein Hopping-Transport zu diesem Verhalten führen kann. Abschließend wurde gezeigt, dass aus dem Vergleich von simuliertem und experimentellem Beweglichkeitstensor auch der Einfluss von statischen und dynamischen Gitterdeformationen auf die elektronische Kopplung und damit auf den Ladungstransport getrennt untersucht werden und die mikroskopischen Mechanismen in den verwendeten theoretischen Modellen weiter verfeinert werden können.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit befasst sich mit Ladungstransportphänomenen in organischen Halbleitern und hat sich dazu an zwei übergreifenden Ziele orientiert: Zum Einen sollten zwei Methoden - die Charakterisierung von TFTs (engl.: *thin film transistors*; Dünnschichttransistoren) und die PL (Photolumineszenz) -Spektroskopie - zusammengeführt werden, um den nicht-strahlenden Zerfall von Exzitonen aufgrund ihrer Wechselwirkung mit Ladungsträgern in organischen Halbleitern zu beobachten und zu quantifizieren. Dieser nicht-strahlende Zerfall (PL-Quenching) stellt auf der einen Seite einen signifikanten Verlustkanal in organischen Leuchtdioden und Solarzellen dar und muss minimiert werden [14, 32, 33], andererseits ermöglicht er die Identifizierung der an dieser Interaktion teilnehmenden Exzitonen und Ladungsträger sowie die laterale Auflösung der mikroskopischen Ladungsträgerverteilung in TFTs.

Das zweite Ziel der durchgeführten Arbeit zu den Transportprozessen in organischen Halbleitern wurde durch die Beschreibung des mikroskopischen Ladungstransports in NDI- („naphthalene diimide“-) Einkristallen definiert. Die Beschreibung des Ladungstransports in organischen Halbleitern unterliegt einer Vielzahl von Einflüssen und ist dementsprechend nur für wenige Materialien unter gegebenen Bedingungen hinreichend geklärt [17, 26, 16, 18]. Die verschiedenen Effekte lassen sich grob in zwei Kategorien einordnen und helfen dabei, den Ladungsträger entweder zu lokalisieren und damit Hopping-Transport zu begünstigen, oder aber sie unterstützen die Delokalisierung des Ladungsträgers, wodurch Bandtransport favorisiert wird. Beispielsweise trägt zum Ersten die Reorganisationsenergie bei, zum Letzten der Orbitalüberlapp zwischen benachbarten Molekülen. In Einkristallen des organischen Halbleiters Cl₂-NDI ist es so, dass die energetischen Beiträge dieselbe Größenordnung ($\sim 0,1$ eV) besitzen und ein Vorliegen von Band- oder Hopping-Transport nicht eindeutig vorhergesagt werden kann.

Damit für die Versuche zum PL-Quenching eine definierte Messumgebung vorliegt, wurden die TFTs für diese Aufgabe angepasst. Als Ausgangspunkt wurde der organische Halbleiter DIP (Diindenoperylene) und ein hybrides Gate-Dielektrikum aus AlO_x und einem darauf abgeschiedenen SAM (Self-Assembled Monolayer) verwendet. DIP zeichnet sich durch eine hohe Degradationsstabilität und Exzitonendiffusionslänge aus. Ersteres ist für die gleichzeitige optische und elektrische Anregung relevant, letzteres ermöglicht einer großen Zahl von Exzitonen, die im Volumen der Dünnschicht durch Absorption generiert werden, zur Akkumulationszone der Löcher an der TFT/Dielektrikum-Grenze zu diffundieren. Mit der Verwendung des SAMs FOPA (fluorinated octadecylphosphonic acid), dessen Alkylkette teilfluoriert ist, konnten die Leckströme auf wenige 10 nA begrenzt und so die Transferkennlinien zu positiven Gate-Spannungen ver-

schoben werden, so dass sowohl der Off- als auch der On-Bereich über mindestens 2 V variiert werden konnten. Mit einer Kapazität von $0,44 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ entspricht dies einer Modulation der Ladungsträgerdichte um insgesamt $1,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

Anhand dieser optimierten Transistoren wurde der Einfluss der Laserbeleuchtung bei einer Wellenlänge von 532 nm und einer maximalen Leistung von 0,2 mW auf die Transistorströme betrachtet. Eine Zunahme des Gate-Stroms wurde ausschließlich im Off-Bereich bei der Gate-Spannung $V_G \approx 0$ beobachtet und lag maximal in der Größenordnung des unbeleuchteten Gate-Stroms von $\sim 10^{-8}$ A. Der Drain-Strom nahm bei Beleuchtung um etwa den Faktor zwei zu, die *Turn-On*-Spannungen und die Schwellspannungen wurden um etwa 0,4 V zu positiveren Spannungen verschoben. Diese Änderungen werden als Indiz dafür gewertet, dass in Fallen lokalisierte Löcher durch einen Energie- oder Ladungsübertrag von den Exzitonen aus ihren Fallen befreit werden können. Dadurch sinkt die mittlere Besetzungsdauer der Fallen, was zu einem Anstieg des Drain-Stroms führt. Die Löcherbeweglichkeiten blieben unter Beleuchtung unverändert im Bereich von $0,05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Nachdem die Transistoren umfassend elektrisch charakterisiert und der Einfluss der Beleuchtung auf das Transistorverhalten als hinreichend klein bewertet worden sind, wurde in einem darauf folgenden Schritt die Wechselwirkung zwischen Exzitonen und Löchern genauer analysiert. Dazu wurde zunächst der gesamte Transistor beleuchtet, die emittierte PL detektiert und gleichzeitig die Gate-Spannung und damit die Löcherdichte im Kanal variiert. Mit steigender Löcherdichte (negativer werdender Gate-Spannung V_G) wurde im Off-Bereich, also bei Gate-Spannungen oberhalb der Schwellspannung ($V_G > V_{th}$), eine gleichmäßige Abnahme der PL über dem gemessenen Spektrum (500 - 800 nm) beobachtet. Diese Abnahme erfolgt aufgrund einer erhöhten strahlungslosen Rekombination der optisch angeregten Zustände und betrug maximal 4 % der ursprünglichen PL bei $V_G = 0$. Überschreitet die Gate-Spannung die Schwellspannung, so nimmt das Quenching langsamer zu und sättigt schließlich. Da unterhalb der Schwellspannung ($V_G < V_{th}$) freie Löcher und oberhalb der Schwellspannung in Fallen lokalisierte Löcher akkumuliert werden, wird davon ausgegangen, dass freie Löcher im Gegensatz zu lokalisierten Löchern nicht zum Quenching beitragen. Aus dem Anstieg des Quenchings mit der Löcherdichte und aus der Lebensdauer der DIP Singulett-Exzitonen von ca. 1,2 ns wurde die Wechselwirkungsrate K , die zu nicht-strahlenden Rekombinationsprozessen zwischen Löchern und Exzitonen führt, zu $1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ bestimmt. Sie liegt mehr als zwei Größenordnungen unter der Rekombinationsrate für Singulett Exzitonen an lokalisierten Löchern, die für Naphthalin-Einkristalle zu $8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ [58] bestimmt worden ist. Dieser Unterschied ist vorrangig auf die verschiedenen Ladungsträgerverteilungen zurückzuführen, denn die homogene und räumlich definierte Verteilung der Ladungsträger im Transistor ist bei einem Stromfluss durch einen Einkristall oder bei einer optischen Generation von Ladungsträgern in ihm nicht gegeben. Hier zeigt sich, dass die Transistorumgebung eine reproduzierbare und universelle Bestimmung der Wechselwirkungsrate ermöglicht. Diese Versuche wurden in Zusammenarbeit mit Carina Wunderlich durchgeführt und die Resultate publiziert [120].

Nach Bestimmung der Exziton-Loch-Rekombinationsrate und der integralen opto-elektrischen Charakterisierung wurde die Messmethode auf einen spektroskopischen Aufbau mit einem wenige μm großen Laserspot übertragen und die PL räumlich aufgelöst unterhalb von Source und Drain sowie im Kanal gemessen. Unter den Kontakten wurde ein Quenching von maximal 8 %, im Kanal von maximal 2 % gemessen. Das erhöhte Quenching unter den Kontakten wurde dem vertikalen Stromfluss durch die gesamte DIP-Schichtdicke bis hinunter zum nur wenige Nanometer dicken Transportkanal zugeschrieben. Zusätzlich wurde bei größeren Wellenlängen ein erhöhtes Quenching unter den Kontakten beobachtet, während die PL im Kanal wellenlängenunabhängig abnahm. Diese Beobachtung wurde auf die Tatsache zurückgeführt, dass es sich bei den bei höheren Wellenlängen emittierenden Exzitonen um räumlich lokalisierte Spezies handelt, die aufgrund des Stromflusses durch die DIP-Schicht unter den Kontakten zusätzlich für das Quenching zugänglich sind. Die Wechselwirkungsrate K weicht für die verschiedenen Messpunkte maximal um den Faktor 2 von dem Wert ab, der im vorherigen Abschnitt durch die integralen Messungen bestimmt wurde. Zusätzlich wurden die Leckströme durch das Gate weiter reduziert, indem die Herstellung der Proben in einem Reinraum am Max-Planck-Institut Stuttgart in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Hagen Klauk durchgeführt wurde. Dadurch konnte der Messbereich auf bis zu $V_G = + 3 \text{ V}$ erweitert werden. Hierbei zeigte sich, dass das Quenching unter den Kontakten bereits ab etwa $V_G = + 2 \text{ V}$ beginnt, so dass davon auszugehen ist, dass der intrinsische Dipol des FOPA SAMs trotz der positiven Gate-Spannungen zusätzliche Löcher akkumuliert.

Schließlich wurde das lokale PL-Quenching in bei unterschiedlichen Abständen x vom Source-Kontakt gemessen und der Verlauf der Spannungen $V_{lin}(x)$, bei welcher das Quenching beginnt, und $V_{sat}(x)$, bei welcher das Quenching sättigt, räumlich aufgelöst entlang des Kanals bestimmt. Aufgrund der vorherigen Ergebnisse ist davon auszugehen, dass zwischen diesen beiden Spannungen Löcher akkumuliert werden, die in Fallen lokalisiert sind, während unterhalb (bei negativeren Spannungen) von V_{sat} freie Löcher akkumuliert werden. Der Verlauf dieser Spannungen über dem Kanal mit dem Abstand x vom Source-Kontakt reproduziert zunächst das erwartete Verhalten des Transistors: Bei $V_S = V_D = 0$ fallen sowohl $V_{lin}(x)$ als auch $V_{sat}(x)$ symmetrisch von den Source- ($x = 0\mu\text{m}$) und Drain- ($x = 210\mu\text{m}$) Kontakten ausgehend in den Kanal hinein ab, es werden also symmetrisch von den Kontakten aus freie Löcher injiziert sowie Fallen besetzt. Beträgt die Drain-Spannung stattdessen $V_D = - 2,5 \text{ V}$, so werden am Drain-Kontakt keine Ladungen mehr injiziert, die Ausbildung der Akkumulationszone ereignet sich ausschließlich vom Source-Kontakt aus. Dies wird ebenfalls durch die Parameter $V_{lin}(x)$ und $V_{sat}(x)$ beschrieben, sie fallen exponentiell vom Source-Kontakt zum Drain-Kontakt hin ab.

Weitere Einblicke in die spannungsabhängige Ladungsträgerverteilung ergaben sich beim Vergleich von V_{lin} und V_{sat} bei angelegter Drain-Spannung ($V_D = - 2,5 \text{ V}$) mit der *Turn-On*-Spannung V_{to} und den Schwellspannungen im linearen Bereich $V_{th,lin}$ und im Sättigungsbereich $V_{th,sat}$. Es stellte sich heraus, dass V_{to} knapp unterhalb der Spannung liegt, bei der über dem gesamten Kanal ($x = 0-210\mu\text{m}$) lokalisierte Löcher vorhanden sind ($V_G < V_{lin}(x = 0 - 210\mu\text{m})$) und die ersten freien Löcher nahe dem Source-Kontakt akkumuliert werden ($V_G < V_{sat}(x = 0)$).

Bei dieser Verteilung beginnt der fallenlimitierte Ladungstransport durch das gesamte Bauteil. $V_{th,sat}$ befindet sich knapp unterhalb von V_{to} und entspricht $V_G = (V_{lin}(x = 210\mu m) + V_{sat}(x = 210\mu m))/2$, bei der am Drain in etwa die Hälfte der Fallen gefüllt sind. Der Transport der Löcher wird deshalb im Sättigungsbereich am Drain-Kontakt weiterhin durch ungefüllte Fallen begrenzt ($V_G > V_{sat}(x = 210\mu m)$), während die Löcher am Source-Kontakt frei beweglich sind ($V_G < V_{sat}(x = 0\mu m)$). $V_{th,lin}$ entspricht genau der Spannung, ab der im gesamten Kanal ausschließlich freie Löcher akkumuliert werden ($V_G \leq V_{sat}(x = 0 - 210\mu m)$), also alle weiteren injizierten Ladungsträger zum Stromanstieg beitragen. Dadurch wird die Annahme bestätigt, dass V_{sat} die Gate-Spannung ist, ab der freie Ladungsträger akkumuliert werden, $V_{sat}(x)$ also die lokale Repräsentation der makroskopisch gemessenen, linearen Schwellspannung $V_{th,lin}$ ist. Die Verläufe von $V_{lin}(x)$ und $V_{sat}(x)$ geben demnach das erwartete Verhalten eines Transistors wieder und zeigen zusätzlich an, bei welchen Spannungen an welchem Ort im Kanal freie oder lokalisierte Löcher akkumuliert werden. Innerhalb einer begonnenen Kooperation mit der AG Scheinert (TU Ilmenau) soll erforscht werden, ob durch Finite-Elemente-Simulationen und deren Abgleich mit den hier vorgestellten experimentellen Verläufen die lokalen Löcher- und Fallendichten bestimmt werden können. Dadurch könnte ein direkter, zeitaufgelöster Zugang zu Löcher- und Fallendichten im betriebenen Transistor geschaffen werden, welcher ein verbessertes Verständnis des Bauteilverhaltens und dadurch seine weitere Optimierung ermöglicht.

Diese neuartige Methode des PL-Quenchings an Transistoren und die im Rahmen dieser Arbeit erstmals erprobte Interpretation und Auswertung der Quenching-Daten ermöglicht demnach detaillierte Einblicke in die Wechselwirkung von Exzitonen mit Löchern und damit in einen relevanten mikroskopischen Verlustprozess opto-elektrischer Dünnschichtbauteile. Ausserdem bietet sie das Potential, die mikroskopische Ausbildung des Akkumulationskanals in Dünnschichttransistoren zu quantifizieren und dadurch zu einer Verbesserung des Bauteilverhaltens, beispielsweise durch eine homogene Stromführung, beizutragen.

Für den zweiten Teil dieser Arbeit hat sich der Vergleich von experimentellen Beweglichkeitsdaten mit Simulationen als erfolgsversprechende Strategie für das Verständnis des Ladungstransportes herausgestellt. Von experimenteller Seite her liegt die Herausforderung in der Zucht von Einkristallen hoher Qualität, d. h. hinreichend guter Ordnung, geringer Zahl von Defekten und einer glatten Oberfläche. Ebenso ist die zuverlässige Kontaktierung der Einkristalle und die elektrische Charakterisierung der Einkristalltransistoren sehr entscheidend für die Bestimmung der intrinsischen Transportparameter. Auf theoretischer Seite ergibt sich die Aufgabe, die für den Transport relevanten Prozesse und ihre korrelierten Energien angemessen zu gewichten. Die Kombination beider Herangehensweisen erlaubt einen Einblick in die mikroskopischen Transportprozesse in Relation zur molekularen Packung und Orientierung.

In dieser Arbeit wurden der experimentelle sowie, in Kooperation mit Theoretikern bei der BASF, der theoretische Beitrag zu der oben beschriebenen Problemstellung geleistet. Dazu wurde zu Beginn das Kristallisationsverhalten der Moleküle Cl₂-NDI und Br₂-NDI, welche sich als gute Elektronenleiter erwiesen haben, genauer untersucht, zunächst mit der Zuchtmethode nach Lipsett. Es ergaben sich Kristalle mit einer lateralen Ausdehnung von mehreren Millimetern, die gemäß XRD-Messungen (Röntgenbeugung) in der β -Phase wachsen. Die β -Phase von Cl₂-NDI war zuvor unbekannt und wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals identifiziert. Die Kristalle wurden für die Transistormessungen auf BC- (engl.: *bottom contact*) Strukturen auf SiO₂ laminiert und zeigten Elektronenbeweglichkeiten von maximal $1 \cdot 10^{-6}$ cm²/Vs (Cl₂-NDI) und $5 \cdot 10^{-7}$ cm²/Vs (Br₂-NDI). Für diese tendenziell kleinen Beweglichkeiten wurden die relativ großen Verkippungen zwischen den kristallinen Domänen in der Transportebene von $0,48^\circ$ (Cl₂-NDI) und mehr als $0,21^\circ$ (Br₂-NDI) als Ursache identifiziert. Das Kristallwachstum wurde daraufhin durch die Verwendung der aufwendigeren und kontrollierteren Sublimations-Zucht unter einem Gasstrom optimiert, so dass die Kristalle bereits visuell unter dem Mikroskop eine deutlich bessere Qualität zeigten. XRD-Messungen bestätigten die Kristallisation in der β -Phase und zeigten eine deutlich geringere Kristallitverkippung von nur $0,05^\circ$ für Cl₂-NDI und $0,02^\circ$ für Br₂-NDI. Dementsprechend wurden höhere Elektronenbeweglichkeiten auf den SiO₂-Substraten von $5 \cdot 10^{-2}$ cm²/Vs (Cl₂-NDI) und $1,8 \cdot 10^{-2}$ cm²/Vs (Br₂-NDI) gemessen. Unter Annahme einer Plattenkondensatorgeometrie wurden Fallkonzentrationen im Transportkanal von $8 \cdot 10^{10}$ cm⁻² für Br₂-NDI und $6 \cdot 10^{10}$ cm⁻² für Cl₂-NDI bestimmt. Da Kristalle aus Cl₂-NDI die besseren Beweglichkeiten und glatteren Oberflächen aufwiesen, wurden sie für die weiterführenden elektrischen Messungen ausgewählt. In Ergänzung und mit Relevanz für mögliche technologische Anwendungen konnte zudem gezeigt werden, dass Cl₂-NDI-Kristalle auch unter Umgebungsluft in einer ausgezeichneten Kristallqualität und mit sehr guten elektrischen Eigenschaften gezüchtet werden können. Für einen organischen Halbleiter, der bei Kontaktierung mit Gold-Elektroden einen Elektronentransport zeigt, ist dieser Umstand besonders ungewöhnlich, da derartige n-leitenden Materialien an Umgebungsluft oft besonders schnell oxidieren und eine ausgeprägte Degradation des elektrischen Verhaltens auf kurzen Zeitskalen zeigen. Die Kristalle wiesen zum Teil einen Habitus auf, welcher die Einheitszelle imitiert. Dies ist ein Indiz für eine besonders hohe Kristallqualität.

Eine Annäherung an die intrinsische Beweglichkeit erfolgte durch die Laminierung der Einkristalle auf Vakuum-Gate Strukturen aus dem Elastomer PDMS (polydimethylsiloxane), deren metallische Kontaktflächen mit dem Polymer PEIE (polyethylenimine ethoxylated) zur Verringerung der Injektionsbarriere funktionalisiert wurden. Die laminierte Fläche des Kristalls auf diesen Kontaktstrukturen war deutlich sichtbar, so dass die Kontakt- bzw. Kanalfläche zuverlässig bestimmt und die Kristalle in den Bereichen besonders glatter Oberflächen kontaktiert werden konnten. Die Beweglichkeit erhöhte sich für diese Anordnungen bei Raumtemperatur auf bis zu $1,5$ cm²/Vs und die Fallendichte sank auf $4 \cdot 10^9$ cm⁻².

Die Cl₂-NDI Einkristalle mit der besten Kristallqualität wurden daraufhin auf eine kreisförmig segmentierte Kontaktstruktur laminiert, welche die Bestimmung der Beweglichkeit in verschie-

dene in-plane Richtungen erlaubte, ohne den Kristall dazu wiederholt de- bzw. auflaminieren zu müssen. Auf diese Weise konnten mechanisch verursachte Kristalldefekte bei der Laminierung minimiert werden. In den so hergestellten Einkristalltransistoren korrespondieren die makroskopischen Richtungen des Ladungstransports mit definierten Richtungen der Kristallstruktur. Infolge dessen können Elektronenbeweglichkeiten in Strompfaden bestimmt werden, die entlang bestimmter Kristallachsen verlaufen und damit im Wesentlichen von dem Orbitalüberlapp zwischen benachbarten Molekülen in dieser Richtung abhängen. Mit dieser Herangehensweise konnte der anisotrope Beweglichkeitstensor des Elektronentransports bestimmt und dessen minimale Beweglichkeit in $[a+b]$ -Richtung und maximale Beweglichkeit zwischen der a - und $[a-b]$ -Richtung festgelegt werden. Der Transport in $[a+b]$ - sowie in $[a-b]$ -Richtung erfolgt durch sukzessive Sprünge in a - und b -Richtung, da der Orbitalüberlapp entlang dieser Richtungen mindestens eine Größenordnung besser ist als der entlang $[a+b]$ und $[a-b]$. Da der Öffnungswinkel zwischen der a - und b -Richtung größer ist als der zwischen a und $-b$, ist der Transport in $[a+b]$ -Richtung aufgrund der resultierenden kleineren Projektion des elektrischen Feldvektors entlang der a - und b -Richtungen weniger effizient als in $[a-b]$ -Richtung. Deshalb liegt die maximale Beweglichkeit zwischen der $[a-b]$ - und a -Richtung, welche den höchsten Orbitalüberlapp zwischen den Molekülen aufweist. Der Transport entlang der a -Achse allein ist aber weniger effizient, da er empfindlicher auf einzelne Defekte oder Molekülpaare mit schlechter Orbitalkopplung reagiert.

Weiterführende Studien ergaben, dass die absoluten Beweglichkeitswerte des Tensors mit sinkender Temperatur ansteigen, was auf den ersten Blick einen kohärenten (bandartigen) Transport vermuten lässt. Zur detaillierten Ergründung der beitragenden mikroskopischen Transportmechanismen wurde der experimentelle Tensor mit simulierten Tensoren auf der Basis des Levich-Jortner-Ratenmodells verglichen, welches die quantenmechanische Erweiterung der Marcus-Theorie darstellt. Die Simulationen wurden in Zusammenarbeit mit Falk May (BASF SE) durchgeführt. Dazu wurden die Überlappintegrale zwischen den Molekülen und die intermolekulare Reorganisationsenergie entlang verschiedener Kristallrichtungen aus molekulardynamischen Simulationen (MD) bestimmt. Gemeinsam mit der intramolekularen Reorganisationsenergie wurden daraufhin die Beweglichkeiten für die verschiedenen kristallographischen Richtungen berechnet. Im anschließenden Vergleich zeigten der experimentelle und der simulierte Beweglichkeitstensor bei 300 K die gleiche Richtungsabhängigkeit und dasselbe Verhältnis zwischen maximaler zu minimaler Beweglichkeit μ_{max}/μ_{min} von etwa drei. Ausserdem zeigte sich nur eine geringe Abweichung der absoluten Beweglichkeiten um den Faktor zwei. Bei Abkühlung des Einkristalltransistors auf 175 K steigen die Beweglichkeiten im Experiment wie in der Modellierung um denselben Faktor zwei an, obwohl der simulierte Tensor unter der Annahme von inkohärentem Transports berechnet wurde. Es zeigt sich also, dass eine ansteigende Beweglichkeit zu tieferen Temperaturen, hier gemäß der Abhängigkeit $\mu \propto T^{-n}$, nicht notwendigerweise das Vorliegen eines kohärenten (Band-) Transports anzeigt, sondern gleichfalls auf einem inkohärenten (Hopping-) Transport basieren kann.

Die ausgezeichnete Qualität der Einkristallproben sowie der gewählte methodische Ansatz erlaubten zudem erstmals eine unabhängige Analyse des Beitrags statischer Gitterdeformationen,

aufgrund der thermischen Ausdehnung des Kristalls, und dynamischer Gitterdeformationen, aufgrund von Phononen, zum Transport und zur Rotation des Beweglichkeitstensors. Es wurde gezeigt, dass es anhand dieser Unterscheidung und dem Vergleich zwischen berechnetem und gemessenem Beweglichkeitstensor prinzipiell möglich ist, den jeweiligen Einfluss der thermischen Ausdehnung und der Phononen auf den Orbitalüberlapp und damit auf den Ladungstransport zu unterscheiden [146].

Der Vergleich von experimentellen und simulierten Beweglichkeitstensen bietet deshalb einen detaillierten Einblick in Transportmechanismen von organischen kristallinen Halbleitern und zeigt auf, dass eine ansteigende Beweglichkeit zu tiefen Temperaturen nicht zwangsläufig das Vorliegen eines kohärenten Transports bedeutet, sondern auch durch einen inkohärenten Transportmechanismus verursacht werden kann. Weiterführend könnten diese Beweglichkeitsdaten beispielsweise mit der optischen Leitfähigkeit korreliert werden, welche ebenfalls entlang einer bestimmten Transportrichtung gemessen werden kann. Diese Methode ermöglicht die Bestimmung der relevanten mikroskopischen Streuraten, wie beispielsweise der inelastischen Streuraten an Phononen, und der effektiven Elektronenmasse und kann damit Hinweise auf den zugrundeliegenden intermolekularen Transportmechanismus liefern [163, 164]. Da der kohärente Transport in organischen Halbleitern aufgrund der schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkung und des daraus resultierenden, geringen Orbitalüberlapps durch thermische Molekülbewegungen bereits stark behindert werden kann, könnte eine Simulation auf der Basis erweiterter Modelle eine genaue Beschreibung der experimentellen Beobachtungen liefern, die explizit auf diesem Mechanismus beruhen, wie beispielsweise die transiente Lokalisierung [165, 164].

8 Summary and Outlook

In this thesis, the focus lies on two main topics within the general theme of charge carrier transport phenomena in organic semiconductors: Firstly, two techniques, the characterization of OTFTs (organic thin film transistors) and PL- (photoluminescence-) spectroscopy, are combined in order to observe and quantify the quenching (non-radiative decay) of excitons due to their interaction with charge carriers in organic semiconductors. On the one hand, this decay is of great importance as it constitutes a major loss channel in OLEDs (organic light emitting diodes) and OSCs (organic solar cells) and should be minimized [14, 32, 33]. But on the other hand, this interaction can be exploited to identify the participating charge carrier species and thus allows for the optical detection of microscopic charge carrier densities at high lateral resolution within the transistor channel.

The second objective of this work on transport processes in organic semiconductors was to describe the microscopic electron transport in NDI- („naphthalene diimide“-) single crystals. The description of charge transport in organic semiconductors is subject to a variety of influences and accordingly is clarified only for a few materials under specific conditions [17, 26, 16, 18]. The different effects can roughly be sorted into two categories. They either help localizing the charge carrier und thereby favor hopping transport or they support delocalization of the charge carriers and consequently promote a band-like transport. For example, the reorganization energy encourages the former while the orbital overlap between neighboring molecules facilitates the latter. Single crystals consisting of the organic semiconductor Cl₂-NDI exhibit reorganization and exchange energies of the same order of magnitude (~0.1 eV), thus representing a system, where neither band nor hopping transport can exclusively be predicted.

For the first studies, specific OTFTs were grown to provide the necessary environment for a spatially defined interaction layer. As active material, the organic semiconductor DIP (diindenoperylene) has been chosen due to its stability against degradation and high exciton diffusion length. The first property is necessary due to the simultaneous electrical and optical excitation while the latter enables most of the optically generated excitons to diffuse towards the accumulation layer at the interface between DIP and the gate dielectric, where quenching predominately occurs. This hybrid gate dielectric consists of a SAM (self-assembled monolayer), which is covalently bound to a layer of AlO_x. The SAM is composed of FOPA (fluorinated octadecylphosphonic acid), whose alkyl chain is partially fluorinated. This hybrid gate architecture reduces the leakage currents in these OTFT devices down to at most a few 10 nA and shifts the transfer characteristics so that both off- and on-regime can be varied over a voltage range of

about 2 V each. By applying this potential difference to the gate capacitance of $0.44 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, the charge carrier density in the device can be changed by up to $1.1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ overall.

Prior to the actual PL-quenching studies, the impact of illumination at a wavelength of 532 nm and an intensity of up to 0.2 mW on the transistor performance was examined. An increase of the gate current was observed only in the off-regime at $V_G \approx 0$ and amounts up to a few 10 nA, which is comparable to the gate current in the dark. Similarly, the drain current increased by a factor of two under illumination and turn-on as well as threshold voltage were shifted roughly by 0.4 V towards more positive values. These changes are interpreted as an indication for trapped holes being released by a transfer of energy or charge from the nearby excitons. Because of this process, the mean trapping time is reduced and, consequently, the drain current is increased. The hole mobilities are constant at $0.05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ in both the illuminated and unilluminated case.

After the characterization of the electrical properties and the influence of illumination on the OTFT performance, the focus was turned onto the exciton-hole interaction. Therefore, the whole transistor was illuminated and the PL was observed as a function of the gate voltage, i. e. of the hole density in the accumulation region along the transistor channel. The PL intensity declined evenly over the measured spectral range between 500 and 800 nm and linearly with the decreasing gate voltage (increasing hole density) in the off-regime, i. e. above the threshold voltage ($V_G > V_{th}$). This loss in PL occurs due to the non-radiative recombination of the optically generated excitons upon interaction with holes and amounts up to 4 % of the original PL intensity at $V_G = 0$. As the gate voltage exceeds the threshold voltage, the quenching increases more slowly and finally saturates. Because only free charge carriers are accumulated below the threshold voltage ($V_G < V_{th}$), we conclude that only trapped holes contribute to the quenching interaction while free holes do not. Based on the linear increasing quenching and a singlet exciton lifetime in DIP of 1.2 ns the interaction rate of $K = 1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ between excitons and holes, i. e. the non-radiative recombination rate, can be calculated. This interaction rate lies more than two orders of magnitude below that of $K = 8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, which was found in naphthalene single crystals [58]. This deviation is presumably caused by differences in the charge carrier distributions across the organic semiconductors. The homogeneous and controllable distribution of charges, which is enabled by our OTFT geometry, can usually not be found for transient currents in single crystals or for optically generated charge carriers due to the exponential decay of Lambert-Beer's law. Therefore, the transistor environment allows for more a reproducible and universal estimation of the recombination rate. These experiments were performed together with Carina Wunderlich and have been published [120].

After the integral opto-electronic characterization and the estimation of the interaction rate K this technique was extended to a setup with a $2 \mu\text{m}$ wide laser spot in order to perform the measurements at high spatial resolution under the source and drain contacts and within the transistor channel, separately. With the ability to select different areas, the quenching adds up to 8 % under the contacts and 2 % in the channel. This increased quenching under the contacts is attributed to a vertical current through the DIP layer towards the accumulation layer at the

dielectric interface. Additionally, a higher quenching was detected towards higher wavelengths under the contacts, while the quenching remained wavelength-independent in the channel. This observation can be explained by the following reasoning: The PL at higher wavelengths is emitted by an exciton species localized at DIP grain boundaries, which becomes accessible to quenching by the vertical current between the metal/organic interface and the accumulation layer. Also, the interaction rate K has been calculated for the three positions and differs at most by a factor of two from the integral measured ones above.

Moreover, the leakage currents were reduced further by growing the hybrid gate dielectric in a clean room in collaboration with the group of Hagen Klauk at the Max-Planck-Institut Stuttgart. Thereby, the accessible voltage regime was extended to $V_G = +3$ V and it was found that the quenching already starts at positive gate voltages, i. e. $V_G = +2$ V, below the source and drain contacts. The positive charges cannot be accumulated by the positive gate voltage, but the fluorination of the FOPA creates an intrinsic dipole generating an electric field that is able to do this.

Finally, the local quenching was spatially resolved along the transistor channel between the contacts. The gate voltage $V_{lin}(x)$, at which the quenching sets in, and the gate voltage $V_{sat}(x)$, at which the quenching saturates, are extracted from the quenching measurements at defined distances x from the source contact. Based on the experimental data described above, it is expected that trapped holes are accumulated at gate voltages between $V_{lin}(x)$ and $V_{sat}(x)$ in the illuminated region at a distance x away from the source contact. When V_G surpasses $V_{sat}(x)$ ($V_G < V_{sat}(x)$), only free charge carriers are accumulated in this specific area. These two parameters and their dependence on x confirm the expected behavior of the transistor: Applying $V_S = V_D = 0$, both $V_{lin}(x)$ and $V_{sat}(x)$ decline symmetrically from the source ($x = 0\mu m$) and the drain ($x = 210\mu m$) contact towards the center of the channel, meaning that localized states are successively populated by holes injected by the contacts towards the center of the channel. In the same way free charge carriers are injected by the source and drain contacts and diffuse symmetrically towards the center of the channel. If the drain voltage is reduced to $V_D = -2.5$ V, charges are no longer injected by the drain contact and the accumulation layer is formed at the source and extends towards the drain contact, which is consistently reflected by $V_{lin}(x)$ and $V_{sat}(x)$ as they decline unidirectional from the source contact towards the drain contact.

Additional insights into the voltage dependent charge carrier distribution can be found by means of a comparison of V_{lin} and V_{sat} at $V_D = -2.5$ V with the turn-on voltage V_{to} , the threshold voltages in the linear regime $V_{th,lin}$ and the saturation regime $V_{th,sat}$. V_{to} lies only a few 100 mV below the gate voltage, at which trapped charges are being accumulated over the whole channel ($V_G < V_{lin}(x = 0 - 210\mu m)$). In addition, free charges are being accumulated near-by source ($V_G < V_{sat}(x = 0)$). At this state, trap limited transport between V_{to} and $V_{th,sat}$ occurs. The threshold voltage in the saturation regime $V_{th,sat}$ amounts to just below V_{to} and coincides with the gate voltage, at which roughly half of the traps are filled near the drain ($(V_{lin}(x = 210\mu m) + V_{sat}(x = 210\mu m))/2$). Therefore, charge transport in close proximity to the

drain is still limited by traps ($V_G > V_{sat}(x = 210\mu m)$), while holes are free near the source contact ($V_G < V_{sat}(x = 0\mu m)$). $V_{th,lin}$ is equal to the gate voltage, at which free charges are accumulated over the entire channel ($V_G \leq V_{sat}(x = 0 - 210\mu m)$). According to these findings, the assumption that V_{sat} refers to the gate voltage at which only free charges are accumulated can be confirmed. Thus, $V_{sat}(x)$ constitutes the optically detected, local representation of the electrically measured, macroscopic gate voltage $V_{th,lin}$. To sum up, the behavior of $V_{lin}(x)$ und $V_{sat}(x)$ indicates the respective transistor state and additionally shows, where free and trapped charge carriers are accumulated in the channel for a given macroscopic gate voltage.

As a future prospective, the absolute hole and trap densities can be extracted from these measurements by comparing them to finite element simulations performed by the group of Prof. Scheinert at the TU Ilmenau. By this approach it is intended to enable a direct, time resolved access to the hole and trap densities in the transistors under operation, gaining additional information on the local electric behavior and, ultimately, to optimize OTFTs for example by a more homogenous current distribution within the channel especially at low currents.

This new method of PL quenching measurements in transistor geometry, which was developed in this thesis, allows detailed insights into the interaction between excitons and holes and thereby into an important microscopic loss channel in organic thin film opto-electronics. Furthermore, the potential to measure and to quantify the time-dependent, spacially resolved generation of the accumulation layer in OTFTs, i. e. the local free and trapped hole densities, is evident.

Going forward to the second part of this work, the comparison of experimental mobility data with simulations has been found a promising strategy to understand charge transport on microscopic length scales. From the experimental side, the challenge lies in the growth of single crystals of high purity, i. e. of sufficiently high order, small density of defects and smooth surface. In addition, contacting of the fragiles samples and their electrical characterization constitute other demanding tasks. From a theoretical point of view, one critical task is to weight the relevant processes to transport and their related energy. The combined experimental and theoretical approach allows insights into the microscopic transport processes in relation to the molecular packing and orientation.

In this work, the problem described above was approached by such a combined experimental and theoretical study, the latter carried out in cooperation with theorists from BASF. For this purpose, the crystallization behavior of the molecules Cl₂-NDI and Br₂-NDI, which have been proven good electron conductors, was studied in the beginning using the crystal growth method according to Lipsett. Crystals with lateral sizes in the range of millimeters were obtained, which crystallize in the β phase. The β phase of Cl₂-NDI was previously unknown und has been identified for the first time in this work. The crystals were laminated on top of BC (bottom contact) substrates on SiO₂ to create single crystal transistors. They showed electron mobilities

of up to $1 \cdot 10^{-6}$ cm^2/Vs ($\text{Cl}_2\text{-NDI}$) and $5 \cdot 10^{-7}$ cm^2/Vs ($\text{Br}_2\text{-NDI}$). These rather low mobilities were the result of small angle grain boundaries within the transport plane with an average tilt of 0.48° ($\text{Cl}_2\text{-NDI}$) and more than 0.21° ($\text{Br}_2\text{-NDI}$). Consequently, the crystal growth was optimized by applying a more advanced and controlled sublimation growth technique utilizing an inert, pure transport gas. The resulting single crystals showed a significantly better quality, which already became visible under the optical microscope. These crystals grew in the β phase as well and displayed a substantially lower angle between the crystalline domains of only 0.05° in the case of $\text{Cl}_2\text{-NDI}$ and 0.02° in the case of $\text{Br}_2\text{-NDI}$. Accordingly, higher electron mobilities on SiO_2 substrates of up to $5 \cdot 10^{-2}$ cm^2/Vs ($\text{Cl}_2\text{-NDI}$) and $1.8 \cdot 10^{-2}$ cm^2/Vs ($\text{Br}_2\text{-NDI}$) were observed. Assuming a plate capacitor geometry, trap densities of $8 \cdot 10^{10}$ cm^{-2} for $\text{Br}_2\text{-NDI}$ and $6 \cdot 10^{10}$ cm^{-2} for $\text{Cl}_2\text{-NDI}$ single crystal transistors were determined. Since $\text{Cl}_2\text{-NDI}$ crystals showed higher mobilities and smoother surfaces, they were selected for further, more comprehensive electrical investigations. In addition and with relevance for technological applications, it was shown that $\text{Cl}_2\text{-NDI}$ crystals could also be grown under ambient air. These crystals showed excellent crystal quality and very good electrical properties, which is very rare for electron conducting organic materials that are contacted by gold electrodes, because these materials often oxidize rapidly under ambient conditions, which results in a quick degradation of the electrical behavior. The crystals also exhibited a habitus, which imitated the characteristics of the underlying unit cell. This is an indication of particularly high crystal quality.

In order to approach the intrinsic mobility, the $\text{Cl}_2\text{-NDI}$ single crystals were laminated on top of vacuum gate structures composed of the elastomer PDMS (polydimethylsiloxane). The metallic contact areas were functionalized with the polymer PEIE (polyethylenimine ethoxylated) to reduce the injection barrier. The laminated areas of the crystals on these structures could easily be estimated under the microscope so that the lateral dimensions of the transistor channel could be well defined. The electron mobility increased for these transistor geometries at room temperature up to 1.5 cm^2/Vs and accordingly, the trap density decreased to $4 \cdot 10^9$ cm^{-2} .

The $\text{Cl}_2\text{-NDI}$ crystals that showed the best crystal quality were chosen for lamination on top of a circular segmented contact structure to determine the mobility along different directions within the (001)-plane without repeated lamination. By this, mechanically induced crystal defects due to lamination can be minimized. For the resulting single crystal transistors the directions of macroscopic charge transport correlate with the crystallographic directions of the sample. Therefore, the mobilities are essentially determined by the orbital overlap of neighboring molecules in this specific direction. Following the experimental approach described above, the anisotropic electron mobility tensor was constructed and the minimum mobility was found along the [a+b] direction while the maximum mobility lies between the a and [a-b] direction. Electron transport along the [a+b] and [a-b] directions occurs by successive jumps along the a and b directions as the orbital overlap is at least one order of magnitude higher along these. Since the angle between the a and b direction is significantly larger compared to the one between the a and -b direction, the projection of the electric field vector along [a+b] results in smaller contributions along the a and b axes, i. e. charge carrier transport along [a+b] is less efficient than in the [a-b]

direction. The maximum mobility therefore lies between the [a-b] and a direction, which exhibits the highest orbital overlap between next-neighboring molecules. Electron transport solely along the a direction is less efficient as it can be more easily hindered by defects or distorted molecular pairs with a reduced orbital overlap.

Further studies showed that the absolute values of the mobility tensor increase with decreasing temperature, suggesting a coherent (band-like) transport at first glance. In order to get a more detailed view of the contributing microscopic transport mechanisms, the experimental mobility tensor was compared to simulated tensors on the basis of the Levich-Jortner rate model, which represents the quantum mechanical extension of Marcus theory. The simulations were performed together with Falk May (BASF). For this purpose, overlap integrals between molecules and the intermolecular reorganization energy along the different crystallographic directions were calculated by molecular dynamics simulations (MD). Together with the intramolecular reorganization energy the mobilities along the crystallographic axes were determined. The subsequent comparison of the experimental and the simulated mobility tensors at 300 K showed the same directional dependence and a comparable ratio between the maximum and minimum mobility μ_{max}/μ_{min} of about three. Moreover, there occurs only a small deviation between the experimental and calculated absolute mobility values by a factor of two. Upon cooling the single crystal transistor down to 175 K the experimental as well as the simulated mobilities increased by the same factor of two, although the simulated mobility tensor was calculated on a model based on incoherent charge carrier transport. Therefore it is shown that an increasing mobility towards lower temperatures, here according to the function $\mu \propto T^{-n}$, does not necessarily point towards a coherent transport mechanism, but can also be explained on the basis of an incoherent transport for certain materials.

The excellent quality of the single crystal samples and the chosen methodological approach allowed for the independent analysis of the influence of static lattice deformations, due to the thermal expansion of the crystal lattice, and the dynamic deformations, based on phonons, on the transport and the rotation of the mobility tensor for the first time. By this distinction and the comparison between the simulated and the experimental mobility tensor as a function of temperature, the general possibility has been demonstrated to discriminate between the respective influences on the orbital overlap and, consequently, on charge transport [146].

The comparison between experimental and simulated mobility tensors therefore enables detailed insights into transport mechanisms in organic crystalline semiconductors and shows that an increasing mobility towards lower temperatures does not necessarily originate from coherent transport but can as well be caused by incoherent transport processes in case of suited energies. In future, this mobility data could be correlated, for example, with the optical conductivity, measured by terahertz spectroscopy along the respective transport directions as well. This method allows the determination of the relevant charge scattering rates and the effective electron mass and is thus able to deliver clues on the underlying transport mechanism on the molecular scale [163, 164]. As charge transport in organic semiconductors is hindered by strong temperature

induced molecular vibrations and phonons, which result from the weak von der Waals interaction, simulation based on mechanisms such as transient localization might be able to deliver a complete description of this important phenomenon [165, 164].

Abbildungsverzeichnis

2.1	Termschema eines einzelnen Moleküls und Molekülkristalls	6
2.2	Jablonski-Diagramm eines Moleküls	7
2.3	Elektronische Niveaus mit vibronischen Moden und Wellenfunktionen	8
2.4	Exzitonische Wechselwirkungen im organischen Festkörper	11
2.5	Übergang von Band- zu Hopping-Transport	15
2.6	Skizze des Ladungstransports nach dem Hoesterey-Letson-Modell	16
3.1	Darstellung von Feldeffekttransistoren in BGTC- und BGBC-Geometrie	20
3.2	Beispielhafte Transfer- und Ausgangskennlinie	22
3.3	Repräsentative Transferkennlinie im linearen und Sättigungsbereich	23
3.4	Konzept des Photolumineszenz-Quenchings in Transistoren	24
3.5	Optische und elektrische Charakterisierung beleuchteter Transistoren	25
3.6	μ PL-Setup in Draufsicht und Seitenansicht.	26
3.7	Bragg-Brentano-Geometrie der verwendeten Röntgendiffraktometer.	27
3.8	Beugung von Röntgenstrahlen nach Bragg	28
3.9	Beispielhaftes Bragg-Spektrum einer Diindenoperylen Dünnschicht.	28
3.10	Rocking Geometrie und repräsentatives Spektrum	30
3.11	Skizze der reziproken Winkel im Diffraktometer	30
3.12	Beispielhafter Intensitätsverlauf einer Reflektometrie-Messung	32
4.1	Molekülstruktur von DIP (a) und Einheitszelle der β -Phase (b).	35
4.2	Molekülstruktur von Cl ₂ -NDI (links) und Br ₂ -NDI (rechts)	37
4.3	Molekülstruktur der C10, C12, C14, C18 und FOPA SAMs	39
4.4	Dünnschichttransistor in TC („ <i>top contact</i> “) -Geometrie.	40
4.5	Darstellung der Herstellungsprozesse für Dünnschichttransistoren in TC-Geometrie	41
4.6	Skizzen verschiedener Dünnschicht-Wachstumsmodi	42
4.7	Skizze eines Lipsett-Ofens (a) und ein entsprechendes Foto (b)	43
4.8	Skizze eines PVT-Ofens seines Temperaturverlaufs	44
4.9	Transistorstruktur aus Kristall und PDMS-Stempel und Herstellung der Stempel	45
4.10	REM Aufnahmen des Stempel-Masters	45
5.1	Verwendete Transistorstruktur und SAM Molekülstrukturen	48
5.2	Beispielhafter Röntgenreflektions-Fit	49
5.3	Ausgangs- und Transferkennlinie eines C12 SAM Transistors	50

5.4	(001) Bragg-Peak einer 60 nm dicken DIP Dünnschicht	53
5.5	Ausgangs- und Transferkennlinien FOPA-funktionalisierter DIP-Transistoren . .	54
5.6	Bragg-Spektren und Rocking-Kurven von Cl ₂ - und FOPA- funkt. DIP Transistoren	55
5.7	Anteil des Leckstroms I_G am Off-Strom I_D unter Beleuchtung	56
5.8	Leckstrom im Dunklen und unter Beleuchtung	58
5.9	Transferkennlinie gemessen im Dunklen und unter Beleuchtung.	58
5.10	Geglättetes Photolumineszenz-Spektrum eines DIP-Transistors	60
5.11	Geglättete PL-Spektren eines DIP-Transistors mit FOPA-Funkt. für versch. V_G .	61
5.12	Schwellspannung $V_{th,sat}$ und Sättigungsspannung V_{sat} über V_D	64
5.13	Transferkennlinien im Sättigungsbereich eines FOPA-Transistors im Vakuum . .	65
5.14	Bragg-Spektrum und Rocking-Messung eines FOPA-funkt. Transistors	66
5.15	PL-Intensitätskarte ohne angelegte Gate- oder Drain-Spannung	67
5.16	Geglättete PL-Spektren bei Source Drain und im Kanal	68
5.17	Relatives Quenching unter Source, Drain und im Kanal für $V_D = 0$ und $V_D = -1,5$ V	70
5.18	Transferkennlinien unter Beleuchtung bei versch. Gate-Spannungsschritten ΔV_G .	71
5.19	Skizzierung der Verteilung von Ladungen und besetzten Fallen	74
5.20	PL-Karte des spannungsfreien DIP-Transistors	75
5.21	Das Sättigungs-Quenching Q_{sat} als Funktion des Abstands zum Source-Kontakt .	75
5.22	V_{lin} als Funktion des Abstands zum Source-Kontakt	76
5.23	V_{lin} und V_{sat} aufgetragen über dem Abstand x vom Source-Kontakt	78
5.24	Dichte gefüllter Fallen im Transistor berechnet durch FE-Simulationen.	81
6.1	Cl ₂ -NDI- und Br ₂ -NDI-Kristalle aus der Lipsett-Zucht	87
6.2	Bragg-Spektren der Cl ₂ -NDI- und Br ₂ -NDI-Kristalle aus der Lipsett-Zucht	88
6.3	Darstellung, Kennlinien und Beweglichkeit von Cl ₂ -NDI-Einkristall-Transistoren	89
6.4	Darstellung, Kennlinien und Beweglichkeit von Br ₂ -NDI-Einkristall-Transistoren	90
6.5	Mittel Sublimationszucht gewachsene Br ₂ -NDI- und Cl ₂ -NDI-Kristalle	91
6.6	Mikroskopaufnahmen eines Br ₂ -NDI- und eines Cl ₂ -NDI-Kristalls	92
6.7	Bragg- und Rocking-Messungen von Kristallen aus PVT- und Lipsett-Zucht . . .	92
6.8	Transistorkennlinien von Br ₂ -NDI- und Cl ₂ -NDI-Kristallen aus der PVT-Zucht .	93
6.9	Bragg- und Rocking-Spektrum von an Luft gezüchteten Cl ₂ -NDI-Kristallen . . .	95
6.10	Foto eines an Luft gewachsenen Cl ₂ -NDI-Kristalls, Kennlinien und Beweglichkeit	96
6.11	Molekülstruktur von Cl ₂ -NDI in β -Phase und Stapelung in (001)-Ebene -Richtung	97
6.12	Rel. Längenänderung der Gittervektoren der Einheitszelle der β -Phase von Cl ₂ -NDI	98
6.13	Cl ₂ -NDI-Kristall auf PDMS „Finger“-Struktur, Kennlinien und Beweglichkeit . .	100
6.14	Darstellung eines Cl ₂ -NDI-Kristalls auf einer kreisförmigen Kontaktstruktur . . .	101
6.15	Bragg-Messung eines Cl ₂ -NDI-Kristalls in (010)-, (100)- und (001)-Richtung . . .	102
6.16	Kennlinien entlang max. und min. Elektronenbeweglichkeit eines Cl ₂ -NDI-Kristalls	104
6.17	Auf einem PDMS-Substrat laminiertes Cl ₂ -NDI-Kristall	105
6.18	Beweglichkeitstensenoren in Cl ₂ -NDI-Kristallen und Molekülorientierung in β -Phase	106
6.19	Temperaturabhängige Beweglichkeit für versch. Richtungen und Streutensor . . .	108

6.20	Rel. Längenänderungen der Einheitszelle (Cl_2 -NDI, β -Phase) aus Exp. und Sim.	109
6.21	Vergleich experimenteller und simulierter Beweglichkeitstensoren	110
6.22	Skizzierung des statischen und dynamischen Falls in den Simulationen	112
6.23	Überlappintegrale zwischen Molekülpaaren entlang verschiedener Richtungen . .	113
6.24	Simulierter Beweglichkeitstensor im dynamischen und statischen Fall	114

Tabellenverzeichnis

4.1	Gitterparameter der α - und β -Phase von DIP	36
4.2	Gitterparameter der α - und β -Phase von Cl ₂ NDI und Br ₂ NDI, z. T. aus [99] . .	38
5.1	Kenndaten der DIP-Transistoren mit C10-, C12-, C14- und C18-SAMs	51
5.2	Kenndaten der DIP-Transistoren mit FOPA-Funktionalisierung	55
5.3	Kenndaten von DIP-Transistoren mit FOPA-Funktionalisierung unter Beleuchtung	59
5.4	Kennwerte eines DIP-Transistors mit FOPA-Funkt. an Luft und im Vakuum . .	66
5.5	Quenching-Kenndaten eines DIP-Transistors mit FOPA-Funktionalisierung . . .	71
5.6	Auflistung der Fit-Parameter für die Anpassung von V_{lin} und V_{sat}	79
6.1	Einfluss der Herstellungsmethode auf die elektrischen und strukturellen Parameter	94
6.2	Längen und Winkel der Einheitszelle der β -Phase von Cl ₂ -NDI	97
6.3	Orientierung der reziproken und realen Kristallachsen eines Cl ₂ -NDI-Kristalls . .	103
6.4	Rel. Ausdehnungskoeff. in Cl ₂ -NDI-Kristallen der β -Phase aus Exp. und Sim. . .	109
6.5	Charakteristische Kenngrößen der sim. und exp. Beweglichkeitstensoren	111

Literaturverzeichnis

- [1] G. H. Heilmeier and L. A. Zanoni. Surface studies of alpha-copper phthalocyanine films. *J. Phys. Chem. Solids*, 25(6):603 – 611, 1964.
- [2] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 39:1098–1101, 1977.
- [3] H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y.-Y. Lin, and D. Dabalapur. A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility. *Nature*, 404:478–481, 2000.
- [4] H. E. Katz, Z. Bao, and S. L. Gilat. Synthetic chemistry for ultrapure, processable, and high-mobility organic transistor semiconductors. *Acc. Chem. Res.*, 34(5):359–369, 2001.
- [5] S.-L. Suraru and F. Würthner. Strategies for the synthesis of functional naphthalene diimides. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53:7428–7448, 2014.
- [6] A. Mishra, C.-Q. Ma, and P. Bäuerle. Functional oligothiophenes: Molecular design for multidimensional nanoarchitectures and their applications. *Chem. Rev.*, 109(3):1141–1276, 2009.
- [7] J. M. Tour. Molecular electronics. synthesis and testing of components. *Acc. Chem. Res.*, 33(11):791–804, 2000.
- [8] J. Wu, W. Pisula, and K. Müllen. Graphenes as potential material for electronics. *Chem. Rev.*, 107(3):718–747, 2007.
- [9] R. J. Chesterfield, J. C. McKeen, C. R. Newman, P. C. Ewbank, D. A. Silva Filho, J.-L. Bredas, L. L. Miller, K. R. Mann, and C. D. Frisbie. Organic thin film transistors based on n-alkyl perylene diimides: Charge transport kinetics as a function of gate voltage and temperatures. *J. Phys. Chem. B*, 108:19281–19292, 2004.
- [10] A. Facchetti, M.-H. Yoon, C. L. Stern, G. R. Hutchison, M. A. Ratner, and T. J. Marks. Building blocks for n-type molecular and polymeric electronics. perfluoroalkyl- versus alkyl-functionalized oligothiophenes (nts; n = 2-6). systematic synthesis, spectroscopy, electrochemistry, and solid-state organization. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:13480–13501, 2004.

- [11] L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E. C.-W. Ou, P. K.-H. Ho, H. Sirringhaus, and R. H. Friend. General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature*, 434:194–199, 2005.
- [12] W.-Y. Wong and C.-L. Ho. Functional metallophosphors for effective charge carrier injection/transport: new robust oled materials with emerging applications. *J. Mater. Chem.*, 19:4457–4482, 2009.
- [13] X. H. Zhang, B. J. Chen, X. Q. Lin, O. Y. Wong, C. S. Lee, H. L. Kwong, S. T. Lee, , and S. K. Wu. A new family of red dopants based on chromene-containing compounds for organic electroluminescent devices. *Chem. Mater.*, 13(5):1565–1569, 2001.
- [14] C. Deibel and V. Dyakonov. Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. *Rep. Prog. Phys.*, 73(9):096401, 2010.
- [15] N. Karl and J. Marktanner. Electron and hole mobilities in high purity anthracene single crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, 355(1):149–173, 2001.
- [16] N. Karl. Charge carrier transport in organic semiconductors. *Synth. Met.*, 133-134:649–657, 2003.
- [17] N. Karl. Studies of organic semiconductors for 40 years-iii. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, 171(1):31–51, 1989.
- [18] V. Coropceanu, J. Cornil, D. Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.-L. Brédas. Charge transport in organic semiconductors. *Chem. Rev.*, 107(4):926–952, 2007.
- [19] E. Menard, V. Podzorov, S. H. Hur, A. Gaur, M. E. Gershensons, and J. A. Rogers. High-performance n- and p-type single-crystal organic transistors with free-space gate dielectrics. *Adv. Mater.*, 16:2097, 2004.
- [20] Y.-C. Cheng and R. J. Silbey. A unified theory for charge-carrier transport in organic crystals. *J. Chem. Phys.*, 128(11), 2008.
- [21] J. Veres, S.D. Ogier, S.W. Leeming, D.C. Cupertino, and S. Mohialdin Khaffaf. Low-k insulators as the choice of dielectrics in organic field-effect transistors. *Adv. Funct. Mater.*, 13(3):199–204, 2003.
- [22] A. Troisi and G. Orlandi. Charge-transport regime of crystalline organic semiconductors: Diffusion limited by thermal off-diagonal electronic disorder. *Phys. Rev. Lett.*, 96:086601, 2006.
- [23] L. B. Schein. Temperature independent drift mobility along the molecular direction of as₂s₃. *Phys. Rev. B*, 15:1024, 1977.
- [24] R. A. Marcus. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. *Rev. Mod. Phys.*, 65:599, 1993.

- [25] Y. C. Cheng, R. J. Silbey, D. A. da Silva Filho, J. P. Calbert, J. Cornil, and J. L. Brédas. Three-dimensional band structure and bandlike mobility in oligoacene single crystals: A theoretical investigation. *J. Chem. Phys.*, 118(8):3764–3774, 2003.
- [26] J. D. Andersen, C. B. Duke, and V. M. Kenkre. Injected electrons in naphthalene: Band motion at low temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, 51:2202–2205, 1983.
- [27] A. Troisi, G. Orlandi, and J. E. Anthony. Electronic interactions and thermal disorder in molecular crystals containing cofacial pentacene units. *Chem. Mater.*, 17(20):5024–5031, 2005.
- [28] V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, and J. A. Rogers. Elastomeric transistor stamps: Reversible probing of charge transport in organic crystals. *Science*, 303:1644, 2004.
- [29] A. J. Ferguson, N. Kopidakis, S. E. Shaheen, and G. Rumbles. Quenching of excitons by holes in poly(3-hexylthiophene) films. *J. Phys. Chem. C*, 112(26):9865–9871, 2008.
- [30] R. Karpicz, M. Kirkus, J. V. Grazulevicius, and V. Gulbinas. Fluorescence quenching by charge carriers in indolo[3,2-b]carbazole-based polymer. *J. Lumin.*, 130(4):722 – 727, 2010.
- [31] M. Nothaft, S. Höhla, A. Nicolet, F. Jelezko, N. Frühauf, J. Pflaum, and J. Wrachtrup. Optical sensing of current dynamics in organic light-emitting devices at the nanometer scale. *ChemPhysChem*, 12(14):2590–2595, 2011.
- [32] N. A. Reinke. *Photophysikalische Prozesse und Lichtextraktion in organischen Leuchtdioden*, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Augsburg, 2008.
- [33] A. K. Topczak. *Mechanismen des exzitonischen Transports und deren Dynamik in molekularen Dünnschichten für die organische Photovoltaik*, Dissertation, Universität Würzburg, 2015.
- [34] A. K. Tripathi and J. Pflaum. Correlation between ambipolar transport and structural phase transition in diindenoperylene single crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 89(8):082103, 2006.
- [35] H. Klauk. *Organic Electronics*. Wiley-VCH, 2006.
- [36] M. Schwoerer and H.C. Wolf. *Organic Molecular Solids*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, 2005.
- [37] W. Brütting. *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, 2005.
- [38] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer, 2009.
- [39] L. E. Lyons. 1000. photo- and semi-conductance in organic crystals. part v. ionized states in molecular crystals. *J. Chem. Soc.*, pages 5001–5007, 1957.

- [40] A. Steindamm. *Exzitonische Verlustmechanismen in organischen Bilagen-Solarzellen*, Dissertation, Universität Würzburg, 2015.
- [41] H. Haken and H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer-Verlag, 2003.
- [42] M. Kasha. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discuss. Faraday Soc.*, 9:14–19, 1950.
- [43] M. Pope and C. E. Swenberg. *Electronic processes in organic crystals and polymers*. Oxford University Press on Demand, 1999.
- [44] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley-VCH, 2006.
- [45] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Springer, 2005.
- [46] J.-L. Brédas, J.E. Norton, J. Cornil, and V. Coropceanu. Molecular understanding of organic solar cells: The challenges. *Acc. Chem. Res.*, 42(11):1691–1699, 2009.
- [47] T. Roller. *Diindeno-Perylene als Absorber in organischen Photovoltaischen Zellen*, Dissertation, Universität Stuttgart, 2009.
- [48] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *J. Appl. Phys.*, 93(7):3693–3723, 2003.
- [49] A. K. Topczak, T. Roller, B. Engels, W. Brütting, and J. Pflaum. Nonthermally activated exciton transport in crystalline organic semiconductor thin films. *Phys. Rev. B*, 89:201203, 2014.
- [50] B. Verreert, P. E. Malinowski, B. Niesen, D. Cheyns, P. Heremans, A. Stesmans, and B. P. Rand. Improved cathode buffer layer to decrease exciton recombination in organic planar heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 102:043301, 2013.
- [51] R. Capelli, S. Toffanin, G. Generali, H. Usta, A. Facchetti, and M. Muccini. Organic light-emitting transistors with an efficiency that outperforms the equivalent light-emitting diodes. *Nat. Mater.*, 9(6):496–503, 2010.
- [52] C. Gärtner, C. Karnutsch, U. Lemmer, and C. Pflumm. The influence of annihilation processes on the threshold current density of organic laser diodes. *J. Appl. Phys.*, 101(2):023107, 2007.
- [53] P. M. Hare, C. E. Crespo-Hernández, and B. Kohler. Internal conversion to the electronic ground state occurs via two distinct pathways for pyrimidine bases in aqueous solution. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 104(2):435–440, 2007.
- [54] N. Wakayama and D. F. Williams. Carrier-exciton interactions in crystalline anthracene. *J. Chem. Phys.*, 57(4):1770–1779, 1972.

- [55] Y. Meng, X. J. Liu, B. Di, and Z. An. Recombination of polaron and exciton in conjugated polymers. *J. Chem. Phys.*, 131(24):244502, 2009.
- [56] N. Wotherspoon, M. Pope, and J. Burgos. Fluorescence modulation in anthracene by singlet exciton-trapped hole interaction. *Chem. Phys. Lett.*, 5(8):453 – 455, 1970.
- [57] M. Pope, J. Burgos, and N. Wotherspoon. Singlet exciton-trapped carrier interaction in anthracene. *Chem. Phys. Lett.*, 12(1):140 – 143, 1971.
- [58] K. Nakagawa, M. Kotani, and H. Tanaka. Detrapping of charge carriers by singlet excitons in naphthalene single crystals. *Phys. Status Solidi B*, 102(1):403–411, 1980.
- [59] T. Vehoff, B. Baumeier, A. Troisi, and D. Andrienko. Charge transport in organic crystals: Role of disorder and topological connectivity. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(33):11702–11708, 2010.
- [60] S. Fratini, D. Mayou, and S. Ciuchi. The transient localization scenario for charge transport in crystalline organic materials. *Adv. Funct. Mater.*, 26(14):2292–2315, 2016.
- [61] A. Troisi. Prediction of the absolute charge mobility of molecular semiconductors: the case of rubrene. *Adv. Mater.*, 19:2000, 2007.
- [62] W. Warta and N. Karl. Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities. *Phys. Rev. B*, 32:1172–1182, 1985.
- [63] C. Hannewald, V. M. Stojanovic, J. M. T. Schellekens, P. A. Bobbert, G. Kresse, and J. Hafner. Theory of polaron bandwidth narrowing in organic molecular crystals. *Phys. Rev. B*, 69:075211, 2004.
- [64] R. Farchioni and G. Grosso. *Organic Electronic Materials*. Springer Verlag, 2001.
- [65] R. Winter, M. S. Hammer, C. Deibel, and J. Pflaum. Improvement of the poly-3-hexylthiophene transistor performance using small molecule contact functionalization. *Appl. Phys. Lett.*, 95(26):263313, 2009.
- [66] O. Ostroverkhova, D. G. Cooke, S. Shcherbyna, R. F. Egerton, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, and J. E. Anthony. Bandlike transport in pentacene and functionalized pentacene thin films revealed by subpicosecond transient photoconductivity measurements. *Phys. Rev. B*, 71:035204, 2005.
- [67] E. A. Silinsh. *Organic Molecular Crystals*. Springer-Verlag, 1980.
- [68] A. Miller and E. Abrahams. Impurity conduction at low concentrations. *Phys. Rev.*, 120:745–755, 1960.
- [69] G. Horowitz. Organic field-effect transistors. *Adv. Mater.*, 10(5):365–377, 1998.

- [70] D. C. Hoesterey and G. M. Letson. The trapping of photocarriers in anthracene by anthraquinone, anthrone and naphthacene. *J. Phys. Chem. Solids*, 24:1609–1615, 1963.
- [71] J. Jortner. Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules. *J. Chem. Phys.*, 64(12):4860–4867, 1976.
- [72] J. Cornil, S. Verlaak, N. Martinelli, A. Mityashin, Y. Olivier, T. Van Regemorter, G. D’Avino, L. Muccioli, C. Zannoni, F. Castet, D. Beljonne, and P. Heremans. Exploring the energy landscape of the charge transport levels in organic semiconductors at the molecular scale. *Acc. Chem. Res.*, 46(2):434–443, 2013.
- [73] F. May. *Charge-transport simulations in organic semiconductors*, Dissertation, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, 2012.
- [74] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil. Charge-transfer and energy-transfer processes in pi-conjugated oligomers and polymers: A molecular picture. *Chem. Rev.*, 104(11):4971–5004, 2004.
- [75] J. Zaumseil and H. Sirringhaus. Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors. *Chem. Rev.*, 107(4):1296–1323, 2007.
- [76] N. H. Hansen. *Charakterisierung von organischen Feldeffekttransistoren mit Gate-Funktionalisierung*, Diplomarbeit, Würzburg, 2010.
- [77] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, and C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg+Teubner, 2009.
- [78] A. C. Dürr. *Growth and Structure of DIP Thin-Films and Au Contacts on DIP Thin-Films*, Dissertation, Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart, 2002.
- [79] B. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison Wesley, Reading, MA, 1978.
- [80] B. Nickel, R. Barabash, R. Ruiz, N. Koch, A. Kahn, L. C. Feldman, R. F. Haglund, and G. Scoles. Dislocation arrangements in pentacene thin films. *Phys. Rev. B*, 70:125401, 2004.
- [81] L. G. Parratt. Surface studies of solids by total reflection of x-rays. *Phys. Rev.*, 95:359–369, 1954.
- [82] J. von Braun and G. Manz. Patent Num. 595 024: Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten des Fluoranthens. *Deutsches Reichspatentamt*, 1934.
- [83] E. Clar. Polycyclic hydrocarbons. *Academic Press London*, 1964.
- [84] E. Clar. *Aromatische Kohlenwasserstoffe*. Springer-Verlag Berlin, 1952.

- [85] J. Wagner, M. Gruber, A. Hinderhofer, A. Wilke, B. Bröker, J. Frisch, P. Amsalem, A. Vollmer, A. Opitz, N. Koch, F. Schreiber, and W. Brütting. High fill factor and open circuit voltage in organic photovoltaic cells with diindenoperylene as donor material. *Adv. Funct. Mater.*, 20(24):4295–4303, 2010.
- [86] A. Opitz, J. Wagner, W. Brütting, I. Salzmann, N. Koch, J. Manara, J. Pflaum, A. Hinderhofer, and F. Schreiber. Charge separation at molecular donor-acceptor interfaces: Correlation between morphology and solar cell performance. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 16(6):1707–1717, 2010.
- [87] M.A. Heinrich, J. Pflaum, A.K. Tripathi, W. Frey, M.L. Steigerwald, and T. Siegrist. Enantiotropic polymorphism in di-indenoperylene. *J. Phys. Chem. C*, 111:18878 – 18881, 2007.
- [88] D. Kurrle and J. Pflaum. Exciton diffusion length in the organic semiconductor diindenoperylene. *Appl. Phys. Lett.*, 92(13), 2008.
- [89] A. Opitz, M. Horlet, M. Kiwull, J. Wagner, M. Kraus, and W. Brütting. Bipolar charge transport in organic field-effect transistors: Enabling high mobilities and transport of photo-generated charge carriers by a molecular passivation layer. *Org. Electron.*, 13(9):1614 – 1622, 2012.
- [90] Y.-L. Lee, H.-L. Hsu, S.-Y. Chen, and T.-R. Yew. Solution-processed naphthalene diimide derivatives as n-type semiconductor materials. *J. Phys. Chem. C*, 112(5):1694–1699, 2008.
- [91] B. J. Jung, J. Sun, T. Lee, A. Sarjeant, and H. E. Katz. Low-temperature-processible, transparent and air-operable n-channel fluorinated phenylethylated naphthalenetetracarboxylic diimide semiconductors applied to flexible transistors. *Chem. Mater.*, 21(1):94–101, 2009.
- [92] J. H. Oh, S. L. Suraru, W. Y. Lee, M. Könemann, H. W. Höffken, C. Röger, R. Schmidt, Y. Chung, W. C. Chen, F. Würthner, and Z. Bao. High-performance air-stable n-type organic transistors based on core-chlorinated naphthalene tetracarboxylic diimides. *Adv. Funct. Mater.*, 20:2148–2156, 2010.
- [93] H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, and A. Facchetti. A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. *Nature*, 457:679–686, 2009.
- [94] F. Würthner and M. Stolte. Naphthalene and perylene diimides for organic transistors. *Chem. Commun.*, 47:5109–5115, 2011.
- [95] S.-L. Suraru. *Elektroarme und kernerverweiterte Naphthalindiimide und Diketopyrrolopyrrole für organische Dünnschichttransistoren*, Disstertation, Universität Würzburg, 2013.

- [96] M. Stolte, S.-L. Suraru, F. Würthner, J. H. Oh, Z. Bao, J. Brill, Könemann, J. Qu, U. Zschieschang, and H. Klauk. Organic n-channel thin-film transistors based on dichlorinated naphthalene diimides. *Proc. SPIE*, 7778:777804, 2010.
- [97] R. Rödel, F. Letzkus, T. Zaki, J.N. Burghartz, U. Kraft, U. Zschieschang, K. Kern, and H. Klauk. Contact properties of high-mobility, air-stable, low-voltage organic n-channel thin-film transistors based on a naphthalene tetracarboxylic diimide. *Appl. Phys. Lett.*, 102:233303, 2013.
- [98] S. Bisoyi, U. Zschieschang, M. J. Kang, K. Takimiya, H. Klauk, and S. P. Tiwari. Bias-stress stability of low-voltage p-channel and n-channel organic thin-film transistors on flexible plastic substrates. *Org. Electron.*, 15:3173–3182, 2014.
- [99] T. He, M. Stolte, C. Burschka, N. H. Hansen, T. Musiol, D. Kälblein, J. Pflaum, X. Tao, J. Brill, and F. Würthner. Single-crystal field-effect transistors of new cl2-ndi polymorph processed by sublimation in air. *Nat. Commun.*, 6:5954, 2015.
- [100] J. C. Scott. Metal-organic interface and charge injection in organic electronic devices. *J. Vac. Sci. Technol., A*, 21(3):521–531, 2003.
- [101] D. J. Gundlach, L. Zhou, J. A. Nichols, T. N. Jackson, P. V. Necliudov, and M. S. Shur. An experimental study of contact effects in organic thin film transistors. *J. Appl. Phys.*, 100(2):024509, 2006.
- [102] N. J. Watkins, Li Yan, and Yongli Gao. Electronic structure symmetry of interfaces between pentacene and metals. *Appl. Phys. Lett.*, 80(23):4384–4386, 2002.
- [103] S.M. Sze. *Semiconductor Devices - Physics and Technology*. John Wiley & Sons, 1985.
- [104] A. Ulman. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chem. Rev.*, 96:1533–1554, 1996.
- [105] U. Zschieschang. *Selbstorganisierende Monolagen als Gate-Dielektrika für organische Feldeffekttransistoren*, Disstertation, Technische Universität Freiberg, 2006.
- [106] M. Mansueto, S. Sauer, M. Butschies, M. Kaller, A. Baro, R. Woerner, N. H. Hansen, G. Tovar, J. Pflaum, and S. Laschat. Triphenylene silanes for direct surface anchoring in binary mixed self-assembled monolayers. *Langmuir*, 28(22):8399–8407, 2012.
- [107] H. Klauk, U. Zschieschang, J. Pflaum, and M. Halik. Ultralow-power organic complementary circuits. *Nature*, 445(7129):745–748, February 2007.
- [108] U. Zschieschang, F. Ante, M. Schlörholz, M. Schmidt, K. Kern, and H. Klauk. Mixed self-assembled monolayer gate dielectrics for continuous threshold voltage control in organic transistors and circuits. *Adv. Mater.*, 22(40):4489–4493, 2010.

- [109] I. Hirata, U. Zschieschang, F. Ante, T. Yokota, K. Kuribara, T. Yamamoto, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, H. Klauk, T. Sekitani, and T. Someya. Spatial control of the threshold voltage of low-voltage organic transistors by microcontact printing of alkyl- and fluoroalkyl-phosphonic acids. *MRS Communications*, 1:33–36, 2011.
- [110] M. Aghamohammadi, R. Rödel, U. Zschieschang, C. Ocal, H. Boschker, R. T. Weitz, E. Barrena, and H. Klauk. Threshold-voltage shifts in organic transistors due to self-assembled monolayers at the dielectric: Evidence for electronic coupling and dipolar effects. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(41):22775–22785, 2015.
- [111] Y.-Y. Lin, D.J. Gundlach, S.F. Nelson, and T.N. Jackson. Stacked pentacene layer organic thin-films transistors with improved characteristics. *IEEE Electron Device Lett.*, 18(12):606–608, 1997.
- [112] F. Schreiber. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Prog. Surf. Sci.*, 65(5-8):151 – 257, 2000.
- [113] M. Volmer and A. Weber. Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Z. phys. Chem.*, 1926.
- [114] J A Venables, G D T Spiller, and M Hanbucken. Nucleation and growth of thin films. *Rep. Prog. Phys.*, 47(4):399, 1984.
- [115] A. C. Dürr, F. Schreiber, M. Kelsch, H. D. Carstanjen, H. Dosch, and O. H. Seeck. Morphology and interdiffusion behavior of evaporated metal films on crystalline diindenoperylene thin films. *J. Appl. Phys.*, 93(9):5201–5209, 2003.
- [116] C. Kloc, P.G. Simpkins, T. Siegrist, and R.A. Laudise. Physical vapor growth of centimeter-sized crystals of alpha-hexathiophene. *J. Cryst. Growth*, 182(3-4):416–427, 1997.
- [117] R.A. Laudise. *The growth of single crystals*. Prentice-hall Englewood Cliffs, New Jersey, 1970.
- [118] R. A. Laudise, C. Kloc, P. G. Simpkins, and T. Siegrist. Physical vapor growth of organic semiconductors. *J. Cryst. Growth*, 187:449, 1998.
- [119] J. Niemax. *Tetracen - Kristallzucht und elektronischer Transport*, Dissertation, Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart, 2005.
- [120] N. H. Hansen, C. Wunderlich, A. K. Topczak, E. Rohwer, H. Schwoerer, and J. Pflaum. Exciton interaction with a spatially defined charge accumulation layer in the organic semiconductor diindenoperylene. *Phys. Rev. B*, 87:241202(R), 2013.
- [121] W. Xiong, Y. Guo, U. Zschieschang, H. Klauk, and B. Murmann. A 3-v, 6-bit c-2c digital-to-analog converter using complementary organic thin-film transistors on glass. *IEEE J. Solid-State Circuits*, pages 1380–1388, 2010.

- [122] M. Horlet, M. Kraus, W. Brütting, and A. Opitz. Diindenoperylene as ambipolar semiconductor: Influence of electrode materials and mobility asymmetry in organic field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 98(23):233304, 2011.
- [123] C. Goldmann, C. Krellner, K.P. Pernstich, S. Haas, D.J. Gundlach, and B. Batlogg. Determination of the interface trap density of rubrene single-crystal field-effect transistors and comparison to the bulk trap density. *J. Appl. Phys.*, 99:034507, 2006.
- [124] J. C. Scott. Metal-organic interface and charge injection in organic electronic devices. *J. Vac. Sci. Technol., A*, 21(3):521–531, 2003.
- [125] M. Fiebig, D. Beckmeier, and B. Nickel. Thickness-dependent in situ studies of trap states in pentacene thin film transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 96(8):083304, 2010.
- [126] D. M. Spori, N. V. Venkataraman, S. G. P. Tosatti, F. Durmaz, N. D. Spencer, and S. Zürcher. Influence of alkyl chain length on phosphate self-assembled monolayers. *Langmuir*, 23(15):8053–8060, 2007.
- [127] K. Fukuda, T. Hamamoto, T. Yokota, T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, and T. Someya. Effects of the alkyl chain length in phosphonic acid self-assembled monolayer gate dielectrics on the performance and stability of low-voltage organic thin-film transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 95(20):203301, 2009.
- [128] U. Zschieschang, M. J. Kang, K. Takimiya, T. Sekitani, T. Someya, T. W. Canzler, A. Werner, J. Blochwitz-Nimoth, and H. Klauk. Flexible low-voltage organic thin-film transistors and circuits based on c10-dntt. *J. Mater. Chem.*, 22:4273–4277, 2012.
- [129] S. Kowarik, A. Gerlach, S. Sellner, F. Schreiber, L. Cavalcanti, and O. Kononov. Real-time observation of structural and orientational transitions during growth of organic thin films. *Phys. Rev. Lett.*, 96:125504, 2006.
- [130] A. C. Dürr, F. Schreiber, M. Münch, N. Karl, B. Krause, V. Kruppa, and H. Dosch. High structural order in thin films of the organic semiconductor diindenoperylene. *Appl. Phys. Lett.*, 81(12):2276–2278, 2002.
- [131] U. Kraft, U. Zschieschang, F. Ante, D. Kalblein, C. Kamella, K. Amsharov, M. Jansen, K. Kern, E. Weber, and H. Klauk. Fluoroalkylphosphonic acid self-assembled monolayer gate dielectrics for threshold-voltage control in low-voltage organic thin-film transistors. *J. Mater. Chem.*, 20:6416–6418, 2010.
- [132] I.N. Hulea, S. Fratini, H. Xie, C.L. Mulder, N.N. Iossad, G. Rastelli, S. Ciuchi, and A.F. Morpurgo. Tunable fröhlich polarons in organic single-crystal transistors. *Nature*, 5:982–986, 2006.
- [133] S. Krause. *Determination of the transport levels in thin films of organic semiconductors*, Dissertation, Universität Würzburg, 2009.

- [134] C. S. S. Sangeeth, P. Stadler, S. Schaur, N. S. Sariciftci, and R. Menon. Interfaces and traps in pentacene field-effect transistor. *J. Appl. Phys.*, 108(11):113703, 2010.
- [135] D. Zhang, A. Horneber, J. Mihaljevic, U. Heinemeyer, K. Braun, F. Schreiber, R. Scholz, and A.J. Meixner. Plasmon resonance modulated photoluminescence and raman spectroscopy of diindenoperylene organic semiconductor thin film. *J. Lumin.*, 131(3):502 – 505, 2011.
- [136] M. Heilig, M. Domhan, and H. Port. Optical properties and morphology of thin diindenoperylene films. *J. Lumin.*, 110(4):290 – 295, 2004.
- [137] H. Hieda, K. Tanaka, K. Naito, and N. Gemma. Fluorescence quenching induced by injected carriers in organic thin films. *Thin Solid Films*, 331(1-2):152 – 157, 1998.
- [138] V. M. Nichols, K. Broch, F. Schreiber, and C. J. Bardeen. Excited-state dynamics of diindenoperylene in liquid solution and in solid films. *J. Phys. Chem C*, 119(23):12856–12864, 2015.
- [139] D. Knipp, A. Benor, V. Wagner, and T. Muck. Influence of impurities and structural properties on the device stability of pentacene thin film transistors. *J. Appl. Phys.*, 101(4):044504, 2007.
- [140] B. A. West, J. M. Womick, L. E. McNeil, K. J. Tan, and A. M. Moran. Influence of vibronic coupling on band structure and exciton self-trapping in alpha-peryene. *J. Phys. Chem. B*, 115(18):5157–5167, 2011.
- [141] V. Settels, A. Schubert, M. Tafipolski, W. Liu, V. Stehr, A. K. Topczak, J. Pflaum, C. Deibel, R. F. Fink, V. Engel, and B. Engels. Identification of ultrafast relaxation processes as a major reason for inefficient exciton diffusion in perylene-based organic semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(26):9327–9337, 2014.
- [142] M. Egginger, S. Bauer, R. Schwödianer, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci. Current versus gate voltage hysteresis in organic field effect transistors. *Monatsh. Chem.*, 140(7):735–750, 2009.
- [143] W. L. Kalb and B. Batlogg. Calculating the trap density of states in organic field-effect transistors from experiment: A comparison of different methods. *Phys. Rev. B*, 81:035327, 2010.
- [144] B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, and E. Lindahl. GROMACS 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *J. Chem. Theo. Comp.*, 4(3):435–447, 2008.
- [145] J. Jortner. Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules. *J. Chem. Phys.*, 64(12):4860, 1976.

- [146] N. H. Hansen, F. May, D. Kälblein, T. Schmeiler, C. Lennartz, A. Steeger, C. Burschka, M. Stolte, F. Würthner, J. Brill, and J. Pflaum. Temperature dependent charge carrier mobility studies on Cl₂-NDI single crystals: The role of static and dynamic lattice deformations. *under review (2016)*.
- [147] R. Matsubara, M. Sakai, K. Kudo, N. Yoshimoto, I. Hirose, and M. Nakamura. Crystal order in pentacene thin films grown on sio₂ and its influence on electronic band structure. *Org. Electron.*, 12(1):195 – 201, 2011.
- [148] D. Kälblein, *Persönliche Mitteilung*, BASF SE, 67056 Ludwigshafen, Germany.
- [149] W. Massa. *Kristallstrukturbestimmung*. B. G. Teubner, 2002.
- [150] T. Gessner: *Präsentation Statustreffen Polytos*, BASF SE, 67056 Ludwigshafen, Germany, 2011.
- [151] T. He, M. Stolte, and F. Würthner. Air-stable n-channel organic single crystal field-effect transistors based on microribbons of care-chlorinated naphthalene diimide. *Adv. Mater.*, 25:6951, 2013.
- [152] S. Haas, B. Batlogg, C. Besnard, M. Schiltz, C. Kloc, and T. Siegrist. Large uniaxial negative thermal expansion in pentacene due to steric hindrance. *Phys. Rev. B*, 76:205203, 2007.
- [153] C. R. Kagan and P. Andry. *Thin-Film Transistors*. Marcel Dekker, New York, 2003.
- [154] Z. Bao, V. Kuck, J.A. Rogers, and M.A. Paczkowski. Silsesquioxane resins as high-performance solution processible dielectric materials for organic transistor applications. *Adv. Funct. Mater.*, 12(8):526–531, 2002.
- [155] R. W. I. de Boer, M. Jochemsen, T. M. Klapwijk, A. F. Morpurgo, J. Niemax, A. K. Tripathi, and J. Pflaum. Space charge limited transport and time of flight measurements in tetracene single crystals: A comparative study. *J. Appl. Phys.*, 95(3):1196–1202, 2004.
- [156] H. E. Katz and Z. Bao. The physical chemistry of organic field-effect transistors. *J. Phys. Chem. B*, 104(4):671–678, 2000.
- [157] M. E. Gershenson, V. Podzorov, and A. F. Morpurgo. *Colloquium* : Electronic transport in single-crystal organic transistors. *Rev. Mod. Phys.*, 78:973–989, 2006.
- [158] Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Hasek, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J. L. Bredas, S. R. Marder, A. Kahn, and B. Kippelen. A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics. *Science*, 336:327, 2012.

- [159] M. Koehler and I. Biaggio. Space-charge and trap-filling effects in organic thin film field-effect transistors. *Phys. Rev. B*, 70:045314, 2004.
- [160] J. Y. Lee, S. Roth, and Y. W. Park. Anisotropic field effect mobility in single crystal pentacene. *Appl. Phys. Lett.*, 88:252106, 2006.
- [161] C. Reese and Z. Bao. High-resolution measurement of the anisotropy of charge transport in single crystals. *Adv. Mater.*, 19:4535–4538, 2007.
- [162] V. Rühle, A. Lukyanov, F. May, M. Schrader, T. Vehoff, J. Kirkpatrick, B. Baumeier, and D. Andrienko. Microscopic simulations of charge transport in disordered organic semiconductors. *J. Chem. Theory Comput.*, 7(10):3335–3345, 2011.
- [163] Z. Q. Li, V. Podzorov, N. Sai, M. C. Martin, M. E. Gershenson, M. Di Ventra, and D. N. Basov. Light quasiparticles dominate electronic transport in molecular crystal field-effect transistors. *Phys. Rev. Lett.*, 99:016403, 2007.
- [164] S. Ciuchi, S. Fratini, and D. Mayou. Transient localization in crystalline organic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 83:081202, 2011.
- [165] S. Fratini and S. Ciuchi. Bandlike motion and mobility saturation in organic molecular semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 103:266601, 2009.

Publikationen

- N. H. Hansen, C. Wunderlich, A. K. Topczak, E. Rohwer, H. Schwörer und J. Pflaum. Exciton interaction with a spatially defined charge carrier accumulation layer in the organic semiconductor diindenoperylene. *Phys. Rev. B*, 87:241202 (2013)
- N. H. Hansen, F. May, D. Kälblein, T. Schmeiler, C. Lennartz, R. Sanchez-Carrera, A. Steeger, C. Burschka, M. Stolte, F. Würthner, J. Brill und J. Pflaum. Temperature dependent charge carrier mobility studies on Cl₂-NDI single crystals: The role of static and dynamic lattice deformations, under review (2016).
- M. Mansueto, S. Sauer, M. Butschies, M. Kaller, A. Baro, R. Wörner, N. H. Hansen, G. Tovar, J. Pflaum und S. Laschat. Triphenylene Silanes for Direct Surface Anchoring in Binary Mixed Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* 28:8399 (2012).
- R. Hofmockel, U. Zschieschang, U. Kraft, R. Rödel, N. H. Hansen, M. Stolte, F. Würthner, K. Takimiya, K. Kern, J. Pflaum und H. Klauk. High-mobility organic thin-film transistors based on a small-molecule semiconductor deposited in vacuum and by solution shearing. *Org. El.* 14:3212 (2013).
- A. Zusan, K. Vandewal, B. Allendorf, N. H. Hansen, J. Pflaum, A. Salleo, V. Dyakonov und C. Deibel. The Crucial Influence of Fullerene Phases on Photogeneration in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* 4:1614 (2014).
- S. Moser, L. Moreschini, H.-Y. Yang, D. Innocenti, F. Fuchs, N. H. Hansen, Y. J. Chang, K. S. Kim, A. L. Walter, A. Bostwick, E. Rotenberg, F. Mila und M. Grioni. Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy of Tetragonal CuO: Evidence for Intralayer Coupling Between Cupratelike Sublattices. *Phys. Rev. Lett.* 113:187001 (2014).
- T. He, M. Stolte, C. Burschka, N. H. Hansen, T. Musiol, D. Kälblein, J. Pflaum, X. Tao, J. Brill und F. Würthner. Single-crystal field-effect transistors of new Cl₂-NDI polymorph processed by sublimation in air. *Nat. Commun.* 6:5954 (2015).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen danken, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben:

- Zunächst möchte ich **Prof. Dr. Jens Pflaum** für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Ermöglichung meiner Promotion danken, sowie für die vielen anregenden und unterhaltsamen Diskussionen. Ich durfte meine Forschung selbstständig und mit viel Freiraum ausgestalten, war mir dabei aber seiner Unterstützung stets sicher. Vielen Dank!
- Zudem möchte ich **Prof. Dr. Hartmut Buhmann** für das Erstellen des Zweitgutachtens danken.
- Dem **Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)** für die Förderung im Rahmen des Projektes Polytop und der **Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG)** für die Förderung im Schwerpunktprogramm SPP 1355.
- Dem **Deutschen Akademischen Austausch Dienst (DAAD)** danke ich für die finanzielle Unterstützung zur Teilnahme am MRS Spring Meeting 2015 in San Francisco.
- Zudem möchte ich mich bei meinen Kooperationspartnern, insbesondere **Dr. Hagen Klauk** und **Dr. Falk May** für die fruchtbare Zusammenarbeit und die interessanten wie unterhaltsamen Diskussionen bedanken.
- Auch bin ich **Dr. Reinhold Rödel, Dr. Egmont Rohwer, Dr. Matthias Stolte, Dr. Maria Hammer** und **Dr. Markus Mansueto** für die gemeinsame Forschung ausgesprochen dankbar.
- Bei **Prof. Dr.-Ing. Susanne Scheinert** bedanke ich mich herzlich für die Anfertigung der Finite-Elemente-Simulationen.
- Besonders möchte ich der gesamten EPVI und meiner Arbeitsgruppe danken, für die vielen schönen Stunden in und ausserhalb der Uni. Ganz besonders stechen hier **Teresa Schmeidler, Andreas Steindamm, Anna Katharina Krefft** (ehem. **Topczak**) und **Michael Brendel** hervor. Vielen Dank!
- Meinen Diplomanden, Masteranden und Bacheloranden **Carina Wunderlich, Johannes Königer, Julian Münch, Thomas Ferschke, Sebastian Röding, Simon Schmitt** und **Peter Meinzinger** möchte ich für die ausgezeichnete Zusammenarbeit meinen Dank aussprechen.
- Auch möchte ich **Stefan Hirschmann** von der Universität Stuttgart für die Materialaufreinigung und **Silke Kuhn** von der Technischen Physik (Universität Würzburg) für die technische Betreuung bei der Herstellung der Master für die PDMS-Stempel danken.

- **Diep Phan** für exzellente Hilfe bei jeglichem bürokratischen Quatsch, ihre unbezwingbare Fröhlichkeit und sehr fruchtbare Urlaubsbesprechungen.
- **André Thiem-Riebe** für ungezählte Hilfestellungen im Labor sowie bei technischen wie interstellaren Fragen.
- **Florian Pfaff** gebührt in Anbetracht unserer sehr amüsanten XRD Shopping Tour großer Dank.
- Schließlich möchte ich meinen Eltern **Franz** und **Brigitte** dafür danken, dass sie mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen und die Herkulesaufgabe auf sich genommen haben, aus mir einen halbwegs akzeptablen Menschen zu machen. Auch meinen Geschwistern **Anne** und **Christine** danke ich. Mit und an ihnen bin ich gewachsen.
- Zu guter Letzt danke ich **Regine** sehr herzlich für ihre seelische und moralische Unterstützung und ihre inspirierend gute Laune. Ihre grenzenlose Freundlichkeit und Fröhlichkeit sind für jeden ein Vorbild.