

Pentacen-Feldeffekttransistoren auf Basis HF-Magnetron
gesputterter Aluminiumoxid-Schichten:
Präparation, Struktur und elektrische Eigenschaften

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Michael Volker Voigt

aus München

Bonn 2006

Angefertigt mit Genehmigung
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Erster Gutachter:	Prof. Dr. M. Sokolowski
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. K. Wandelt
Fachnaher Gutachter:	Prof. Dr. W. Mader
Fachfremder Gutachter:	Prof. Dr. K. Maier

Tag der mündlichen Prüfung: 29.6.2007

Erscheinungsjahr: 2007

Abgabedatum: 28.12.2006

Angefertigt am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn unter
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Ladungstransport in organischen Halbleitern	4
2.1.1	Ladungstransportgrößen	4
2.1.2	Ladungstransportmodelle	5
2.2	Grundlegende Aspekte zum Wachstum organischer Schichten	8
2.3	Organische Feldeffekttransistoren	10
2.3.1	Aufbau und prinzipielle Funktionsweise	10
2.3.2	Der Metall-Isolator-Halbleiter-Kontakt	11
2.3.3	OFET-Gleichungen	15
2.3.4	Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit	18
2.3.5	Ladungsträgerhaftstellen	19
2.3.6	Korngrenzen	20
2.4	Materialien für organische Feldeffekttransistoren	20
2.4.1	Organische Halbleitermaterialien	20
2.4.2	Isolatormaterialien	22
2.4.3	Elektrodenmaterialien	23
3	Experimentelles zu den Pentacen-Feldeffekttransistoren	24
3.1	Präparation der Feldeffekttransistoren	24
3.1.1	Aufbau der Feldeffekttransistoren	24
3.1.2	Die Hochvakuum-Präparationskammer	26
3.1.3	Konstruktion der Schattenmasken	27
3.1.4	Strukturierung der ITO-Elektrode	29
3.1.5	Hochfrequenz-Magnetron-Sputtern von Aluminiumoxid	30
3.1.6	Vakuumsublimation von Pentacen	32
3.1.7	Strukturierung der Gold-Elektroden	33
3.2	OFET-Messaufbau	35
3.2.1	Die Hochvakuum-Messkammer	35
3.2.2	Versuchsaufbau zu den elektrischen Messungen	36
4	Experimentelles zu den Aluminiumoxid-Kondensatoren	38
4.1	Präparation der Aluminiumoxid-Kondensatoren	38
4.2	Versuchsaufbau zu den elektrischen Messungen	39
5	Literaturüberblick zu Pentacen	41
5.1	Chemische und physikalische Eigenschaften von Pentacen	41
5.2	Kristallstrukturen des Pentacens	41
5.2.1	Volumenphasen des Pentacens	41
5.2.2	Dünnschichtphasen des Pentacens	43
5.3	Wachstum von Pentacen auf Oberflächen	45
5.4	Morphologie dünner Pentacen-Schichten auf Isolatoren	45
5.5	Elektrische Eigenschaften kristallinen Pentacens	45

6	Reinigung von Pentacen mittels Gradientensublimation	47
6.1	Die Hochvakuum-Sublimationsanlage	47
6.2	Gradientensublimation von Pentacen	47
6.3	Identifizierung der Verunreinigungen mittels Massenspektrometrie	48
6.4	Literaturvergleich zur Gradientensublimation von Pentacen	52
7	Charakterisierung von Aluminiumoxid-Sputterschichten auf ITO	54
7.1	Überblick über die Sputterbedingungen	54
7.2	Übersicht über die verwendeten Untersuchungsmethoden	56
7.3	Untersuchungen zur Oberflächenmorphologie	57
7.3.1	Rasterkraftmikroskopiebilder	57
7.3.2	Diskussion der Rasterkraftmikroskopiebilder	58
7.3.3	Literatur zur Oberflächenmorphologie gesputterter Aluminiumoxid-Schichten	59
7.4	Untersuchungen zur Elementzusammensetzung	63
7.4.1	Elastische Vorwärtsstreuung hochenergetischer schwerer Ionen	63
7.4.2	Tiefenprofile der Elementkonzentrationen	64
7.4.3	Einfluss der Sputterbedingungen auf die Elementzusammensetzung	67
7.4.4	Korrelation der Elementkonzentrationen mit dem O/Al-Verhältnis	69
7.4.5	Diskussion der Ergebnisse aus den ERD-Messungen	70
7.4.6	Literaturvergleich zur Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Schichten	72
7.5	Bestimmung der Dielektrizitätskonstante	75
7.5.1	Impedanzmessungen	75
7.5.2	Auswertung der Impedanzmessungen	75
7.6	Untersuchungen zum Ladungstransport	78
7.6.1	Reversibilität der Strom-Spannungs-Kennlinien	78
7.6.2	Einfluss der Polarität der Gleichspannung	81
7.6.3	Temperaturabhängigkeit der Leckstromdichten	82
7.6.4	Einfluss der Sputterbedingungen	83
7.6.5	Einfluss der Elementzusammensetzung	86
7.6.6	Diskussion der Ergebnisse aus den elektrischen Messungen	88
7.6.7	Literaturvergleich zu den elektrischen Eigenschaften von Aluminiumoxid-Schichten	91
8	Struktur und Morphologie dünner Pentacen-Schichten auf gesputtertem Aluminiumoxid	94
8.1	Präparation der Pentacen-Feldeffekttransistoren	94
8.2	Überblick über die Untersuchungsmethoden	95
8.3	Untersuchungen zur Struktur der Pentacen-Schichten	97
8.3.1	Bragg-Brentano-Aufnahmen	97
8.3.2	Analyse der Reflexbreiten und integralen Intensitäten	101
8.3.3	Rockingkurven	106

8.3.4	Tempereffekt	109
8.4	Diskussion der Ergebnisse aus der Röntgenbeugung	111
8.4.1	Identifizierung der strukturellen Pentacen-Phasen	111
8.4.2	Intensitätsverhältnis zwischen der α - und β -Phase	112
8.4.3	Vorzugsorientierung der Pentacen-Schichten	113
8.4.4	Diskussion zu den Mikrospannungen und zur Intensitätsdämpfung	115
8.5	Untersuchungen zur Morphologie der Pentacen-Schichten	117
8.5.1	Lichtmikroskopiebilder	117
8.5.2	Diskussion der Lichtmikroskopiebilder	117
8.5.3	Rasterkraftmikroskopiebilder	120
8.5.4	Diskussion der Rasterkraftmikroskopiebilder – Wachstumsszenarien für die Pentacen-Schichten	123
8.6	Literaturvergleich und Fazit zur Struktur und Morphologie von Pentacen-Aufdampfschichten auf gesputtertem Aluminiumoxid	129
9	Pentacen-Feldeffekttransistoren mit $\text{Al}_2\text{O}_{3\pm x}$ als Dielektrikum	130
9.1	Überblick über die Messbedingungen	130
9.2	Beschreibung eines typischen exemplarischen Ausgangskennlinienfeldes	130
9.2.1	Bereich A mit $U_D < 0$ V und $U_G < 0$ V	130
9.2.2	Bereich B mit $U_D < 0$ V und $U_G > 0$ V	132
9.2.3	Bereich C und Bereich D mit $U_G > 0$ V	132
9.3	Feldeffekttransistor-Kennlinien	134
9.3.1	Vergleich der Ausgangskennlinienfelder der verschiedenen Pentacen-Feldeffekttransistoren	134
9.3.2	Bestimmung der Löcherbeweglichkeit aus dem Sättigungsbereich	134
9.3.3	Analyse einzelner exemplarischer Ausgangskennlinienfelder im Linearbereich	138
9.3.4	Bestimmung der Löcherbeweglichkeit aus dem Linearbereich - Abhängigkeit der Löcherbeweglichkeit von U_G und U_D	144
9.3.5	Einfluss der Probertemperatur auf die Löcherbeweglichkeit	147
9.4	Einfluss der Struktur und Morphologie auf die Löcherbeweglichkeit	152
9.5	Ladungstransport durch die Feldeffekttransistoren	155
9.5.1	Ladungstransport nach dem MTR-Modell	155
9.5.2	Einfluss der influenzierten Löcherdichte bzw. der Gate- und Drain-Spannung auf die Löcherbeweglichkeit	156
9.6	Dynamische Effekte auf die Kennliniencharakteristik	160
9.6.1	Hysteresis-Effekt	160
9.6.2	Memory-Effekt	161
9.6.3	Diskussion der dynamischen Effekte	162
9.7	Irreversible Effekte auf die Kennliniencharakteristik	163
9.7.1	Degradation durch Betrieb oder bloßes Lagern unter Vakuum	163
9.7.2	Degradation durch Betrieb oder bloßes Lagern unter Luft	164
9.8	Abschließendes Fazit zu den Feldeffektmessungen	169
10	Zusammenfassung	171

Anhang

A	Bestimmung der Dicken der Pentacen-Schichten mittels AFM	175
B	Leckstromverhalten der Feldeffekttransistoren	177
C	Kalibrierfaktoren für die Schichtdicken	181
D	Absorptionsspektrum zur Gradientensublimation	181
E	Software für die Durchführung der Strom-Spannungs-Messungen	182
	Literaturverzeichnis	183

1 Einleitung

In jüngster Zeit hat das Interesse an organischen Halbleitermaterialien als kostengünstige und flexible Komponenten für die zukünftige Informationstechnologie stark zugenommen. Inzwischen wurde eine Vielzahl elektronischer Bauelemente auf Basis organischer Halbleitermaterialien realisiert. Hierzu gehören organische Feldeffekttransistoren (OFETs) [1-4], organische Leuchtdioden (OLEDs) [5] und organische Solarzellen (OSZ) [6,7]. Farbdisplays auf Grundlage organischer Leuchtdioden sind mittlerweile kommerziell erhältlich [8]. Diese zeichnen sich durch ihren außergewöhnlich starken Kontrast aus und benötigen im Gegensatz zu konventionellen Flüssigkristallanzeigen keine Hintergrundbeleuchtung. Allerdings werden die OLED-Pixel in diesen Anzeigen noch über konventionelle anorganische Dünnschichttransistoren angesteuert. In naher Zukunft möchte man jedoch hier die konventionellen Dünnschichttransistoren durch OFETs ersetzen, weil organische Halbleitermaterialien wesentliche Vorteile bieten. Einerseits ist es möglich, diese auch großflächig und auf flexible Trägermaterialien abzuschneiden. Andererseits lassen sich organische Halbleiterverbindungen relativ leicht chemisch modifizieren und so deren elektronische und optische Eigenschaften gezielt den Bedürfnissen anpassen.

Allerdings ist die technische Anwendung organischer Feldeffekttransistoren noch *nicht* realisiert. Oft ist die Beweglichkeit der Ladungsträger in der halbleitenden organischen Schicht des Feldeffekttransistors zu klein, um anspruchsvollen elektronischen Anwendungen, wie z.B. der Hochfrequenz-Identifikation in Transpondern [9], zu genügen. In Einzelfällen wurden bereits relativ große Ladungsträgerbeweglichkeiten von bis zu $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [1] für polymere Halbleiterschichten und bis $\sim 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [10] für polykristalline Halbleiterschichten aus kleinen π -konjugierten Molekülen gemessen, die sich bereits in der Größenordnung der Ladungsträgerbeweglichkeit des wasserstoffhaltigen amorphen Siliziums (a-Si:H) von 0.1 cm^2 bis $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [11] bewegen, das üblicherweise für Dünnschichttransistoren verwendet wird. Neben der technischen Anwendung sind organische Halbleitermaterialien auch für die Grundlagenwissenschaft von Bedeutung. Insbesondere wird in der Literatur der Mechanismus des Ladungstransports in organischen Halbleitern kontrovers diskutiert [1], wobei einerseits ein Ladungstransport nach dem Bändermodell und andererseits verschiedene Polaronen-Hüpfmodelle vorgeschlagen werden.

Ein organischer Feldeffekttransistor (OFET) besteht im Prinzip aus drei Komponenten: einer dünnen halbleitenden organischen Schicht, einer Isolatorschicht und drei Elektroden. Zwei der Elektroden, die Source- und Drain-Elektrode, kontaktieren die halbleitende Schicht. Die dritte Elektrode, die Gate-Elektrode, ist über die Isolatorschicht von der halbleitenden Schicht getrennt. Weil die Bandlücke des organischen Halbleiters typischerweise einen Wert von $\epsilon_g = 2 \text{ eV}$ übersteigt [12], ist dessen intrinsische Ladungsträgerdichte in der Regel sehr klein. Durch die halbleitende Schicht fließt daher zunächst ein sehr kleiner Strom, soweit man nur eine Spannung zwischen der Source- und Drain-Elektrode anlegt. Indem man zusätzlich eine Spannung zwischen der Drain- und Gate-Elektrode anlegt, verändert man die Ladungsträgerdichte des organischen Halbleiters in der Nähe der Grenzfläche zum Isolator und steuert so den Stromfluss zwischen der Source- und Drain-Elektrode.

In einem OFET werden die Ladungsträger also in einer sehr dünnen Anreicherungsschicht an der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche transportiert, die sich typischerweise über wenige Nanometer erstreckt [1]. Trotz einer Vielzahl an Arbeiten zur Optimierung organischer Feldeffekttransistoren auf Basis sublimierter Halbleiterschichten ist noch *nicht* endgültig geklärt, inwieweit sich die Struktur und Morphologie des organischen Halbleiters an der Grenzfläche zum Gate-Isolator auf den Ladungstransport in einem OFET auswirken. Insbesondere wird im

Fall polykristalliner organischer Halbleiterschichten vielfach angenommen, dass hier die Korngrenzen den Ladungstransport limitieren [1,13-15]. Alternativ dazu werden strukturelle Defekte und Ladungsträgerhaftstellen in der Nähe der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche, die *nicht* unbedingt an den Korngrenzen lokalisiert sind, als begrenzende Faktoren diskutiert [1,16,17].

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit war, zu untersuchen, über welche Einflussfaktoren die Struktur und Morphologie der organischen Halbleiterschicht den Ladungstransport in einem OFET bestimmen. Damit verbunden war die Frage, inwieweit das Wachstum des organischen Halbleiters auf der Oberfläche der Isolatorschicht durch die Substrateigenschaften, wie z.B. die Substrattemperatur, zu kontrollieren ist. Zu diesem Zweck wurden Feldeffekttransistoren mit Pentacen als kristallinen organischen Halbleiter hergestellt. Pentacen wurde als Modellsubstanz für sublimierbare organische Halbleiterverbindungen ausgewählt, weil bereits vor Beginn der eigenen Experimente aus der Literatur [3,10] bekannt war, dass die Feldeffektbeweglichkeiten polykristalliner Pentacen-Aufdampfschichten bis um den Faktor $\sim 10^3$ differieren. Daher war zu erwarten, dass die eigenen Feldeffektmessungen bei Pentacen relativ empfindlich auf eine Änderung der Struktur und Morphologie der Halbleiterschicht ansprechen. Weiterhin zielt die vorliegende Arbeit darauf ab, die Wechselbeziehungen zwischen der Ladungsträgerdichte bzw. Ladungsträgerverteilung in der grenzflächennahen Anreicherungsschicht und der effektiven Ladungsträgerbeweglichkeit eines OFET aufzuklären, und herauszufinden, inwieweit diese Wechselbeziehungen durch die Struktur und Morphologie festgelegt werden.

Als Material für die Isolatorschicht diente im Rahmen der vorliegenden Arbeit amorphes Aluminiumoxid, das mit Hochfrequenz-Magnetron-Sputtern auf mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtete Glassubstrate abgeschieden wurde. Bei ITO handelt es sich um ein transparentes leitfähiges Oxid, das für die Gate-Elektrode verwendet wurde. Dadurch ergaben sich OFETs mit transparenter Gate-Elektrode, die für eine Anwendung in organischen Displays besonders attraktiv sind. Derartige OFETs mit Aluminiumoxid beschichtetem ITO-Glas wurden nach bestem Wissen des Autors außer in der vorliegenden Arbeit weltweit nur von einer einzigen anderen Forschergruppe in Südkorea erforscht [18-21], die ihre Arbeiten mit einem kleinen zeitlichen Vorsprung begonnen hatte.

Vor dem Bau der OFETs mussten zuerst die elektrischen Eigenschaften der Aluminiumoxid-Sputterschichten in Hinblick auf deren spätere Verwendung als Gate-Isolator optimiert werden. Dazu wurde der Frage nachgegangen, welchen Einfluss die Sputterbedingungen auf die Elementzusammensetzung und Oberflächenmorphologie der Aluminiumoxid-Schichten nehmen und inwieweit diese Faktoren das Wachstum der Pentacen-Schichten bestimmen. Ferner wurde mit elektrischen Messungen untersucht, inwieweit sich die Elementzusammensetzung auf die Leckstromdichte und das Durchschlagverhalten der Aluminiumoxid-Schichten auswirkte. Die Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Schichten wurde dazu in Kooperation mit Dr. Andreas Bergmaier (Technische Universität München) mit elastischer Rückwärtsstreuung hochenergetischer schwerer Ionen (ERD) bestimmt [22]. Aus diesen Untersuchungen geht erstmals hervor, dass überstöchiometrischer Sauerstoff und/oder chemisch gebundener Wasserstoff im Aluminiumoxid den Ladungstransport unterstützen. Im Einklang mit der Literatur [23] steht dabei das Ergebnis, dass Sauerstoff den Einbau von Wasserstoff unterstützt, worauf in Kapitel 7 näher eingegangen wird.

Um die Struktur und Morphologie der Pentacen-Schichten aufzuklären, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit mikroskopische Methoden (Licht- und Rasterkraftmikroskopie) mit Röntgenbeugung in Bragg-Brentano Geometrie (in Kooperation mit Dr. Jens Pflaum; Univer-

sität Stuttgart) kombiniert. Um den Ladungstransport durch die Pentacen-Schichten zu untersuchen, wurden Ausgangs- und Transferkennlinienfelder der OFETs als Funktion der Proben-temperatur aufgenommen. Dabei wurde erstmalig aufgedeckt, dass die Feldeffektbeweglichkeit mit der Phasenzusammensetzung der Pentacen-Schichten korreliert, was in Kapitel 8 anhand eines Wachstumsmodells für die Pentacen-Schichten erklärt wird.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 2 wird der Leser in die theoretischen Grundlagen zu OFETs eingeführt. Anschließend werden in Kapitel 3 und Kapitel 4 die experimentellen Grundlagen und Messaufbauten vorgestellt. In Kapitel 5 folgt ein Literaturüberblick zu Pentacen. Im Anschluss daran wird in Kapitel 6 auf die Reinigung von Pentacen mittels Gradientensublimation eingegangen. In Kapitel 7 werden die Ergebnisse zur Elementzusammensetzung und zu den elektrischen Eigenschaften der Aluminiumoxid-Sputterschichten vorgestellt. Anschließend werden in Kapitel 8 die Ergebnisse zur Struktur und Morphologie der Pentacen-Schichten dargelegt und verschiedene Szenarien für das Wachstum von Pentacen auf gesputtertem Aluminiumoxid erörtert. In Kapitel 9 werden die elektrischen Kennlinien der Feldeffekttransistoren präsentiert. Zuletzt wird diskutiert, inwieweit sich die Struktur und Morphologie der Pentacen-Schichten auf die Ladungsträgerbeweglichkeit in den Feldeffekttransistoren auswirken. Insbesondere werden dabei die Wechselbeziehungen zwischen der Ladungsträgerdichte bzw. Ladungsträgerverteilung in der Anreicherungsschicht und der effektiven Ladungsträgerbeweglichkeit der OFETs untersucht.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Ladungstransport in organischen Halbleitern

In diesem Abschnitt wird die Ladungsträgerbeweglichkeit als wichtige Kenngröße für den Ladungstransport durch ein Medium eingeführt. Im Anschluss daran werden grundlegende Modelle für den Ladungstransport in organischen Halbleitern vorgestellt.

2.1.1 Ladungstransportgrößen

Als Ladungsträgertransport wird allgemein der Transport beweglicher Elektronen oder Löcher entlang eines Ladungsträgerkonzentrationsgradienten (*Diffusionsstrom*) oder Potentialgradienten (*Driftstrom*) bezeichnet [24]. Für die Diffusionsstromdichte der Elektronen j_{d-} gilt [11]:

$$j_{d-} = qD_- \frac{dn}{dx} \quad (2.1).$$

Hierin ist q die Elementarladung, n die Konzentration an beweglichen Elektronen und D_- die Diffusionskonstante der Elektronen. Entsprechend gilt für die Diffusionsstromdichte der Löcher j_{d+} :

$$j_{d+} = -qD_+ \frac{dp}{dx} \quad (2.2).$$

Hierin ist p die Konzentration an beweglichen Löchern und D_+ die Diffusionskonstante der Löcher. Für die Driftstromdichte der Elektronen j_{l-} oder der Löcher j_{l+} gilt [11]:

$$j_{l-} = q\mu_- nE \quad (2.3)$$

oder

$$j_{l+} = q\mu_+ pE \quad (2.4).$$

Hierin ist μ_- die Elektronenbeweglichkeit, μ_+ die Löcherbeweglichkeit und E die elektrische Feldstärke. Zur Gesamtstromdichte addieren sich die Diffusions- und Driftstromdichten der Elektronen und Löcher.

Die so genannte *Einstein-Beziehung* [24] stellt den Zusammenhang zwischen den Diffusionskonstanten und Ladungsträgerbeweglichkeiten her:

$$D = \left(\frac{k_b T}{q} \right) \mu \quad (2.5).$$

Hierin ist k_b die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. An dieser Stelle ist allerdings zu beachten, dass die Einstein-Beziehung insbesondere bei ungeordneten organischen Halbleitern *nicht* immer erfüllt ist [25].

Die mittlere Driftgeschwindigkeit der Elektronen v_- ist wie folgt mit der elektrischen Feldstärke E verbunden [24]:

$$v_- = -\mu_- E \quad (2.6).$$

Für die mittlere Driftgeschwindigkeit der Löcher v_+ gilt entsprechend:

$$v_+ = \mu_+ E \quad (2.7).$$

Die *Ladungsträgerbeweglichkeit* ist demnach die Proportionalitätskonstante zwischen der mittleren Driftgeschwindigkeit der Elektronen (Löcher) und der angelegten elektrischen Feldstärke und damit ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der die Ladungsträger durch das betreffende Medium transportiert werden. Die mittlere Driftgeschwindigkeit ist der ungerichteten thermischen Bewegung der Ladungsträger überlagert und resultiert daraus, dass die Ladungsträger innerhalb des Mediums einerseits durch das elektrische Feld beschleunigt und andererseits durch inelastische Stöße mit Phononen oder strukturellen Defekten abgebremst werden [24]. In isotropen Medien ist die mittlere Driftgeschwindigkeit parallel zum elektrischen Feld gerichtet. Daher sind die Löcher- und Elektronenbeweglichkeit bei isotropen Medien skalare Größen, wohingegen sie im Fall anisotroper Medien üblicherweise symmetrische polare Tensoren 2. Stufe sind [24]. Gleichung 2.6 und Gleichung 2.7 sind in der Regel erfüllt, wenn die mittlere Driftgeschwindigkeit klein gegenüber der thermischen Geschwindigkeit der Ladungsträger ist. Bei großen elektrischen Feldstärken (einige 10 kV/cm) trifft diese Bedingung jedoch oft *nicht* mehr zu. Die Ladungsträgerbeweglichkeit fällt dann typischerweise mit der elektrischen Feldstärke ab [11,24].

Von der Elektronen- und Löcherbeweglichkeit ist die *spezifische Leitfähigkeit* eines Mediums zu unterscheiden, die zusätzlich von den Konzentrationen der Ladungsträger abhängt. Die spezifische Leitfähigkeit σ ist über die folgende Beziehung mit den Ladungsträgerbeweglichkeiten verbunden [11]:

$$\sigma = q(n\mu_- + p\mu_+) \quad (2.8).$$

Insbesondere bei ungeordneten organischen Halbleitern ist zu berücksichtigen, dass die Ladungsträgerbeweglichkeiten selber noch von den Ladungsträgerkonzentrationen abhängen können [1,26,27].

2.1.2 Ladungstransportmodelle

Im Gegensatz zu klassischen anorganischen Halbleiterkristallen, in denen die Atome relativ starke kovalente Bindungen miteinander eingehen, werden die Moleküle in organischen Halbleiterkristallen über vergleichsweise schwache Bindungen zusammengehalten, zu denen van-der-Waals-Bindungen oder Wasserstoffbrücken zählen. In anorganischen Halbleiterkristallen überlappen die Atomorbitale relativ stark, woraus große Bandbreiten (einige eV), kleine Bandmassen und große Ladungsträgerbeweglichkeiten (einige 100 cm²/Vs [11]) resultieren. In diesem Fall lässt sich der Ladungstransport gut mit dem Bändermodell erklären. Demgegenüber ist der Überlapp zwischen den Molekülorbitalen in organischen Halbleiterkristallen relativ klein, woraus relativ kleine Bandbreiten (einige 10 meV), große Bandmassen und kleine Ladungsträgerbeweglichkeiten ($\mu \approx 10$ cm²/Vs) resultieren. Unter dieser Voraussetzung lässt sich der Ladungstransport oft *nicht* mit dem Bändermodell beschreiben.

In der Literatur wird der Mechanismus des Ladungstransports in organischen Halbleiterkristallen kontrovers diskutiert [1,24,28-30]. Einerseits werden verschiedene Modelle vorgeschlagen, die von einem *Hüpftransport* zwischen lokalisierten elektronischen Zuständen ausgehen. Andererseits wird ein *Bandtransport* über delokalisierte Zustände diskutiert. Welches dieser Modelle besser dazu geeignet ist, den Ladungstransport in einem organischen Halbleiterkristall zu beschreiben, hängt vom Einzelfall ab. Wichtige Kenngrößen sind hier die Elektronen-Austauschwechselwirkung (das Resonanzintegral) und die Kopplung der Elektronen mit den Gitterschwingungen. Das Resonanzintegral J beschreibt die Delokalisierungsenergie des Elektrons [31]:

$$J = \int \psi_j^* \hat{H} \psi_i \, dr^3 \quad (2.9).$$

Hierin sind ψ_j und ψ_i die Wellenfunktionen zweier benachbarter Gitterplätze i und j , über die sich das Elektron bewegt, und \hat{H} der Hamilton-Operator.

Hält sich ein Elektron an einem Platz innerhalb des Kristallgitters auf, dann wird das Kristallgitter dort polarisiert. Die Polarisation des Kristallgitters wird durch die Kopplung des Elektrons an Gitter- oder Molekülschwingungen (*Elektron-Phonon-Kopplung*) hervorgerufen und ist mit einer Lokalisierungsenergie für das Elektron verbunden [24]. Wenn die Delokalisierungsenergie der Elektronen groß gegenüber ihrer Lokalisierungsenergie ist, dann lässt sich der Ladungstransport eher nach dem Bändermodell beschreiben. Andernfalls eignen sich dazu besser Hüpfmodelle, wie z.B. das Polaronen-Hüpfmodell. Hierzu ist anzumerken, dass die Kristallstruktur organischer Halbleiter oft stark anisotrop ist und sich daher der Ladungstransportmechanismus mit der Richtung im Kristall ändern kann.

Bändermodell

Wenn die Lokalisierungsenergie klein gegenüber der Delokalisierungsenergie ist, dann liegen annähernd freie Elektronen vor, die sich mit ausgedehnten Bloch-Wellenpaketen beschreiben lassen [24]. Die mittlere Lebensdauer der Bloch-Wellenpakete ist unter dieser Voraussetzung relativ groß und wird dadurch begrenzt, dass die Elektronen an den Deformationen des Kristallgitters gestreut werden, die durch die Gitterschwingungen hervorgerufen werden. Nach dem Bändermodell gilt für die mittlere Lebensdauer τ_B der Bloch-Wellenpakete [24]:

$$\mu = \frac{q \tau_B}{m^*} = \frac{q \lambda}{m^* v} \quad (2.10).$$

Hierin ist q die Elementarladung, m^* die effektive Masse, v die mittlere Driftgeschwindigkeit und λ die mittlere freie Weglänge der Elektronen zwischen zwei Streueignissen. Je kürzer die Lebensdauer der Blochzustände ist, desto größer ist deren Energieunschärfe ΔE_B [29]:

$$\Delta E_B \geq \frac{\hbar}{\tau_B} \quad (2.11).$$

Hierin ist $\hbar = h/2\pi$ und h die Planck-Konstante. Das Bändermodell ist nur dann selbstkonsistent, wenn die Bandbreite W größer als die Energieunschärfe der Blochzustände ist. Die Bandbreite W hängt wie folgt mit der Driftgeschwindigkeit und Gitterkonstante a zusammen [29]:

$$v = \frac{1}{\hbar} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial k} \right) \approx \frac{W a}{\hbar} \quad (2.12).$$

Durch sukzessives Einsetzen erhält man eine mit dem Bändermodell konsistente untere Grenze für die Ladungsträgerbeweglichkeit von [29]:

$$\mu = \frac{q a^2 W}{\hbar k_b T} \quad (2.13).$$

Hierin ist k_b die Boltzmann-Konstante. Organische Halbleiterkristalle weisen typischerweise Bandbreiten in der Größenordnung von $k_b T$ und Gitterkonstanten von einigen Ångström auf. Daraus folgt für die Anwendbarkeit des Bändermodells eine untere Grenze in der Größenordnung von $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit wird nach dem Bändermodell sowohl durch den Streumechanismus der Ladungsträger als auch die Bandbreite bestimmt [29]. Bei *nicht* zu kleinen Temperaturen dominiert typischerweise die Streuung durch akustische Phononen mit einer Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit für schmale Bänder ($W < k_b T$) von T^{-2} und für breite Bänder ($W > k_b T$) von $T^{-3/2}$ [29]. Zusammengefasst erwartet man nach dem Bändermodell ein Temperaturverhalten der folgenden Form [29]:

$$\mu(T) \propto T^{-n} \quad (2.14)$$

mit $1 \leq n \leq 3$, wobei der Exponent vom jeweils dominierenden Streumechanismus und der Bandbreite abhängt. Nach dem Bändermodell steigt demnach die Ladungsträgerbeweglichkeit in Richtung kleiner Temperaturen an.

Polaronen-Hüpfmodell

Nach dem Polaronen-Hüpfmodell werden Ladungsträger dadurch transportiert, dass Polaronen thermisch aktiviert über eine Potentialbarriere von Zustand zu Zustand hüpfen [24,29]. *Polaronen* sind Quasiteilchen, die aus einem Elektron-Loch-Paar bestehen und mit einer lokalen Polarisierung des Kristallgitters verbunden sind, die elektronischer, vibronischer und phononischer Natur sein kann [24]. Die Ladungsträger werden dabei zusammen mit der durch sie induzierten Polarisierung des Kristallgitters transportiert [24]. Weil dieser Prozess durch die Gitterschwingungen unterstützt wird, steigt die Ladungsträgerbeweglichkeit mit der Temperatur an. Für die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit gilt bei fast allen Polaronen-Hüpfmodellen ein Zusammenhang der Form [24]:

$$\mu(T) \propto T^{-n} e^{-E_a/kT} \quad (2.15).$$

mit $n = 0.5$ bis 2.5 (je nach Modell). Mit E_a ist die thermische Aktivierungsenergie für den Hüpfprozess bezeichnet, die selbst noch von der Temperatur abhängen kann. Neben dem klassischen thermisch aktivierten Hüpfen von Polaronen über eine Potentialbarriere besteht zudem die Möglichkeit, dass die Ladungsträger die Potentialbarriere durchtunneln, soweit die Zustände vor und hinter der Potentialbarriere auf dem gleichen Energieniveau liegen [29].

2.2 Grundlegende Aspekte zum Wachstum organischer Schichten

Das Schichtwachstum anorganischer Materialien auf Oberflächen ist aufgrund zahlreicher Untersuchungen [32-35] relativ gut erforscht. Demgegenüber ist das Wachstum organischer Materialien komplizierter und aktueller Gegenstand der Forschung. Die prinzipiellen Unterschiede zwischen dem Schichtwachstum atomarer und molekularer Systeme sind in der Literatur [36,37] zusammengefasst. Der wesentliche Unterschied besteht dabei darin, dass beim Wachstum molekularer Systeme zusätzliche Freiheitsgrade für die räumliche Anordnung der Moleküle und Schwingungsfreiheitsgrade zur Verfügung stehen, die in konventionellen Wachstumsmodellen zu atomaren Systemen *nicht* berücksichtigt werden. Dennoch wurden konventionelle Modelle bereits erfolgreich auf das Wachstum molekularer Systeme, wie z.B. das Modell zur homogenen Nukleation aus Venables et al. [32] auf das Wachstum von Pentacen auf amorphen SiO₂-Substraten [38], angewendet.

In Anlehnung an die Arbeiten von Venables et al. [32] sind in Abbildung 2.1 die grundlegenden atomistischen Prozesse während des Wachstums auf Oberflächen skizziert, die sich prinzipiell auf Moleküle übertragen lassen. Zuerst werden einzelne Atome (bzw. Moleküle) auf der Substratoberfläche oder der schon vorhandenen Schicht adsorbiert. Die Zahl der Atome, die pro Zeiteinheit auf die Oberfläche treffen und adsorbiert werden, wird dabei durch die Depositionsrate und den Haftfaktor bestimmt. Diese Atome diffundieren solange über die Substrat- oder Adsorbatoberfläche bis sie in bereits vorhandene Keime eingebaut werden oder zusammen mit anderen Atomen oder Atomclustern neue Keime bilden. Ein Teil der Atome desorbiert stets durch thermisches Verdampfen wieder.

Jeder der zuvor genannten Prozesse ist typischerweise thermisch aktiviert und läuft mit einer bestimmten Geschwindigkeit ab, die selber von der Konzentration der Einzelatome auf der Substrat- oder Adsorbatoberfläche und der Bedeckung abhängen kann. In der Praxis bestimmen oft die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion und die Aktivierungsenergie für die Keimbildung, die man *Keimbildungsarbeit* nennt, das Schichtwachstum. Im Fall einer homogenen Nukleation entspricht die Keimbildungsarbeit der Arbeit, die aufgewendet werden muss, um eine bestimmte für das System charakteristische kritische Keimgröße zu erreichen. Eine homogene Nukleation findet man typischerweise auf glatten und defektfreien Oberflächen. Weist die Oberfläche jedoch Störstellen oder Stufen auf, dann ist die Keimbildungsarbeit an den Störstellen oft kleiner als auf der defektfreien Fläche, so dass die Keimbildung bevorzugt an den Störstellen stattfindet. Diesen Prozess bezeichnet man als heterogene Nukleation.

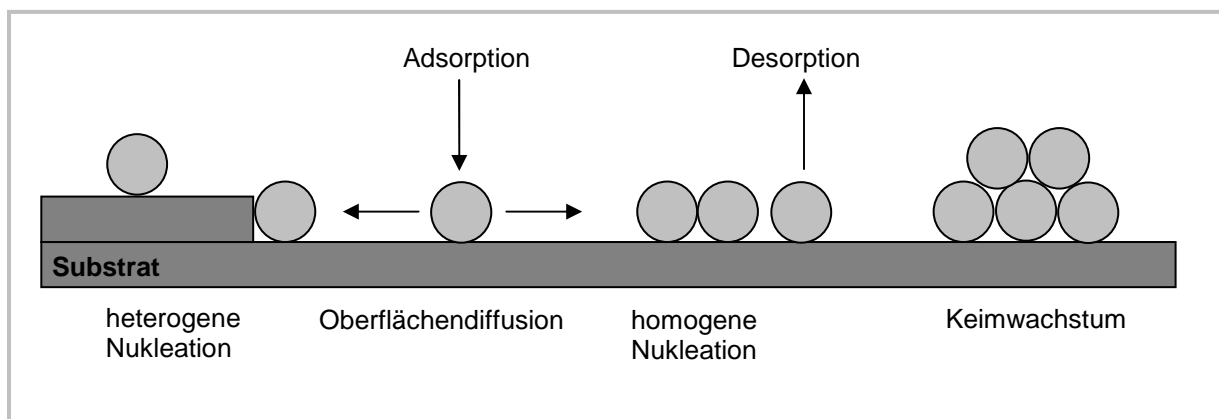


Abb. 2.1: Prinzipskizze der Prozesse während der Nukleation und des Wachstums auf Oberflächen nach [32].

Für die Keimdichte N erwartet man bei *homogener* Nukleation grob den folgenden Zusammenhang [32]:

$$N \propto r^\delta e^{E_N/k_b T} \quad (2.16).$$

Hierin ist E_N die Keimbildungsarbeit. Demnach verändert sich die Keimdichte nach einem Potenzgesetz mit der Depositionsrates r und nach einem Exponentialgesetz mit der Substrattemperatur T . Der Exponent δ hängt von der kritischen Keimgröße ab und ist kleiner eins. Sofern zwischen den Keimen *keine* Orientierungsbeziehung besteht, bildet sich im weiteren Verlauf des Wachstums eine polykristalline Adsorbatschicht, deren mittlere Kristallitgröße und Korngrenzendichte oft mit der Keimdichte zusammenhängen. Als Korngrenze bezeichnet man dabei die Grenze zwischen zwei Bereichen unterschiedlicher Orientierung mit identischer Kristallstruktur. Präpariert man die Schicht nahe am thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. bei großen Substrattemperaturen und kleinen Depositionsrates, dann erwartet man letztlich eine relativ kleine Korngrenzendichte, weil sich unter diesen Bedingungen nach Gleichung 2.16 relativ wenig Keime ausbilden. Umgekehrt erwartet man bei einem kinetisch kontrollierten Wachstum, d.h. bei kleinen Substrattemperaturen und großen Depositionsrates, eine relativ große Keim- und Korngrenzendichte.

Liegt ein thermodynamisch kontrolliertes Wachstum vor, dann wird der Wachstumsmodus durch die freie Oberflächenenergie des unbedeckten Substrates γ_s , des Adsorbates γ_0 und die freie Energie der Substrat-Adsorbat-Grenzfläche γ_i bestimmt [32,36]. Ein dreidimensionales Inselwachstum, das man auch als *Volmer-Weber-Wachstum* bezeichnet, erwartet man unter der folgenden Voraussetzung:

$$\gamma_s < \gamma_0 + \gamma_i \quad (2.17).$$

Andernfalls wird ein zweidimensionales Wachstum vorausgesagt, bei dem das Adsorbat Lage für Lage auf das Substrat aufwächst. Diesen Wachstumsmodus bezeichnet man als *Frank-Van der Merwe-Wachstum*. Das *Stranski-Krastanov-Wachstum*, bei dem isolierte Inseln auf eine das Substrat benetzende Atom- oder Moleküllage aufwachsen, stellt einen Grenzfall zwischen den zuvor genannten Wachstumsmodi dar. Um den Ladungstransport durch einen organischen Feldeffekttransistor zu optimieren, strebt man ein zweidimensionales Lagenwachstum des organischen Halbleiters an. Ein dreidimensionales Inselwachstum, d.h. eine *Nicht*-Benetzung des Substrates, wirkt sich dahingegen nachteilig auf den Ladungstransport aus, weil sich dann *kein* geschlossener Leitungspfad mehr zwischen der Source- und Drain-Elektrode ausbilden kann.

Wenn die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung klein gegenüber der Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen ist, dann ist ein thermodynamisch kontrolliertes Wachstum aufgrund des zu erwartenden Inselwachstums in Hinsicht auf einen optimalen Ladungstransport ungünstig. Dies trifft beispielsweise auf das Wachstum von Pentacen auf amorphen SiO_2 -Substraten zu [39]. Bei kinetischer Kontrolle des Wachstums können jedoch Materialien, die unter Gleichgewichtsbedingungen das Substrat sonst *nicht* benetzen, trotzdem ein zweidimensionales Lagenwachstum zeigen. Die Anordnung der Moleküle auf der Substratoberfläche ist dann allerdings metastabil. Auf der anderen Seite führt ein thermodynamisch kontrolliertes Wachstum nach der obigen Überlegung zu einer kleinen Keim- und Korngrenzendichte, die für den Ladungstransport in der Regel vorteilhaft ist. Demnach muss man bei Systemen mit relativ kleiner Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung, wie z.B. Pentacen auf amorphen SiO_2 , einen Kompromiss zwischen der *Nicht*-Benetzung bei thermodynamischer Kontrolle und gro-

ßen Korngrenzendichte bei kinetischer Kontrolle eingehen, um eine optimale Schichtmorphologie für den Ladungstransport durch einen Feldeffekttransistor zu erreichen. Um den besten Kompromiss zu finden, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Wachstumstemperatur der Pentacen-Schichten systematisch variiert.

2.3 Organische Feldeffekttransistoren

2.3.1 Aufbau und prinzipielle Funktionsweise organischer Feldeffekttransistoren

Ein *organischer Feldeffekttransistor*, abgekürzt OFET, besteht im Prinzip aus drei Komponenten: einer dünnen halbleitenden organischen Schicht, einer Isolatorschicht und drei Elektroden. Zwei der Elektroden, die *Source-Elektrode* und *Drain-Elektrode* kontaktieren die organische Halbleiterschicht. Den Abstand zwischen der Source- und Drain-Elektrode bezeichnet man als *Kanallänge* L . Die einheitliche Länge der Source- und Drain-Elektrode heißt *Kanalweite* W . Die dritte Elektrode, die *Gate-Elektrode*, ist über die Isolatorschicht von der organischen Halbleiterschicht getrennt. Die Isolatorschicht nennt man auch *Gate-Isolator*. Prinzipiell sind drei verschiedene laterale OFET-Aufbauten realisierbar, die in Abbildung 2.2.a-c dargestellt sind. Daneben bestehen vertikale OFET-Aufbauten, auf die jedoch *nicht* eingegangen wird. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die so genannte „*bottom gate*“ Geometrie mit „*on top*“ Source- und Drain-Elektroden realisiert (s. Abb. 2.2.a).

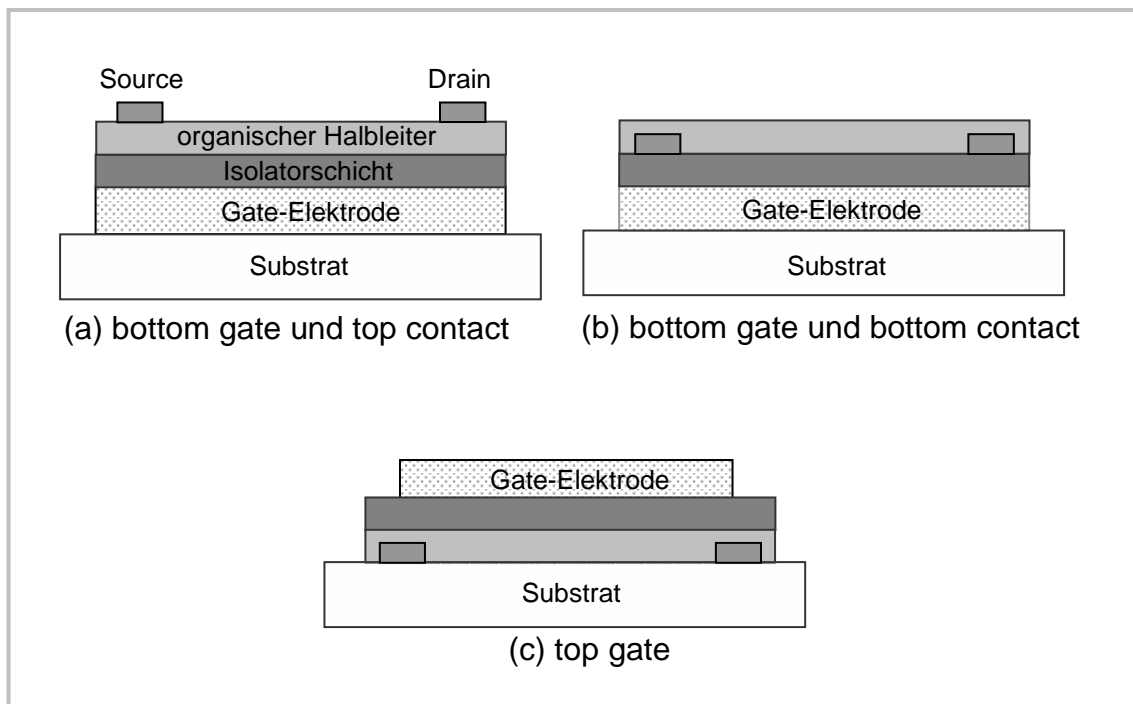


Abb. 2.2: Verschiedene laterale OFET-Aufbauten.

Legt man eine Spannung zwischen die Source- und Drain-Elektrode an, die man *Drain-Spannung* U_D nennt, dann fließt zunächst nur ein sehr kleiner *Drain-Strom* I_D , weil die intrinsische Ladungsträgerdichte des organischen Halbleiters aufgrund seiner relativ großen Bandlücke in der Regel sehr klein ist. Wenn man jedoch zusätzlich eine Spannung zwischen Gate- und Drain-Elektrode anlegt, die man als *Gate-Spannung* U_G bezeichnet, dann werden durch das elektrische Feld an der Isolator/Organik-Grenzfläche Ladungsträger in den organischen Halbleiter influenziert, wodurch dort die Ladungsträgerdichte und Leitfähigkeit des organischen Halbleiters ansteigen. Bei negativen Gate-Spannungen werden Löcher (s. Abb. 2.3) und bei

positiven Gate-Spannungen Elektronen beeinflusst. Über die Gate-Spannung lässt sich demnach der Stromfluss zwischen der Source- und Drain-Elektrode schalten. Konventionsgemäß liegt dabei die Source-Elektrode auf Masse [11].

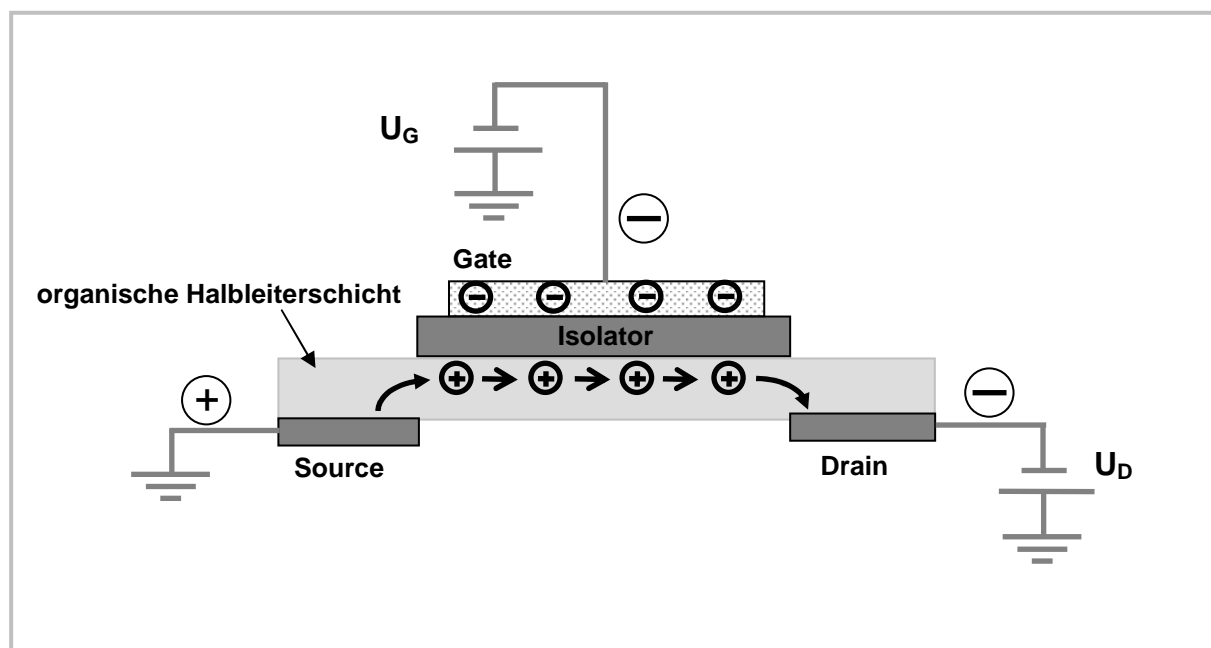


Abb. 2.3: Prinzipielle Funktionsweise eines organischen Feldeffekttransistors. Gezeigt ist der Fall eines p-Halbleiters mit Löcheranreicherungsschicht an der Isolator/Organik-Grenzfläche.

2.3.2 Der Metall-Isolator-Halbleiter-Kontakt

Um die Funktionsweise eines organischen Feldeffekttransistors näher zu erläutern, ist in Abbildung 2.4 das Banddiagramm eines Metall-Isolator-Halbleiter-Kontaktes für einen p-Halbleiter gezeigt [11,40]. Unter Gleichgewichtsbedingungen, d.h. wenn der Halbleiter mit dem Metall leitend verbunden ist, sind die Fermi-Energien des Halbleiters und Metalls identisch und die Energiebänder des Halbleiters verbiegen sich *nicht*. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass sich die Austrittsarbeit des Metalls *nicht* von derjenigen des Halbleiters unterscheidet. Andernfalls besteht aufgrund der *Flachbandspannung* eine kleine Bandverbiegung an der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche. Legt man eine negative Gate-Spannung an, dann werden an der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche Löcher in den p-Halbleiter beeinflusst und die Bänder des p-Halbleiters verbiegen sich dort relativ zum Fermi-Niveau in Richtung großer potentieller Energie. In diesem Fall spricht man von einer *Löcher-Anreicherungsschicht*.

Bei positiven Gate-Spannungen verkleinert sich dahingegen die Konzentration der Löcher an der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche, wodurch sich die Bänder des p-Halbleiters dort in Richtung kleiner Energie verbiegen. Man spricht dann von einer *Löcher-Verarmungsschicht*. Entsprechend gilt für einen n-Halbleiter, dass Elektronen an der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche bei positiven Gate-Spannungen im Halbleiter angereichert (*Elektronen-Anreicherungsschicht*) und bei negativen Gate-Spannungen aus ihm verdrängt werden (*Elektronen-Verarmungsschicht*). Die Ausbildung einer Inversionsschicht wurde für organische Feldeffekttransistoren bisher *nicht* beobachtet. Organische Feldeffekttransistoren arbeiten also entweder im Anreicherungs- oder Verarmungsmodus.

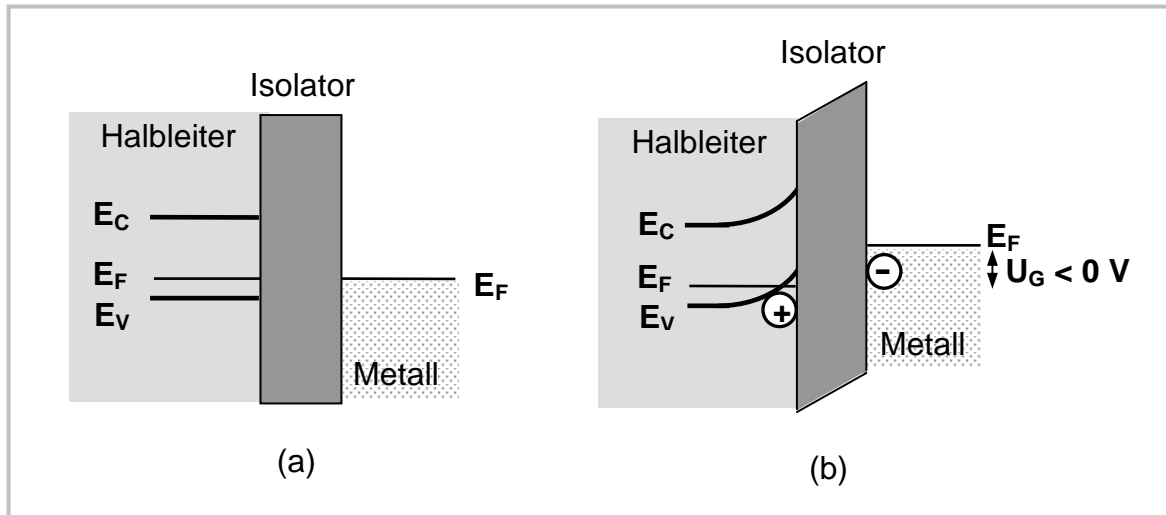


Abb. 2.4: Banddiagramm eines Metall-Isolator-Halbleiter-Kontaktes in y -Richtung: (a) unter Gleichgewichtsbedingungen und (b) nachdem man eine negative Gate-Spannung angelegt hat (modifiziert nach [11]). E_F ist die Fermi-Energie. Mit E_C ist die Leitungsbandunterkante und mit E_V die Valenzbandoberkante des Halbleiters bezeichnet.

Ladungsträgerverteilung senkrecht zur Isolatoroberfläche

Die Ladungsträgerverteilung im Halbleiter senkrecht zur Isolator-Halbleiter-Grenzfläche, d.h. in y -Richtung, lässt sich mit Hilfe der Poisson-Gleichung abschätzen [1]:

$$\frac{d^2V}{dy^2} = -\frac{\rho(y)}{\epsilon_s} \quad (2.18).$$

Die Poisson-Gleichung beschreibt das elektrische Potential V und die Ladungsdichte ρ entlang der Position y auf einer Linie senkrecht zur Isolator-Halbleiter-Grenzfläche. Mit ϵ_s ist die Dielektrizitätskonstante des (organischen) Halbleiters bezeichnet. Eine exakte analytische Lösung der Poisson-Gleichung für einen Metall-Isolator-Halbleiter-Kontakt existiert *nicht* [1]. Eine Näherungslösung für den Anreicherungsmodus ist durch die folgende Gleichung gegeben [1]:

$$n(y) = \frac{(c_i U_G)}{2k_b T \epsilon_s} \left(1 + \frac{y}{\sqrt{2} L_D} \right)^{-2} \quad \text{mit} \quad L_D = \frac{\sqrt{2} k_b T \epsilon_s}{q c_i U_G} \quad (2.19).$$

Hierin ist c_i die Flächenkapazität des Gate-Isolators, ϵ_s die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters, $n(y)$ die über y integrierte Ladungsträgerdichte und L_D die so genannte *Debye-Länge*, die eine für den Halbleiter charakteristische Abklinglänge darstellt.

Nach Gleichung 2.19 nimmt die Ladungsträgerdichte mit dem Abstand y zur Isolator/Halbleiter-Grenzfläche stark ab. Weiterhin fällt die Ladungsträgerdichte mit betragsmäßig steigender Gate-Spannung zunehmend steiler mit y ab. Je größer also die Gate-Spannung vom Betrag her ist, desto näher halten sich die Ladungsträger zur Isolator/Halbleiter-Grenzfläche auf. Umgekehrt dehnt sich die Anreicherungsschicht in y -Richtung aus, wenn man die Gate-Spannung betragsmäßig verkleinert. Allerdings setzt Gleichung 2.19 voraus, dass ein homogenes isotropes Medium vorliegt. Diese Voraussetzung ist jedoch bei kristallinen organischen Halbleitern oft *nicht* erfüllt. Beispielsweise wächst Pentacen typischerweise in einer Schichtstruktur auf

die Isolatorschicht auf (s. Kap. 5.2), so dass man entsprechend der molekularen Einheiten eigentlich eine gestufte Ladungsträgerverteilung annehmen muss [1].

Als Gate-Isolator wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Aluminiumoxid-Sputterschichten mit einer Flächenkapazität von $c_i = 18.5 \text{ nF/cm}^2$ (s. Kap. 9.3.2) verwendet. Setzt man eine für organische Halbleiter typische Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_s = 3\epsilon_0$ [1] (ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums), $T = 300 \text{ K}$ und $U_G = -10 \text{ V}$ in Gleichung 2.19 ein, dann erhält man für die Pentacen-Schichten eine charakteristische Debye-Länge von circa $L_D = 0.5 \text{ nm}$. Damit wird der überwiegende Teil der Ladungsträger in die erste Lage Pentacen-Moleküle auf der Isolatoroberfläche influenziert. Feldeffektmessungen sind daher ausgesprochen grenzflächensensitiv.

Ladungsträgerverteilung parallel zur Isolatoroberfläche

Der Potentialverlauf in einem organischen Feldeffekttransistor parallel zur Isolator/Halbleiter-Grenzfläche, d.h. in x -Richtung, lässt sich im Linearbereich des Ausgangskennlinienfeldes (vgl. Kap. 2.3.3) näherungsweise wie folgt beschreiben [41]:

$$V(x) = V_G \pm \sqrt{V_G^2 - 2 \cdot \frac{x}{L} \cdot \left(V_G - \frac{1}{2} V_D \right) V_D} \quad (2.20).$$

Hierin ist $V(x)$ das elektrische Potential am Ort x mit $x = 0$ an der Source-Elektrode, V_G das Potential der Gate-Elektrode, V_D das Potential an der Drain-Elektrode und L die Kanallänge. Das positive Vorzeichen ist dabei für Löcheranreicherung und das negative Vorzeichen bei Elektronenanreicherung anzuwenden.

Für die Flächenladung $Q(x)$, die am Ort x in den organischen Halbleiter influenziert wird, gilt weiterhin [41]:

$$Q(x) = c_i [V(x) - V_G] \quad (2.21).$$

In Abbildung 2.5.a-b sind nach Gleichung 2.20 für $V_G = -10 \text{ V}$ und verschiedene V_D das Potential $V(x)$ und die Flächenladung $Q(x)$ gegen die Position x/L im OFET-Kanal aufgetragen. Das Potential und die influenzierte Flächenladung verlaufen hier lediglich bei kleinen negativen V_D näherungsweise linear zwischen der Source- und Drain-Elektrode. Bei großen negativen V_D fällt hier dahingegen das Potential an der Drain-Elektrode wesentlich steiler als im Bereich der Source-Elektrode ab. Demgemäß nimmt die Flächenladung mit betragsmäßig steigendem V_D im Bereich der Drain-Elektrode wesentlich stärker als im Bereich der Source-Elektrode ab. Die Anreicherungsschicht ist daher nur bei $V_D = 0 \text{ V}$ über die gesamte Kanallänge L homogen. Dahingegen sind für $|V_D| > 0 \text{ V}$ die Ladungsträger nach Gleichung 2.19 (setze $V(x) = U_G$) an der Drain-Elektrode im Mittel weiter von der Isolatoroberfläche entfernt als an der Source-Elektrode.

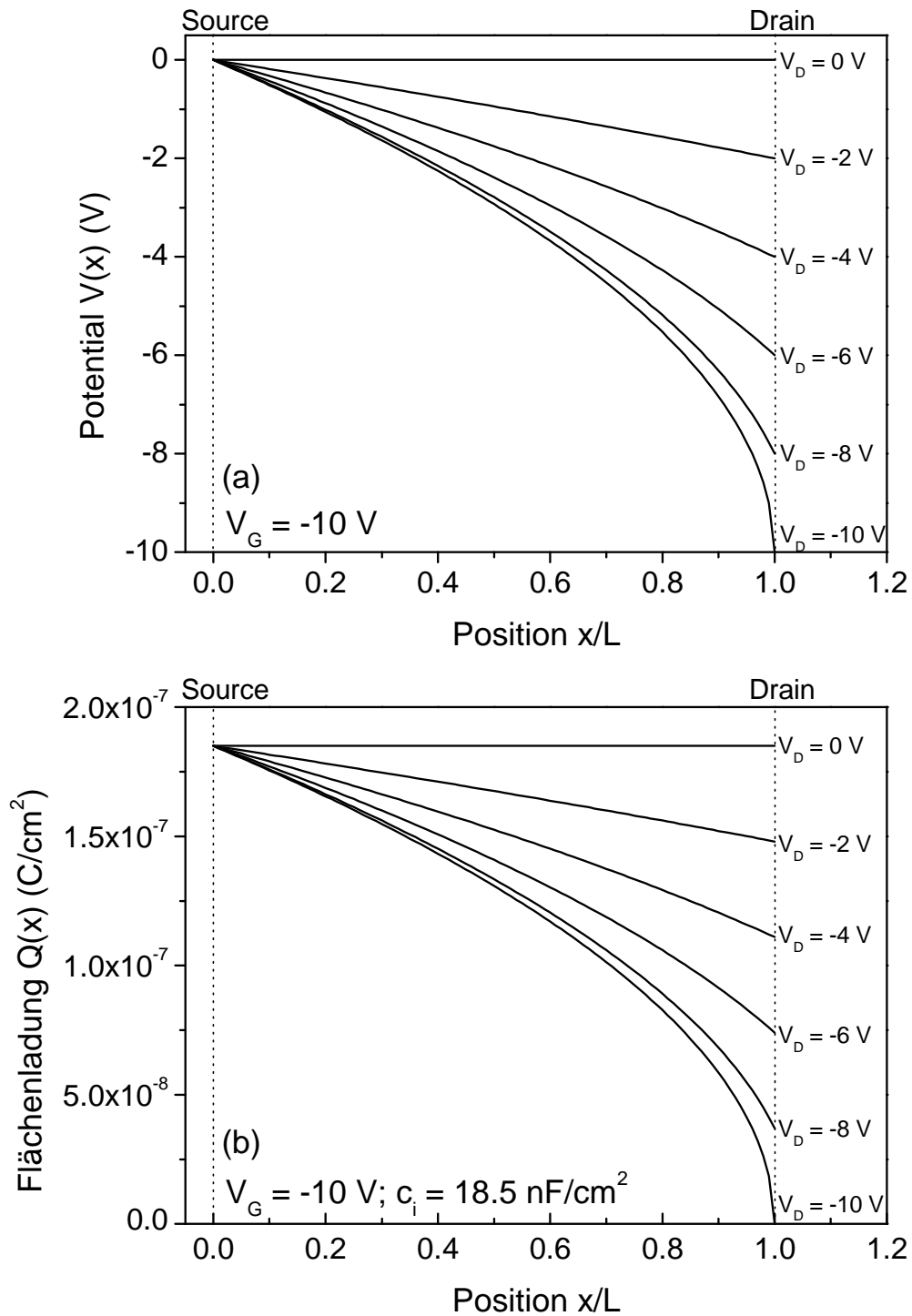


Abb. 2.5: (a) Mit Gleichung 2.20 berechneter Potentialverlauf $V(x)$ entlang der Position x/L bei $V_G = -10\text{ V}$ für verschiedene V_D ; (b) Die zu (a) gehörende induzierte Flächenladung $Q(x)$ entlang der Position x/L , zu deren Berechnung für die Flächenkapazität des Gate-Isolators $c_i = 18.5\text{ nF}/\text{cm}^2$ (vgl. Kap. 9.3.2) in Gleichung 2.21 eingesetzt wurde. Nur bei kleinen negativen V_D verläuft das Potential zwischen der Source- und Drain-Elektrode näherungsweise linear. Mit steigendem negativem V_D nimmt die Flächenladung im Bereich der Drain-Elektrode stärker als im Bereich der Source-Elektrode ab.

2.3.3 OFET-Gleichungen

In diesem Abschnitt werden einige grundlegende Gleichungen vorgestellt, mit denen man die Kennliniencharakteristik eines organischen Feldeffekttransistors annähern kann. In Abbildung 2.6 sieht man exemplarisch ein experimentell gemessenes *Ausgangskennlinienfeld* eines organischen Feldeffekttransistors für den Fall einer Löcheranreicherung (p-Typ). Jeder Punkt des Ausgangskennlinienfeldes ist eindeutig durch den Drain-Strom I_D , die Drain-Spannung U_D und die Gate-Spannung U_G festgelegt. Aus dem Ausgangskennlinienfeld lassen sich sowohl die Ausgangskennlinien als auch die Transferkennlinien des Feldeffekttransistors extrahieren. Die *Ausgangskennlinien* geben den Drain-Strom als Funktion der Drain-Spannung bei konstanter Gate-Spannung an. Dahingegen geben die *Transferkennlinien*, häufig auch unkorrekt Eingangskennlinien genannt, den Drain-Strom als Funktion der Gate-Spannung bei konstanter Drain-Spannung an.

Man teilt ein Ausgangskennlinienfeld grundsätzlich in zwei Bereiche ein: Den *linearen Bereich* oder *Linearbereich* bilden die Punkte des Ausgangskennlinienfeldes für die $|U_D| < |U_0 - U_G|$ gilt. Den *Sättigungsbereich* bilden die Punkte mit $|U_D| > |U_0 - U_G|$. Diese Einteilung ist am Beispiel des Ausgangskennlinienfeldes in Abbildung 2.6 veranschaulicht. Der Linearbereich ist hier rot und der Sättigungsbereich schwarz markiert. Mit U_0 ist die *Schwellschwellspannung* des Feldeffekttransistors bezeichnet, die später noch eingeführt wird.

Den *Linearbereich* des Ausgangskennlinienfeldes eines idealen Feldeffekttransistors beschreibt die folgende Gleichung [11]:

$$I_{Dlin} = \pm \frac{W}{L} c_i \mu \left[(U_0 - U_G) U_D + \frac{U_D^2}{2} \right] \quad (2.22).$$

Hierin ist I_{Dlin} der Drain-Strom im Linearbereich, W die Kanalweite, L die Kanallänge, μ die Ladungsträgerbeweglichkeit und c_i die Flächenkapazität des Gate-Isolators. Unter Berücksichtigung der technischen Stromrichtung ist hier das positive Vorzeichen für Löcherleitung und das negative für Elektronenleitung anzuwenden. Bei sehr kleinen Drain-Spannungen, d.h. für $|U_D| \ll |U_0 - U_G|$, lässt sich der quadratische Term in Gleichung 2.22 vernachlässigen. Demgemäß ist hier der Drain-Strom bei konstanter Gate-Spannung zur angelegten Drain-Spannung proportional. Im Linearbereich werden über den gesamten OFET-Kanal Ladungsträger angereichert, wie es in Abbildung 2.7.a skizziert ist. Bei $|U_D| = |U_0 - U_G|$ ist das elektrische Feld in y-Richtung an der Drain-Elektrode gleich Null, so dass *keine* Ladungsträger mehr an der Drain-Elektrode influenziert werden (vgl. Abb. 2.5). Unter dieser Bedingung ist die Grenze zwischen dem Linear- und Sättigungsbereich erreicht.

Für den *Sättigungsbereich* des Ausgangskennlinienfeldes eines idealen Feldeffekttransistors gilt [11]:

$$I_{Dsat} = \pm \frac{W}{2L} c_i \mu (U_G - U_0)^2 \quad (2.23).$$

Hierin ist das positive Vorzeichen für Elektronenleitung und das negative für Löcherleitung anzuwenden. Mit I_{Dsat} ist der Drain-Strom im Sättigungsbereich bezeichnet. Im Sättigungsbereich bildet sich neben der Anreicherungsschicht eine *Verarmungsschicht* aus [11], die sich mit steigender Drain-Spannung von der Drain-Elektrode ausgehend zur Source-Elektrode hin ausdehnt, was in Abbildung 2.7.b skizziert ist. Als *Abschnürpunkt* bezeichnet man dabei den

Punkt zwischen der Anreicherungs- und Verarmungszone, an dem *keine* Ladungsträger influenziert werden. Der Abschnürpunkt bewegt sich mit steigender Drain-Spannung auf die Source-Elektrode zu. Die Zahl der Ladungsträger, die pro Zeiteinheit den Abschnürpunkt erreichen, hängt *nicht* von der Drain-Spannung ab [42]. Im Gegensatz zum Linearbereich bleibt der Drain-Strom im Sättigungsbereich also unabhängig von der Drain-Spannung konstant.

Eine ausführliche Herleitung von Gleichung 2.22 und Gleichung 2.23, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit als *OFET-Gleichungen* bezeichnet werden, findet sich beispielsweise in [11,40]. Hierbei setzt man einen *idealen Feldeffekttransistor* voraus und trifft dabei die folgenden Annahmen [11]:

1. Nur Driftströme werden betrachtet, wohingegen Diffusionsströme vernachlässigt werden.
2. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist unabhängig von U_G , U_D und vom Ort im OFET-Kanal konstant.
3. Das transversale elektrische Feld (in y -Richtung) ist viel größer als das longitudinale elektrische Feld (in x -Richtung). Diese Bedingung bezeichnet man auch als *graduelle Näherung*. Die graduelle Näherung ist in der Regel dann erfüllt, wenn die Kanallänge viel größer als die Schichtdicke des Isolators ist.
4. Den Kontaktwiderstand zwischen dem organischen Halbleiter und der Drain-Elektrode (bzw. Source-Elektrode) darf man vernachlässigen.

In der Praxis ist die zweite Bedingung für organische Feldeffekttransistoren oft *nicht* erfüllt, denn die (effektive) Ladungsträgerbeweglichkeit hängt insbesondere bei ungeordneten organischen Halbleiterschichten häufig von der Gate-Spannung bzw. der influenzierten Ladungsträgerdichte ab [1,42]. Zudem kann die Ladungsträgerbeweglichkeit zusätzlich vom Ort im OFET-Kanal abhängen, worauf in Kapitel 9.5 eingegangen wird.

Für die *Nullspannung* U_0 oder *Schwelspannung* eines Feldeffekttransistors gilt [42]:

$$U_0 = \pm \frac{qn_0 d_s}{c_i} + U_{fb} \quad (2.24).$$

Hierin ist n_0 die Ladungsträgerdichte im Volumen der Halbleiterschicht, d_s die Schichtdicke des Halbleiters und U_{fb} die Flachbandspannung. Das Vorzeichen der Nullspannung ist demjenigen der Gate-Spannung entgegengesetzt. Mit der Nullspannung berücksichtigt man demnach, dass sich bereits Ladungsträger in der Halbleiterschicht befinden, bevor man durch das elektrische Feld Ladungsträger in die Halbleiterschicht influenziert. Dadurch fließt bereits bei $U_G = 0$ V ein von Null verschiedener Drain-Strom.

Streng genommen sind die Null- und Schwelspannung voneinander zu unterscheiden. Die Schwelspannung ist nach [42] darauf zurückzuführen, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit mit betragsmäßig zunehmender Gate-Spannung durch das Auffüllen von Haftstellen ansteigt (vgl. Kap. 2.3.5). Im Gegensatz zu der durch Gleichung 2.24 festgelegten Nullspannung setzt die Definition der Schwelspannung also voraus, dass μ von U_G abhängt. In der vorliegenden Arbeit wird die Schwelspannung vereinfachend wie folgt definiert: Die *Schwelspannung* ist die vom Betrag her kleinste Gate-Spannung, die benötigt wird, um eine Anreicherungsschicht mit *beweglichen* Ladungsträgern auszubilden.

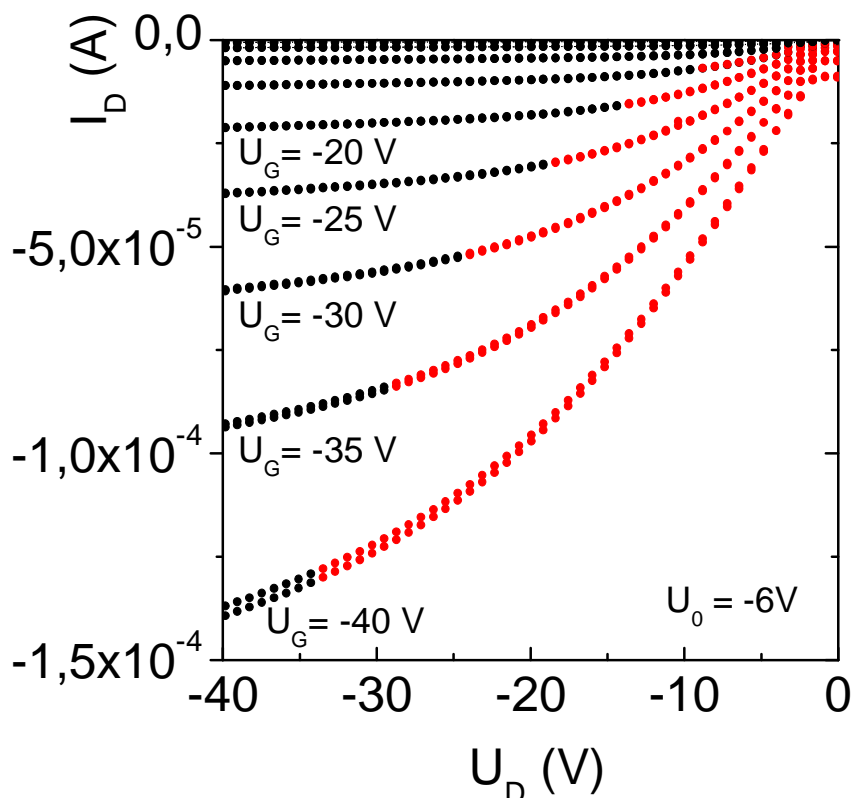


Abb. 2.6: Ausgangskennlinienfeld eines organischen Feldeffekttransistors. Das Ausgangskennlinienfeld teilt man in einen Linearbereich mit $|U_D| < |U_G - U_0|$ (rot markierter Bereich) und einen Sättigungsbereich mit $|U_D| > |U_G - U_0|$ (schwarz markierter Bereich) ein.

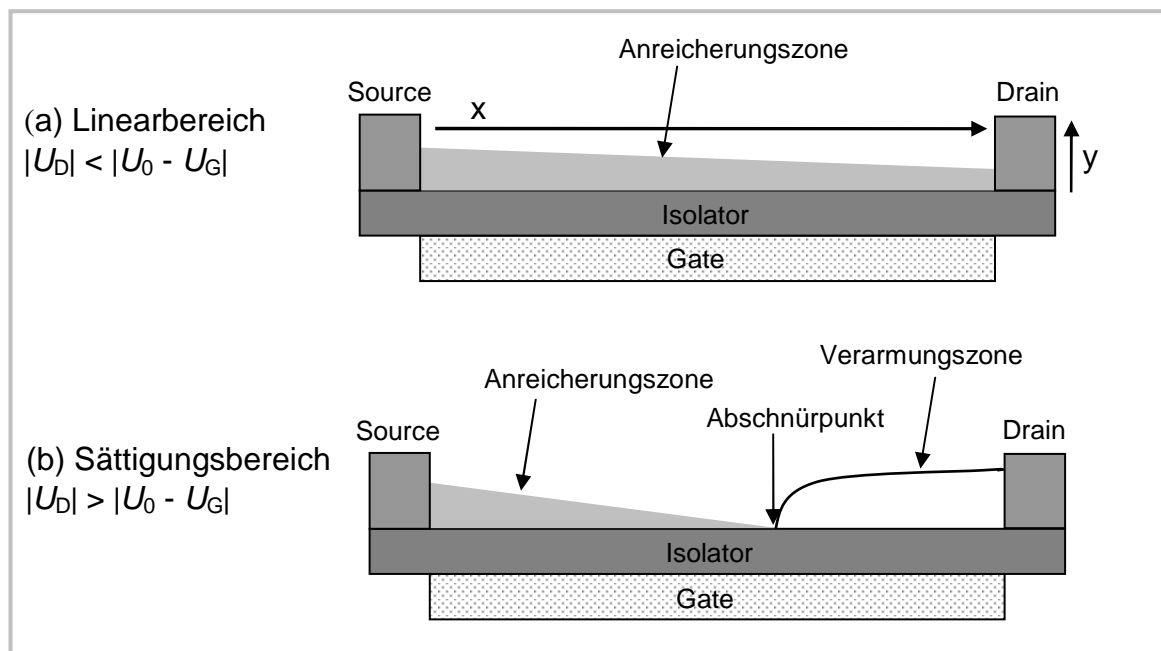


Abb. 2.7: Schematische Darstellung des leitenden Kanals eines Feldeffekttransistors: (a) für den Linearbereich mit $|U_D| < |U_0 - U_G|$ und (b) Sättigungsbereich mit $|U_D| > |U_0 - U_G|$ nach [42]. In y-Richtung ist die Ladungsträgerdichte der Anreicherungs- bzw. Verarmungszone aufgetragen. Im Linearbereich erstreckt sich die Anreicherungszone über den gesamten OFET-Kanal. Dahingegen bildet sich im Sättigungsbereich neben der Anreicherungszone eine Verarmungszone aus, die sich mit betragsmäßig steigender Drain-Spannung $|U_D|$ von der Drain-Elektrode ausgehend zur Source-Elektrode hin ausdehnt.

2.3.4 Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit

Die Ladungsträgerbeweglichkeit eines idealen Feldeffekttransistors (vgl. Kap. 2.3.3) lässt sich aus seinem Ausgangskennlinienfeld auf zwei verschiedene Weisen bestimmen:

Methode A (Auswertung des Sättigungsbereichs)

Die Ladungsträgerbeweglichkeit erhält man aus dem Sättigungsbereich des Ausgangskennlinienfeldes mit $|U_D| > |U_0 - U_G|$ nach dem folgenden Ausdruck, der sich direkt durch Wurzelziehen aus Gleichung 2.23 ergibt:

$$y = m_{sat} (U_G - U_0) \text{ mit } m_{sat} = \pm \sqrt{\frac{W C_i \mu}{2L}} \text{ und } y = \sqrt{I_{Dsat}} \quad (2.25).$$

Hierin gilt das positive Vorzeichen für Elektronenleitung und das negative Vorzeichen für Löcherleitung. Um die Ladungsträgerbeweglichkeit aus dem Sättigungsbereich zu bestimmen (*Methode A*), trägt man danach bei einer festgelegten Drain-Spannung die Wurzel aus dem Betrag des Drain-Stroms ($\sqrt{|I_{Dsat}|}$) gegen die Gate-Spannung auf. Im Idealfall erhält man dabei eine Gerade, aus deren Steigung m_{sat} man die Ladungsträgerbeweglichkeit wie folgt berechnet:

$$\mu = \frac{2L}{W C_i} m_{sat}^2 \quad (2.26).$$

Die Geradensteigung m_{sat} ist bei Elektronenleitung positiv und bei Löcherleitung negativ. Indem man die Gerade auf die Abszisse, d.h. $y = 0$, extrapoliert, erhält man direkt die Schwellspannung U_0 .

Methode B (Auswertung des Linearbereichs)

Alternativ zu Methode A lässt sich die Ladungsträgerbeweglichkeit nach *Methode B* aus dem Linearbereich des Ausgangskennlinienfeldes mit $|U_D| < |U_0 - U_G|$ bestimmen [11]:

$$\frac{\partial I_{Dlin}}{\partial U_G} = \pm \frac{W C_i \mu}{L} U_D \quad (2.27).$$

Dazu trägt man bei einer festgelegten Drain-Spannung den Drain-Strom I_{Dlin} gegen die Gate-Spannung auf. Im Idealfall, d.h. wenn die Ladungsträgerbeweglichkeit *nicht* von U_G abhängt, erhält man dabei eine Gerade, aus deren Steigung m_{lin} man die Ladungsträgerbeweglichkeit wie folgt berechnet:

$$\mu = \frac{L}{W C_i U_D} \frac{\partial I_{Dlin}}{\partial U_G} = \frac{L}{W C_i U_D} m_{lin} \quad (2.28).$$

Wenn μ von der Gate-Spannung abhängt, erhält man anstatt der Geraden eine Kurve, aus deren variabler Steigung $m_{lin}(U_G)$ sich mit Gleichung 2.28 die Ladungsträgerbeweglichkeit als Funktion von U_G bestimmen lässt. Allerdings ist dabei zu beachten, dass Gleichung 2.28 streng genommen nur für eine konstante Ladungsträgerbeweglichkeit erfüllt ist [42]. Daher

darf man Gleichung 2.28 nur dann anwenden, wenn sich die Ladungsträgerbeweglichkeit *nicht* zu sehr mit der Gate-Spannung verändert.

Die Auswertung nach Methode B bietet gegenüber der Methode A den Vorteil, dass man hier die Ladungsträgerbeweglichkeit auch für kleine Drain-Spannungen bestimmen kann, bei denen sich die Anreicherungsschicht noch annähernd gleichförmig über den gesamten OFET-Kanal erstreckt (vgl. Abb. 2.5). Dahingegen ist die Situation im Fall der Auswertung nach Methode A komplizierter, weil sich im Sättigungsbereich neben der Anreicherungszone zusätzlich eine Verarmungszone ausbildet (vgl. Abb. 2.7.b). In der Praxis können daher die Ladungsträgerbeweglichkeiten aus dem Sättigungsbereich und Linearbereich voneinander abweichen.

2.3.5 Ladungsträgerhaftstellen

Weil organische Halbleiter typischerweise eine relativ große Bandlücke ($\epsilon_g \gg kT$) aufweisen, wirken energetische Fremdniveaus in der Bandlücke hier oft als *Haftstellen* für Ladungsträger [24]. Dabei können Löcher durch Haftstellen über Valenzbandoberkante und Elektronen durch Haftstellen unter Leitungsbandunterkante eingefangen werden. Besetzt ein Ladungsträger eine Haftstelle, dann lässt er sich nach dem MTR-Modell (vgl. Kap. 9.5.1) *nicht* durch ein äußeres elektrisches Feld bewegen. Für einen Transport muss er zuerst in das transportierende Band angeregt werden. Dadurch behindern Haftstellen den Ladungstransport im organischen Halbleiter.

Über die mikroskopische Ursache für Haftstellen in organischen Halbleitern ist bisher relativ wenig bekannt. In der Literatur [43] werden dazu strukturelle Defekte im Kristallgitter vorgeschlagen. Weiterhin kommen dazu chemische Verunreinigungen in Frage, die in das Kristallgitter eingebaut werden [43-46]. Oft geht man bei polykristallinen Halbleiterschichten davon aus, dass die Haftstellen bevorzugt an Korngrenzen lokalisiert sind [1,13,14]. Bei polykristallinen Pentacen-Schichten auf amorphen SiO₂-Substraten weisen jedoch aktuelle Forschungsergebnisse [17] darauf hin, dass Haftstellen eher gleichmäßig über polykristalline Schichten verteilt sind. Weiterhin befinden sich Ladungsträgerhaftstellen *nicht* unbedingt nur in der organischen Halbleiterschicht, sondern können sich zudem auch an der Grenzfläche zum Gate-Isolator aufhalten. Beispielsweise ist aus der Literatur [47] bekannt, dass endständige Hydroxylgruppen auf der Isolatoroberfläche als Haftstellen für Elektronen wirken können.

Um prinzipiell zu veranschaulichen, inwieweit sich Haftstellen auf den Ladungstransport in einem OFET auswirken können, ist in Abbildung 2.8 das Banddiagramm eines Metall-Isolator-Halbleiter-Kontaktes für den Fall der Löcheranreicherung gezeigt [31]. Zusätzlich sind Haftstellen über der Valenzbandoberkante eingezeichnet, die hier vereinfachend eine konstante Haftstellentiefe aufweisen. Diese Haftstellen werden nach Gleichung 2.21 mit steigender negativer Gate-Spannung mit Löchern aufgefüllt. Damit werden zunehmend mehr Löcher thermisch in das Valenzband angeregt und tragen dort zum Ladungstransport bei, wodurch die Löcherbeweglichkeit effektiv ansteigt. Erst wenn alle Haftstellen besetzt sind, bleibt die Löcherbeweglichkeit nahezu konstant. Oft steigt die Ladungsträgerbeweglichkeit organischer Feldeffekttransistoren, die *nicht* unbedingt eine monoenergetische Haftstellenverteilung aufweisen, auch bei relativ großen $|U_G|$ noch an [1,16,40,42,48], wenn *nicht* alle Haftstellen abgesättigt werden. Unter dieser Voraussetzung lässt sich *keine* bestimmte Schwellspannung für den OFET angeben, weil man in diesem Fall *keine* Gerade in der Auftragung von $\sqrt{|I_{Dsat}|}$ gegen U_G erhält.

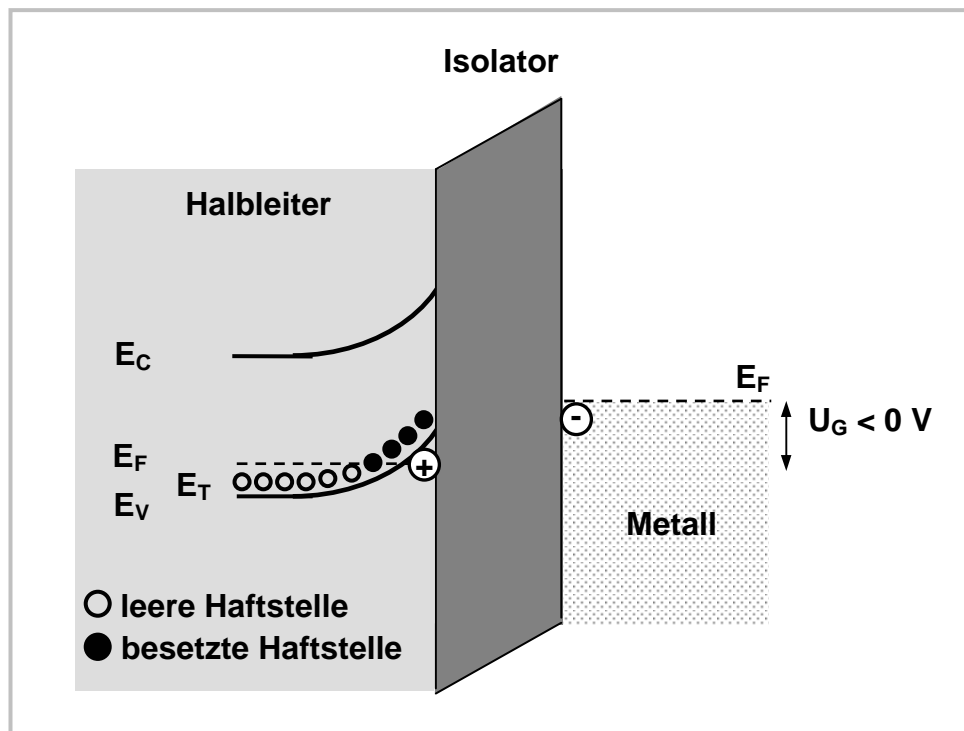


Abb. 2.8: Banddiagramm eines Metall-Isolator-Halbleiter-Kontaktes mit p-Anreicherung und monoenergetischen Haftstellen nach [31].

2.3.6 Korngrenzen

Organische Halbleiterschichten aus kleinen π -konjugierten Molekülen sind oft polykristallin. In diesen Schichten sind die Kristallite durch Korngrenzen voneinander getrennt. In der Literatur [1,13-16,49] diskutiert man, inwieweit der Ladungstransport durch polykristalline Halbleiterschichten überwiegend an den Korngrenzen oder eher in den Körnern gestört wird. Prinzipiell wird der Ladungstransport an Korngrenzen auf drei verschiedene Arten behindert:

1. Korngrenzen stellen im Prinzip strukturelle Defekte dar und wirken dadurch als Streuzentren für die Ladungsträger.
2. Infolge der strukturellen Unordnung kann die Haftstellenkonzentration an den Korngrenzen erhöht sein.
3. An Korngrenzen kann sich eine Potentialbarriere aufbauen, soweit sich die Ladungsträgerkonzentration an den Korngrenzen von derjenigen in den Kristalliten unterscheidet [15].

2.4 Materialien für organische Feldeffekttransistoren

2.4.1 Organische Halbleitermaterialien

Für die halbleitende Schicht in einem organischen Feldeffekttransistor werden üblicherweise kleine Moleküle eingesetzt, die über ein π -konjugiertes Elektronensystem verfügen [1-3,7,37]. Alternativ dazu werden polymere Halbleiter mit π -konjugierten Einheiten verwendet [1,3,7,40,50]. Zu den häufig untersuchten polymeren Halbleiterverbindungen zählen die Poly-3-alkylthiophene (P3AT) [50], die Poly-para-phenylenvinylene (PPV) und die Polyfluorene,

deren allgemeine Strukturformeln in Abbildung 2.9 gezeigt sind. Gebräuchliche niedermolekulare Halbleiterverbindungen sind die Oligoacene, die Oligothiophene und die Phthalocyanine. Die Strukturformeln jeweils eines Vertreters aus den zuvor genannten Stoffklassen sieht man in Abbildung 2.9. Ein wichtiger Vertreter aus der Gruppe der Oligoacene ist Pentacen, dessen spezielle Eigenschaften in Kapitel 5 vorgestellt werden. Zu den Oligothiophenen gehört das Sexithiophen, das außer in Feldeffekttransistoren [13,15] auch in organischen Leuchtdioden (OLEDs) [51] verwendet wurde. Ein Mitglied aus der Gruppe der Phthalocyanine ist perfluoriertes Kupferphthalocyanin (F16CuPc), das eine Elektronenbeweglichkeit von bis zu $1.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zeigt [7].

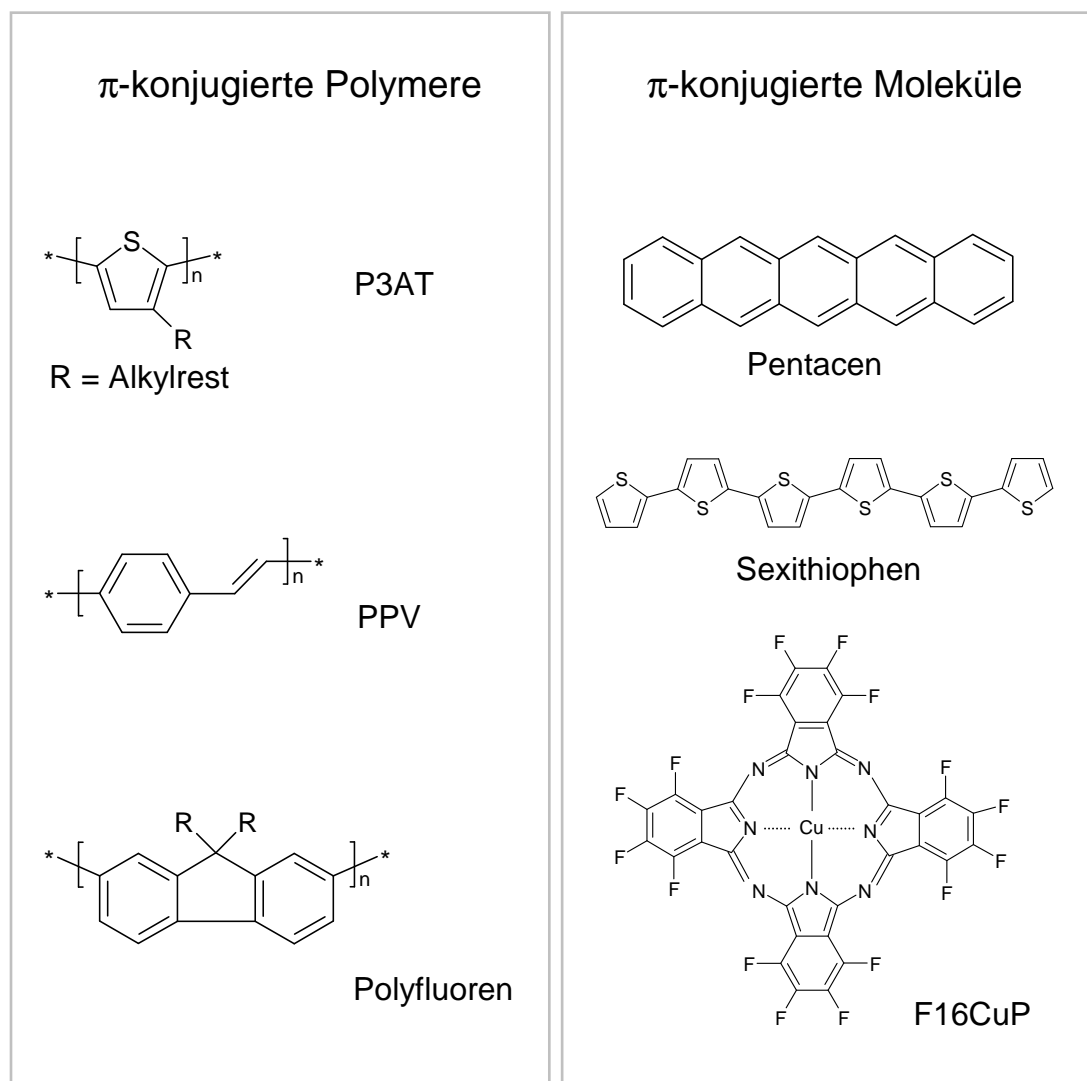


Abb. 2.9: Strukturformeln einiger häufig untersuchter organischer Halbleiterverbindungen.

Im Gegensatz zu den niedermolekularen Halbleiterverbindungen sind die polymeren Halbleiterverbindungen aufgrund ihrer großen Molekülmassen *nicht* sublimierbar. Daher werden polymere Halbleiterverbindungen bevorzugt aus der Lösung abgeschieden, wozu in letzter Zeit verstärkt Drucktechniken entwickelt wurden [1,2]. Dabei bilden sich typischerweise amorphe oder mikrokristalline Polymerschichten mit relativ schlechter struktureller Ordnung aus [50]. Demgegenüber scheidet man niedermolekulare Halbleiterverbindungen üblicherweise mittels Vakuumsublimation ab. Dabei entstehen in der Regel polykristalline Halbleiterschichten, deren strukturelle Ordnung im Vergleich zu den Polymerschichten typischerweise besser ist. Daher zeigen polymere Halbleiterschichten tendenziell kleinere Ladungsträgerbe-

weglichkeiten als Halbleiterschichten aus kleinen π -konjugierten Molekülen. So erreichte man in Feldeffekttransistoren mit polymeren Halbleiterschichten bisher eine maximale Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu = 0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur für P3HT [50]. Dahingegen erhielt man mit Feldeffektmessungen an Halbleiterschichten aus kleinen π -konjugierten Molekülen einen deutlich größeren Maximalwert von $\mu = 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur für Pentacen [10]. Allerdings werden in diesen Schichten noch *nicht* die Ladungsträgerbeweglichkeiten organischer Halbleiterkristalle erreicht, die bei Raumtemperatur in Feldeffektmessungen an Rubren-Einkristallen den Wert $\mu = 15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [52,53] und in SCLC-Messungen an Pentacen-Einkristallen den Wert $\mu = 35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [46] übersteigen. Demnach lässt sich das Wachstum der organischen Halbleiterschichten noch optimieren, um in Zukunft größere Ladungsträgerbeweglichkeiten in OFETs zu erreichen.

2.4.2 Isolatormaterialien

Für die Isolatorschicht eines organischen Feldeffekttransistors werden Materialien benötigt, die sich durch einen großen elektrischen Widerstand sowie eine große elektrische Durchschlagfeldstärke auszeichnen. Wenn man eine „bottom gate“ Geometrie wählt, dann sollte die Isolatoroberfläche zudem möglichst glatt und frei von Defekten sein, um ein geordnetes Wachstum des organischen Halbleiters zu ermöglichen. Nach den OFET-Gleichungen in Kapitel 2.3.3 ist der Drain-Strom proportional zur Flächenkapazität des Gate-Isolators. Um möglichst kleine Betriebsspannungen zu erreichen, ist daher eine große Dielektrizitätskonstante für den Gate-Isolator anzustreben. Allerdings wurde kürzlich für polymere [54] und niedermolekulare Halbleiter [52] in Feldeffekttransistoren entdeckt, dass deren Ladungsträgerbeweglichkeit mit steigender Dielektrizitätskonstante des Gate-Isolators (von $\epsilon = 2$ bis 18 [54] oder von $\epsilon = 1$ bis 25 [52]) systematisch um ein [52] bis zwei [54] Größenordnungen abnahm. Demnach sind Materialien mit großer Dielektrizitätskonstante *nicht* unbedingt besser als Gate-Isolatoren in organischen Feldeffekttransistoren geeignet. Den beobachteten Rückgang der Ladungsträgerbeweglichkeit mit steigender Dielektrizitätskonstante erklärten Stassen et al. [52] damit, dass die Ladungsträger mit steigender Dielektrizitätskonstante zunehmend mehr an der Isolator/Organik-Grenzfläche konzentriert werden, dort das Dielektrikum lokal polarisieren und durch die so induzierte attraktive elektrische Dipol-Wechselwirkung eingefangen werden.

Ein Übersichtsartikel zu Isolatormaterialien, die bisher für organische Feldeffekttransistoren verwendet wurden, findet sich in [55]. Für den Gate-Isolator kamen dabei hauptsächlich zwei Materialklassen zum Einsatz: anorganische Materialien mit großen Dielektrizitätskonstanten sowie Polymere. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit Aluminiumoxid für die Isolatorschichten verwendet wurde, werden nachfolgend nur die anorganischen Isolatormaterialien behandelt.

Für die meisten organischen Feldeffekttransistoren wurde bisher amorphes SiO_2 verwendet, das man relativ leicht durch thermische Oxidation von Silizium erhalten kann [11]. Man setzt hier gerne Wafer aus hoch dotiertem Silizium ein, die mit SiO_2 beschichtet sind, weil sich das dotierte Silizium gleichzeitig für die Gate-Elektrode verwenden lässt. Allerdings besitzt SiO_2 eine relativ kleine Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = 3.9$ [55]. Deshalb wurden in letzter Zeit insbesondere für die Anwendung in konventionellen Feldeffekttransistoren alternative Isolatormaterialien mit größeren Dielektrizitätskonstanten, wie z.B. Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 oder Gd_2O_3 , erforscht, die auch in organischen Feldeffekttransistoren getestet wurden [1,52,55-59]. Welches dieser Materialien sich am besten als Isolatormaterial in organischen Feldeffekttransistoren eignet, lässt sich wegen der oben beschriebenen Vor- und Nachteile von Gate-Isolatoren mit großer Dielektrizitätskonstante in OFETs noch *nicht* abschließend beurteilen. An

dieser Stelle ist ergänzend darauf hinzuweisen, dass speziell bei den Oxiden in letzter Zeit verstärkt der Ansatz verfolgt wurde, die Oberfläche des Gate-Isolators mit organischen Reagenzien, wie z.B. Octadecyltrichlorsilan (OTS), zu modifizieren, um so das Wachstum der organischen Halbleiterschicht gezielt zu beeinflussen [1]. Alternativ dazu wurden selbst anordnende Mono- und Multilag als Gate-Isolator in OFETs erprobt [55].

2.4.3 Elektrodenmaterialien

Für die Elektroden in einem organischen Feldeffekttransistor sind Materialien geeignet, die chemisch stabil sind, den elektrischen Strom gut leiten und gute Injektionseigenschaften für Ladungsträger besitzen. Zudem muss das Elektrodenmaterial leicht strukturierbar sein. Für die Elektroden in OFETs wurden daher bisher überwiegend Metalle, wie z.B. Gold, Palladium oder Nickel [60], eingesetzt. In Einzelfällen wurden Graphit oder leitende Polymere wie Polyethylendioxythiophen (PEDOT) verwendet. Die Elektroden wurden üblicherweise photolithografisch oder mit Schattenmaskentechnik strukturiert. Alternativ dazu wurden diverse Druck- und Stempeltechniken eingesetzt [1,53].

3 Experimentelles zu den Pentacen-Feldeffekttransistoren

3.1 Präparation der Feldeffekttransistoren

3.1.1 Aufbau der Feldeffekttransistoren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Pentacen-Feldeffekttransistoren (PcFETs) hergestellt, deren vertikaler Aufbau in Abbildung 3.1 skizziert ist. Hierbei handelt es sich um eine „*bottom gate*“ Geometrie mit „*on top*“ Source- und Drain-Elektroden. Für die Gate-Elektrode wurde Indium-Zinn-Oxid (ITO) auf Glas verwendet. Als Gate-Isolator diente gesputtertes Aluminiumoxid. Für die organische Halbleiterschicht wurde Pentacen verwendet. Die Source- und Drain-Elektroden waren aus Gold und wurden mit Hilfe einer Schattenmaske strukturiert. Der Abstand zwischen der Source- und Drain-Elektrode, die Kanallänge, lag zwischen $L = 35 \mu\text{m}$ und $L = 70 \mu\text{m}$. Die Kanalweite war $W = 2000 \mu\text{m}$. Die Fotografie und Aufsichtsskizze einer typischen Probe mit Pentacen-Feldeffekttransistoren sieht man in Abbildung 3.2.

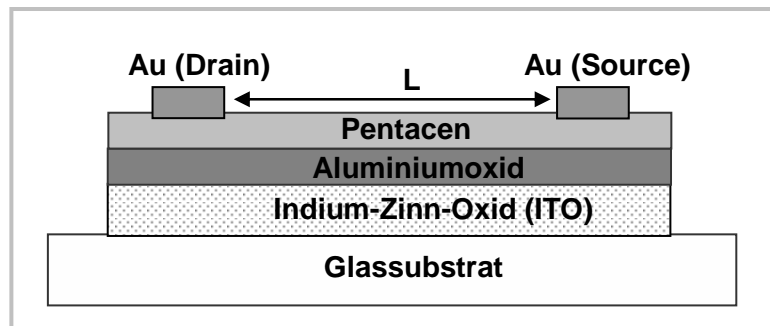


Abb. 3.1: Vertikaler Aufbau der präparierten Pentacen-Feldeffekttransistoren.

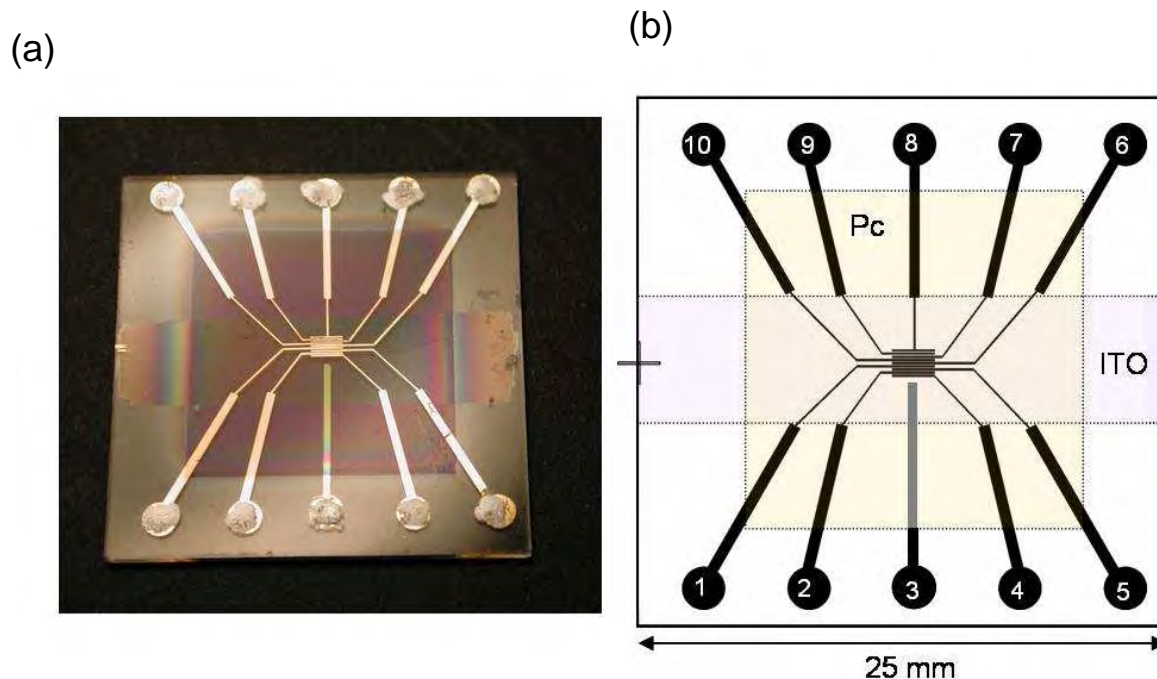


Abb. 3.2: (a) Fotografie einer typischen Probe mit Pentacen-Feldeffekttransistoren und (b) die zugehörige Aufsichtsskizze. Die elektrischen Kontakte sind von eins bis zehn nummeriert. Vom Kontakt 3 geht die elektrische Zuleitung zur ITO-Elektrode aus. An den restlichen Kontakten beginnen die Zuleitungen zu den Source- und Drain-Elektroden der Feldeffekttransistoren, die sich in der Probenmitte befinden. Die Zuleitungen sowie die Source- und Drain-Elektroden sind aus Gold und wurden mittels Schattenmaskentechnik strukturiert. Das AlO_x ist vollständig durch die Pentacen-Schicht bedeckt. Die Enden der Zuleitungen sind mit Silberleitlack verstärkt.

Die Pentacen-Feldeffekttransistoren wurden in vier aufeinander folgenden Schritten präpariert, die in Abbildung 3.3 skizziert sind:

1. Strukturierung der ITO-Elektrode,
2. Sputtern von Aluminiumoxid,
3. Vakuumsublimation von Pentacen,
4. Strukturierung der Goldelektroden.

Die ITO-Elektrode wurde durch Ätzen in Lösung strukturiert. Die restlichen Schritte wurden unter Hochvakuum in der Präparationskammer durchgeführt. Nachfolgend wird zuerst der Aufbau der Präparationskammer beschrieben. Im Anschluss daran werden die Präparationschritte erläutert.

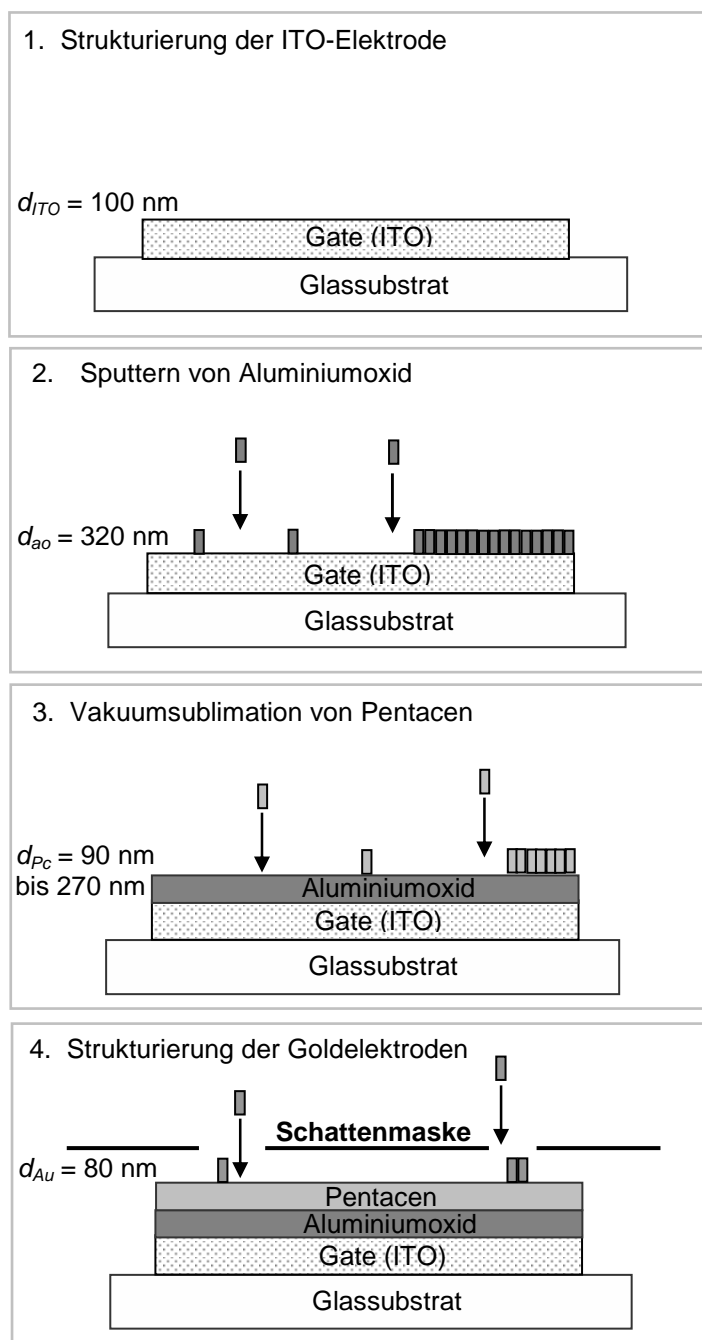


Abb. 3.3: Präparationsschritte zum Bau der Pentacen-Feldeffekttransistoren.

3.1.2 Die Hochvakuum-Präparationskammer

Die Präparationskammer, mit der die PcFETs hergestellt wurden, ist in Abbildung 3.4.a skizziert. Diese war mit einer Sublimationsquelle für Pentacen, einer Hochfrequenz-Magnetron-Sputterquelle und einem Metallverdampfer bestückt (s. Abb. 3.4.b). Vor jedem Präparations-schritt wurde die Präparationskammer mit einer Turbomolekularpumpe der Firma Leybold-Heraeus (Typ Turbovak 450) und einer davor geschalteten zweistufigen Drehschieberpumpe (Typ Trivac D 30) auf einen typischen Druck von $p = 1 \times 10^{-6}$ mbar evakuiert. Der Kammerdruck wurde im Bereich von $p = 1 \times 10^{-7}$ mbar bis $p = 1 \times 10^{-4}$ mbar mit einem Glühkathoden-Ionisations-Vakuummeter der Firma Balzers (Typ IMG 010) und im Bereich von $p = 1 \times 10^{-3}$ mbar bis $p = 1 \times 10^{-1}$ mbar mit einem Pirani-Sensor der Firma Leybold-Heraeus (Typ TM 11/2) gemessen. Vor Beginn der experimentellen Arbeiten wurde der Pirani-Sensor mit einem McLeod-Manometer kalibriert.

Die Sublimationsquelle bestand im Prinzip aus einem Molybdäntiegel, in den ein passgenauer Glastiegel eingesetzt wurde, der mit Pentacen befüllt war. Der Glastiegel war aus Borosilicatglas und besaß einen Innendurchmesser von 2.4 mm. Der Molybdäntiegel wurde an seiner Unterseite über eine elektrische Widerstandsheizung der Firma HeatWave (Modell E-292) beheizt. Die Temperatur der Sublimationsquelle wurde mit einem Ni-NiCr-Thermoelement kontrolliert, das an der Außenseite des Molybdäntiegels angepunktet war. Über der Austrittsöffnung der Sublimationsquelle befand sich eine Blende, die von außen bewegt werden konnte. Die verwendete Hochfrequenz-Magnetron-Sputterquelle wird in Kapitel 3.1.5 näher beschrieben. Der Metallverdampfer bestand aus einem Wolfram-Schiffchen (Hersteller: Unaxis Materials), das über seinen elektrischen Widerstand beheizt wurde. In Abbildung 3.4.c sieht man eine Fotografie des verwendeten Probenhalters. Die Probe wurde auf die Unterseite des Kupferblocks montiert. Um den thermischen Kontakt zwischen der Probe und dem Kupferblock zu verbessern, wurde vor der Montage der Probe etwas Siliconwärmeleitpaste der Marke Electrolube (Typ HTC 10S) gleichmäßig auf den Kupferblock aufgetragen. Der Kupferblock wurde von einem angepassten Probenhalter aus Kupfer aufgenommen, der über eine Kühleinheit mit flüssigem Stickstoff auf minimal $T = -100^\circ\text{C}$ gekühlt und über eine Heizpatrone auf bis zu $T = 100^\circ\text{C}$ erwärmt werden konnte. Die Probentemperatur wurde mit einem Ni-NiCr-Thermoelement gemessen, das mit einer Schraube auf der Oberseite des Kupferblocks befestigt wurde. Unterhalb des Probenhalters befand sich ein beweglicher Schlitten, auf dem die Schattenmaske montiert war. Der Maskenschlitten konnte von außen über eine Schubstange in x-Richtung bewegt werden. Die Schubstange war mit einer Schieblehre verbunden, so dass es möglich war, die Schattenmaske mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mm in x-Richtung zu positionieren. Der Abstand zwischen Probe und Schattenmaske wurde über eine Schraube eingestellt und betrug typischerweise 1 mm. Die Sublimationsquelle war 13 cm, der Metallverdampfer 12 cm und das Aluminiumoxid-Sputtertarget 10 cm von der Probe entfernt.

Die *nominelle* Schichtdicke und Depositionsrate wurden während des Abscheidens mit einer Schwingquarzwage von Typ Cressington MTM 10 überwacht. Der Schwingquarzsensord befand sich direkt neben der Probe, wie man in Abbildung 3.4.b sieht. Die Schwingquarzwage wurde stets 30 Minuten vor Beginn des Abscheidens eingeschaltet, um eine stabile Schwingung des Quarzes zu erreichen. Die Ablesegenauigkeit der Schwingquarzwage betrug ± 0.1 nm. Am Schwingquarzmonitor wurden stets eine Dichte von 1.5 g/cm^3 und ein Geometriefaktor von 1.0 vorgegeben. Aus den nominellen Werten, die am Schwingquarzmonitor angezeigt wurden, wurden die Schichtdicke und Depositionsrate durch Multiplikation mit dem jeweiligen Kalibrierfaktor berechnet. Die entsprechenden Kalibrierfaktoren der Sublimations- und Sputterquelle sowie des Metallverdampfers sind in Tabelle C1 (Anhang C) zusammengefasst.

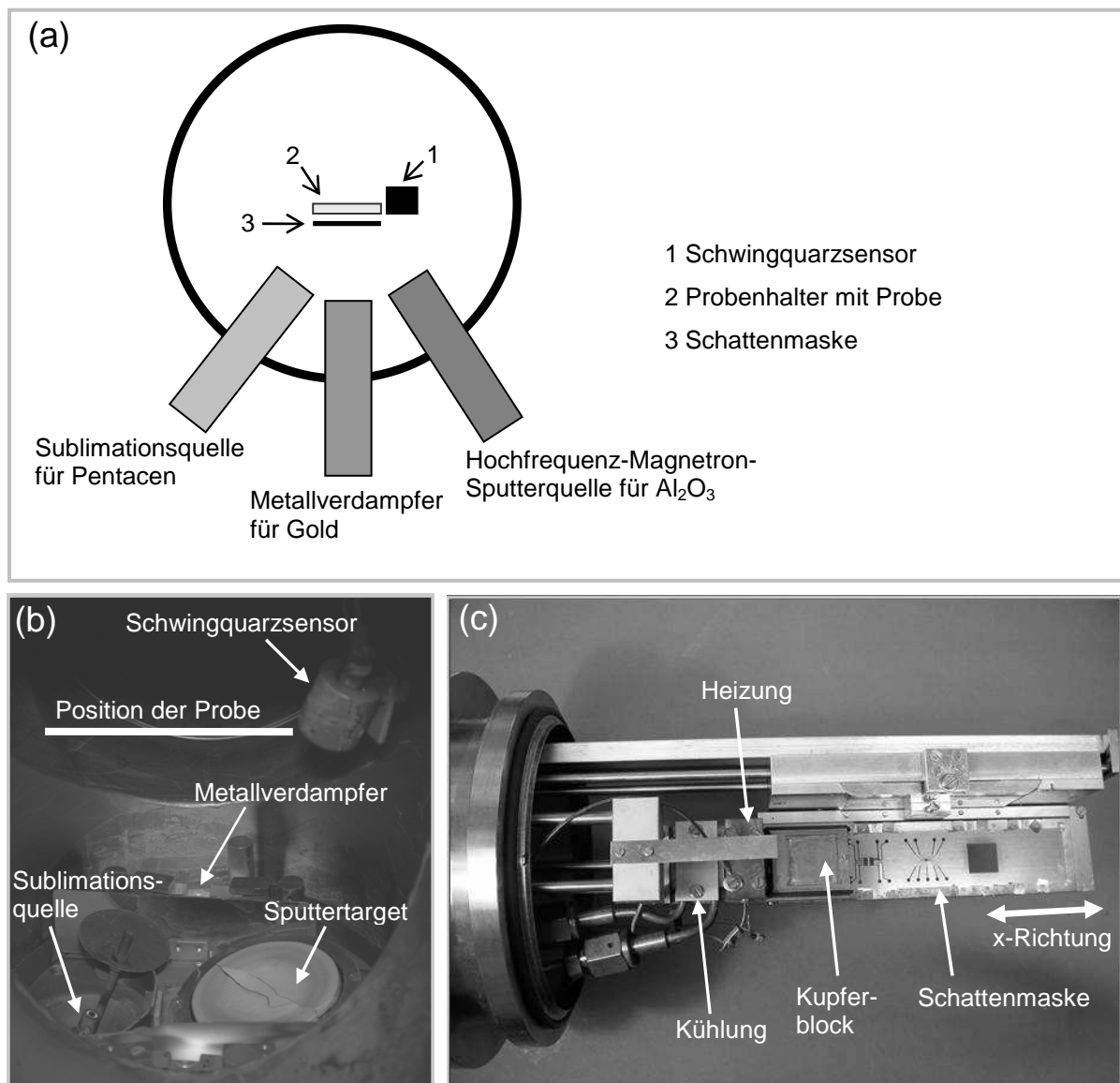


Abb. 3.4: (a) Skizze der Präparationskammer; (b) Fotografie eines Teils der Präparationskammer mit Sublimationsquelle für Pentacene, Aluminiumoxid-Sputtertarget und Metallverdampfer; (c) Fotografie des Probenhalters mit beweglicher Schattenmaske, Probenheizung und -kühlung. Die Probe wurde entweder auf die Unterseite des Kupferblocks oder direkt auf der Schattenmaske montiert.

3.1.3 Konstruktion der Schattenmasken

In Abbildung 3.5 ist eine typische Schattenmaske skizziert, die zum Bau der Feldeffekttransistoren verwendet wurde. Die Schattenmasken wurden von der Firma Beta LAYOUT in Aarbergen mittels Laserschneiden aus Chromnickelstahl DIN 1.4301 gefertigt. Die Dicke der Schattenmaske war dabei auf maximal 0.1 mm begrenzt. Der eingesetzte Edelstahl ist aufgrund seines relativ kleinen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [61] und seiner Ziehüte besonders gut für Schattenmasken geeignet. Trotzdem führte die Erwärmung der Schattenmaske während des Sputterns und Aufdampfens der Goldelektroden dazu, dass sich die Schattenmaske irreversibel verformte, so dass sie nach etwa zehn Heizzyklen ausgewechselt werden musste. Daher wird empfohlen, die Schattenmaske in Zukunft *nicht* aus Edelstahl, sondern aus Keramik zu fertigen. Eine mögliche Bezugsquelle ist hier die Firma Beta LAYOUT.

Die äußere Abmessung der eingesetzten Schattenmasken betrug $150\text{ mm} \times 30\text{ mm}$. Das Schnittmuster der Schattenmasken enthielt insgesamt fünf verschiedene Strukturen, die man in Abbildung 3.5.a sieht. Mit der ersten Struktur konnte man die Probe vollständig abdecken. Um den Gate-Isolator und die organische Halbleiterschicht abzuscheiden, wurde die zweite Struktur vor die Probe gefahren. Hierbei handelte es sich um einen $16\text{ mm} \times 16\text{ mm}$ großen quadratischen Ausschnitt. Die dritte Struktur wurde dazu benutzt, die Source- und Drain-Elektroden sowie deren elektrische Zuleitungen auf der Probe abzubilden. Mit Hilfe der fünften Struktur wurde die Zuleitung für die Gate-Elektrode präpariert. Die vierte Struktur wurde dahingegen *nicht* zum Bau der Feldeffekttransistoren, sondern für die Präparation von Aluminiumoxid-Kondensatoren verwendet (s. Kap. 4.1).

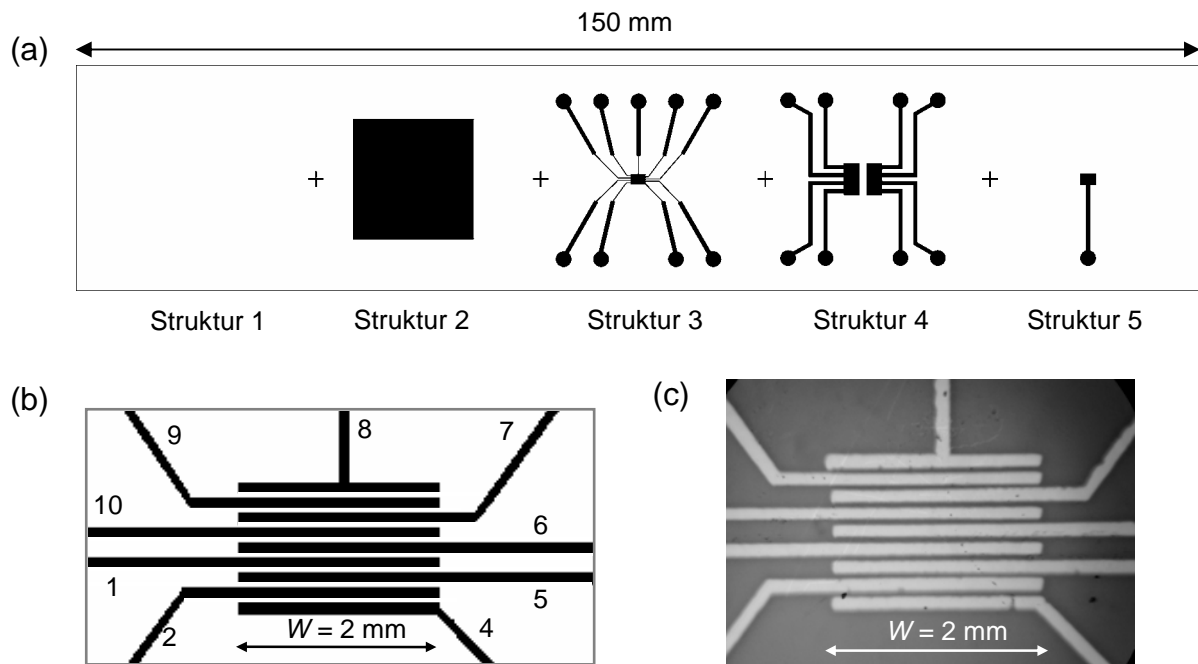


Abb. 3.5: (a) Schnittmuster der Schattenmaske, bei dem die dunklen Flächen ausgeschnitten wurden; (b) Vergrößerung des Schnittmusters für die Source- und Drain-Elektroden in der Mitte von Struktur 3, wobei die Zwischenabstände übertrieben groß dargestellt sind; (c) Mikrofotografie der fertigen Goldelektroden, die als helle Flächen zu erkennen sind.

In Abbildung 3.5.b ist ein vergrößerter Ausschnitt des Schnittmusters für die Source- und Drain-Elektroden gezeigt, das sich in der Mitte der Struktur 3 befindet. Man erkennt insgesamt neun rechteckige Ausschnitte, die parallel zueinander angeordnet sind. Ein Abbild dieses Schnittmusters sieht man in Abbildung 3.5.c. Jeweils zwei benachbarte Goldelektroden lassen sich hier zu einem Feldeffekttransistor schalten, so dass insgesamt acht Feldeffekttransistoren auf einer Probe hergestellt wurden. Die Goldelektroden stehen sich hier über eine Kanalweite von $W = 2\text{ mm}$ direkt gegenüber. Der Abstand zwischen den Goldelektroden, d.h. die Kanallänge, wurde mittels Lichtmikroskopie bestimmt und variierte bei diesem Schnittmuster zwischen $L = 57\text{ }\mu\text{m}$ und $L = 68\text{ }\mu\text{m}$. Alternativ dazu wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein zweites Schnittmuster verwendet, mit dem Kanallängen zwischen $L = 35\text{ }\mu\text{m}$ und $L = 55\text{ }\mu\text{m}$ realisiert wurden.

Das Schnittmuster in Abbildung 3.5.b wurde hinsichtlich mehrerer Aspekte optimiert. Zum einen wurde ein möglichst großes W/L -Verhältnis angestrebt, um einen möglichst großen Drain-Strom zu erhalten. Zum anderen wurde die Fläche der Goldelektroden minimiert, um den Leckstrom über den Gate-Isolator möglichst klein zu halten. Weiterhin sollten mit den 10 elektrischen Zuleitungen, die im Kryostaten zur Verfügung standen (s. Kap. 3.2.1), mög-

lichst viele Feldeffekttransistoren auf einer Probe realisiert werden, um eine große Anzahl an funktionierenden Feldeffekttransistoren zu erhalten. Das W/L -Verhältnis der Feldeffekttransistoren war durch die Auflösung der Laserschneidetechnik von $\pm 1 \mu\text{m}$ und die mechanische Stabilität des Schnittmusters auf circa 60 begrenzt. Das Schnittmuster wurde mit dem Programm CorelDraw (Version 11 von Corel) gezeichnet und als PLT-HPGL-Plotter-Datei an die Firma Beta LAYOUT übermittelt.

3.1.4 Strukturierung der ITO-Elektrode

Für die Präparation der Feldeffekttransistoren wurden Glassubstrate verwendet, die einseitig mit ITO beschichtet waren. Der gleiche Typ von ITO-Glas-Substraten wurde bereits in der Arbeitsgruppe von Prof. Umbach (Universität Würzburg) zum Bau organischer Leuchtdioden verwendet [51]. Die Abmessung der ITO-Glas-Substrate war $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 0.7 \text{ mm}$. Für den Flächenwiderstand der ITO-Schicht wurde vom Hersteller (Deutsche Balzers GmbH) ein Wert von $\rho \leq 50 \Omega$ [51] angegeben. Die Dicke der ITO-Schicht wurde mit einem mechanisch arbeitenden Profilometer zu 100 nm bestimmt. Um den Leckstrom durch den Gate-Isolator zu minimieren, wurde die Fläche der ITO-Elektrode möglichst klein gehalten. Daher wurde ein nur 6 mm breiter ITO-Streifen als Gate-Elektrode verwendet, den man in Abbildung 3.2.a sieht. Der ITO-Streifen wurde mit einem nasschemischen Ätzverfahren strukturiert, das nachfolgend beschrieben wird:

Zuerst wurde das ITO-Glas-Substrat in der Mitte mit einem 6 mm breiten Klebefilm (Marke: Tesa) abgedeckt. Anschließend wurde Königswasser, d.h. ein Gemisch aus 65%iger Salpetersäure und 37%iger Salzsäure im Verhältnis 1:3, in einen Chromatographietank gefüllt und die ITO-Schicht 35 Minuten lang im geschlossenen Gasraum über der Flüssigkeit bei Raumtemperatur geätzt. Nach dem Ätzen wurde das Substrat zuerst sorgfältig mit zweifach destilliertem Wasser (*kein* deionisiertes Wasser) abgespült und danach der Klebestreifen entfernt. Um die übrig gebliebene ITO-Fläche von anhaftenden Kleberesten zu befreien, wurde das Substrat mit einem Papiertuch abgewischt, das mit Aceton getränkt war. Anschließend wurde die Probe in einem Becherglas mit Aceton über einen Zeitraum von 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Das dazu verwendete Aceton besaß einen Reinheitsgrad von 99% und wurde in einer Glasflasche aufbewahrt, um einer Verunreinigung durch Weichmacher in Flaschen aus Kunststoff vorzubeugen.

Anschließend wurde das von Aceton befreite Substrat weitere 15 Minuten mit 35%igem Wasserstoffperoxid im Ultraschallbad behandelt, um organische Verunreinigungen von der Substratoberfläche zu entfernen. Zuletzt wurde das Substrat in einem Argon-Strom getrocknet. Anhand von Rastertunnelmikroskopiebildern, die von I. Kossev (Universität Bonn) aufgenommen wurden, konnte gezeigt werden, dass sich die Morphologie der ITO-Oberfläche durch die Behandlung mit Aceton und Wasserstoffperoxid *nicht* veränderte. Um den erhaltenen ITO-Streifen zu kontaktieren, wurde zuerst die Struktur 5 der Schattenmaske vor die Probe gefahren und danach eine circa 50 nm dicke Zuleitung aus Gold auf das Substrat abgeschieden (s. Abb. 3.2). Das Rechteck in der Mitte der Struktur 5 (vgl. Abb. 3.5) wurde dabei allerdings mit etwas Klebefilm abgedeckt.

3.1.5 Hochfrequenz-Magnetron-Sputtern von Aluminiumoxid

Die Aluminiumoxid-Schichten wurden mittels Sputtern auf den ITO-Substraten abgeschieden. Dazu wurde eine Hochfrequenz-Magnetron-Sputtereinheit der Firma Thin Film Consulting des Typs IX2U-9EM02 verwendet, deren prinzipieller Aufbau in Abbildung 3.6 skizziert ist. Die Sputterquelle setzte sich im Prinzip aus einer ringförmigen äußeren Anode, einer ringförmigen inneren Kathode und zwei Ringmagneten zusammen, die konzentrisch angeordnet waren. Das Sputtertarget war planar und stand im thermischen Kontakt mit der wassergekühlten Kathode. Dieser Aufbau wird als *Planarmagnetron-Anordnung* [62] bezeichnet. Die Höhe der Kathode wurde so eingestellt, dass ihr oberer Rand mit der Oberseite des Sputtertargets abschloss. An die Kathode wurde über einen Hochfrequenzgenerator der Firma Dressler vom Typ Cesar 133 eine Wechselspannung mit der Frequenz 13.56 MHz angelegt. Die maximale Ausgangsleistung des Hochfrequenzgenerators betrug 300 W. Die Anode, der Probenhalter und die Präparationskammer waren geerdet. Um die Lastimpedanz des Rezipienten an die Quell-Impedanz des Hochfrequenzgenerators anzupassen, wurde eine Matchbox zwischen die Sputterquelle und den HF-Generator geschaltet. Ein typisches Netzwerk zur Impedanzanpassung ist in Abbildung 3.6 skizziert. Dieses Netzwerk setzt sich aus einer Induktivität L und zwei veränderlichen Kapazitäten $C1$ und $C2$ zusammen.

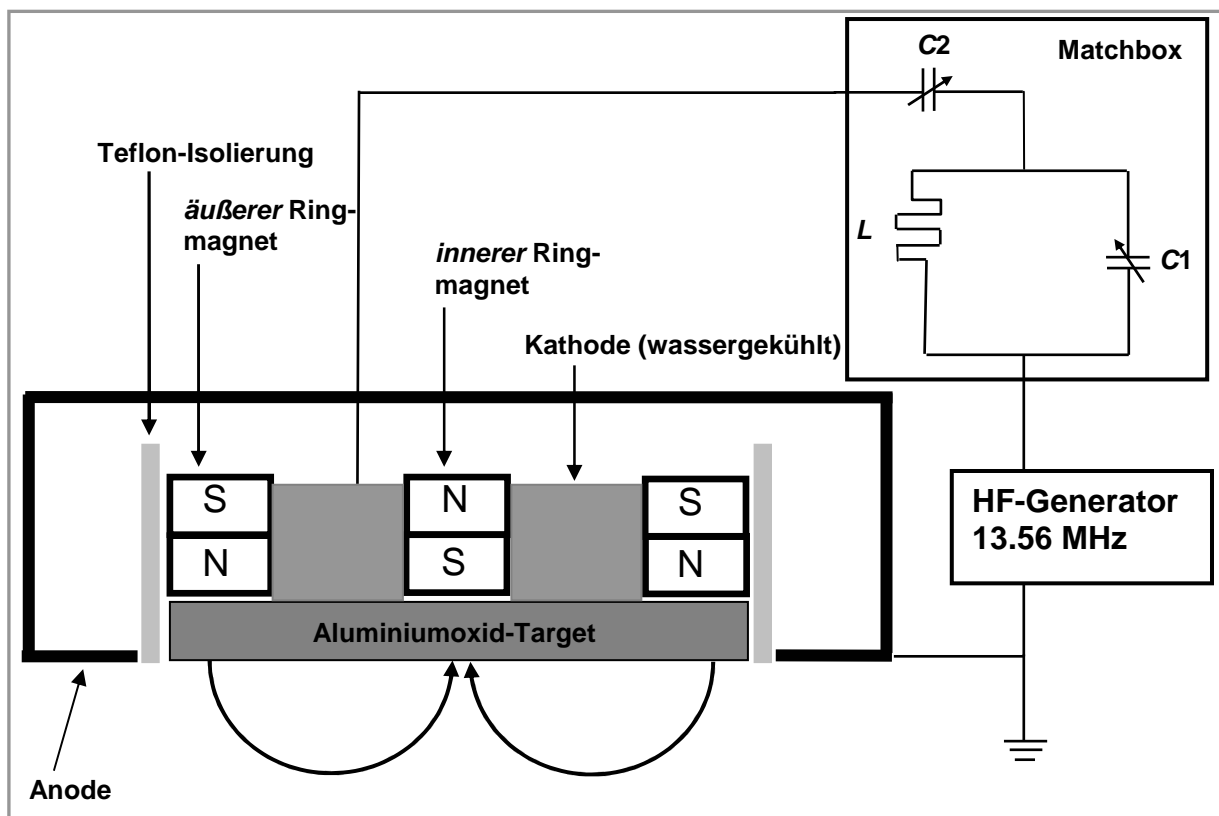


Abb. 3.6: Prinzipskizze der verwendeten Hochfrequenz-Planarmagnetron-Sputtereinheit nach [141].

Aufgrund der gegenüber den Gasionen größeren Beweglichkeit der Elektronen im Sputtergas erreichen während der positiven Halbwelle der Wechselspannung mehr Elektronen die Kathode als positiv geladene Gasionen während der negativen Halbwelle [141]. Dadurch baut sich über den Kondensator $C2$ eine Gleichspannung (*Self-Bias-Spannung*) zwischen der Kathode und Anode auf [62]. Dabei stellt sich im zeitlichen Mittel an der Kathode ein negatives Potential ein als an der Anode. Durch die erzeugte Gleichspannung betreibt man eine anormale Glimmentladung im Sputtergas [213]. Dabei werden positiv geladene Gasionen zur Kathode hin beschleunigt, so dass sie auf das Sputtertarget treffen. Dort schlagen die Gasio-

nen entweder durch direkten Impulsübertrag oder thermisches Verdampfen Atome oder Atomverbände aus dem Sputtertarget heraus. Ein Teil des zerstäubten Materials scheidet sich auf der Probe ab. Durch die Ringmagneten werden die Elektronen auf Spiralbahnen abgelenkt [213]. Dadurch werden pro Elektron insgesamt mehr Gasatome ionisiert und die Sputterrate gesteigert [62,213]. Die Glimmentladung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit in Form eines violett leuchtenden Ringes über dem Sputtertarget beobachtet. Weitere Details zur Sputtertechnik und zu den physikalischen Prozessen beim Sputtern finden sich in [62].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein kreisförmiges Sputtertarget aus gesintertem Aluminiumoxid verwendet, das laut Hersteller (Mateck GmbH) zu 99.99% rein war. Der Durchmesser des Sputtertargets betrug 2 Zoll. Als Sputtergas wurden sowohl reines Argon als auch Argon-Sauerstoff-Gemische verwendet. Diese Gase wurden von der Firma Air Products GmbH bezogen. Das verwendete Argon besaß einen Reinheitsgrad von mindestens 99.998% (Qualität 4.8) und der Sauerstoff von mindestens 99.999% (Qualität 5.0). Über zwei Feindosierventile, die über Edelstahlkapillaren mit den Druckgasflaschen verbunden waren, wurden die Gase getrennt voneinander in die Präparationskammer gegeben. Die Edelstahlkapillaren wurden *vor* dem Sputtern zuerst evakuiert und anschließend mit dem jeweiligen Sputtergas gespült. Während des Sputterns wurde die Präparationskammer kontinuierlich gepumpt und dabei die Pumpleistung der Turbomolekularpumpe über ein Schieberventil gedrosselt. Der Probenhalter wurde währenddessen über die Kühleinheit mit Wasser oder flüssigem Stickstoff gekühlt. Um die Bildung von Rissen im Sputtertarget durch thermisch bedingte mechanische Spannungen zu vermeiden, wurde die Sputterleistung langsam, d.h. mit einer Rate von 20 W/min, gesteigert. Bei einer typischen Sputterleistung von 200 W wurde eine typische Self-Bias-Spannung von 500 V gemessen. Auf die speziellen Sputterparameter zu den Aluminiumoxid-Schichten in den Bauelementen wird in Kapitel 7.1 und Kapitel 8.1 eingegangen.

Bestimmung der Dicke der Aluminiumoxid-Sputterschichten

Um den Kalibrierfaktor für die Dicke der Aluminiumoxid-Schichten zu bestimmen, wurde eine Kalibrierprobe mit definierten Aluminiumoxid-Stufen hergestellt. Dazu wurde ein ITO-Glas-Substrat mit mehreren etwa 2 mm breiten Streifen Klebefilm abgedeckt. Danach wurde das Substrat bei einem Basisdruck von 2.5×10^{-6} mbar und Sputtergasdruck von 8.0×10^{-3} mbar mit Aluminiumoxid beschichtet. Dabei wurde als Sputtergas reines Argon verwendet. Nach dem Beschichten wurde der Klebefilm abgezogen und anschließend die Probe mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt, um das ITO-Substrat von eventuell anhaftenden Kleberresten zu befreien.

Anschließend wurde ein Höhenprofil der erhaltenen Aluminiumoxid-Stufen aufgenommen. Dazu wurde ein mechanisches Profilometer der Firma Sloan vom Typ Dektak benutzt, das zuvor mit dem mitgelieferten Kalibriersubstrat justiert wurde. In Abbildung 3.7 sieht man das Höhenprofil von zwei Aluminiumoxid-Stufen auf der Kalibrierprobe. Man sieht hier, dass die Stufenhöhe zwischen 150 nm und 180 nm variiert. Es wurden insgesamt zehn Stufen vermessen und eine mittlere Stufenhöhe von (160 ± 20) nm erhalten. Für die Kalibrierprobe wurde am Schwingquartzmonitor eine nominelle Schichtdicke von 455 nm angezeigt, wonach ein Kalibrierfaktor von 2.8 für die Dicke der Aluminiumoxid-Schichten erhalten wurde.

Homogenität der Dicke der Aluminiumoxid-Sputterschichten

Um zu untersuchen, inwieweit die ITO-Glas-Substrate homogen mit Aluminiumoxid beschichtet wurden, wurde ein Siliziumwafer mit Aluminiumoxid besputtert. In Abbildung 3.8 sieht man eine Fotografie des beschichteten Wafers. Man erkennt hier unterschiedliche Inter-

ferenzfarben, die man auf eine Variation der Dicke der Aluminiumoxid-Sputterschicht zurückführen kann. Der Probenbereich, an dem sich normalerweise das ITO-Glas-Substrat befindet, ist durch ein Quadrat abgegrenzt. In diesem Bereich beobachtet man eine einheitlich grüne Interferenzfarbe. Daraus folgert man, dass die ITO-Glas-Substrate mit dem verwendeten Aufbau homogen mit Aluminiumoxid besputtert wurden.

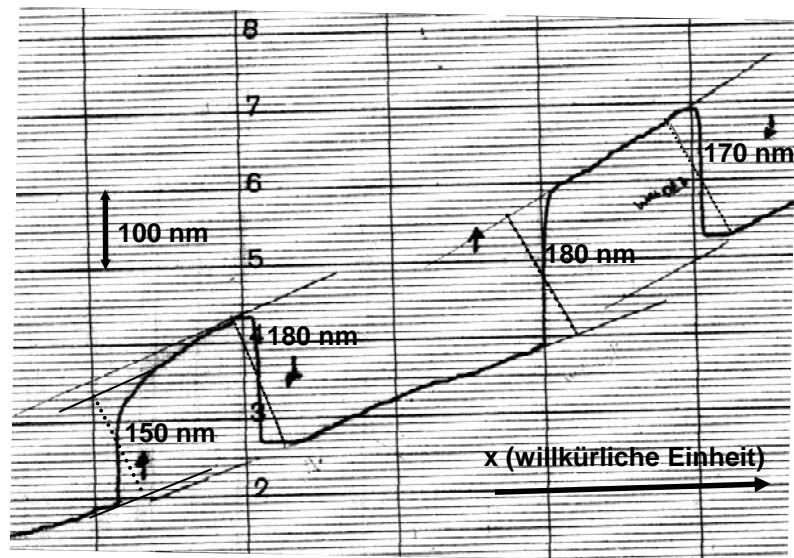


Abb. 3.7: Höhenprofil von zwei Aluminiumoxid-Stufen auf der Kalibrierprobe, das mit einem mechanischen Profilometer aufgenommen wurde.



Abb. 3.8: Fotografie eines Siliziumwafers, der mit Aluminiumoxid beschichtet wurde. Der Wafer war mit 30 nm SiO_2 vorbeschichtet. Man sieht unterschiedliche Interferenzfarben, die man auf eine Variation der Dicke der Aluminiumoxid-Sputterschicht zurückführen kann. Mit zunehmender Schichtdicke werden dabei drei Beugungsordnungen durchlaufen, die markiert sind. Der Probenbereich ist mit einem Quadrat abgegrenzt. Hier beobachtet man eine einheitliche Interferenzfarbe (grün). Daraus schließt man, dass die Dicke der Aluminiumoxid-Schichten über die Probenfläche homogen war. Weiterhin sieht man das Spiegelbild einer Hand des Experimentators. Der Wafer wurde mit zwei Drähten direkt unterhalb der Schattenmaske befestigt. Mit schwarzen Strichen sind die Bereiche markiert, die durch die Drähte verdeckt waren.

3.1.6 Vakuumsublimation von Pentacen

Um die organische Halbleiterschicht zu präparieren, wurde der Glastiegel der Sublimationsquelle zu circa einem Drittel mit Pentacen befüllt. Dazu wurde ausschließlich Pentacen verwendet, das zuvor durch Gradientensublimation gereinigt worden war. Weil das gereinigte Pentacen bereits pulverförmig war, wurde es *nicht* gemörsert. Die Glastiegel wurden zuvor in

einem elektrisch beheizten Ofen mehrere Stunden lang bei circa 800°C an Luft geglüht, um eventuell anhaftende organische Verunreinigungen zu entfernen.

Nach dem Befüllen der Sublimationsquelle wurde die Präparationskammer auf einen typischen Druck von 1×10^{-6} mbar evakuiert. Anschließend wurde die Sublimationsquelle auf eine typische Temperatur von 308°C aufgeheizt. Das Aufheizen der Sublimationsquelle erstreckte sich über einen Zeitraum von circa 20 min. Der Heizstrom betrug dabei 1.4 A. Während des Aufheizens war die Probe stets mit der geschlossenen Struktur 1 der Schattenmaske abgedeckt. Erst nachdem sich die gewünschte Depositionsrates eingestellt hatte, wurde der quadratische Ausschnitt der Schattenmaske vor die Probe gefahren. Nachdem die gewünschte Schichtdicke erreicht war, wurde die Austrittsöffnung der Sublimationsquelle mit der Blende verschlossen und der Heizstrom unterbrochen. Die speziellen Präparationsbedingungen für die Pentacen-Schichten sind in Kapitel 8.1 angegeben. Die Dicke der Pentacen-Schichten wurde mit Rasterkraftmikroskopie bestimmt (s. Anhang A).

3.1.7 Strukturierung der Goldelektroden

Um die Source- und Drain-Elektroden sowie deren elektrische Zuleitungen zu strukturieren, wurde die Struktur 3 der Schattenmaske vor die Probe gefahren. Anschließend wurde Gold auf die Probe aufgedampft. Dazu wurde der Metallverdampfer mit einem gewickelten Golddraht beladen. Der verwendete Golddraht wurde von der Firma Plano bezogen, besaß einen Durchmesser von 0.1 mm und war zu 99.99% rein. Um eventuell vorhandene Verunreinigungen aus dem Wolfram-Schiffchen zu entfernen, wurde es vor der ersten Bestückung einmalig unter Hochvakuum auf den Siedepunkt des Goldes aufgeheizt. Vor dem Aufdampfen der Goldelektroden wurde die Schattenmaske stets mit Aceton gereinigt und mit Argon abgeblasen.

Um die Struktur 3 möglichst scharf abzubilden, wurde die Probe direkt auf die Schattenmaske gelegt und dort mit zwei etwa 2 mm breiten Streifen Klebeband fixiert. Aufgrund einer vorausgegangenen thermischen Belastung war die Schattenmaske in der Regel leicht zur Probe hin gewölbt. Um trotzdem einen gleichmäßigen Kontakt mit der Schattenmaske über die gesamte Probenfläche zu erreichen, wurde die Probe von oben mit einem massiven Kupferblock (40 mm × 10 mm × 30 mm) beschwert. Die Struktur 3 wurde zusammen mit der Probe direkt über dem Metallverdampfer positioniert. Anschließend wurde die Präparationskammer auf einen typischen Druck von 4×10^{-6} mbar evakuiert. Um das Gold zu verdampfen, wurde das Wolfram-Schiffchen mit einer elektrischen Leistung von circa 180 W beheizt. Weitere Angaben zur Präparation der Goldelektroden finden sich in Kapitel 8.1. Nach dem Aufdampfen der Goldelektroden wurden die Enden der Zuleitungen mit Silberleitlack verstärkt.

Bestimmung der Dicke der Goldkontakte

Um den Kalibrierfaktor für die Dicke der Goldelektroden zu bestimmen, wurde eine Kalibrierprobe mit definierten Goldstufen hergestellt. Dazu wurde ein ITO-Glas-Substrat mit mehreren etwa 2 mm breiten Streifen Klebefilm abgedeckt. Danach wurde das Substrat mit Gold beschichtet. Nach dem Beschichten wurde der Klebefilm abgezogen und die erhaltenen Stufen mit dem mechanischen Profilometer vermessen. In Abbildung 3.9 sieht man das Höhenprofil von vier Goldstufen auf der Kalibrierprobe. Die mittlere Stufenhöhe beträgt hier 80 nm. Für die Kalibrierprobe wurde am Schwingquartzmonitor eine nominelle Schichtdicke von 600 nm angezeigt, woraus sich ein Kalibrierfaktor von 7.5 für die Dicke der Goldelektroden ergibt.

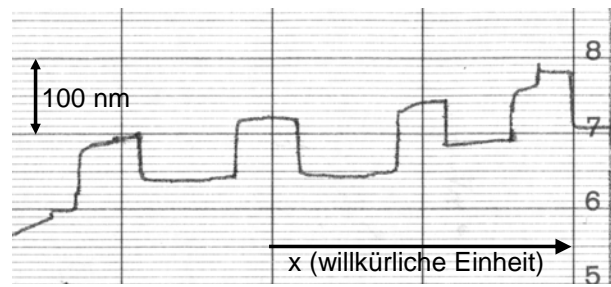


Abb. 3.9: Höhenprofil von Goldstufen auf der Kalibrierprobe, das mit einem mechanischen Profilometer aufgenommen wurde.

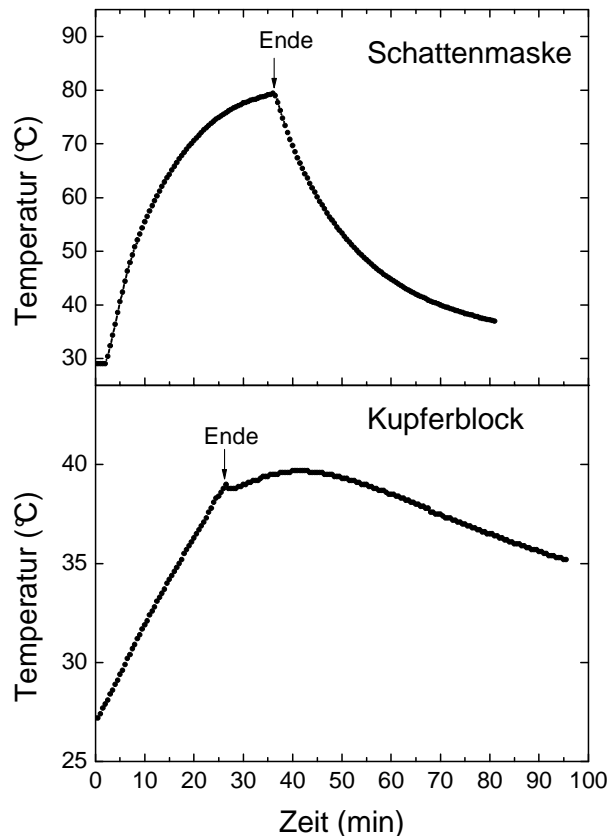


Abb. 3.10: Temperaturkurve der Schattenmaske (oben) und Temperaturkurve des Kupferblocks (unten) während des Aufdampfens der Goldelektroden.

Erwärmung der Proben während des Aufdampfens der Goldelektroden

Durch die Wärmestrahlung, die vom Metallverdampfer ausging, erwärmten sich die Proben während des Abscheidens der Goldelektroden. Die Probe war dabei im thermischen Kontakt mit der Schattenmaske und dem Kupferblock. Um den Temperaturverlauf der Probe während des Aufdampfens der Goldelektroden abzuschätzen, wurden zwei verschiedene Experimente durchgeführt. Mit dem ersten Experiment wurde der Temperaturverlauf der Schattenmaske *ohne* Kupferblock gemessen. Dazu wurde ein Ni-NiCr-Thermoelement direkt auf der Schattenmaske an der Probenstelle angebracht. Mit dem zweiten Experiment wurde die Temperatur des Kupferblocks, mit dem die Probe beschwert wurde, als Funktion der Zeit gemessen. Dazu wurde das Thermoelement mit einer Schraube auf der Oberseite des Kupferblocks befestigt. Die zugehörigen Temperaturkurven sieht man in Abbildung 3.10. Aufgrund dieser Temperaturkurven ist anzunehmen, dass die Proben während des Aufdampfens der Goldelektroden auf bis zu 80°C aufgeheizt wurden.

3.2 OFET-Messaufbau

3.2.1 Die Hochvakuum-Messkammer

Nach ihrer Herstellung wurden die Feldeffekttransistoren in die Hochvakuum-Messkammer transferiert. Bei der Messkammer handelte es sich um einen Helium-Verdampferkryostaten der Firma Oxford Instruments vom Typ Optistat CF-V. Vor Beginn der elektrischen Messungen wurde die Messkammer mit einer Öldiffusionspumpe der Firma Leybold vom Typ 22591 und einer davor geschalteten zweistufigen Drehschieberpumpe auf Hochvakuum, d.h. einen Basisdruck unter 4×10^{-5} mbar, evakuiert. Zwischen der Öldiffusionspumpe und dem Rezipienten befand sich eine luftgekühlte Dampfsperre.

In Abbildung 3.11 sieht man eine Fotografie des Probenhalters der Messkammer. Der Probenhalter war aus Elektrolytkupfer gearbeitet und wurde im Temperaturbereich von 4 K bis 300 K über den Wärmeaustauscher des Kryostaten mit flüssigem Helium gekühlt. Die Proben temperatur wurde über einen RhFe-Thermowiderstand am Wärmeaustauscher gemessen und mit einem PID-Regler des Typs ITC 503 der Firma Oxford Instruments über eine elektrische Gegenheizung kontrolliert. Die Probe kam demnach *nicht* mit dem Kühlmittel in Kontakt, wie es bei Kryostaten anderer Bauarten der Fall ist. Die Zuleitungen zu den Source- und Drain-Elektroden wurden an ihren Enden, die mit Silberleitlack verstärkt waren, mit zehn Federstiften kontaktiert. Die Federstifte wurden in einem Teflon-Rahmen gehalten und waren über isolierte Kupferdrähte mit der 10-poligen Hochvakuum-Durchführung des Kryostaten elektrisch verbunden. Die Federstifte des Typs 1007 C wurden von der Firma Bürklin bezogen. Über einen Drehschalter konnte man jeden der zehn Kontakte einzeln ansteuern. Um den thermischen Kontakt zwischen der Probe und dem Probenhalter zu verbessern, wurde Silicon-Wärmeleitpaste verwendet.

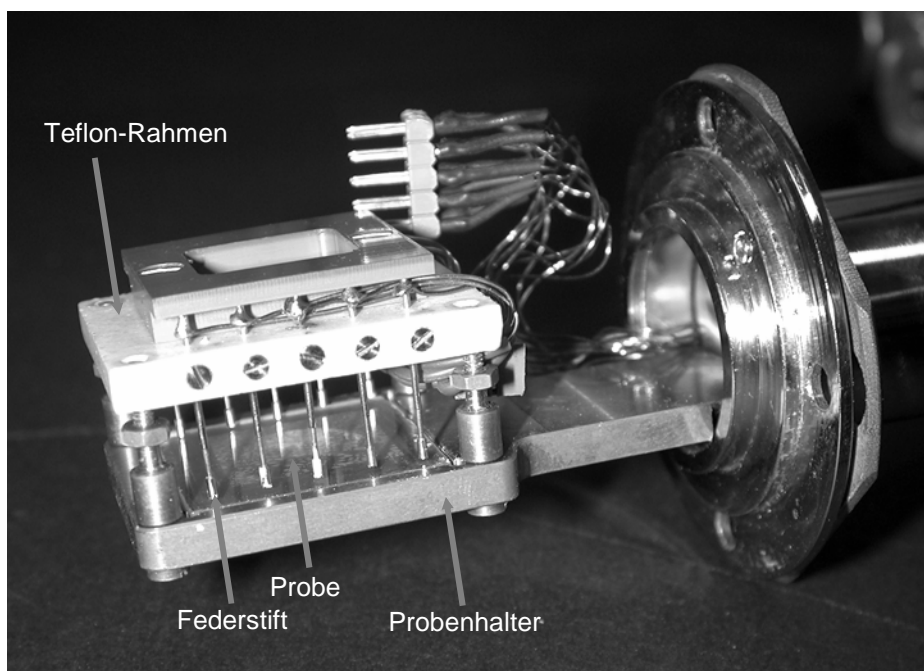


Abb. 3.11: Fotografie des Probenhalters im Kryostaten (*ohne* Kühlschild). Die Enden der Zuleitungen zu den Source- und Drain-Elektroden wurden über zehn Federstifte kontaktiert, die in einem Teflon-Rahmen gehalten wurden.

3.2.2 Versuchsaufbau zu den elektrischen Messungen

In Abbildung 3.12.a ist der Versuchsaufbau skizziert, mit dem die elektrischen Kennlinien der Feldeffekttransistoren gemessen wurden. In der Hochvakuum-Messkammer war die Probe elektrisch abgeschirmt. Zur Verfügung standen zwei Picoamperemeter der Firma Keithley des Typs 6487, in denen zusätzlich je eine Gleichspannungsquelle integriert war. Mit dem ersten Gerät wurde zugleich der Drain-Strom gemessen und die Drain-Spannung ausgegeben. Das zweite Gerät wurde dazu benutzt, den Leckstrom über den Gate-Isolator zu messen und die Gate-Spannung zu erzeugen. Beide Picoamperemeter und Spannungsquellen wurden über ihre GPIB-Schnittstellen mit einem Messrechner angesteuert, wozu von Herrn M. Böhmer in der Elektronikwerkstatt des Instituts ein Messprogramm unter LabVIEW 7.1 von National Instruments entwickelt wurde (vgl. Anhang E). Alle elektrischen Zuleitungen wurden über BNC-Kabel realisiert. Die Picoamperemeter verfügten über einen automatischen Umschalter, der den Messbereich von $I = 2 \text{ nA}$ nach jeder Dekade bis auf $I = 2 \text{ mA}$ wechselte. Vom Hersteller wird für die Picoamperemeter eine Messgenauigkeit von besser als 0.3% angegeben. Die Gleichspannungen werden laut Hersteller im gewählten Ausgabebereich von -50V bis 50 V auf 0.1% genau ausgegeben.

Alternativ zu dem zuvor beschriebenen neuen Messaufbau wurde ein älterer Versuchsaufbau verwendet, der nachfolgend erläutert wird: Um den Drain-Strom zu messen, wurde ein Picoamperemeter der Firma Keithley des Typs 485 benutzt. Dieses Picoamperemeter schaltete den Messbereich von $I = 2 \text{ nA}$ bis auf $I = 2 \text{ mA}$ nach jeder Dekade automatisch um. Die Messgenauigkeit des Picoamperemeters war laut Herstellerangabe besser als 0.4%. Die Drain-Spannung wurde über eine Spannungskarte der Firma Kolter Electronics vom Typ DAC-4 U/I erzeugt, deren Ausgangsspannung mit einem Verstärker vom Typ Analog Devices 284 J auf 0 V bis 160 V verstärkt werden konnte. Das Picoamperemeter und die Spannungskarte wurden zuvor in der Arbeitsgruppe von Prof. Umbach (Universität Würzburg) verwendet, um Strom-Spannungs-Kennlinien organischer Leuchtdioden aufzunehmen [51]. Die Gate-Spannung wurde über einen erdfreien Batteriekasten ausgegeben, in dem insgesamt sechs 9V-Blockbatterien in Reihe geschaltet waren. Über ein Potentiometer konnte eine Gate-Spannung zwischen 0 V und 54 V eingestellt und über einen Schalter das Vorzeichen der Gate-Spannung gewechselt werden. Aufgrund der notwendigen Strombegrenzung des Batteriekastens auf unter $10 \mu\text{A}$ war der ältere Versuchsaufbau *nicht* dazu geeignet, Transferkennlinien von den Feldeffekttransistoren aufzunehmen. In Abbildung 3.12.b sieht man den elektrischen Schaltplan, der zu den Versuchsaufbauten gehört. Konventionsgemäß liegt die Source-Elektrode dabei auf Masse [11].

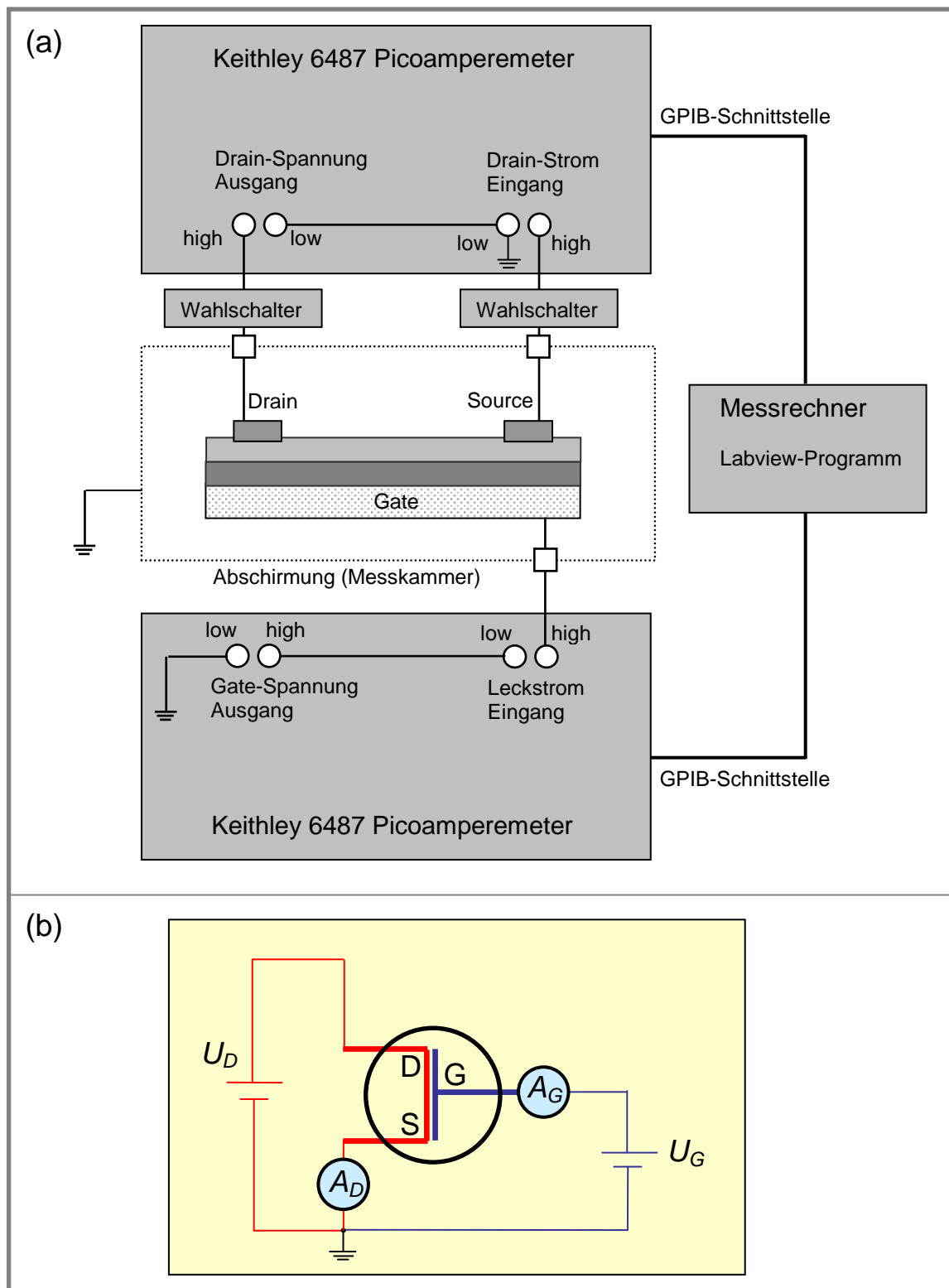


Abb. 3.12: (a) Skizze des Aufbaus, mit dem die elektrischen Kennlinien der Feldeffekttransistoren gemessen wurden und (b) der dazu gehörende elektrische Schaltplan. Mit D ist die Drain-Elektrode, mit S die Source-Elektrode, mit G die Gate-Elektrode bezeichnet.

4 Experimentelles zu den Aluminiumoxid-Kondensatoren

Bevor die Pentacen-Feldeffekttransistoren gebaut wurden, wurden die Aluminiumoxid-Sputterschichten in Hinblick auf ihre spätere Verwendung als Gate-Isolator optimiert. Angestrebt wurden eine große elektrische Durchschlagfeldstärke sowie ein kleiner Leckstrom durch den Gate-Isolator. Dazu wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Kondensatoren mit Aluminiumoxid als Dielektrikum gebaut.

4.1 Präparation der Aluminiumoxid-Kondensatoren

In Abbildung 4.1 ist der vertikale Aufbau der Aluminiumoxid-Kondensatoren skizziert. Die Kondensatoren waren aus je einer ITO- und Goldelektrode aufgebaut, die durch die Aluminiumoxid-Schicht voneinander isoliert waren. Die Kondensatoren wurden in drei aufeinander folgenden Schritten präpariert:

1. Strukturierung der ITO-Elektrode

Die ITO-Elektrode war ein 12 mm breiter ITO-Streifen auf Glas, der nach der im Abschnitt 3.1.4 angegebenen Prozedur durch nasschemisches Ätzen strukturiert wurde. Anschließend wurden zwei 50 nm dicke Goldelektroden aufgedampft, um die ITO-Elektrode zu kontaktieren (vgl. Abb. 4.2.b).

2. Sputtern von Aluminiumoxid

Die Aluminiumoxid-Schichten, die als Dielektrikum in den Kondensatoren verwendet wurden, wurden mittels Hochfrequenz-Magnetron-Sputtern (s. Kap. 3.1.5) hergestellt. Auf die speziellen Präparationsbedingungen der Aluminiumoxid-Sputterschichten in den Kondensatoren wird ergänzend in Kapitel 7.1 eingegangen.

3. Strukturierung der Goldelektroden

Um die Goldelektroden herzustellen, wurde analog zu Kapitel 3.1.7 vorgegangen. Allerdings wurde hier *nicht* die Struktur 3, sondern die Struktur 4 der Schattenmaske (s. Abb. 3.5.a) dazu benutzt, die Goldelektroden auf der Probe abzubilden. In Abbildung 4.2.a sieht man eine Mikrofotografie von drei fertigen Goldelektroden auf Aluminiumoxid. Der kleinste mit Lichtmikroskopie bestimmte Abstand zwischen den Goldelektroden betrug 90 μm . Eine Aufsichtsskizze der Kondensatoren ist in Abbildung 4.2.b dargestellt. Insgesamt wurden je sechs Kondensatoren auf einer Probe hergestellt, deren Goldelektroden in der Aufsichtsskizze nummeriert sind. Die Kondensatorfläche betrug $A = 6.7 \text{ mm}^2$ im Fall der Elektroden 1, 5, 6, 10 und $A = 5.5 \text{ mm}^2$ im Fall der Elektroden 2, 4, 7, 9. Die Elektrode 3 und Elektrode 8 kontaktierten die ITO-Elektrode. Die Dicke der Goldelektroden lag je nach Probe zwischen 30 nm und 60 nm.

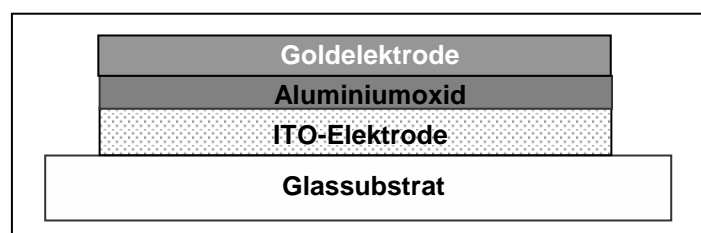


Abb. 4.1: Vertikaler Aufbau der Aluminiumoxid-Kondensatoren.

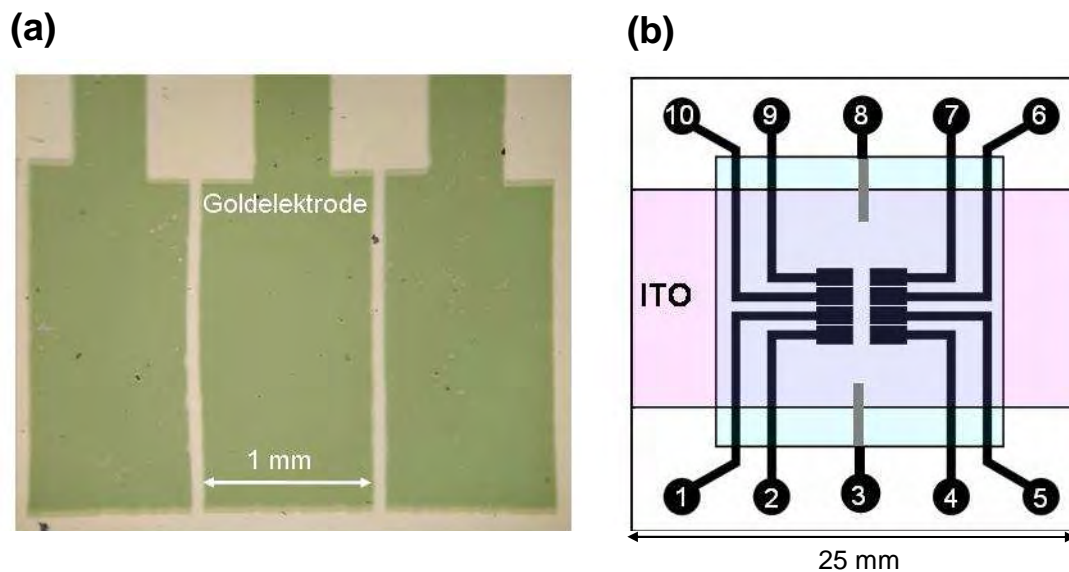


Abb. 4.2: (a) Mikrofotografie von drei Goldelektroden auf Aluminiumoxid (Durchlichtkontrast); (b) Aufsichtsskizze der Aluminiumoxid-Kondensatoren. Auf einer Probe wurden insgesamt acht Kondensatoren hergestellt. Die Goldelektroden sind über die Aluminiumoxid-Schicht (s. quadratische Fläche) von der ITO-Elektrode isoliert. Die Gegenelektrode war ein 12 mm breiter ITO-Streifen auf Glas (s. rechteckige Fläche), der entweder mit Elektrode 3 oder Elektrode 8 kontaktiert wurde. Die Kondensatorfläche, d.h. die mit Gold bedeckte ITO-Fläche, betrug $A = 6.7 \text{ mm}^2$ bei den Elektroden 1, 5, 6, 10 bzw. $A = 5.5 \text{ mm}^2$ bei den Elektroden 2, 4, 7, 9.

4.2 Versuchsaufbau zu den elektrischen Messungen

Die elektrischen Messungen an den Aluminiumoxid-Kondensatoren wurden in der Hochvakuum-Messkammer (vgl. Kap. 3.2.1) bei einem Druck unter 4×10^{-5} mbar durchgeführt. Gemessen wurde der Strom zwischen den Kondensatorelektroden als Funktion der Spannung im Temperaturbereich von 4 K bis 300 K. Ferner wurde die Kapazität der Kondensatoren mit einem Impedanzanalysator bestimmt. Der Aufbau zu den Strom-Spannungs-Messungen ist in Abbildung 4.3 skizziert. Innerhalb der Messkammer waren die Proben elektrisch abgeschirmt. Der Strom wurde über ein Picoamperemeter der Firma Keithley vom Typ 485 gemessen. Die Spannung wurde mit einer Spannungskarte der Firma Kolter Electronics vom Typ DAC-4 U/I ausgegeben und mit einem Verstärker vom Typ Analog Devices 284 J auf 0 V bis 160 V verstärkt. Alle elektrischen Verbindungen wurden mit BNC-Kabeln realisiert.

Der komplexe Widerstand Z^* (die Impedanz) der Kondensatoren wurde mit einem Impedanzanalysator vom Typ SI 1260 A der Firma Schlumberger abhängig von der Messfrequenz untersucht. Dazu wurde einer konstanten Gleichspannung von stets $U_{DC} = 0 \text{ V}$ eine sinusförmige Wechselspannung mit einer Amplitude von 0.05 V überlagert. Die Impedanz der Kondensatoren wurde im Frequenzbereich von 0.1 Hz bis 1 MHz gemessen. Der Versuchsaufbau zu den Impedanzmessungen ist in [51] skizziert. Anhand von Testmessungen an Schaltkreisen aus kommerziellen Kondensatoren und Widerständen wurde festgestellt, dass die Kapazität der elektrischen Zuleitungen kleiner als 20 pF war. Damit war die Kapazität der Zuleitungen gegenüber der Kapazität der Aluminiumoxid-Kondensatoren von circa 2 nF zu vernachlässigen.

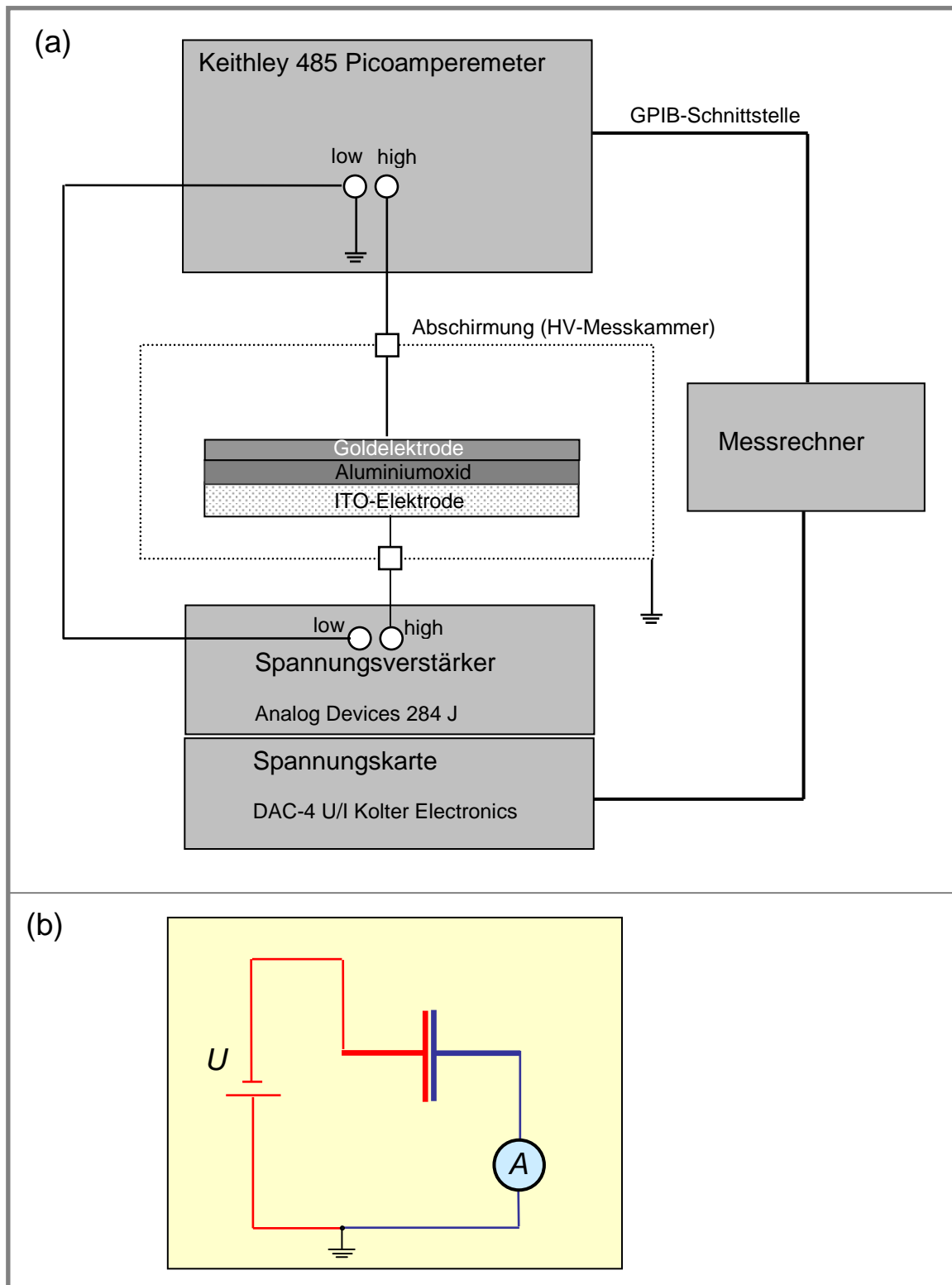


Abb. 4.3: (a) Skizze des Aufbaus, mit dem die Strom-Spannung-Kennlinien der Aluminiumoxid-Kondensatoren gemessen wurden und (b) der dazu gehörende elektrische Schaltplan.

5 Literaturüberblick zu Pentacen

Für die organische Halbleiterschicht in den Feldeffekttransistoren wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit Pentacen verwendet. Aus der Literatur sind zahlreiche Arbeiten zu Pentacen bekannt. Die meisten dieser Arbeiten beschäftigen sich mit dem Ladungstransport in polykristallinen Pentacen-Aufdampfschichten und wurden in den letzten fünf Jahren publiziert. Nachfolgend wird eine Auswahl an Literaturergebnissen zu Pentacen vorgestellt, die für die Thematik dieser Arbeit von Bedeutung sind.

5.1 Chemische und physikalische Eigenschaften von Pentacen

Pentacen ist ein aromatischer Kohlenwasserstoff mit der Summenformel $C_{22}H_{14}$, der zu den Oligoacenen gehört. In Abbildung 5.1 sieht man die Strukturformel des Pentacen-Moleküls. Das Pentacen-Molekül verfügt über ein delokalisiertes π -Elektronensystem, das sich über die fünf Ringe erstreckt. Mittels Röntgenbeugung an Pentacen-Einkristallen wurde festgestellt [63,64], dass das Pentacen-Molekül praktisch planar und entlang seiner Hauptachse circa 1.6 nm lang ist. Pentacen bildet typischerweise plättchenförmige Kristalle, die violett bis blau erscheinen [64,65]. Die Aromatizität der Oligoacene nimmt mit der Anzahl der anellierten Benzenringe ab [66]. Das Pentacen-Molekül ist demnach deutlich weniger aromatisch als zum Beispiel das Tetracen-Molekül. Eine Konsequenz daraus ist, dass Pentacen gegenüber einer Oxidation mit Sauerstoff deutlich empfindlicher ist als Tetracen oder Anthracen. Dabei ist der Pentacen-Mittelring besonders reaktiv [66]. Daher ist kommerziell erhältliches Pentacen typischerweise mit seinem Oxidationsprodukt 6,13-Pentacenchinon verunreinigt [46,67]. Pentacen löst sich nur schwer in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln [68]. Deshalb werden Pentacen-Schichten für Feldeffekttransistoren meistens mittels Vakuumsublimation abgetrennt. Um Pentacen dennoch aus der Lösung abscheiden zu können, wurden kürzlich gut lösliche Precursorverbindungen synthetisiert, die man auch in der festen Phase photochemisch [68-70] oder thermisch [71] in Pentacen überführen kann.

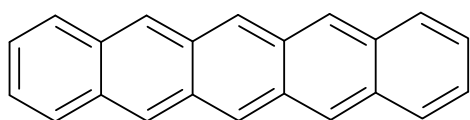


Abb. 5.1: Strukturformel des Pentacen-Moleküls.

5.2 Kristallstrukturen des Pentacens

Pentacen zeigt einen ausgeprägten Polymorphismus [63,64,72,73]. Die bekannten strukturellen Pentacen-Phasen lassen sich einteilen in:

1. *Volumenphasen*, die in Einkristallen und dünnen Schichten nachgewiesen wurden und
2. *Dünnschichtenphasen*, die ausschließlich in dünnen Schichten vorkommen.

5.2.1 Volumenphasen des Pentacens

Bisher sind aus der Literatur fünf Arbeiten zur Struktur von Pentacen-Einkristallen bekannt [63-65,72,74,75]. Hierbei handelt es sich ausschließlich um Röntgenbeugungsuntersuchungen. In Tabelle 5.1 sind die Zellparameter aus diesen Untersuchungen zusammengefasst. Die Kristallstrukturen sind ohne Ausnahme triklin und gehören alle zur Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Einheitszelle. Nach Farina et al. [72] lassen sich diesen Kristallstrukturen zwei

verschiedene strukturelle Pentacen-Phasen zuordnen, die sich um circa 1% in der Dichte voneinander unterscheiden. Die Phase mit der kleineren Dichte bezeichneten die Autoren als *C-Phase*, weil sie zuerst von Campbell et al. [65] im Jahr 1961 beschrieben wurde. Die Phase mit der größeren Dichte wurde als *H-Phase* bezeichnet, weil sie zuerst von Holmes et al. [63] im Jahr 1999 publiziert wurde. Die C-Phase und H-Phase lassen sich zudem anhand ihrer Gitterschwingungen unterscheiden [72,73]. Mittels ortsaufgelöster Raman-Spektroskopie zeigten Brillante et al. [76], dass die C-Phase und H-Phase innerhalb eines Pentacen-Kristalls nebeneinander existieren können. Die C-Phase bildet sich bevorzugt, wenn man Pentacen relativ schnell sublimiert. Bei Drücken über 0.2 GPa geht die C-Phase irreversibel in die H-Phase über [72]. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die H-Phase die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabilere Form von Pentacen darstellt [72]. Durch Abkühlen auf 4.2 K lässt sich die C-Phase dahingegen *nicht* in die H-Phase überführen [72].

Literatur	H-Phase [72]	H-Phase [74]	H-Phase [63]	H-Phase [64]	C-Phase [72]	C-Phase [75]	C-Phase [65]
a (Å)	6.268	6.265	6.2753 (8)	6.266 (1)	7.893	7.90	7.93 (2)
b (Å)	7.779	7.786	7.7138 (10)	7.775 (1)	6.079	6.06	6.14 (2)
c (Å)	14.53	14.511	14.4424 (19)	14.530 (1)	15.91	16.01	16.03 (5)
α (°)	76.49	76.65	76.752 (2)	76.475 (4)	101.58	101.9	101.9 (5)
β (°)	87.75	87.50	88.011 (2)	87.682 (4)	112.71	112.6	112.6 (5)
γ (°)	84.67	84.61	84.524 (2)	84.684 (4)	85.60	85.8	85.8 (5)
V (Å ³)	685.8	685.5	677.32 (26)	685.15 (15)	689.9	692.4	705.0
$d_{(001)}$ (Å)	14.12	14.12	14.06	14.12	14.42	14.50	14.52

Tabelle 5.1: Zellparameter aus Röntgenbeugungsexperimenten an Pentacen-Einkristallen. Nach [72] sind den Kristallstrukturen zwei verschiedene strukturelle Pentacen-Phasen zugeordnet, die sich in der Dichte geringfügig voneinander unterscheiden. Mit V ist das Volumen der Elementarzelle bezeichnet. Bei [75] handelt es sich um eine Revision der kristallographischen Daten in [65].

Der C- und H-Phase liegt ein gemeinsames Bauprinzip zugrunde, das nachfolgend anhand der C-Phase erläutert wird. In Abbildung 5.2 ist die Kristallstruktur der C-Phase entlang der (010)-Richtung und (001)-Richtung dargestellt. Man erkennt, dass die Pentacen-Moleküle mit der langen Molekülachse entlang der c -Achse in aufeinander folgenden Schichten gestapelt sind. Innerhalb der Schichten, d.h. in der ab -Ebene, sind die Pentacen-Moleküle fischgrätartig angeordnet. Die Schichten werden untereinander über relativ schwache van-der-Waals-Bindungen zusammengehalten. Demgegenüber sind die Pentacen-Moleküle in den Schichten über relativ starke anziehende Wechselwirkungen zwischen den π -Elektronensystemen aneinander gebunden. Hinsichtlich der intermolekularen Wechselwirkungen ist diese Kristallstruktur daher stark anisotrop. Dies drückt sich in den Oberflächenenergien der Kristallflächen aus. Die Oberflächenenergie der (001)-Fläche ist um circa den Faktor 2 kleiner als für andere niedrig indizierte Netzebenen [77]. Demgemäß ist die (001)-Fläche in der Gleichgewichtsform des Kristalls besonders stark ausgebildet [39,77,78]. Pentacen bildet daher bevorzugt plättchenförmige Kristalle [39,77,78]. Der (001)-Netzebenenabstand ist demnach eine wichtige Kenngröße für die Kristallstrukturen des Pentacens. Die (001)-Netzebenenabstände der C-Phase und H-Phase sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Der (001)-Netzebenenabstand der H-Phase ist um circa 2% kleiner als derjenige der C-Phase.

Das zuvor beschriebene Bauprinzip der Pentacen-Volumenstrukturen ist für die Oligoacene typisch [79]. Auch Tetracen und Anthracen bilden Schichtstrukturen mit einer fischgrätartigen Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichten [63,75,79,80]. In Analogie zu Pentacen wächst z.B. auch Tetracen in Form plättchenförmiger Kristalle mit stark ausgebildeter (001)-Fläche [81,82]. Tetracen zeigt vergleichbar zu Pentacen einen ausgeprägten Polymorphismus [83-86]. Interessanterweise ist für Tetracen im Gegensatz zu Pentacen ein struktureller Pha-

senübergang bei tiefen Temperaturen bekannt [84,86], mit dem eine Volumenkontraktion von circa 5% einhergeht.

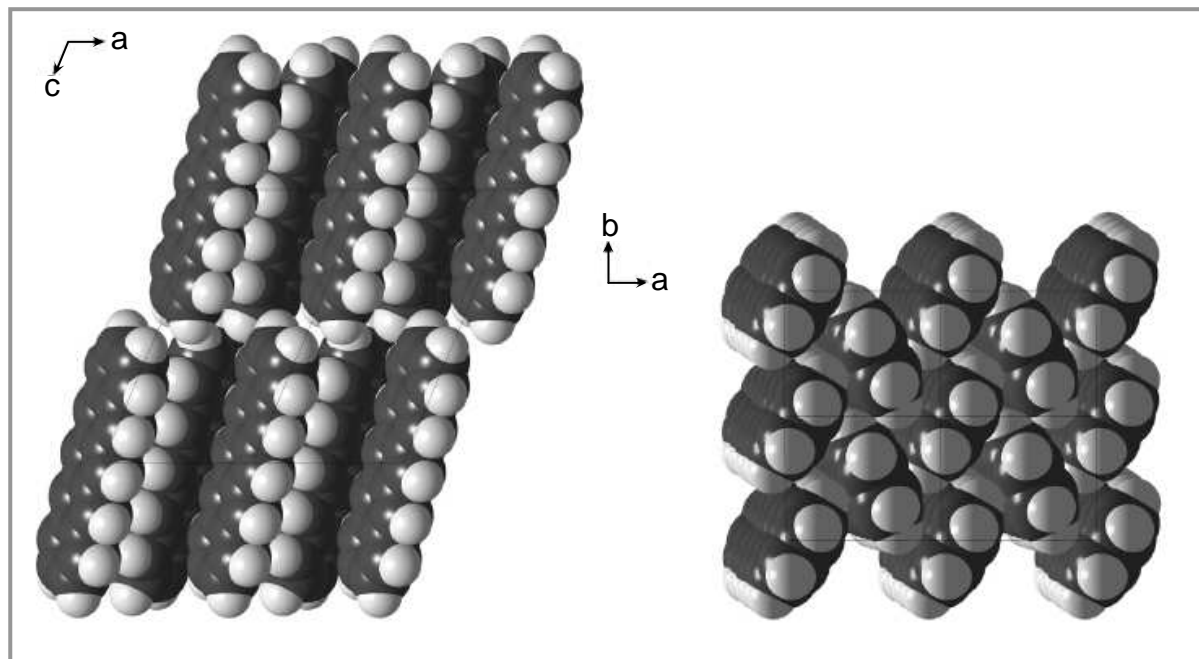


Abb. 5.2: Kristallstruktur der C-Phase von Pentacen in (010)-Richtung [links] und (001)-Richtung [rechts] aus [31].

5.2.2 Dünnschichten des Pentacens

In dünnen vakuumsublimierten Schichten auf Isolatorsubstraten bildet Pentacene typischerweise die so genannte *Dünnschichtphase* [87] aus. Mit Röntgenbeugung in Bragg-Brentano-Geometrie lässt sich dabei aufgrund der bevorzugten Orientierung der Pentacene-Schichten (s. unten) meistens nur der (001)-Netzebenenabstand der Dünnschichtphase bestimmen. Dieser variiert je nach Literaturstelle zwischen 1.51 nm und 1.55 nm [21,48,87-100]. Die Zellparameter der Dünnschichtphase wurden daher ausschließlich mit Elektronenbeugung [98-100] oder Röntgenbeugung unter streifendem Einfall bestimmt [91,97] und sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Man erkennt hier, dass die Literaturwerte mit $\gamma = 89.5^\circ$ bis $\gamma = 90^\circ$ im Winkel γ relativ gut miteinander übereinstimmen, wohingegen die übrigen Zellparameter abhängig von der Literaturstelle um maximal den Faktor 1.1 voneinander abweichen. Diese Abweichung kann einerseits in der Fehlerbreite der Messungen begründet sein. Andererseits muss man in Betracht ziehen, dass zwei unterschiedliche Dünnschichtphasen von Pentacene existieren. Weil sich hier *keine* Entscheidung treffen lässt, werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit alle Strukturen, deren (001)-Netzebenenabstand zwischen 1.51 nm und 1.55 nm liegt, einheitlich als *Dünnschichtphase* bezeichnet. Nachfolgend wird exemplarisch auf die Struktur der orthorhombischen Dünnschichtphase von Drummy et al. [99] eingegangen. Analog zu den Volumenphasen sind die Pentacene-Moleküle bei dieser Dünnschichtphase entlang der *c*-Achse in aufeinander folgenden Schichten gestapelt und fischgrätenartig in der *ab*-Ebene angeordnet. Im Unterschied zu den Volumenphasen sind die Pentacene-Moleküle hier jedoch zusätzlich entlang der *c*-Achse wie in einer Fischgräte angeordnet. Welche Konsequenzen dieser strukturelle Unterschied auf den Ladungstransport in organischen Feldeffekttransistoren hat, ist bisher allerdings *nicht* bekannt.

Weil die Dünnschichtphase bisher ausschließlich in dünnen Pentacene-Schichten nachgewiesen wurde, ist von einem substratinduzierten Wachstum der Dünnschichtphase auszugehen. Die

Dünnschichtphase ist nur bis zu einer bestimmten *kritischen Schichtdicke* hin stabil [87,89,99]. Aus Untersuchungen mit Röntgenbeugung in Kombination mit Rasterkraftmikroskopie [87] oder Raman-Spektroskopie [89] an unterschiedlich dicken Pentacen-Schichten geht hervor, dass bei der kritischen Schichtdicke das Wachstum von der Dünnschicht- in die Volumenphase übergeht. Der relative Anteil der Volumenphase nimmt demnach mit steigender Schichtdicke typischerweise zu. Dies wurde in mehreren Untersuchungen bestätigt [20,87,89,94]. Die kritische Schichtdicke und damit das Phasenverhältnis hängen zudem relativ stark von der Wachstumstemperatur [21,87,92-94] und vom gewählten Substrat [21] ab. Bouchoms et al. [87] erhielten für das Wachstum von Pentacen auf SiO₂ bei 87°C eine kritische Schichtdicke von circa 30 nm. Die bevorzugte Ausbildung der Dünnschichtphase bei kleinen Schichtdicken begründen Drummy et al. [99] mit einem einfachen Modell, nach dem die Dünnschichtphase bis zur kritischen Schichtdicke hin thermodynamisch stabil ist, weil die Oberflächenenergie ihrer (001)-Fläche gegenüber der Volumenphase um circa den Faktor 2 kleiner ist. Andererseits lässt sich die Dünnschichtphase in Pentacen-Schichten auf nativen SiO₂ durch Einwirkung von organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Ethanol oder Isopropanol irreversibel in die C-Phase überführen, *ohne* dass sich dabei die Oberflächenmorphologie der Pentacen-Schichten grundlegend verändert [101]. Dies weist entgegen den Ergebnissen von Drummy et al. [99] darauf hin, dass die Dünnschichtphase gegenüber einer Umwandlung in die C-Phase metastabil ist.

Literatur	[91]	[97]	[98]	[99,102]	[100]
Substrat	amorphes SiO ₂	amorphes SiO ₂	Quarz, Polyester	amorpher Kohlenstoff	NaCl (100)
Methode	GIXD	GIXD	TEM	TEM	TEM
Kristallsystem	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	orthorhombisch	triklin
<i>a</i> (Å)	7.58	5.916	7.41	5.9 ± 0.2	6.1 (1)
<i>b</i> (Å)	5.91	7.588	5.76	7.4 ± 0.2	7.6 (1)
<i>c</i> (Å)	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	15.3	30.0 ± 0.8	15.3 (3)
α (°)	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	90	81.0 (16)
β (°)	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	90	85.0 (17)
γ (°)	90 ± 0.2	89.95	90	90	89.5 (9)
<i>V</i> (Å ³)	691.2	<i>n.b.</i>	653.0	1309.8	697.9
Moleküle pro EZ	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	4	<i>n.b.</i>
<i>d</i> ₍₀₀₁₎ (Å)	15.43	<i>n.b.</i>	15.3	15.4 [(002)-Netzebenenabstand aus XRD]	15.1 (3)

Tabelle 5.2: Zellparameter der Dünnschichtphase aus Elektronenbeugung (TEM) oder Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (GIXD) an vakuumsublimierten Pentacen-Schichten auf verschiedenen Substraten. Möglicherweise bildet Pentacen zwei unterschiedliche Dünnschichtphasen.

Für den (001)-Netzebenenabstand der Volumenphase in Pentacen-Schichten auf Oxidsubstraten findet man in der Literatur [21,87,92-96] typische Werte zwischen 14.4 Å und 14.5 Å, die gut mit den (001)-Netzebenenabständen der C-Phase in Einkristallen übereinstimmen (s. Tabelle 5.1). Der Volumenphase in dünnen Pentacen-Schichten darf man demnach die C-Phase zuordnen. Demgegenüber wurde die gegenüber der C-Phase komprimierte H-Phase bisher nur selten in dünnen Pentacen-Schichten nachgewiesen [103]. Auf Oxidsubstraten sind die (001)-Netzebenen der Dünnschicht- und Volumenphase oft parallel zur Substratoberfläche orientiert. Die Pentacen-Moleküle stehen demnach sowohl in der Dünnschichtphase als auch in der Volumenphase mit der langen Molekülachse typischerweise annähernd senkrecht zur Isolatoroberfläche, was aus mehreren Röntgenbeugungsuntersuchungen [21,31,37,48,87,88,91,96] hervorgeht. Als Ursache für das orientierte Wachstum dieser Phasen kommt die relativ kleine Oberflächenenergie der (001)-Kristallfläche in Betracht.

5.3 Wachstum von Pentacen auf Oberflächen

Das Schichtwachstum von Pentacen wurde sowohl auf Isolator- als auch Metalloberflächen untersucht [37]. Auf Isolatoroberflächen, wie z.B. SiO_2 oder Al_2O_3 , werden Pentacen-Moleküle relativ schwach gebunden. Darauf weisen Untersuchungen mit Röntgen- (XPS) und Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) hin [37,104]. Mit Röntgenabsorptionsspektroskopie an Pentacen-Schichten auf thermisch oxidierten Si-Substraten wiesen Schwieger et al. [105] eine relativ zur Substratoberfläche fast senkrechte Orientierung der Pentacen-Moleküle nach. Demgegenüber werden Pentacen-Moleküle stärker an Halbleiter- oder Metalloberflächen gebunden und liegen dabei typischerweise flach. Darauf weisen Untersuchungen zum Wachstum von Pentacen auf den folgenden Oberflächen hin: Au(111) [106,107], Ag(111) [108], Ag(110) [109], Cu(110) [37,110,111], GeS(0001) [105] und Si(001) [112,113]. Speziell auf der Cu(110)-Oberfläche beobachtet man ein komplexes Wachstum, bei dem sich die Pentacen-Moleküle in der ersten Lage flach auf die Oberfläche legen und in den darauf folgenden Lagen aufrichten [37]. Die Si(001)-Oberfläche ist so reaktiv, dass die Pentacen-Moleküle kovalente C-Si-Bindungen mit dem Substrat eingehen [112].

5.4 Morphologie dünner Pentacen-Schichten auf Isolatoren

Aus der Literatur sind zahlreiche Untersuchungen zur Morphologie polykristalliner Pentacen-Aufdampfschichten auf Isolatoren bekannt [17,21,38,39,48,60,87-96,100,104,114-119]. In den meisten Arbeiten wurde die Morphologie mit Rasterkraftmikroskopie und daneben mit Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Aus den aufgeführten Arbeiten lernt man, dass *keine* für Pentacen-Schichten typische Morphologie existiert. Vielmehr wird die Morphologie der Pentacen-Schichten offenbar sehr empfindlich durch die Präparationsparameter beeinflusst. Dazu gehören die Substrattemperatur, Depositionsrate, Schichtdicke und die Eigenschaften des Substrats. Systematische Zusammenhänge zwischen den einzelnen Literaturstellen lassen sich dabei *nicht* erkennen. Nachfolgend wird daher nur eine für die vorliegende Arbeit relevante Auswahl von Literaturergebnissen vorgestellt:

Bouchoms et al. [87] stellten mit Rasterkraftmikroskopie in Kombination mit Röntgenbeugung an Pentacen-Schichten auf amorphen SiO_2 -Substraten fest, dass sich die Dünnschicht- und Volumenphase in ihrer Morphologie unterscheiden. Der Dünnschichtphase ließen sich dabei facettierte terrassenförmige Lagen zuordnen, wohingegen die Volumenphase lamellenartige Körner bildete [87]. Yanagisawa et al. [95] untersuchten 30 nm bis 50 nm dicke Pentacen-Schichten auf SiO_2 . Je nach Wachstumstemperatur und Depositionsrate bildeten sich lamellenartige, pyramidale oder dendritische Formen. Lee et al. [21] beobachteten für Pentacen-Schichten auf Aluminiumoxid eine Morphologie mit kompakten Körnern. In mehreren Arbeiten zu Pentacen-Schichten auf Isolatoren [48,92,115] wurde entdeckt, dass sich bis zu einer Schichtdicke von 5 nm bis 15 nm kompakte Körner und im Anschluss daran dendritische Formen bildeten. Eine plausible Erklärung für diesen Wechsel im Wachstumsmodus liefern Nickel et al. [88]: Zu Beginn ist ein Lage-für-Lage-Wachstum möglich. Mit steigender Schichtdicke neigt jedoch das Lage-für-Lage-Wachstum dazu, in ein schnelleres defektinduziertes Wachstum überzugehen. In diesem Zusammenhang identifizierten Nickel et al. [88] Schrauben- und Stufenversetzungen als typische strukturelle Defekte in Pentacen-Aufdampfschichten auf SiO_2 .

5.5 Elektrische Eigenschaften kristallinen Pentacens

Die elektrischen Eigenschaften von Pentacen in kristalliner Form wurden vielfach untersucht. Trotzdem versteht man noch *nicht* vollständig, auf welche Weise Ladungsträger durch Penta-

cen-Einkristalle und polykristalline Pentacen-Schichten transportiert werden. Für Pentacen zeigen Bandstrukturechnungen, dass die Bandbreiten stark von der Richtung im Kristall abhängen [120]. Die größten Bandbreiten erhält man in den Stapelrichtungen $a^* + b^*$ und $a^* - b^*$ (a^* und b^* sind die reziproken Gittervektoren), entlang derer die π -Elektronensysteme der Pentacen-Moleküle den größten Überlapp zeigen. In diesen Richtungen wurde die Breite des Valenzbandes zu 260 meV und Leitungsbandes zu 145 meV berechnet [120]. Demgegenüber liegen die Bandbreiten entlang der reziproken Gittervektoren a^* , b^* und c^* unter 73 meV und sind damit kleiner als die geschätzte Polaronen-Bindungsenergie von 200 meV [120]. Demnach ist ein Bandtransport wahrscheinlich nur entlang der Stapelrichtungen $a^* + b^*$ und $a^* - b^*$ möglich.

Der Ladungstransport durch Pentacen-Einkristalle wurde mehrfach untersucht [46,121,122]. In Feldeffektmessungen an Pentacen-Kristallen misst man Löcherbeweglichkeiten zwischen $\mu = 0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $\mu = 2.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur [43,67,121-124], die für einen Bandtransport eigentlich zu klein sind (s. Kap. 2.1.2). Dennoch registrierten Takeya et al. [121] eine von der Temperatur unabhängige Löcherbeweglichkeit, die *nicht* mit Polaronen-Hüpfmodellen vereinbar ist und eher auf einen Bandtransport in Pentacen-Einkristallen hinweist. Deutliche Hinweise auf einen Bandtransport erhielten Jurchescu et al. [46] für hochreine Pentacen-Einkristalle, indem sie die Beweglichkeit mit der so genannten SCLC-Technik bestimmten. Dabei nahm die Beweglichkeit nach einem Potenzgesetz $\mu \sim T^{-n}$ mit $n = 2.38$ von $\mu = 35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur bis auf $\mu = 58 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 225 K zu [46], was einen Bandtransport in hochreinen Pentacen-Kristallen andeutet. Aus den SCLC-Messungen von Jurchescu et al. [46] ergaben sich also um mindestens den Faktor 10 größere Beweglichkeiten als aus den zuvor aufgeführten Feldeffektmessungen. Möglicherweise wurden mit den Feldeffektmessungen, die im Gegensatz zur SCLC-Technik [125] ausgesprochen grenzflächensensitiv sind (vgl. Kap. 2.3.2), *nicht* die intrinsischen Eigenschaften der Pentacen-Kristalle erfasst.

In polykristallinen Pentacen-Schichten wird der Ladungstransport zusätzlich durch Korngrenzen beeinflusst [1,14,16,126]. Für die Feldeffekt-Löcherbeweglichkeit polykristalliner Pentacen-Schichten findet man in der Literatur Werte zwischen $\mu = 1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $\mu = 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [9,10,14,17,19-21,41,48,59,89,90,92,95,96,116,118,119,126-135]. Die Löcherbeweglichkeit polykristalliner Pentacen-Schichten variiert demnach um circa den Faktor 10^4 und ist um mindestens den Faktor 7 kleiner als der maximale Wert für Pentacen-Einkristalle. Dies zeigt, dass die Löcherbeweglichkeit kristallinen Pentacens offenbar sehr empfindlich von der strukturellen Ordnung abhängt. Oft beobachtet man bei polykristallinen Pentacen-Schichten einen temperaturaktivierten Ladungstransport [31,92,127,136], der mit dem Polaronen-Hüpfmodell vereinbar ist. Alternativ dazu lässt sich der temperaturaktivierte Ladungstransport mit dem *MTR-Modell* [1,4,16] erklären, das von einer thermischen Anregung der Ladungsträger aus Haftstellen in ein Transportband ausgeht (vgl. Kap. 9.5.1).

Weil in den meisten Arbeiten zu Pentacen-Feldeffekttransistoren ausschließlich ein Löchertransport nachgewiesen wurde, ordnet man Pentacen üblicherweise den p-Halbleitern zu [2]. Hierbei handelt es sich jedoch um *keine* intrinsische Materialeigenschaft, denn inzwischen sind mehrere Arbeiten zu ambipolaren Pentacen-Feldeffekttransistoren mit Elektronenbeweglichkeiten bis zu $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ publiziert [41,129,132,137]. Vielmehr ist mittlerweile bekannt [47], dass endständige Hydroxylgruppen auf dem häufig für OFETs verwendeten amorphen SiO_2 als effektive Haftstellen für Elektronen wirken können und dadurch den Elektronentransport behindern.

6 Reinigung von Pentacen mittels Gradientensublimation

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde Pentacen mittels Gradientensublimation gereinigt, bevor es zum Bau der Feldeffekttransistoren verwendet wurde. Diese Reinigungsmethode wurde gewählt, weil man Pentacen wegen seiner Schwerlöslichkeit und Oxidationsempfindlichkeit nur schlecht mit den üblichen chemischen Trennverfahren, wie z.B. der Flüssigkeitschromatographie, reinigen kann. Die Gradientensublimation wurde schon vielfach zur Reinigung organischer Halbleitermaterialien eingesetzt [46,67,82,138]. Mit dieser Methode lassen sich Verbindungen auftrennen, die sich in ihren Sublimationstemperaturen hinreichend unterscheiden.

6.1 Die Hochvakuum-Sublimationsanlage

Die hier verwendete Sublimationsanlage bestand im Prinzip aus einem evakuierbaren Sublimationsrohr, das auf einer Seite verschlossen war. Das Sublimationsrohr war 40 cm lang und besaß einen Innendurchmesser von 17 mm. Über einen Heizdraht, der unterschiedlich dicht um das Sublimationsrohr gewickelt war, wurde ein Temperaturgradient erzeugt. In das Sublimationsrohr wurden sieben passgenaue Fraktionierröhrchen eingelegt, die man in Abbildung 6.1 sieht. Diese Fraktionierröhrchen werden nachfolgend verkürzt als „Röhrchen“ bezeichnet. Das Sublimationsrohr und die Röhrchen waren aus Borosilicatglas. Die Temperatur wurde am verschlossenen heißen Ende des Sublimationsrohres mit einem Ni-NiCr-Thermoelement gemessen und mit einem PID-Regler geregelt. Das Sublimationsrohr wurde mit einer Öldiffusionspumpe vom Typ Diff 60 W der Firma Balzers und einer davor geschalteten Drehschieberpumpe vom Typ E2 M8 Serial 00/49 der Firma Edwards auf einen Druck unter 4×10^{-5} mbar evakuiert. Der Kammerdruck wurde über eine Penning-Röhre gemessen. Um eine Verunreinigung des Rezipienten mit Pumpenöl zu verhindern, wurden zwischen das Sublimationsrohr und die Diffusionspumpe eine wassergekühlte Dampfsperre und zusätzlich zwei Kühlfallen geschaltet, die mit flüssigem Stickstoff betrieben wurden. Um eine mögliche photochemische Reaktion des Pentacens mit dem Restgas zu verhindern, wurde stets unter Lichtabschluss sublimiert.

6.2 Gradientensublimation von Pentacen

Bevor Pentacen aufgereinigt wurde, wurden das Sublimationsrohr und die Röhrchen zuerst mit Aceton (Reinheit 99%) gereinigt und anschließend über einen Zeitraum von mindestens zwei Stunden bei einer Temperatur von $T = 350^\circ\text{C}$ ausgeheizt. Um Pentacen aufzureinigen, wurde das Röhrchen 1 (s. Abb. 6.1) mit circa 100 mg Ausgangsmaterial befüllt. Als Ausgangsmaterial wurde Pentacen mit einem Reinheitsgrad über 98% eingesetzt, das von der Firma Fluka bezogen wurde. Über die Synthese des Pentacens gab diese Firma *keine* Auskunft. In das Röhrchen 7 wurde ein wenig chemisch reine Glaswolle gegeben. Nachdem das Sublimationsrohr evakuiert war, wurde ein Temperaturgradient von $T = 207^\circ\text{C}$ bis $T = 40^\circ\text{C}$ an das Sublimationsrohr gelegt (s. Abb. 6.1). Nach 24 Stunden war in Röhrchen 2 ein brauner Niederschlag zu erkennen. Dahingegen sah man zu diesem Zeitpunkt *keinen* Niederschlag in den restlichen Röhrchen.

Nach insgesamt 48 Stunden wurde die Sublimation beendet. In Abbildung 6.1 sieht man eine Fotografie des Sublimationsrohres, die nach beendeter Sublimation aufgenommen wurde. Das Röhrchen 1 enthielt einen unsublimierbaren grauen Rest, der circa 10% des Ausgangsvolumens ausmachte. Die Röhrchen 2 bis 4 und das Röhrchen 6 enthielten einen kristallinen blauviolettten Niederschlag. Dahingegen befand sich im Röhrchen 7 ein brauner Niederschlag. Das Material aus den Röhrchen 3 bis 4 wurde zum Bau der Feldeffekttransistoren verwendet und

wird nachfolgend als Fraktion 1 bezeichnet. Die Fraktion 1 wurde im Kühlschrank bei 5°C aufbewahrt.

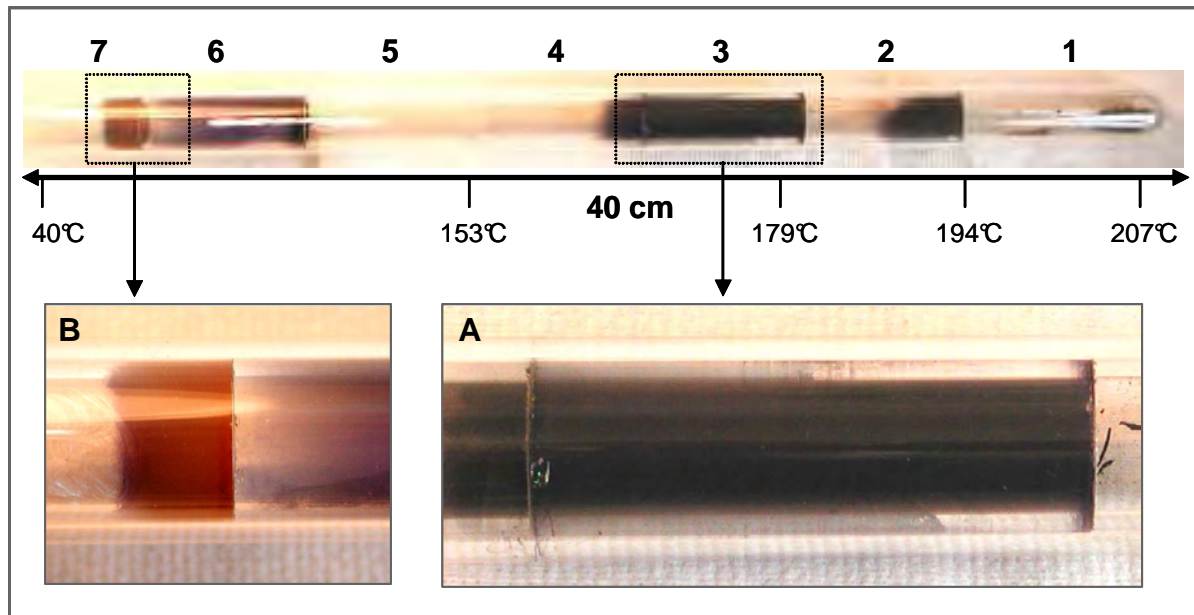
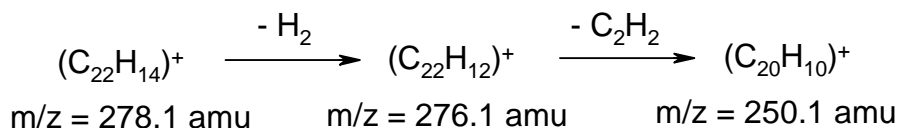


Abb. 6.1: Sublimationsrohr mit sieben Fraktionierröhrchen nach beendeter Gradientensublimation von Pentacen. Angegeben sind die Temperaturen, die für die einzelnen Abschnitte an der Außenwand des Sublimationsrohres gemessen wurden. Das sublimierte Material aus dem Röhrchen 3 und Röhrchen 4 (s. Ausschnitt A) wurde mit Massenspektrometrie analysiert und zum Bau der Feldeffekttransistoren verwendet. In Röhrchen 7 (s. Ausschnitt B) erkennt man einen braunen Niederschlag, bei dem es sich vermutlich um Pentacenchinon handelte.

6.3 Identifizierung der Verunreinigungen mittels Massenspektrometrie

Um das sublimierte Pentacen auf Verunreinigungen zu untersuchen, wurden von der Fraktion 1 in der Zentralanalytik der Universität Bonn Massenspektren aufgenommen. Dazu wurde ein Sektorfeld-Massenspektrometer verwendet. Untersucht wurde der Massenbereich von $m/z = 40$ amu bis $m/z = 1000$ amu. Die Einheit amu steht abgekürzt für atomare Masseneinheiten. Mit z ist die Anzahl der positiven Ladungen bezeichnet. Um die Probenmoleküle zu ionisieren, wurde eine Elektronenstoßionisationsquelle mit einer Primärelektronenenergie von 70 eV benutzt. Um das Probenmaterial in die Gasphase zu überführen, wurden zuerst weniger als 1 mg des Materials auf einen Aluminiumtiegel gegeben, der in den Probeneinlass des Massenspektrometers eingebaut wurde. Anschließend wurde die Probe mit einer Rate von circa 0.5 K/s von Raumtemperatur bis auf 280°C aufgeheizt. Während des Aufheizens wurden Massenspektren bei den folgenden Proben-temperaturen aufgenommen: 180°C, 200°C, 220°C, 250°C und 280°C. In Abbildung 6.2.a sieht man das Massenspektrum, das bei einer Proben-temperatur von 280°C aufgenommen wurde. Für Pentacen mit der Summenformel $C_{22}H_{14}$ lässt sich hier das folgende Hauptfragmentierungsmuster vorschlagen:



Die Massensignale bei $m/z = 139.0$ amu, $m/z = 138.0$ amu und $m/z = 125.0$ amu werden dem entsprechenden Zerfall des zweifach positiv geladenen Pentacen-Moleküli- ons zugeordnet.

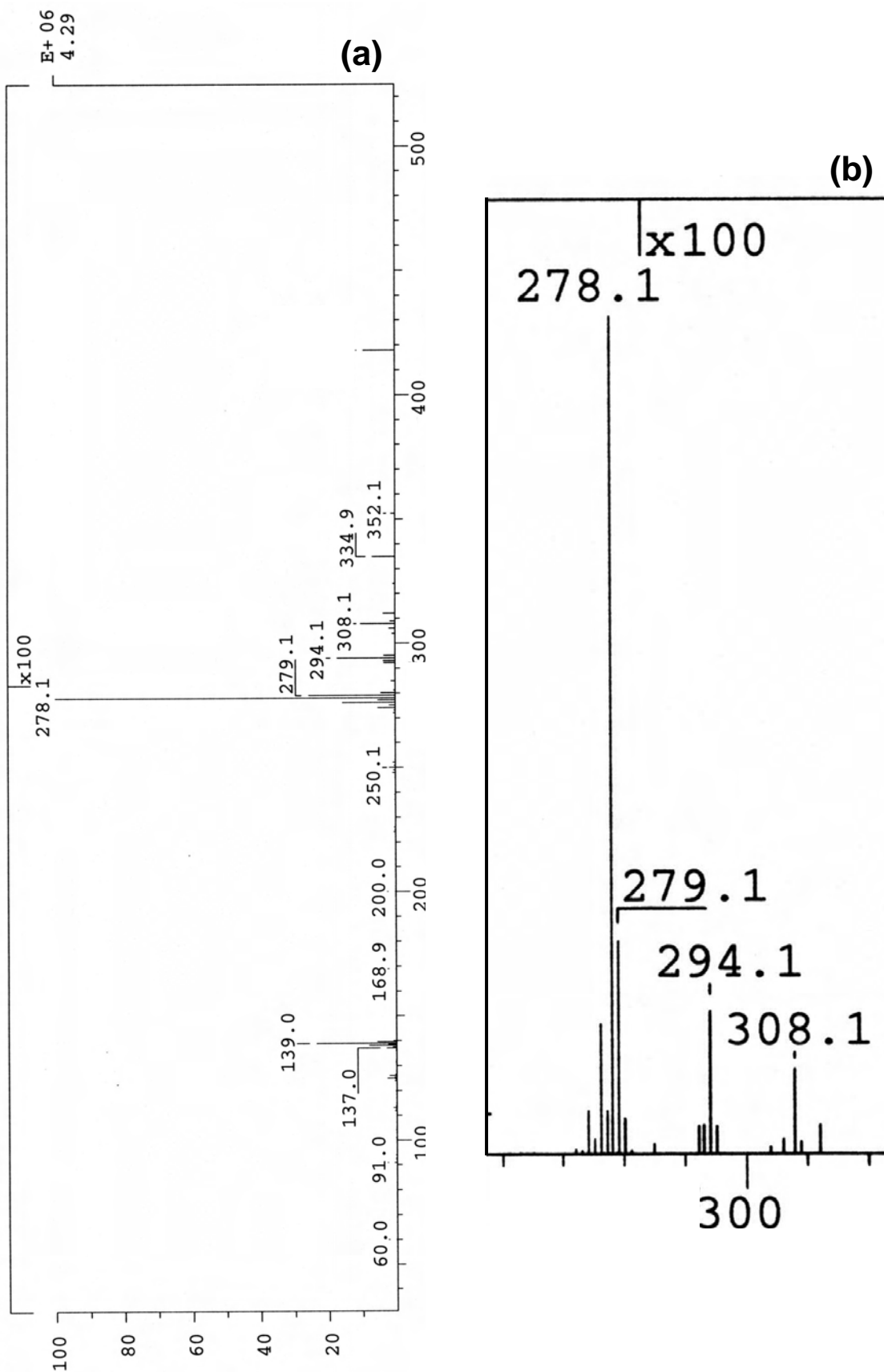


Abb. 6.2: (a) EI-Massenspektrum der Fraktion 1 (sublimiertes Pentacen) bei einer Probestemperatur von 280°C und (b) ein vergrößerter Ausschnitt des Massenbereiches von $m/z = 260$ amu bis $m/z = 320$ amu. Die Intensitäten sind auf das Intensitätsmaximum des stärksten Signals (Basissignals) bei $m/z = 278.1$ amu normiert und über der Masse $m/z = 282$ amu um den Faktor 100 vergrößert dargestellt.

Die Signale bei $m/z = 278.1$ amu, $m/z = 279.1$ amu, $m/z = 280.1$ amu und $m/z = 281.1$ amu werden den Isotopomeren des einfach positiv geladenen Pentacen-MolekÜlions zugewiesen. Isotopomere sind Moleküle mit identischer Strukturformel, aber unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung. Neben dieser Signalgruppe sieht man im Massenspektrum zwei Signalgruppen, die zu größeren Massenzahlen hin verschoben sind. Die erste Signalgruppe bilden die Signale bei $m/z = 294.1$ amu und $m/z = 295.1$ amu, deren stärkstes Signal um 16 amu gegenüber dem Basissignal des isotopenreinen Pentacen-MolekÜlions verschoben ist. Weil die Massendifferenz von 16 amu dem Einbau eines Sauerstoffatoms entspricht, ordnet man dieser Signalgruppe die Isotopomere des MolekÜlions von Pentacenol zu. Das stärkste Signal der zweiten Signalgruppe bei $m/z = 308.1$ amu ist um 30 amu gegenüber dem Basissignal verschoben. Diese Massendifferenz erklärt sich mit dem Einbau von zwei Sauerstoff-Atomen unter Wegfall von zwei Wasserstoff-Atomen. Damit lassen sich den Signalen bei $m/z = 308.1$ amu und $m/z = 309.1$ amu die Isotopomere des MolekÜlions von Pentacenchinon zuordnen. Fraktion 1 enthielt damit neben Pentacen kleine Anteile von Pentacenol und Pentacenchinon. Mit der Massenspektrometrie lassen sich jedoch *nicht* die Strukturisomere dieser Verbindungen unterscheiden. Weil der Pentacen-Mittelring besonders reaktiv ist, darf man jedoch annehmen, dass die Fraktion 1 mit den Strukturisomeren 6-Pentacenol und 6,13-Pentacenchinon verunreinigt war, deren Strukturformeln in Abbildung 6.3 gezeigt sind.

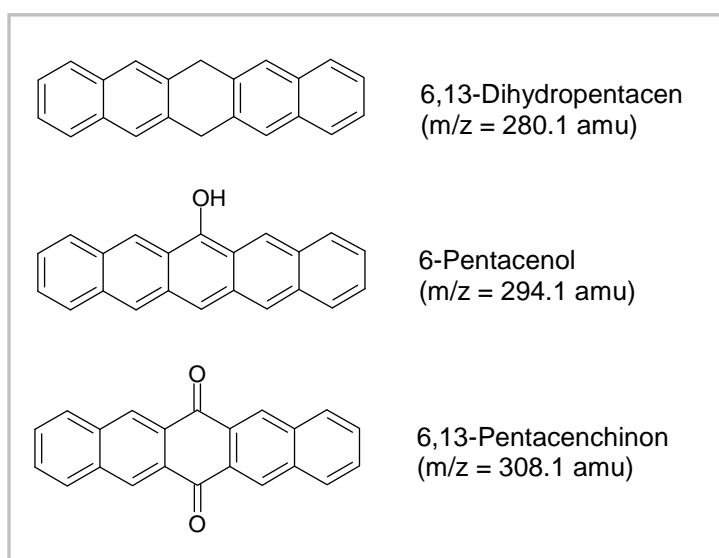


Abb. 6.3: Strukturformeln der Verbindungen, die als Verunreinigungen im sublimierten Material aus Fraktion 1 und im Ausgangsmaterial der Sublimation nachgewiesen wurden.

Um das Isotopenmuster der Signalgruppe bei $m/z = 278.1$ amu, die den Isotopomeren des Pentacen-MolekÜlions zugeordnet wurde, näher zu untersuchen, ist in Abbildung 6.2.b der Massenbereich von $m/z = 260$ amu bis $m/z = 320$ amu vergrößert dargestellt. Die normierte Intensität beträgt $I = 100$ für das Basissignal des isotopenreinen MolekÜlions bei $m/z = 278.1$ amu, $I = 25.6$ bei $m/z = 279.1$ amu, $I = 4.3$ bei $m/z = 280.1$ amu und $I = 0.5$ bei $m/z = 281.1$ amu. Man kann jetzt die Molekülmassenverteilung der Isotopomere des Pentacen-MolekÜlions aus der natürlichen Isotopenverteilung der Elemente [139] berechnen und mit der Intensitätsverteilung der gemessenen Signale vergleichen. Die Molekülmassenverteilung für Pentacen wurde mit dem Programm *IsoPro 3.0* [140] berechnet, das mit kombinatorischen Methoden arbeitet.

In Abbildung 6.4 sind die Signalintensitäten aus dem Massenspektrum den theoretischen Werten gegenübergestellt. Man erkennt hier, dass die Intensitätsverteilung im Massenspekt-

rum *nicht* ganz der berechneten Molekülmassenverteilung entspricht. Die Intensitäten der Signale bei $m/z = 280.1$ amu und $m/z = 281.1$ amu sind gegenüber den theoretischen Werten erhöht. Die Differenz zwischen der gemessenen und erwarteten Intensität ist mit 1.4 bei $m/z = 280.1$ amu maximal. Daraus schließt man, dass Fraktion 1 zusätzlich mit 6,13-Dihydropentacen verunreinigt war, dessen Strukturformel in Abbildung 6.3 dargestellt ist.

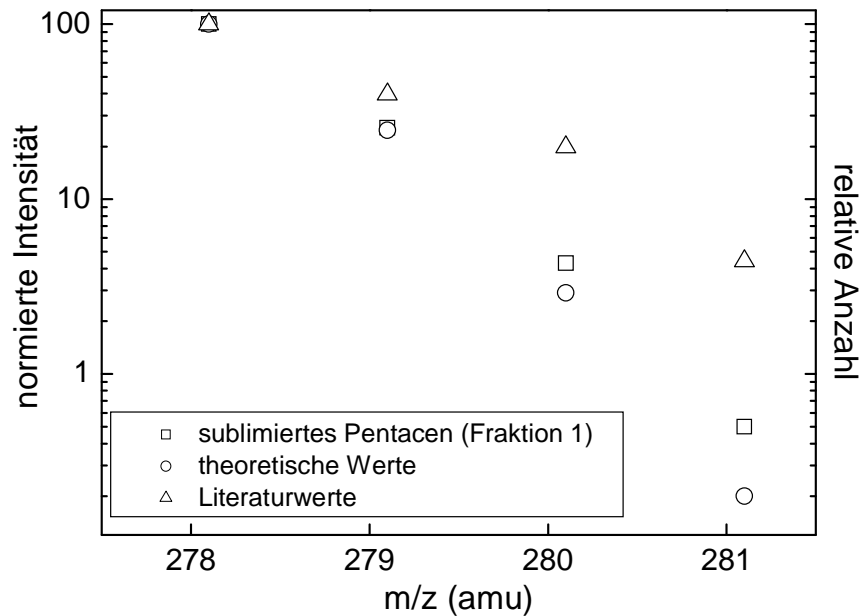


Abb. 6.4: Signalintensitäten im Massenspektrum des sublimierten Materials aus Fraktion 1 in Abbildung 6.2.b und theoretische Molekülmassenverteilung der Isotopomere des Pentacen-Moleküls. Die Signalintensitäten sind auf die Intensität des Basissignals des isotonreinen Pentacen-Moleküls bei $m/z = 278.1$ amu normiert. Zum Vergleich sind Signalintensitäten aus der Literatur zu doppelt sublimierten Pentacen gezeigt, die aus dem Massenspektrum in Abbildung 3.D von Roberson et al. [67] abgelesen wurden.

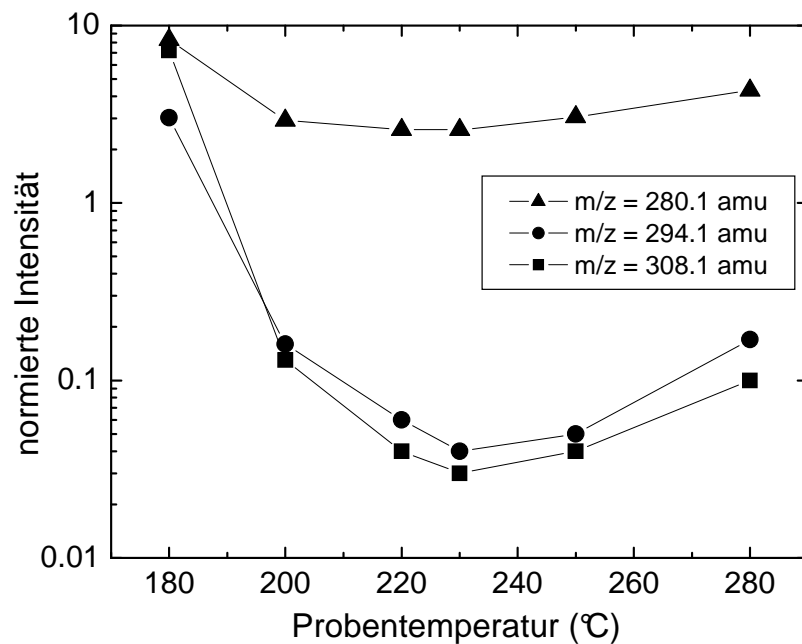


Abb. 6.5: Auf das Basissignal des isotonreinen Pentacen-Moleküls bei $m/z = 278.1$ amu normierte Intensitäten der Signale zu den Verunreinigungen bei $m/z = 280.1$ amu, $m/z = 294.1$ amu und $m/z = 308.1$ amu in den Massenspektren der Fraktion 1 als Funktion der Probentemperatur. Die Aufheizrate betrug circa 0.5 °C/s. Das Basissignal hat die Intensität 100. Dem Signal zu Dihydropentacen bei $m/z = 280.1$ amu ist ein Isotopensignal des Pentacen-Moleküls überlagert.

In Abbildung 6.5 erkennt man, dass sich die relativen Intensitäten der Signale zu den Verunreinigungen bei $m/z = 280.1$ amu, $m/z = 294.1$ amu und $m/z = 308.1$ amu im Verlauf des Aufheizens der Probe veränderten. Besonders groß waren die relativen Intensitäten dieser Signale zu Beginn des Aufheizens bei $T_{Probe} = 180^\circ\text{C}$. Daraus folgert man, dass sich die identifizierten Verunreinigungen bei Probertemperaturen unter 200°C prinzipiell durch Gradientensublimation von Pentacen abtrennen lassen. Für einen Reinigungseffekt der Gradientensublimation spricht der braune Niederschlag am kalten Ende des Sublimationsrohrs in Abbildung 6.1 (Ausschnitt B), dessen VIS-Absorptionsspektrum im Anhang D dokumentiert ist. Dieser Niederschlag enthält wahrscheinlich 6,13-Pentacenchinon, das in der Literatur als braunes Pulver [46] oder in Form brauner Nadeln [64] charakterisiert ist.

Die zuvor genannten Verunreinigungen sind anhand der Massenspektren nur schwer quantifizierbar, weil die Signalintensitäten in den Massenspektren *nicht* auf die einzelnen Verunreinigungen kalibriert waren und sich zudem während des Aufheizens veränderten. Trotzdem darf man die Konzentrationen der Verunreinigungen hier grob aus den Signalintensitäten abschätzen. Demgemäß enthielt die Gasphase bei der Probertemperatur 280°C neben Pentacen noch circa 1.4% 6,13-Dihydropentacen, 0.2% 6-Pentacenol und 0.1% 6,13-Pentacenchinon. Demnach ist davon auszugehen, dass die Pentacen-Schichten in den Feldeffekttransistoren zu insgesamt maximal 2% mit diesen Verbindungen verunreinigt waren. Weiterhin lernt man aus dem Kennlinienverlauf in Abbildung 6.5, dass man das Substrat zu Beginn des Aufheizens der Sublimationsquelle abgedeckt halten muss, um möglichst reine Pentacen-Schichten herzustellen. Deshalb wurden die Substrate während des Aufheizens der Sublimationsquelle stets mit der geschlossenen Struktur 1 der Schattenmaske abgedeckt.

Auch vom Ausgangsmaterial der Gradientensublimation wurden Massenspektren aufgenommen. Dabei wurden dieselben Verunreinigungen nachgewiesen wie im sublimierten Material der Fraktion 1. Die Signalintensitäten der Verunreinigungen in den Massenspektren des Ausgangsmaterials waren mit denen der Fraktion 1 vergleichbar. Ein Reinigungseffekt der Gradientensublimation war demnach anhand der Massenspektren *nicht* nachweisbar. Dies wird auf die oben genannten Schwierigkeiten zurückgeführt, die Verunreinigungen anhand der Massenspektren zu quantifizieren.

6.4 Literaturvergleich zur Gradientensublimation von Pentacen

Aus der Literatur sind zwei Arbeiten bekannt [46,67], die sich speziell mit der Gradientensublimation von Pentacen beschäftigen. Roberson et al. [67] sublimierten das Ausgangsmaterial in einem Argon-Strom bei Temperaturen über 265°C . In den EI-Massenspektren des Ausgangsmaterials (von Aldrich) und sublimierten Materials erscheint hier ein schwaches Signal bei $m/z = 294.1$ amu, das vergleichbar zu den Ergebnissen aus der vorliegenden Arbeit Pentacenol als Verunreinigung anzeigt. Die Massenspektren in [67] sind über der Masse $m/z = 300$ amu abgeschnitten. Daher lässt sich hier anhand der Massenspektren *nicht* beurteilen, inwieweit das Ausgangsmaterial und sublimierte Material mit Pentacenchinon verunreinigt waren. In Abbildung 6.4 sind die Intensitäten der Signalgruppe bei $m/z = 278.1$ amu aus dem Massenspektrum des sublimierten Pentacens von Roberson et al. [67] eingetragen. Hier stellt man fest, dass die Intensitäten des von Roberson et al. [67] sublimierten Materials bei $m/z = 280.1$ amu und $m/z = 281.1$ amu gegenüber denjenigen der Fraktion 1 erhöht sind. Daraus schließt man, dass das von Roberson et al. [67] sublimierte Pentacen gegenüber demjenigen aus der vorliegenden Arbeit stärker mit Dihydropentacen verunreinigt war.

Das wesentliche Ergebnis aus der Arbeit von Roberson et al. [67] ist, dass Pentacen bei Temperaturen über 320°C langsam zu Dihydropentacen und einer Reihe polykondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe disproportioniert. Weil bei Roberson et al. [67] eine auf 452°C geheizte HPLC-Säule *vor* das Massenspektrometer geschaltet war, lässt sich eine Disproportionierung des gereinigten Pentacens in der HPLC-Säule hier *nicht* ausschließen. Daher kann die bei Roberson et al. [67] gegenüber der vorliegenden Arbeit erhöhte Konzentration an Dihydropentacen auch in der Analysenmethode selber begründet sein. HPLC steht dabei als Abkürzung für Hochdruckflüssigkeitschromatographie. Allerdings kommen die bei Roberson et al. [67] wesentlich größeren Sublimationstemperaturen als weitere Ursache für die erhöhte Konzentration an Dihydropentacen in Betracht, weil man davon ausgehen muss, dass Pentacen bei größeren Temperaturen schneller disproportioniert.

Jurchescu et al. [46] stellten mittels HPLC fest, dass das Ausgangsmaterial und sublimierte Material (von Aldrich) hauptsächlich mit 6,13-Pentacenchinon verunreinigt war. Demgegenüber weisen die Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit darauf hin, dass *nicht* Pentacenchinon, sondern Dihydropentacen die dominierende Verunreinigung im Ausgangsmaterial und sublimierten Material ist. Mit fünf Reinigungsschritten reduzierten Jurchescu et al. [46] die Konzentration an Pentacenchinon von 0.68% auf 0.028%, wobei die ersten zwei Reinigungsschritte besonders effektiv waren. Dabei wurde das Ausgangsmaterial auf eine Temperatur von 157°C unter Vakuum erhitzt, so dass nur Pentacenchinon jedoch *nicht* Pentacen sublimierte. Die Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit stimmen mit denen von Jurchescu et al. [46] darin überein, dass ein einziger Sublimationsschritt *nicht* ausreicht, um das Pentacenchinon vollständig abzutrennen.

7 Charakterisierung von Aluminiumoxid-Sputterschichten auf ITO

Vor der Präparation der Feldeffekttransistoren wurden die Aluminiumoxid-Sputterschichten in Hinblick auf ihre spätere Verwendung als Gate-Isolator optimiert. Angestrebt wurden große elektrische Durchschlagfeldstärken, kleine Leckströme und eine große Dielektrizitätskonstante. Daneben sollte die Oberfläche der Aluminiumoxid-Schichten möglichst glatt sein, um ein geordnetes Wachstum der Pentacen-Schichten zu fördern und somit große Ladungsträgerbeweglichkeiten in den Feldeffekttransistoren zu erreichen.

7.1 Überblick über die Sputterbedingungen

In Tabelle 7.1 sind die Sputterbedingungen der 13 Aluminiumoxid-Schichten zusammengefasst, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit präpariert wurden. Der Aufbau der dazu verwendeten HF-Magnetron-Sputtereinheit wurde bereits in Kapitel 3.1.5 beschrieben. Als Sputtergas wurden sowohl reines Argon (99.998%) als auch Argon-Sauerstoff-Gemische eingesetzt. Der Sputtergasdruck wurde zwischen 8.9×10^{-4} mbar und 8.0×10^{-3} mbar variiert. Es wurden Sputterleistungen zwischen 30 W und 200 W gewählt. Die Proben temperatur wurde von 255 K bis 311 K variiert und während des Sputterns auf ± 5 K konstant gehalten.

Das Aluminiumoxid-Target verfärbte sich während der ersten wenigen Minuten des Sputterprozesses von farblos nach grau (vgl. Abb. 7.1), soweit reines Argon als Sputtergas verwendet wurde. Dies deutete auf eine Veränderung der Elementzusammensetzung der Target-Oberfläche hin. Um eine definierte Elementzusammensetzung an der Target-Oberfläche zu Beginn des Sputterprozesses einzustellen, wurde das Sputtertarget daher stets regeneriert, *bevor* die Aluminiumoxid-Schicht auf das ITO-Substrat abgeschieden wurde. Um das Sputtertarget zu regenerieren, wurde für 30 min mit einem Argon-Sauerstoff-Gemisch im Verhältnis 1:1 bei einer Leistung von 200 W gesputtert. Der Gesamtdruck des Gasgemisches betrug dabei 8.0×10^{-3} mbar. Abweichend davon wurde im Fall der Schichten B, C und L zur Regeneration das gleiche Gasgemisch eingesetzt, das auch zum Abscheiden der Schichten verwendet wurde. Nach der Regeneration erschien ein zuvor graues Sputtertarget wieder farblos (vgl. Abb. 7.1). Abweichend zu den anderen Schichten wurde Schicht K in drei Schritten zu je 53 nm Dicke abgeschieden und das Sputtertarget *vor* jedem Schritt, also insgesamt dreimal, regeneriert. Um zu überprüfen, inwieweit sich die Regeneration auf die Eigenschaften der Aluminiumoxid-Schichten auswirkte, wurde eine weitere Aluminiumoxid-Schicht (Schicht D) *ohne* vorhergehende Regeneration des Sputtertargets hergestellt. Stattdessen wurde vor dem Abscheiden von Schicht D für 30 min mit reinem Argon mit einer Leistung von 200 W und einem Argon-Druck von 8.0×10^{-3} mbar gesputtert.

Die Sputterrate korrelierte mit den folgenden Parametern: Sputterleistung, Self-Bias-Spannung, Sputtergasdruck und Sputtergaszusammensetzung. In Abbildung 7.2 erkennt man, dass die Sputterrate und Self-Bias-Spannung linear mit der Sputterleistung anstiegen. Eine Verminderung des Sputtergasdrucks von 8.0×10^{-3} mbar auf 1.3×10^{-3} mbar bewirkte eine Erhöhung der Sputterrate um circa den Faktor 1.4 (vgl. Tabelle 7.1). Dies lässt sich darauf zurückführen, dass das vom Sputtertarget abgetragene Material bei größeren Sputtergasdrücken häufiger mit Gasmolekülen zusammenstößt und daher auf dem Weg zur Probe stärker gestreut wird. Nach Zugabe von Sauerstoff zum Sputtergas nahm die Sputterrate um bis zu den Faktor 3 ab, wohingegen sich die Self-Bias-Spannung dadurch *nicht* veränderte (vgl. Abb. 7.3). Eine plausible Erklärung hierfür ist, dass sich beim Sputtern aus dem zugegebenen Sauerstoff negativ geladene Sauerstoff-Ionen bildeten, die aufgrund der Polarität der Self-Bias-Spannung

zur Probe hin beschleunigt wurden, dort mit großer kinetischer Energie auftrafen und Material aus der wachsenden Aluminiumoxid-Schicht herausschlugen. Einen dazu verwandten *Rücksputtereffekt* beschreiben Bruns et al. [141].

Schicht	Sputtergas	Sputtergasdruck (mbar)	Basisdruck (mbar)	Sputterrate (nm/min)	Sputterleistung (W)	Regenerierung	$(d_{ao} \pm 20)$ (nm)	T_s (K)
A	Ar	8.0×10^{-3}	7.0×10^{-7}	3.4	200	ja	160	307
B	Ar/O ₂ (10:1)	8.0×10^{-3}	2.1×10^{-6}	1.4	200	ja	160	307
C	Ar/O ₂ (100:1)	8.0×10^{-3}	1.7×10^{-6}	2.3	200	ja	160	302
D	Ar	8.0×10^{-3}	1.6×10^{-6}	3.5	200	nein	160	308
E	Ar	8.0×10^{-3}	1.9×10^{-6}	3.5	200	ja	160	265
F	Ar	1.3×10^{-3}	1.7×10^{-6}	5.1	200	ja	160	300
G	Ar	1.3×10^{-3}	1.1×10^{-6}	2.3	100	ja	160	302
H	Ar	1.3×10^{-3}	5.0×10^{-7}	5.0	200	ja	160	255
I	Ar	1.3×10^{-3}	8.5×10^{-7}	0.5	30	ja	160	303
J	Ar	8.9×10^{-4}	1.5×10^{-6}	3.6	200	ja	140	306
K	Ar	1.3×10^{-3}	1.6×10^{-6}	5.0	200	ja (3×)	160	304
L	Ar/O ₂ (1:1)	8.0×10^{-3}	3.5×10^{-6}	1.2	200	ja	80	311
M	Ar	8.0×10^{-3}	2.9×10^{-6}	3.5	200	ja	80	303

Tabelle 7.1: Sputterparameter der Aluminiumoxid-Schichten, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden. Der (Sputter-)Basisdruck ist der Druck in der Präparationskammer, der *vor* Zugabe des Sputtergases gemessen wurde. Mit T_s ist die Proben temperatur bezeichnet. Die Schichtdicke d_{ao} wurde mit einer kalibrierten Schwingquarzwage bestimmt (vgl. Kap. 3.1.5). Das Sputtertarget wurde mit Ausnahme von Schicht D *vor* dem Abscheiden der Schichten durch Sputtern mit einem Argon-Sauerstoff-Gemisch regeneriert. Die erhaltenen Aluminiumoxid-Schichten waren für sichtbares Licht transparent.

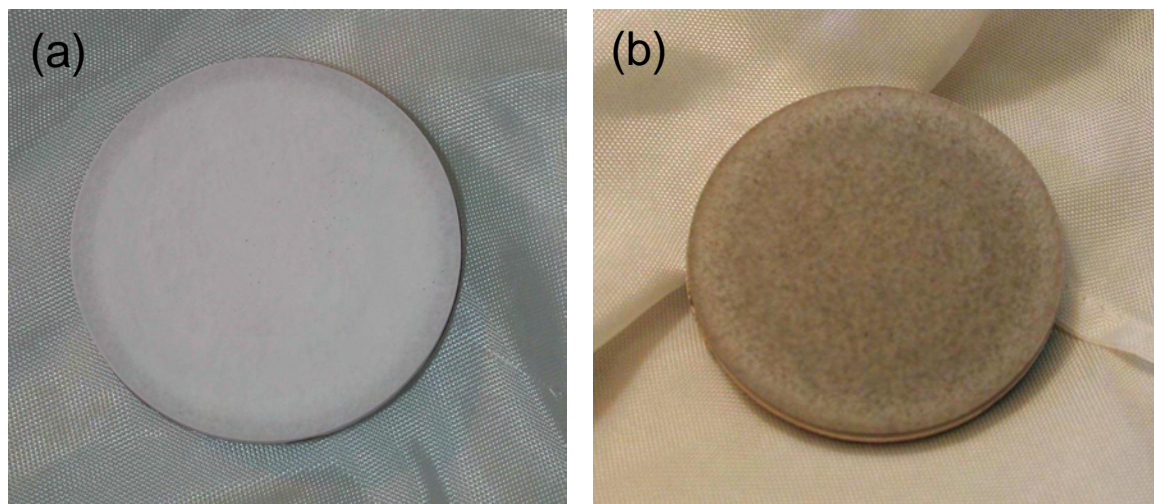


Abb. 7.1: (a) Regeneriertes Aluminiumoxid-Target; (b) Aluminiumoxid-Target *nach* Sputtern mit reinem Argon. Deutlich sieht man die graue Verfärbung des Targets *nach* dem Sputtern. Weiterhin erkennt man, dass das Target ringförmig abgetragen wurde. Der Durchmesser des Sputtertargets betrug 2 Zoll.

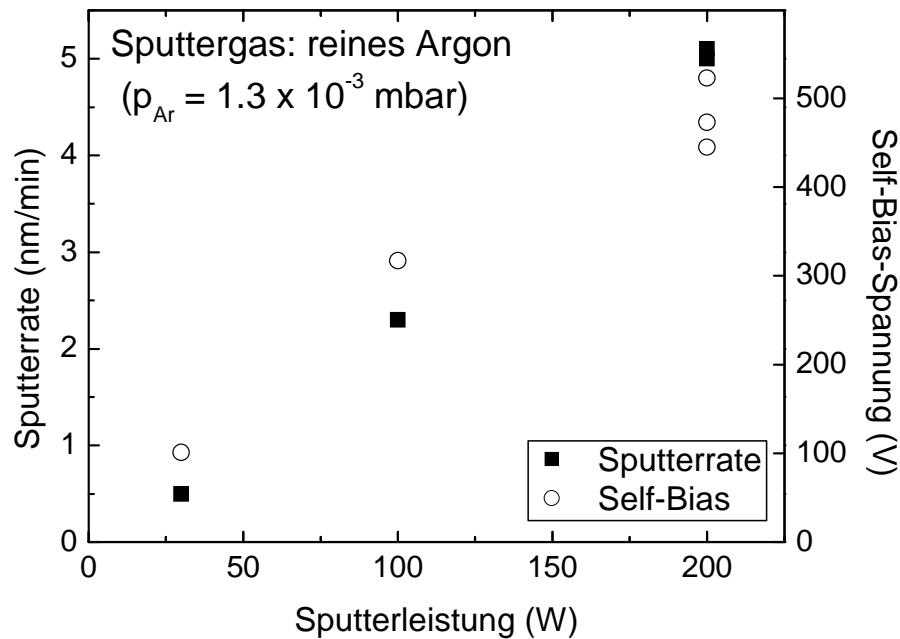


Abb. 7.2: Sputterrate und Self-Bias-Spannung als Funktion der Sputterleistung.

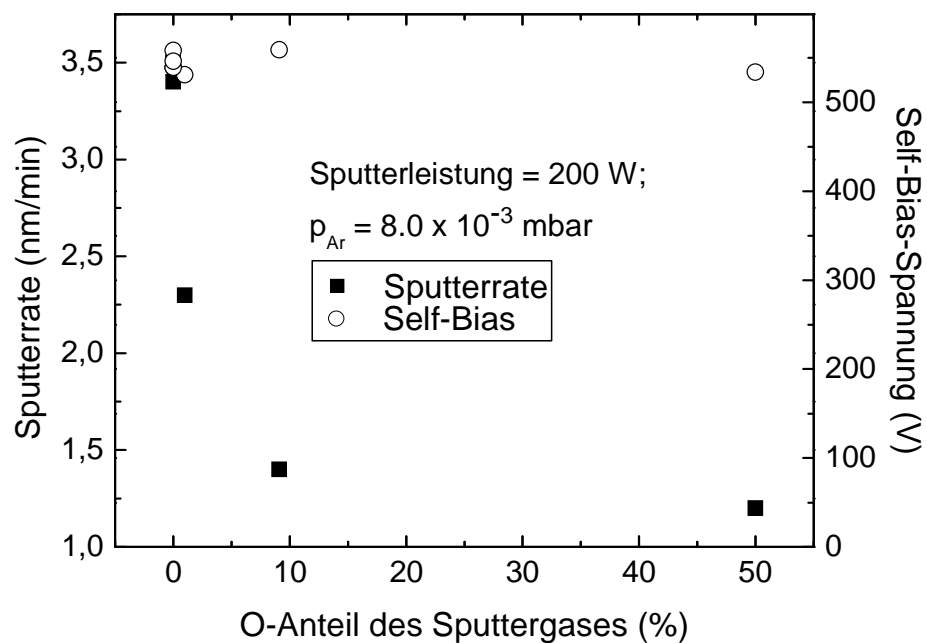


Abb. 7.3: Abhängigkeit der Sputterrate und Self-Bias-Spannung vom Sauerstoffanteil des Sputtergases.

7.2 Übersicht über die verwendeten Untersuchungsmethoden

Die Aluminiumoxid-Sputterschichten wurden mit den folgenden Untersuchungsmethoden charakterisiert: Rasterkraftmikroskopie (AFM), elastische Vorwärtsstreuung hochenergetischer schwerer Ionen (ERD), Strom-Spannungs-Messungen (IV) und Impedanzmessungen. Mit Rasterkraftmikroskopie wurde die Oberflächenmorphologie der Aluminiumoxid-Schichten untersucht. ERD-Messungen wurden durchgeführt, um Tiefenprofile der Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Schichten zu erstellen. Die elektrischen Eigenschaften der Aluminiumoxid-Schichten wurden mit Strom-Spannungs-Messungen und Impedanzmessungen untersucht. Dazu wurden je sechs Kondensatoren auf Basis einer Aluminiumoxid-Schicht

hergestellt, deren Aufbau in Kapitel 4.1 vorgestellt wurde. Tabelle 7.2 gibt eine Übersicht darüber, mit welchen der genannten Methoden die einzelnen Aluminiumoxid-Schichten untersucht wurden.

Probe	AFM	ERD	IV	Impedanz
A	ja	ja	ja	nein
B	ja	ja	ja	nein
C	ja	nein	ja	nein
D	ja	ja	ja	nein
E	ja	ja	ja	nein
F	ja	ja	ja (T)	ja (T)
G	ja	ja	ja (T)	ja (T)
H	ja	ja	ja (T)	ja (T)
I	ja	ja	ja (T)	ja (T)
J	nein	ja	ja	nein
K	nein	ja	ja	nein
L	nein	ja	ja	nein
M	ja	ja	ja	nein

Tabelle 7.2: Übersicht darüber, mit welchen Methoden die Aluminiumoxid-Sputterschichten untersucht wurden. Das Symbol (T) bedeutet, dass temperaturabhängige Messungen durchgeführt wurden.

Nachfolgend werden zuerst die Ergebnisse zur Oberflächenmorphologie und Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Schichten vorgestellt. Anschließend werden die Ergebnisse aus den elektrischen Messungen beschrieben. Zuletzt wird diskutiert, inwieweit sich die Elementzusammensetzung und Oberflächenmorphologie auf die elektrischen Eigenschaften der Aluminiumoxid-Schichten auswirkten.

7.3 Untersuchungen zur Oberflächenmorphologie

Um die Oberflächenmorphologie der Aluminiumoxid-Schichten zu untersuchen, wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Umbach (Universität Würzburg) Rasterkraftmikroskopiebilder aufgenommen. Dazu wurde ein Rasterkraftmikroskop der Firma TopoMetrix (Typ: Explorer) verwendet. Gemessen wurde dabei im so genannten Non-Contact-Mode, bei dem adhäsive Kräfte zwischen Probe und Spitze wirken. Von jeder Probe wurden mindestens zwei unterschiedliche Bereiche mit einer Fläche von jeweils $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ abgebildet. Gemessen wurde stets an Luft. Die AFM-Bilder wurden mit dem Programm WSxM 3.0 [142] nachbearbeitet. Dabei wurde für jedes AFM-Bild zuerst ein Ebenenabgleich vorgenommen und danach die Oberflächenrauigkeit bestimmt. Als Maß für die Oberflächenrauigkeit dient nachfolgend der so genannte *RMS-Wert*, der durch die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung vom Mittelwert aller gemessenen Höhenwerte definiert ist.

7.3.1 Rasterkraftmikroskopiebilder

In Abbildung 7.4 sieht man die AFM-Bilder der Aluminiumoxid-Sputterschichten auf mit ITO beschichtetem Glas. Weiterhin ist hier je ein AFM-Bild des unbeschichteten ITO-Substrats und einer durch Ätzen vom ITO befreiten Glasoberfläche dargestellt. Man erkennt hier, dass die untersuchten Aluminiumoxid-Sputterschichten und das ITO-Substrat eine körnige Oberflächenmorphologie aufweisen. Die laterale Ausdehnung der Körner ist mit $0.3\ \mu\text{m}$ bis $0.5\ \mu\text{m}$ für die untersuchten Aluminiumoxid-Schichten und das ITO-Substrat identisch. Neben den Körnern sieht man in den AFM-Bildern vereinzelt bis zu circa $40\ \text{nm}$ tiefe, lang gezogene Poren, die für alle Aluminiumoxid-Schichten charakteristisch sind. Einige dieser Poren sind in Abbildung 7.4 exemplarisch für Schicht A und Schicht B durch Pfeile markiert.

Den AFM-Höhenprofilen in Abbildung 7.5 lässt sich entnehmen, dass die Oberflächen der Aluminiumoxid-Schichten gegenüber der geätzten Glasoberfläche relativ rau sind. Die aus den AFM-Bildern in Abbildung 7.4 berechneten RMS-Werte sind in Tabelle 7.3 aufgelistet. Der RMS-Wert variiert je nach Aluminiumoxid-Schicht zwischen 2.8 nm und 5.0 nm. Die einzelnen in Tabelle 7.1 angegebenen Sputterparameter korrelieren *nicht* mit den hier angegebenen RMS-Werten. Für das ITO-Substrat wurde ein RMS-Wert von 4.0 nm und das geätzte Glas ein RMS-Wert von 1.4 nm aus den zugehörigen AFM-Bildern bestimmt.

Probe	A	B	C	D	E	F	G	H	I	M	ITO	Glas
Schichtdicke d (nm)	160	160	160	160	160	160	160	160	160	80	100	n.b.
RMS-Wert (nm)	3.6	4.7	n.b.	4.0	3.6	3.0	4.8	5.0	4.0	2.8	4.0	1.4

Tabelle 7.3: RMS-Werte der Aluminiumoxid-Sputterschichten auf mit ITO beschichtetem Glas. Der Messfehler beträgt hier jeweils circa ± 0.2 nm.

In Abbildung 7.6.a sind Höhenhistogramme dargestellt, die aus den AFM-Bildern der Aluminiumoxid-Schichten erhalten wurden. Man erkennt hier, dass die Höhenverteilungen grundsätzlich *nicht* spiegelsymmetrisch, sondern systematisch zu kleinen Höhenwerten hin verbreitert sind. Demgegenüber sind die Höhenverteilungen für ITO und Glas spiegelsymmetrisch und gaußförmig (vgl. Abb. 7.6.b). Die asymmetrische Verbreiterung der Höhenverteilung ist demnach charakteristisch für die Oberflächen der Aluminiumoxid-Sputterschichten.

7.3.2 Diskussion der Rasterkraftmikroskopiebilder

Die experimentellen Ergebnisse aus der Rasterkraftmikroskopie zeigen, dass die Oberflächenmorphologie der Aluminiumoxid-Schichten *nicht* systematisch durch einen der Sputterparameter beeinflusst wurde. Die relativ große Oberflächenrauigkeit, die tiefen ausgedehnten Poren sowie die asymmetrische Verbreiterung der Höhenverteilungen lassen auf ein abschattungsdominiertes Wachstum [143] der Aluminiumoxid-Sputterschichten schließen. Hierbei dominiert der geometrische Abschattungseffekt, der darin besteht, dass auf der wachsenden Oberfläche der anziehend wirkende Bereich von Bergen insgesamt größer als derjenige von Tälern ist, wodurch Berge stärker wachsen als Täler [143]. Eine ausführliche Beschreibung dieses Effektes findet sich in der Dissertation von G. Streng [144]. Dem Abschattungseffekt, der zu einer Aufrauung der Oberfläche führt, steht dabei die Oberflächendiffusion der Teilchen gegenüber, die glättend wirkt [143]. Daher empfiehlt es sich, zukünftig größere Substrattemperaturen zu wählen, um die Oberflächendiffusion zu steigern und damit weniger poröse Aluminiumoxid-Sputterschichten zu erhalten.

Inwieweit die Aluminiumoxid-Schichten tatsächlich porös sind, lässt sich anhand der AFM-Bilder *nicht* direkt entscheiden, weil mit Rasterkraftmikroskopie nur die Schichtoberflächen abgebildet wurden. Weil jedoch die Oberflächenmerkmale der Aluminiumoxid-Schichten für ein abschattungsdominiertes Wachstum charakteristisch sind, das typischerweise zu porösen Schichten führt [143], ist anzunehmen, dass die Aluminiumoxid-Schichten auch im Inneren porös sind. Daher ist davon auszugehen, dass Gold beim Aufdampfen der Kondensatorelektroden in die offenen Poren der Aluminiumoxid-Schichten eindringt und dort die elektrischen Eigenschaften der Aluminiumoxid-Schichten beeinflusst. In der Tat zeigt sich bei den elektrischen Messungen an den Kondensatoren ein Einbrennverhalten, was auf metallisches Gold in den porösen Aluminiumoxid-Schichten hinweist (vgl. Kap. 7.6.6).

Um die offene Porosität zwischen der ITO-Elektrode und Oberfläche der Aluminiumoxid-Schichten weitergehend zu untersuchen, bietet sich an, die Proben in einen wässrigen Elektrolyten einzutauchen und elektrochemische Polarisationskurven aufzunehmen. Derartige Expe-

imente wurden von Mäntylä et al. [145] an HF-gesputterten Aluminiumoxid-Schichten auf Kupfer-Substraten durchgeführt, die circa 5 μm dick waren. Hierbei zeigte sich, dass offene Poren in den Aluminiumoxid-Schichten vorhanden waren, die es den Elektrolyten (hier: 1 N Schwefelsäure) erlaubten, die Schichten zu durchdringen.

7.3.3 Literatur zur Oberflächenmorphologie gesputterter Aluminiumoxid-Schichten

Aus der Literatur sind mehrere rasterkraft- [146,147] und rasterelektronenmikroskopische [145,148] Untersuchungen zur Oberflächenmorphologie HF-Magnetron gesputterter Aluminiumoxid-Schichten bekannt. Abhängig von den Sputterbedingungen werden in diesen Arbeiten unterschiedliche Oberflächenmorphologien beschrieben. Ein Vergleich der Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit mit den Literaturergebnissen ist aufgrund der Vielzahl der Sputterparameter schwierig. An dieser Stelle bietet sich der Vergleich mit der Arbeit von Lee et al. [146] an, bei der analog zur vorliegenden Arbeit Aluminiumoxid-Sputterschichten auf mit ITO beschichtetem Glas erforscht wurden. Die Ergebnisse von Lee et al. [146] stimmen mit den in der vorliegenden Arbeit dargelegten Ergebnissen darin überein, dass eine körnige Oberflächenmorphologie zu beobachten ist. Mit RMS-Werten im Bereich von 2.2 nm bis 2.7 nm ist jedoch die Oberflächenrauigkeit der Aluminiumoxid-Schichten in Lee et al. [146] im Mittel kleiner als im Fall der vorliegenden Arbeit.

Signifikant kleinere Oberflächenrauigkeiten als im Rahmen der vorliegenden Arbeit, d.h. RMS-Werte im Bereich von circa 0.4 nm bis 3.3 nm, wurden für Aluminiumoxid-Sputterschichten gemessen [147], die bei Raumtemperatur auf bekanntermaßen relativ glatte Si-Substrate abgeschieden wurden. Die im Mittel größere Oberflächenrauigkeit der im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Aluminiumoxid-Sputterschichten (vgl. Tabelle 7.3) beruht möglicherweise auf der gegenüber den Si-Substraten von Lee et al. größeren Oberflächenrauigkeit der ITO-Substrate. Vermutlich wurde dadurch das abschattungsdominierte Wachstum der Sputterschichten im Fall der ITO-Substrate unterstützt, was die im Mittel größeren Oberflächenrauigkeiten in der vorliegenden Arbeit erklärt.

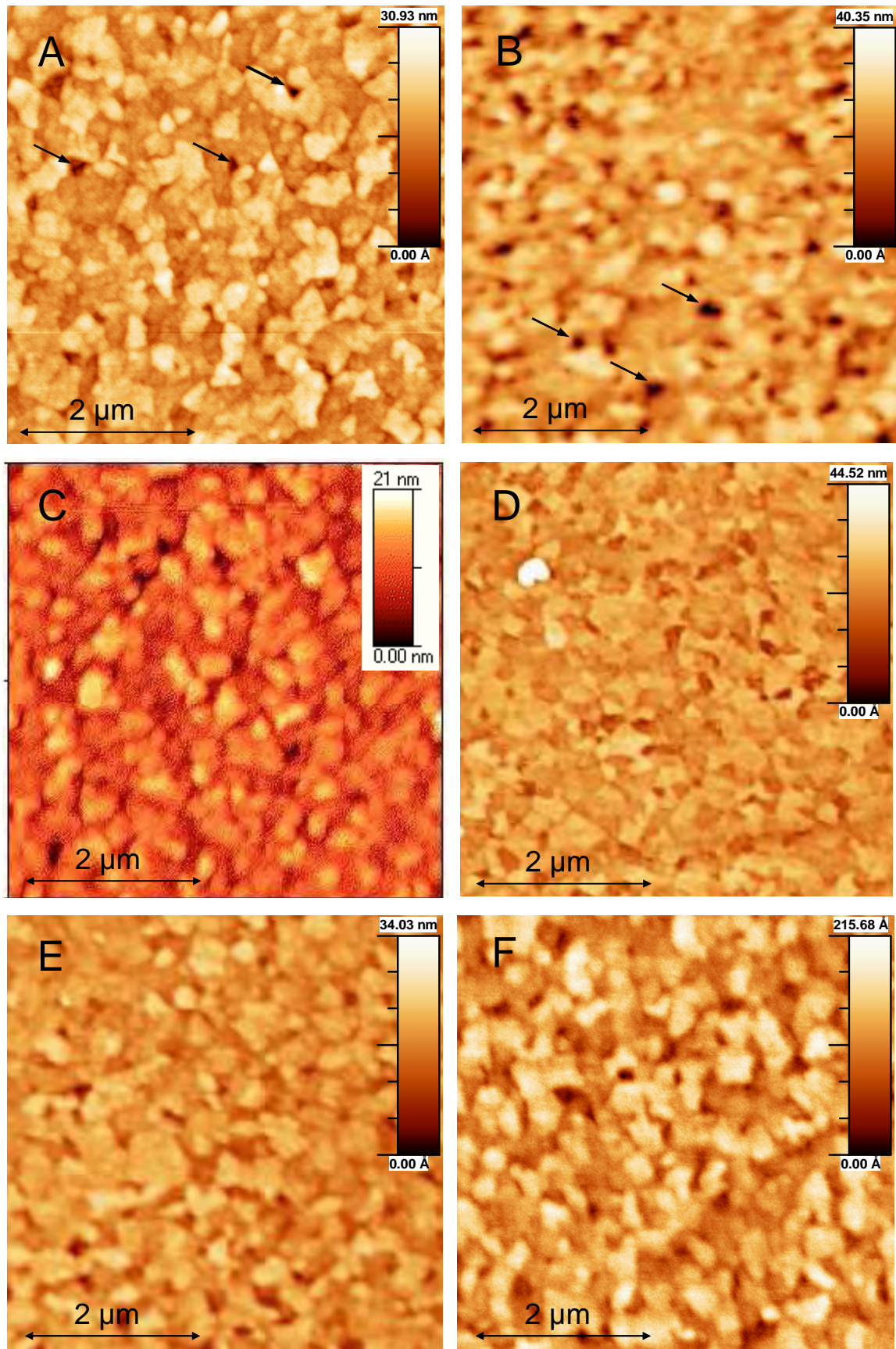


Abb. 7.4.a: Rasterkraftmikroskopiebilder der Aluminiumoxid-Sputterschichten A bis F auf mit ITO beschichtetem Glas. Mit den Pfeilen sind exemplarisch tiefe ausgedehnte Poren markiert, die für die Oberflächen der untersuchten Aluminiumoxid-Schichten charakteristisch sind. Das AFM-Bild C wurde von Dr. L. Knoth aufgenommen.

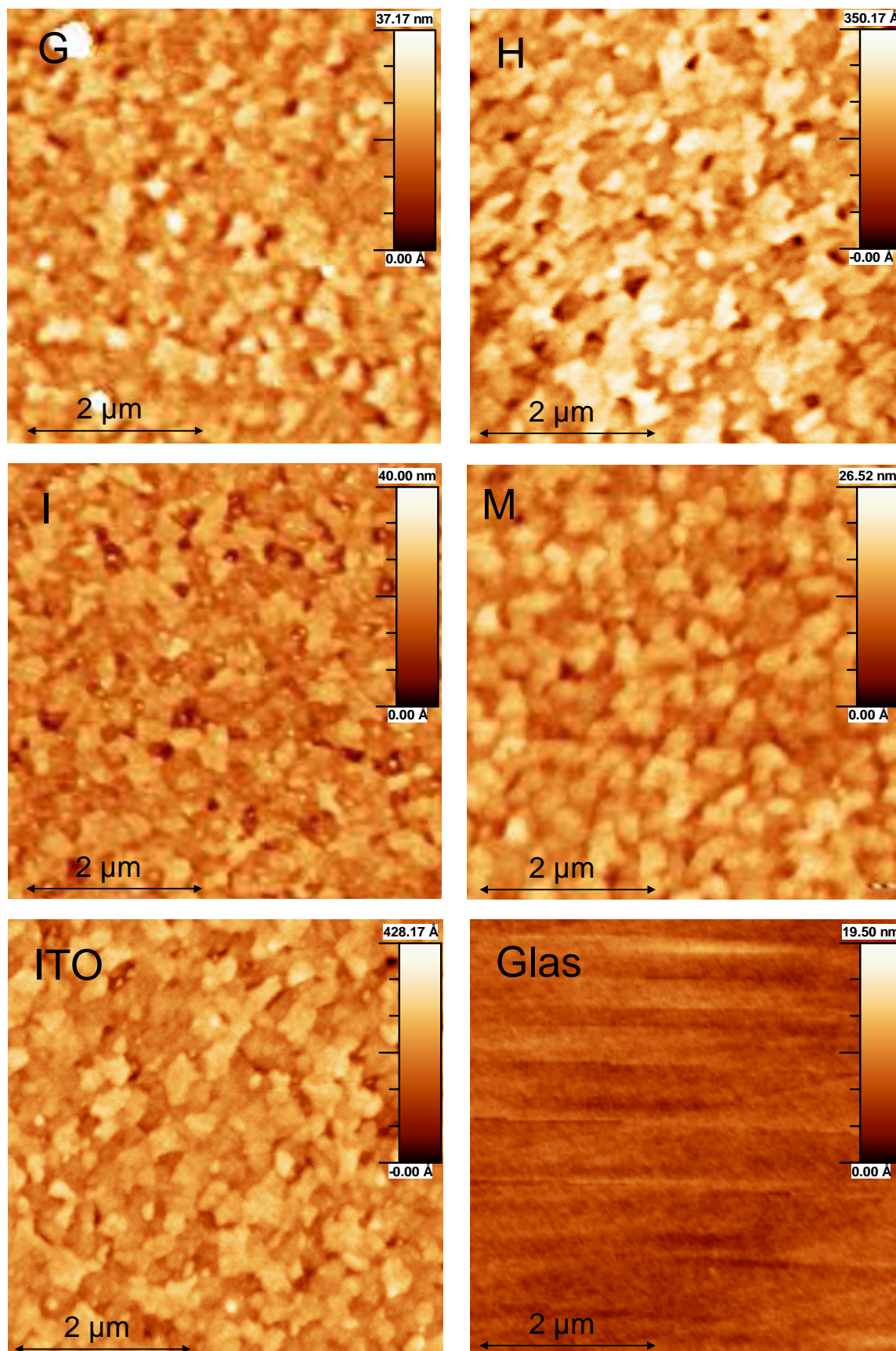


Abb. 7.4.b: Rasterkraftmikroskopiebilder der Aluminiumoxid-Sputterschichten G bis I und M auf mit ITO beschichtetem Glas. Zusätzlich sieht man das AFM-Bild des sauberen ITO-Substrats und des Glases von dem die ITO-Schicht zuvor nach der in Kap. 3.1.4 angegebenen Prozedur abgeätzt worden war.

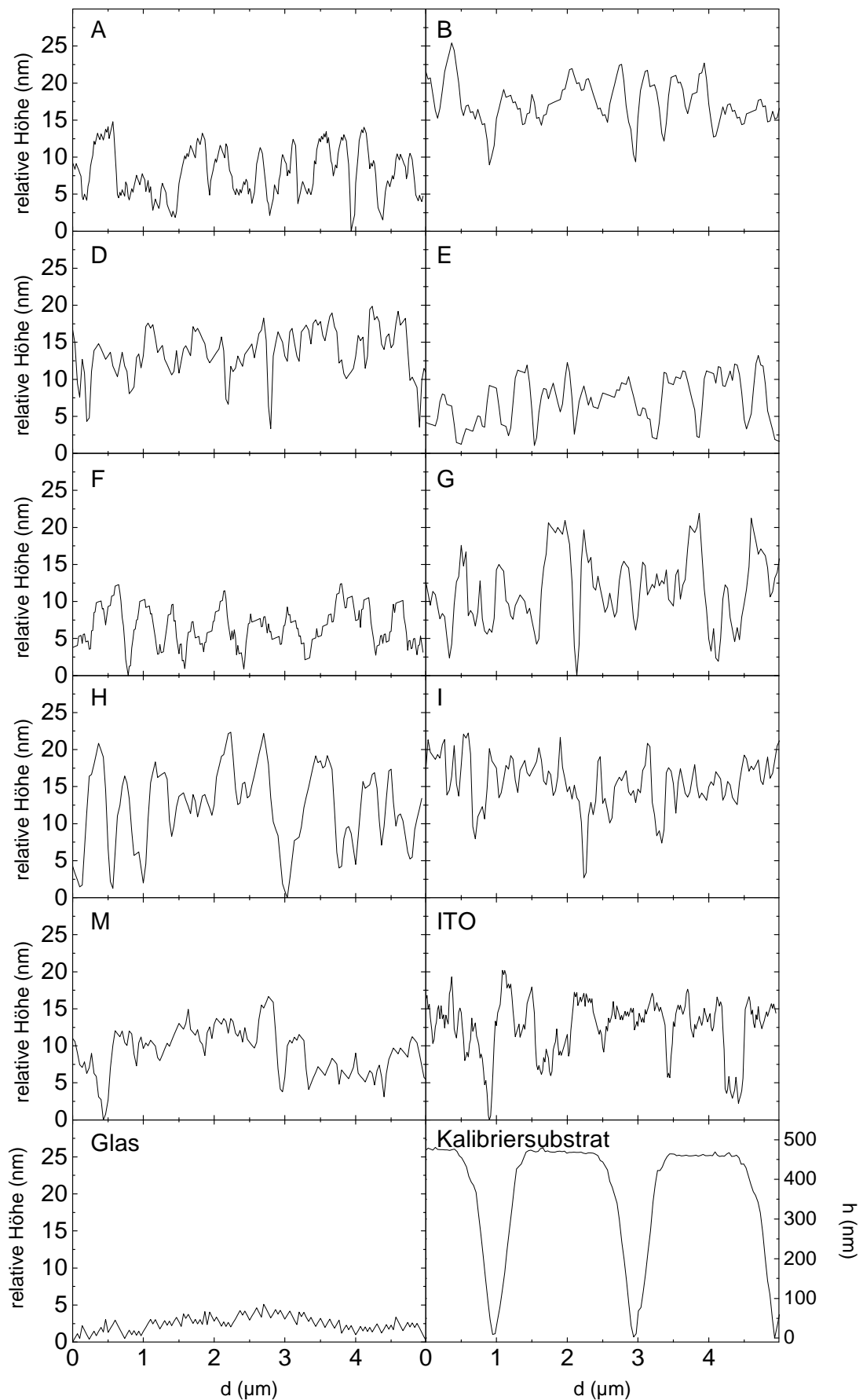


Abb. 7.5: AFM-Höhenprofile der Aluminiumoxid-Sputterschichten, des ITO-Substrats und der geätzten Glasoberfläche. Weiterhin ist das AFM-Höhenprofil eines Si-Kalibriersubstrats mit definierten Stufen von 500 nm dargestellt. Man beachte die abweichende Höhenskalierung im Fall des Kalibriersubstrats.

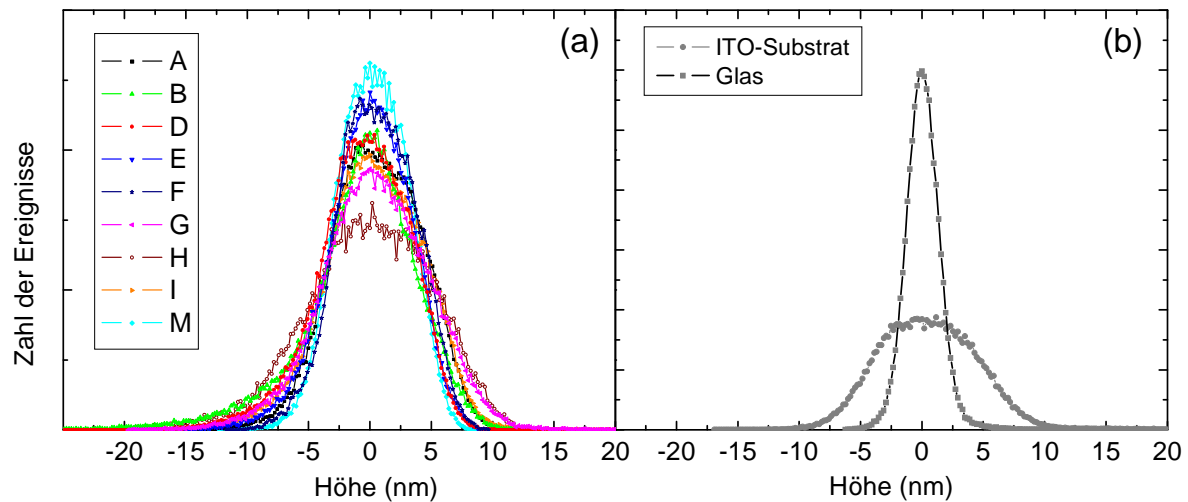


Abb. 7.6: AFM-Höhenhistogramme (a) der untersuchten Aluminiumoxid-Sputterschichten und (b) des ITO-Substrats sowie des geätzten Glases. Die gezeigten Histogramme sind auf die Fläche normiert. Im Fall der Aluminiumoxid-Schichten sind die Höhenverteilungen *nicht* spiegelsymmetrisch, sondern systematisch zu kleinen Höhenwerten hin verbreitert. Dahingegen sind die Höhenverteilungen für ITO und Glas spiegelsymmetrisch und gaußförmig.

7.4 Untersuchungen zur Elementzusammensetzung

Mit elastischer Vorwärtsstreuung hochenergetischer schwerer Ionen (ERD) wurden Tiefenprofile der Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Sputterschichten erstellt. Die ERD-Messungen wurden von Herrn Dr. A. Bergmaier am Münchner Tandembeschleuniger durchgeführt, dessen Dissertation [22] eine detaillierte Beschreibung des Messaufbaus und der Analysemethoden enthält. Nachfolgend wird daher lediglich das Prinzip der Elementaranalyse mittels ERD erläutert.

7.4.1 Elastische Vorwärtsstreuung hochenergetischer schwerer Ionen (ERD)

Mit der ERD-Methode [22] lassen sich leichte bis mittelschwere Elemente mit Ordnungszahlen von $Z = 1$ bis $Z = 40$ mit einer Nachweisempfindlichkeit bis in den ppm-Bereich und einer zugleich großen Tiefenaufklärung von 10 nm detektieren. Die Elementkonzentrationen werden dabei mit einer relativen Genauigkeit von circa 1% bestimmt. Die maximale Nachweistiefe der eingesetzten ERD-Methode beträgt circa 1 μm . Daher eignet sich die ERD-Methode besonders gut dazu, Tiefenprofile der Elementzusammensetzung dünner Schichten zu erstellen. Zudem arbeitet die ERD-Methode quasi zerstörungsfrei.

Eine Prinzipskizze des ERD-Experiments sieht man in Abbildung 7.7. Bei der ERD-Methode werden *schwere*, hochenergetische Ionen (^{197}Au ; $E = 80 \text{ MeV}$ bis 230 MeV) unter einem flachen Winkel α zur Oberfläche auf die Probe geschossen [22]. Der Probenkammerdruck beträgt dabei typischerweise 1×10^{-7} mbar. Die Projektile gehen elastische Stöße mit dem Probenmaterial ein. Aufgrund der großen Masse der Projektile ist der Impulsübertrag dabei so groß, dass einzelne Probenatome aus der Probe gestoßen werden. Die Rückstoßionen werden anhand ihrer charakteristischen Energieverlustspektren identifiziert. Die Tiefeninformation erhält man aus der kinetischen Energie der Rückstoßionen, wobei die energieärmeren Ionen aus größeren Tiefen stammen. Um Tiefenprofile der Elementkonzentrationen zu erhalten, misst man für jedes Element die relative Energieverschiebung $\Delta E_2/E_2$ der Rückstoßionen aus dem Schichtinneren relativ zu den direkt von der Oberfläche gestreuten Ionen.

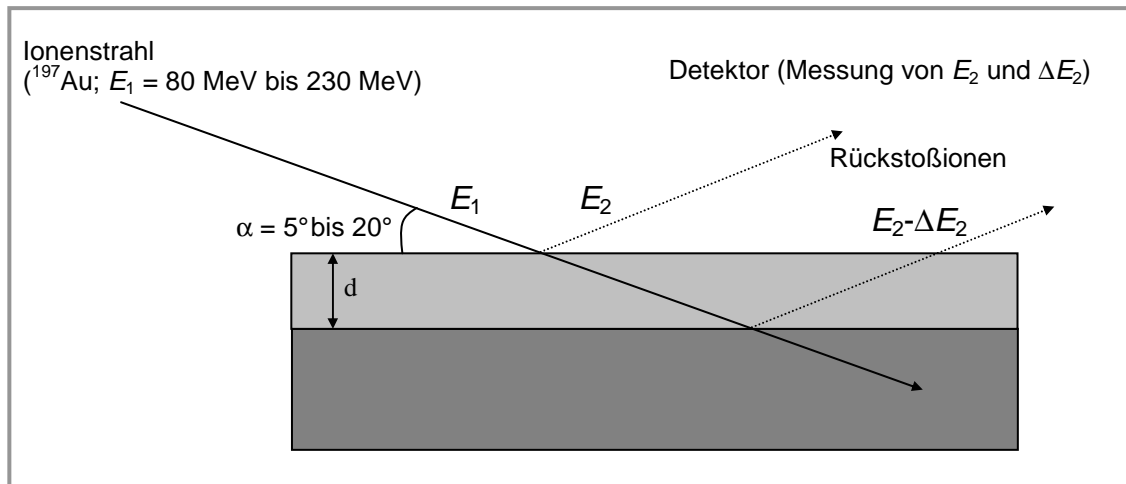


Abb. 7.7: Prinzipskizze des ERD-Experiments modifiziert nach [22].

7.4.2 Tiefenprofile der Elementkonzentrationen

In Abbildung 7.8 und Abbildung 7.9 sieht man die Tiefenprofile der Elementkonzentrationen in den Aluminiumoxid-Sputterschichten, die mit der ERD-Methode bestimmt wurden. Die Konzentrationen der Elemente sind hier in atomaren Prozenteinheiten (at%) und die Tiefe in Einheiten von Atomen pro Quadratzentimeter Probenfläche (at/cm^2) angegeben. Zusätzlich ist die zugehörige Tiefe in nm angegeben, die anhand des Abfalls der Al-Konzentration an der AlO_x -ITO-Grenzfläche der mit dem Schwingquarz gemessenen Dicke $d_{ao} = (160 \pm 20) \text{ nm}$ zugeordnet wurde. Dabei wurde eine konstante Dichte der Aluminiumoxid-Schichten angenommen. Nachgewiesen wurden die folgenden Elemente: O, Al, Ar, H, F, C, N, Si und B. Man erkennt in Abbildung 7.8 und Abbildung 7.9, dass die Konzentrationen dieser Elemente mit Ausnahme von Silizium im Inneren der Schichten, d.h. im Tiefenintervall von $0.50 \times 10^{18} \text{ at}/\text{cm}^2$ bis $1.00 \times 10^{18} \text{ at}/\text{cm}^2$, relativ gut konstant sind. Dahingegen unterscheidet sich die Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Schichten an der Oberfläche und im Grenzbereich zu ITO deutlich von derjenigen in der Schichtmitte. Im Grenzbereich zu ITO, d.h. im Tiefenintervall von $1.00 \times 10^{18} \text{ at}/\text{cm}^2$ bis $1.50 \times 10^{18} \text{ at}/\text{cm}^2$, sind typischerweise das O/Al-Verhältnis und die Konzentrationen von H, Si, N und B gegenüber den entsprechenden Konzentrationen im Schichtinneren erhöht. An der Oberfläche, d.h. im Tiefenintervall von $0.00 \times 10^{18} \text{ at}/\text{cm}^2$ bis $0.50 \times 10^{18} \text{ at}/\text{cm}^2$, sind typischerweise die Konzentrationen von Wasserstoff und Kohlenstoff gegenüber denjenigen im Schichtinneren erhöht. Demgegenüber sind die Konzentrationen von Argon und Fluor über die gesamte Schichtdicke von $0.00 \times 10^{18} \text{ at}/\text{cm}^2$ bis $1.50 \times 10^{18} \text{ at}/\text{cm}^2$ relativ gut konstant.

Weil der Ladungstransport durch das Volumen der Isolatorschicht untersucht werden soll, ist es sinnvoll, die mittleren Elementkonzentrationen im Inneren der Aluminiumoxid-Schichten auszuwerten. Diese sind in Tabelle 7.4 aufgelistet. Man erkennt hier, dass die Schichten zu 26.6 at% bis 41.6 at% aus Aluminium und zu 50.1 at% bis 60.7 at% aus Sauerstoff zusammengesetzt waren. Das atomare O/Al-Verhältnis der Aluminiumoxid-Schichten variierte dabei zwischen 1.34 und 1.98. Die größte Spannweite in der Elementkonzentration unter den nachgewiesenen Elementen registriert man jedoch für Wasserstoff, dessen Konzentration von 0.18 at% bis 17.2 at% variierte. Daneben enthielten die Aluminiumoxid-Schichten 0.59 at% bis 1.25 at% Argon, 0.14 at% bis 4.0 at% Fluor, 0.03 at% bis 0.27 at% Kohlenstoff und 0.00 at% bis 0.50 at% Silizium. Die Konzentrationen von Stickstoff und Bor betragen in allen untersuchten Aluminiumoxid-Schichten unter 0.05 at%, womit diese beiden Elemente nur in Spuren vorhanden waren.

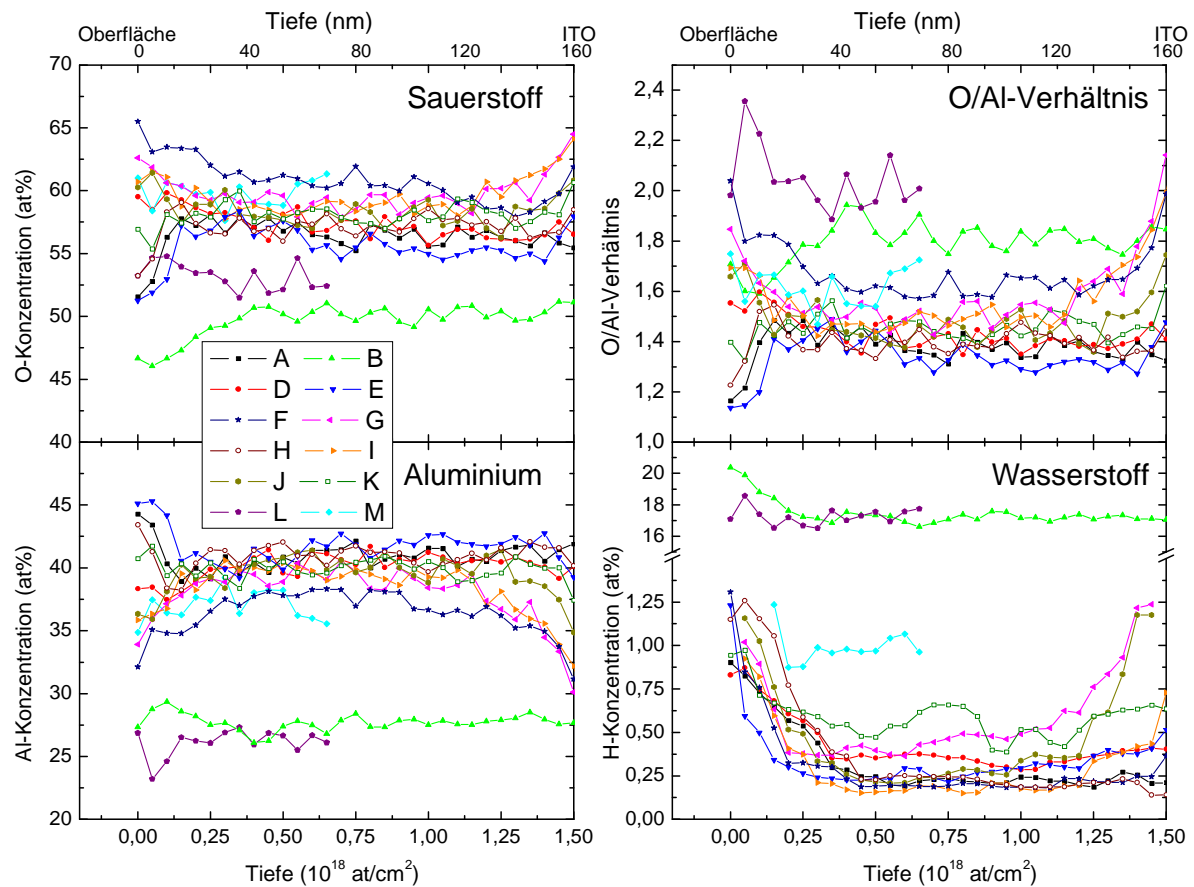


Abb. 7.8: Mittels ERD bestimmte Tiefenprofile der atomaren Konzentrationen der Elemente O, Al, H und Tiefenprofil des atomaren O/Al-Verhältnisses in den Aluminiumoxid-Sputterschichten.

Probe	c[Al] (at%)	c[O] (at%)	$\frac{c[O]}{c[Al]}$	c[Ar] (at%)	c[H] (at%)	c[F] (at%)	c[C] (at%)	c[B] (at%)	c[Si] (at%)	c[N] (at%)
A	41.1 ± 0.6	56.4 ± 0.7	1.38 ± 0.04	0.94 ± 0.12	0.22 ± 0.02	1.0 ± 0.14	0.14 ± 0.06	0.00 ± 0.01	0.13 ± 0.05	0.00 ± 0.01
B	27.6 ± 0.4	50.1 ± 0.6	1.82 ± 0.05	0.98 ± 0.08	17.2 ± 0.3	4.0 ± 0.2	0.11 ± 0.10	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
D	40.6 ± 0.7	57.2 ± 0.9	1.41 ± 0.05	0.99 ± 0.13	0.34 ± 0.03	0.52 ± 0.22	0.15 ± 0.08	0.00 ± 0.01	0.20 ± 0.10	0.01 ± 0.02
E	41.6 ± 0.8	55.8 ± 0.9	1.34 ± 0.05	<i>n.b.</i>	0.26 ± 0.03	1.2 ± 0.2	0.27 ± 0.06	0.00 ± 0.00	<i>n.b.</i>	0.00 ± 0.00
F	37.7 ± 0.6	60.7 ± 0.6	1.61 ± 0.04	0.59 ± 0.14	0.19 ± 0.01	0.20 ± 0.07	0.04 ± 0.03	0.02 ± 0.04	0.50 ± 0.42	0.01 ± 0.01
G	39.3 ± 0.8	58.9 ± 0.7	1.50 ± 0.05	0.76 ± 0.14	0.44 ± 0.05	0.30 ± 0.11	0.09 ± 0.04	0.01 ± 0.02	0.14 ± 0.09	0.02 ± 0.03
H	41.0 ± 0.7	57.2 ± 0.8	1.40 ± 0.04	0.88 ± 0.11	0.23 ± 0.02	0.47 ± 0.19	0.05 ± 0.04	0.00 ± 0.00	0.12 ± 0.04	0.01 ± 0.02
I	39.5 ± 0.5	58.7 ± 0.5	1.49 ± 0.03	1.25 ± 0.15	0.18 ± 0.02	0.14 ± 0.04	0.03 ± 0.03	0.01 ± 0.01	0.14 ± 0.08	0.02 ± 0.03
J	40.3 ± 0.9	58.0 ± 0.8	1.44 ± 0.05	1.09 ± 0.14	0.26 ± 0.04	0.19 ± 0.07	0.08 ± 0.05	0.00 ± 0.01	0.11 ± 0.05	0.01 ± 0.02
K	40.2 ± 0.5	57.9 ± 0.5	1.44 ± 0.03	0.71 ± 0.14	0.55 ± 0.10	0.48 ± 0.09	0.08 ± 0.04	0.00 ± 0.01	0.09 ± 0.02	0.01 ± 0.01
L	26.6 ± 0.5	52.6 ± 0.9	1.98 ± 0.07	0.64 ± 0.15	17.1 ± 0.5	2.9 ± 0.2	0.06 ± 0.06	0.04 ± 0.03	0.06 ± 0.03	0.02 ± 0.03
M	37.9 ± 1.0	59.1 ± 1.0	1.56 ± 0.06	0.77 ± 0.18	0.96 ± 0.04	0.95 ± 0.10	0.13 ± 0.07	0.04 ± 0.05	0.13 ± 0.04	0.03 ± 0.03

Tabelle 7.4: Mittlere atomare Konzentrationen der Elemente im Inneren der Aluminiumoxid-Sputterschichten, d.h. im Tiefenintervall von $0.50 \times 10^{18} \text{ at/cm}^2$ bis $1.00 \times 10^{18} \text{ at/cm}^2$ im Fall der Proben A bis K oder von $0.25 \times 10^{18} \text{ at/cm}^2$ bis $0.50 \times 10^{18} \text{ at/cm}^2$ im Fall der Probe L und Probe M.

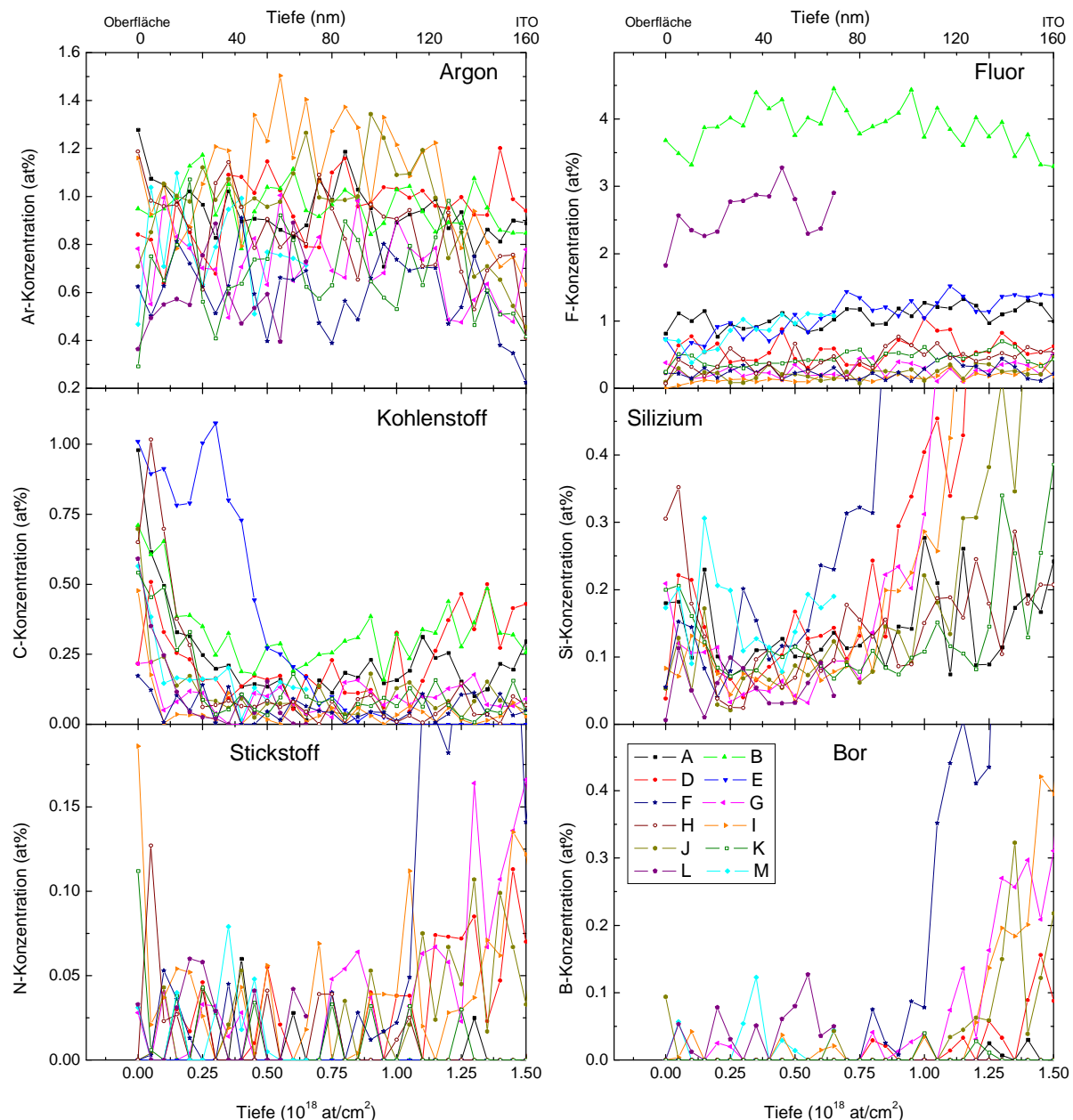


Abb. 7.9: Mit ERD bestimmte Tiefenprofile der atomaren Konzentrationen der Elemente Ar, F, C, Si, N, B in den Aluminiumoxid-Sputterschichten.

Die Standardabweichungen der Elementkonzentrationen, die in Tabelle 7.4 angegeben sind, berücksichtigen die Konzentrationsschwankungen in den Tiefenprofilen, die man aufgrund der relativen Genauigkeit der ERD-Methode von circa 1% hauptsächlich auf Fluktuationen beim Sputtern zurückführen muss. Die *relativ große Konzentration an Fluor* in den Aluminiumoxid-Schichten wird darauf zurückgeführt, dass neben dem Aluminiumoxid-Target unbeabsichtigt eine Teflon-Isolierung, die zwischen der Kathode und Anode der Sputterquelle angebracht war, abgetragen wurde. Hier lag ein konstruktionsbedingter Fehler der Sputterquelle vor, der behoben wurde, bevor die Aluminiumoxid-Schichten für die Feldeffekttransistoren abgeschieden wurden. Dazu wurden der obere Anodenring und die Teflon-Isolierung dauerhaft aus der Sputterquelle entfernt.

Die im Bereich der Oberfläche gegenüber dem Schichtinneren erhöhten Konzentrationen an Kohlenstoff und Wasserstoff zeigen an, dass die Oberflächen der Aluminiumoxid-Schichten mit Kohlenwasserstoffen verunreinigt waren. Möglicherweise beruht diese Verunreinigung

darauf, dass die Aluminiumoxid-Schichten *vor* den ERD-Messungen mit einem Papiertuch, das mit Aceton (Reinheit 99%) getränkt war, abgewischt wurden, um die Goldelektroden von der Oberfläche zu entfernen.

7.4.3 Einfluss der Sputterbedingungen auf die Elementzusammensetzung

Nachfolgend wird analysiert, inwieweit sich die Sputterbedingungen auf die Elementzusammensetzung im Inneren der Aluminiumoxid-Schichten auswirkten. Die Analyse beschränkt sich dabei auf die Elemente Sauerstoff, Aluminium, Wasserstoff, Argon und Fluor, aus denen die Aluminiumoxid-Schichten zu über 99.4 at% (vgl. Tabelle 7.4) zusammengesetzt waren.

Einfluss der Sputtergaszusammensetzung

In Abbildung 7.10.a-c erkennt man, dass das O/Al-Verhältnis sowie die Konzentrationen von Wasserstoff und Fluor bei Zugabe von Sauerstoff zum Sputtergas ansteigen. Bei den mit Argon *und* Sauerstoff gesputterten Schichten B und L ist das O/Al-Verhältnis um den Faktor 1.1 bis 1.2, die H-Konzentration um den Faktor 17 und die F-Konzentration um den Faktor 3 bis 4 gegenüber den Maximalwerten der übrigen mit *reinem* Argon gesputterten Schichten erhöht. Die Ar-Konzentration korreliert demgegenüber *nicht* mit dem Sauerstoff-Anteil des Sputtergases (s. Abb. 7.10.d).

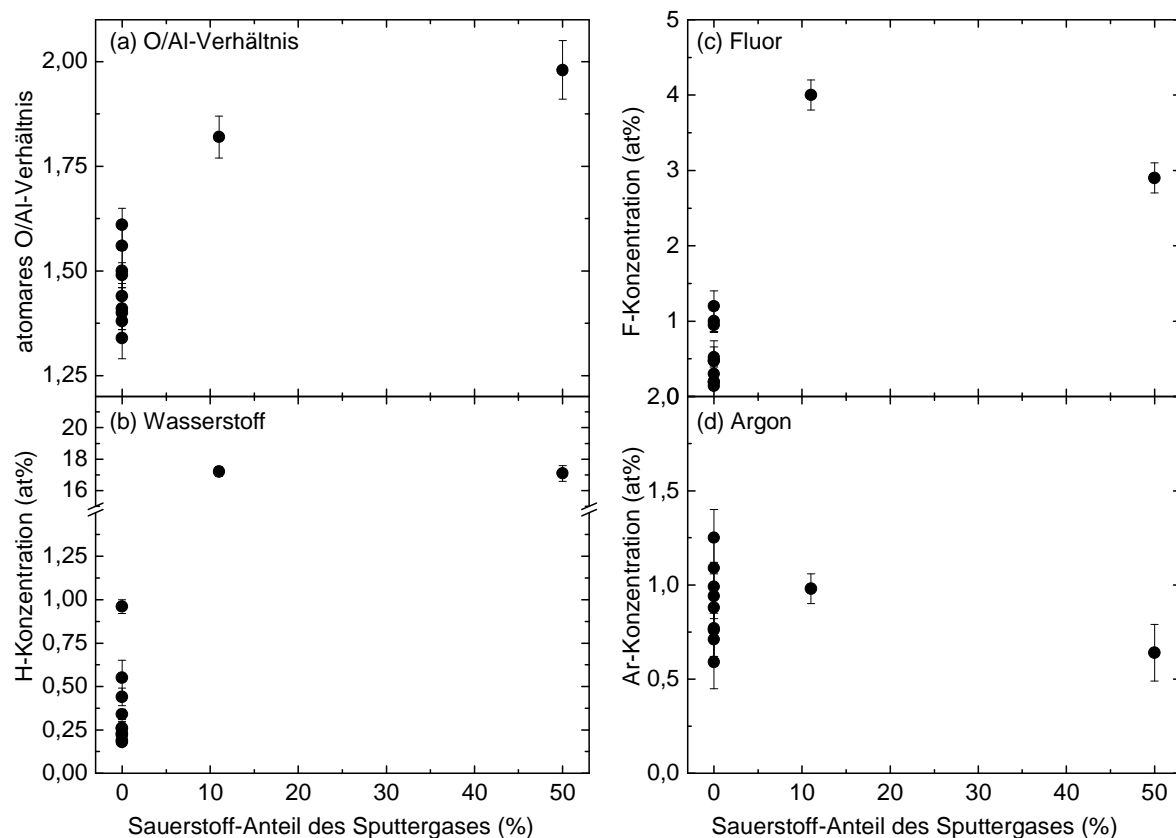


Abb. 7.10: Auftragungen (a) des atomaren O/Al-Verhältnisses und der atomaren Konzentrationen von (b) Wasserstoff, (c) Fluor sowie (d) Argon gegen den Sauerstoffgehalt des Sputtergases (vgl. Tab. 7.1). Das O/Al-Verhältnis und die Konzentrationen an Wasserstoff und Fluor nehmen mit steigendem Sauerstoff-Anteil des Sputtergases stark zu, wohingegen die Ar-Konzentration *nicht* mit dem Sauerstoff-Anteil des Sputtergases korreliert.

Einfluss des Basisdrucks und Sputtergasdrucks

In Abbildung 7.11.a-d sind das atomare O/Al-Verhältnis und die Konzentrationen von Wasserstoff, Fluor und Argon für zwei verschiedene Sputtergasdrücke gegen den Basisdruck p_{bas} der Präparationskammer aufgetragen. Der Basisdruck reicht hier von $p_{bas} = 5.0 \times 10^{-7}$ mbar bis $p_{bas} = 2.9 \times 10^{-6}$ mbar, wobei der Sputtergasdruck entweder $p_{sp} = 1.3 \times 10^{-3}$ mbar (vgl. die quadratischen Datenpunkte) oder $p_{sp} = 8.0 \times 10^{-3}$ mbar (vgl. die kreisförmigen Datenpunkte) beträgt. In Abbildung 7.11.a sieht man, dass das O/Al-Verhältnis schwach mit dem Basisdruck korreliert und dabei zu großen Basisdrücken hin ansteigt. Zudem ist das O/Al-Verhältnis für den kleineren Sputtergasdruck größer. Das O/Al-Verhältnis hängt also im Prinzip sowohl vom Basisdruck der Präparationskammer *vor* dem Sputtern als auch vom Sputtergasdruck ab.

Die H-Konzentration (s. Abb. 7.11.b) variiert im Druckbereich von $p_{bas} = 5.0 \times 10^{-7}$ mbar bis $p_{bas} = 1.9 \times 10^{-6}$ mbar um den Faktor 3 und korreliert in diesem Bereich weder mit dem Basisdruck noch mit dem Sputtergasdruck. Bei $p_{bas} = 2.9 \times 10^{-6}$ mbar ist dahingegen die H-Konzentration um den Faktor 2 bis 5 gegenüber kleineren Basisdrücken erhöht, was andeutet, dass die H-Konzentration hier sprunghaft mit zunehmendem Basisdruck ansteigt. Die F-Konzentration (s. Abb. 7.11.c) korreliert *nicht* mit dem Basisdruck, ist aber für den höheren Sputtergasdruck größer. Demgegenüber korreliert die Ar-Konzentration (s. Abb. 7.11.d) weder mit dem Basisdruck noch mit dem Sputtergasdruck.

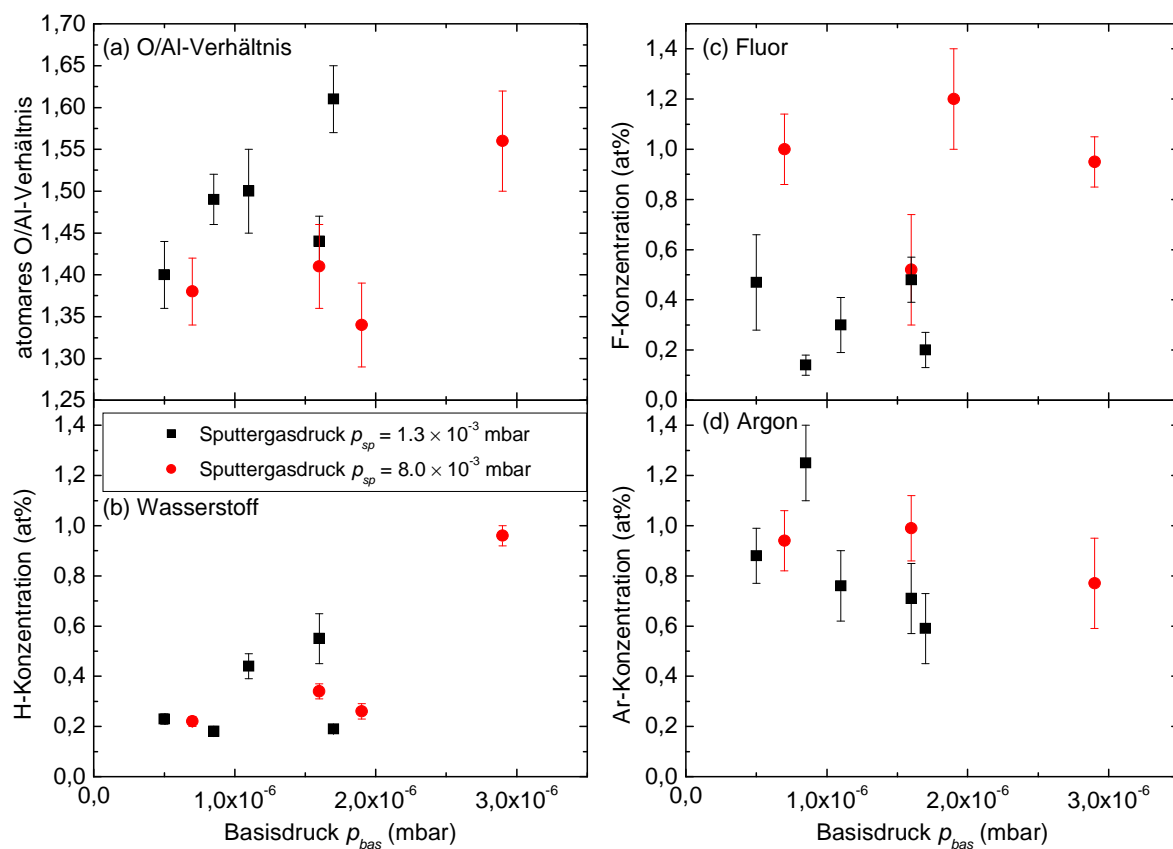


Abb. 7.11: Auftragungen (a) des atomaren O/Al-Verhältnisses und der atomaren Konzentrationen von (b) Wasserstoff, (c) Fluor und (d) Argon gegen den Basisdruck der Präparationskammer (vgl. Tab. 7.1). Berücksichtigt sind hier nur die Messwerte der mit *reinem* Argon gesputterten Aluminiumoxid-Schichten.

Einfluss der übrigen Sputterparameter

Eine Korrelation der übrigen Sputterparameter mit der Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Schichten wurde *nicht* beobachtet. Hierzu ist jedoch anzumerken, dass die Sputterrate mit dem Sputtergasdruck, der Sputterleistung und dem Sauerstoff-Anteil des Sputtergases korrelierte (vgl. Kap. 7.1). Die Sputterrate variierte zwischen 0.5 nm/min und 5.1 nm/min und korrelierte dabei weder mit dem O/Al-Verhältnis noch mit den Konzentrationen an Wasserstoff, Argon und Fluor.

Zusammenfassend geht aus diesem Abschnitt hervor, dass die Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Schichten weitgehend durch den Sauerstoff-Anteil des Sputtergases, den Basisdruck der Präparationskammer, und den Sputtergasdruck bestimmt wurde. Eine Sauerstoff-Zugabe zum Sputtergas bewirkt dabei einen starken Anstieg des O/Al-Verhältnisses und der H-Konzentration. Ein Anstieg des Basisdrucks ist damit verbunden, dass sich das O/Al-Verhältnis der Sputterschichten erhöht. Eine Steigerung des Sputtergasdrucks führt im Prinzip dazu, dass weniger Sauerstoff und mehr Fluor in die Aluminiumoxid-Schichten eingebaut wird. Im Gegensatz zum O/Al-Verhältnis und zu den Konzentrationen an Fluor und Wasserstoff bleibt die Ar-Konzentration von den zuvor genannten Sputterparametern unbeeinflusst.

7.4.4 Korrelation der Elementkonzentrationen mit dem O/Al-Verhältnis

Um zu überprüfen, inwieweit die atomaren Konzentrationen der Elemente Wasserstoff, Fluor und Argon mit dem atomaren O/Al-Verhältnis der Aluminiumoxid-Schichten korrelieren, sind in Abbildung 7.12.a-d das H/ AlO_x -Verhältnis, F/ AlO_x -Verhältnis, Ar/ AlO_x -Verhältnis und H/F-Verhältnis gegen das O/Al-Verhältnis aufgetragen. Mit „ AlO_x “ ist dabei die Summe aus den atomaren Konzentrationen an Aluminium und Sauerstoff bezeichnet. Man sieht in Abbildung 7.12.a, dass das H/ AlO_x -Verhältnis im Intervall zwischen O/Al = 1.3 und O/Al = 2.0 um circa den Faktor 100 variiert. Das H/ AlO_x -Verhältnis der mit Argon *und* Sauerstoff gesputterten Aluminiumoxid-Schichten beträgt dabei 0.22 ± 0.08 . Demgegenüber variiert das H/ AlO_x -Verhältnis der mit *reinem* Argon gesputterten Aluminiumoxid-Schichten zwischen $(1.8 \pm 0.7) \times 10^{-3}$ und $(1.0 \pm 0.7) \times 10^{-2}$, wobei das H/ AlO_x -Verhältnis *nicht* mit dem O/Al-Verhältnis korreliert.

Das F/ AlO_x -Verhältnis (vgl. Abb. 7.12.b) fällt zuerst im Bereich von O/Al = 1.3 bis O/Al = 1.5 um circa den Faktor 10 ab und steigt danach im Bereich von O/Al = 1.5 bis O/Al = 2.0 wieder an. Demgegenüber korreliert das Ar/ AlO_x -Verhältnis (vgl. Abb. 7.12.c) *nicht* mit dem O/Al-Verhältnis. Das H/F-Verhältnis (vgl. Abb. 7.12.d) steigt mit zunehmendem O/Al-Verhältnis um insgesamt den Faktor 28 an, wobei interessanterweise für Schichten mit einem O/Al-Verhältnis unter ~ 1.5 der F-Anteil und für Schichten mit einem O/Al-Verhältnis über ~ 1.5 der H-Anteil dominiert.

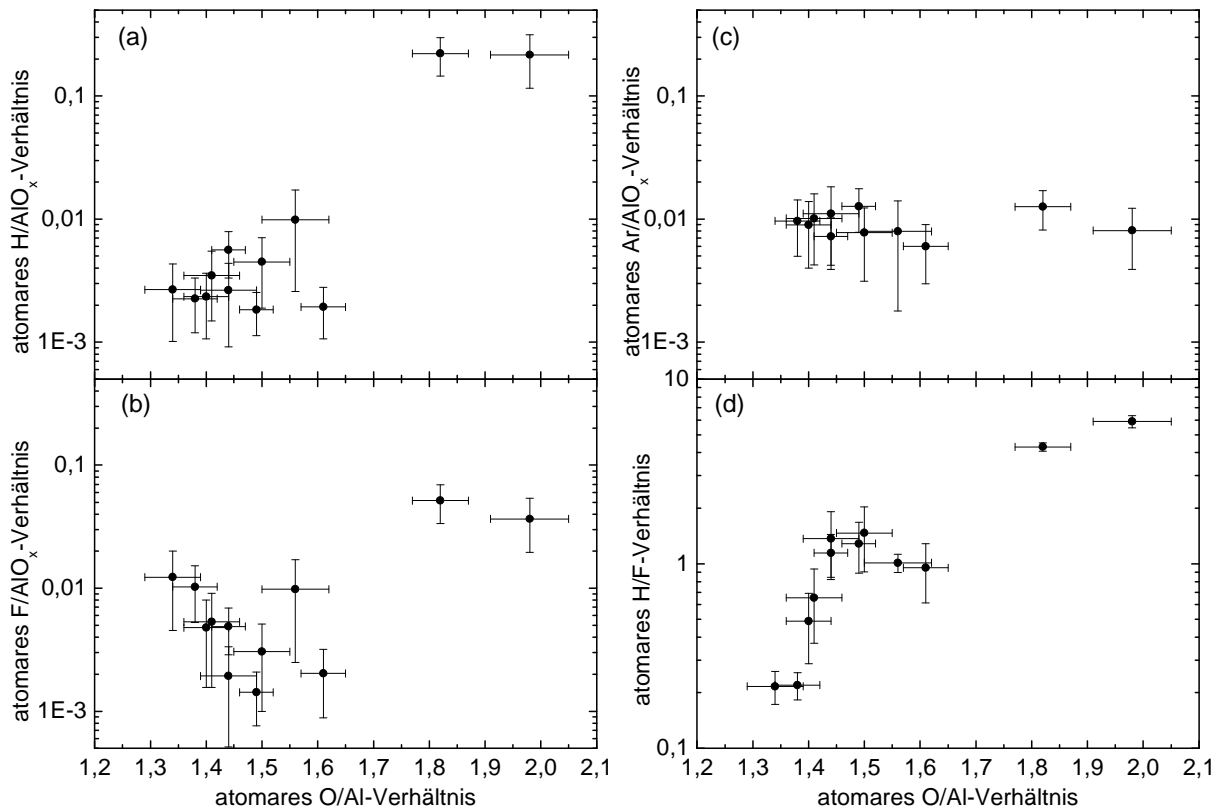


Abb. 7.12: Auftragungen des (a) H/AIO_x -Verhältnisses, (b) Ar/AIO_x -Verhältnisses (c) F/AIO_x -Verhältnisses und (d) des H/F -Verhältnisses gegen das O/Al -Verhältnis der Aluminiumoxid-Sputterschichten. Die Datenpunkte innerhalb des Intervalls von $O/Al = 1.3$ bis $O/Al = 1.7$ gehören dabei zu Schichten, die mit *reinem* Argon gesputtert wurden. Die restlichen beiden Datenpunkte beziehen sich auf Schichten, die mit Argon *und* Sauerstoff gesputtert wurden.

7.4.5 Diskussion der Ergebnisse aus den ERD-Messungen

Das zentrale Ergebnis aus den ERD-Messungen ist, dass bei Sauerstoff-Zugabe zum Sputtergas die H-Konzentration und das O/Al -Verhältnis der Sputterschichten stark ansteigen (vgl. Abb. 7.10.a-b). Daraus schließt man, dass Sauerstoff im Sputtergas den Einbau von Wasserstoff in die Aluminiumoxid-Schichten fördert. Dieser Sachverhalt deutet an, dass der Einbau von Wasserstoff an den Einbau von Sauerstoff gebunden ist. Dabei ist anzunehmen, dass der dazu benötigte Wasserstoff aus dem Restgas in der Präparationskammer stammt, das in einem turbomolekular gepumpten Hochvakuumssystem zu typischerweise 80% [23] aus Wasser besteht. Die Elementzusammensetzung der mit Argon *und* Sauerstoff gesputterten Aluminiumoxid-Schichten in Probe B und Probe L (vgl. Tabelle 7.4) weist zudem darauf hin, dass der Wasserstoff dabei in Form von Hydroxyionen (OH^- -Ionen) gebunden wird. Daher ist es wahrscheinlich, dass in den Sputterschichten ein Phasengemisch aus Aluminiumoxid Al_2O_3 und Aluminiumoxidhydroxid $AlO(OH)$ oder Aluminiumhydroxid $Al(OH)_3$ vorliegt. Bei den mit *reinem* Argon gesputterten Schichten korreliert die H-Konzentration allerdings weder mit dem Basisdruck (vgl. Abb. 7.11.b) noch mit einem der restlichen Sputterparameter, was andeutet, dass die H-Konzentration hier *nicht* allein durch einen einzigen Sputterparameter bestimmt wurde. Der sprunghafte Anstieg der H-Konzentration bei $p_{bas} = 2.9 \times 10^{-6}$ mbar in Abbildung 7.11.b weist jedoch darauf hin, dass die H-Konzentration im Prinzip mit steigendem Basisdruck bzw. Restgasdruck zunimmt.

Aus Abbildung 7.11.a geht weiterhin hervor, dass man bevorzugt sauerstoffarme Aluminiumoxid-Schichten mit einem O/Al -Verhältnis unter 1.5 erhält, wenn man nur mit *reinem* Argon

sputtert und der Basisdruck unter 2.0×10^{-6} mbar beträgt. Eine plausible Erklärung hierfür ist ein aus der Literatur [141] bekannter Effekt. Dieser Effekt beruht darauf, dass beim Sputtern ein Teil des Sauerstoffs aus dem Oxid-Target in Form negativ geladener Ionen emittiert wird [141]. Diese Teilchen werden durch die anliegende Self-Bias-Spannung so stark zur Probe hin beschleunigt, dass sie aufgrund ihrer großen kinetischen Energie *nicht* in die heranwachsende Oxidschicht eingebaut werden, sondern diese teilweise abtragen [141].

Ferner bleibt der zuvor beobachtete Effekt des Basisdrucks und Sputtergasdrucks auf das O/Al-Verhältnis (vgl. Kap. 7.4.3) unverstanden. Um den Einfluss des Basisdrucks hier weitergehend zu untersuchen, empfiehlt es sich, zukünftig die Aluminiumoxid-Schichten bei noch kleineren Restgasdrücken herzustellen. Allerdings ist dabei darauf zu achten, dass das verwendete Sputtergas hinreichend rein ist. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Sputtergase mit einem Reinheitsgrad von besser als 99.998% verwendet, womit der durch das Sputtergas verursachte Partialdruck an Verunreinigungen bei den hier eingestellten Sputtergasdrücken (vgl. Tab. 7.1) schätzungsweise kleiner als 2×10^{-7} mbar war. Bei den hier durchgeführten Experimenten war demnach der Partialdruck der Verunreinigungen aus dem Sputtergas gegenüber dem Basisdruck der Präparationskammer (vgl. Tabelle 7.1) vernachlässigbar klein. Um die Experimente unter Ultrahochvakuumbedingungen bei $p_{bas} = 1 \times 10^{-10}$ mbar zu wiederholen, ist demgemäß der Reinheitsgrad des Sputtergases um mindestens den Faktor 10^3 zu steigern.

Das Element Argon wurde im Gegensatz zu Fluor unabhängig vom O/Al-Verhältnis in die Sputterschichten eingebaut. Dies erkennt man daran, dass im Gegensatz zum F/ AlO_x -Verhältnis in Abbildung 7.12.d das Ar/ AlO_x -Verhältnis in Abbildung 7.12.c *nicht* mit dem O/Al-Verhältnis korreliert. Zu Fluor bleiben an dieser Stelle die folgenden Fragen unbeantwortet:

Warum nimmt die F-Konzentration mit steigendem Sputtergasdruck zu?

Warum steigt die F-Konzentration bei Sauerstoff-Zugabe zum Sputtergas an?

Warum korreliert das F/ AlO_x -Verhältnis mit dem O/Al-Verhältnis?

Um diesen Fragen nachzugehen, ist zukünftig zu klären, inwieweit die Zusammensetzung des Sputterplasmas mit den Sputterbedingungen zusammenhängt.

Zusammenfassendes Fazit zur Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Sputterschichten

Das zentrale Ergebnis aus den ERD-Messungen ist, dass Sauerstoff den Einbau von Wasserstoff aus dem Restgas unterstützt, wobei Wasserstoff die größte Spannweite in der atomaren Elementkonzentration unter den nachgewiesenen Elementen zeigt. Demgemäß ist neben dem Sauerstoffanteil des Sputtergases auch die Kontrolle des Restgasdrucks für die Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Sputterschichten entscheidend.

7.4.6 Literaturvergleich zur Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Schichten

Aus der Literatur sind zahlreiche Untersuchungen zur Elementzusammensetzung von Aluminiumoxid-Schichten bekannt, die mittels ALD (atomic layer deposition) [149], Sol-Gel-Abscheidung [150], spezielle Plasmatechniken [23] oder verschiedene Sputtertechniken abge-schieden wurden. Als Sputtertechniken wurden reaktives Sputtern [151-155] und *nicht*-reaktives Sputtern [146-148,154,156,157] eingesetzt. Unter *reaktiven Sputtern* versteht man, dass ein metallisches Aluminium-Target in einer Argon-Sauerstoff-Atmosphäre abgetragen wird. Im Gegensatz dazu verwendet man beim *nicht reaktiven Sputtern* ein keramisches Aluminiumoxid-Target, das man wie hier in einer reinen Argon-Atmosphäre oder Sauerstoff-Argon-Atmosphäre abnutzt.

Die Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Sputterschichten wurde mit der Rutherford-Rückstreuung (RBS) [23,147,148,151-154,156,157] oder mittels Röntgenfluoreszenzanalyse [148] bestimmt. Daneben wurden zur quantitativen Analyse von *Wasserstoff* die folgenden Methoden eingesetzt: Protonen-Protonen-Streuung [156], Nuklearreaktionsanalyse (NRA) auf Basis der $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ -Nuklearresonanzreaktion bei $E_{\text{res}} = 6.385$ MeV [23,152] und elastische Vorwärtsstreuung (ERD) mit *leichten* Projektilen (He^{2+}) [157]. Allerdings wurde bisher nur von Schneider et al. [23,152] systematisch untersucht, inwieweit sich die Sputterbedingungen auf die H-Konzentration der Aluminiumoxid-Schichten auswirken. Der Einfluss des Basisdrucks auf die Elementzusammensetzung der Sputterschichten wurde dahingegen noch *nicht* erforscht. Die Proton-Proton-Streuung und die Nuklearreaktionsanalyse werden in der Dissertation von P. Reichart [158] vergleichend diskutiert. Die elastische Vorwärtsstreuung (ERD) mit *schweren* Projektilen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewendet wurde, bietet gegenüber den zuvor genannten Analysemethoden den Vorteil, dass hier in einer *einzigsten* Messung Tiefenprofile der Konzentration von Wasserstoff und der leichten bis mittelschweren Elemente erhalten werden. Tiefenprofile der Elementzusammensetzung von Aluminiumoxid-Sputterschichten sind von Vuoristo et al. [154] veröffentlicht. Hier bestimmten die Autoren mittels NRA auf Basis der $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ -Nuklearresonanzreaktion bei $E_{\text{res}} = 992$ keV Tiefenprofile der Al-Konzentration *nicht* reaktiv HF-Magnetron gesputterter Schichten. Vergleichbar zu den im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Aluminiumoxid-Schichten war auch bei Vuoristo et al. [154] die Al-Konzentration über die Schichtdicke hinweg relativ konstant.

O/Al-Verhältnis und Ar-Konzentration

Aufgrund der Vielzahl an Arbeiten zum O/Al-Verhältnis und zur Ar-Konzentration werden nachfolgend ausschließlich die Ergebnisse zu *nicht* reaktiv gesputterten Aluminiumoxid-Schichten vorgestellt. Das O/Al-Verhältnis und die Ar-Konzentration wurden abhängig von der Sputtergaszusammensetzung [146-148,154], dem Sputtergasdruck [148,156,157], der Sputterleistung [148], der Substrattemperatur [148,154] untersucht. Aus diesen Untersuchungen zusammen ergibt sich für das O/Al-Verhältnis eine Spannweite von 1.35 bis 2.45, innerhalb der sich auch die O/Al-Verhältnisse der Aluminiumoxid-Schichten bewegen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellt wurden (s. Tabelle 7.3).

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit beschreiben Segda et al. [148], Lee et al. [146], Vuoristo et al. [154] und Ha et al. [147], dass das O/Al-Verhältnis bei Zugabe von Sauerstoff zum Sputtergas drastisch ansteigt. Beispielsweise berichten Segda et al. [148], dass das O/Al-Verhältnis von 1.49 auf 1.93 ansteigt, wenn man bei einem Sputtergasdruck von 1.0×10^{-2} mbar nur 5% Sauerstoff zugibt. Zu kleinen Sputtergasdrücken hin nahm dieser Effekt jedoch ab [148]. Dahingegen stellten Bhatia et al. [157] selbst bei Zugabe

von 10% Sauerstoff und einem Sputtergasdruck von 2.7×10^{-2} mbar *keinen* signifikanten Effekt auf das O/Al-Verhältnis fest. Im Widerspruch zur vorliegenden Arbeit erhöhte sich das O/Al-Verhältnis bei Segda et al. [148] mit steigendem Sputtergasgesamtdruck. Bei einer Sputterleistung von 250 W nahm dort das O/Al-Verhältnis von 1.51 bei $p_{sp} = 1.0 \times 10^{-3}$ mbar auf 1.72 bei $p_{sp} = 1.0 \times 10^{-2}$ mbar zu. Im Gegensatz dazu und im Widerspruch zur vorliegenden Arbeit korrelierte das O/Al-Verhältnis in [156,157] *nicht* mit dem Sputtergasdruck, wofür die Ursache bisher unbekannt ist.

Übereinstimmend mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit beschreiben Segda et al. [148], dass die Ar-Konzentration *nicht* von der Zusammensetzung des Sputtergases abhängt. Zu demselben Ergebnis kommen auch Nowicki et al. [156] und Bhatia et al. [157]. Weiterhin entdeckten Segda et al. [148], dass die Ar-Konzentration mit abnehmendem Sputtergasdruck von 0.3 at% bei $p_{sp} = 1.0 \times 10^{-2}$ mbar bis auf 5 at% bei $p_{sp} = 1.0 \times 10^{-3}$ mbar ansteigt. Diesen Befund bestätigen jedoch weder die Ergebnisse aus [156,157] noch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit. Durch Erhöhung der Substrattemperatur von 200°C auf 400°C stieg bei Vouristo et al. [154] das O/Al-Verhältnis von 1.35 auf 1.42 an, wohingegen die Ar-Konzentration von 0.47 at% auf 0.25 at% zurückging.

H-Konzentration

Für die H-Konzentration *nicht* reaktiv HF-gesputterter Aluminiumoxid-Schichten mit 10% Sauerstoff im Sputtergas geben Bhatia et al. [157] einen Wert von 2 at% an. Dieser Wert ist um den Faktor 9 kleiner als für Schicht B (s. Tabelle 7.3), zu deren Präparation eine vergleichbare Sputtergaszusammensetzung gewählt wurde. Der Basisdruck war bei Bhatia et al. [157] mit $p_{bas} = 8 \times 10^{-8}$ mbar jedoch um den Faktor 2.6 kleiner als für Schicht B. Die kleinere H-Konzentration bei Bhatia et al. [157] beruht nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit wahrscheinlich auf dem kleineren Basisdruck, wodurch hier weniger Wasserstoff aus dem Restgas in die Aluminiumoxid-Schichten eingebaut wurde. Nowicki et al. [156] bestimmten eine H-Konzentration von 0.6 at% für *nicht* reaktiv gesputterte Aluminiumoxid-Schichten, die bei Basisdrücken unter $p_{bas} = 1 \times 10^{-6}$ mbar abgeschlossen wurden. Inwieweit dabei Sauerstoff zum Sputtergas gegeben wurde, geht aus dieser Literaturstelle *nicht* klar hervor. Die H-Konzentration ist hier jedoch mit denen der Schicht G und Schicht K (s. Tabelle 7.3) vergleichbar, die mit *reinem* Argon und bei Basisdrücken unter $p_{bas} = 1.7 \times 10^{-6}$ mbar gesputtert wurden.

Im Gegensatz zu [156,157] untersuchten Schneider et al. Aluminiumoxid-Schichten, die *reaktiv* mit einem Al-Plasmastrahl [23] oder gepulsten DC-Magnetron Sputtern [152] abgeschlossen wurden. Interessanterweise entdeckten die Autoren, dass die H-Konzentration der Aluminiumoxid-Schichten mit dem Sauerstoff-Partialdruck [23] und dem Wasser-Partialdruck [152] in der Präparationskammer korreliert. Die Ergebnisse aus [23,152] werden nachfolgend separat voneinander diskutiert.

Schneider et al. [23] variierten den Sauerstoff-Partialdruck von 6.7×10^{-5} mbar bis 2.7×10^{-2} mbar und hielten dabei den Basisdruck auf $p_{bas} = 6.7 \times 10^{-7}$ mbar konstant. Mit steigendem Sauerstoff-Partialdruck erhöhte sich das O/Al-Verhältnis der Aluminiumoxid-Schichten von 0.63 bis auf 1.5. Gleichzeitig stieg deren H/ AlO_x -Verhältnis von 0.042 bis auf 0.083 an. Diese Befunde stimmen mit denen aus der vorliegenden Arbeit darin überein, dass das O/Al-Verhältnis mit steigendem Sauerstoff-Partialdruck zunimmt und der Einbau von Wasserstoff an den Einbau von Sauerstoff in die Aluminiumoxid-Schichten gekoppelt ist. Damit sind die Ergebnisse von Schneider et al. [23] auf *nicht* reaktiv gesputterte Aluminiumoxid-Schichten übertragbar. Allerdings ist das H/ AlO_x -Verhältnis der in Argon-Sauerstoff-Gemischen gesputterten Schicht B und Schicht L mit 0.22 ± 0.08 um den Faktor 2.7 größer

als der Maximalwert in [23], obwohl diese Schichten bei gegenüber [23] kleineren Sauerstoff-Partialdrücken abgeschieden wurden. Die Ursache hierfür wird darin gesehen, dass die Schicht B und Schicht L bei einem vier- bis siebenfach größeren Basisdruck hergestellt wurden als in [23], so dass beim Sputtern dieser mehr Restgaswasser zur Verfügung stand und demzufolge mehr Wasserstoff in die Aluminiumoxid-Schichten eingelagert wurde. Demgegenüber ist das H/AlO_x -Verhältnis der mit *reinem* Argon gesputterten Schichten (s. Abb. 7.12.a) um mindestens den Faktor 4 kleiner als bei Schneider et al. [23]. Dies wird darauf zurückgeführt, dass bei Schicht B und Schicht L *kein* Sauerstoff zum Sputtergas gegeben wurde, der den Einbau von Wasserstoff aus dem Restgas in die Aluminiumoxid-Schichten fördert.

Schneider et al. [152] variierten in dem zweiten Experiment den Wasser-Partialdruck der Präparationskammer, geben dabei aber *keine* konkreten Werte für den Wasser-Partialdruck an. Mit steigendem Wasser-Partialdruck nahm die H-Konzentration der reaktiv gesputterten Aluminiumoxid-Schichten von 0.03% bis auf 13.9% zu. Die Autoren entdeckten, dass nur die Sputterschichten mit den kleinen H-Konzentrationen von 0.03% bis 6.6% *amorph* waren. Dagegen identifizierten sie mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) kristallines γ -Aluminiumoxid in einer Sputterschicht, deren H-Konzentration mit 12.3% relativ groß war. Dieses Ergebnis ist interessant im Kontext mit älteren Literaturergebnissen, nach denen mit Röntgenbeugung [145,153-155,159,160] und TEM [156,160] bestätigt wurde, dass Aluminiumoxid-Sputterschichten normalerweise *amorph* sind und bis zu einer Wachstumstemperatur von etwa $T_S = 500^\circ\text{C}$ *nicht* kristallisieren [148,161]. Ausschließlich bei *reaktiv* gesputterten Aluminiumoxid-Schichten beobachtete man gelegentlich, dass sich unterhalb dieser Wachstumstemperatur kristallines γ -Aluminiumoxid [152,154] und andere Aluminiumoxid-Phasen wie α - Al_2O_3 oder θ - Al_2O_3 [160] bildeten, die in amorphes Aluminiumoxid eingebettet waren.

Aufgrund der Ergebnisse von Schneider et al. [23,152] und aus der vorliegenden Arbeit ist davon auszugehen, dass *reaktiv* gesputterte Aluminiumoxid-Schichten tendenziell wasserstoffreicher als *nicht* reaktiv und mit *reinem* Argon gesputterte Aluminiumoxid-Schichten sind, weil beim Reaktivsputtern stets Sauerstoff zugegen ist. Daraus folgert man, dass sich kristallines Aluminiumoxid bevorzugt dann ausbildet, wenn Sauerstoff im Sputtergas vorhanden ist und gleichzeitig der Wasser-Partialdruck in der Präparationskammer hinreichend groß ist. Kristallines γ -Aluminiumoxid bildet sich dabei wahrscheinlich durch Dehydroxylierung aus Aluminiumhydroxid [152]. Dass sich bevorzugt γ - Al_2O_3 und nur selten α - Al_2O_3 ausbildet, beruht eventuell auf einer relativ großen Porosität der Aluminiumoxid-Sputterschichten, denn aus der Literatur [162] ist bekannt, dass γ - Al_2O_3 eine kleinere Oberflächenenergie als α - Al_2O_3 besitzt und deshalb bei großen Oberflächen thermodynamisch stabiler als α - Al_2O_3 ist. Aufgrund der vorhergehenden Überlegungen ist anzunehmen, dass die im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit *reinem* Argon gesputterten Aluminiumoxid-Schichten *amorph* waren. Bei den mit Argon *und* Sauerstoff gesputterten Schichten werden jedoch aufgrund deren extrem großer H-Konzentrationen (vgl. Tabelle 7.3) kristalline Bereiche aus γ -Aluminiumoxid erwartet.

7.5 Bestimmung der Dielektrizitätskonstante

Die Dielektrizitätskonstante der Aluminiumoxid-Sputterschichten wurde mit Impedanzmessungen bestimmt. Dazu wurden Kondensatoren auf Basis der Aluminiumoxid-Schichten gebaut und deren Impedanz sowie der Phasenwinkel als Funktion der Kreisfrequenz der angelegten Wechselspannung gemessen. Die Kapazität der Kondensatoren wurde abhängig von der Probenstelle, Probe und Messtemperatur untersucht.

7.5.1 Impedanzmessungen

In Abbildung 7.13.a-c sieht man Messwerte zu unterschiedlichen Kondensatoren aus den Proben F bis I, die hier in Form so genannter *Bode-Diagramme* [163] dargestellt sind. In diesen Diagrammen ist der Betrag aus der Impedanz $|Z|$, d.h. der *Scheinwiderstand*, gegen die Kreisfrequenz doppeltlogarithmisch aufgetragen. Zusätzlich ist hier der Phasenwinkel φ zwischen dem Strom und der Spannung dargestellt.

7.5.2 Auswertung der Impedanzmessungen

Nachfolgend wird zunächst eine Methode dafür vorgestellt, wie man die Kapazitäten aus den Bode-Diagrammen bestimmt. Für die Impedanz Z einer Kapazität C gilt [163]:

$$Z = -\frac{j}{\omega C} \quad \text{mit} \quad j = \sqrt{-1} \quad \text{und} \quad \omega = 2\pi f \quad (7.1)$$

Hierin ist ω die Kreisfrequenz und f die Frequenz. Für den Scheinwiderstand $|Z|$ gilt:

$$\log |Z| = \log\left(\frac{1}{\omega C}\right) \quad (7.2)$$

und

$$\log |Z| = -\log(\omega) - \log(C) \quad (7.3)$$

Trägt man den Scheinwiderstand einer Kapazität gegen die Kreisfrequenz in einem Bode-Diagramm auf, dann erhält man nach Gleichung 7.3 eine Gerade mit der Steigung $m = -1$. Durch Einsetzen von $\omega = 1$ Hz in Gleichung 7.2 erhält man für den Scheinwiderstand:

$$|Z_{\omega=1\text{Hz}}| = \frac{1}{C} \quad (7.4)$$

Die Kapazität C lässt sich also mit Gleichung 7.4 aus dem Funktionswert der Geraden im Bode-Diagramm bei $\omega = 1$ Hz berechnen.

In der Realität ist oft ein kompliziertes *Ersatzschaltbild* für den Kondensator zu konstruieren, um dessen Abweichung vom idealen Verhalten zu berücksichtigen. Die Abweichung von einer idealen Kapazität äußert sich darin, dass die Messkurve im Bode-Diagramm *nicht* bei allen Kreisfrequenzen linear verläuft. Weil jedoch alle Messkurven für $|Z|$ in Abbildung 7.13.a-c über einen weiten Frequenzbereich von $\omega = 6$ Hz bis $\omega = 6$ MHz in sehr guter Näherung linear mit der Steigung $m = -1$ verlaufen, und sich zusätzlich der Phasenwinkel zu

kleinen Kreisfrequenzen hin stets dem Wert $\varphi = -90^\circ$ annähert, wurde eine einzige Kapazität als Ersatzschaltbild für die Aluminiumoxid-Kondensatoren angesetzt.

Um die Kapazitäten der Aluminiumoxid-Kondensatoren zu bestimmen, wurden zunächst die Messkurven in den Bode-Diagrammen im Bereich von $\omega = 10$ Hz bis $\omega = 6$ MHz linear angepasst und die erhaltenen Ausgleichgeraden auf den Punkt bei $\omega = 1$ Hz extrapoliert. Danach wurden die Kapazitäten mit Gleichung 7.4 aus dem Funktionswert bei $\omega = 1$ Hz berechnet. Wie erwartet, variierte die Kapazität systematisch mit der Kondensatorfläche A . Dies erkennt man in Abbildung 7.13.a daran, dass die Kennlinien der Kondensatoren mit der größeren Fläche A erwartungsgemäß zu kleineren $|Z|$ -Werten hin verschoben sind. Aus der jeweils gemessenen Kapazität C und der Kondensatorfläche A (vgl. Kap. 4.1) wurden anschließend die Flächenkapazitäten c_{ao} nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$c_{ao} = \frac{C}{A} \quad (7.5).$$

Die Flächenkapazität variierte bei den Kondensatoren in Probe F (s. Abb. 7.13.a) zwischen $c_{ao} = 39$ nF/cm² und $c_{ao} = 43$ nF/cm². Im Fall der Proben F bis I variierte die Flächenkapazität zwischen $c_{ao} = 33$ nF/cm² und $c_{ao} = 38$ nF/cm², wobei die Probenstelle konstant gehalten wurde. Die Flächenkapazität korrelierte dabei *nicht* mit der Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Schichten.

Für die Flächenkapazität der Aluminiumoxid-Schichten aus den Proben F bis I wurde ein Mittelwert $c_{ao} = (37 \pm 3)$ nF/cm² bei $T = 300$ K erhalten. Durch das Abkühlen der Proben von $T = 300$ K auf $T = 4$ K nahm die Flächenkapazität reversibel um circa den Faktor 1.1 ab. Dies sieht man am Beispiel des Kondensators aus Probe H, dessen Kennlinien in Abbildung 7.13.c (s. auch das Inset) abhängig von der Probentemperatur unterschiedliche extrapolierte Funktionswerte bei $\omega = 1$ Hz zeigen. Speziell bei Probe H ging die Flächenkapazität von $c_{ao} = 33$ nF/cm² bei $T = 300$ K auf $c_{ao} = 30$ nF/cm² bei $T = 4$ K zurück. Das Dielektrikum war demnach bei 4 K geringfügig schwerer polarisierbar als bei 300 K, wofür möglicherweise ein Ausfrieren von Wasser-Molekülen in den Aluminiumoxid-Schichten verantwortlich war.

Die Dielektrizitätskonstante ϵ_d der Aluminiumoxid-Schichten wurde anhand der folgenden Gleichung ermittelt [164]:

$$\epsilon_r = \frac{d_{ao} c_{ao}}{\epsilon_0} \quad (7.6).$$

Hierin ist ϵ_0 die elektrische Feldkonstante ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ AsV⁻¹m⁻¹ [164]) und d_{ao} die Dicke des Dielektrikums. Durch Einsetzen von $d_{ao} = (160 \pm 20)$ nm und $c_{ao} = (37 \pm 3)$ nF/cm² in Gleichung 7.6 erhält man für die Dielektrizitätskonstante der Aluminiumoxid-Sputterschichten einen mittleren Wert von $\epsilon_r = 7 \pm 1$ bei $T = 300$ K. Dieser Wert stimmt relativ gut mit den Dielektrizitätskonstanten *nicht* reaktiv gesputterter und damit wahrscheinlich amorpher Aluminiumoxid-Schichten überein, für die je nach Literaturstelle [146,148,156,161,165,166] Werte zwischen $\epsilon_r = 7$ und $\epsilon_r = 9.96$ bei Raumtemperatur angegeben sind. Demgegenüber besitzen kristalline Aluminiumoxid-Schichten eine Dielektrizitätskonstante zwischen 9 und 10 [167,168] und α -Al₂O₃ (Saphir) eine Dielektrizitätskonstante von circa 10.6 [168]. Die im Vergleich dazu kleinere Dielektrizitätskonstante der Aluminiumoxid-Sputterschichten, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellt wurden, beruht vermutlich auf deren Porosität oder struktureller Unordnung.

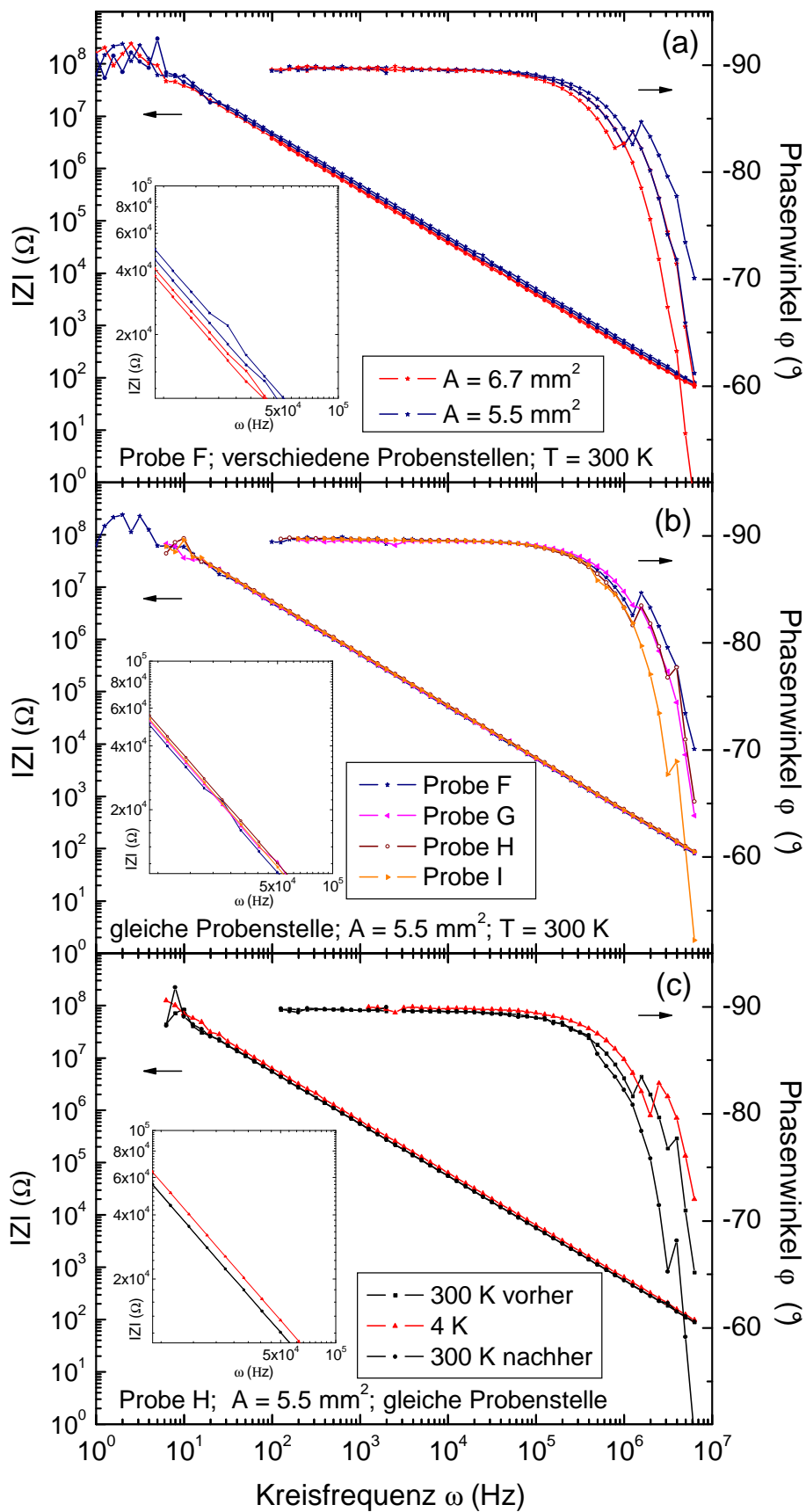


Abb. 7.13: Scheinwiderstand $|Z|$ und Phasenwinkel ϕ als Funktion der Kreisfrequenz ω der Aluminiumoxid-Kondensatoren abhängig (a) von der Probenstelle, (b) der Probe und (c) der Probentemperatur. Mit A ist die Kondensatorfläche (vgl. Kap. 4.1) bezeichnet. Zu jeder Grafik ist ein vergrößerter Ausschnitt des Bereichs von $\omega = 10^4\text{ Hz}$ bis $\omega = 10^5\text{ Hz}$ dargestellt. Die Insets stellen den Bereich von $\omega = 1 \times 10^4\text{ Hz}$ bis $\omega = 1 \times 10^5\text{ Hz}$ vergrößert dar, um Abweichungen zwischen den Kennlinien zu verdeutlichen.

7.6 Untersuchungen zum Ladungstransport

Um den Ladungstransport durch die Aluminiumoxid-Sputterschichten zu untersuchen, wurde der Leckstrom zwischen den Kondensatorelektroden als Funktion der Spannung bei Proben-temperaturen zwischen 4 K und 300 K gemessen. Von besonderem Interesse war dabei, inwieweit sich die Elementzusammensetzung auf die elektrischen Eigenschaften der Aluminiumoxid-Schichten auswirkt. Der Versuchsaufbau zu den Strom-Spannungs-Messungen (*IV*-Messungen) wurde bereits in Kapitel 4.2 vorgestellt. Alle *IV*-Kennlinien wurden in der Hochvakuum-Messkammer bei einem Druck unter $p = 4 \times 10^{-5}$ mbar aufgenommen. Grundsätzlich wurde die Gleichspannung dabei so gepolt, dass ihr Pluspol mit der ITO-Elektrode und ihr Minuspol mit der Goldelektrode verbunden waren. Inwieweit sich die Polung der Gleichspannung auf den Verlauf der *IV*-Kennlinien auswirkte, wird in Kapitel 7.6.2 untersucht. Die *IV*-Kennlinien wurden sukzessive nach drei unterschiedlichen Messprogrammen aufgenommen. Nach *Programm 1* wurde die Spannung mit der Rate 0.1 V/s von $U = 0$ V auf $U = 10$ V, nach *Programm 2* mit der Rate 0.2 Vs^{-1} von $U = 0$ V auf $U = 20$ V und nach *Programm 3* mit der Rate von 0.4 Vs^{-1} von $U = 0$ V auf $U = 40$ V erhöht. Nachdem die jeweilige Maximalspannung erreicht war, wurde die Spannung stets auf $U = 0$ V gesetzt. Eine Spannung von $U = 10$ V entsprach einer elektrischen Feldstärke von $E = U/d = 0.63 \text{ MV/cm}$ bei $d = 160 \text{ nm}$. Die Ausbeute an Kondensatoren ohne elektrische Kurzschlüsse lag je nach Probe zwischen 25% und 75%. Grundsätzlich werden nachfolgend nur Kondensatoren berücksichtigt, die *keine* direkten Kurzschlüsse aufwiesen.

7.6.1 Reversibilität der Strom-Spannungs-Kennlinien

In aufeinander folgenden *IV*-Messungen wurden typischerweise *irreversible Veränderungen* des Kennlinienverlaufs beobachtet. Nach der Art der Veränderungen lassen sich dabei zwei Effekte unterscheiden, die nachfolgend als *elektrischer Durchschlag* und als *Einbrennverhalten* bezeichnet werden.

Elektrischer Durchschlag

In Abbildung 7.14 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien von zwei Kondensatoren aus unterschiedlichen Proben gezeigt, die man in zwei Typen einteilen kann. Für eine Struktur nach einem *elektrischen Durchschlag* sind die *IV*-Kennlinien des Typs 2 charakteristisch. Hier nimmt die Stromdichte bei kleinen elektrischen Feldstärken nach einem Potenzgesetz mit dem Exponenten von circa 1.6 bis 2.2 zu und steigt damit viel stärker an als im Fall der *IV*-Kennlinien des Typs 1, für die man bei kleinen Feldstärken Exponenten von circa 0.6 bis 1.1 registriert. Abhängig von der Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Schichten gab es zwei unterschiedliche Arten elektrischer Durchschläge, die nachfolgend als *harter elektrischer Durchschlag* und als *weicher elektrischer Durchschlag* bezeichnet werden.

In Abbildung 7.14.a sieht man ein typisches Beispiel für einen harten elektrischen Durchschlag. Die Stromdichte des Kondensators aus Probe B steigt hier im Bereich von $E = 0.25 \text{ MV/cm}$ bis $E = 0.37 \text{ MV/cm}$ mit einem Exponenten von ~ 35 um mehr als den Faktor 10^5 an. Die Stromdichte steigt bei einem harten Durchschlag also ein einziges Mal sprunghaft an und verbleibt danach auf einem hohen Niveau. Demgegenüber nimmt die Stromdichte des Kondensators aus Probe A (s. Abb. 7.14.b) kontinuierlicher zu. In dem zehnmals größeren Intervall von $E = 1.21 \text{ MV/cm}$ bis $E = 2.47 \text{ MV/cm}$, steigt hier die Stromdichte mit einem Exponenten von ~ 11 um lediglich den Faktor 10^3 an, obgleich sich die Stromdichte in diesem Bereich mehrmals sprunghaft für kurze Zeitintervalle um den Faktor 10 bis 10^3 ändert. Hier liegt ein typisches Beispiel für einen *weichen elektrischen Durch-*

schlag vor, bei dem die Stromdichte zwar mehrfach abrupt ansteigt, danach aber wieder weitgehend zurückgeht.

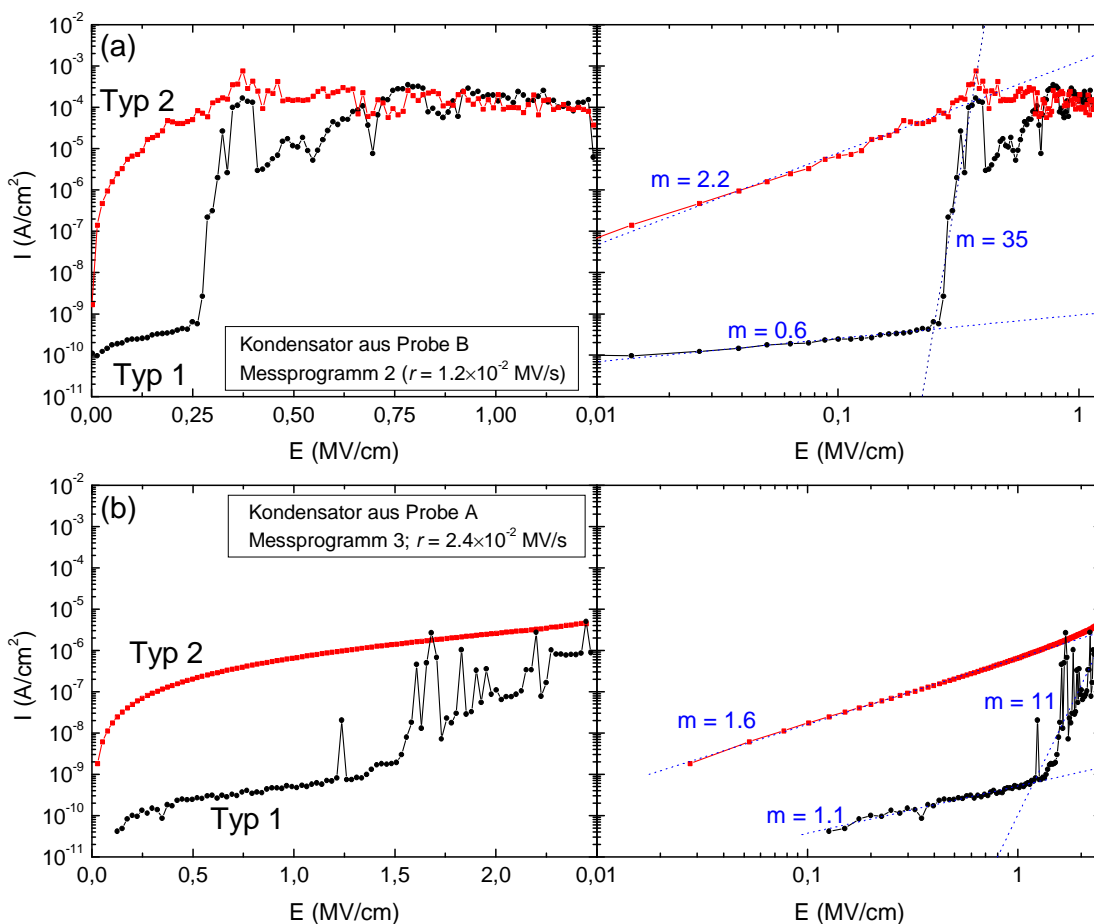


Abb. 7.14: Strom-Spannungs-Kennlinien von zwei Aluminiumoxid-Kondensatoren aus unterschiedlichen Proben mit linearer bzw. logarithmischer Skalierung der elektrischen Feldstärke E . Die IV -Kennlinien wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Kennlinien des Typs 2 wurden unmittelbar *nach* den Kennlinien des Typs 1 gemessen und sind für eine Struktur *nach* einem harten oder weichen elektrischen Durchschlag charakteristisch.

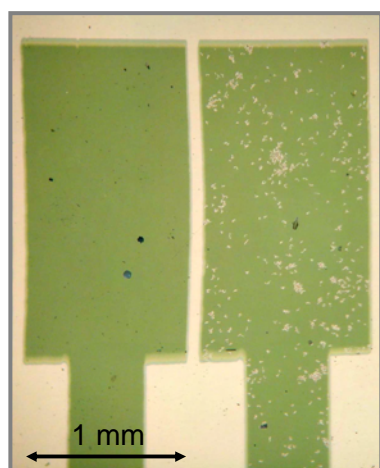


Abb. 7.15: Mikrofotografie von zwei Kondensatoren aus Probe L (Durchlichtkontrast). Man erkennt helle wurmförmige Strukturen „Löcher“ in der rechten Goldelektrode, die erst *nach* dem elektrischen Durchschlag beobachtet wurden. Die laterale Ausdehnung dieser Strukturen beträgt bis zu $10\ \mu\text{m}$.

Weiterhin sieht man in Abbildung 7.14.a, dass sich der harte Durchschlag über einen Zeitraum von circa 8 Sekunden erstreckt. Demgegenüber erstreckt sich der weiche Durchschlag (s. Abb. 7.14.b) insgesamt über einen längeren Zeitraum von circa 50 Sekunden. Die Zeitdauer der einzelnen Stromdichtesprünge beträgt hier allerdings nur 2 bis 5 Sekunden und ist mit der des harten Durchschlags vergleichbar.

Ein gemeinsames Merkmal beider Durchschlagtypen ist, dass sich die Kennliniencharakteristik infolge des elektrischen Durchschlags irreversibel verändert und zwar in der Art, dass die Stromdichte nach dem Durchschlag größer ist und stärker mit der elektrischen Feldstärke ansteigt. Weil sich insbesondere bei weichen Durchschlägen *kein* bestimmter Zeitpunkt für den Durchschlag festlegen lässt, wird die *Durchschlagfeldstärke* nachfolgend als die elektrische Feldstärke definiert, bei der aufgrund eines weichen oder harten Durchschlags zum ersten Mal die Stromdichte $1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ überschritten wird. Harte Durchschläge wurden für die Kondensatoren aus Probe B und Probe L beobachtet (s. Kap. 7.6.4). Die Aluminiumoxid-Schichten dieser Proben waren mit einem O/Al-Verhältnis über 1.8 extrem sauerstoffreich und einer H-Konzentration über 17 at% *zugleich* extrem wasserstoffreich. Für die restlichen Aluminiumoxid-Schichten wurden überwiegend weiche Durchschläge registriert. Im Lichtmikroskopiebild der Kondensatoren aus Probe B in Abbildung 7.15 erkennt man kleine wurmförmige Strukturen („Löcher“), die erst nach dem *harten* elektrischen Durchschlag beobachtet wurden. Weil die mikroskopische Struktur der Kondensatoren aus den restlichen Proben *nicht* dokumentiert wurde, ist an dieser Stelle allerdings *keine* Aussage darüber möglich, inwieweit das Auftreten dieser Löcher für beide Durchschlagsarten oder nur für die harten Durchschläge typisch war.

Einbrennverhalten

Sofern die Aluminiumoxid-Schichten *nicht* elektrisch durchbrachen, nahm die Stromdichte typischerweise im Verlauf der ersten ein bis drei *IV*-Messungen an einem Kondensator systematisch ab. Hierbei handelte es sich um einen irreversiblen Prozess, der nachfolgend als *Einbrennverhalten* bezeichnet wird. In Abbildung 7.16 sind dazu exemplarisch jeweils fünf *IV*-Kennlinien von zwei Kondensatoren aus unterschiedlichen Proben gezeigt, die in den angegebenen Reihenfolgen gemessen wurden. Im Verlauf der ersten und zweiten *IV*-Messung verändert sich bei beiden Kondensatoren die Stromdichte mehrfach sprunghaft um bis zu den Faktor 10^3 . Dahingegen bleiben diese Sprünge bei den nachfolgenden *IV*-Messungen aus. Wenn man die Maximalfeldstärke erhöht, dann beobachtet man typischerweise ein weiteres Einbrennverhalten, das oberhalb der zuvor gewählten Maximalfeldstärke einsetzt, aber gegenüber den beiden ersten Spannungsdurchläufen weniger stark ausgeprägt ist. Diesen Effekt sieht man beispielhaft für Probe E in Abbildung 7.16 oberhalb von $E = 1.25 \text{ MV/cm}$.

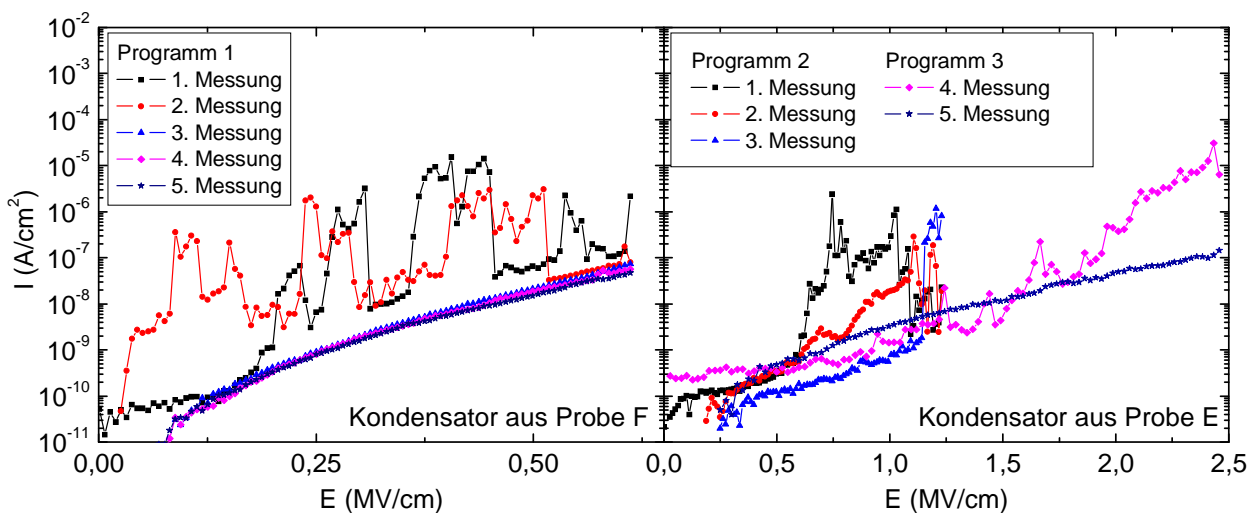


Abb. 7.16: Strom-Spannung-Kennlinien von zwei Aluminiumoxid-Kondensatoren aus unterschiedlichen Proben, die bei Raumtemperatur gemessen wurden. Im Verlauf der ersten beiden *IV*-Messungen beobachtet man für beide Kondensatoren mehrere Stromdichtemaxima, die bei den nachfolgenden Messungen ausbleiben. Dieses Verhalten wird in der vorliegenden Arbeit als *Einbrennverhalten* bezeichnet.

Das Einbrennverhalten unterscheidet sich von einem weichen oder harten elektrischen Durchschlag dadurch, dass die Stromdichten durch das Einbrennen systematisch abnehmen. Die zuvor genannten Effekte haben allerdings gemeinsam, dass sie die Kennliniencharakteristik der Kondensatoren irreversibel verändern. Insgesamt lassen sich *nicht* alle Veränderungen der Kennliniencharakteristika vollständig auf das Einbrennen oder elektrische Durchschläge zurückführen. Beispielsweise stieg im Fall des Kondensators aus Probe E die Stromdichte nach dem Einbrennen bei kleinen Feldstärken um bis zu den Faktor 10 an (s. Abb. 7.16), nachdem das Messprogramm gewechselt und damit die Spannung um den Faktor 2 schneller erhöht wurde. Damit hing der Verlauf der *IV*-Kennlinien zusätzlich auch von der *Vorgeschichte* der Messungen ab. Als Ursache hierfür kommen zusätzliche den Ladungstransport unterstützende Haftstellen in Betracht (s. Kap. 7.6.6.), die durch elektrischen Stress während der vorausgehenden Messungen in die Aluminiumoxid-Schicht eingeführt wurden. Inwieweit sich die Vorgeschichte auf die *IV*-Kennlinien auswirkte, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch *nicht* systematisch untersucht.

7.6.2 Einfluss der Polarität der Gleichspannung

Inwieweit sich die Polarität der Gleichspannung auf die *IV*-Kennlinien auswirkte, wurde exemplarisch an Kondensatoren auf den Proben A, E, L, M getestet. In Abbildung 7.17 sind dazu beispielhaft vier *IV*-Kennlinien eines Kondensators aus Probe A dargestellt, die mit unterschiedlicher Polarität gemessen wurden. Die ersten beiden *IV*-Kennlinien wurden mit der ITO-Elektrode als Pluspol und der Goldelektrode als Minuspol gemessen. Anschließend wurde die Gleichspannung umgepolt und zwei weitere *IV*-Kennlinien aufgenommen.

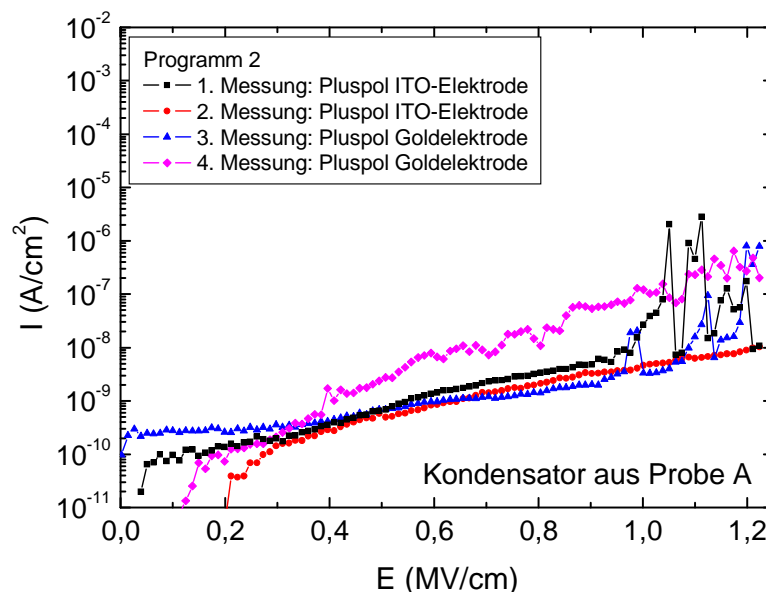


Abb. 7.17: Strom-Spannungs-Kennlinien eines Kondensators aus Probe A, die bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Dabei wurde nach der zweiten Messung die Gleichspannung umgepolt. Ein systematischer Zusammenhang zwischen der Stromdichte und Polarität ist hier *nicht* zu erkennen.

In Abbildung 7.17 beobachtet man im Verlauf der ersten *IV*-Messung zunächst ein Einbrennverhalten oberhalb von $E = 1.0$ MV/cm. Ferner erkennt man, dass die *IV*-Kennlinien der zweiten und dritten Messung unabhängig von der Polung nahezu identisch verlaufen. Demgegenüber sind die Stromdichten bei der vierten Messung für gleiche Feldstärken um bis zu den Faktor 100 größer, wofür durch elektrischen Stress induzierte Haftstellen als Ursache angenommen werden. Ein systematischer Zusammenhang zwischen der Stromdichte und Polarität besteht in Abbildung 7.17 allerdings *nicht*. Der gleiche Befund ergab sich auch für die Kon-

densatoren aus den übrigen hier untersuchten Proben. Demnach wurde die Stromdichte bei den Aluminiumoxid-Schichten typischerweise *nicht* durch die Polarität der angelegten Gleichspannung bestimmt.

7.6.3 Temperaturabhängigkeit der Leckstromdichten

Um den Einfluss der Temperatur auf den Ladungstransport durch die Aluminiumoxid-Schichten zu erforschen, wurden beispielhaft an den Kondensatoren aus den Proben F bis I Strom-Spannungs-Kennlinien zwischen $T = 4\text{ K}$ und $T = 300\text{ K}$ gemessen. In Abbildung 7.18.a-e sind dazu die *IV*-Kennlinien eines Kondensators aus Probe F für den elektrischen Feldstärkebereich von $E = 0.01\text{ MV/cm}$ bis $E = 0.62\text{ MV/cm}$ gezeigt. Erst nach diesen Messungen wurde die Maximalfeldstärke erhöht und dabei ein Durchschlag oberhalb von $E = 0.9\text{ MV/cm}$ beobachtet (s. Abb. 7.18.f), womit die Aluminiumoxid-Schicht zuvor noch *nicht* durchgeschlagen war. Man erkennt in Abbildung 7.18.a-e, dass die Stromdichte über den gesamten Feldstärkebereich mit der Probestemperatur ansteigt. Dieser Effekt nimmt in Richtung kleiner Feldstärken stark zu. So erhöht sich die Stromdichte durch Steigerung der Temperatur von 4 K auf 300 K bei der Feldstärke $E = 0.60\text{ MV/cm}$ um mindestens den Faktor 10, jedoch bei $E = 0.30\text{ MV/cm}$ um mindestens den Faktor 100.

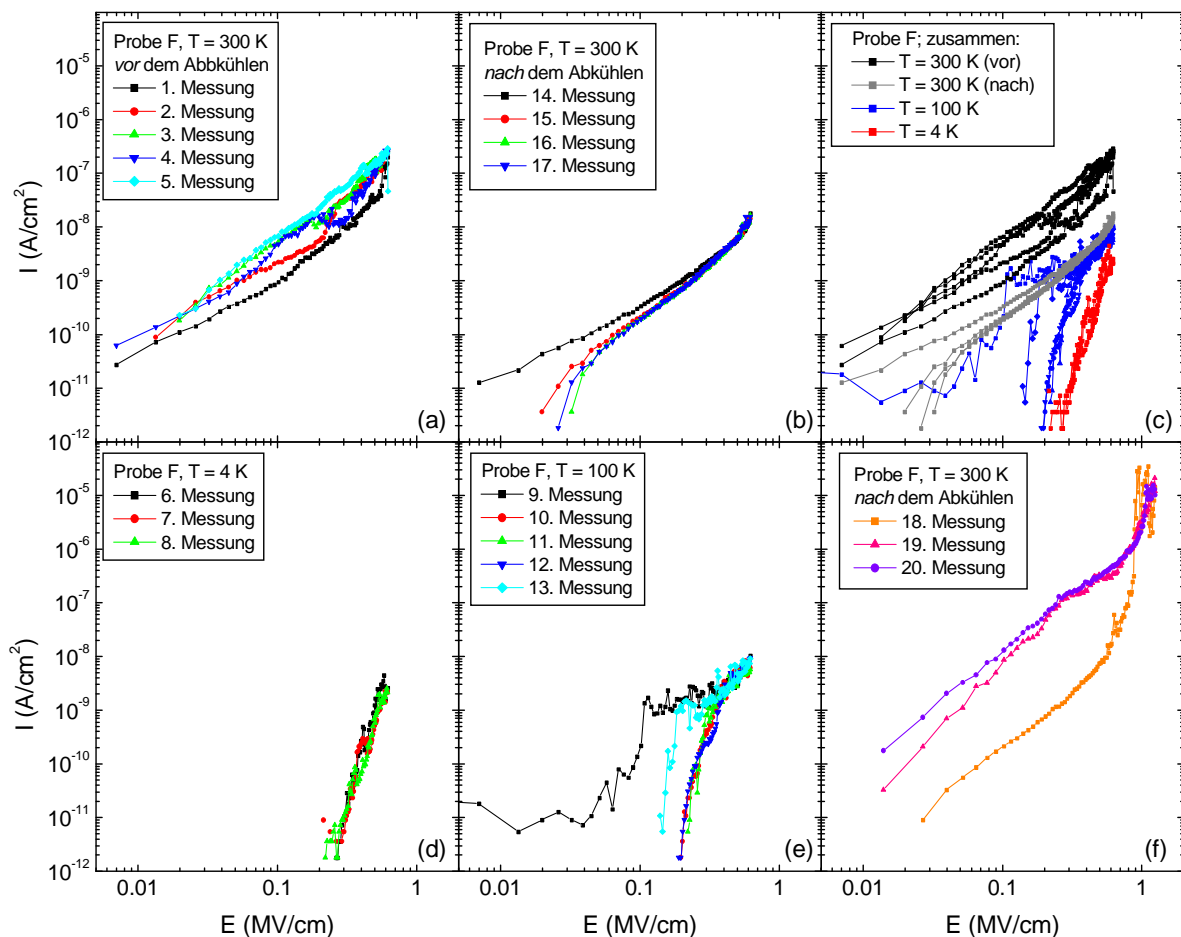


Abb. 7.18: Strom-Spannungs-Kennlinien eines Kondensators aus Probe F, die bei Probestemperaturen von $T = 4\text{ K}$ bis $T = 300\text{ K}$ und elektrischen Feldstärken von $E = 0.01\text{ MV/cm}$ bis $E = 0.62\text{ MV/cm}$ nach Programm 1 gemessen wurden. Die Stromdichte nimmt insbesondere bei kleinen elektrischen Feldstärken stark mit der Probestemperatur zu. Nach der 17. Messung wurde die Maximalfeldstärke auf $E = 1.24\text{ MV/cm}$ nach Programm 2 erhöht und dabei ein elektrischer Durchschlag beobachtet.

Allerdings erkennt man in Abbildung 7.13.a-b auch, dass die Stromdichten bei $T = 300\text{ K}$ nach dem Abkühlen um circa den Faktor 10 kleiner sind als vor dem Abkühlen der Probe, wonach sich das Abkühlen systematisch auf die Stromdichten auswirkte. Ferner veränderte sich die Stromdichte selbst bei konstanter Proben temperatur mit der Zahl der jeweils vorausgegangenen Messungen. Beispielsweise nahm die Stromdichte vor dem Abkühlen der Probe systematisch mit der Zahl der Messungen zu (s. Abb. 7.18.a). Neben der Proben temperatur und dem Abkühlen selber, wirkten sich demnach auch hier zusätzlich die vorausgehenden Messungen auf die Stromdichte aus. Zudem variierte die Stromdichte abhängig von der Probe und für unterschiedliche Kondensatoren auf der gleichen Probe um mehrere Größenordnungen. Allerdings nahm die Stromdichte auch bei den Kondensatoren auf den übrigen hier untersuchten Proben mit steigender Temperatur zu, wonach ein thermisch aktivierter Ladungstransport für die Aluminiumoxid-Schichten charakteristisch war.

7.6.4 Einfluss der Sputterbedingungen

Einfluss der Sputtergaszusammensetzung

In Abbildung 7.19.a-d sieht man die *IV*-Kennlinien der Kondensatoren aus den Proben A bis C und Probe L, deren Aluminiumoxid-Schichten mit unterschiedlichen Argon-Sauerstoff-Mischungen gesputtert wurden. Man erkennt hier, dass die Stromdichten, die man an unterschiedlichen Kondensatoren auf Basis derselben Aluminiumoxid-Schicht, d.h. an unterschiedlichen Probenstellen, misst, abhängig von der elektrischen Feldstärke und der Probe um typischerweise ein bis zwei Größenordnungen variieren. Mit steigendem Sauerstoff-Anteil des Sputtergases beobachtet man einen Übergang von weichen zu harten elektrischen Durchschlägen, wobei sich die Durchschlagfeldstärke zu kleineren Werten hin verschiebt.

Mit 50% (s. Abb. 7.19.a) oder 9% (s. Abb. 7.19.b) Sauerstoff im Sputtergas erhält man Aluminiumoxid-Schichten, die bei elektrischen Feldstärken unter $E = 0.3\text{ MV/cm}$ und ausschließlich hart durchschlagen. Dahingegen beobachtet man für die Kondensatoren aus Probe C (s. Abb. 7.19.c), deren Aluminiumoxid-Schicht mit 1% Sauerstoff im Sputtergas abgeschieden wurde, sowohl harte als auch weiche Durchschläge. Die Durchschlagfeldstärken liegen für Probe C zwischen $E = 0.5\text{ MV/cm}$ und $E = 1.2\text{ MV/cm}$ und sind gegenüber denen der Probe B und Probe L erhöht. Im Fall der Probe A (s. Abb. 7.19.d) wurde *reines* Argon zum Sputtern der Aluminiumoxid-Schicht verwendet. Hier ereigneten sich ausschließlich weiche Durchschläge bei Feldstärken über $E = 1.5\text{ MV/cm}$, also bei deutlich größeren Feldstärken als im Fall der mit Sauerstoff *und* Argon gesputterten Aluminiumoxid-Schichten. Dabei wurde für Probe A die größte Durchschlagfeldstärke von $E_{max} = 2.4\text{ MV/cm}$ und kleinste Leckstromdichte von $I_{min} = 6.5 \times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$ bei $E = 2.0\text{ MV/cm}$ im Rahmen der vorliegenden Arbeit erreicht. Die Stromdichtespitzen, die man für Probe A (s. Abb. 7.19.d) im Bereich zwischen $E = 0.5\text{ MV/cm}$ und $E = 1.3\text{ MV/cm}$ sieht, gehen auf das Einbrennen der Kondensatoren zurück. Über den Sauerstoff-Anteil des Sputtergases beeinflusst man demnach sowohl die Durchschlagfeldstärke als auch das Durchschlagverhalten der Aluminiumoxid-Schichten. Dabei erzielt man weichere Durchschläge und um bis zu circa den Faktor 100 größere Durchschlagfeldstärken (s. Abb. 7.19.a-d), wenn man *keinen* Sauerstoff zum Sputtergas dazugibt.

Um zu überprüfen, inwieweit sich die Sputterbedingungen und Elementzusammensetzung auf die Leckstromdichte der Aluminiumoxid-Schichten auswirkten, wurden die *IV*-Kennlinien statistisch ausgewertet. Dazu wurden die Stromdichten bei $E = 0.5\text{ MV/cm}$ und $E = 1.0\text{ MV/cm}$ den *IV*-Kennlinien der Kondensatoren entnommen. Dabei wurden nur *IV*-Kennlinien von Kondensatoren berücksichtigt, die zuvor bis zu einer elektrischen Feldstärke von mindestens $E = 0.6\text{ MV/cm}$ „eingebraunt“ und währenddessen *nicht* elektrisch

durchgeschlagen waren. Davon abweichend wurden bei den Proben B bis D und Probe L die Stromdichten den IV -Kennlinien des ersten Messdurchlaufs entnommen, weil sich hier bereits bei Feldstärken unter $E = 0.6 \text{ MV/cm}$ elektrische Durchschläge ereigneten, so dass ein Einbrennen hier *nicht* möglich war. Anschließend wurde zu jeder Probe der Mittelwert aus den Stromdichten der einzelnen Kondensatoren gebildet, wobei pro Probe typischerweise drei bis fünf Kondensatoren ausgewertet wurden. Die Minimal-, Mittel- und Maximalwerte der Stromdichten, die nach der zuvor beschriebenen Prozedur für die einzelnen Proben bestimmt wurden, sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst. In Abbildung 7.20.a sind die minimalen, mittleren und maximalen Stromdichten der Proben A bis C und Probe L gegen den Sauerstoff-Anteil des Sputtergases in Form eines Balkendiagramms aufgetragen. Man erkennt hier, dass die Stromdichten bei $E = 0.5 \text{ MV/cm}$ um den Faktor $\sim 10^6$ und bei $E = 1.0 \text{ MV/cm}$ um den Faktor $\sim 10^4$ ansteigen, soweit sich der zugegebene Sauerstoff-Anteil von 0% auf 50% erhöht.

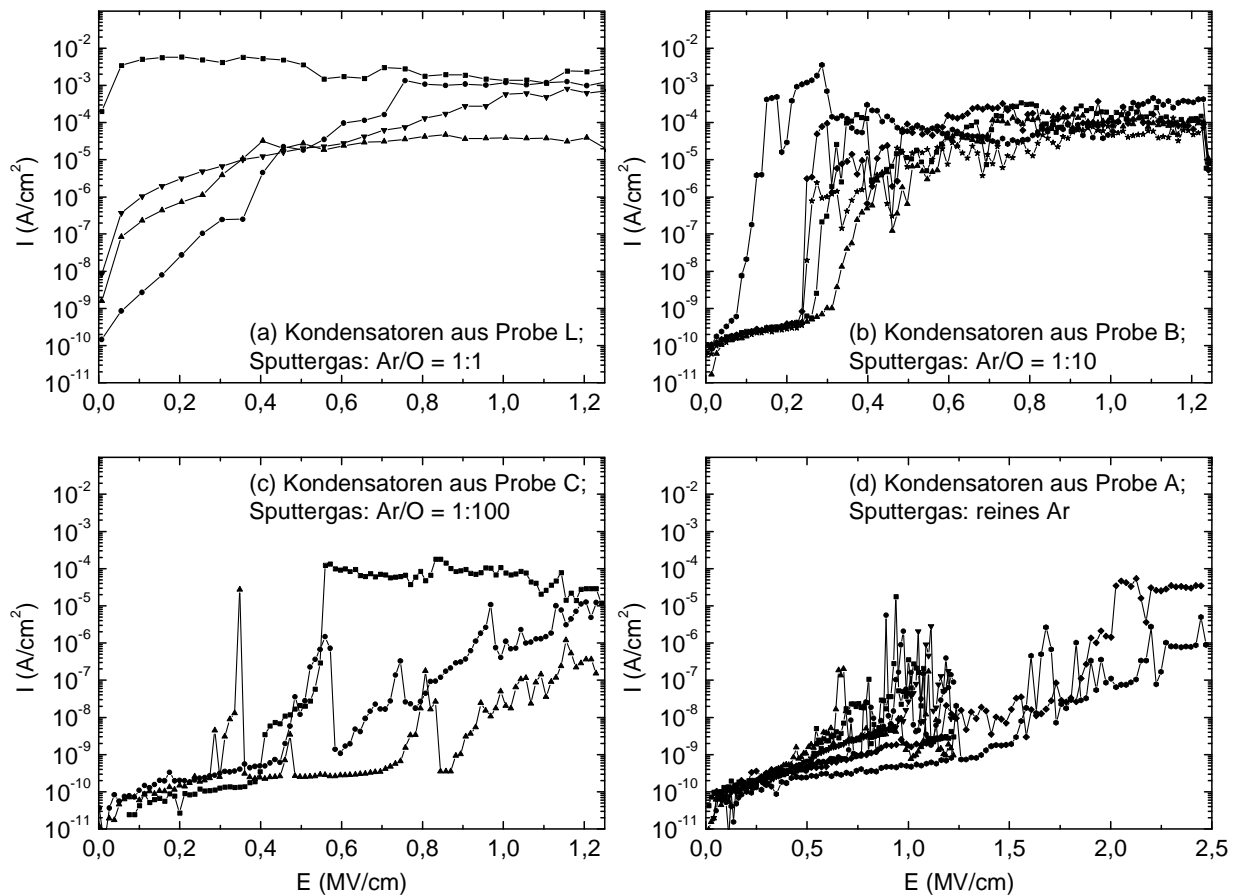


Abb. 7.19: Bei Raumtemperatur gemessene IV -Kennlinien von Kondensatoren aus den Proben A bis C und Probe L, deren Aluminiumoxid-Schichten mit unterschiedlichen Argon-Sauerstoff-Gemischen gesputtert wurden. Die IV -Kennlinien wurden während der ersten Messung nach Programm 2 aufgenommen. Für Probe A sind zusätzlich zwei IV -Kennlinien gezeigt, die nach Programm 3 gemessen wurden. Mit steigendem Sauerstoff-Anteil des Sputtergases beobachtet man einen Übergang von weichen zu harten elektrischen Durchschlägen, wobei die Durchschlagfeldstärke um circa den Faktor 100 abfällt.

Einfluss des Basisdrucks

In Abbildung 7.20.b erkennt man, dass die Stromdichten bei $E = 0.5 \text{ MV/cm}$ und $E = 1.0 \text{ MV/cm}$ schwach mit dem Basisdruck der Präparationskammer vor dem Sputtern korrelieren. Die Leckstromdichten steigen mit zunehmendem Basisdruck im Bereich von $p_{bas} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ bis $p_{bas} = 2.9 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ um circa den Faktor 10^5 an. Die Differenzen zwischen den Minimal- und Maximalwerten der Leckstromdichte nehmen dabei mit der elektrischen Feldstärke zu.

Probe	Stromdichten bei $E = 0.5 \text{ MV/cm}$			Stromdichten bei $E = 1.0 \text{ MV/cm}$		
	I_{\min} (A/cm^2)	I_{mittel} (A/cm^2)	I_{\max} (A/cm^2)	I_{\min} (A/cm^2)	I_{mittel} (A/cm^2)	I_{\max} (A/cm^2)
A	2.3×10^{-10}	3.3×10^{-10}	4.9×10^{-10}	7.6×10^{-10}	3.2×10^{-10}	4.7×10^{-9}
B	6.6×10^{-6}	3.1×10^{-5}	7.0×10^{-5}	5.3×10^{-5}	1.1×10^{-4}	1.9×10^{-4}
C	2.5×10^{-10}	1.6×10^{-8}	2.8×10^{-8}	2.0×10^{-8}	2.6×10^{-5}	7.6×10^{-5}
D	9.5×10^{-7}	2.9×10^{-5}	5.8×10^{-5}	1.7×10^{-6}	1.8×10^{-6}	1.8×10^{-6}
E	2.1×10^{-10}	2.9×10^{-10}	3.4×10^{-10}	1.0×10^{-9}	8.0×10^{-9}	1.9×10^{-8}
F	7.5×10^{-9}	2.0×10^{-8}	5.2×10^{-8}	4.8×10^{-7}	3.3×10^{-6}	1.1×10^{-5}
G	1.5×10^{-7}	2.1×10^{-7}	3.2×10^{-7}	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>
H	7.2×10^{-11}	1.1×10^{-10}	1.1×10^{-10}	2.7×10^{-10}	7.8×10^{-10}	1.2×10^{-9}
I	2.3×10^{-10}	5.4×10^{-9}	1.3×10^{-8}	5.7×10^{-8}	2.8×10^{-5}	1.2×10^{-4}
J	4.8×10^{-10}	1.6×10^{-9}	2.6×10^{-9}	1.8×10^{-9}	4.3×10^{-7}	8.7×10^{-7}
K	2.3×10^{-10}	9.6×10^{-10}	1.8×10^{-9}	3.6×10^{-10}	9.4×10^{-9}	2.5×10^{-8}
L	1.8×10^{-5}	9.2×10^{-4}	3.6×10^{-3}	3.9×10^{-5}	7.9×10^{-4}	1.3×10^{-3}
M	1.4×10^{-7}	5.8×10^{-5}	2.1×10^{-4}	5.3×10^{-7}	1.5×10^{-4}	4.4×10^{-4}

Tabelle 7.4: Minimale Leckstromdichten I_{\min} , mittlere Leckstromdichten I_{mittel} und maximale Leckstromdichten I_{\max} bei $E = 0.5 \text{ MV/cm}$ und $E = 1.0 \text{ MV/cm}$, die bei Raumtemperatur an den Aluminiumoxid-Kondensatoren gemessen wurden.

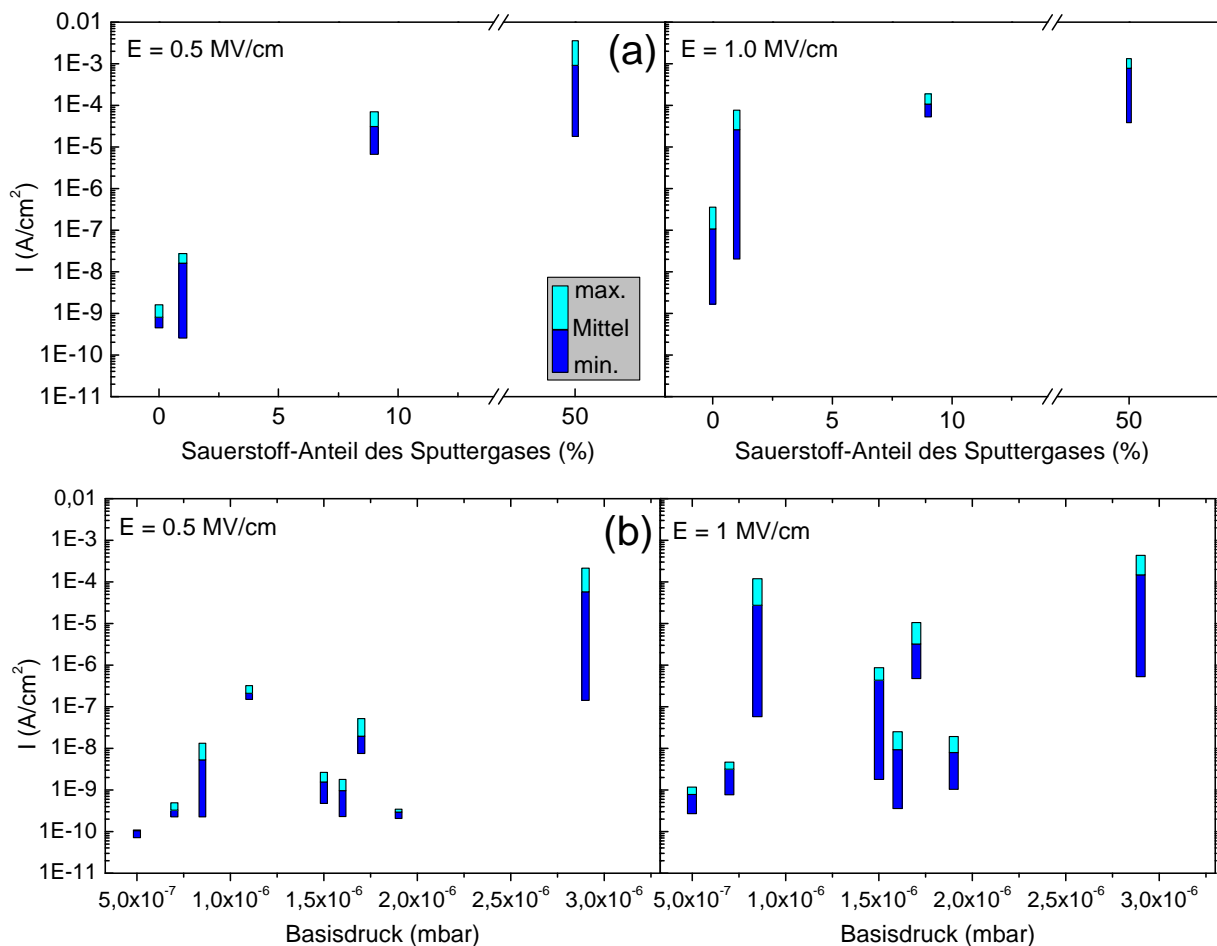


Abb. 7.20: Auftragungen der Leckstromdichten bei $E = 0.5 \text{ MV/cm}$ und $E = 1.0 \text{ MV/cm}$ (a) gegen den zugegebenen Sauerstoff-Anteil des Sputtergases und (b) gegen den Basisdruck der Präparationskammer vor dem Sputtern. Die Stromdichten wurden bei Raumtemperatur gemessen. Berücksichtigt sind in (b) nur Messwerte von Aluminiumoxid-Schichten, die mit *reinem* Argon und einem zuvor regenerierten Target gesputtert wurden. Die Leckstromdichte steigt bei beiden Feldstärken sowohl mit dem Sauerstoff-Anteil des Sputtergases als auch mit dem Sputterbasisdruck um mehrere Größenordnungen an.

7.6.5 Einfluss der Elementzusammensetzung

Einfluss des O/Al-Verhältnisses und der H-Konzentration

In Abbildung 7.21.a erkennt man, dass die Leckstromdichten bei $E = 0.5 \text{ MV/cm}$ und $E = 1.0 \text{ MV/cm}$ stark mit dem O/Al-Verhältnis der Aluminiumoxid-Schichten korrelieren. Das O/Al-Verhältnis variiert hier zwischen 1.34 und 1.98. In diesem Bereich nimmt die Leckstromdichte bei beiden Feldstärken um circa den Faktor 10^5 mit steigendem O/Al-Verhältnis zu. Demgegenüber sieht man in Abbildung 7.21.b, dass die Korrelation der Leckstromdichte mit der H-Konzentration insbesondere bei $E = 1.0 \text{ MV/cm}$ schwächer ausgeprägt ist. Die H-Konzentration variiert hier von 0.18 at% bis 17.2 at%. In diesem Bereich steigt die Leckstromdichte mit zunehmender H-Konzentration um mehrere Größenordnungen an. Kleine Leckstromdichten, d.h. Stromdichten unter $I = 1.0 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ bei $E = 0.5 \text{ MV/cm}$ und unter $I = 1.0 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ bei $E = 1.0 \text{ MV/cm}$, beobachtet man demnach nur für Aluminiumoxid-Schichten, die mit einem O/Al-Verhältnis unter 1.5 sauerstoffarm und mit einer H-Konzentration unter 0.6 at% *zugleich* wasserstoffarm sind.

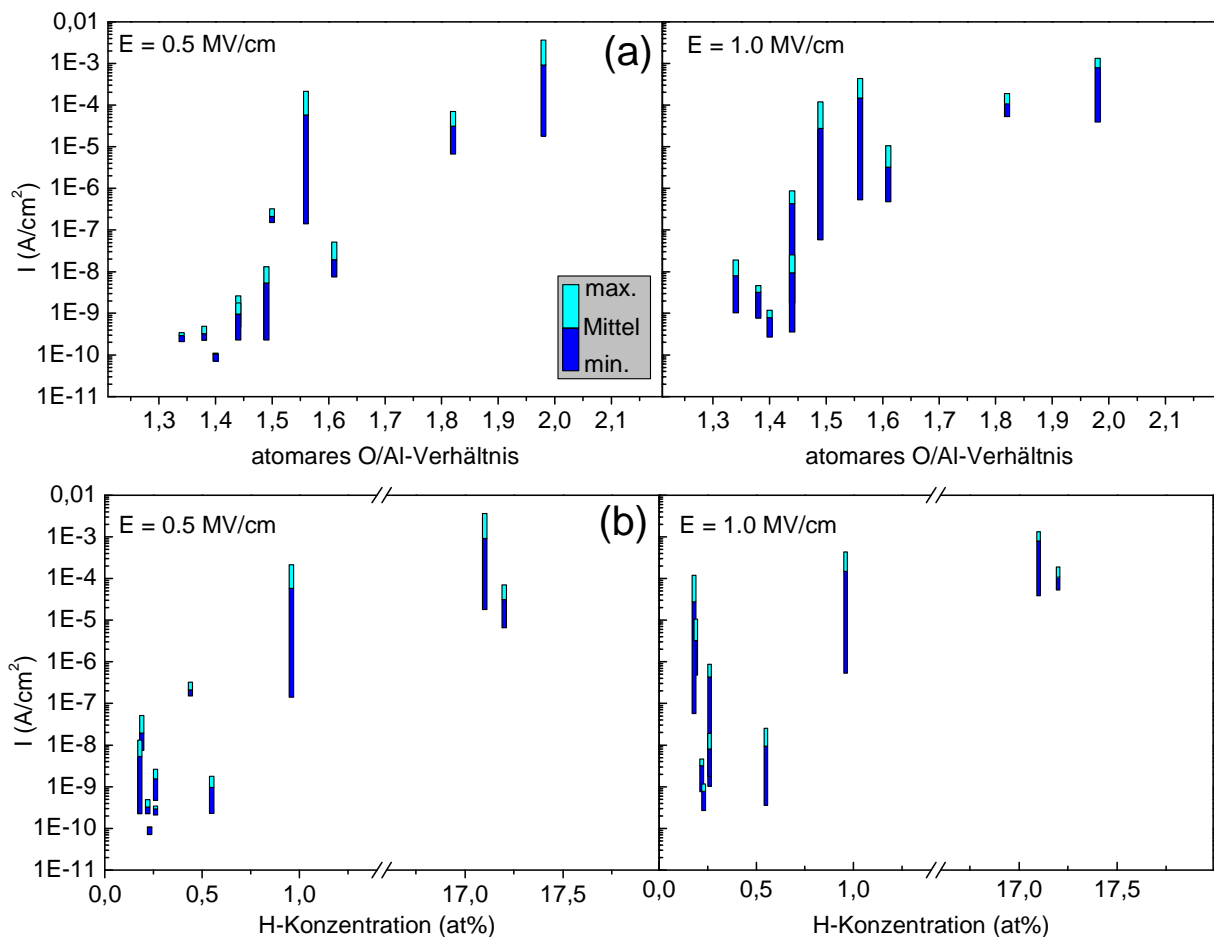


Abb. 7.21: Auftragungen der Leckstromdichten bei $E = 0.5 \text{ MV/cm}$ und $E = 1.0 \text{ MV/cm}$ (a) gegen das O/Al-Verhältnis und (b) gegen die atomare H-Konzentration im Inneren der Aluminiumoxid-Sputterschichten. Die Stromdichten wurden bei Raumtemperatur gemessen. Berücksichtigt sind nur Messwerte von Aluminiumoxid-Schichten, die mit einem zuvor regenerierten Target gesputtert wurden. Man erkennt, dass die Stromdichte bei beiden Feldstärken mit zunehmendem O/Al-Verhältnis um bis zu circa den Faktor 10^5 ansteigt.

Einfluss der Fluor- und der Argon-Konzentration

In Abbildung 7.22.a sieht man, dass die Leckstromdichte bei $E = 0.5$ MV/cm und $E = 1.0$ MV/cm im Bereich von 0.14 at% bis 1.2 at%, d.h. im Fall der mit *reinem* Argon gesputterten Aluminiumoxid-Schichten, *nicht* mit der Fluor-Konzentration korreliert. Bei Fluor-Konzentrationen über 2.5 at%, d.h. im Fall der mit Argon *und* Sauerstoff gesputterten Aluminiumoxid-Schichten, sind jedoch die Leckstromdichten gegenüber denen bei kleineren Fluor-Konzentrationen um mehrere Größenordnungen erhöht. In Abbildung 7.22.b erkennt man weiterhin, dass die Stromdichte bei $E = 0.5$ MV/cm und $E = 1.0$ MV/cm *nicht* mit der Argon-Konzentration der Aluminiumoxid-Schichten korreliert.

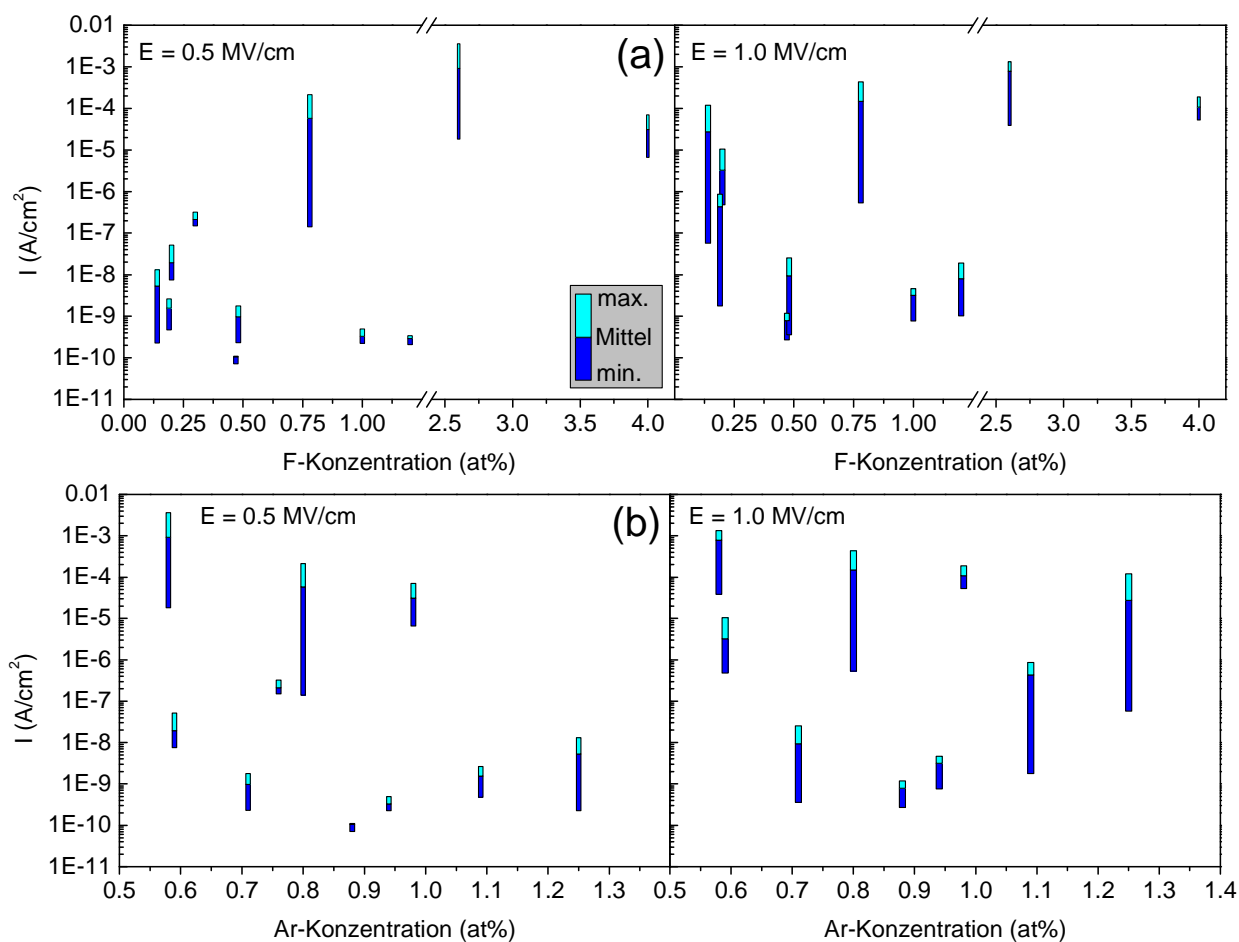


Abb. 7.22: Auftragsungen der Leckstromdichten bei $E = 0.5$ MV/cm und $E = 1.0$ MV/cm (a) gegen die atomare Fluor-Konzentration und (b) gegen die atomare Argon-Konzentration im Inneren der Aluminiumoxid-Sputterschichten. Die Stromdichten wurden bei Raumtemperatur gemessen. Berücksichtigt sind nur Messwerte von Schichten, die mit einem zuvor regenerierten Target gesputtert wurden.

7.6.6 Diskussion der Ergebnisse aus den elektrischen Messungen

Nach der elektrischen Charakterisierung der Aluminiumoxid-Sputterschichten lassen sich zusammenfassend die folgenden Ergebnisse formulieren:

- Die Leckstromdichte steigt für gleiche Feldstärken sowohl mit dem Sauerstoff-Anteil des Sputtergases als auch mit dem Sputterbasisdruck an (vgl. Abb. 7.20.a-b).
- Die Leckstromdichte korreliert mit dem O/Al-Verhältnis *und* der H-Konzentration der Aluminiumoxid-Schichten. Die kleinsten Leckströme werden dabei für sauerstoffarme (O/Al < 1.5) und *zugleich* wasserstoffarme Schichten (H-Konzentration < 0.4 at%) erzielt (vgl. Abb. 7.21.a-b).
- Die Sputtergaszusammensetzung beeinflusst das elektrische Durchschlagverhalten der Aluminiumoxid-Schichten (vgl. Kap. 7.6.4). Harte Durchschläge werden dabei für Schichten beobachtet, die mit Argon *und* Sauerstoff gesputtert wurden und demzufolge reich an Sauerstoff *und* Wasserstoff sind. Demgegenüber treten weiche Durchschläge bevorzugt bei Schichten auf, die mit *reinem* Argon gesputtert wurden und dadurch relativ arm an Sauerstoff und Wasserstoff sind. Parallel zum Übergang von weichen zu harten Durchschlägen fällt die Durchschlagfeldstärke um circa zu den Faktor 100 ab.
- Man beobachtet typischerweise ein Einbrennverhalten (vgl. Abb. 7.16).
- Die Leckstromdichte wird *nicht* durch die Polarität der angelegten Gleichspannung bestimmt (vgl. Abb. 7.17).
- Der Ladungstransport durch die Aluminiumoxid-Schichten ist thermisch aktiviert (vgl. Abb. 7.18.c).
- Die Leckstromdichten, die man an unterschiedlichen Kondensatoren auf Basis derselben Aluminiumoxid-Schicht misst, streuen typischerweise um den Faktor 10 bis 10^3 (vgl. Abb. 7.21.a-b).
- Unter optimalen Sputterbedingungen wurde eine maximale Durchschlagfeldstärke von $E_{max} = 2.4 \text{ MV/cm}$ und minimale Leckstromdichte von $I_{min} = 6.5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ bei $E = 2.0 \text{ MV/cm}$ erreicht (vgl. Kap. 7.6.4). Der spezifische Widerstand $\rho = E/I$ der Aluminiumoxid-Schichten betrug demnach maximal $3 \times 10^{13} \text{ } \Omega\text{cm}$ bei $E = 2.0 \text{ MV/cm}$.

Ladungstransport

Die starke Korrelation der Leckstromdichte mit dem O/Al-Verhältnis in Abbildung 7.21.a weist darauf hin, dass ein Sauerstoff-Überschuss gegenüber dem für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ idealen O/Al-Verhältnis von 1.5 [169] den Ladungstransport durch die Aluminiumoxid-Schichten fördert. Weil die Leckstromdichte gegenüber dem O/Al-Verhältnis schwächer mit der H-Konzentration korreliert (vgl. Abb. 7.21.b), bleibt allerdings unklar, inwieweit zusätzlich Wasserstoff zum Ladungstransport durch die Aluminiumoxid-Schichten beiträgt. Fluor und Argon besitzen allerdings keinen Einfluss auf den Ladungstransport, da die Leckstromdichte in Abbildung 7.22.a-b *nicht* mit den Konzentrationen dieser Elemente korreliert.

Weiterhin wurde der Stromfluss durch die relativ dicken Aluminiumoxid-Schichten *nicht* durch die Injektionseigenschaften der Kondensatorelektroden begrenzt, worauf hinweist, dass die Leckstromdichte *nicht* durch die Polarität der angelegten Gleichspannung bestimmt wird (vgl. Kap. 7.6.2). Zudem findet man bei den meisten Proben *nach* dem Einbrennen, dass die Leckstromdichte bei kleinen Feldstärken nach einem Potenzgesetz mit Exponenten n von circa $n = 1$ bis $n = 2$ ansteigt, was mit einem ohmschen oder unipolaren raumladungsbegrenzten Ladungstransport (SCLC: space charge limited current [125]) durch das Isolatorvolumen vereinbar ist. Daraus folgert man, dass der Stromfluss durch die Aluminiumoxid-Schichten *nicht* durch die Injektion der Ladungsträger von den Kondensatorelektroden in die Aluminiumoxid-Schicht, sondern durch das Isolatorvolumen limitiert war. Die relativ große Streuung in den Stromdichten weist zudem auf einen statistischen Charakter des Ladungstransports durch die Aluminiumoxid-Schichten hin.

Nachfolgend werden die Ergebnisse aus den *IV*-Messungen vergleichend mit Modellen aus der Literatur zum Ladungstransport durch Isolatorschichten diskutiert. Dabei werden in der Literatur [165,168,170-172] die Feldionisation von Haftstellen für Elektronen, der Poole-Frenkel-Effekt und der thermisch aktivierte Hüpftransport von Elektronen als Ladungstransportmechanismen vorgeschlagen. Bei den zuvor genannten Ladungstransportmechanismen wird der Stromfluss, wie oben gefordert, *nicht* durch die Injektionseigenschaften der Elektroden, sondern durch das Isolatorvolumen limitiert. Dabei ist die Feldionisation von Haftstellen ein von der Temperatur unabhängiger Tunnelprozess. Demgegenüber beruht der Poole-Frenkel-Effekt [173] auf einer durch das angelegte elektrische Feld verstärkten thermischen Anregung von Elektronen aus Haftstellen in das Leitungsband des Isolators.

Weil der Ladungstransport durch die Aluminiumoxid-Sputterschichten thermisch aktiviert ist (vgl. Kap. 7.6.3), lässt er sich also *nicht* mit einer Feldionisation von Haftstellen beschreiben. Vielmehr ist aufgrund der zuvor beobachteten Temperaturabhängigkeit der Leckstromdichte ein *thermisch aktivierter Hüpftransport* anzunehmen, bei dem die Ladungsträger thermisch aktiviert über eine Energiebarriere von Haftstelle zu Haftstelle hüpfen. Im Gegensatz zu Haftstellen in organischen Halbleitern, die den Ladungstransport dort in der Regel behindern (vgl. Kap. 2.3.5), unterstützen diese Haftstellen den Ladungstransport durch das Oxid. Als Haftstellen werden dabei bestimmte energetische Zustände im Aluminiumoxid bezeichnet, aus denen Ladungsträger thermisch befreit werden können. Die drastische Erhöhung der Leckstromdichte mit steigender H-Konzentration *und* zugleich steigendem O/Al-Verhältnis (vgl. Abb. 7.21.a-b) lässt sich dabei konsistent mit zusätzlichen Haftstellen erklären, die durch chemisch gebundenen Wasserstoff und/oder überstöchiometrischen Sauerstoff in die Aluminiumoxid-Schichten eingeführt werden. Als Haftstellen kommen hier energetische Zustände in der Bandlücke vom Aluminiumoxid in Betracht, die durch den Einbau von Hydroxylionen (OH⁻-Ionen) entstehen. Anhand der Datenlage lässt sich allerdings *nicht* schlüssig beantworten, inwieweit sich zusätzlich das von außen angelegte elektrische Feld auf die Energiebarriere für die thermische Befreiung der Ladungsträger auswirkt bzw. inwiefern der Poole-Frenkel-Effekt den Ladungstransport durch die Aluminiumoxid-Schichten bestimmt.

Durchschlagmechanismen

Nachfolgend wird das elektrische Durchschlagverhalten der Aluminiumoxid-Schichten diskutiert. Dazu werden zunächst Literaturergebnisse zu SiO₂-Schichten [174-179] und Al₂O₃-Schichten [168,178,180] vorgestellt. In der Literatur [168,174-177,179,180] wird weitgehend akzeptiert, dass durch elektrischen Stress induzierte Haftstellen oder Defekte dafür verantwortlich sind, dass Oxidschichten elektrisch durchschlagen. Durch elektrischen Stress induzierte Leckströme stellen dabei eine Vorstufe zum elektrischen Durchschlag dar [174-

176]. Unter elektrischem Stress ist dabei die Bewegung geladener Teilchen im Oxid zu verstehen, die durch das angelegte elektrische Feld verursacht wird. Weiterhin diskutiert man [180], dass so genannte heiße Elektronen zur Entstehung von Haftstellen oder Defekten im Oxid beitragen. Heiße Elektronen sind Elektronen mit großer kinetischer Energie, die über inelastische Streuprozesse ihre kinetische Energie an das Oxid abgeben [180]. Ein elektrischer Durchschlag ereignet sich prinzipiell zu einem *nicht* genau vorhersagbaren Zeitpunkt, zu dem eine bestimmte kritische Defektdichte lokal erreicht ist [176,180], und ist damit grundsätzlich von statistischer Natur [174,178]. Während des Durchschlags bildet sich ein leitfähiger Pfad aus Haftstellen bzw. Defekten durch das Oxid aus [180,181]. Infolge des Durchschlags kommt es in der Regel zu einem thermischen Schaden im Oxid [179,180]. In diesem Fall redet man von einem *harten* Durchschlag [180]. Bleibt dahingegen der thermische Schaden weitgehend aus, spricht man von einem *weichen* Durchschlag [180]. Weiche Durchschläge lassen sich dabei auf denselben Defekttyp zurückführen wie harte Durchschläge [176,179].

Beide Durchschlagtypen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit auftreten, lassen sich plausibel mit durch elektrischen Stress induzierten Haftstellen erklären. Dazu wird ein selbst verstärkender Mechanismus postuliert, nach dem sich die Haftstellendichte dort, wo einmal ein Leckstrom durch den Isolator fließt, fortwährend erhöht. An diesen Stellen steigt der Leckstrom kontinuierlich an, bis lokal eine bestimmte kritische Haftstellendichte erreicht ist, bei der die Aluminiumoxid-Schicht elektrisch durchschlägt. Der bei *weichen* Durchschlägen im Vergleich zu *harten* Durchschlägen weniger abrupte Anstieg der Leckstromdichte (vgl. Kap. 7.6.1) weist in diesem Zusammenhang darauf hin, dass sich der Leckstrom bei einem *weichen* Durchschlag über insgesamt mehr Transportkanäle verteilt. Deshalb sind die Stromdichten in den einzelnen Transportkanälen bei einem *weichen* Durchschlag kleiner, wodurch der selbst verstärkende Mechanismus hier später einsetzt und pro Zeiteinheit insgesamt weniger Haftstellen durch elektrischen Stress induziert werden als bei einem *harten* Durchschlag.

Eine mögliche Erklärung für die aufeinander folgenden Stromdichtespitzen bei *weichen* Durchschlägen ist (vgl. Kap. 7.6.1), dass hier die Isolatorschicht jeweils an einem einzigen der vorhandenen Transportkanäle durchschlägt, die dadurch gebildeten Haftstellen anschließend aber zum Teil von selbst wieder ausheilen. Der unterschiedliche Verlauf der *IV*-Kennlinien des Typs 2 in Abbildung 7.14.a-b spricht zudem dafür, dass *harte* Durchschläge insgesamt einen stärkeren thermischen Schaden im Aluminiumoxid hinterlassen als *weiche* Durchschläge. Hier ist die Leckstromdichte bei $E = 0.25 \text{ MV/cm}$ *nach* dem weichen Durchschlag um lediglich den Faktor $\sim 10^3$, aber *nach* dem harten Durchschlag um den Faktor $\sim 10^5$ größer als *vor* dem Durchschlag. Weiterhin steigen die Kennlinien des Typs 2 in Abbildung 7.14.a-b nach einem Potenzgesetz mit einem Exponenten n von circa $n = 2$ an, was mit einem unipolaren raumladungsbegrenzten Stromtransport [125] *nach* beiden Durchschlagtypen vereinbar ist. Bei beiden Durchschlagtypen lässt sich die Bildung metallischer Transportkanäle durch Verdampfen von Gold in die porösen Aluminiumoxid-Schichten (vgl. Abb. 7.15) also aus-schließen.

Der in Kapitel 7.6.4 geschilderte Einfluss der Sputtergaszusammensetzung auf das elektrische Durchschlagverhalten beruht wahrscheinlich auf der damit verbundenen Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Schichten, wobei chemisch gebundener Wasserstoff oder überstöchiometrischer Sauerstoff, die als Ursache für Haftstellen im Oxid angesehen werden, den harten Durchschlag fördern. Allerdings lässt sich wegen der korrelierten H- und O-Konzentration dabei *nicht* entscheiden, inwieweit überstöchiometrischer Sauerstoff alleine oder zusätzlich auch Wasserstoff dafür verantwortlich ist, dass die mit Argon *und* Sauerstoff gesput-

terten Schichten im Gegensatz zu den mit *reinem* Argon gesputterten Schichten *nicht* überwiegend weich, sondern *hart* durchschlagen.

Einbrennen

Das Einbrennverhalten der Kondensatoren ist konsistent damit zu erklären, dass Gold beim Aufdampfen der Elektroden in die offenen Poren der Aluminiumoxid-Schichten eindringt (vgl. Kap. 7.4.a-b) und dort zunächst metallisch leitende Pfade ausbildet. Aufgrund der zu erwartenden großen lokalen Stromdichten verdampft das Gold in den Poren, wodurch die metallischen Pfade unterbrochen werden. Inwieweit dabei Gold in den Aluminiumoxid-Schichten verbleibt und sich dort auf den Ladungstransport auswirkt, bleibt im Detail unbekannt. Allerdings zeigen die AFM-Bilder (vgl. Abb. 7.4.a-b), dass die Oberflächenmorphologie der Aluminiumoxid-Schichten weder systematisch mit einem der Sputterparameter noch mit der Elementzusammensetzung zusammenhängt. Dieser Sachverhalt deutet an, dass sich weder die Sputterparameter noch die Elementzusammensetzung über eine veränderliche Morphologie bzw. Porosität auf die elektrischen Eigenschaften der Aluminiumoxid-Schichten auswirkten. Weiterhin muss man in Betracht ziehen, dass Wasser den Ladungstransport beeinflusste, weil poröse Aluminiumoxid-Schichten gewöhnlich hygroskopisch sind [182-184]. Möglicherweise lagerte sich abhängig vom O/Al-Verhältnis unterschiedlich viel Wasser in die Aluminiumoxid-Schichten ein.

7.6.7 Literaturvergleich zu den elektrischen Eigenschaften von Aluminiumoxid-Schichten

Aus der Literatur sind zahlreiche Untersuchungen zu den elektrischen Eigenschaften von Aluminiumoxid-Schichten bekannt, die mittels diverser Sputtertechniken [145-148,151,156,157,160,161,165,168,178,185], mit ALD (atomic layer deposition) [149], mit Spray-Pyrolyse [186], mit Sol-Gel-Abscheidung [150] oder elektrochemisch [187] präpariert wurden. In Tabelle 7.5 sind für eine Auswahl dieser Literaturstellen die erreichten maximalen Durchschlagfeldstärken E_{max} und minimalen Leckstromdichten I_{min} angegeben. Die Werte für E_{max} reichen hier von 2 MV/cm bis 6 MV/cm. Durchschlagfeldstärken über 5 MV/cm und Leckstromdichten unter 1×10^{-9} A/cm² bei $E = 2$ MV/cm zeigen dabei nur Aluminiumoxid-Schichten, die *nicht* mit Sputtern, sondern mit anderen Techniken, wie z.B. Spray-Pyrolyse, präpariert wurden. Die Ursache hierfür besteht möglicherweise darin, dass beim Sputtern typischerweise relativ kleine Probertemperaturen eingestellt wurden, wodurch sich hier infolge des in Kapitel 9.3.2 beschriebenen Abschattungseffekts wahrscheinlich relativ poröse Schichten ausbildeten. Außerdem tritt ein Selbstheilungseffekt während des Schichtwachstums, wie er z.B. bei den elektrochemischen Methoden zu erwarten ist, beim Sputtern *nicht* auf. Demnach stellt Sputtern wahrscheinlich *nicht* die optimale Technik zur Herstellung des Gate-Isolators in Feldeffekttransistoren dar. Der Vergleich mit der im Rahmen der vorliegenden Arbeit erreichten maximalen Durchschlagfeldstärke von 2.4 MV/cm ist hier allerdings schwierig, weil die Durchschlagfeldstärke in der Literatur *nicht* einheitlich definiert wird. Ein besseres Maß für die elektrische Qualität der Aluminiumoxid-Schichten ist die minimale Leckstromdichte, die je nach Literaturstelle von unter 1×10^{-9} A/cm² bis 2×10^{-7} A/cm² bei $E = 2$ MV/cm variiert (s. Tabelle 7.5). Demgegenüber wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine um bis zu den Faktor ~ 100 größere minimale Leckstromdichte von 6.5×10^{-8} A/cm² bei $E = 2$ MV/cm erhalten.

Trotz der zahlreichen Untersuchungen zu den elektrischen Eigenschaften und zur Elementzusammensetzung von Aluminiumoxid-Schichten wurde bisher relativ selten untersucht [146,148,157,185], inwieweit sich die Elementzusammensetzung auf die Leckstromdichte

und Durchschlagfeldstärke der Aluminiumoxid-Schichten auswirkt. Segda et al. [148] und Bhatia et al. [157] untersuchten die elektrischen Eigenschaften und das O/Al-Verhältnis *nicht* reaktiv gesputterter Aluminiumoxid-Schichten. Beide Autorengruppen erhielten die maximale Durchschlagfeldstärke von 2.95 ± 0.15 MV/cm [148] oder 4.5 MV/cm [157] für sauerstoffreiche Schichten mit einem O/Al-Verhältnis von circa 1.7. Demgegenüber waren die Durchschlagfeldstärken der aluminiumreichen Schichten mit einem O/Al-Verhältnis unter 1.5 um circa den Faktor 2 [148] oder den Faktor 4 [157] kleiner. Diese Ergebnisse sind gegensätzlich zu dem Ergebnis aus der vorliegenden Arbeit, nach dem aluminiumreiche Schichten gegenüber den sauerstoffreichen Schichten um bis zu den Faktor 100 größere Durchschlagfeldstärken zeigten (s. Abb. 7.19.a-d). Die Ursache für diesen Widerspruch zur Literatur ist *nicht* bekannt.

Literatur	Methode	d_{ao} (nm)	O/Al	Struktur	E_{max} (MV/cm)	I_{min} (A/cm ²) bei $E = 2$ MV/cm
[186]	Spray-Pyrolyse	90 bis 130	<i>n.b.</i>	amorph	>5	$<1 \times 10^{-9}$
[150]	Sol-Gel-Abscheidung	202	<i>n.b.</i>	amorph	~4.5	$<1 \times 10^{-9}$
[149]	Atomic layer deposition (ALD)	12	~1.5	amorph	>5	$<1 \times 10^{-9}$
[187]	Elektrochemische Abscheidung	60	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	5 bis 6	3×10^{-8}
[168]	Thermische Oxidation von AlN-Sputterschichten	<i>n.b.</i>	~1.5	mikrokristallin	4 bis 5	$<1.2 \times 10^{-7}$
[161]	Sputtern (Al ₂ O ₃ -Target)	120 bis 200	<i>n.b.</i>	amorph	5.26	<i>n.b.</i>
[157]	Sputtern (Al ₂ O ₃ -Target; Ar/10% O ₂)	103	1.72	<i>n.b.</i>	4.5	<i>n.b.</i>
[156]	Sputtern (Al ₂ O ₃ -Target)	>100	<i>n.b.</i>	amorph	~4	<i>n.b.</i>
[146]	Sputtern (Al ₂ O ₃ -Target; reines Ar)	190	1.75	amorph	~3	2×10^{-7}
[148]	Sputtern (Al ₂ O ₃ -Target; Ar/5% O ₂)	150	1.70	amorph	2.95	<i>n.b.</i>
[147]	Sputtern (Al-Target; Ar/14% O ₂)	62	1.6	amorph	2.1	$<1 \times 10^{-9}$
[165]	Sputtern (Al ₂ O ₃ -Target; reines Ar)	40 (+5 nm SiO ₂)	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	$<1 \times 10^{-9}$
[145]	Sputtern (Al ₂ O ₃ -Target; reines Ar)	5000	<i>n.b.</i>	amorph	2	<i>n.b.</i>
vorliegende Arbeit	Sputtern (Al ₂ O ₃ -Target; reines Ar)	160	1.40	<i>n.b.</i>	2.4	6.5×10^{-8}

Tabelle 7.5: Literaturübersicht über die maximale Durchschlagfeldstärke E_{max} und minimale Leckstromdichte I_{min} von Aluminiumoxid-Schichten, die mit diversen Sputtertechniken oder anderen Techniken präpariert wurden. Weiterhin sind die Dicke d_{ao} und das O/Al-Verhältnis der Aluminiumoxid-Schichten angegeben. Die Bezeichnung „*n.b.*“ bedeutet, dass die entsprechenden Größen entweder *nicht* angegeben sind oder *nicht* eindeutig der Schicht mit der maximalen Durchschlagfeldstärke zugeordnet werden konnten.

Abschließendes Fazit zu den elektrischen Eigenschaften der Aluminiumoxid-Sputterschichten

Weil der Einbau von Wasserstoff aus dem Restgas durch Sauerstoff unterstützt wird, entscheidet *nicht* nur der Sauerstoffanteil des Sputtergases, sondern auch die Kontrolle des Restgasdrucks über die Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Sputterschichten. Minimale Leckstromdichten und maximale elektrische Durchschlagfeldstärken zeigen dabei sauerstoffarme Aluminiumoxid-Schichten ($O/Al < 1.5$) mit geringer H-Konzentration, die in reiner Argon-Atmosphäre bei kleinen Restgasdrücken gesputtert werden. Um die elektrischen Eigenschaften der Aluminiumoxid-Sputterschichten weitergehend zu optimieren, muss daher der Restgasdruck reduziert und die Reinheit des Sputtergases gesteigert werden. Dazu benötigt man zwingend eine Ultrahochvakuum-Kammer.

8 Struktur und Morphologie dünner Pentacen-Schichten auf gesputtertem Aluminiumoxid

Das zentrale Ziel der vorliegenden Arbeit war, das Wachstum der organischen Halbleiterschicht auf den Aluminiumoxid-Substraten zu optimieren, um möglichst große Ladungsträgerbeweglichkeiten in den Feldeffekttransistoren zu erreichen. Dazu wird in diesem Kapitel mit Röntgenbeugung und mikroskopischen Methoden untersucht, inwieweit sich die Präparationsbedingungen auf die Struktur und Morphologie der Pentacen-Schichten auswirkten.

8.1 Präparation der Pentacen-Feldeffekttransistoren

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden insgesamt fünf Proben mit je acht unabhängigen Feldeffekttransistoren (PcFETs) hergestellt, deren genereller Aufbau bereits im Abschnitt 3.1.1 beschrieben wurde. Nachfolgend werden ergänzend nur die speziellen Präparationsbedingungen für die Aluminiumoxid-Substrate, die Pentacen-Schichten und die Goldelektroden in den Feldeffekttransistoren angegeben.

Präparation der Aluminiumoxid-Substrate

Die Sputterbedingungen der Aluminiumoxid-Schichten, die als Gate-Isolator in den Feldeffekttransistoren und damit als Substrate für die Pentacen-Schichten verwendet wurden, sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Vor dem Sputtern der Aluminiumoxid-Schichten wurde das Sputtertarget hier stets nach der in Kapitel 7.1 angegebenen Prozedur regeneriert. Mit der Absicht, eventuell vorhandene Radikale in der Aluminiumoxid-Oberfläche abzusättigen, wurde die Präparationskammer zudem *nach* dem Sputtern für circa 30 Minuten belüftet.

Probe	Sputtergas	Sputtergasdruck (mbar)	Basisdruck (mbar)	Sputterrate (nm/min)	Sputterleistung (W)	$(d_{ao} \pm 30)$ (nm)
A	Ar	8.8×10^{-3}	4.4×10^{-6}	5.4	200	327
B	Ar	8.2×10^{-3}	3.1×10^{-6}	4.0	200	323
C	Ar	8.1×10^{-3}	1.3×10^{-6}	5.0	200	324
D	Ar	8.5×10^{-3}	1.6×10^{-6}	6.1	200	325
E	Ar	8.0×10^{-3}	2.3×10^{-6}	4.4	200	322
F	Ar	9.3×10^{-3}	3.2×10^{-6}	5.6	200	328

Tabelle 8.1: Sputterbedingungen für die Aluminiumoxid-Schichten, die als Gate-Isolator in den Feldeffekttransistoren verwendet wurden. Die Schichtdicke d_{ao} wurde mit einer auf die Sputterquelle kalibrierten Schwingquarzwage bestimmt (s. Kap. 3.1.5).

Präparation der Pentacen-Schichten

Die Präparationsbedingungen für die Pentacen-Schichten, die mit Vakuumsublimation auf die Aluminiumoxid-Substrate abgeschieden wurden, sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Die Schichtdicke d_{PCAFM} der Pentacen-Schichten wurde mit Rasterkraftmikroskopie bestimmt (s. Anhang A). Um einen ausreichenden Kontrast in der Lichtmikroskopie und eine vollständige Benetzung des OFET-Kanals zu erreichen, wurden für OFET-Verhältnisse relativ dicke Pentacen-Schichten präpariert.

Probe	T_{ofen} (°C)	Basisdruck (mbar)	r_{Pc} (nm/min)	d_{nom} (nm)	d_{PcAFM} (nm)	T_{S} (°C)
A	298	1.9×10^{-6}	6.8	50	98 ± 9	-17
B	309	7.3×10^{-7}	6.0	50	91 ± 10	23
C	308	6.7×10^{-7}	4.8	50	94 ± 6	25
D	263	7.2×10^{-7}	0.8	50	90 ± 5	28
E	309	5.2×10^{-7}	5.2	75	155 ± 17	60
F	302	5.2×10^{-6}	6.3	75	131 ± 75	93

Tabelle 8.2: Präparationsparameter für die Pentacen-Schichten, die mit Vakuumsublimation auf die Aluminiumoxid-Substrate abgeschieden wurden. Angegeben sind die Temperatur der Sublimationsquelle T_{ofen} , der Basisdruck, die Wachstumstemperatur T_{S} , die Abscheiderate r_{Pc} und die Schichtdicke d_{PcAFM} (vgl. Anhang A). Mit d_{nom} ist die am Schwingquarz gemessene *nominelle Dicke* der Pentacen-Schichten bezeichnet.

Präparation der Gold-Elektroden

In Tabelle 8.3 sind die Präparationsbedingungen für die Gold-Elektroden der Feldeffekttransistoren angegeben, die durch thermisches Verdampfen aufgebracht wurden. Die Aufdampfrate r_{Au} nahm typischerweise im Verlauf des Aufdampfens um circa den Faktor 1.5 zu. In Tabelle 8.3 sind daher Mittelwerte für die Aufdampfrate angegeben. Die Dicke der Goldelektroden wurde mit einer auf den Metallverdampfer kalibrierten Schwingquarzzaage bestimmt (s. Kap. 3.1.7).

Probe	Basisdruck (mbar)	r_{Au} (nm/min)	d_{Au} (nm)
A	4.3×10^{-6}	3	80
B	3.2×10^{-6}	3	87
C	6.9×10^{-6}	4	80
D	3.1×10^{-6}	3	80
E	3.1×10^{-6}	3	87
F	4.0×10^{-6}	6	81

Tabelle 8.3: Präparationsbedingungen für die Gold-Elektroden in den PcFETs. Angegeben sind der Basisdruck, die Aufdampfrate r_{Au} und die Dicke der Goldelektroden d_{Au} .

8.2 Überblick über die Untersuchungsmethoden

Die Pentacen-Schichten wurden mit den folgenden Methoden charakterisiert: Röntgenbeugung, Rasterkraftmikroskopie und Lichtmikroskopie. Alle Proben wurden *nach* dem Aufdampfen der Goldelektroden untersucht, durch das die Pentacen-Schichten effektiv einem kurzen Temperzyklus unterzogen wurden (s. Kap. 3.1.7).

Röntgenbeugung

Die Phasenzusammensetzung der Pentacen-Schichten wurde mit Röntgenbeugung in der Bragg-Brentano-Geometrie [188] untersucht. Weil man aus den Bragg-Brentano-Aufnahmen auf eine bevorzugte Orientierung der Pentacen-Schichten schließen konnte, wurden zusätzlich Rockingkurven [189] aufgenommen, um die Verkippung der Kristallite in den Pentacen-Schichten relativ zur Substratebene zu untersuchen. Sowohl die Bragg-Brentano-Aufnahmen als auch die Rockingkurven wurden in der Arbeitsgruppe von Dr. J. Pflaum (Universität Stuttgart) an einem Siemens D500-Röntgendiffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ [188]) gemessen. Untersucht wurde dabei der Winkelbereich zwischen $2\theta = 3^\circ$ und $2\theta = 33^\circ$ mit einer Schrittweite von $2\theta = 0.01^\circ$. Das Diffraktometer war mit einem Graphit-Monochromator ausgerüstet, mit dem es allerdings *nicht* möglich war, die

$CuK_{\alpha 2}$ -Linie von der $CuK_{\alpha 1}$ -Linie abzutrennen. Aufgrund dessen sind in den Bragg-Brentano-Aufnahmen zwei Beugungsspektren überlagert, die leicht gegeneinander verschoben sind. Dadurch sind die Reflexe bei kleinen Beugungswinkeln *nicht* ganz symmetrisch. Bei senkrechtem Einfall der Röntgenstrahlung betrug die untersuchte Probenfläche circa $0.5 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$. Um zu überprüfen, inwieweit sich die Beugungsspektren mit der Probenstelle veränderten, wurden exemplarisch Probe B und Probe C an verschiedenen Stellen vermessen. Dabei wirkte sich eine Veränderung der Probenstelle *nicht* auf die Beugungsspektren aus.

Aus den Beugungswinkeln der Reflexe in den Bragg-Brentano-Aufnahmen wurden die zugehörigen Netzebenenabstände mit der *Bragg-Gleichung* [188] berechnet:

$$2d \sin \theta = \ell \lambda_{CuK\alpha} \quad (8.1).$$

Hierin ist θ der Beugungswinkel, d der Netzebenenabstand und ℓ die Beugungsordnung.

Rasterkraftmikroskopie

Die Oberflächenmorphologie der Pentacen-Schichten wurde mit Rasterkraftmikroskopie an Luft untersucht. Dazu wurde ein Rasterkraftmikroskop der Firma Surface Imaging Systems (SIS) vom Typ UltraObjective verwendet, das in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Meschede (Universität Bonn) zur Verfügung stand. Von jeder Probe wurden mindestens drei unterschiedliche Bereiche mit einer Fläche von jeweils $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ und einem Abstand von $20 \mu\text{m}$ bis circa $500 \mu\text{m}$ zu den Goldelektroden abgebildet. Unabhängig von der Probenstelle wurde stets dieselbe Oberflächenmorphologie beobachtet. Jedes AFM-Bild setzt sich aus 512 horizontalen Linien mit je 512 Bildpunkten zusammen und wurde mit einer Geschwindigkeit von 3 Linien pro Sekunde aufgenommen. Aus technischen Gründen wurden die AFM-Bilder im so genannten *Contact-Mode* gemessen, bei dem relativ starke repulsive Kräfte zwischen Spitze und Probe wirken. Trotzdem änderte sich die Oberflächenmorphologie auch nach mehrmaligem Messen an derselben Probenstelle *nicht*. Mit einer Kalibrierprobe wurde das Rasterkraftmikroskop sowohl lateral als auch in z-Richtung justiert (vgl. Abb. A1; unten rechts). Die AFM-Bilder wurden mit dem Programm SiScanPro 1.2a von SIS nachbearbeitet.

Lichtmikroskopie

Ergänzende Informationen zur Morphologie der Pentacen-Schichten wurden mittels Lichtmikroskopie erhalten. Insbesondere wurden die Form, laterale Ausdehnung und gegenseitige azimutale Orientierung der Kristallite in den Pentacen-Schichten mit Lichtmikroskopie untersucht. Dazu wurde ein Polarisationsmikroskop der Firma Leitz vom Typ Orthoplan benutzt. Zur Abbildung wurde ein Normalplan-Objektiv mit 100facher Vergrößerung und einer numerischen Apertur von 0.9 verwendet. Die Mikroskopiebilder wurden mit einer Digitalkamera der Firma Nikon vom Typ Nikon Coolpix 990 aufgenommen, die über einen Weitwinkel-Adapter (10fache Vergrößerung) auf den Mikroskoptubus (0.8fache Vergrößerung) gesetzt wurde. Die Bildvergrößerung wurde anhand einer Mikrometerskala bestimmt. Zur Kontrastgebung wurde linear polarisiertes Durchlicht verwendet. Der stärkste Farbkontrast zwischen den Pentacen-Kristalliten wurde bei fast gekreuzten Polarisatoren, d.h. bei einem Winkel zwischen Polarisator und Analysator von 85° , und zugleich fast geschlossener Aperturblende erreicht. Der Farbkontrast der originalen Mikroskopiebilder wurde mit dem Programm PhotoFiltre 6.0 von A. Da Cruz [www.photofiltre.com] nachträglich stark erhöht.

8.3 Untersuchungen zur Struktur der Pentacen-Schichten

8.3.1 Bragg-Brentano-Aufnahmen

In Abbildung 8.1 sind Bragg-Brentano-Aufnahmen der Proben A bis F dargestellt. Hier treten zwei Reflexgruppen auf, denen man zwei unterschiedliche strukturelle Pentacen-Phasen zuordnen muss (s. Kap. 8.4.1), die nachfolgend als α -Phase und β -Phase bezeichnet werden. Der α -Phase werden die mit $\alpha(001)$ bis $\alpha(004)$ [kurz: $\alpha(00\ell)$] und der β -Phase die mit $\beta(001)$ bis $\beta(005)$ [kurz: $\beta(00\ell)$] bezeichneten Reflexe zugeordnet. Mit ℓ ist hier die Beugungsordnung benannt. Im Fall der Probe B und Probe E erscheinen die $\beta(00\ell)$ -Reflexe bis einschließlich $\ell = 5$, wohingegen sie bei Probe C und Probe D nur bis einschließlich $\ell = 4$ auftreten. Demgegenüber beobachtet man für Probe F *keine* $\beta(00\ell)$ -Reflexe, sondern nur $\alpha(00\ell)$ -Reflexe. Die $\alpha(00\ell)$ -Reflexe erscheinen für Probe F bis inklusive $\ell = 4$ und für Probe E bis inklusive $\ell = 3$. Demgegenüber treten die $\alpha(00\ell)$ -Reflexe bei den Proben B bis D nur bis einschließlich $\ell = 2$ auf. Im Fall der Probe A beobachtet man ausschließlich den $\beta(001)$ -Reflex und $\alpha(001)$ -Reflex, die gegenüber den entsprechenden Reflexen der anderen Proben stark verbreitert sind.

Neben den $\beta(00\ell)$ -Reflexen und $\alpha(00\ell)$ -Reflexen treten in den Beugungsaufnahmen der Proben B, D und E zusätzlich ein δ -Reflex und ε -Reflex auf. Ausschließlich im Fall der Probe B beobachtet man einen weiteren mit ω bezeichneten Reflex bei $2\theta = 31.70^\circ$ mit einem zugehörigen Netzebenenabstand von $d_\omega = (0.28 \pm 0.01)$ nm. Der δ -Reflexe, ε -Reflexe und der ω -Reflex werden in Kapitel 8.4.1 zugeordnet. Dort findet sich auch eine Diskussion zur Struktur der Aluminiumoxid-Substrate. Die Reflexe der ITO-Schichten unter den Aluminiumoxid-Substraten waren aus vorhergehenden Untersuchungen [81,83] bekannt und sind in Abbildung 8.1 mit „*“ gekennzeichnet.

In Tabelle 8.4 sind die Beugungswinkel der Reflexe und die daraus mit Gleichung 8.1 berechneten Netzebenenabstände aufgelistet. Die $\beta(00\ell)$ - und $\alpha(00\ell)$ -Reflexe lassen sich jeweils einer einzigen mit (001) indizierten Netzebenenschar zuordnen. Im Fall der β -Phase ist der (001)-Netzebenenabstand mit $d_{\beta(001)} = (1.55 \pm 0.01)$ nm für alle Proben im Rahmen der Fehlergrenzen konstant. Dahingegen variiert der (001)-Netzebenenabstand der α -Phase je nach Probe zwischen $d_{\alpha(001)} = (1.44 \pm 0.01)$ nm und $d_{\alpha(001)} = (1.46 \pm 0.01)$ nm.

In Abbildung 8.2.a sind die (001)-Reflexe und in Abbildung 8.2.b die (002)-Reflexe der α - und β -Phase vergrößert dargestellt. Hier erkennt man probenabhängig Unterschiede in den Reflexpositionen, der Form der Reflexe und im Verhältnis zwischen den integralen Intensitäten der Reflexe der α - und β -Phase. Im Fall der β -Phase stimmen die Beugungswinkel der Reflexmaxima in der ersten und zweiten Beugungsordnung (s. Abb. 8.2.a-b) im Rahmen des Messfehlers bei allen Proben überein. Demgegenüber sind im Fall der α -Phase die Reflexmaxima um bis zu $2\theta = 0.10^\circ$ gegeneinander verschoben. Insbesondere ist das Maximum des $\alpha(001)$ -Reflexes der Probe A um $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$ bis $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$ gegenüber den Maxima der $\alpha(001)$ -Reflexe der anderen Proben zu kleinen Beugungswinkeln hin verschoben. Daraus resultiert für Probe A ein Netzebenenabstand $d_{\alpha(001)} = (1.46 \pm 0.01)$ nm, der um 0.01 nm bis 0.02 nm gegenüber den $\alpha(001)$ -Netzebenenabständen der Proben B bis F erhöht ist (vgl. Tabelle 8.4).

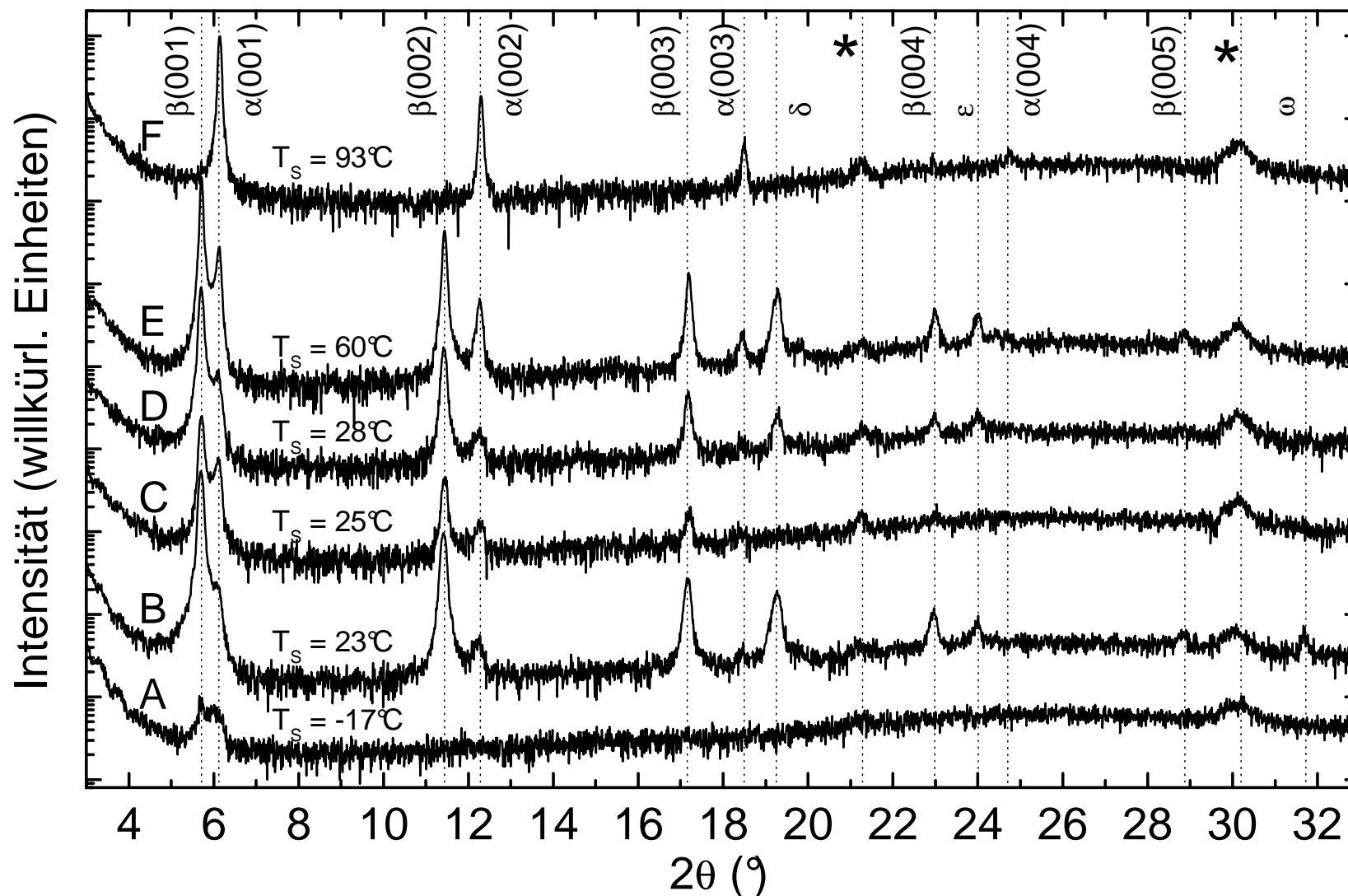


Abb. 8.1: Bragg-Brentano-Aufnahmen der Proben A bis F. Mit „*“ sind die Reflexe der ITO-Schichten unter den Aluminiumoxid-Substraten gekennzeichnet. Es handelt sich hier um Rohspektren, die *nicht* normiert wurden und bei denen der Lorentzpolarisationsfaktor [188] *nicht* berücksichtigt wurde. Die Diffraktogramme wurden vertikal gegeneinander verschoben. Mit T_s sind die Wachstumstemperaturen der Pentacen-Schichten bezeichnet.

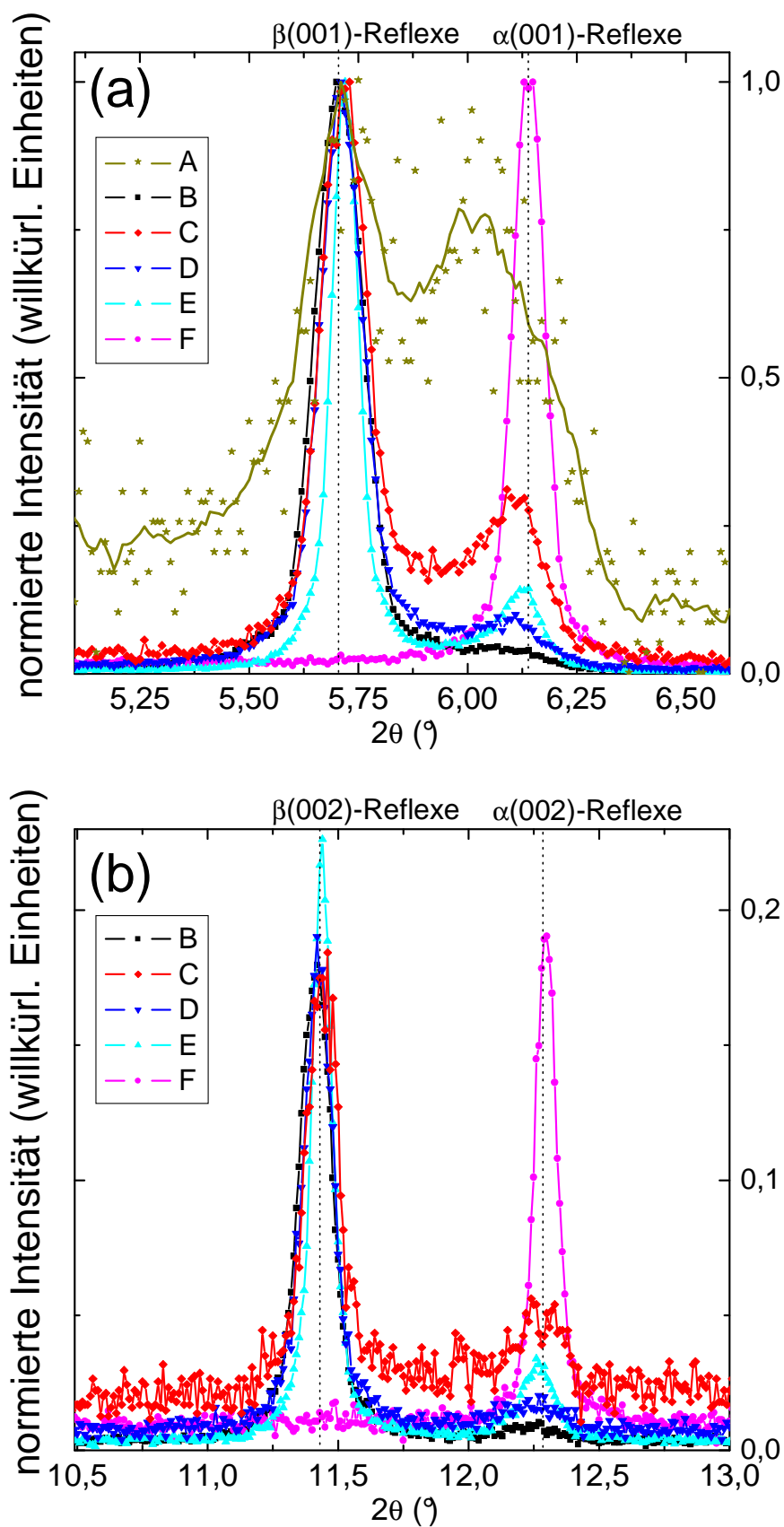


Abb. 8.2: Auf das jeweilige Intensitätsmaximum des $\beta(001)$ -Reflexes normierte (a) (001)-Reflexe und (b) (002)-Reflexe der α - und β -Phase in den Bragg-Brentano-Aufnahmen der Proben A bis F (vgl. Abb. 8.1). Bei Probe A wurde mit dem Programm Origin 7 (OriginLab Corporation) der gleitende Durchschnitt aus jeweils acht Datenpunkten gebildet und dadurch die Messkurve geglättet.

Probe	ℓ	$\alpha(00\ell)$ -Reflexe			$\beta(00\ell)$ -Reflexe			δ -Reflex		ϵ -Reflex	
		2θ	$d_{\alpha(00\ell)}$ (nm)	$\ell \times d_{\alpha(00\ell)}$ (nm)	2θ	$d_{\beta(00\ell)}$ (nm)	$\ell \times d_{\beta(00\ell)}$ (nm)	2θ	d_{δ} (nm)	2θ	d_{ϵ} (nm)
A	1	6.04	1.46	1.46	5.71	1.55	1.55	nicht beobachtet		nicht beobachtet	
B	1	6.12	1.44	1.44	5.71	1.55	1.55	19.26	0.46	24.01	0.37
	2	12.24	0.72	1.45	11.41	0.78	1.55				
	3				17.16	0.52	1.55				
	4				22.95	0.39	1.55				
	5				28.79	0.31	1.55				
C	1	6.09	1.45	1.45	5.72	1.55	1.55	nicht beobachtet		nicht beobachtet	
	2	12.27	0.72	1.44	11.44	0.77	1.55				
	3				17.20	0.52	1.55				
	4				23.08	0.39	1.54				
D	1	6.09	1.45	1.45	5.71	1.55	1.55	19.28	0.46	24.01	0.37
	2	12.24	0.72	1.45	11.42	0.78	1.55				
	3				17.17	0.52	1.55				
	4				22.97	0.39	1.55				
E	1	6.12	1.44	1.44	5.72	1.55	1.55	19.27	0.46	24.03	0.37
	2	12.26	0.72	1.44	11.44	0.77	1.55				
	3	18.47	0.48	1.44	17.19	0.52	1.55				
	4				22.99	0.39	1.55				
	5				28.85	0.31	1.55				
F	1	6.14	1.44	1.44							
	2	12.30	0.72	1.44							
	3	18.50	0.48	1.44							
	4	24.73	0.36	1.44							

Tabelle 8.4: Beugungswinkel 2θ bei den Intensitätsmaxima der Reflexe in den Bragg-Brentano-Aufnahmen der Proben A bis F (s. Abb. 8.1). Die Netzebenenabstände wurden mit Hilfe der *Bragg-Gleichung* (Gl. 8.1) aus den Beugungswinkeln berechnet. Zusätzlich ist das Produkt aus den Netzebenenabständen und der Beugungsordnung ℓ angegeben.

Probe	$I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$	m_{wh}^2	$A_{wh}^2 (\text{\AA}^{-2})$	$D_{wh}^{\beta} (\text{nm})$	$D^{\alpha} (\text{nm})$	$m_{dp} (\text{\AA})$
A	0.69	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	(32 ± 3)	30 ± 3	<i>n.b.</i>
B	0.08	$(3.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(5.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	80 ± 1	63 ± 14	-1.49 ± 0.13
C	0.41	$(3.8 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$(5.1 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	79 ± 3	44 ± 6	-1.54 ± 0.15
D	0.17	$(2.5 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	$(4.1 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	88 ± 2	47 ± 7	-1.52 ± 0.11
E	0.25	$(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	174 ± 9	77 ± 23	-1.24 ± 0.08
F	nur α -Phase	$(7.5 \pm 0.1) \times 10^{-6}$	$(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	nur α -Phase	(136 ± 3)	-1.52 ± 0.05
G	0.00	4.2×10^{-5}	7.5×10^{-5}	65	nur β -Phase	-1.06
H	0.00	$(3.1 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(5.4 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	77 ± 1	nur β -Phase	-1.25 ± 0.06
Tc	<i>n.b.</i>	$(7.1 \pm 0.1) \times 10^{-6}$	$(9.0 \pm 0.1) \times 10^{-6}$	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	-1.23 ± 0.06

Tabelle 8.5: Angegeben ist das Verhältnis $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ zwischen den integralen Intensitäten der (001)-Reflexe der α - und β -Phase in Abb. 8.2.a. Daneben sind die Steigungen m_{wh}^2 und Ordinatenabschnitte A_{wh}^2 der Ausgleichgeraden im Williamson-Hall-Diagramm (s. Abb. 8.4.b) eingetragen. Aus den Ordinatenabschnitten A_{wh}^2 wurden mit Gl. 8.4 die volumengewichteten Kristallitdicken D_{wh}^{β} der β -Phase senkrecht zur Substratoberfläche bestimmt. Davon abweichend wurden die volumengewichteten Kristallitdicken D^{α} der α -Phase durch direktes Einsetzen der mit Gl. 8.3 korrigierten $FWHM_{int}$ der $\alpha(001)$ - und $\beta(001)$ -Reflexe in Gl. 8.4 bestimmt. Die Instrumentenfunktion wurde dazu anhand der (00 ℓ)-Reflexe von Tetracen-Kristallen (Tc) abgeschätzt (s. Abb. 8.5). Zusätzlich sind die Steigungen m_{dp} der Ausgleichgeraden in Abb. 8.4.c aufgeführt, welche die Dämpfung der integralen Intensität der $\beta(00\ell)$ -Reflexe mit steigendem q_z angeben. Weil im Fall der Probe A ausschließlich die Reflexe der ersten Beugungsordnung auftraten (s. Abb. 8.1), wurde hier abweichend zu den anderen Proben die Kristallitdicke der β -Phase durch direktes Einsetzen der korrigierten $FWHM_{int}$ des $\beta(001)$ -Reflexes in Gl. 8.4 ermittelt. Neben den Proben B bis F sind zusätzlich Probe G und Probe H aus dem Temperexperiment in Kap. 8.3.4 berücksichtigt.

Während bei den Proben B bis E die $\beta(001)$ - und $\beta(002)$ -Reflexe (s. Abb. 8.2.a-b) nahezu spiegelsymmetrisch erscheinen, sind demgegenüber die entsprechenden Reflexe der α -Phase asymmetrisch zu kleinen Beugungswinkeln hin verbreitert, was insbesondere auf Probe C zutrifft. Dahingegen sind der $\alpha(001)$ - und $\alpha(002)$ -Reflex bei Probe F annähernd spiegelsymmetrisch. Im Fall der Probe A beobachtet man ausschließlich in der ersten Beugungsordnung zwei schlecht aufgelöste Reflexe bei $2\theta = 6.04^\circ$ und $2\theta = 5.71^\circ$ (s. Abb. 8.2.a), deren Halbwertsbreiten gegenüber denen der entsprechenden Reflexe der übrigen Proben um den Faktor 2 bis 3 erhöht sind.

Die Intensitäten der $\beta(001)$ -Reflexe wurden durch Integration zwischen den Grenzen $2\theta = 5.25^\circ$ und $2\theta = 5.93^\circ$ und die Intensitäten der $\alpha(001)$ -Reflexe durch Integration zwischen den Grenzen $2\theta = 5.93^\circ$ und $2\theta = 6.50^\circ$ bestimmt. Anschließend wurde für jede Probe das Verhältnis zwischen den integralen Intensitäten des $\alpha(001)$ - und $\beta(001)$ -Reflexes gebildet, das nachfolgend als *integrales Intensitätsverhältnis* $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ bezeichnet wird. Das integrale Intensitätsverhältnis $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ (s. Tabelle 8.5) variiert je nach Probe zwischen 0.08 und 0.69. Für $\ell > 1$ wurde das Intensitätsverhältnis dahingegen *nicht* ausgewertet, weil die integralen Intensitäten der $\alpha(00\ell)$ -Reflexe dafür zu klein waren. Es sei daran erinnert, dass für Probe F *keine* $\beta(00\ell)$ -Reflexe in Abbildung 8.1 auftreten, wonach das integrale Intensitätsverhältnis $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ für Probe F *nicht* bestimmt ist.

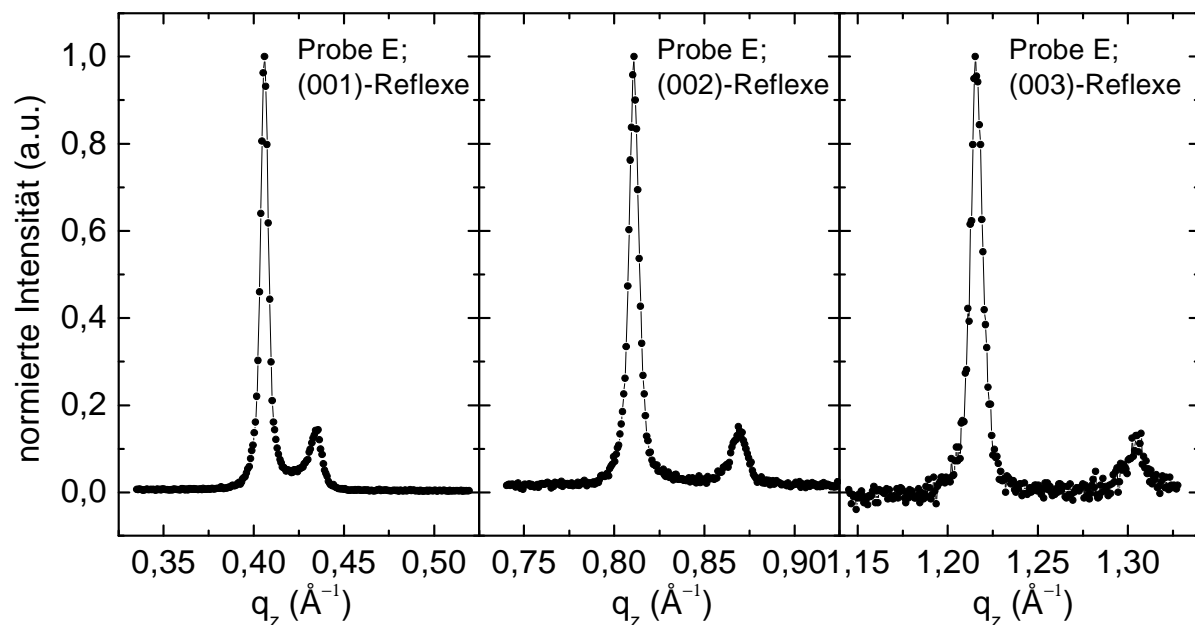


Abb. 8.3: Profile der $\beta(00\ell)$ - und $\alpha(00\ell)$ -Reflexe aus der Bragg-Brentano-Aufnahme von Probe E mit $\ell = 1$ bis $\ell = 3$. Die Reflexe sind auf die Intensitätsmaxima der $\beta(00\ell)$ -Reflexe normiert.

8.3.2 Analyse der Reflexbreiten und integralen Intensitäten

Um die Pentacen-Schichten auf Mikrospannungen und strukturelle Defekte hin zu charakterisieren, werden nachfolgend die vollen Halbwertsbreiten (FWHM) und integralen Intensitäten der intensitätsstärkeren $\beta(00\ell)$ -Reflexe bei den Proben B bis E und der $\alpha(00\ell)$ -Reflexe bei Probe F als Funktion von q_z untersucht.

Analyse der vollen Halbwertsbreiten

In Abbildung 8.3 sind beispielhaft für Probe E die normierten (00 ℓ)-Reflexe bis einschließlich $\ell = 3$ dargestellt, wobei die Intensität gegen q_z aufgetragen ist. Mit q_z ist der Betrag aus der z-Komponente des Wellenvektorübertrags bezeichnet, der wie folgt aus dem Beugungswinkel θ berechnet wurde:

$$q_z = \left(\frac{4\pi}{\lambda_{\text{CuK}\alpha}} \right) \sin(\theta) \quad (8.2).$$

Man erkennt in Abbildung 8.3 eine Verbreiterung der $\beta(00\ell)$ - und $\alpha(00\ell)$ -Reflexe mit steigender Beugungsordnung. Die volle Halbwertsbreite der $\beta(00\ell)$ -Reflexe steigt hier von $H_{\beta(001)} = 4.7 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ bei $q_z = 0.406 \text{ \AA}^{-1}$ bis auf $H_{\beta(003)} = 7.4 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ bei $q_z = 1.216 \text{ \AA}^{-1}$ und diejenige der $\alpha(00\ell)$ -Reflexe von $H_{\alpha(001)} = 7.4 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ bei $q_z = 0.434 \text{ \AA}^{-1}$ bis auf $H_{\alpha(003)} = 1.6 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ bei $q_z = 1.306 \text{ \AA}^{-1}$ an.

In Abbildung 8.4.a sind die experimentellen vollen Halbwertsbreiten $FHWM_{\text{unkorr}}$ der $\beta(00\ell)$ -Reflexe der Proben B bis E und der $\alpha(00\ell)$ -Reflexe der Probe F gegen q_z aufgetragen. Die $FHWM_{\text{unkorr}}$ steigt hier bei allen Proben mit zunehmenden q_z an. Um die Reflexbreiten genauer zu analysieren, ist an dieser Stelle eine Entfaltung des durch die Probe hervorgerufenen Reflexprofils mit der Instrumentenfunktion erforderlich. Weil in dem hier untersuchten Winkelbereich *keine* geeigneten Standards, wie z.B. LaB₆, zur Verfügung standen, wird die instrumentelle Verbreiterung $FHWM_{\text{instr}}$ nachfolgend anhand der vollen Halbwertsbreiten der (00 ℓ)-Reflexe von Tetracen-Kristallen (vgl. Abb. 8.5) mit hoher struktureller Qualität abgeschätzt [81,83], die auf dem gleichen Diffraktometer vermessen wurden. Sowohl die Reflexe der Pentacen-Proben (s. Abb. 8.2.a-b) als auch der Tetracen-Kristalle (s. Abb. 8.5) ließen sich besser mit einer Gauß-Funktion als mit einer Lorentz-Funktion anpassen. Daher wurden die $FHWM_{\text{unkorr}}$ unter Annahme gaußförmiger Profile wie folgt korrigiert [189]:

$$FWHM_{\text{int}} = \sqrt{(FWHM_{\text{unkorr}})^2 - (FWHM_{\text{instr}})^2} \quad (8.3).$$

Hierin ist $FWHM_{\text{int}}$ die korrigierte volle Halbwertsbreite. Die instrumentelle Verbreiterung $FHWM_{\text{instr}}$ beim q_z -Wert des zu korrigierenden Reflexes wurde durch lineare Interpolation zwischen den durch die Tetracen-Kristalle gegebenen Werten bestimmt (s. Abb. 8.4.a).

In Abbildung 8.4.b ist das Quadrat der korrigierten Reflexbreiten ($FWHM_{\text{int}}^2$) gegen (q_z)² aufgetragen. Diese Form der Auftragung ist als *Williamson-Hall-Diagramm* bekannt [190] und dient der Analyse von inneren Spannungen bzw. Mikrospannungen im Kristallgitter. Unter *Mikrospannungen* versteht man mechanische Spannungen im Kristallgitter, die mit lokalen Abweichungen des Netzebenenabstands vom Mittelwert verbunden sind und dabei den Netzebenenabstand im statistischen Mittel unverändert lassen [189,214]. Als Ursache für Mikrospannungen kommen Versetzungen oder ähnliche Kristallbaufehler in Betracht [190]. Demgegenüber sind Makrospannungen mit einer Verformung oder einem Verzug des Körpers oder der Schicht verbunden [189]. Nach [190] erkennt man Mikrospannungen bei gaußförmigen Reflexprofilen daran, dass das Quadrat der vollen Halbwertsbreite bzw. das Quadrat der integralen Reflexbreite linear mit q_z^2 ansteigt. Kommt noch die durch einen isotropen Größeneffekt verursachte Verbreiterung der Reflexe hinzu, dann ist ein konstanter Wert im reziproken Raum [190,214] dazu zu addieren.

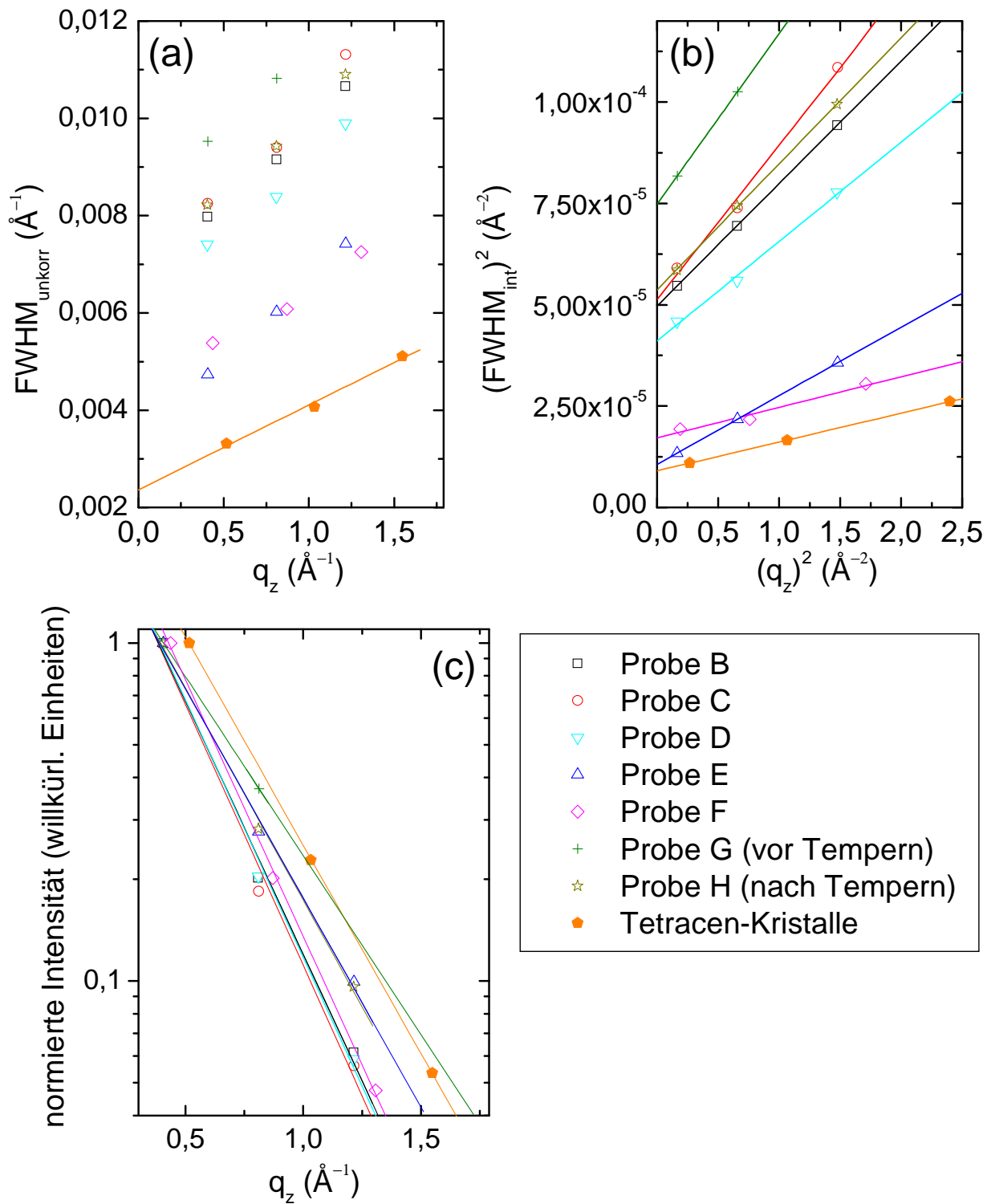


Abb. 8.4: (a) Auftragung der experimentellen vollen Halbwertsbreiten $FWHM_{\text{unkorr}}$ der $\beta(00\ell)$ -Reflexe der Proben B bis E und der $\alpha(00\ell)$ -Reflexe der Probe F mit $\ell = 1$ bis $\ell = 3$ gegen q_z ; (b) Williamson-Hall-Diagramm: Auftragung des Quadrats der mit Gl. 8.3 korrigierten vollen Halbwertsbreiten $(FWHM_{\text{int}})^2$ gegen $(q_z)^2$; (c) Auftragung der integralen Intensitäten der $\beta(00\ell)$ -Reflexe der Proben B bis E und der $\alpha(00\ell)$ -Reflexe der Probe F mit $\ell = 1$ bis $\ell = 3$ gegen q_z . Dabei sind die Intensitäten auf die integrale Intensität bei $\ell = 1$ normiert. Weiterhin sind Probe G und Probe H zu dem Temperexperiment in Kapitel 8.3.4 berücksichtigt. Als Abschätzung für die Instrumentenfunktion dienen die experimentellen vollen Halbwertsbreiten und integralen Intensitäten der (00ℓ) -Reflexe von Tetracene-Kristallen mit hoher struktureller Qualität [81,83].

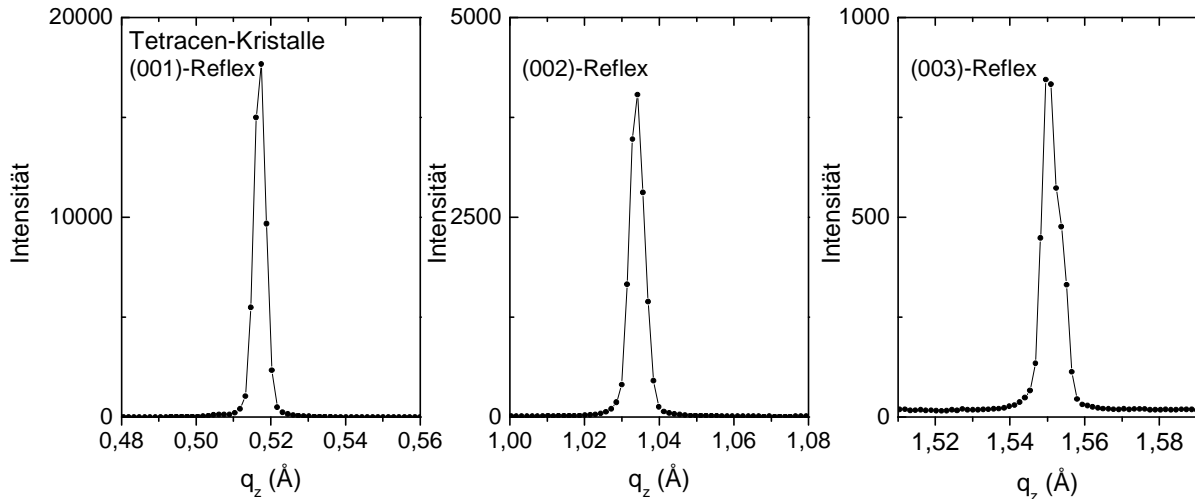


Abb. 8.5: Die $(00l)$ -Reflexe von Tetracene-Kristallen mit hoher struktureller Qualität, die in dünnen Flüssigkeitsfilmen aus Bis(2-ethylhexyl)-sebacat gewachsen wurden [81,83]. Die nominelle Dicke der Tetracene-Kristalle betrug circa 300 nm [83], womit ein Größeneffekt auf die Reflexbreite hier ausgeschlossen wird. Als Abschätzung für die instrumentelle Verbreiterung $FWHM_{instr}$ des eingesetzten Diffraktometers dienen die vollen Halbwertsbreiten dieser Reflexe.

Liegen ein Größen- und Spannungseffekt nebeneinander vor, erhält man demnach im Williamson-Hall-Diagramm eine Gerade, deren Steigung m_{wh}^2 ein Maß für die durch Mikrospannungen verursachte Breite der Verteilung des zu den Reflexen gehörenden Netzebenenabstands ist und aus deren Ordinatenabschnitt A_{wh}^2 sich die Kristallitdicke (bzw. Kohärenzlänge) mit der Scherrer-Gleichung bestimmen lässt [191]:

$$D = 0.9 \cdot \frac{2\pi}{\sqrt{A_{wh}^2}} = 0.9 \cdot \frac{2\pi}{A_{wh}} \quad (8.4).$$

Hierin ist D die volumengewichtete mittlere Kristallitdicke senkrecht zur reflektierenden Netzebenenschar.

Im Williamson-Hall-Diagramm in Abbildung 8.4.b erkennt man, dass das Quadrat der Reflexbreite $(FWHM_{int})^2$ bei allen Pentacen-Proben in guter Näherung linear mit $(q_z)^2$ ansteigt, wie man es nach [190] für Mikrospannungen bei gaußförmigen Reflexprofilen erwartet. Hier nimmt man als verbreiternde Profilform sowohl beim Größen- als auch beim Spannungseffekt eine Gauß-Funktion an. Die Steigungen m_{wh}^2 und Ordinatenabschnitte A_{wh}^2 der hier eingezeichneten Ausgleichgeraden sind in Tabelle 8.5 aufgelistet, wobei als Fehler jeweils die Standardabweichung aus der linearen Regression angegeben ist.

Im Fall der Pentacen-Proben weichen die Steigungen m_{wh}^2 um bis zu den Faktor 5 voneinander ab und sind damit im Rahmen der Fehlergrenzen unterscheidbar. Auch bei den Tetracene-Kristallen steigt die Reflexbreite $FWHM_{int}$ mit q_z an. Dies wird hauptsächlich auf die zunehmende Aufspaltung des Reflex-Dubletts zur $CuK\alpha_1$ -Linie ($\lambda_{K\alpha_1} = 1.5401 \text{ \AA}$ [188]) und $CuK\alpha_2$ -Linie ($\lambda_{K\alpha_2} = 1.54433 \text{ \AA}$ [188]) zurückgeführt, die durch den folgenden Ausdruck gegeben ist [189]:

$$\Delta 2\theta_{K\alpha_1-K\alpha_2} = 2 \frac{\Delta \lambda_{K\alpha_1-K\alpha_2}}{\lambda_{K\alpha_1}} \tan \theta \frac{180^\circ}{\pi} \quad (8.5).$$

Diese Aufspaltung $\Delta 2\theta_{K\alpha 1-K\alpha 2}$ nimmt im betrachteten Winkelbereich zwischen $2\theta = 5^\circ$ und $2\theta = 20^\circ$ von 0.01° bis auf 0.05° zu. Eine weiterführende Diskussion zu den Mikrospannungen in den Pentacen-Schichten findet sich im Abschnitt 8.4.4.

Weiterhin sind in Tabelle 8.5 die Kristallitdicken D_{wh}^β der β -Phase in den Proben B bis E und die Kristallitdicke D_{wh}^α der α -Phase in Probe F angegeben, die mit Gleichung 8.4 aus den Ordinatenabschnitten A_{wh}^2 berechnet wurden. Im Fall der Proben A bis E waren die Intensitäten der $\alpha(00\ell)$ -Reflexe für $\ell > 1$ zu klein, um deren Verbreiterung sinnvoll auszuwerten. Deshalb wurde die Kristallitdicke D^α der α -Phase bei diesen Proben durch direktes Einsetzen der mit Gleichung 8.3 korrigierten Reflexbreite $FWHM_{korrr}$ der $\alpha(001)$ -Reflexe in Gleichung 8.4 berechnet. Eine mögliche Reflexverbreiterung durch Mikrospannungen wurde dabei allerdings vernachlässigt, so dass die Kristallitdicken hier möglicherweise zu klein ausfallen. Zudem sind die mit der Scherrer-Gleichung berechneten Kristallitdicken bei Probe E und Probe F als unzuverlässig zu bewerten, weil die instrumentelle Verbreiterung hier *nicht* mehr klein gegenüber den experimentellen Reflexbreiten $FWHM_{unkorr}$ ist, so dass der Fehler bei der Korrektur mit Gleichung 8.3 hier relativ groß ausfällt. Daher werden bei der weiterführenden Diskussion zu den Kristallitdicken im Abschnitt 8.5.4 ausschließlich die Proben A bis D berücksichtigt. Ferner erhält man mit der Scherrer-Gleichung (Gl. 8.4) *nicht* die mittlere Kristallitdicke, sondern die volumengewichtete mittlere Kristallitdicke [192], zu der größere (dicke-re) Kristallite stärker als kleinere (dünnere) Kristallite beitragen. Dadurch erhält man mit Hilfe der Scherrer-Gleichung in der Regel einen Wert für die Kristallitdicke, der die mittlere Kristallitdicke übersteigt. Um die mittleren Kristallitdicken aus den Röntgendaten zu bestimmen, müssen daher streng genommen die Kristallitdickenverteilungen bekannt sein.

Analyse der integralen Intensitäten

In Abbildung 8.4.c sind die integralen Intensitäten der $\beta(00\ell)$ -Reflexe der Proben B bis E und der $\alpha(00\ell)$ -Reflexe der Probe F logarithmisch gegen q_z aufgetragen. Diese Auftragung dient der Analyse von strukturellen Defekten im Kristallgitter. Strukturelle Defekte tragen zu einem statischen *Debye-Waller-Faktor* (DWF) bei [88], der neben dem thermischen DWF [188] ein weiteres Dämpfungsglied darstellt. Der statische DWF $\exp(-2W)$ bewirkt, dass die integralen Reflexintensitäten mit steigendem q_z abklingen [88]:

$$I_B(q_z) = I_0(q_z) e^{-2W} \quad (8.6).$$

Hierin ist I_B die gedämpfte Intensität und I_0 die gebeugte Intensität *ohne* Defekte als Funktion von q_z . Der Exponent $2W$ skaliert bei statistischer Unordnung bei kleinen Abweichungen vom idealen Kristallgitter mit $(q_z)^2$ [191] und bei starken statischen Gitterverzerrungen durch Stufen- oder Schraubenversetzungen mit $(q_z)^{3/2}$ [88]. Daneben beeinflussen weitere Faktoren die gebeugte Intensität als Funktion von q_z [188,189]. Dazu gehören auch Faktoren, die von den Aufnahmebedingungen bestimmt werden, wie z.B. der Absorptionsfaktor, der Polarisationsfaktor und der Lorentzfaktor [188,189]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Reflexintensitäten jedoch *nicht* mit diesen Faktoren korrigiert, sondern den Rohspektren in Abbildung 8.1 entnommen. Weil diese Rohspektren unter identischen Bedingungen aufgenommen wurden, lässt der Vergleich der Intensitätsdämpfungen hier dennoch eine qualitative Aussage über den Grad der strukturellen Ordnung bzw. die Defektdichte in den Pentacen-Schichten zu.

In Abbildung 8.4.c erkennt man, dass bei allen hier untersuchten Pentacen-Proben die integrale Intensität annähernd exponentiell mit steigendem q_z abfällt. Aus Auftragungen der integra-

len Intensität gegen $(q_z)^2$ oder $(q_z)^{3/2}$ resultierten demgegenüber schlechtere lineare Anpassungen, was weder mit einer statistischen Unordnung noch mit starken statischen Gitterverzerrungen alleine konform ist. Daher wurden die Datenpunkte in Abbildung 8.4.c mit Ausgleichgeraden angenähert, deren Steigungen m_{dp} in Tabelle 8.5 aufgelistet sind. Als Fehler sind hier die Standardabweichungen aus der linearen Regression angegeben. Die Steigungen m_{dp} werden als qualitatives Maß für die Intensitätsdämpfung und die Defektdichte bzw. strukturelle Ordnung in den Pentacen-Schichten angesehen und im Abschnitt 8.4.4 näher diskutiert.

8.3.3 Rockingkurven

In Abbildung 8.6 sieht man Rockingkurven, die auf den Maxima der (001)-Reflexe gemessen wurden. Die Intensität ist hier gegen den Betrag aus der x-Komponente des Wellenvektorübertrags q_x aufgetragen, der wie folgt aus dem Kippwinkel α berechnet wurde:

$$q_x = \sin(\alpha)q_z \quad (8.7).$$

Abhängig von der Probe unterscheiden sich die Rockingkurven in der Form und Breite (s. Abb. 8.6). Im Fall der Proben B, E, F laufen die beiden zueinander spiegelsymmetrischen Enden der Rockingkurve jeweils spitz zusammen, wohingegen man bei Probe C und Probe D ein eher rundes Beugungsprofil beobachtet. Die vollen Halbwertsbreiten der Rockingkurven, die nachfolgend als *Rockingbreiten* bezeichnet werden, wurden aus Abbildung 8.5 abgelesen. Diese differieren um den Faktor 6 (s. Tabelle 8.6). Im Fall der Proben C bis E treten in Abbildung 8.5 jeweils zwei Nebenmaxima bei $q_x = \pm 1.9 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ auf. Diese Nebenmaxima werden nachfolgend in Anlehnung an die Literatur [193,194] als *Yoneda-Peaks* bezeichnet und beruhen auf einer Totalreflexion der Röntgenstrahlung. Die relative Intensität der Yoneda-Peaks ist für Probe C gegenüber Probe D und Probe E um mindestens den Faktor 5 erhöht. Dahingegen sind die Yoneda-Peaks bei Probe B und Probe F unterdrückt.

Um zu untersuchen, inwieweit die gegenseitige Verkippung der (001)-Netzebenen oder die Korngröße der Pentacen-Schichten die Rockingbreiten bestimmte, wurden beispielhaft von Probe B zusätzliche Rockingkurven für $\ell = 2$ und $\ell = 3$ aufgenommen. Diese sind in Abbildung 8.7 zusammen mit der Rockingkurve bei $\ell = 1$ dargestellt. Dabei ist die Ursache für die asymmetrische Form der Rockingkurve für $\ell = 3$ unbekannt.

Aus Abbildung 8.7 wurden die Rockingbreiten für $\ell = 1$ bis $\ell = 3$ bestimmt und anschließend in Abbildung 8.8 gegen q_z aufgetragen. Hier erkennt man, dass die Rockingbreite annähernd linear mit q_z ansteigt, wie man es nach [189] für eine gegenseitige Verkippung der (001)-Netzebenen erwartet. Die Rockingkurven geben damit annähernd die Verteilung des Kippwinkels der (001)-Netzebenen relativ zur Substratoberfläche wieder. Anhand der einfachen Halbwertsbreiten (HWHM) der Rockingkurven lässt sich der durchschnittliche Kippwinkel α abschätzen, der probenabhängig zwischen 0.1° und 0.7° variiert (s. Tabelle 8.6). Das gegenüber Probe C und Probe D spitze Profil der Rockingkurven der Proben B, E, F weist auf eine engere Kippwinkelverteilung der (001)-Netzebenen in den Proben B, E und F hin. Eine weitere Diskussion zur Winkelverkippung in den Pentacen-Schichten findet sich im Abschnitt 8.4.3.

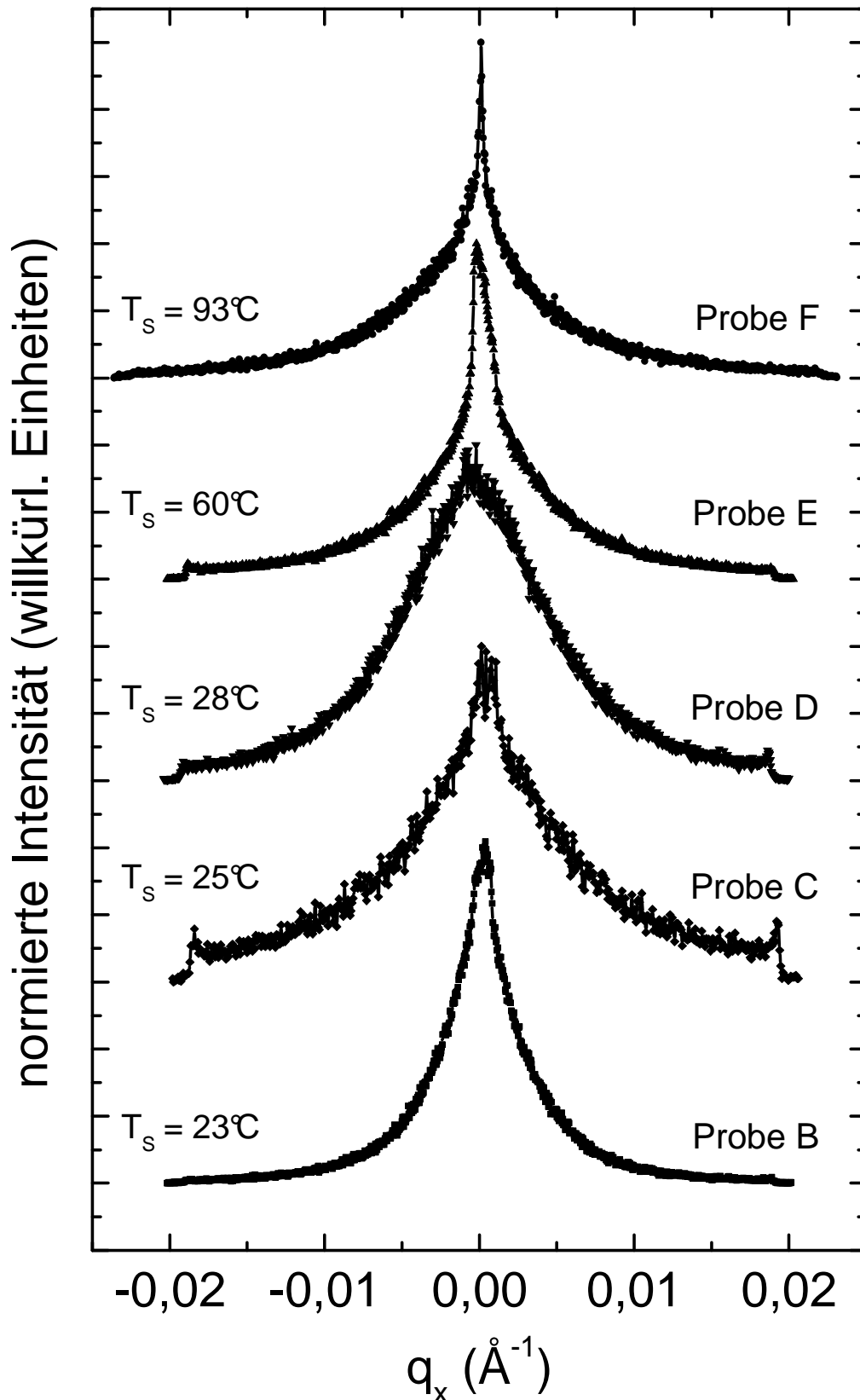


Abb. 8.6: Rockingkurven, die auf den Maxima der $\beta(001)$ -Reflexe der Proben B bis E und auf dem Maximum des $\alpha(001)$ -Reflexes der Probe F aufgenommen wurden. Die Intensität ist linear aufgetragen. Mit q_x ist der Betrag aus der x-Komponente des Wellenvektorübertrags bezeichnet. T_s ist die Wachstumstemperatur der Pentacen-Schichten. Aufgrund zu geringer Intensitäten wurde von Probe A *keine* Rockingkurve aufgenommen. Die Rockingkurven sind vertikal gegeneinander verschoben und auf die Maximalintensitäten normiert.

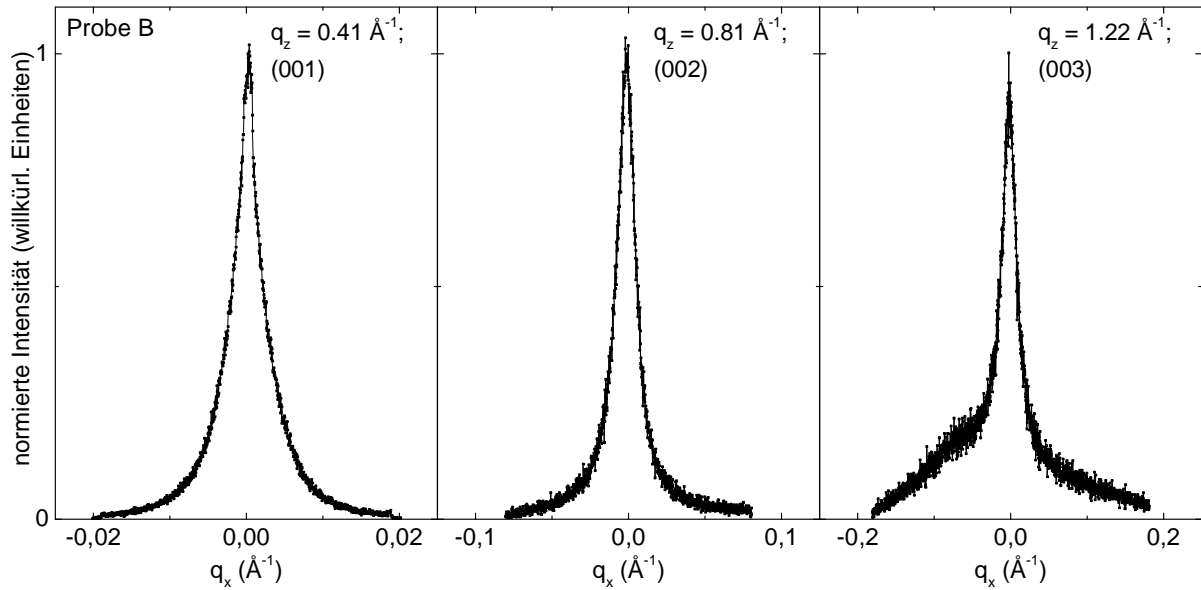


Abb. 8.7: Rockingkurven von Probe B auf den Maxima der $\beta(00\ell)$ -Reflexe mit $\ell = 1$ bis 3. Die Intensität ist linear skaliert. Die Rockingkurven sind auf die maximalen Intensitäten normiert.

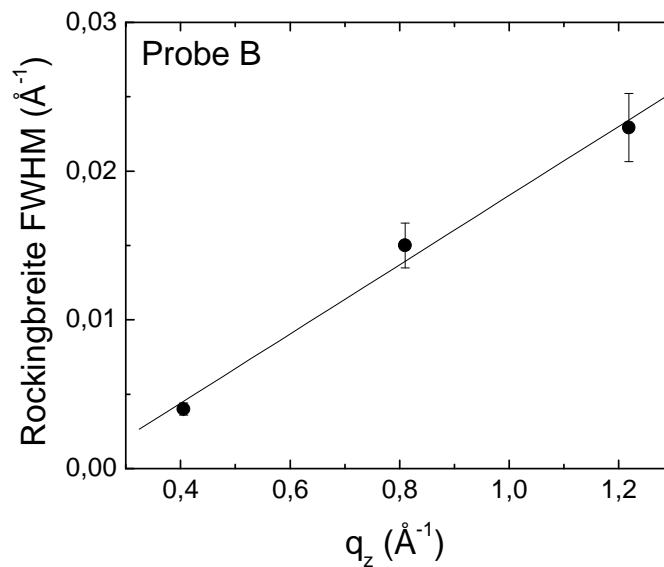


Abb. 8.8: Auftragung der Rockingbreiten aus Abb. 8.7 gegen q_z . Die Rockingbreite steigt annähernd linear mit zunehmendem q_z an.

Probe	$\text{FWHM}_{q_x} (\text{\AA}^{-1})$	FWHM_α	Profilform
A	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>
B	4.0×10^{-3}	0.6°	spitz
C	7.5×10^{-3}	1.1°	rund
D	9.6×10^{-3}	1.4°	rund
E	2.4×10^{-3}	0.3°	spitz
F	1.6×10^{-3}	0.2°	spitz

Tabelle 8.6: Volle Halbwertsbreiten und Profilformen der Rockingkurven in Abb. 8.6. Von Probe A wurde aufgrund zu geringer Intensitäten *keine* Rockingkurve aufgenommen.

8.3.4 Tempereffekt

Um den Einfluss des Tempers durch das Aufdampfen der Goldelektroden (s. Kap. 3.1.7) auf die Struktur der Pentacen-Schichten zu untersuchen, wurde eine Testprobe wie folgt präpariert: Zuerst wurde ein ITO-Glas-Substrat mit 320 nm Aluminiumoxid durch Sputtern in *reinem* Argon beschichtet. Dabei betrug der Sputtergasdruck 8.0×10^{-3} mbar, der Basisdruck 2.3×10^{-6} mbar und die Sputterleistung 200 W. Danach wurde eine Pentacen-Schicht mit einer Rate von 5.9 nm/min bei $T_S = 28^\circ\text{C}$ und einem Basisdruck von 9.6×10^{-7} mbar auf das Aluminiumoxid-Substrat abgeschieden. Die nominelle Dicke der Pentacen-Schicht betrug 50 nm. Anschließend wurde diese Testprobe in zwei Hälften geteilt. Auf die erste Hälfte, die als *Probe H* bezeichnet wird, wurden analog zu den Proben A bis E Goldelektroden aufgedampft. Die Dicke der Goldelektroden betrug 87 nm und die Aufdampfzeit 30 Minuten. Dagegen wurde die zweite Hälfte der Testprobe, die als *Probe G* bezeichnet wird, *nicht* weiter beschichtet.

In Abbildung 8.9 sieht man Bragg-Brentano-Aufnahmen der Probe G und Probe H. Man erkennt hier $\beta(00\ell)$ -Reflexe, die im Fall der Probe G bis inklusive $\ell = 3$ und im Fall der Probe H bis inklusive $\ell = 4$ auftreten. Dagegen beobachtet man bei diesen Proben *keine* $\alpha(00\ell)$ -Reflexe. Damit ist das Intensitätsverhältnis $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ in beiden Fällen gleich Null, wonach sich das Tempern *nicht* auf das Intensitätsverhältnis $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ auswirkte. Im Beugungsspektrum der Probe H treten neben den $\beta(00\ell)$ -Reflexen zusätzlich der δ -Reflex bei $2\theta = 19.28^\circ$ und der ϵ -Reflex bei $2\theta = 24.00^\circ$ auf, die im Abschnitt 8.4.1 der β -Phase zugeordnet werden. Dagegen beobachtet man diese Reflexe *nicht* für Probe G (s. Abb. 8.9). Daraus schließt man, dass sich der δ -Reflex und ϵ -Reflex infolge des Tempers ausbildeten.

In Abbildung 8.4.b erkennt man, dass die Geradensteigung m_{wh}^2 im Williamson-Hall-Diagramm durch das Tempern um circa 30% abnahm (vgl. Tab. 8.5), was auf einen Rückgang der Mikrospannungen in der Pentacen-Schicht durch das Tempern hindeutet. Zusätzlich vergrößerte sich die Kristallitdicke D_{wh}^β (s. Tabelle 8.5) infolge des Tempers um circa 25%, wofür ein Ausheilen struktureller Defekte während des Tempers verantwortlich gemacht wird. Im Widerspruch dazu steht allerdings die stärkere Dämpfung der integralen Intensität der $\beta(00\ell)$ -Reflexe *nach* dem Tempern (s. Abb. 8.4.c), die auf eine Verschlechterung der strukturellen Ordnung infolge des Tempers hinweist. Weiterhin wurden Rockingkurven von Probe G und Probe H auf den Maxima der $\beta(001)$ -Reflexe aufgenommen (s. Abb. 8.10). *Nach* dem Tempern ist die Rockingbreite mit $1.0 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ (Probe H) um den Faktor 2.5 kleiner als *vor* dem Aufdampfen der Goldelektroden mit $2.5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ (Probe G). Daraus schließt man, dass sich durch das Tempern die Mosaizität der (001)-Netzebenen in den Pentacen-Schichten verringerte.

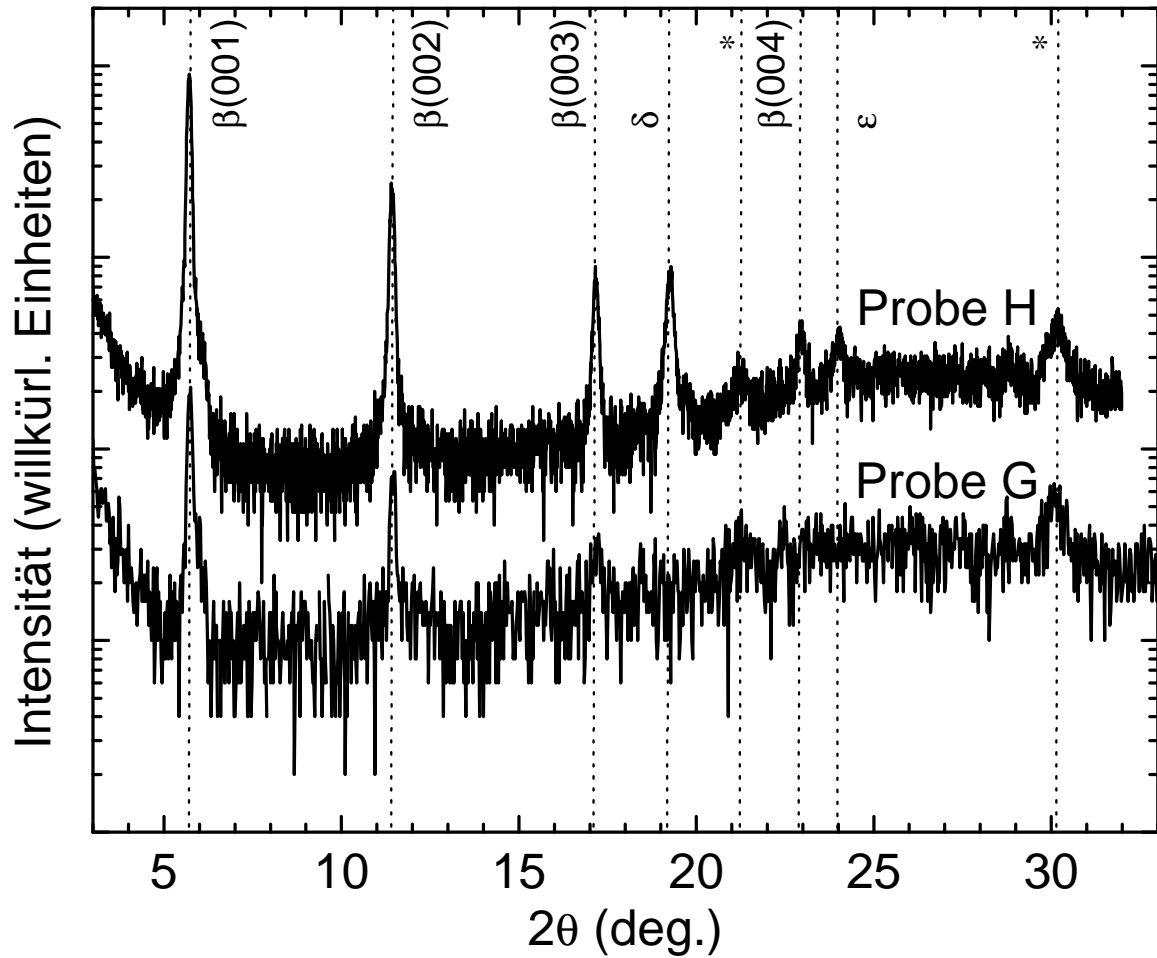


Abb. 8.9: Bragg-Brentano-Aufnahmen einer Pentacen-Schicht auf Aluminiumoxid *vor* (Probe G) und *nach* (Probe H) dem Aufdampfen der Goldelektroden, das effektiv mit einem kurzen Temperzyklus verbunden war (s. Kap. 3.1.7). Mit „*“ sind die Reflexe der ITO-Schicht unter dem Aluminiumoxid-Substrat gekennzeichnet.

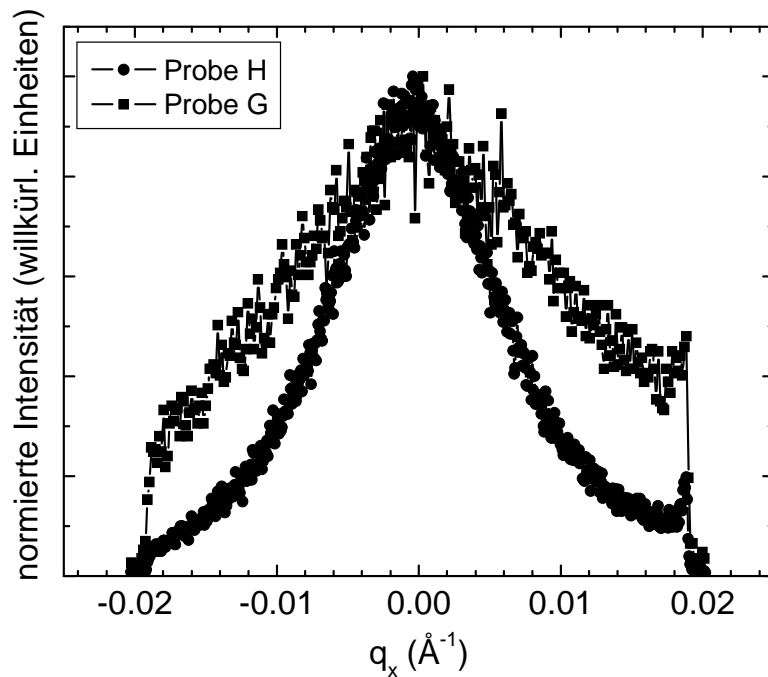


Abb. 8.10: Rockingkurven auf dem Maximum des β(001)-Reflexes *vor* (Probe G) und *nach* (Probe H) dem Tempern durch das Aufdampfen der Goldelektroden. Die Intensität ist linear skaliert. Die Rockingkurven sind auf die Intensitätsmaxima normiert.

8.4 Diskussion der Ergebnisse aus der Röntgenbeugung

8.4.1 Identifizierung der strukturellen Pentacen-Phasen

Zuordnung der $\alpha(00\ell)$ -Reflexe und $\beta(00\ell)$ -Reflexe

Den $\alpha(00\ell)$ -Reflexen und $\beta(00\ell)$ -Reflexen in Abbildung 8.1 wurden zuvor zwei unterschiedliche strukturelle Pentacen-Phasen zugeordnet, die als α - und β -Phase bezeichnet wurden. Im Fall der Proben B bis F variiert der (001)-Netzebenenabstand der α -Phase zwischen (1.44 ± 0.01) nm und (1.45 ± 0.01) nm (s. Tabelle 8.4) und stimmt damit im Rahmen der Fehlergrenzen mit dem (001)-Netzebenenabstand der C-Phase des Pentacens überein, für den in Tabelle 5.1 je nach Literaturstelle Werte zwischen 1.44 nm und 1.45 nm angegeben sind. Deshalb werden die $\alpha(00\ell)$ -Reflexe in den Bragg-Brentano-Aufnahmen der Proben B bis F (s. Abb. 8.1) der C-Phase zugeordnet und die α -Phase als die bekannte C-Phase des Pentacens identifiziert. Demnach bildete sich in den Proben B bis F die gegenüber der H-Phase (s. Kap. 5.2.1) weniger komprimierte Volumenphase des Pentacens aus.

Die Verschiebung des $\alpha(001)$ -Reflexes von Probe A (s. Abb. 8.2.a) und die asymmetrische Verbreiterung der $\alpha(00\ell)$ -Reflexe in Richtung kleiner Beugungswinkel (s. Abb. 8.2.a-b) weisen darauf hin, dass hier den Reflexen der C-Phase die Reflexe einer bisher unbekanntem Pentacen-Phase mit einem um circa 1% kleineren (001)-Netzebenenabstand überlagert sind, die nachfolgend als γ -Phase bezeichnet wird. Bei der γ -Phase handelt es sich wahrscheinlich um eine metastabile Pentacen-Phase, denn sie kommt bevorzugt in Probe A vor, deren Pentacenschicht bei einer gegenüber den übrigen Proben um mindestens 40 K kleineren Substrattemperatur von $T_S = -17^\circ\text{C}$ gewachsen wurde. Demgegenüber bleibt die asymmetrische Verbreiterung der $\alpha(00\ell)$ -Reflexe bei $T_S = 93^\circ\text{C}$ für Probe F (s. Abb. 8.2.a-b) aus, wonach die γ -Phase bei großen Substrattemperaturen entweder sich *nicht* ausbildet oder in die C-Phase übergeht.

Im Fall der β -Phase beobachtet man einen für alle Proben einheitlichen (001)-Netzebenenabstand von $d_{\beta(001)} = (1.55 \pm 0.01)$ nm (s. Kap. 8.3.1). Dieser Wert liegt innerhalb der durch die Literatur gegebenen Spannweite für den (001)-Netzebenenabstand der Pentacen-Dünnschichtphase von 1.51 nm bis 1.55 nm (s. Kap. 5.2.2). Deshalb werden die $\beta(00\ell)$ -Reflexe der im Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Dünnschichtphase zugeordnet und die β -Phase als die bekannte Dünnschichtphase des Pentacens identifiziert.

Zuordnung der δ -Reflexe, der ε -Reflexe und des ω -Reflexes

Die zu den δ -Reflexen, ε -Reflexen und dem ω -Reflex (s. Abb. 8.1) gehörenden Netzebenenabstände stimmen im Rahmen der gegenseitigen Fehlergrenzen mit den Netzebenenabständen 0.46 nm, 0.37 nm und 0.31 nm der Pentacen-Dünnschichtphase von Drummy et al. [102] überein, die dort mit (110), (020) und (120) indiziert sind. Dazu vergleichbare Netzebenenabstände von 0.47 nm, 0.37 nm und 0.29 nm wurden von Minakata et al. [98] für die Pentacen-Dünnschichtphase bestimmt. Aufgrund dessen werden die δ -Reflexe, ε -Reflexe und der ω -Reflex der Pentacen-Dünnschichtphase, d.h. der β -Phase, zugeordnet. Allerdings stimmt auch der (110)-Netzebenenabstand der C-Phase von 0.46 nm, der mit PowderCell 2.4 [195] aus den Gitterkonstanten der C-Phase [72] berechnet wurde, mit dem Netzebenenabstand der δ -Reflexe überein. Damit lässt sich ein Beitrag der C-Phase zu den δ -Reflexen *nicht* ausschließen.

Die Netzebenenabstände der δ -Reflexe und des ω -Reflexes stimmen weiterhin im Rahmen der Fehlergrenzen mit Netzebenenabständen von *Gamma-Aluminiumoxid* (γ -Al₂O₃) und *Eta-Aluminiumoxid* (η -Al₂O₃) überein. Dabei ist der Netzebenenabstand der δ -Reflexe $d_\delta = (0.46 \pm 0.01)$ nm sowohl mit dem (111)-Netzebenenabstand des γ -Al₂O₃ von 0.456 nm [196] als auch mit dem (111)-Netzebenenabstand des η -Al₂O₃ von 0.46 nm [196] vergleichbar. Zudem ist der Netzebenenabstand des ω -Reflexes $d_\omega = (0.28 \pm 0.01)$ nm sowohl mit dem (220)-Netzebenenabstand des γ -Al₂O₃ von 0.280 nm [196] als auch mit dem (220)-Netzebenenabstand des η -Al₂O₃ von 0.28 nm [196] identisch. Damit lässt sich *nicht* ganz ausschließen, dass kristallines Aluminiumoxid zu den δ -Reflexen und zum ω -Reflex beiträgt. Weil jedoch an der Stelle der δ -Reflexe auch in Bragg-Brentano-Aufnahmen von Pentacen-Schichten auf SiO₂-Substraten Reflexe auftreten [95,96], erscheint die obige Zuordnung sinnvoll. Nach der Überlegung im Abschnitt 7.4.6 ist ferner anzunehmen, dass die Aluminiumoxid-Substrate amorph sind, weil sie mit *reinem* Argon gesputtert wurden. Um jedoch sicher zu gehen, dass *kein* kristallines Aluminiumoxid vorliegt, sind die Proben bei größeren Beugungswinkeln als im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu vermessen, weil die intensivsten Reflexe von γ -Al₂O₃ und η -Al₂O₃ erst bei $2\theta > 33^\circ$ auftreten [196]. Die Pentacen-Schichten auf den Aluminiumoxid-Substraten setzten sich demnach abhängig von den Präparationsbedingungen aus bis zu drei unterschiedlichen strukturellen Phasen zusammen.

8.4.2 Intensitätsverhältnis zwischen der α -Phase und β -Phase

In Abbildung 8.11 ist das Intensitätsverhältnis $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ (s. Tabelle 8.5) gegen die Wachstumstemperatur der Pentacen-Schichten aufgetragen. Ein Zusammenhang zwischen dem Verhältnis $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ und der Wachstumstemperatur erkennt man hier nur teilweise. Insbesondere variiert das Verhältnis $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ auch bei den Proben B, C, D, H, deren Pentacen-Schichten bei zueinander vergleichbaren Substrattemperaturen gewachsen wurden. Interessanterweise korreliert bei diesen Proben das Intensitätsverhältnis $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ mit dem Basisdruck *vor* dem Sputtern der Aluminiumoxid-Substrate, was man in Abbildung 8.12 erkennt. Der Basisdruck *vor* dem Abscheiden der Pentacen-Schichten war jedoch bei diesen Proben mit 6.7×10^{-7} mbar bis 9.6×10^{-7} mbar (s. Tabelle 8.2) nahezu konstant. Daraus erhält man den Hinweis, dass der Sputterbasisdruck das Volumenverhältnis zwischen der α - und β -Phase beeinflusste, wobei der relative Anteil der β -Phase (Dünnschichtphase) mit steigendem Sputterbasisdruck zunahm. Offenbar wirkte sich der Sputterbasisdruck über die Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Substrate auf das Phasenverhältnis der Pentacen-Schichten aus. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass sich mit zunehmendem Sputterbasisdruck und damit steigendem O/Al-Verhältnis (vgl. Kap. 7.4.5) der Hydroxylierungsgrad der Aluminiumoxid-Substrate erhöhte, worauf im Abschnitt 8.5.4 näher eingegangen wird.

Neben dem Sputterbasisdruck wirkte sich wahrscheinlich zusätzlich die Wachstumstemperatur der Pentacen-Schichten auf das Volumenverhältnis zwischen der α - und β -Phase aus. Aus den Untersuchungen zum Wachstum Pentacen-Schichten auf SiO₂-Substraten bei Temperaturen zwischen 20°C und 115°C von Bouchoms et al. [87] weiß man, dass mit zunehmender Wachstumstemperatur der Anteil der Volumenphase typischerweise stark ansteigt. Anhand dieser Literaturergebnisse lässt sich das ausschließliche Auftreten der α -Phase bei Probe F mit der hier gegenüber den Proben A bis E großen Wachstumstemperatur von $T_S = 93^\circ\text{C}$ begründen. Ungewöhnlich ist jedoch der relativ große Volumenanteil der α -Phase bei der kleinen Wachstumstemperatur $T_S = -17^\circ\text{C}$ (Probe A), für den vermutlich ein defektinduziertes Wachstum der α -Phase verantwortlich ist (vgl. Kap. 8.5.4).

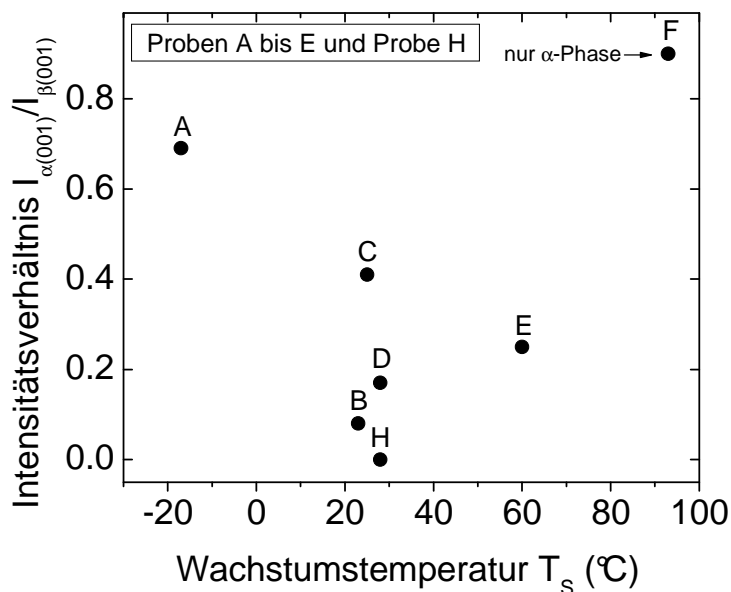


Abb. 8.11: Auftragung des Intensitätsverhältnisses $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ (s. Tabelle 8.5) gegen die Wachstumstemperatur der Pentacen-Schichten. Bei Probe F mit $T_S = 93^\circ\text{C}$ wurde ausschließlich α -Phase nachgewiesen.

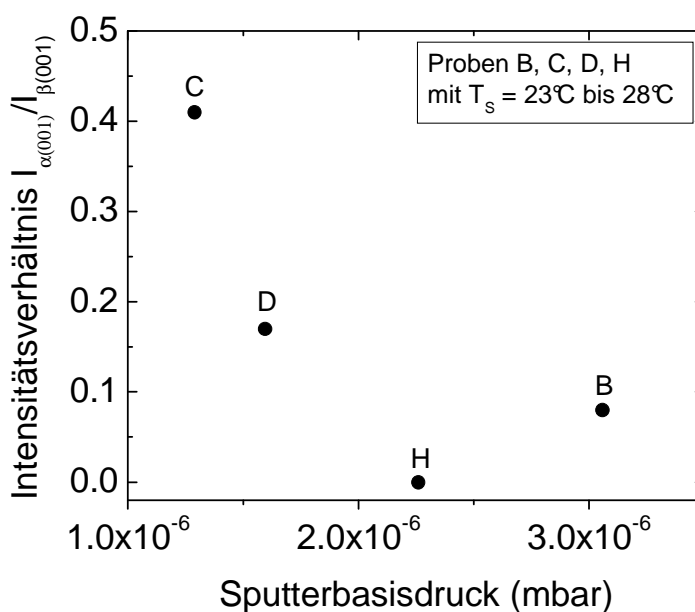


Abb. 8.12: Auftragung des Intensitätsverhältnisses $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ (s. Tabelle 8.5) gegen den Basisdruck der Präparationskammer vor dem Sputtern der Aluminiumoxid-Substrate. Mit steigendem Sputterbasisdruck nimmt der relative Anteil der β -Phase zu. Ausgewählt sind hier die Proben B, C, D, H, deren Pentacen-Schichten bei zueinander vergleichbaren Substrattemperaturen gewachsen wurden.

8.4.3 Vorzugsorientierung der Pentacen-Schichten

Aufgrund der Bragg-Brentano-Messgeometrie [188] erscheinen in Abbildung 8.1 ausschließlich Reflexe von Netzebenen, die parallel zur Substratebene orientiert sind. Daher deuten die gegenüber den übrigen Reflexen starken Intensitäten der $\alpha(00l)$ - und $\beta(00l)$ -Reflexe (s. Abb. 8.1) auf eine bevorzugte Orientierung der (001)-Netzebenen der α -Phase bzw. β -Phase in den Proben A bis F parallel zur Substratoberfläche hin. Es sei daran erinnert, dass bei dieser Orientierung die Pentacen-Moleküle in der α - und β -Phase mit der langen Molekülachse annähernd senkrecht zur Isolatoroberfläche stehen (vgl. Kap. 5.2.2).

Aus den Rockingkurven wurde bereits der mittlere Kippwinkel der (001)-Netzebenen zur Substratoberfläche bestimmt (s. Kap. 8.3.3), der je nach Probe zwischen 0.1° und 0.7° variiert. Diese Verkipfung steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit Kleinwinkelkorngrenzen in den Pentacen-Schichten. Ähnlich starke Verkipfungen wurden für Pentacen-Aufdampfschichten auf bekanntermaßen relativ glatten SiO_2 -Substraten bestimmt [31]. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nachgewiesenen Verkipfungen der Pentacen-Kristallite beruhen demnach *nicht* unbedingt allein auf der relativ großen Oberflächenrauigkeit der Aluminiumoxid-Substrate, sondern sind für das Wachstum der Pentacen-Aufdampfschichten als charakteristisch anzusehen.

Um den Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Verkipfung zu untersuchen, sind in Abbildung 8.13 die FWHM der Rockingkurven (vgl. Abb. 8.6) gegen die Wachstumstemperatur der Pentacen-Schichten aufgetragen. Die Rockingbreite ist hier für Probe E und Probe F gegenüber den übrigen Proben kleiner. Eine Steigerung der Wachstumstemperatur wie auch das nachträgliche Tempern (s. Kap. 8.3.4) führten demnach im Prinzip zu einer Verringerung der Mosaizität der (001)-Netzebenen. Dafür war vermutlich ein Ausheilen von Versetzungen in den Pentacen-Schichten verantwortlich, wofür auch der Rückgang der Mikrospannungen mit steigender Wachstumstemperatur spricht (s. Kap. 8.4.4). Allerdings differiert die Rockingbreite bei den Proben B, C, D, H um den Faktor 2.5 (s. Abb. 8.13), womit die Mosaizität auch bei zueinander vergleichbaren Wachstumstemperaturen stark variierte. Weil die Rockingbreite bei diesen Proben weder mit dem Sputterbasisdruck noch mit den übrigen in Kapitel 8.1 angegebenen Präparationsparametern korreliert, lässt sich die Ursache für die starke Variation in der Rockingbreite hier *nicht* feststellen.

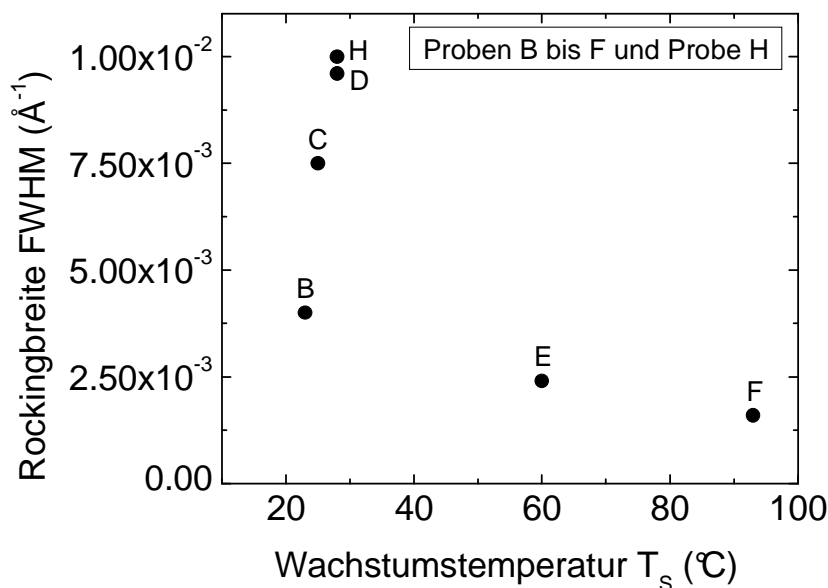


Abb. 8.13: Auftragung der Rockingbreiten für die (001)-Netzebenen der β -Phase (s. Tabelle 8.6) gegen die Wachstumstemperatur der Pentacen-Schichten. Abweichend dazu ist im Fall der Probe F die Rockingbreite für die (001)-Netzebenen der α -Phase aufgetragen. Eine größere Wachstumstemperatur ist mit einer kleineren Rockingbreite verbunden.

Aufgrund ihrer Netzebenenabstände werden der δ -Reflex und ϵ -Reflex in den Bragg-Brentano-Aufnahmen der Proben B, D, E (s. Abb. 8.1) Regionen in den Pentacen-Schichten zugeordnet, in denen die Pentacen-Moleküle mit der langen Molekülachse annähernd parallel zur Substratoberfläche orientiert sind. Die Summe aus den integralen Intensitäten des δ - und ϵ -Reflexes beträgt bei diesen Proben allerdings weniger als 5% der Summe aus den integralen Intensitäten der $\beta(00l)$ - und $\alpha(00l)$ -Reflexe (s. Abb. 8.1), wonach hier der Anteil der Regio-

nen mit flach liegenden Molekülen (flach liegende Phase) gegenüber dem mit stehenden Molekülen (stehende Phase) insgesamt sehr klein war.

8.4.4 Diskussion zu den Mikrospannungen und zur Intensitätsdämpfung

Um den Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Mikrospannungen in den Pentacen-Schichten zu untersuchen, sind in Abbildung 8.14.a die Geradensteigungen m_{wh} (s. Tabelle 8.5) gegen T_S aufgetragen. Einen systematischen Zusammenhang zwischen der Steigung m_{wh}^2 und der Wachstumstemperatur erkennt man hier nur teilweise. Die Steigung m_{wh} ist hier für Probe E und Probe F gegenüber den übrigen Proben kleiner, womit die Mikrospannungen im Prinzip mit steigender Wachstumstemperatur abnehmen. Allerdings korreliert in Abbildung 8.14.b die negative Steigung $-m_{dp}$ nicht mit der Wachstumstemperatur. Im Gegensatz zu den Mikrospannungen lässt sich also bei der Intensitätsdämpfung *kein* systematischer Zusammenhang zur Wachstumstemperatur feststellen. Darüber hinaus korreliert die Steigung m_{wh}^2 nicht mit der negativen Steigung $-m_{dp}$, obwohl sowohl die Mikrospannungen als auch die Intensitätsdämpfung prinzipiell auf strukturelle Defekte in den Pentacen-Schichten zurückgeführt werden müssen (s. Kap. 8.3.2). Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass die Mikrospannungen und die Intensitätsdämpfung durch unterschiedliche Defekttypen verursacht wurden. Vermutlich waren dabei für die Mikrospannungen überwiegend Versetzungen und für die Intensitätsdämpfung hauptsächlich Punktdefekte verantwortlich.

Um zu überprüfen, inwieweit sich die strukturelle Ordnung der Pentacen-Schichten auf deren Phasenzusammensetzung auswirkte, sind in Abbildung 8.13.c die Steigungen m_{wh}^2 und in Abbildung 8.13.d die negativen Steigungen $-m_{dp}$ gegen das Intensitätsverhältnis $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ aufgetragen. Einen systematischen Zusammenhang erkennt man hier zunächst nur teilweise. Um den Effekt der Wachstumstemperatur auf die Phasenzusammensetzung auszuklammern (s. Kap. 8.4.2), ist es hier sinnvoll, die Proben B, C, D, H miteinander zu vergleichen. Dabei erkennt man in Abbildung 8.13.d, dass die Intensitätsdämpfung der β -Phase für annähernd gleiche Wachstumstemperaturen mit zunehmendem Intensitätsverhältnis $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ ansteigt. Darüber hinaus sind für Probe C die Mikrospannungen der β -Phase (s. Abb. 8.13.c) gegenüber den Proben B, D, H erhöht. Die zuvor genannten Ergebnisse weisen darauf hin, dass der relative Anteil der α -Phase mit abnehmender struktureller Ordnung der β -Phase ansteigt. Dieses Resultat ist jedoch aufgrund der hier relativ weiten Fehlergrenzen der Messwerte kritisch zu sehen.

Im Fall der Probe A sind die (00ℓ) -Reflexe der α - und β -Phase für $\ell > 1$ unterdrückt (s. Abb. 8.1). Daher lassen sich hier weder die Mikrospannungen noch die Intensitätsdämpfung bestimmen. Bei Probe A ist allerdings aufgrund der im Vergleich zu den Proben B bis H großen Halbwertsbreiten und kleinen Intensitäten des $\alpha(001)$ - und $\beta(001)$ -Reflexes in Abbildung 8.2.a von einer relativ kleinen strukturellen Ordnung, d.h. großen Defektdichte, der α -Phase und β -Phase auszugehen. Hierfür wird die im Fall der Probe A besonders kleine Wachstumstemperatur der Pentacen-Schicht von $T_S = -17^\circ\text{C}$ verantwortlich gemacht.

In Anlehnung an den Begriff „*root-mean-square strain*“ aus dem Englischen [103] wird die Wurzel aus der Steigung m_{wh}^2 (vgl. Abb. 8.4.b) nachfolgend als *RMS-Dehnung* bezeichnet. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit bewegen sich die aus m_{wh}^2 (vgl. Tabelle 8.5) berechneten RMS-Dehnungen der Pentacen-Schichten von $0.27\% \pm 0.02\%$ bei Probe F bis $0.65\% \pm 0.02\%$ bei Probe G. Aus der Literatur [103] zu Pentacen-Aufdampfschichten auf polykristallinem Kupfer, die bei Substrattemperaturen von 293 K bis 333 K gewachsen wurden, sind demgegenüber RMS-Dehnungen zwischen $0.47\% \pm 0.03\%$ und $0.64\% \pm 0.07\%$ bekannt. Analog zur vorliegenden Arbeit wurde auch hier die kleinste RMS-Dehnung für die Pentacen-Schicht

nachgewiesen, die bei der größten Substrattemperatur gewachsen wurde. Im Prinzip lassen sich demnach die Mikrospannungen in den Pentacen-Aufdampfschichten unabhängig vom Substratmaterial über eine Steigerung der Wachstumstemperatur reduzieren. Zum Vergleich sei erwähnt, dass pyrolytisch hergestellter Graphit [197] abhängig von der Herstellungstemperatur und kristallographischen Richtung RMS-Dehnungen im Bereich von 0.00% bis 0.34% aufweist, die mit Ausnahme von Probe F kleiner als die RMS-Dehnungen der Pentacen-Aufdampfschichten sind. Das Ausmaß der Mikrospannungen, d.h. die Variation des (001)-Netzebenenabstands der β -Phase, in den Pentacen-Aufdampfschichten war demnach relativ groß, wofür eventuell die Ausbildung einer großen Anzahl von Versetzungen während des Schichtwachstums verantwortlich war.

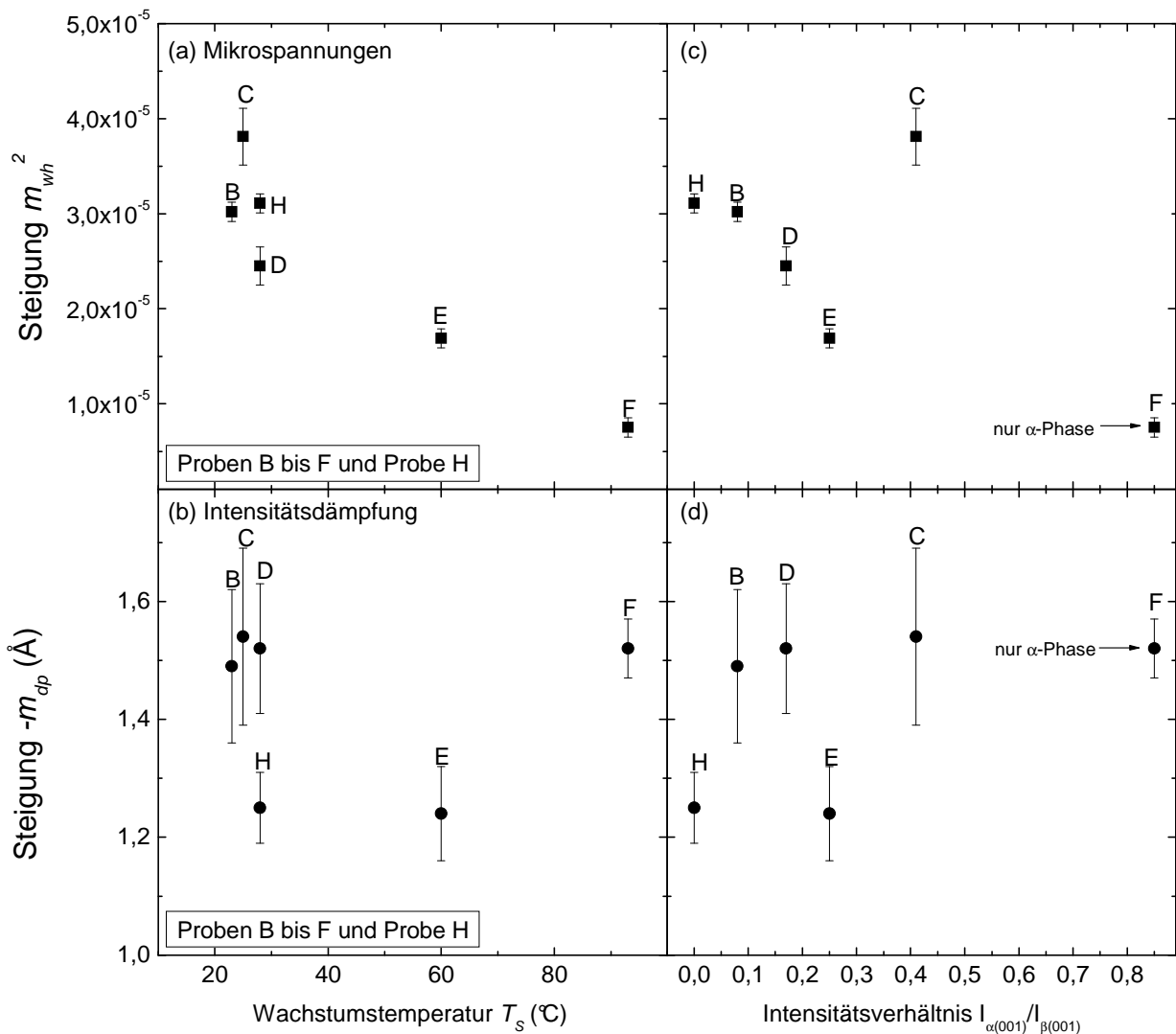


Abb. 8.14: Auftragung der Geradensteigungen in Abbildung 8.4.b-c gegen die Wachstumstemperatur T_s und das Intensitätsverhältnis $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ der Pentacen-Schichten. Die Steigungen m_{wh}^2 in (a) und (c) sind ein Maß für Mikrospannungen, wohingegen die negativen Steigungen $-m_{dp}$ in (b) und (d) die Intensitätsdämpfung angeben (vgl. Tabelle 8.5). Mit Ausnahme von Probe F beziehen sich die Datenpunkte auf die β -Phase (Dünnschichtphase).

8.5 Untersuchungen zur Morphologie der Pentacen-Schichten

8.5.1 Lichtmikroskopiebilder

In Abbildung 8.15.a-f sieht man Lichtmikroskopiebilder (LM-Bilder) der Proben A bis F, die unter fast gekreuzten Polarisatoren aufgenommen wurden. In allen LM-Bildern sind blaue Regionen neben violetten Regionen zu erkennen, die regellos über die Probenflächen verteilt sind. Unter dem Lichtmikroskop erschienen dabei die violetten Regionen intensiver als die blauen Regionen. Probenabhängig unterscheiden sich diese Farbregionen in ihrer Form und Größe. Überwiegend verzweigte Wachstumsformen sieht man in den LM-Bildern der Probe C und Probe E (s. Abb. 8.15.c/e). Dahingegen treten bei den restlichen Proben relativ kompakte Wachstumsformen auf. Im LM-Bild der Probe F (s. Abb. 8.15.f) sind neben den farbigen Regionen zusätzlich helle farblose Regionen zu erkennen, deren mittlere laterale Ausdehnung $2.5 \pm 1.0 \mu\text{m}$ beträgt. Bei den übrigen Proben bedecken die farbigen Regionen das Substrat dahingegen vollständig. Bei Drehung der Proben gegenüber der Polarisationssebene des einfallenden Lichts um 90° erschienen zuvor violette Regionen in Blau und zuvor blaue Regionen in Violett. Der Farbeindruck von den hellen Regionen in Probe F änderte sich dabei jedoch *nicht*. Die mittleren lateralen Ausdehnungen der Wachstumsformen wurden durch Auszählen der farbigen Regionen pro Längeneinheit aus den LM-Bildern bestimmt und sind in Tabelle 8.7 angegeben.

Probe	A	B	C	D	E	F
Morphologie	körnig	kompakt	verzweigt	kompakt	verzweigt	kompakt
laterale Ausdehnung (μm)	0.6 ± 0.2	2.5 ± 0.5	3.1 ± 0.9	3.3 ± 0.5	3.6 ± 0.4	3.3 ± 0.5

Tabelle 8.7: Laterale Ausdehnung und Morphologie der farbigen Regionen in den Lichtmikroskopiebildern der Proben A bis F (vgl. Abb. 8.15.a-f). Den farbigen Regionen werden Domänen aus Pentacen-Kristalliten mit zueinander vergleichbaren azimutalen Orientierungen zugeordnet.

8.5.2 Diskussion der Lichtmikroskopiebilder

Der Farbkontrast in den LM-Bildern von Blau nach Violett und der periodische Farbwechsel bei Drehung der Proben lassen sich damit erklären, dass der optische Übergang kristallinen Pentacens in zwei *Davydov-Komponenten* gespalten ist [198]. Eine Aufspaltung des optischen Übergangs ist unter der Voraussetzung zu erwarten, dass sich mehrere translationsinäquivalente Moleküle in der Elementarzelle befinden [29]. Dabei ist die Größe der Aufspaltung durch die Resonanzwechselwirkung der translationsinäquivalenten Moleküle festgelegt [29].

In Abbildung 8.16 sieht man das Absorptionsspektrum einer Pentacen-Schicht in der C-Phase, das mit unpolarisiertem Licht aufgenommen wurde. Der erste rein elektronische Übergang ist hier entsprechend der zwei translationsinäquivalenten Pentacen-Moleküle in der Elementarzelle der C-Phase (vgl. Kap. 5.2.1) in zwei Davydov-Komponenten gespalten. Die dazu gehörenden Absorptionslinien werden nachfolgend als **a**- und **b**-Komponente bezeichnet. In Abbildung 8.16 liegt das Absorptionsmaximum der **a**-Komponente bei 629 nm und das der **b**-Komponente bei 673 nm, was konform mit Absorptionsspektren aus der Literatur von Pentacen-Einkristallen [198,199] und polykristallinen Pentacen-Schichten [94,200] ist. Durch einen Vergleich mit den polarisierten Absorptionsspektren eines Pentacen-Einkristalls [198], lässt sich der **a**-Komponente die höherenergetische Davydov-Komponente $D_{\perp b}$ und der **b**-Komponente die niederenergetische Davydov-Komponente $D_{\parallel b}$ zuordnen. Die $D_{\perp b}$ -Komponente ist dabei annähernd senkrecht und die $D_{\parallel b}$ -Komponente annähernd parallel zur **b**-Kristallachse polarisiert [198].

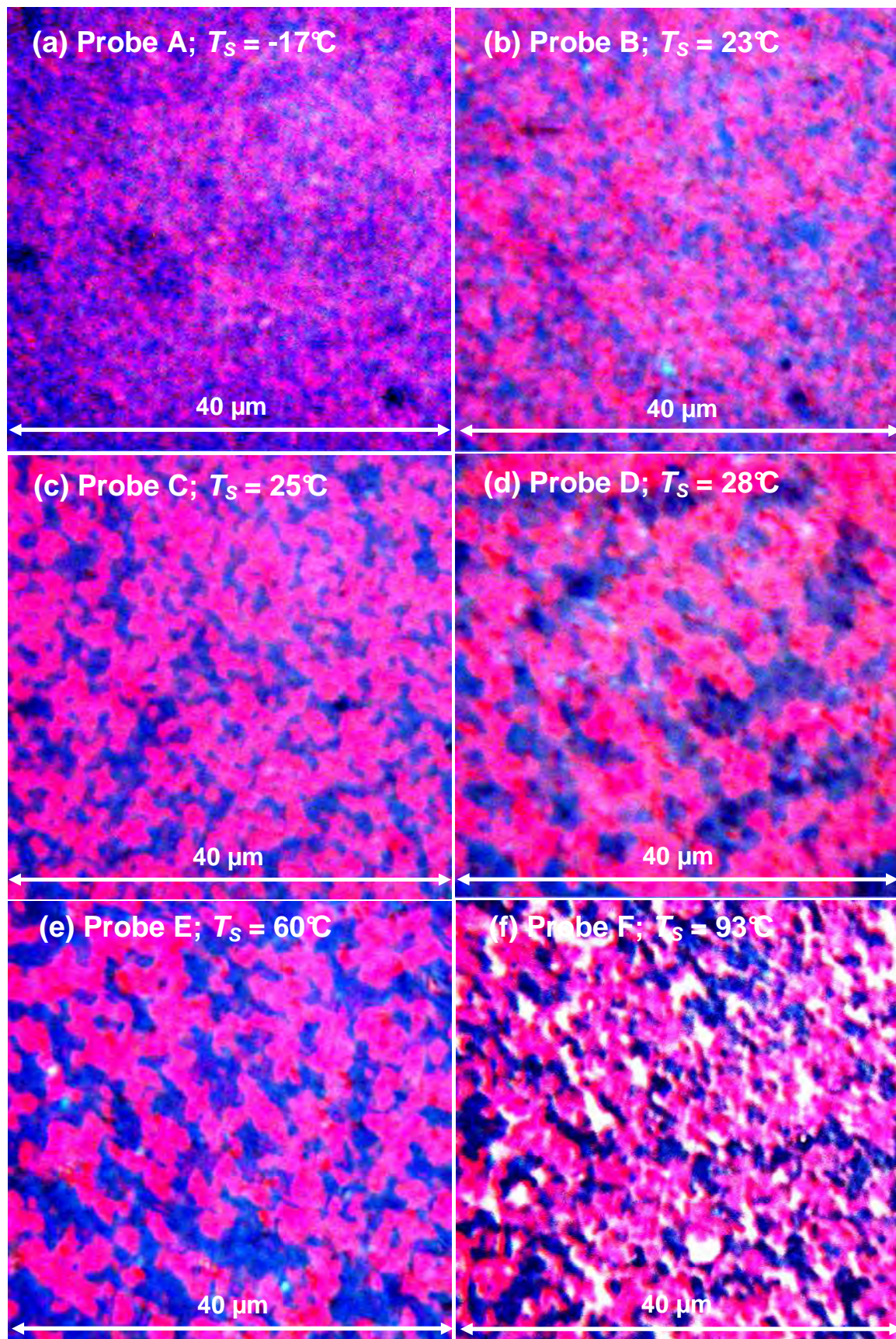


Abb. 8.15: Lichtmikroskopiebilder von Pentacen-Schichten auf gesputtertem Aluminiumoxid (Proben A bis F), die unter fast gekreuzten Polarisatoren, d.h. bei einem Winkel zwischen Polarisator und Analysator von 85° , und Durchlicht aufgenommen wurden. Der Farbkontrast der Lichtmikroskopiebilder wurde nachträglich erhöht. Mit T_S ist die Wachstumstemperatur der Pentacen-Schichten bezeichnet.

Daher ändern sich das Absorptionsspektrum und der Farbeindruck eines Pentacen-Einkristalls mit der Orientierung der b-Kristallachse zur Polarisationssebene des einfallenden Lichts. Diesen Effekt bezeichnet man als *Dichroismus* [164]. Die beobachtete Farbigkeit geht hier also *nicht* auf Doppelbrechung zurück.

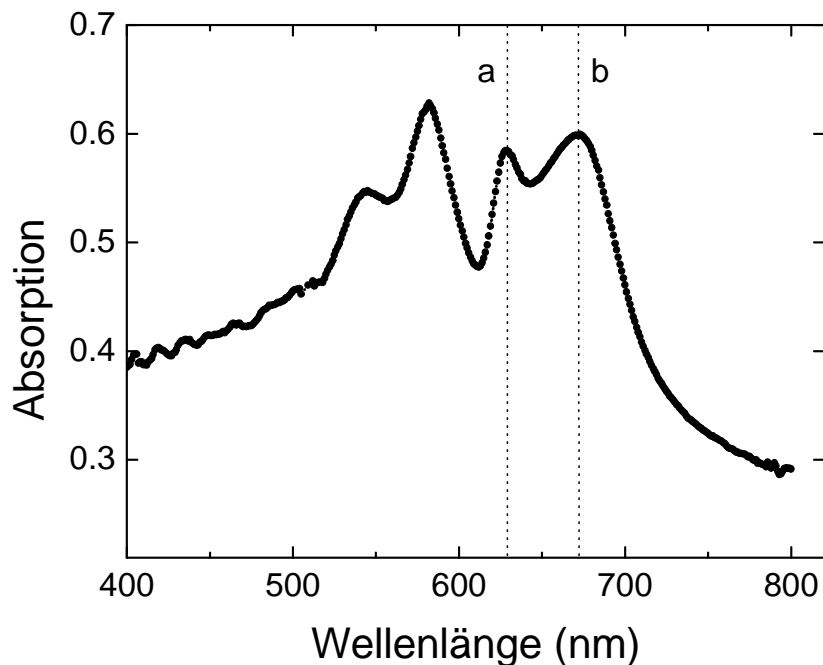


Abb. 8.16: VIS-Absorptionsspektrum von Pentacen-Kristalliten in der C-Phase, die in einem dünnen Flüssigkeitsfilm aus Bis(2-ethylhexyl)-sebacat gewachsen wurden. Das Absorptionsspektrum wurde mit unpolarisiertem Licht gemessen. Der erste rein elektronische Übergang ist in zwei Davydov-Komponenten (**a** und **b**) [198] aufgespalten.

Nach der vorhergehenden Überlegung lässt sich jeder einzelnen Farbreion in den LM-Bildern (s. Abb. 8.15.a-f) eine Domäne aus Pentacen-Kristalliten mit zueinander vergleichbaren azimuthalen Orientierungen zuordnen. Die regellose Verteilung der blauen und violetten Regionen weist auf eine zufällige gegenseitige azimuthale Orientierung dieser Domänen in den polykristallinen Pentacen-Schichten hin. Dabei ist unabhängig von der Phasenzusammensetzung der Pentacen-Schichten ein Farbkontrast in den LM-Bildern zu beobachten. Neben dem optischen Übergang der α -Phase muss also auch derjenige der β -Phase, deren optische Eigenschaften zunächst unbekannt sind, entsprechend mehrerer translationsinäquivalenter Moleküle in der Elementarzelle aufgespalten sein. Die optischen Eigenschaften der β -Phase sind also mit den Ergebnissen zur Dünnschichtphase von Drummy et al. [99] kompatibel, deren Elementarzelle vier Pentacen-Moleküle enthält. Prinzipiell war der Dichroismus bei beiden Phasen auch ohne Analysator zu beobachten. Der höchste Farbkontrast in den LM-Bildern wurde jedoch, wie zuvor in Kapitel 8.2 erwähnt, für fast gekreuzte Polarisatoren erreicht. Dieser Sachverhalt erklärt sich damit, dass durch den Analysator insgesamt weniger Streulicht das Objektiv erreichte.

Weiterhin nahm die laterale Ausdehnung der Domänen mit steigender Wachstumstemperatur geringfügig, d.h. um circa den Faktor 6, zu (vgl. Abb. 8.15.a-f), was sich mit einer zu größeren Temperaturen hin abnehmenden Keimdichte erklären lässt, die nach der klassischen Theorie zur homogenen Nukleation zu erwarten ist (vgl. Kap. 2.2). Die hellen farblosen Bereiche im LM-Bild der Probe F (vgl. Abb. 8.15.f) weisen zudem darauf hin, dass das Aluminiumoxid-Substrat bei größeren Wachstumstemperaturen *nicht* vollständig durch Pentacen benetzt wurde.

8.5.3 Rasterkraftmikroskopiebilder

In Abbildung 8.17.a-f sieht man AFM-Bilder der Proben A bis F, welche die jeweils typische Oberflächenmorphologie der Pentacen-Schichten widerspiegeln. Hier erkennt man insgesamt sechs verschiedene laterale Oberflächenformen bzw. Wachstumsformen, die wie folgt bezeichnet sind:

- runde Körner als *Typ 1*,
- relativ kompakte Formen als *Typ 2*,
- dendritische Formen als *Typ 3*,
- schwach verzweigte Formen als *Typ 4*,
- isolierte Inseln als *Typ 5* und
- Agglomerate aus Inseln als *Typ 6*.

Die Oberflächenformen der einzelnen Proben sind in Tabelle 8.8 zusammengefasst. Bei Probe B (s. Abb. 8.17.b) und Probe D (s. Abb. 8.17.d) treten in den AFM-Bildern neben relativ kompakten Formen des *Typs 2* zusätzlich dendritische Formen des *Typs 3* auf. Die kompakten Formen des *Typs 2* grenzen dabei lateral aneinander. Dahingegen liegen die dendritischen Formen des *Typs 3* räumlich voneinander isoliert vor und bedecken schätzungsweise maximal ein Drittel der Probenfläche. Demgegenüber kommt bei den Proben A, C, E jeweils nur ein einziger Formtyp vor. Hier beobachtet man bei Probe A runde Körner des *Typs 1* (s. Abb. 8.17.a) und bei Probe C bzw. Probe E (s. Abb. 8.17.c/e) leicht verzweigte Formen des *Typs 4*. Bei Probe F (s. Abb. 8.17.f) lassen sich kleinere Inseln des *Typs 5*, die räumlich voneinander isoliert vorliegen, von größeren Agglomeraten aus Inseln des *Typs 6* abgrenzen. Dabei bedecken die Inseln die Fläche zwischen den Agglomeraten nur teilweise. Im Gegensatz dazu sind die Aluminiumoxid-Substrate bei den Proben A bis E insgesamt vollständig durch die hier auftretenden Oberflächenformen abgedeckt.

Probe	Typ	Wachstumsform	laterale Ausdehnung (μm)	RMS-Wert (nm)	$I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$	zugeordnete Phase
A	1	körnig	0.4 ± 0.2	13 ± 3	0.69	α -Phase
B	2	kompakt	1.3 ± 0.5	25 ± 5	0.08	β -Phase α -Phase
	3	dendritisch	0.7 ± 0.2 (entlang der Nadeln)			
C	4	leicht verzweigt	0.9 ± 0.2	21 ± 5	0.41	α -Phase
D	2	kompakt	1.8 ± 0.3	34 ± 6	0.17	β -Phase α -Phase
	3	dendritisch	1.7 ± 0.7 (entlang der Nadeln)			
E	4	leicht verzweigt	1.5 ± 0.5	20 ± 5	0.25	α -Phase
F	5	isolierte Inseln	0.1 bis 0.8	76 ± 25	nur α -Phase	α -Phase
	6	Agglomerate	~1 bis 4			

Tabelle 8.8: Morphologie und mittlere laterale Ausdehnungen der verschiedenen Oberflächenformen, die man in den AFM-Bildern der Proben A bis F (s. Abb. 8.17.a-f) sieht. Daneben sind als Maß für die Oberflächenrauigkeit der Pentacen-Schichten die RMS-Werte angegeben, die aus den AFM-Bildern in Abbildung 8.17.a-f berechnet wurden. Übersichtshalber ist weiterhin das Intensitätsverhältnis $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ angegeben (s. Kap. 8.3.1). Ferner ist den Oberflächenformen die α - oder β -Phase zugeordnet (vgl. Kap. 8.5.4).

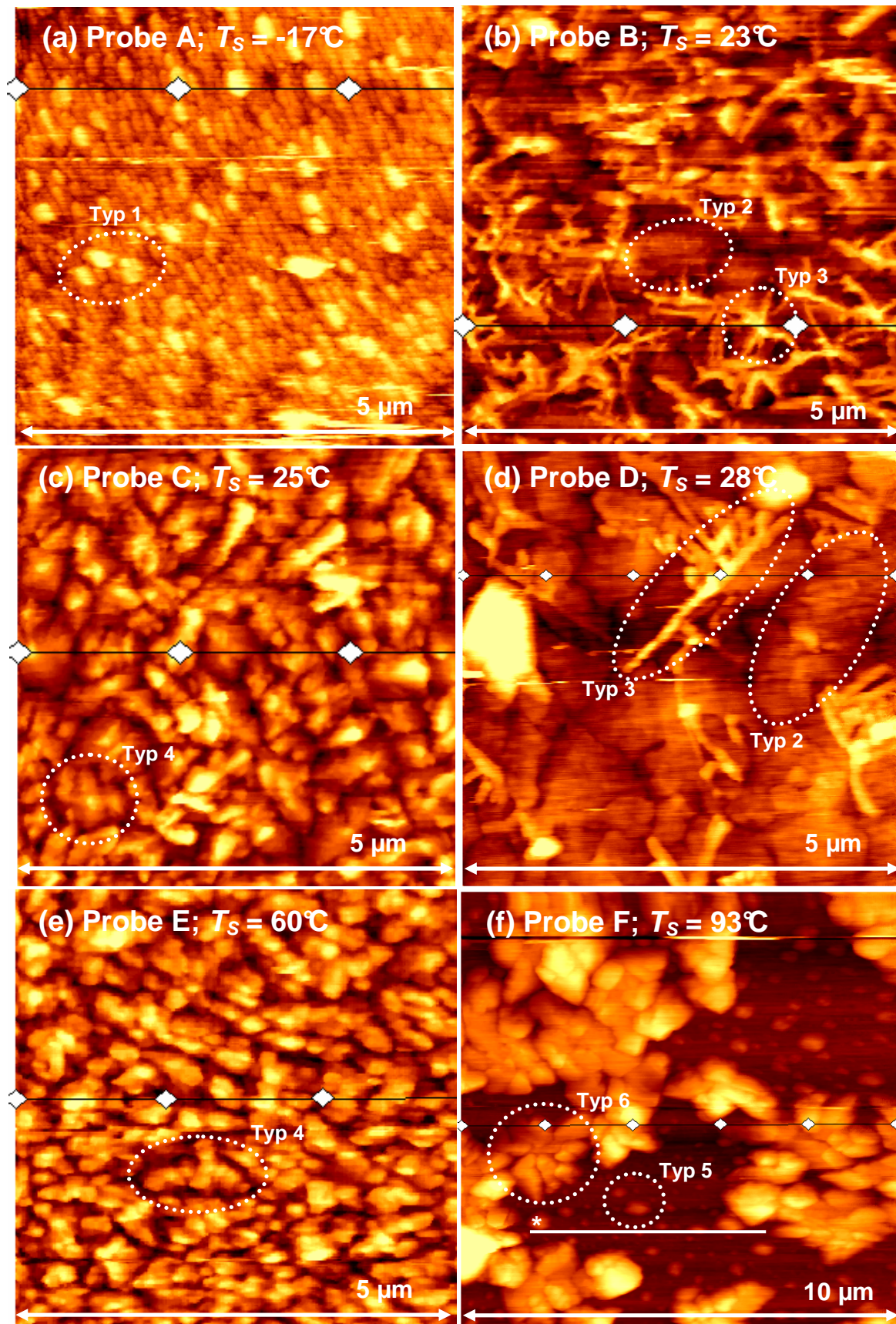


Abb. 8.17: AFM-Bilder von Pentacen-Schichten auf gesputtertem Aluminiumoxid (Proben A bis F). Es lassen sich insgesamt sechs Wachstumsformen unterscheiden, die mit Typ 1 bis Typ 6 bezeichnet sind. Entlang der eingezeichneten schwarzen und mit weißen Rauten markierten Linien wurden Höhenprofile erstellt (s. Abb. 8.18.a-f), denen sich die Höhenskalierung der AFM-Bilder entnehmen lässt. Helle Farbtöne zeigen Erhebungen und dunkle Farbtöne Vertiefungen an.

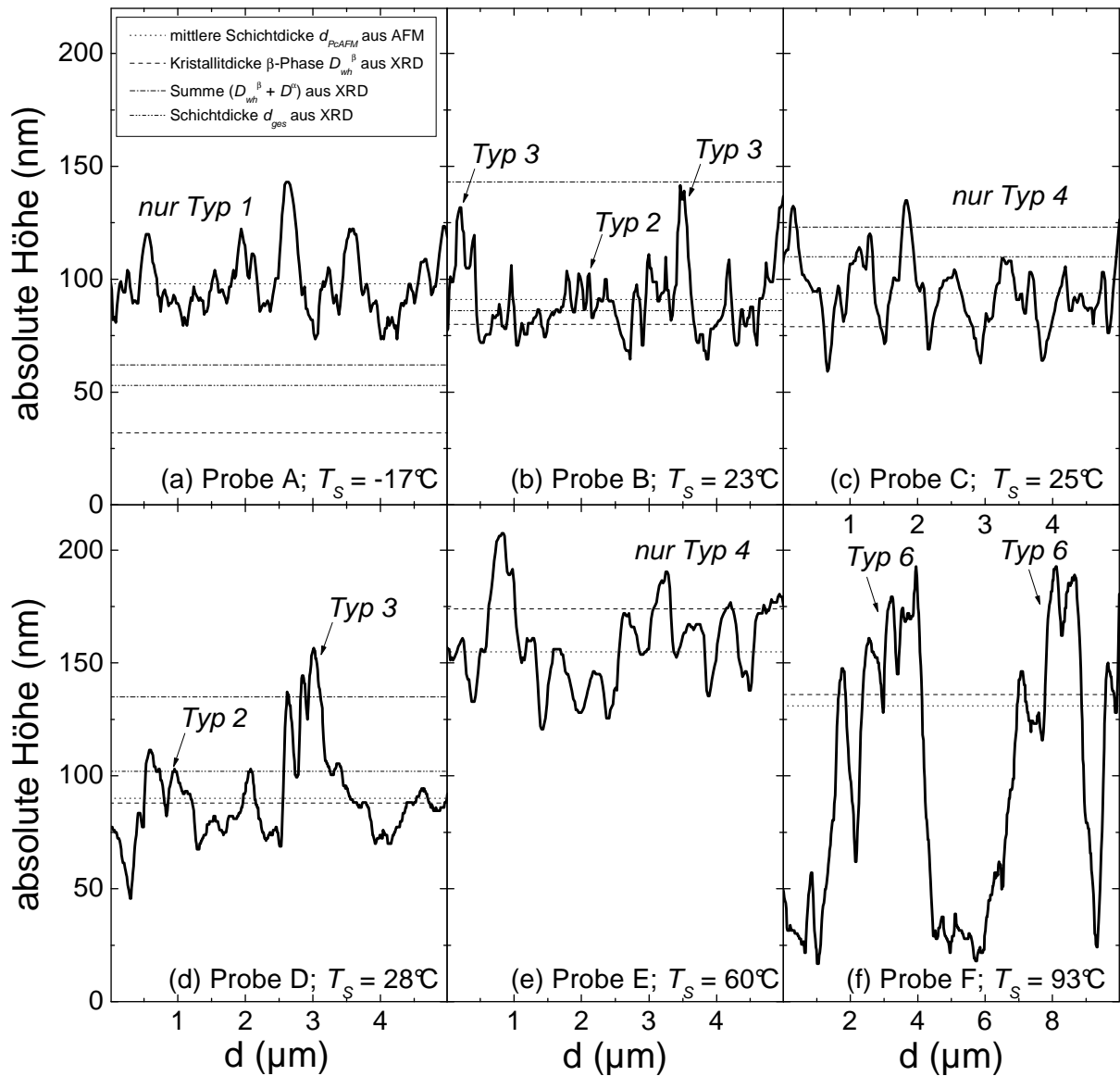


Abb. 8.18: Höhenprofile entlang der schwarzen und mit weißen Rauten markierten Linien in den AFM-Bildern der Pentacen-Schichten (vgl. Abb. 8.17.a-f). Die gepunkteten Linien kennzeichnen die mit AFM bestimmten mittleren Dicken der Pentacen-Schichten (vgl. Anhang A). Die gestrichelten Linien kennzeichnen die volumengewichteten mittleren Kristallitdicken der β -Phase D_{wh}^{β} aus den Röntgenmessungen (vgl. Tab. 8.5). Die Strich-Punkt-Linien markieren die Summen $(D_{wh}^{\beta} + D^{\alpha})$ aus den volumengewichteten Kristallitdicken der α - und β -Phase (vgl. Tab. 8.5). Die Strich-Punkt-Linien geben die Dicken der Pentacen-Schichten an, die mit Gleichung 8.8 aus den Röntgendaten berechnet wurden. Man beachte die für Probe F abweichende Ortskalierung.

Die mittleren lateralen Ausdehnungen der Oberflächenformen wurden durch Auszählen der „Korngrenzen“ pro Längeneinheit aus den AFM-Bildern in Abbildung 8.17.a-f bestimmt und sind in Tabelle 8.8 aufgelistet. Diese Art der Auswertung unterliegt naturgemäß der subjektiven Einschätzung des Betrachters, wonach die hier bestimmten lateralen Korngrößen mit einem systematischen Fehler behaftet sein können. Die laterale Ausdehnung der runden Körner des *Typs 1* in Probe A variiert von circa $0.2 \mu\text{m}$ bis $0.6 \mu\text{m}$. Im Vergleich dazu sind die lateralen Ausdehnungen der kompakten und verzweigten Oberflächenformen (*Typ 2* bis *4*) in den Proben B bis E um den Faktor 2 bis 5 größer. Bei Probe F reicht die laterale Ausdehnung der isolierten Inseln des *Typs 5* von circa $0.1 \mu\text{m}$ bis $0.8 \mu\text{m}$, wobei eventuell vorhandene noch kleinere isolierte Inseln im gewählten Messmodus des AFM *nicht* auflösbar waren. Demgegenüber beträgt laterale Ausdehnung der Agglomerate des *Typs 6* in Probe F maximal $\sim 4 \mu\text{m}$.

In Abbildung 8.18.a-f sind AFM-Höhenprofile der Pentacen-Schichten in den Proben A bis F dargestellt. Man sieht hier, dass die Pentacen-Schichten im Vergleich zu den in Kapitel 7.3 untersuchten Aluminiumoxid-Substraten insgesamt deutlich aufgeraut sind. Dies erkennt man auch daran, dass die RMS-Werte der Pentacen-Schichten (vgl. Tabelle 8.8) gegenüber denjenigen der Aluminiumoxid-Substrate (s. Tabelle 7.3) um mindestens den Faktor 3 erhöht sind. Die relativ große Oberflächenrauigkeit der Pentacen-Schichten wurde also *nicht* allein durch das Substrat bestimmt. Vielmehr darf man die Ausbildung einer rauen Oberfläche als charakteristisch für das Wachstum der Pentacen-Schichten ansehen.

An den AFM-Höhenprofilen der Probe B und Probe D (s. Abb. 8.18.b/d) erkennt man weiterhin, dass die Oberfläche im Bereich der kompakten Formen des *Typs 2* wesentlich glatter als im Bereich der dendritischen Formen des *Typs 3* ist. Bei Probe B und Probe D lassen sich demnach Bereiche mit unterschiedlichen Oberflächenrauigkeiten voneinander abgrenzen, wohingegen dies bei den Proben A, C, E (vgl. Abb. 8.18.a/c/e) *nicht* möglich ist. Ferner ist in Abbildung 8.18.f das AFM-Höhenprofil von zwei Agglomeraten des *Typs 6* in Probe F dargestellt. Die Höhe der Agglomerate beträgt hier circa 160 nm, reicht aber an anderen Probenstellen bis zu 300 nm. Ein für die Probenstellen zwischen den Agglomeraten typisches AFM-Höhenprofil ist in Abbildung 8.19 gezeigt. Hier erkennt man das Höhenprofil von zwei isolierten Inseln des *Typs 5*. Die Maximalhöhe der Inseln beträgt hier circa 65 nm, reicht jedoch an anderen Probenorten bis zu 100 nm. Die *nicht* durch die Inseln bedeckten Bereiche weisen hier eine zu den in Kapitel 7.3 untersuchten Aluminiumoxid-Schichten vergleichbare Oberflächenrauigkeit auf. Auf die Kristallit- und Schichtdicken, die in Abbildung 8.18.a-f in Form horizontaler Linien eingezeichnet sind, wird im Abschnitt 8.5.4 eingegangen.

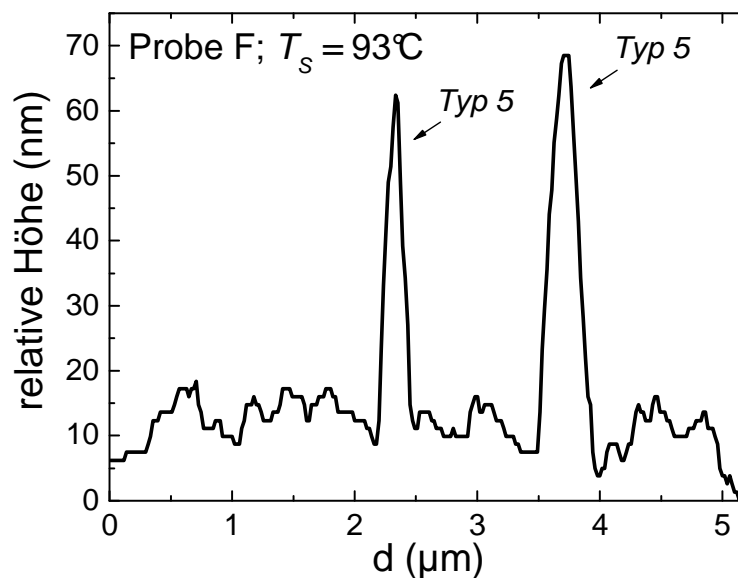


Abb. 8.19: AFM-Höhenprofil von zwei isolierten Inseln des *Typs 5* in Probe F. Das Höhenprofil wurde entlang der mit dem Stern markierten Linie in Abbildung 8.17.f erstellt.

8.5.4 Diskussion der Rasterkraftmikroskopiebilder - Wachstumsszenarien für die Pentacen-Schichten

Die Ergebnisse aus der Rasterkraftmikroskopie und Röntgenbeugung lassen sich konsistent mit drei verschiedenen Strukturmodellen für die Pentacen-Schichten erklären, die in Abbildung 8.20.a-c skizziert sind. Nach Modell A und Modell B bilden die Pentacen-Schichten in den Proben A bis E Zweischichtsysteme (s. Abb. 8.20.a-b), bei denen die α -Phase auf die substratnahe β -Phase angewachsen ist. Dabei unterscheiden sich Modell A und Modell B in der Bedeckung der Probenfläche durch die α -Phase. Wie nachfolgend gezeigt wird, sind mit diesen Zweischichtmodellen sowohl die Oberflächenmorphologie der Pentacen-Schichten in den AFM-Bildern (s. Abb. 8.17.a-e) als auch die Kristallitdicken sowie Volumenanteile der α - und β -Phase aus den Röntgenmessungen kompatibel. Aufgrund dessen werden die kompakten Formen des Typs 2 in Probe B und Probe D der β -Phase und alle anderen Oberflächenformen in den AFM-Bildern der α -Phase zugeordnet (vgl. Tabelle 8.8).

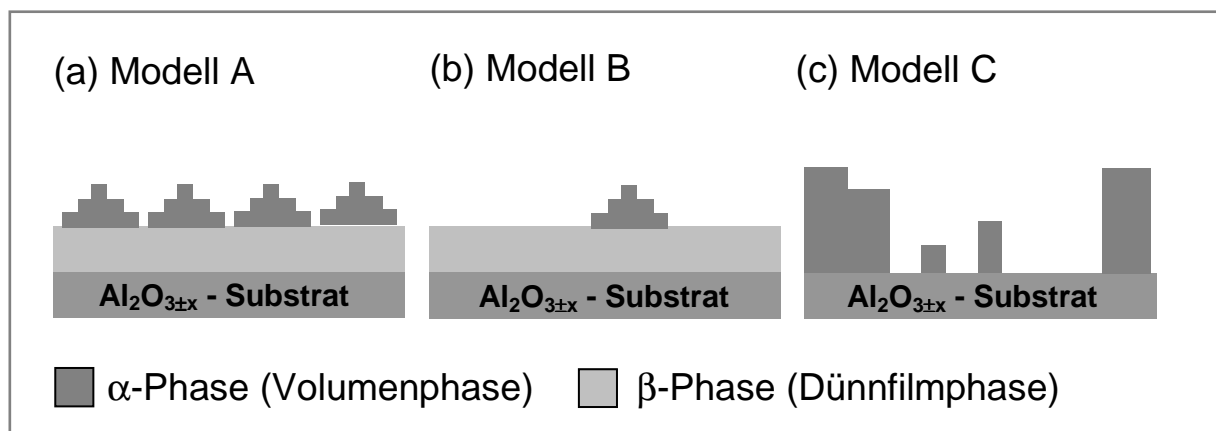


Abb. 8.20: Strukturmodelle für die Pentacen-Schichten auf den Aluminiumoxid-Substraten. Auf Basis der Daten aus der Rasterkraftmikroskopie und Röntgenbeugung lassen sich die Proben A bis E konsistent mit Zweischichtsystemen beschreiben, wobei sich die Proben A, C, E dem Modell A und die Proben B, D dem Modell B zuordnen lassen. Mit dem Modell C lässt sich die Morphologie der Pentacen-Schicht in Probe F erklären.

Diskussion der Kristallitdicken und relativen Volumenanteile der α - und β -Phase

Die Kristallitdicken aus den Röntgendaten wurden bei Probe E und Probe F als unzuverlässig bewertet (s. Kap. 8.3.2). Deshalb werden anschließend nur die Kristallitdicken der α - und β -Phase in den Proben A bis D betrachtet. Bei den zuvor genannten Proben ist die mittlere Schichtdicke aus den AFM-Daten (s. Abb. 8.18.b-d) stets kleiner als die Summe aus den Kristallitdicken der α - und β -Phase ($D_{\text{wh}}^{\beta} + D^{\alpha}$). Dies widerspricht jedoch *nicht* den in Abbildung 8.20.a-b skizzierten Zweischichtmodellen, weil die α -Phase hier nur zu einem Teil der Probenfläche die β -Phase bedeckt, der nachfolgend als Flächenbedeckung f_{α} bezeichnet wird. Für die mittlere Dicke d_{ges} der gesamten Schicht gilt dabei:

$$d_{\text{ges}} = d_{\beta} + f_{\alpha} \cdot d_{\alpha} \quad (8.8).$$

Hierin ist d_{α} die mittlere Schichtdicke der α -Phase und d_{β} die mittlere Schichtdicke der β -Phase. Die Flächenbedeckung f_{α} lässt sich entweder direkt aus den AFM-Bildern (vgl. Abb. 8.17.a-d) oder wie folgt aus den Röntgendaten abschätzen:

$$f_{\alpha} = \frac{I_{\alpha(001)}}{I_{\beta(001)}} \cdot \frac{D_{wh}^{\beta}}{D^{\alpha}} \quad (8.9).$$

Hierin sind $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ das Verhältnis aus den integralen Intensitäten der (001)-Reflexe der α - und β -Phase und D_{α} bzw. D_{wh}^{β} die volumengewichtete mittlere Kristallitdicke der α -Phase bzw. β -Phase (s. Tabelle 8.5). Man setzt hier voraus, dass das Verhältnis zwischen den Volumina der α - und β -Phase proportional zum Verhältnis $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ ist. Aus den Röntgendaten erhält man mit Gleichung 8.9 die Flächenbedeckung $f_{\alpha} = 0.7$ für Probe A, $f_{\alpha} = 0.1$ für Probe B, $f_{\alpha} = 0.7$ für Probe C und $f_{\alpha} = 0.3$ für Probe D. Diese Flächenbedeckungen stimmen zumindest qualitativ mit den Flächenbedeckungen der Oberflächenformen in den AFM-Bildern (s. Abb. 8.17.a-d) überein, die zuvor der α -Phase zugeordnet wurden. Die Volumenanteile der α - und β -Phase aus den Röntgenmessungen sind demnach kompatibel mit den auf Basis der AFM-Daten aufgestellten Zweischichtmodellen (vgl. Abb. 8.20.a-b).

Setzt man in Gleichung 8.8 für die mittleren Schichtdicken näherungsweise die volumengewichteten Kristallitdicken der α - und β -Phase und zusätzlich die Flächenbedeckungen f_{α} aus den Röntgendaten ein, dann erhält man die Schichtdicke $d_{ges} = 53$ nm für Probe A, $d_{ges} = 86$ nm für Probe B, $d_{ges} = 110$ nm für Probe C und $d_{ges} = 102$ nm für Probe D. Damit stimmt bei Probe B die mittlere Schichtdicke d_{PcAFM} aus den AFM-Daten im Rahmen des Messfehlers mit der Schichtdicke d_{ges} aus den Röntgendaten überein (s. Abb. 8.18.b). Demgegenüber ist im Fall der Probe C und Probe D die Schichtdicke d_{PcAFM} um circa den Faktor 1.2 kleiner als die Schichtdicke d_{ges} (s. Abb. 8.18.c/d), wofür die Volumengewichtung der Kristallitdicken aus den Röntgendaten verantwortlich gemacht wird, die typischerweise gegenüber der mittleren Kristallitdicken erhöhte Werte liefert. Bei Probe A ist allerdings die Schichtdicke d_{PcAFM} um circa den Faktor 2 größer als die Schichtdicke d_{ges} . Als Ursache hierfür kommen Mikrospannungen in der Pentacen-Schicht in Frage, deren verbreitende Wirkung auf die Reflexe speziell bei Probe A *nicht* bei der Bestimmung der Kristallitdicken berücksichtigt wurde (vgl. Kap. 8.3.2). Die aus den Röntgendaten bestimmten Gesamtschichtdicken d_{ges} sind also mit den mittleren Dicken d_{PcAFM} aus den AFM-Bildern kompatibel.

Darüber hinaus sind auch die Höhen der verschiedenen Wachstumsformen in den AFM-Bildern mit den aus den Röntgendaten bestimmten Kristallitdicken konform. Dies sieht man daran, dass im Fall der Probe B und Probe D (s. Abb. 8.18.b/d) einerseits die Kristallitdicke der β -Phase D_{wh}^{β} nahezu mit der Höhe der Oberfläche der kompakten Formen des *Typs 2* und andererseits die Summe aus den Kristallitdicken der α - und β -Phase ($D_{wh}^{\beta} + D^{\alpha}$) nahezu mit den Höhenmaxima der dendritischen Formen des *Typs 3* übereinstimmt. Zudem entsprechen bei Probe C (s. Abb. 8.18.c) die maximalen Höhendifferenzen der leicht verzweigten Formen des *Typs 4* annähernd der Kristallitdicke D_{α} . Die zuvor genannten Übereinstimmungen wurden jeweils an mehreren Probenstellen bestätigt. Mit den in Abbildung 8.20.a-b skizzierten Zweischichtmodellen sind demnach sowohl die AFM-Daten als auch die Röntgendaten kompatibel. Allerdings ist dazu kritisch anzumerken, dass ein exakter Vergleich der mit AFM bestimmten Höhen der Wachstumsformen mit den Kristallitdicken aus den Röntgenmessungen streng genommen die Kenntnis der Kristallitdickenverteilungen voraussetzt, die jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit *nicht* bestimmt wurden.

Alternativ zu den Zweischichtmodellen lässt sich auch ein Einschichtmodell für die Pentacen-Schichten in den Proben A bis E diskutieren, bei dem *nicht* nur die β -Phase, sondern zusätzlich auch die α -Phase die Oberfläche des Aluminiumoxid-Substrats bedeckt. Weil sich jedoch sowohl die Oberflächenmorphologie als auch die Kristallitdicken der α - und β -Phase besser anhand der in Abbildung 8.20.a-b skizzierten Zweischichtmodelle als mit einem Einschicht-

modell beschreiben lassen, werden die Zweischichtmodelle im Rahmen der vorliegenden Arbeit bei den Proben A bis E favorisiert. Zudem sind nur die Zweischichtmodelle konform mit Literaturergebnissen zu Pentacen-Schichten auf SiO_2 -Substraten [87,89] oder auf amorphen Kohlenstoff [99].

Wachstum der Pentacen-Schichten

Für die Pentacen-Schichten in den Proben A bis E lässt sich auf Basis der Ergebnisse aus der Rasterkraftmikroskopie und Röntgenbeugung das nachfolgende Wachstumsszenario vorgeschlagen, das in Abbildung 8.21 skizziert ist. Sowohl die α -Phase als auch die β -Phase wächst in Form von Kristalliten, die mit ihren (001)-Flächen bevorzugt parallel zur Substratoberfläche orientiert sind. In beiden Phasen stehen demnach die Pentacen-Moleküle mit der langen Molekülachse annähernd senkrecht zur Substratoberfläche (vgl. Kap. 8.4.3). Die Kristallite der β -Phase sind dabei abhängig von den Präparationsbedingungen um circa 0.1° bis 0.7° gegeneinander verkippt, was auf die Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen hinweist (vgl. Kap. 8.4.3). Eine entsprechende Aussage zur Mosaizität der Kristallite in der α -Phase ist bei den Proben A bis E jedoch *nicht* möglich, weil von der α -Phase im Gegensatz zur β -Phase *keine* Rockingkurven gemessen wurden.

Die β -Phase zeichnet sich durch ein gegenüber der α -Phase stärker ausgeprägtes laterales Wachstum aus. Dies sieht man daran, dass bei Probe B und Probe D die Oberfläche im Bereich der kompakten Formen des *Typs 2* wesentlich glatter als im Bereich der dendritischen Formen des *Typs 3* ist (s. Abb. 8.18.b/d). Zur relativ großen Oberflächenrauigkeit der Pentacen-Schichten tragen also überwiegend die Wachstumsformen bei, die zuvor der α -Phase zugewiesen wurden. Unter identischen Wachstumsbedingungen werden demnach die (001)-Flächen der β -Phase gegenüber denen der α -Phase stärker ausgebildet. Dieser Befund steht im Einklang mit der gegenüber der Volumenphase kleineren Oberflächenenergie der (001)-Fläche der Dünnschichtphase von Drummy et al. [99].

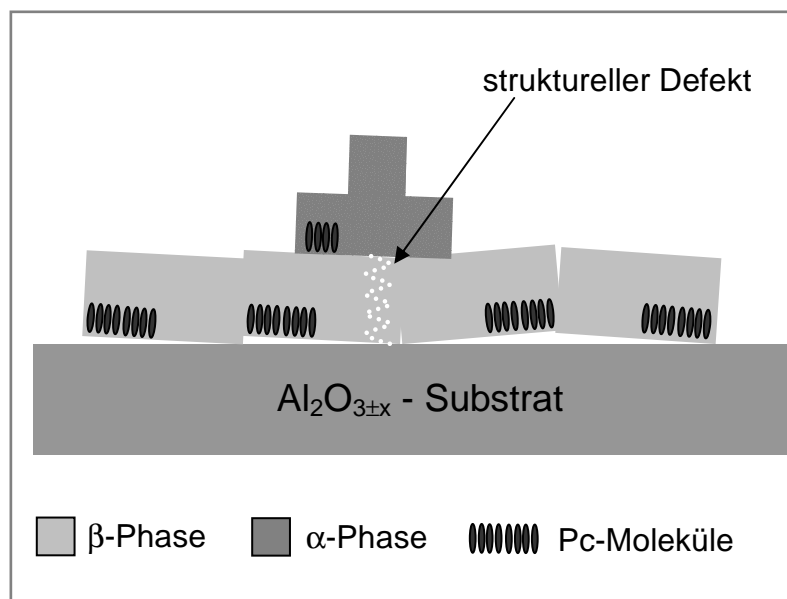


Abb. 8.21: Vorgeschlagenes Wachstumsszenario für die Pentacen-Schichten in den Proben A bis E. Das Wachstum der α -Phase geht möglicherweise von strukturellen Defekten in der Oberfläche der β -Phase aus, die sich bis dorthin von der Pentacen-Aluminiumoxid-Grenzfläche aus fortgepflanzt haben. Neben der Wachstumstemperatur entscheidet damit zusätzlich die strukturelle Ordnung der β -Phase über den Volumenanteil der α -Phase.

Die mittleren lateralen Ausdehnungen der Oberflächenformen variieren von $0.4\ \mu\text{m}$ ($T_S = -17^\circ\text{C}$) bis $\sim 4\ \mu\text{m}$ ($T_S = 93^\circ\text{C}$) und sind damit im Mittel größer als die mit AFM bestimmten lateralen Korngrößen der Aluminiumoxid-Sputterschichten von $0.3\ \mu\text{m}$ bis $0.5\ \mu\text{m}$ (s. Kap. 7.3.1). Daraus schließt man, dass die laterale Ausdehnung der Oberflächenformen *nicht* allein durch das Substrat bestimmt wurde. Vielmehr ist anzunehmen, dass die laterale Ausdehnung der Oberflächenformen zusätzlich durch kinetische Faktoren dominiert wurde. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die laterale Korngröße an der Pentacen-Aluminiumoxid-Grenzfläche, die letztlich für den Ladungstransport durch die Feldeffekttransistoren relevant ist, *nicht* unbedingt mit der lateralen Ausdehnung der Oberflächenformen übereinstimmen muss.

Zudem sind die aus den AFM-Daten bestimmten lateralen Ausdehnungen der Oberflächenformen (vgl. Tabelle 8.8) im Vergleich zu den mit Lichtmikroskopie bestimmten lateralen Domänengrößen (vgl. Tabelle 8.7) insgesamt kleiner. Dieser Sachverhalt weist darauf hin, dass sich während des Wachstums Domänen aus Pentacen-Kristalliten mit zueinander vergleichbaren azimutalen Orientierungen ausbilden, in denen die Kristallite durch Kleinwinkelkorn Grenzen voneinander separiert sind. Mit dieser Interpretation muss man jedoch vorsichtig sein, weil der Farbkontrast in den LM-Bildern aufgrund des gegenüber der α -Phase größeren Volumenanteils der β -Phase (vgl. Tabelle 8.8) voraussichtlich durch die β -Phase dominiert wird, die nach den zuvor beschriebenen Zweischichtmodellen die substratnahe Phase darstellt. Schon allein deshalb müssen die lateralen Ausdehnungen der Oberflächenformen *nicht* unbedingt mit den aus den LM-Bildern ermittelten lateralen Domänengrößen übereinstimmen.

Hinweise auf ein defektunterstütztes Wachstum der α -Phase in den Proben A bis E

Nach dem zuvor dargestellten Wachstumsszenario ist die aus den Röntgendaten bestimmte Kristallitdicke der β -Phase D_{wh}^β (vgl. Abb. 8.18.a-e) als *kritische Schichtdicke* für den Übergang des Wachstums von der β -Phase in die α -Phase anzusehen. Das Wachstum der α -Phase geht dabei vermutlich von strukturellen Defekten in der Oberfläche der β -Phase aus, die sich bis dorthin von der Pentacen-Aluminiumoxid-Grenzfläche aus fortgepflanzt haben, wie es in Abbildung 8.21 skizziert ist. Zuerst wächst die β -Phase und *nicht* die α -Phase auf das Aluminiumoxid-Substrat auf. Die Ursache hierfür ist darin zu sehen, dass die β -Phase durch die Grenzfläche zum Oxidsubstrat stabilisiert wird. Erst nach Überschreiten einer kritischen Schichtdicke sind die Ausbildung einer Phasengrenze zwischen β -Phase und α -Phase und das Wachstum der α -Phase thermodynamisch begünstigt. Vermutlich wird dabei die partielle Umordnung der β -Phase in die α -Phase durch strukturelle Defekte unterstützt, die als Nukleationszentren für die α -Phase wirken und/oder die β -Phase destabilisieren.

Auf ein defektunterstütztes Wachstum der α -Phase weist hin, dass bei identischen nominellen Schichtdicken der relative Anteil der α -Phase mit abnehmender struktureller Ordnung der β -Phase ansteigt, sofern man die Pentacen-Schichten in den Proben B, C, D, H miteinander vergleicht, die bei annähernd identischen Substrattemperaturen präpariert wurden (s. Kap. 8.4.4). Die strukturelle Ordnung wurde dabei anhand der Mikrospannungen und Intensitätsdämpfung gemessen (s. Abb. 8.14.c-d). Zudem ist bei Probe E die kritische Schichtdicke D_{wh}^β um circa den Faktor 2 gegenüber den Proben B, C, D, H erhöht (s. Tabelle 8.5). Zugleich sind bei Probe E die Mikrospannungen und Intensitätsdämpfung der β -Phase gegenüber den Proben B, C, D, H kleiner (s. Abb. 8.14.a-d), was ebenfalls ein defektunterstütztes Wachstum der α -Phase andeutet. Auch der ungewöhnlich große Volumenanteil der α -Phase in Probe A (s. Kap. 8.4.2) ist mit einer relativ großen Defektdichte der β -Phase und einem defektunterstützten Wachstum der α -Phase kompatibel.

Außerdem ist die Kristallitdichte der schwach verzweigten Wachstumsformen des *Typs 4* in Probe C gegenüber den dendritischen Formen des *Typs 3* in Probe B und Probe D (s. Abb. 8.17.b/c/d) erhöht, was auf eine größere Keimdichte der α -Phase in Probe C hinweist. Zugleich sind bei Probe C das Intensitätsverhältnis $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ (vgl. Tabelle 8.8), die Mikrospannungen und Intensitätsdämpfung (s. Abb. 8.14.a-d) im Vergleich zu Probe B und Probe D größer, was ebenfalls mit einem defektunterstützten Wachstum der α -Phase vereinbar ist. Die verzweigte Form der Oberflächenformen des *Typs 3* und des *Typs 4*, die zuvor der α -Phase zugeordnet wurden, ist weiterhin für ein kinetisch kontrolliertes Wachstum charakteristisch [81] und deutet auf ein diffusionskontrolliertes Wachstum der α -Phase hin.

Die strukturellen Defekte, die das Wachstum der α -Phase unterstützen, gehen vermutlich von der Pentacen-Aluminiumoxid-Grenzfläche aus, worauf die in Abbildung 8.12 beobachtete Korrelation zwischen dem Intensitätsverhältnis $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ und dem Sputterbasisdruck hinweist. Wie zuvor in Kapitel 8.4.2 erwähnt, wirkt sich der Sputterbasisdruck bzw. Restgasdruck offenbar über die Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Substrate auf das Phasenverhältnis der Pentacen-Schichten aus. Mit zunehmendem Sputterbasisdruck und damit steigendem O/Al-Verhältnis (vgl. Abb. 7.11.a) erhöht sich möglicherweise der Hydroxylierungsgrad der Aluminiumoxid-Oberfläche. Mit steigendem Hydroxylierungsgrad bildet sich möglicherweise ein dünner Wasserfilm auf dem Aluminiumoxid-Substrat aus, wodurch Nukleationszentren in der Substratoberfläche abgesättigt werden. Folglich erniedrigt sich der Anteil der α -Phase mit steigendem Sputterbasisdruck (vgl. Abb. 8.12), weil das Wachstum der α -Phase durch strukturelle Defekte unterstützt wird, die von der Pentacen-Aluminiumoxid-Grenzfläche ausgehen. Mit einem defektunterstützten Wachstum der α -Phase und dem in Abbildung 8.21 skizzierten Wachstumsszenario sind zudem die Ergebnisse aus den grenzflächensensitiven Feldeffektmessungen konsistent, worauf in Kapitel 9.4 näher eingegangen wird.

Die Ausbildung eines dünnen Wasserfilms auf den Aluminiumoxid-Substraten wird als möglich erachtet, weil poröses Aluminiumoxid hygroskopisch ist [182-184] und gewöhnlich unter Hochvakuumbedingungen gearbeitet wurde. Zudem wurde vor kurzer Zeit mit Röntgenbeugung an Pentacen-Aufdampfschichten auf SiO_2 -Substraten gezeigt [201], dass sich unter Hochvakuum, d.h. bei 10^{-6} Torr, ein circa 1 nm dicker Wasserfilm zwischen dem SiO_2 -Substrat und der Pentacen-Schicht ausbildete. Der Sputterbasisdruck bzw. Restgasdruck der Präparationskammer wirkt sich also *nicht* nur auf die Elementzusammensetzung und elektrischen Eigenschaften der Aluminiumoxid-Substrate (s. Kap. 7.6.6), sondern wahrscheinlich auch auf die strukturelle Qualität und die Phasenzusammensetzung der Pentacen-Schichten aus. Um das Wachstum der Pentacen-Schichten abhängig vom Restgasdruck zu untersuchen, benötigt man daher zwingend eine Ultrahochvakuum-Apparatur.

Partielle Entnetzung des Aluminiumoxid-Substrats bei großen Wachstumstemperaturen

Die Morphologie der Pentacen-Schicht in Probe F mit $T_S = 93^\circ\text{C}$ lässt sich konsistent mit Modell C beschreiben, das in Abbildung 8.20.c skizziert ist. Weil in der zu Probe F gehörenden Bragg-Brentano-Aufnahme neben ITO-Reflexen ausschließlich Reflexe der α -Phase auftreten, lassen sich die isolierten Inseln des *Typs 5* und Agglomerate des *Typs 6* in der AFM-Aufnahme von Probe F (s. Abb. 8.17.f) eindeutig der α -Phase zuordnen. Zudem findet man für Probe F sowohl im Lichtmikroskopiebild (s. Abb. 8.15.f) als auch im AFM-Bild (s. Abb. 8.17.f) unbedeckte Bereiche, was darauf hindeutet, dass das Aluminiumoxid-Substrat bei höheren Wachstumstemperaturen *nicht* mehr vollständig durch Pentacen benetzt wurde.

Dieser Befund lässt sich konsistent mit den Ergebnissen von Verlaak et al. [39] zur Nukleation organischer Halbleiter auf inerten Substraten mit einem Übergang von einer zweidimensionalen zu einer dreidimensionalen Keimbildung in Richtung großer Wachstumstemperaturen erklären. Natürlich sind die Nachweismöglichkeiten der im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzten mikroskopischen Methoden begrenzt, so dass sich bei Probe F eine Restbedeckung des Aluminiumoxid-Substrats mit Pentacen zwischen den isolierten Inseln und Agglomeraten *nicht* vollständig ausschließen lässt.

8.6 Literaturvergleich und Fazit zur Struktur und Morphologie von Pentacen-Schichten auf gesputtertem Aluminiumoxid

Vergleich mit Literaturergebnissen

Zur Struktur und Oberflächenmorphologie von Pentacen-Aufdampfschichten auf gesputterten Aluminiumoxid-Substraten ist in der Literatur eine einzige Arbeit bekannt, die erst kürzlich durch Lee et al. [21] veröffentlicht wurde. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit werden von Lee et al. [21] *keine* dendritischen Oberflächenformen und selbst bei hohen Substrattemperaturen *keine* Entnetzung der Aluminiumoxid-Substrate registriert, wobei Wachstumstemperaturen zwischen Raumtemperatur und $T_S = 90^\circ\text{C}$ untersucht wurden. Die lateralen Ausdehnungen der Oberflächenformen von Lee et al. [21] stimmen jedoch bei gleichen Wachstumstemperaturen und vergleichbaren Depositionsraten mit denen der in der vorliegenden Arbeit auftretenden Oberflächenformen im Rahmen der gegenseitigen Fehlergrenzen überein. Die Ursache für die zuvor genannten Unterschiede in der Oberflächenmorphologie zwischen Lee et al. [21] und der vorliegenden Arbeit sind im Detail *nicht* bekannt.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit setzen sich die Pentacen-Schichten von Lee et al. [21] aus der bekannten Dünnschicht- und Volumenphase des Pentacens (vgl. Kap. 5.2) zusammen. Dabei nahm der Anteil der Volumenphase mit steigender Wachstumstemperatur zu, was mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit und mit Literaturergebnissen zu Pentacen-Aufdampfschichten auf SiO_2 -Substraten [87] kompatibel ist.

Abschließendes Fazit zur Struktur und Morphologie der Pentacen-Schichten

Die Ergebnisse aus der Röntgenbeugung und Rasterkraftmikroskopie zeigen, dass sich ein großer Restgasdruck beim Sputtern der Aluminiumoxid-Substrate und eine hohe Substrattemperatur während des Wachstums prinzipiell günstig auf die strukturelle Ordnung der Pentacen-Aufdampfschichten auswirken. Offenbar kommt dabei der Oberflächenterminierung der Aluminiumoxid-Substrate eine entscheidende Bedeutung zu. Bei hohen Substrattemperaturen, d.h. $T_S = 93^\circ\text{C}$, setzt allerdings eine partielle Entnetzung der Aluminiumoxid-Substrate ein, womit die Optimierung des Wachstums der Pentacen-Schichten in Hinblick auf einen effizienten Ladungstransport durch die Feldeffekttransistoren komplex erscheint. Weiterhin liefern die zuvor dargelegten Ergebnisse deutliche Hinweise auf ein defektunterstütztes Wachstum der Pentacen-Volumenphase. Damit trägt die vorliegende Arbeit grundlegend zum Verständnis der Phasenzusammensetzung und des Wachstums dünner Pentacen-Aufdampfschichten auf Oxidsubstraten bei.

9 Pentacen-Feldeffekttransistoren mit $\text{Al}_2\text{O}_{3\pm x}$ als Dielektrikum

In diesem Kapitel werden zuerst die experimentellen Ergebnisse aus den elektrischen Messungen an den *Pentacen-Feldeffekttransistoren* (PcFETs) vorgestellt. Anschließend wird diskutiert, inwieweit sich die Struktur und Morphologie der Pentacen-Schichten auf die Kennliniencharakteristik der Feldeffekttransistoren auswirkte.

9.1 Überblick über die Messbedingungen

Alle elektrischen Messungen wurden unter Lichtausschluss in der Hochvakuum-Messkammer (s. Kap. 3.2) durchgeführt, die vor jeder Messung auf einen Druck unter 4×10^{-5} mbar evakuiert wurde. Von jedem PcFET wurde mindestens ein Ausgangskennlinienfeld aufgenommen. Die Messzeit für ein Ausgangskennlinienfeld lag typischerweise zwischen fünf und zehn Minuten. Transferkennlinien wurden nur von den PcFETs der Proben A, C, D gemessen, weil dazu erst der neue Versuchsaufbau geeignet war. Die PcFETs der übrigen Proben wurden dahingegen mit dem älteren Versuchsaufbau vermessen (vgl. Kap. 3.2.2). Aufgrund elektrischer Durchkontaktierungen und Durchschläge zwischen der Source- und Gate-Elektrode oder zwischen der Drain- und Gate-Elektrode funktionierten nur ein bis vier von insgesamt acht Feldeffekttransistoren, die je Probe hergestellt wurden. Zwischen der Ausbeute an funktionierenden PcFETs und deren Präparationsbedingungen bestand *kein* erkennbarer Zusammenhang. Bei allen PcFETs wurde ein Leckstrom durch den Gate-Isolator registriert, woraus in den Ausgangskennlinienfeldern abhängig von der Gate-Spannung negative oder positive Drain-Ströme bei $U_D = 0$ V resultierten (vgl. Anhang B). Die nachfolgend gezeigten Ausgangskennlinienfelder sind *nicht* auf den Leckstrom korrigiert.

9.2 Beschreibung eines typischen exemplarischen Ausgangskennlinienfeldes

In Abbildung 9.1 sieht man Ausgangskennlinien eines Feldeffekttransistors aus Probe A, dessen qualitativer Verlauf für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Feldeffekttransistoren charakteristisch ist. Das Ausgangskennlinienfeld lässt sich je nach Polarität der Drain- und Gate-Spannung in vier unterschiedliche Bereiche einteilen, die in Abbildung 9.2.a-d jeweils rot markiert sind. Von besonderem Interesse ist dabei der *Bereich A* mit $U_D < 0$ V und $U_G < 0$ V, weil Feldeffekttransistoren des p-Typs üblicherweise in diesem Bereich geschaltet werden.

9.2.1 Bereich A mit $U_D < 0$ V und $U_G < 0$ V

Im Bereich A (s. Abb. 9.2.a) steigen die Ausgangskennlinien bei betragsmäßig kleinen Drain-Spannungen, d.h. für $|U_D| \ll |U_G - U_0|$, annähernd linear mit $|U_D|$ an und gehen im Bereich der Abschnürpunkte bei $|U_D| = |U_G - U_0|$ in die Sättigung über. Die Schwellspannung des Feldeffekttransistors beträgt dabei $U_0 = 2.1$ V (s. Kap. 9.7). Unter Sättigung versteht man hier allerdings *nicht*, dass der Drain-Strom konstant bleibt. Vielmehr steigt der negative Drain-Strom auch im Sättigungsbereich, d.h. für $|U_D| > |U_G - U_0|$, mit zunehmender negativer Drain-Spannung weiter an. Allerdings ist in diesem Bereich die Steigung der Ausgangskennlinien um circa den Faktor 15 kleiner als im Linearbereich, wonach man von einer Sättigung sprechen darf. Die *nicht* vollständige Sättigung des Drain-Stroms lässt sich hier mit der *Grundleitfähigkeit* des Feldeffekttransistors erklären (s. Kap. 9.2.2).

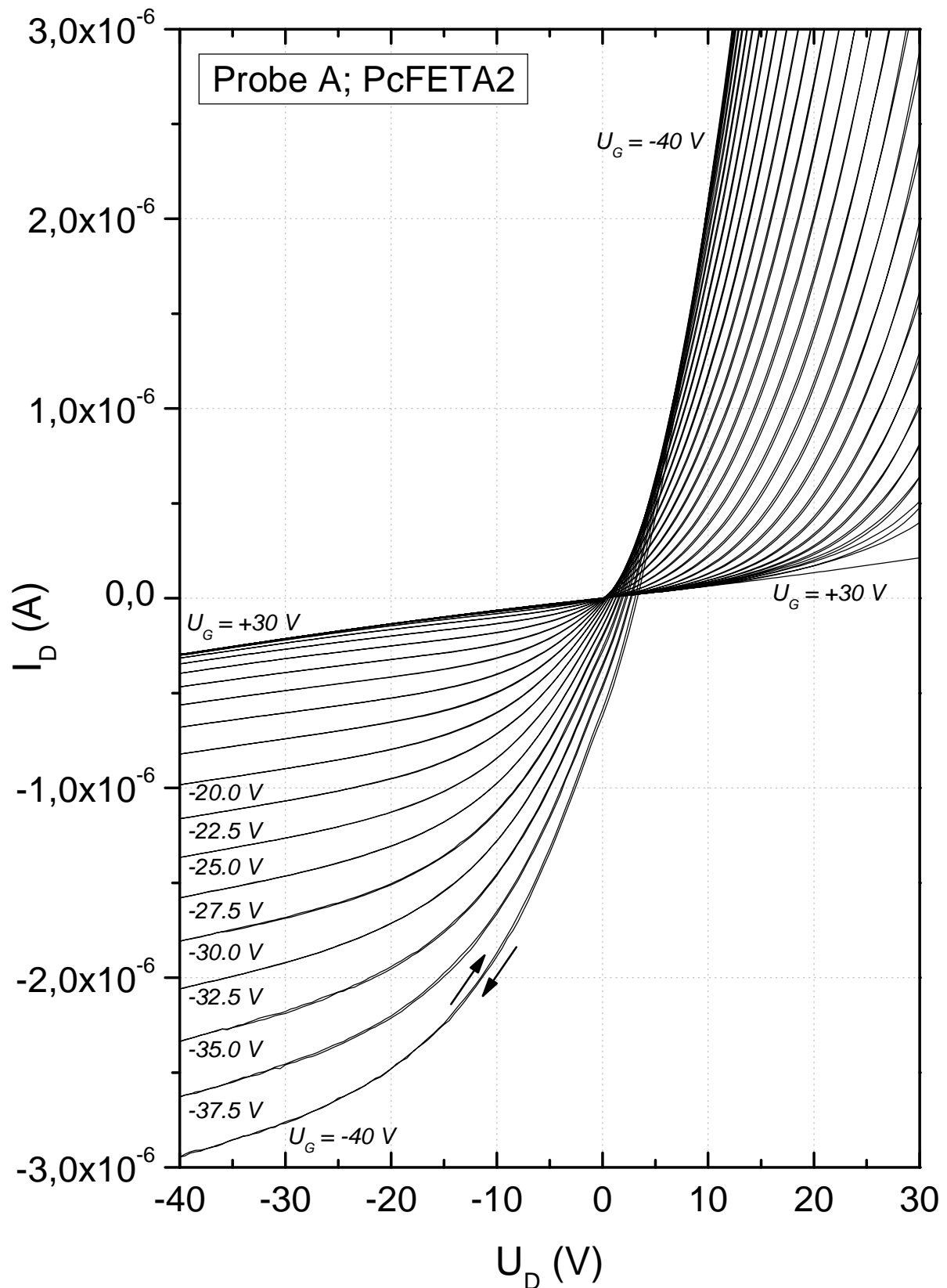


Abb. 9.1: Ausgangskennlinienfeld eines Feldeffekttransistors aus Probe A, das bei Raumtemperatur aufgenommen wurde. Die Gate-Spannung wurde in 2.5 V-Schritten von $U_G = 30$ V auf $U_G = -40$ V herabgesetzt. Die Drain-Spannung wurde mit einer Schrittweite von 0.5 V und einer Rate von circa 5 V/s verändert. Jede Ausgangskennlinie wurde zuerst in Richtung negativer Drain-Spannungen von $U_D = 30$ V bis $U_D = -40$ V und danach in Richtung positiver Drain-Spannungen von $U_D = -40$ V bis $U_D = 30$ V gemessen, was durch die Pfeile angedeutet ist.

Der Bereich A (s. Abb. 9.2.a) lässt sich qualitativ mit den im Abschnitt 2.3.3 angegebenen OFET-Gleichungen für Löcherleitung beschreiben. Danach steigt der negative Drain-Strom bei konstanter Drain-Spannung im Linearbereich linear und im Sättigungsbereich quadratisch mit der negativen Gate-Spannung an. Die Kennliniencharakteristik im Bereich A lässt sich also qualitativ damit erklären, dass durch das angelegte elektrische Feld bewegliche Löcher in die Pentacen-Schicht influenziert wurden. Die Sättigung der Ausgangskennlinien lässt sich damit begründen, dass sich für $|U_D| > |U_G - U_0|$ neben der Löcher-Anreicherungsschicht zusätzlich eine Löcher-Verarmungszone an der Pentacen-Aluminiumoxid-Grenzfläche ausbildete (vgl. Kap. 2.3.3).

9.2.2 Bereich B mit $U_D < 0$ V und $U_G > 0$ V

Im Bereich B (s. Abb. 9.2.b) steigt der Drain-Strom annähernd linear mit zunehmender Drain-Spannung an. Die Steigung hängt dabei *nicht* von der Gate-Spannung ab und beträgt konstant $(7.4 \pm 0.2) \times 10^{-9}$ A/V. Damit wirkte sich im Bereich B das Anlegen positiver Gate-Spannungen *nicht* auf die Zahl der *beweglichen* Ladungsträger aus, womit *keine* beweglichen Elektronen in die Pentacen-Schicht influenziert werden konnten. Vielmehr besaß der Feldeffekttransistor eine *Grundleitfähigkeit* von $\sigma = 2 \times 10^{-5}$ S/cm, die darauf zurückgeführt wird, dass bereits vor dem Anlegen des elektrischen Feldes bewegliche Ladungsträger im Volumen der Pentacen-Schicht vorhanden waren. Aufgrund dieser Grundleitfähigkeit fließt bei allen Drain-Spannungen ein von der Gate-Spannung unabhängiger Strom, der linear mit U_D ansteigt und nachfolgend als *Grundstrom* bezeichnet wird. Der gemessene Drain-Strom setzt sich demnach effektiv aus dem Grundstrom durch das Volumen der Pentacen-Schicht und dem Strom durch die Löcher-Anreicherungsschicht an der Pentacen-Aluminiumoxid-Grenzfläche zusammen.

9.2.3 Bereich C und Bereich D mit $U_G > 0$ V

Auch der Verlauf der Kennlinien im Bereich C (s. Abb. 9.2.c) und Bereich D (s. Abb. 9.2.d) deutet darauf hin, dass man zwar bewegliche Löcher aber *keine* beweglichen Elektronen in die Pentacen-Schicht influenzieren konnte. Dieses *unipolare Verhalten* zeigten alle Feldeffekttransistoren, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellt wurden. Die Kennliniencharakteristik im Bereich C und Bereich D beschreibt qualitativ die folgende Gleichung [41]:

$$I_D = \begin{cases} 0 & \text{für } U_D \leq U_G \\ \frac{W}{2L} c_i \mu_+ [U_D - (U_G - U_0)]^2 & \text{für } U_D \geq U_G \end{cases} \quad (9.1)$$

Hierin ist c_i die Flächenkapazität des Gate-Isolators, U_0 die Schwellspannung, W die Kanalweite und L die Kanallänge. Im Bereich C (s. Abb. 9.2.c) ist das Potential der Gate-Elektrode gegenüber dem Potential der Drain-Elektrode stets negativ. Weil U_D und U_G hier gegensätzlich gepolt sind, steigt die Zahl der influenzierten Löcher mit zunehmender Drain-Spannung an, so dass der Drain-Strom im Bereich C selbst bei großen U_D *nicht* sättigt. Im Bereich D (s. Abb. 9.2.d) tragen U_D und U_G dasselbe Vorzeichen. Für $U_D < U_G$ ist das Potential der Gate-Elektrode positiv gegenüber demjenigen der Drain-Elektrode. Unter dieser Voraussetzung bildet sich *keine* Löcher-Anreicherungsschicht aus. Sofern *keine* beweglichen Elektronen influenziert werden, misst man also nur den Grundstrom, was den annähernd linearen Verlauf der Ausgangskennlinien im Bereich D für $U_D < U_G$ erklärt. Für $U_D > U_G$ ist dahingegen das Potential der Gate-Elektrode stets negativ gegenüber demjenigen der Drain-Elektrode, so dass der Drain-Strom auch im Bereich D *nicht* sättigt.

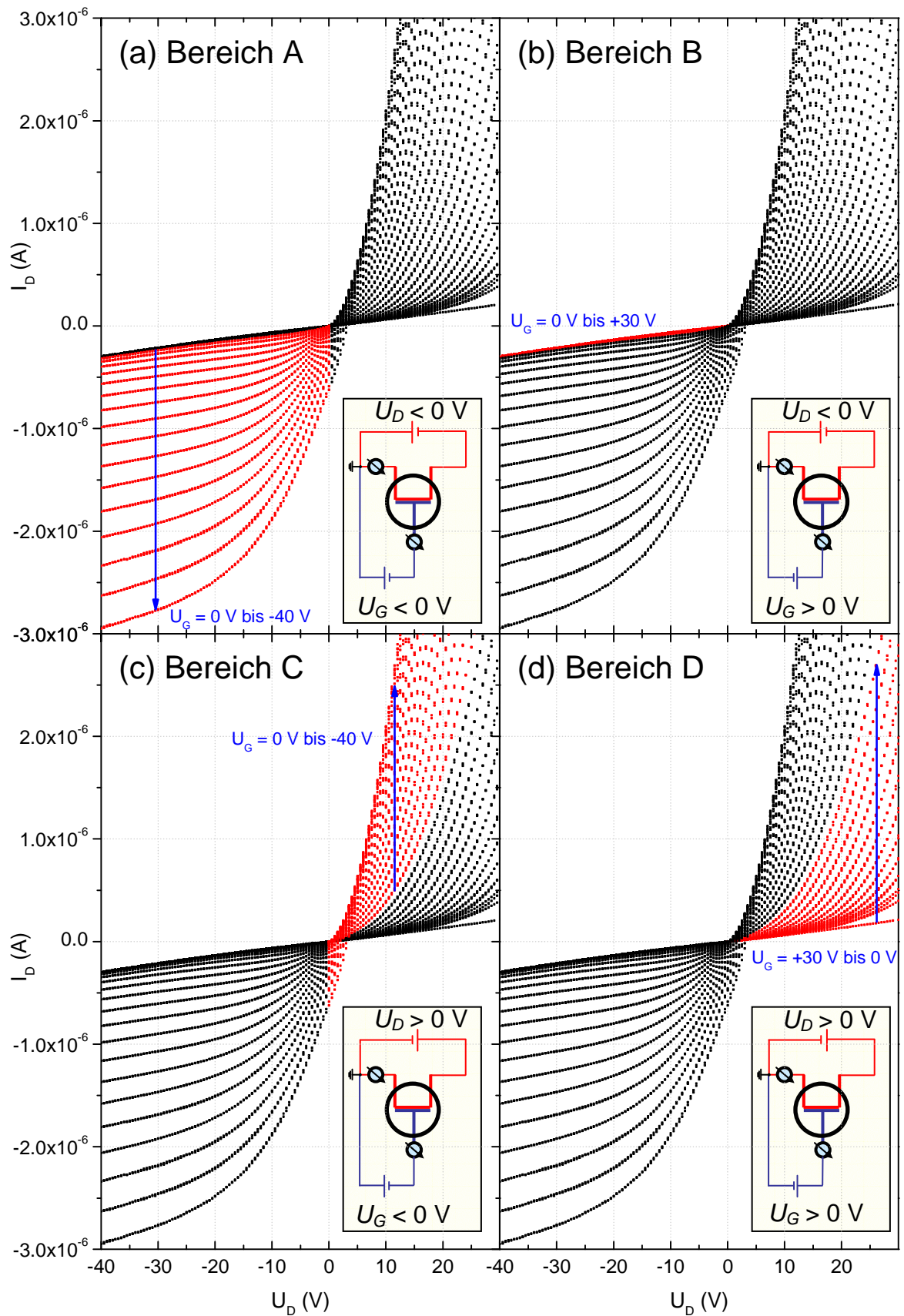


Abb. 9.2: Einteilung des Ausgangskennlinienfeldes aus Abbildung 9.1 in die Bereiche A bis D (jeweils rot markiert): (a) $U_D < 0 \text{ V}$ und $U_G < 0 \text{ V}$ [Bereich A], (b) $U_D < 0 \text{ V}$ und $U_G > 0 \text{ V}$ [Bereich B], (c) $U_D > 0 \text{ V}$ und $U_G < 0 \text{ V}$ [Bereich C], (d) $U_D > 0 \text{ V}$ und $U_G > 0 \text{ V}$ [Bereich D]. Zu jedem Bereich ist der elektrische Schaltplan gezeigt. Die Richtung, in der die Gate-Spannung verändert wurde, kennzeichnet jeweils ein Pfeil.

9.3 Feldeffekttransistor-Kennlinien

9.3.1 Vergleich der Ausgangskennlinienfelder der verschiedenen Pentacen-Feldeffekttransistoren

Dem unipolaren Verhalten der Feldeffekttransistoren entsprechend (s. Kap. 9.2.3) trat bei den Proben A bis E ein Feldeffekt auf den Drain-Strom nur auf, sofern das Potential der Gate-Elektrode gegenüber dem Potential der Drain-Elektrode negativ war. Für Probe F wurde hingegen überhaupt *kein* Feldeffekt registriert. In Abbildung 9.3.a-e sieht man je ein für die jeweilige Probe charakteristisches Ausgangskennlinienfeld. Die Drain-Ströme der verschiedenen Feldeffekttransistoren differieren hier bei identischen Drain- und Gate-Spannungen um mindestens eine Größenordnung. Beispielsweise differieren die Drain-Ströme bei $U_D = -40$ V und $U_G = -40$ V um den Faktor 40, d.h. der Drain-Strom variiert hier zwischen 3.5×10^{-6} A für PcFETC1 aus Probe C (s. Abb. 9.3.c) und 0.14 mA für PcFETB1 aus Probe B (s. Abb. 9.3.b).

Ferner sättigen die Drain-Ströme in *keinem* der Ausgangskennlinienfelder vollständig (s. Abb. 9.3.a-e), sondern steigen auch bei großen negativen Drain-Spannungen weiter an. Dieses Verhalten erkennt man besonders deutlich an den Ausgangskennlinienfeldern von PcFETB1 und PcFETD1, d.h. die Ausgangskennlinien der Feldeffekttransistoren aus Probe B und Probe D gehen im Vergleich zu denen der Proben A, C, E erst später in die Sättigung über. Die Ausgangskennlinienfelder der verschiedenen Feldeffekttransistoren unterscheiden sich demnach *nicht* nur absolut in den Drain-Strömen, sondern zusätzlich in ihrer „Form“. Auf diesen Sachverhalt wird im Abschnitt 9.3.3 näher eingegangen.

9.3.2 Bestimmung der Löcherbeweglichkeiten aus dem Sättigungsbereich

Die Löcherbeweglichkeiten der verschiedenen Feldeffekttransistoren in den Proben A bis E wurden nach der im Abschnitt 2.3.4 beschriebenen Methode A aus dem Sättigungsbereich der Ausgangskennlinienfelder bestimmt. Dabei wurde Methode A ausgewählt, weil die Löcherbeweglichkeiten im Sättigungsbereich letztlich die Schalteigenschaften des Feldeffekttransistors bestimmen und daher technisch relevant sind. Alternativ dazu wurden nach Methode B die technisch weniger relevanten Löcherbeweglichkeiten aus dem Linearbereich exemplarisch ausgewertet, worauf im Abschnitt 9.3.4 eingegangen wird.

Für die Flächenkapazität des Gate-Isolators wurde zur Bestimmung der Löcherbeweglichkeiten ein konstanter Wert von $c_i = 18.5$ nF/cm² verwendet, der aus der mittleren Flächenkapazität c_{ao} der Aluminiumoxid-Kondensatoren (s. Kap. 7.5.2) mit dem folgenden Ausdruck berechnet wurde:

$$\frac{d_{ao}}{d_G} = \frac{c_i}{c_{ao}} \quad (9.2).$$

Hierin ist d_G die Dicke des Gate-Isolators in den PcFETs (vgl. Tabelle 8.1) und d_{ao} die Dicke des Dielektrikums in den Aluminiumoxid-Kondensatoren ($d_{ao} = 160$ nm). Die relativ geringe Temperaturabhängigkeit der Flächenkapazität des Dielektrikums (vgl. Kap. 7.5.2) wurde demnach bei der Auswertung der Löcherbeweglichkeiten vernachlässigt.

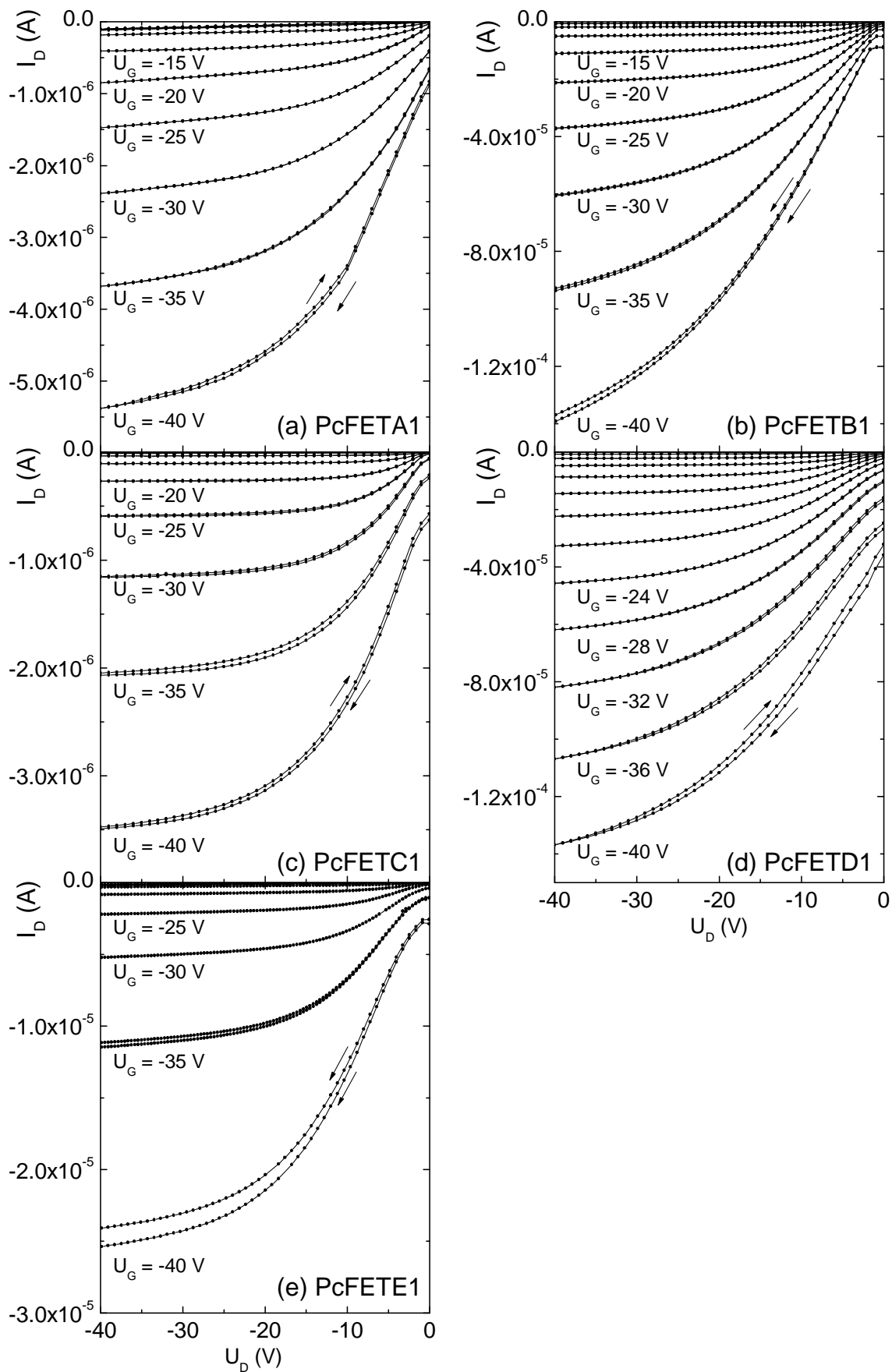


Abb. 9.3: Ausgangskennlinienfelder von Feldeffekttransistoren aus den Proben A bis E (vgl. Tabelle 9.1), die bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Bei Probe F wurde *kein* Feldeffekt auf den Drain-Strom detektiert. Die Richtung, in der die Drain-Spannung verändert wurde, kennzeichnet jeweils ein Pfeil.

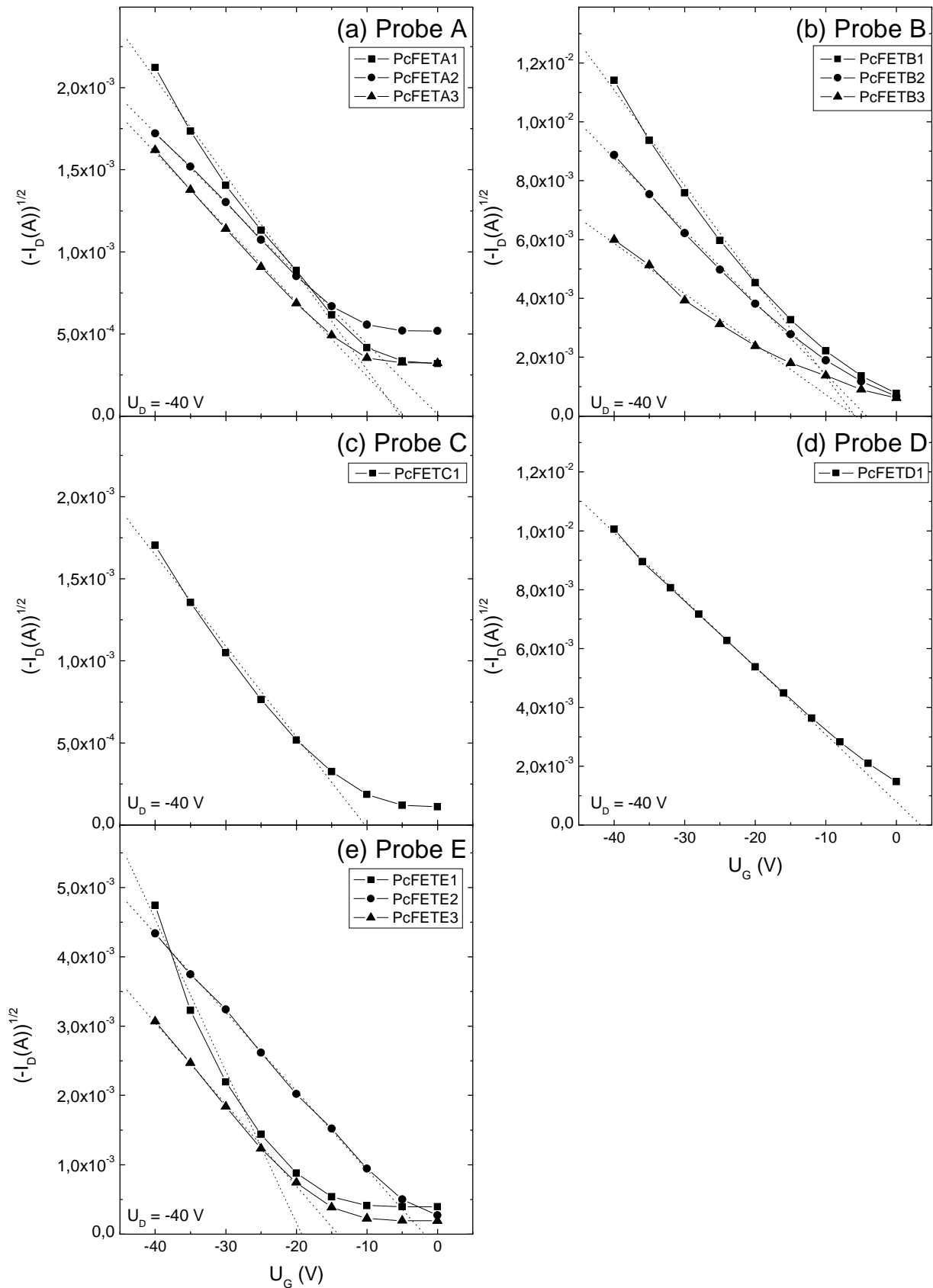


Abb. 9.4: Auftragungen der Wurzel aus dem Betrag des Drain-Stroms gegen die Gate-Spannung. Die Drain-Ströme wurden bei $U_D = -40$ V aus dem Sättigungsbereich der Ausgangskennlinienfelder extrahiert und gemäß der im Anhang B beschriebenen Prozedur um den Leckstrom korrigiert. Aus den Steigungen der hier eingezeichneten Ausgleichgeraden (gepunktet) wurden mit Gl. 2.26 die Löcherbeweglichkeiten und durch Extrapolation der Ausgleichgeraden auf die Abszisse die Schwellenspannungen der verschiedenen Pentacen-Feldeffekttransistoren aus den Proben A bis E bestimmt.

Um die Löcherbeweglichkeiten nach Methode A auszuwerten, wurden zunächst die Drain-Ströme bei $U_D = -40$ V aus den Ausgangskennlinienfeldern extrahiert und anschließend nach der im Anhang B beschriebenen Prozedur um den Leckstrom korrigiert. In Abbildung 9.4.a-e ist jeweils die Wurzel aus den korrigierten negativen Drain-Strömen gegen die Gate-Spannung aufgetragen. Von der Darstellung entspricht Abbildung 9.4.a-e damit einem Transferkennlinienfeld wie beispielsweise in Abbildung 9.23.b. Durch die im Vergleich zu den Ausgangskennlinienfeldern kürzere Messzeit wurden jedoch die Transferkennlinien effektiv stärker durch dynamische Effekte (vgl. Kap. 9.6) bestimmt. Deshalb wurden zur Auswertung der Löcherbeweglichkeiten *nicht* die Transferkennlinien, sondern die Ausgangskennlinienfelder herangezogen.

In Abbildung 9.4.a-e verlaufen die Kennlinien für größere negative Gate-Spannungen annähernd linear und lassen sich daher näherungsweise durch Gleichung 2.25 beschreiben, die einen idealen Feldeffekttransistor mit einer konstanten Ladungsträgerbeweglichkeit voraussetzt (vgl. Kap. 2.3.3). Aus den Steigungen der hier eingezeichneten Ausgleichgeraden wurden mit Gleichung 2.26 die Löcherbeweglichkeiten und durch Extrapolation der Ausgleichgeraden auf die Abzissen die Schwellspannungen der Feldeffekttransistoren ermittelt, die in Tabelle 9.1 zusammengefasst sind. Die Löcherbeweglichkeiten der verschiedenen Feldeffekttransistoren variieren hier zwischen $\mu_+ = 5.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für PcFETA2 in Probe A und $\mu_+ = 0.20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für PcFETB1 in Probe B. Dabei differieren die Löcherbeweglichkeiten verschiedener Feldeffekttransistoren in derselben Probe maximal um den Faktor 3, wohingegen sich die Löcherbeweglichkeiten abhängig von der Probe um circa eine Größenordnung voneinander unterscheiden. Die Schwellspannung der Feldeffekttransistoren variiert zwischen $U_0 = -19$ V und $U_0 = 4$ V. Mit Ausnahme von PcFETD1 weisen dabei alle PcFETs eine negative Schwellspannung auf.

Probe / Transistor		L (μm)	m_{sat} ($\text{A}^{1/2}/\text{V}$)	U_0 (V)	μ_+ (cm^2/Vs)	m_{arr}	E_a (meV)
A	PcFETA1	68 ± 5	$-(5.91 \pm 0.11) \times 10^{-5}$	-5	1.3×10^{-2}	$-(0.54 \pm 0.07) \times 10^3$	107 ± 14
	PcFETA2	57 ± 5	$-(4.28 \pm 0.07) \times 10^{-5}$	0	5.6×10^{-3}	$-(0.65 \pm 0.13) \times 10^3$	129 ± 29
	PcFETA3	57 ± 5	$-(4.53 \pm 0.07) \times 10^{-5}$	-5	6.3×10^{-3}	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>
	PcFETA4	60 ± 5	$-(5.88 \pm 0.09) \times 10^{-5}$	-7	1.1×10^{-2}	$-(0.52 \pm 0.05) \times 10^3$	103 ± 10
B	PcFETB1	35 ± 5	$-(3.25 \pm 0.14) \times 10^{-4}$	-6	0.20	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>
	PcFETB2	43 ± 5	$-(2.44 \pm 0.06) \times 10^{-4}$	-5	0.14	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>
	PcFETB3	55 ± 5	$-(1.71 \pm 0.10) \times 10^{-4}$	-6	8.7×10^{-2}	-0.65×10^3	129
C	PcFETC1	35 ± 5	$-(5.54 \pm 0.23) \times 10^{-5}$	-10	5.8×10^{-3}	$-(0.34 \pm 0.04) \times 10^3$	67 ± 8
D	PcFETD1	10 bis 70	$-(2.29 \pm 0.03) \times 10^{-4}$	4	2.8×10^{-2} bis 0.20	$-(0.22 \pm 0.04) \times 10^3$	44 ± 7
E	PcFETE1	39 ± 5	$-(2.19 \pm 0.24) \times 10^{-4}$	-19	0.10	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>
	PcFETE2	43 ± 5	$-(1.14 \pm 0.02) \times 10^{-4}$	-2	3.0×10^{-2}	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>
	PcFETE3	47 ± 5	$-(1.18 \pm 0.03) \times 10^{-4}$	-14	3.5×10^{-2}	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>
F	PcFETF1	60 ± 5	<i>kein Feldeffekt</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>kein Feldeffekt</i>	<i>n.b.</i>

Tabelle 9.1: Löcherbeweglichkeiten μ_+ und Schwellspannungen U_0 der Pentacen-Feldeffekttransistoren (kurz: PcFETs) bei Raumtemperatur, die nach Methode A aus dem Sättigungsbereich der Ausgangskennlinienfelder bei $U_D = -40$ V bestimmt wurden. Mit m_{sat} sind Steigungen der Ausgleichgeraden in Abbildung 9.4.a-e bezeichnet, wozu als Fehler die Standardabweichungen aus der linearen Regression angegeben sind. Die angegebenen Kanallängen L und die Kanalweite $W = (2000 \pm 5) \mu\text{m}$ wurden mit Lichtmikroskopie bestimmt. Weil die Goldelektroden bei Probe D relativ unscharf abgebildet wurden, ist für PcFETD1 lediglich ein Bereich für die L und μ_+ angegeben. Im Fall der Feldeffekttransistoren in Probe F wurde *kein* Feldeffekt auf den Drain-Strom registriert. Weiterhin sind die Steigungen m_{arr} der Ausgleichgeraden in Abbildung 9.18 zu den temperaturabhängigen Messungen und die daraus mit Gleichung 9.4 bestimmten thermischen Aktivierungsenergien E_a für die Löcherbeweglichkeit angegeben. Als Fehler sind auch hier die Standardabweichungen aus der linearen Regression angegeben.

Zur vorhergehenden Auswertung der Löcherbeweglichkeiten ist kritisch anzumerken, dass es natürlich der subjektiven Einschätzung des Betrachters unterliegt, welche Datenpunkte jeweils in die lineare Regression mit einbezogen werden. Dabei beziehen sich die Löcherbeweglichkeit und Schwellspannung grundsätzlich auf den ausgewählten Bereich für die Gate-Spannung. Es sei nochmals betont, dass die Auswertung nach Methode A für $|U_G| > |U_0|$ eine konstante Ladungsträgerbeweglichkeit bzw. eine konstante Steigung der Kennlinien in Abbildung 9.4.a-e voraussetzt, was jedoch nur näherungsweise erfüllt ist.

9.3.3 Analyse einzelner exemplarischer Ausgangskennlinienfelder im Linearbereich

Wie bereits im Abschnitt 9.3.1 angedeutet wurde, unterscheiden sich die Ausgangskennlinienfelder der verschiedenen Feldeffekttransistoren in ihrer Form. Dies bedeutet, dass die Ausgangskennlinienfelder mehr oder weniger von der Kennliniencharakteristik eines idealen Feldeffekttransistors abweichen, die durch die OFET-Gleichungen in Kapitel 2.3.3 gegeben ist. Um herauszufinden, inwieweit die Ausgangskennlinienfelder der PcFETs von der idealen Kennliniencharakteristik abweichen und inwieweit dafür die strukturelle Ordnung der Pentacen-Schichten verantwortlich ist, werden nachfolgend beispielhaft die Ausgangskennlinienfelder von PcFETA2 und PcFETB1 analysiert. Diese Feldeffekttransistoren wurden gesucht, weil die Ergebnisse zur Struktur und Morphologie in Kapitel 8 auf eine gegenüber Probe A wesentlich größere strukturelle Ordnung der Pentacen-Schicht in Probe B hindeuten und hier somit Unterschiede möglichst deutlich erkennbar sein sollten.

Analyse des Ausgangskennlinienfeldes von PcFETA2 in Probe A

Um zu testen, inwieweit das Ausgangskennlinienfeld von PcFETA2 von der idealen Kennliniencharakteristik abweicht, wurde es zuerst nach der im Anhang B beschriebenen Prozedur um den Leckstrom korrigiert und im Anschluss daran zusätzlich der Grundstrom (vgl. Kap. 9.2.2) abgezogen. Das Ergebnis der Leckstromkorrektur sieht man in Abbildung 9.5.a und das Resultat aus der Grundstromkorrektur in Abbildung 9.5.b.

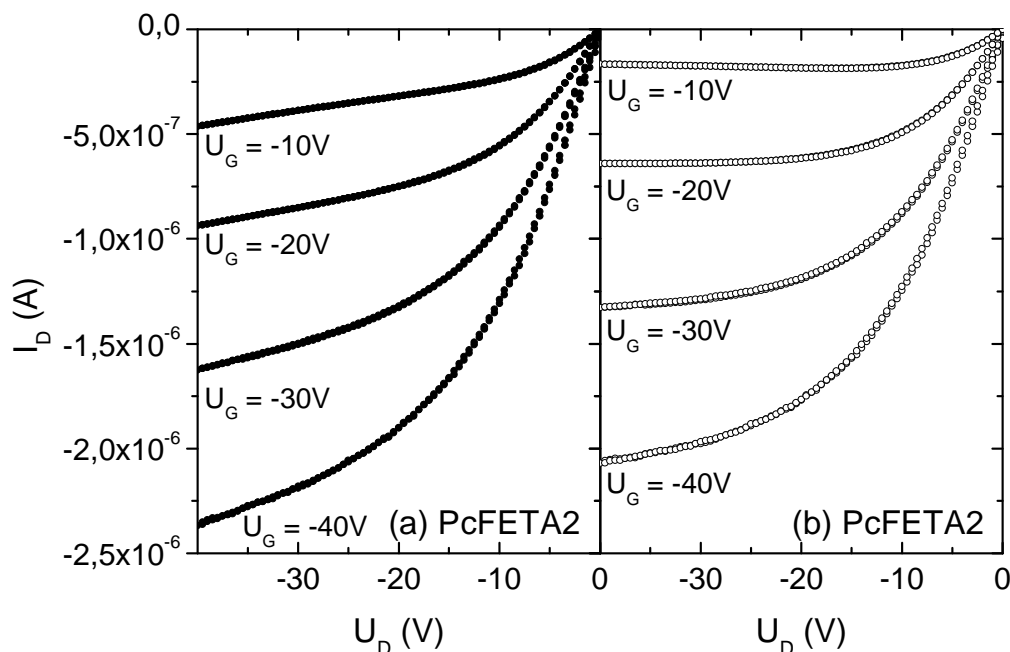


Abb. 9.5: Der Bereich A des Ausgangskennlinienfeldes von PcFETA2 (vgl. Abb. 9.1) (a) nach Leckstromkorrektur und (b) nachdem zusätzlich der Grundstrom abgezogen wurde. Übersichtshalber sind nur vier Ausgangskennlinien dargestellt.

Anschließend wurden nach Methode A die Löcherbeweglichkeit und Schwellspannung des Feldeffekttransistors im Sättigungsbereich des Ausgangskennlinienfeldes in Abbildung 9.5.b bei $U_D = -40\text{ V}$ bestimmt. Die dazu notwendige Auftragung der Wurzel aus dem Betrag des korrigierten Drain-Stroms über die Gate-Spannung ist in Abbildung 9.6 dargestellt. Daraus ergibt sich eine Löcherbeweglichkeit von $\mu_+ = 3.9 \times 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ und Schwellspannung von $U_0 = 2.1\text{ V}$ bei $U_D = -40\text{ V}$ im Sättigungsbereich des Ausgangskennlinienfeldes. Durch Einsetzen dieser Werte in die OFET-Gleichungen (vgl. Kap. 2.3.3) wurden diejenigen Ausgangskennlinien berechnet, welche in Abbildung 9.7 in Form durchgezogener Linien aufgetragen sind.

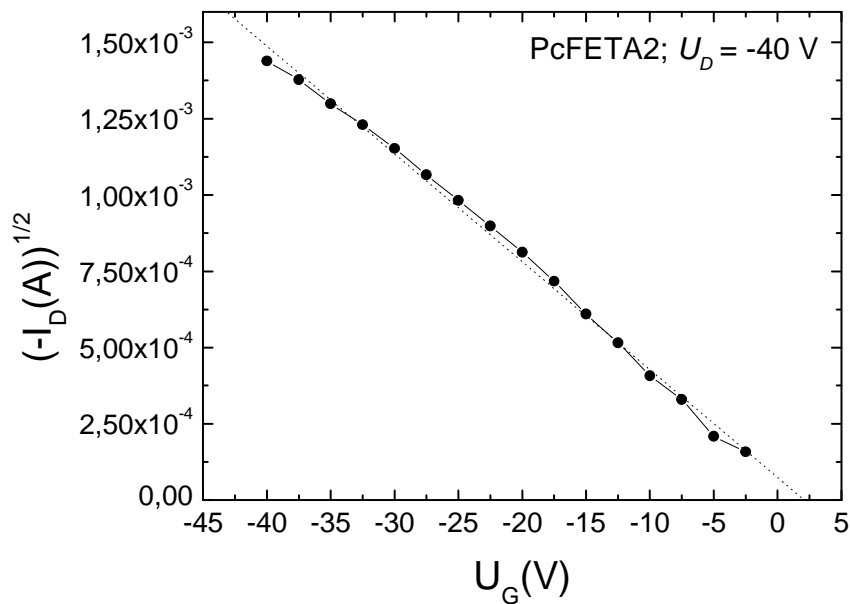


Abb. 9.6: Auftragung der Wurzel aus dem Betrag des Drain-Stroms im Sättigungsbereich des Ausgangskennlinienfeldes von PcFETA2 bei $U_D = -40\text{V}$ (vgl. Abb. 9.1) gegen die Gate-Spannung. Der Drain-Strom wurde zuvor um den Leck- und Grundstrom korrigiert. Aus der Steigung der eingezeichneten Ausgleichsgeraden (gepunktet) von $m_{sat} = -(3.54 \pm 0.06) \times 10^{-5}\text{ A}^{1/2}/\text{V}$ wurde nach Methode A (vgl. Kap. 2.3.4) eine Löcherbeweglichkeit von $\mu_+ = 3.9 \times 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ und Schwellspannung von $U_0 = 2.1\text{ V}$ bestimmt.

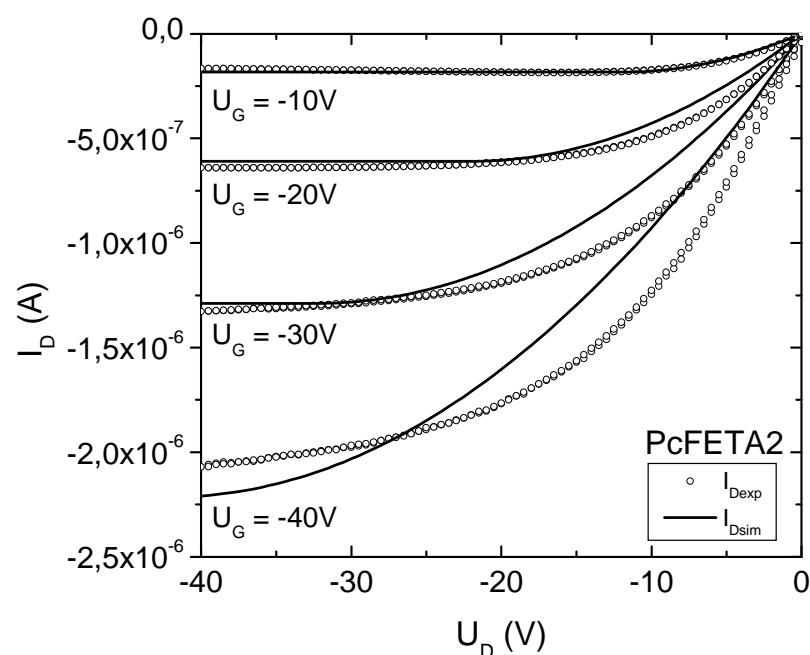


Abb. 9.7: Vergleich der experimentellen Ausgangskennlinien (gepunktet) aus Abbildung 9.5.b mit den für eine konstante Löcherbeweglichkeit von $\mu_+ = 3.9 \times 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ simulierten Ausgangskennlinien (durchgezogen).

Um die relative Abweichung der experimentellen von den simulierten Drain-Strömen in Abbildung 9.7 zu analysieren, wurde das Verhältnis I_{Dexp}/I_{Dsim} aus den experimentellen und simulierten Drain-Strömen für den Linearbereich der Ausgangskennlinienfelder gebildet und in Abbildung 9.8 gegen die Drain-Spannung aufgetragen. Weil die Drain-Ströme hier für eine konstante Löcherbeweglichkeit μ_{+sim} berechnet wurden, spiegeln die Kennlinien in Abbildung 9.8 im Prinzip den relativen Verlauf der Löcherbeweglichkeit bei jeweils konstanter Gate-Spannung wider. Formelmäßig lässt sich dieser Sachverhalt wie folgt ausdrücken:

$$\frac{I_{Dexp}}{I_{Dsim}} = \frac{\frac{W}{L} \cdot c_i \cdot \mu_{+eff}(U_D, U_G) \cdot \left[(U_0 - U_G)U_D + \frac{U_D^2}{2} \right]}{\frac{W}{L} \cdot c_i \cdot \mu_{+sim} \cdot \left[(U_0 - U_G)U_D + \frac{U_D^2}{2} \right]} = \frac{\mu_{+eff}(U_D, U_G)}{\mu_{+sim}} \quad (9.3).$$

Hierin ist μ_{+eff} die effektive Löcherbeweglichkeit, die eine Funktion von U_D und U_G ist. Absolut gesehen hängt das Stromverhältnis I_{Dexp}/I_{Dsim} natürlich vom Wert für μ_{+sim} ab, den man bei der Berechnung der Ausgangskennlinien zugrunde legt. Der relative Verlauf des Stromverhältnisses I_{Dexp}/I_{Dsim} bleibt dabei jedoch unabhängig vom Wert für μ_{+sim} erhalten, weshalb nachfolgend nur der relative Verlauf der Kennlinien in Abbildung 9.8 betrachtet wird.

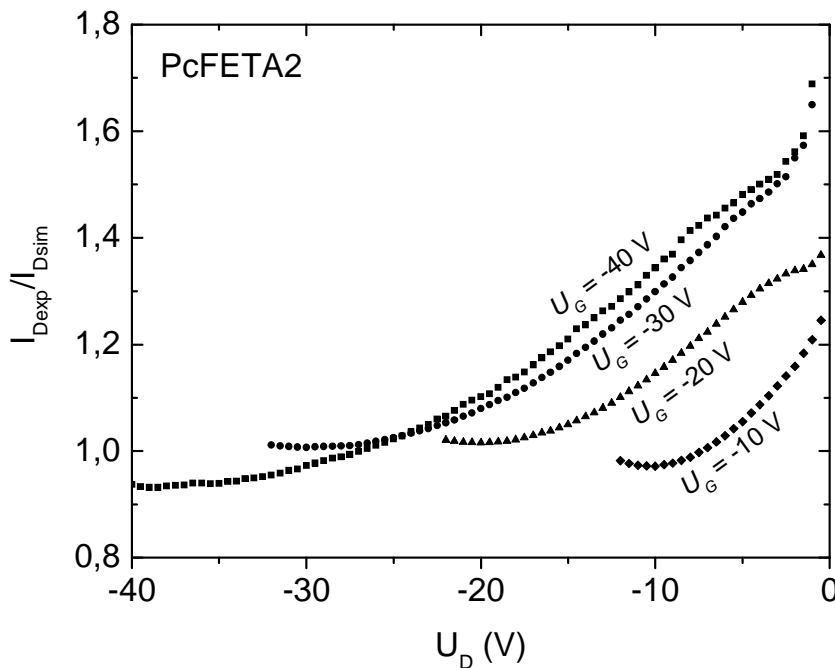


Abb. 9.8: Verhältnis I_{Dexp}/I_{Dsim} zwischen dem experimentellen Drain-Strom und dem für eine konstante Löcherbeweglichkeit simulierten Drain-Strom (vgl. Abb. 9.7) als Funktion der Drain-Spannung von PcFETA2 in Probe A. Berücksichtigt ist nur der Linearbereich mit $|U_D| < |U_G - U_0|$ und $U_0 = 2.1$ V.

Gleichung 9.3 ist streng genommen nur für eine konstante Löcherbeweglichkeit erfüllt, weil hier sowohl im Nenner als auch im Zähler OFET-Gleichung 2.22 vorkommt, deren Herleitung eine von U_G und U_D unabhängige Ladungsträgerbeweglichkeit voraussetzt [42]. Der Quotient μ_{+eff}/μ_{+sim} ist also nur für relativ kleine Änderungen der Löcherbeweglichkeit mit U_G und U_D nahezu gleich dem Stromverhältnis I_{Dexp}/I_{Dsim} . Anstatt der Löcherbeweglichkeit diskutiert man hier daher besser direkt das Stromverhältnis I_{Dexp}/I_{Dsim} . Der Änderung des Stromverhältnisses I_{Dexp}/I_{Dsim} in Abbildung 9.8 lässt sich dabei entnehmen, inwieweit sich die elektrische Leitfähigkeit von PcFETA2 gegenüber derjenigen eines idealen Feldeffekttransistors

(vgl. Kap. 2.3.3) mit U_D bzw. U_G verändert. Demgemäß werden in Abbildung 9.8 zusätzliche Effekte der Drain- und Gate-Spannung auf die elektrische Leitfähigkeit von PcFETA2 deutlich, die bei der Herleitung der OFET-Gleichungen [42] *nicht* berücksichtigt werden, wie z.B. die Abhängigkeit der Löcherbeweglichkeit von U_D bzw. U_G .

In Abbildung 9.8 sieht man, dass das Stromverhältnis $I_{\text{Dexp}}/I_{\text{Dsim}}$ bei jeweils konstanter Gate-Spannung nahezu linear mit steigender negativer Drain-Spannung abfällt, sofern man kleine negative Drain-Spannungen $|U_D| \ll |U_G - U_0|$ betrachtet. Demgegenüber sättigen hier die Kennlinien kurz vor den Abschnürpunkten bei $|U_D| = |U_G - U_0|$. Ferner steigt bei jeweils konstanter Drain-Spannung das Stromverhältnis $I_{\text{Dexp}}/I_{\text{Dsim}}$ mit zunehmender negativer Gate-Spannung an. Der zuvor beschriebene Kennlinienverlauf zeigt, dass die relative Leitfähigkeit von PcFETA2 bei kleinen $|U_D|$ annähernd linear mit der negativen Drain-Spannung abfällt und sich kurz vor den Abschnürpunkten praktisch *nicht* mehr verändert. Zudem schließt man aus dem gezeigten Kennlinienverlauf, dass die relative Leitfähigkeit von PcFETA2 mit zunehmender negativer Gate-Spannung effektiv ansteigt. Unter *relativer Leitfähigkeit* versteht man dabei die elektrische Leitfähigkeit des realen Feldeffekttransistors in Relation zu derjenigen eines idealen Feldeffekttransistors mit konstanter Löcherbeweglichkeit.

Die gesamte in den OFET-Kanal influenzierte Flächenladung Q_{ges} wurde durch numerische Integration von Gleichung 2.21 berechnet und in Abbildung 9.9 für verschiedene Gate-Spannungen gegen die Drain-Spannung aufgetragen. Interessanterweise stellt man hier fest, dass der Verlauf der Kennlinien in Abbildung 9.8 demjenigen der Flächenladung Q_{ges} zumindest qualitativ folgt. Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, wurde in Abbildung 9.10 das Stromverhältnis $I_{\text{Dexp}}/I_{\text{Dsim}}$ für verschiedene Gate-Spannungen gegen Q_{ges} aufgetragen. Die durchgezogenen Linien verbinden hier die Datenpunkte, die für $U_D = 0 \text{ V}$ bzw. $U_D = U_G$ bestimmt wurden, und begrenzen damit praktisch den Linearbereich des Ausgangskennlinienfeldes. Das Stromverhältnis $I_{\text{Dexp}}/I_{\text{Dsim}}$ steigt hier bei jeweils konstanter Gate-Spannung annähernd linear mit Q_{ges} an, wobei man Q_{ges} über die Drain-Spannung verändert. Zudem nimmt hier die Steigung der eingezeichneten Ausgleichgeraden mit steigender negativer Gate-Spannung ab, womit sich die Änderung von Q_{ges} über die Drain-Spannung bei kleinen negativen Gate-Spannungen stärker auf das Stromverhältnis $I_{\text{Dexp}}/I_{\text{Dsim}}$ und die relative Leitfähigkeit von PcFETA2 auswirkt als bei großen $|U_G|$. Weiterhin zeigt der gegenüber den Steigungen der Ausgleichgeraden kleinere Anstieg der durchgezogenen Linie für $U_D = 0 \text{ V}$ in Abbildung 9.10, dass sich die Änderung von Q_{ges} über die Drain-Spannung deutlich stärker auf das Stromverhältnis $I_{\text{Dexp}}/I_{\text{Dsim}}$ und die relative Leitfähigkeit von PcFETA2 auswirkt als die Änderung von Q_{ges} über die Gate-Spannung. Diese Aussage ist naturgemäß an das bei der Berechnung der Flächenladung zugrunde gelegte Modell gebunden, das in [41] dokumentiert ist. Eine Diskussion der zuvor dargelegten Ergebnisse folgt in Kapitel 9.5.2.

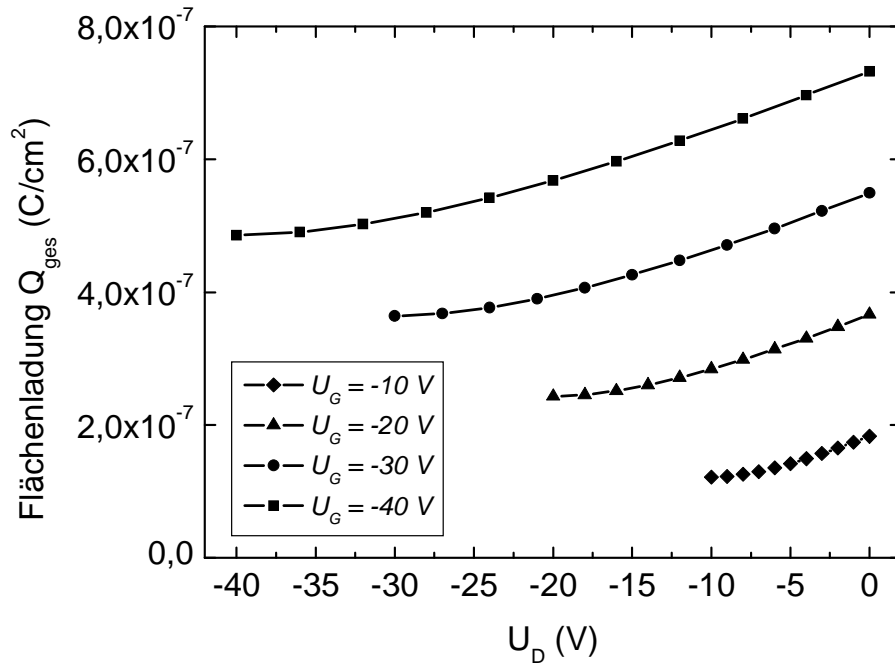


Abb. 9.9: In den OFET-Kanal influenzierte Flächenladung Q_{ges} als Funktion von U_D und U_G . Die Flächenladung Q_{ges} wurde durch numerische Integration von Gleichung 2.21 zwischen den Grenzen $x/L = 0$ und $x/L = 1$ mit $c_i = 18,5 \text{ nF}/\text{cm}^2$ berechnet. Der maximalen Flächenladung von $Q_{ges} = 7,4 \times 10^{-7} \text{ C}/\text{cm}^2$ entspricht dabei eine maximale Löcherflächendichte von $Z_{ges} = 4,6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

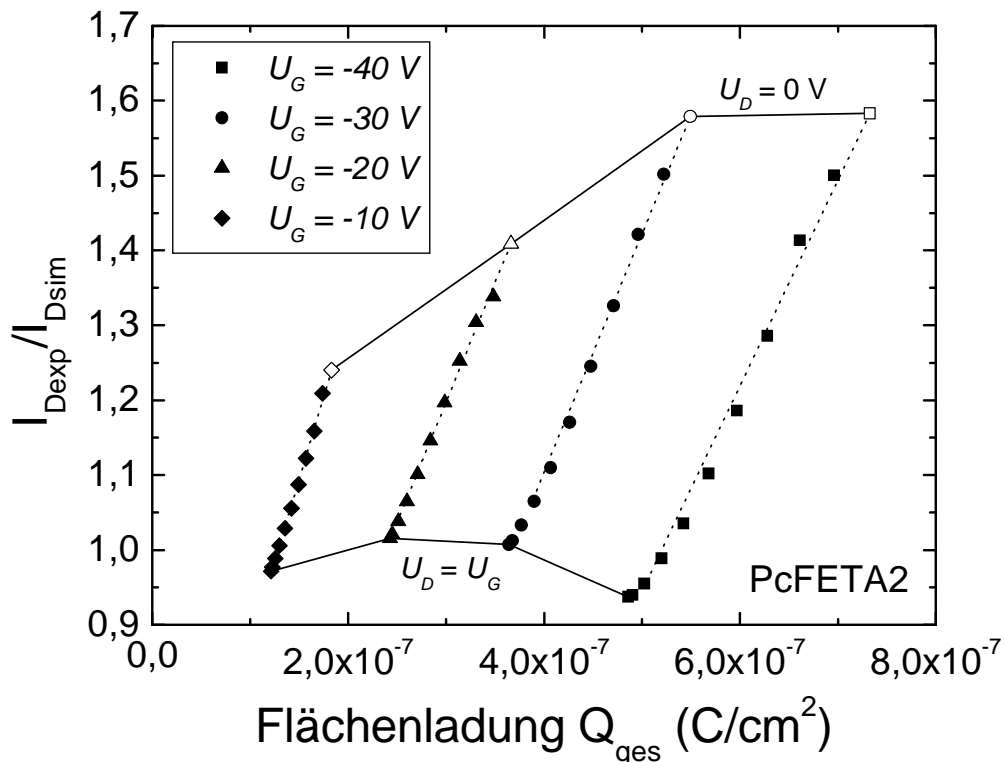


Abb. 9.10: Auftragung des Stromverhältnisses I_{Dexp}/I_{Dsim} gegen die gesamte in den OFET-Kanal influenzierte Flächenladung Q_{ges} bei unterschiedlichen Gate-Spannungen für PcFETA2. Die durchgezogenen Linien verbinden die Datenpunkte, die für $U_D = 0 \text{ V}$ bzw. $U_D = U_G$ bestimmt wurden, und begrenzen somit praktisch den Linearbereich des Ausgangskennlinienfeldes. Weil das Stromverhältnis I_{Dexp}/I_{Dsim} bei $U_D = 0 \text{ V}$ nicht genau bestimmt war, wurden die Datenpunkte für $U_D = 0 \text{ V}$ durch lineare Extrapolation der eingezeichneten Ausgleichgeraden (gepunktet) gewonnen. Das Stromverhältnis I_{Dexp}/I_{Dsim} steigt bei jeweils konstanter Gate-Spannung annähernd linear mit Q_{ges} an, wobei Q_{ges} über die Drain-Spannung verändert wird. Eine Veränderung von Q_{ges} über die Gate-Spannung bei konstanter Drain-Spannung wirkt sich demgegenüber vergleichsweise schwach auf das Stromverhältnis I_{Dexp}/I_{Dsim} aus.

Analyse des Ausgangskennlinienfeldes von PcFETB1 in Probe B

Analog zu PcFETA2 wurde das Stromverhältnis I_{Dexp}/I_{Dsim} für PcFETB1 gebildet. Dieses ist in Abbildung 9.11 für verschiedene U_G über die Drain-Spannung aufgetragen. Man erkennt hier deutliche Unterschiede zum Kennlinienverlauf von PcFETA2 in Abbildung 9.8. Dabei besteht der wesentliche Unterschied darin, dass das Stromverhältnis I_{Dexp}/I_{Dsim} für PcFETB1 (s. Abb. 9.11) *nicht* wie für PcFETA2 mit zunehmender negativer Drain-Spannung abfällt, sondern im Gegenteil ansteigt und vor den Abschnürpunkten auch *nicht* sättigt. Dabei steigt das Stromverhältnis I_{Dexp}/I_{Dsim} für PcFETB1 im Intervall von $U_D = 0$ V bis circa $U_D = -5$ V viel stärker an als für größere $|U_D|$. Allerdings nimmt das Stromverhältnis I_{Dexp}/I_{Dsim} im Prinzip auch für PcFETB1 (wie bei PcFETA2) mit steigender negativer Gate-Spannung zu. Die Kennlinie für $U_G = -10$ V in Abbildung 9.11 folgt jedoch als einzige *nicht* diesem Trend, wofür vermutlich ein besonders starker Anstieg der Kontaktwiderstände zwischen den Gold-elektroden und der Pentacen-Schicht im Bereich zwischen $U_G = -10$ V und $U_G = -20$ V verantwortlich ist.

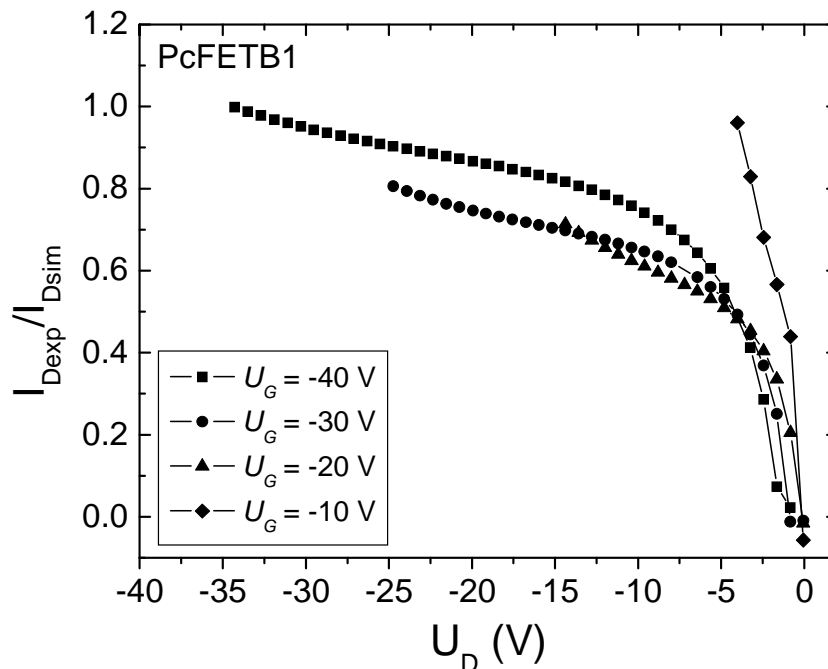


Abb. 9.11: Verhältnis I_{Dexp}/I_{Dsim} zwischen dem experimentellen und dem für eine konstante Löcherbeweglichkeit simulierten Drain-Strom von PcFETB1 in Probe B. Der experimentelle Drain-Strom wurde zuerst dem Ausgangskennlinienfeld in Abbildung 9.3.b entnommen und danach um den Leck- und Grundstrom korrigiert. Der Drain-Strom wurde durch Einsetzen der Löcherbeweglichkeit $\mu_+ = 0.20$ cm²/Vs und Schwellspannung $U_0 = -6$ V im Sättigungsbereich (vgl. Tabelle 9.1) in die OFET-Gleichung 2.22 berechnet.

Fazit der Auswertung des Stromverhältnisses I_{Dexp}/I_{Dsim}

Die Drain- und Gate-Spannung wirken sich abhängig von der strukturellen Ordnung der Pentacen-Schichten ganz unterschiedlich auf das Stromverhältnis I_{Dexp}/I_{Dsim} und die relative elektrische Leitfähigkeit der Feldeffekttransistoren aus. Im Verhältnis zur influenzierten Gesamtladung Q_{ges} ist dabei der Einfluss der Drain-Spannung stärker. Eine Diskussion hierzu folgt in Kapitel 9.5.2.

9.3.4 Bestimmung der Löcherbeweglichkeiten aus dem Linearbereich - Abhängigkeit der Löcherbeweglichkeit von U_D und U_G

Die Löcherbeweglichkeit im Linearbereich des Ausgangskennlinienfeldes wurde exemplarisch am Beispiel der Feldeffekttransistoren PcFETA2 und PcFETB1 ausgewertet, wozu nach der im Abschnitt 2.3.4 beschriebenen Methode B vorgegangen wurde. Es sei daran erinnert, dass diese Feldeffekttransistoren ausgewählt wurden, weil hier Unterschiede in der Löcherbeweglichkeit aufgrund des unterschiedlichen strukturellen Ordnungsgrads der Pentacenschichten besonders deutlich erkennbar sein sollten (vgl. Kap. 9.3.3). Dabei zeigt sich, dass die Auswertung der Löcherbeweglichkeit nach Methode B und die Auswertung des Stromverhältnisses I_{Dexp}/I_{Dsim} in Kapitel 9.3.3 sich gegenseitig zu einem Gesamtbild ergänzen (siehe Fazit, Seite 147).

Auswertung zu PcFETA2 in Probe A nach Methode B

Nachfolgend wird zuerst der Linearbereich des Ausgangskennlinienfeldes von PcFETA2 in Abbildung 9.1 nach Methode B ausgewertet. Die dazu erforderlichen Auftragungen des Drain-Stroms über die Gate-Spannung bei verschiedenen konstanten U_D sind in Abbildung 9.12.a-d dargestellt. Die Kennlinien sind hier mit Ausnahme für $U_D = -20$ V leicht S-förmig und weichen damit nur geringfügig vom linearen theoretischen Verlauf eines idealen Feldeffekttransistors ab (vgl. Kap. 2.3.4). Daher darf man hier mit Gleichung 2.28 die Löcherbeweglichkeit als Funktion von U_G bei jeweils konstanter Drain-Spannung aus der variablen Steigung der Kennlinien in Abbildung 9.12.a-d abschätzen. Beispielsweise variiert die Steigung der Kennlinie für $U_D = -10$ V (vgl. Abb. 9.12.b) abhängig von U_G zwischen $m_{lin} = 2.1 \times 10^{-8}$ A/V und $m_{lin} = 3.8 \times 10^{-8}$ A/V, woraus man mit Gleichung 2.28 Löcherbeweglichkeiten zwischen $\mu_+ = 3.2 \times 10^{-3}$ cm²/Vs und $\mu_+ = 5.9 \times 10^{-3}$ cm²/Vs erhält.

Das Ergebnis der gesamten Auswertung zu PcFETA2 zeigt Abbildung 9.13. Hier lassen sich grob drei Bereiche für die Gate-Spannung unterscheiden, die mit Bereich A bis Bereich C bezeichnet sind. Bei jeweils konstanter Drain-Spannung steigt die Löcherbeweglichkeit mit zunehmender negativer Gate-Spannung im Bereich A um bis zu den Faktor 3 an, sättigt im Bereich B und fällt im Bereich C leicht ab. Dabei steigt im Bereich A die Löcherbeweglichkeit mit steigender negativer Drain-Spannung zunehmend schwächer an. Bei jeweils konstanter Gate-Spannung fällt weiterhin die effektive Löcherbeweglichkeit in allen drei Bereichen mit zunehmender negativer Drain-Spannung ab. Insgesamt wirkt sich hier die Drain-Spannung im Vergleich zur Gate-Spannung stärker auf die Löcherbeweglichkeit aus. Dies ist in Abbildung 9.13 daran zu erkennen, dass sich im Bereich B eine verhältnismäßig große Änderung der influenzierten Löcherdichte Q_{ges} (vgl. Abb. 9.9) durch die Gate-Spannung fast *nicht* auf die Löcherbeweglichkeit auswirkt, wohingegen eine relativ kleine Änderung von Q_{ges} durch die Drain-Spannung hier die Löcherbeweglichkeit wesentlich beeinflusst. Eine Diskussion dieses Sachverhalts folgt in Kapitel 9.5.2.

Auswertung zu PcFETB1 in Probe B nach Methode B

Analog zu PcFETA2 wurde die Löcherbeweglichkeit für PcFETB1 als Funktion von U_D und U_G bestimmt. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Abbildung 9.14 dargestellt. Man erkennt hier deutliche Unterschiede zum Verlauf der Löcherbeweglichkeit von PcFETA2 in Abbildung 9.13. Dabei besteht der wesentliche Unterschied darin, dass die Beweglichkeit bei PcFETB1 (s. Abb. 9.14) *nicht* wie für PcFETA2 mit zunehmender negativer Drain-Spannung abfällt, sondern im Gegenteil ansteigt.

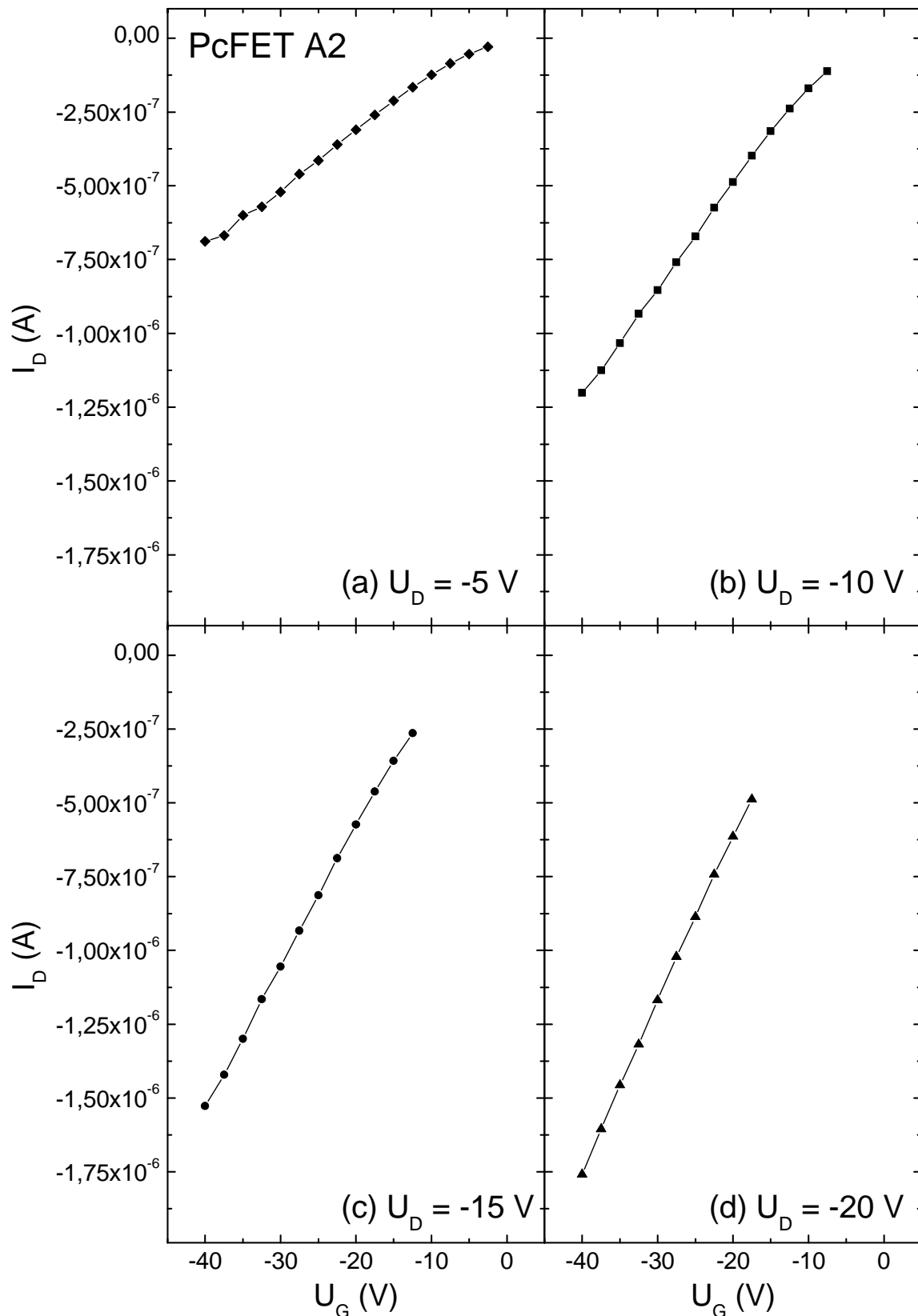


Abb. 9.12: Auftragungen des Drain-Stroms über die Gate-Spannung für konstante Drain-Spannungen zwischen $U_D = -5$ V und $U_D = -20$ V. Die Datenpunkte sind dem Linearbereich des Ausgangskennlinienfeldes in Abbildung 9.1 von PcFETA2 entnommen und um den Leck- und Grundstrom korrigiert. Zu jeder Drain-Spannung wurde nach Methode B (vgl. Kap. 2.3.4) die Löcherbeweglichkeit abhängig von U_G bestimmt. Dazu wurden die variablen Steigungen der Kennlinien durch die Auswahl des Menüpunktes „Differenzieren“ in Origin 7.0 (OriginLab Corporation) ermittelt, wobei zu jedem Datenpunkt der Mittelwert aus den Neigungen zu den beiden angrenzenden Punkten gebildet wurde.

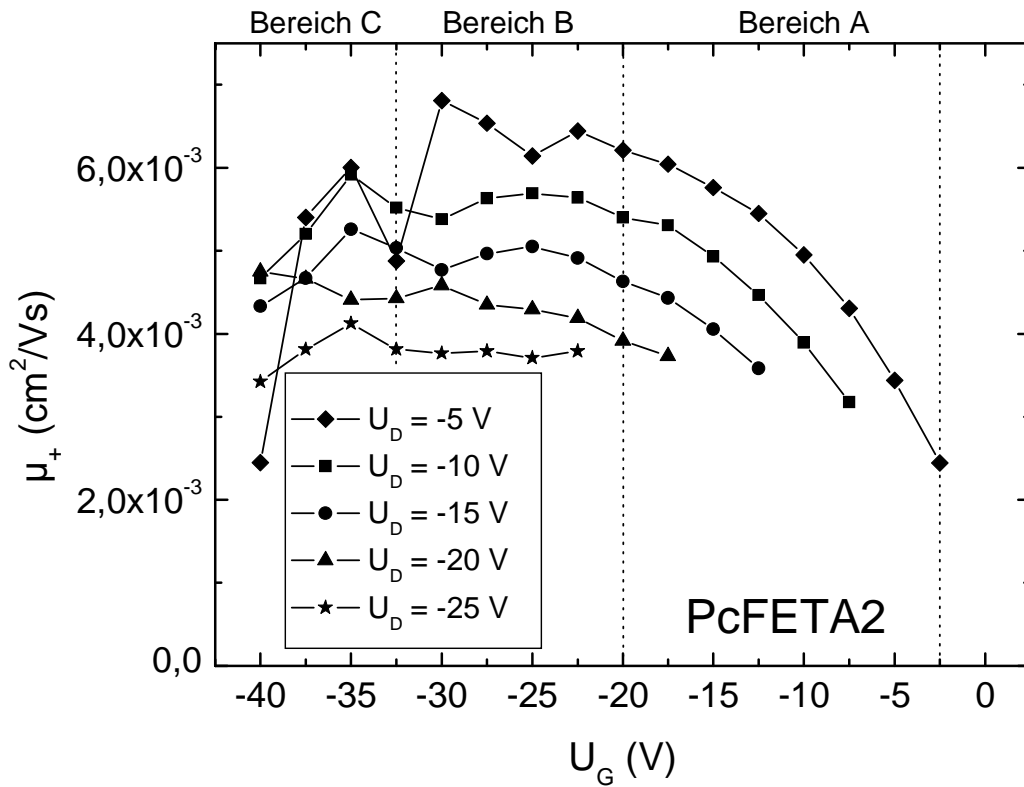


Abb. 9.13: Effektive Löcherbeweglichkeit von PcFETA2 abhängig von U_G und U_D . Die effektive Löcherbeweglichkeit wurde nach Methode B aus dem Linearbereich des Ausgangskennlinienfeldes bestimmt (vgl. Abb. 9.12).

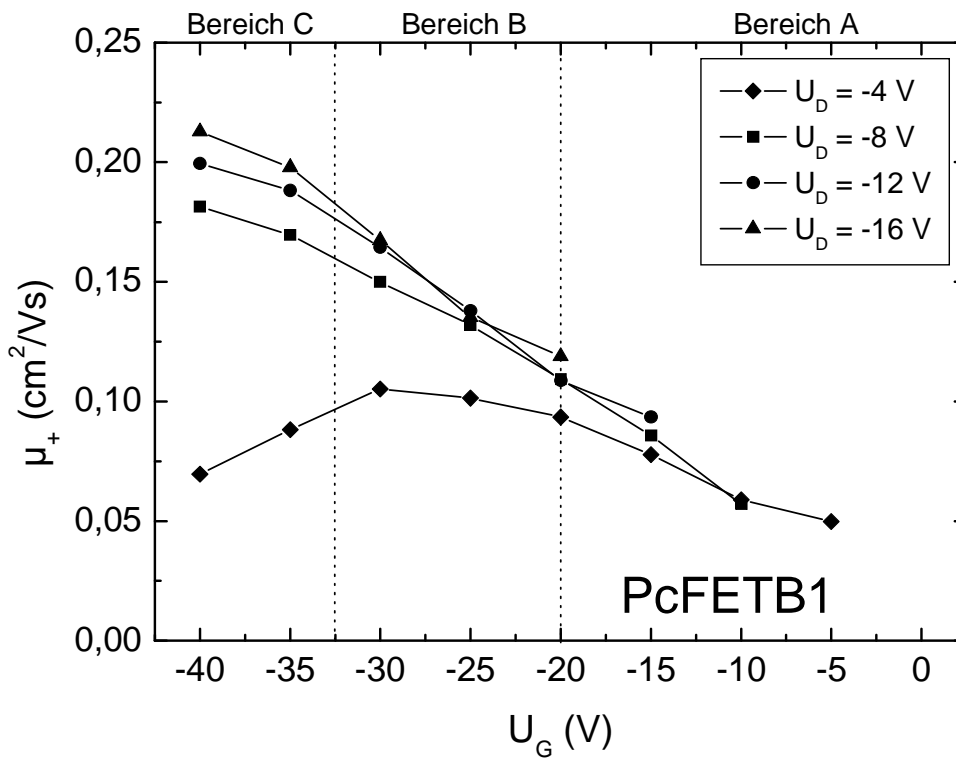


Abb. 9.14: Effektive Löcherbeweglichkeit von PcFETB1 als Funktion von U_G und U_D . Die effektive Löcherbeweglichkeit wurde nach Methode B aus dem Linearbereich des Ausgangskennlinienfeldes in Abbildung 9.3.b bestimmt, wozu auch hier der Drain-Strom um den Leck- und Grundstrom korrigiert wurde.

Weiterhin nimmt die Löcherbeweglichkeit für PcFETB1 (s. Abb. 9.14) mit steigender negativer Gate-Spannung um bis zu den Faktor 4 zu, sofern man die Werte für $U_D = -4$ V ausnimmt. Dabei sind im Bereich C im Gegensatz zu PcFETA2 (vgl. Abb. 9.13) *keine* Sättigung und auch *kein* Rückgang der Löcherbeweglichkeit zu beobachten. Ferner wirkt sich die Drain-Spannung bei PcFETB1 (s. Abb. 9.14) im Vergleich zu PcFETA2 (s. Abb. 9.13) verhältnismäßig schwach auf die Löcherbeweglichkeit aus. Eine Diskussion dieses Sachverhalts findet sich im Abschnitt 9.5.2.

Fazit zur Auswertung der Löcherbeweglichkeit nach Methode B

Die Löcherbeweglichkeit ist *keine* Konstante, sondern effektiv eine Funktion von U_D und U_G , wobei sich die Drain- und Gate-Spannung abhängig von der strukturellen Ordnung der Pentacen-Schichten unterschiedlich auf die Löcherbeweglichkeit auswirken. Die Auswertung der Löcherbeweglichkeit nach Methode B ist dabei mit der Auswertung des Stromverhältnisses I_{Dexp}/I_{Dsim} (vgl. Kap. 9.3.3) insofern äquivalent, als die Änderung des Stromverhältnisses I_{Dexp}/I_{Dsim} qualitativ dem Verlauf der Löcherbeweglichkeit als Funktion von U_D und U_G folgt. Im Unterschied zur Auswertung des Stromverhältnisses I_{Dexp}/I_{Dsim} ist die Auswertung der Löcherbeweglichkeit nach Methode B jedoch mit einem Fehler behaftet, weil die Anwendung von Gleichung 2.22 eine konstante Löcherbeweglichkeit voraussetzt (vgl. Kap. 2.3.4). Daher empfiehlt es sich, neben der Löcherbeweglichkeit nach Methode B zusätzlich den Verlauf des Stromverhältnisses I_{Dexp}/I_{Dsim} zu betrachten.

Vergleich der Löcherbeweglichkeiten nach Methode A und Methode B

Für PcFETA2 und PcFETB1 liefert die Auswertung nach Methode B bei $U_G = -40$ V (vgl. Abb. 9.13 und Abb. 9.14) im Mittel kleinere Löcherbeweglichkeiten als die Auswertung nach Methode A (s. Tabelle 9.1). Die Ursache hierfür ist im Detail *nicht* bekannt. Es sei in diesem Zusammenhang jedoch daran erinnert, dass die Situation im Fall der Auswertung nach Methode A komplizierter ist, weil sich im Sättigungsbereich der Ausgangskennlinienfelder neben der Anreicherungszone zusätzlich eine Verarmungszone im OFET-Kanal ausbildet (vgl. Kap. 2.3.4).

9.3.5 Einfluss der Proben temperatur auf die Löcherbeweglichkeit

Um die Temperaturabhängigkeit der Löcherbeweglichkeit zu untersuchen, wurden beispielhaft Ausgangskennlinienfelder von Feldeffekttransistoren in den Proben A bis D bei Proben temperaturen zwischen 4 K und 300 K aufgenommen. Dazu wurde jede Probe zuerst schrittweise abgekühlt und währenddessen Ausgangskennlinienfelder bei 300 K, 200 K, 100 K und 4 K aufgenommen. Anschließend wurde die Probe schrittweise aufgeheizt und währenddessen Ausgangskennlinienfelder bei 50 K, 150 K, 250 K, 300 K aufgenommen. Hiervon abweichend wurde Probe B zuerst auf 4 K abgekühlt und darauf mit einer Schrittweite von circa 50 K erwärmt. Um möglichst ein thermisches Gleichgewicht zwischen Probe und Probenhalter zu gewährleisten, wurde die Temperatur des Probenhalters vor jeder Messung für mindestens 20 min konstant gehalten.

In Abbildung 9.15.a-f sieht man als Beispiel die Ausgangskennlinienfelder von PcFETA1 in Probe A, die bei Proben temperaturen zwischen 100 K und 300 K gemessen wurden. Ein Feldeffekt auf den Drain-Strom ist hier nur bei Temperaturen über 100 K zu erkennen. Dahingegen wurden bei 100 K (s. Abb. 9.15.f) und noch kleineren Temperaturen ausschließlich Leckströme detektiert. Im Temperaturbereich von 150 K bis 300 K (s. Abb. 9.15.a-e) steigt der Drain-Strom bei jeweils konstanter Drain- und Gate-Spannung kontinuierlich um insgesamt

circa zwei Größenordnungen an. Weiterhin veränderte sich die Kennliniencharakteristik der Feldeffekttransistoren durch das Abkühlen reversibel. Dies erkennt man am Beispiel von PcFETA1 daran, dass die Ausgangskennlinienfelder, die vor und nach dem Abkühlen bei 300 K gemessen wurden (vgl. Abb. 9.15.a-b), nahezu übereinstimmen. Durch Auftragung der Wurzel aus dem Betrag der Drain-Ströme im Sättigungsbereich der Ausgangskennlinienfelder in Abbildung 9.15.a-f über die Gate-Spannung, die in Abbildung 9.16 dargestellt ist, wurde nach der in Kapitel 2.3.4 beschriebenen Methode A Löcherbeweglichkeit und Schwellspannung von PcFETA1 als Funktion bestimmt. Das Ergebnis hieraus ist in Abbildung 9.17 gezeigt. Man erkennt hier, dass die Löcherbeweglichkeit im Temperaturbereich von 150 K bis 300 K kontinuierlich um insgesamt circa zwei Größenordnungen zunahm, wobei sich die Schwellspannung um circa 14 V in Richtung positiver Werte verschob.

Die temperaturabhängige Löcherbeweglichkeit der übrigen Feldeffekttransistoren wurde in der gleichen Weise wie für PcFETA1 bestimmt. Das Ergebnis hieraus ist in Abbildung 9.18 in Form einer Arrhenius-Auftragung für den Temperaturbereich von 100 K bis 300 K dargestellt. In diesem Temperaturbereich steigen die Löcherbeweglichkeiten der verschiedenen PcFETs kontinuierlich um insgesamt mehrere Größenordnungen an, wobei eine relativ große Exemplarstreuung in der Temperaturabhängigkeit der Löcherbeweglichkeit besteht. Mit der Absicht, die thermischen Aktivierungsenergien für die Löcherbeweglichkeit E_a zu ermitteln, wurden die Daten in Abbildung 9.18 linear angepasst. Aus den Steigungen der erhaltenen Ausgleichgeraden m_{arr} (vgl. Tabelle 9.1) wurden die thermischen Aktivierungsenergien für die Löcherbeweglichkeit wie folgt bestimmt:

$$E_a = -m_{arr} \cdot \ln(10) \cdot k_b \quad (9.4).$$

Hierin ist k_b die Boltzmann-Konstante. Aus dieser Auswertung ergaben sich für die verschiedenen Feldeffekttransistoren thermische Aktivierungsenergien zwischen $E_a = (44 \pm 7)$ meV und $E_a = (129 \pm 29)$ meV (vgl. Tabelle 9.1). Dabei stimmen die Aktivierungsenergien verschiedener Feldeffekttransistoren in derselben Probe im Rahmen der gegenseitigen Fehlergrenzen überein, was man in Tabelle 9.1 für die PcFETs in Probe A erkennt. Demgegenüber ist hier die Abweichung zwischen den Proben größer, wonach E_a durch die Präparation und damit die strukturelle Ordnung der Pentacen-Schichten beeinflusst wurde.

Ein Zusammenhang zwischen der Löcherbeweglichkeit und der thermischen Aktivierungsenergie E_a ist bei den hier untersuchten Feldeffekttransistoren eventuell vorhanden. Dies erkennt man in Abbildung 9.18 daran, dass sich die hier eingezeichneten Ausgleichgeraden *nicht* schneiden. Eine Ausnahme hiervon stellt jedoch das Temperaturverhalten der Löcherbeweglichkeit von PcFETB3 dar, wofür möglicherweise das bei Probe B abweichende Temperaturprogramm während der Feldeffektmessungen verantwortlich war. Der Löchertransport durch die Feldeffekttransistoren war demnach abhängig von der strukturellen Ordnung der Pentacen-Schichten unterschiedlich stark thermisch aktiviert. Die Ursache hierfür wird in Kapitel 9.5 diskutiert.

Naturgemäß wurde die Löcherbeweglichkeit neben der Probentemperatur auch hier zusätzlich durch die Drain- und Gate-Spannung beeinflusst. Die zuvor angegebenen Löcherbeweglichkeiten und die daraus bestimmten thermischen Aktivierungsenergien stellen allerdings methodisch bedingt jeweils eine Art Mittelwert dar. Eine genauere Analyse der Daten, wie sie z.B. in [43] dokumentiert ist, eröffnet hier die Möglichkeit, die thermische Aktivierungsenergie für die Löcherbeweglichkeit als Funktion von U_D und U_G zu bestimmen, woraus sich im Prinzip auf die Zustandsdichte der Haftstellen in der Bandlücke des organischen Halbleiters an der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche schließen lässt.

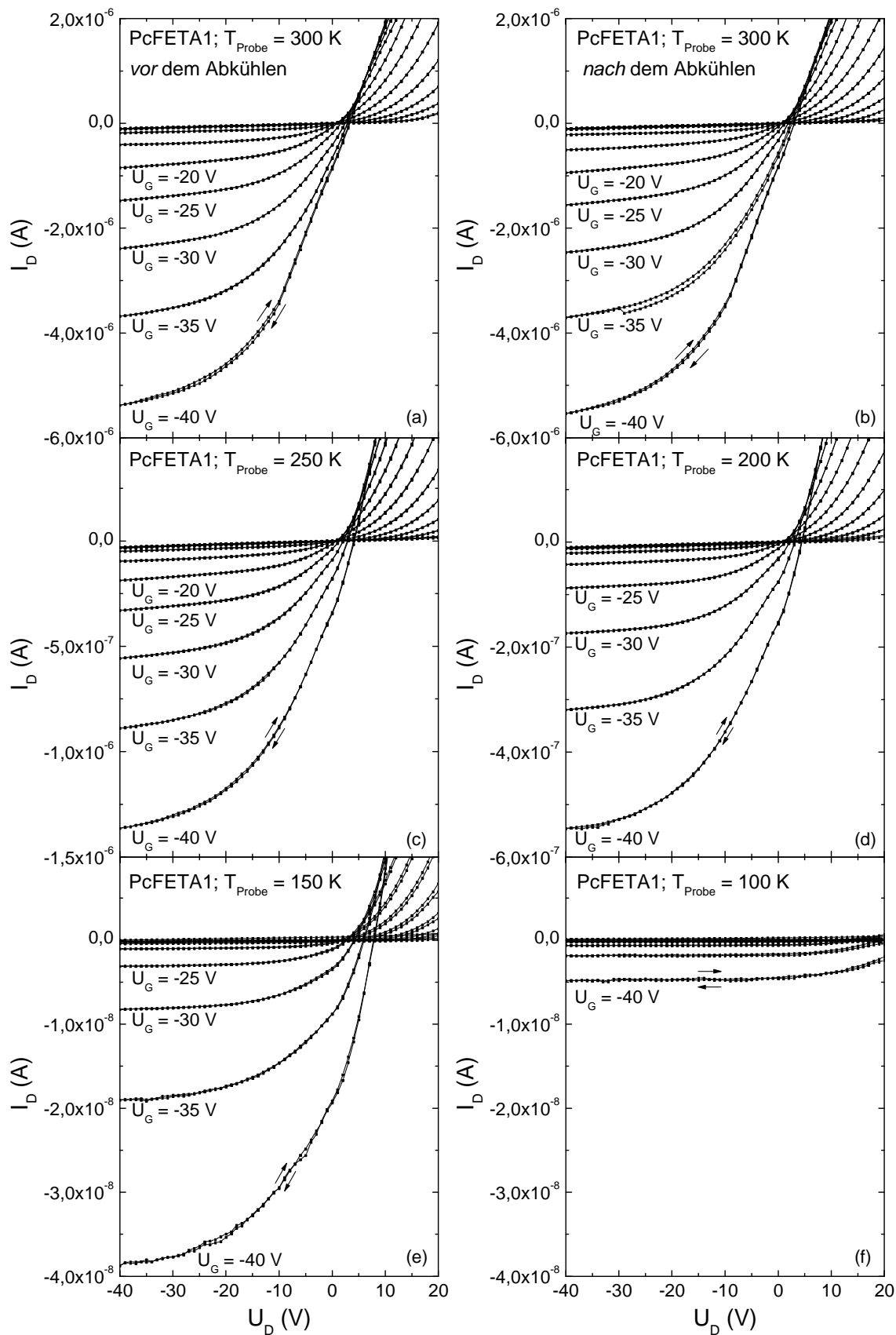


Abb. 9.15: Ausgangskennlinienfelder von PcFETA1, die bei Temperaturen zwischen 100 K und 300 K gemessen wurden. Die Gate-Spannung wurde stets in 5 V-Schritten von $U_G = 20$ V auf $U_G = -40$ V herabgesetzt. Jede Ausgangskennlinie wurde zuerst von $U_D = 20$ V bis $U_D = -40$ V und anschließend in der umgekehrten Richtung gemessen, was durch die Pfeile angedeutet ist. Dabei wurde U_D mit einer Schrittweite von 1.0 V und einer Rate von circa 10 V/s verändert.

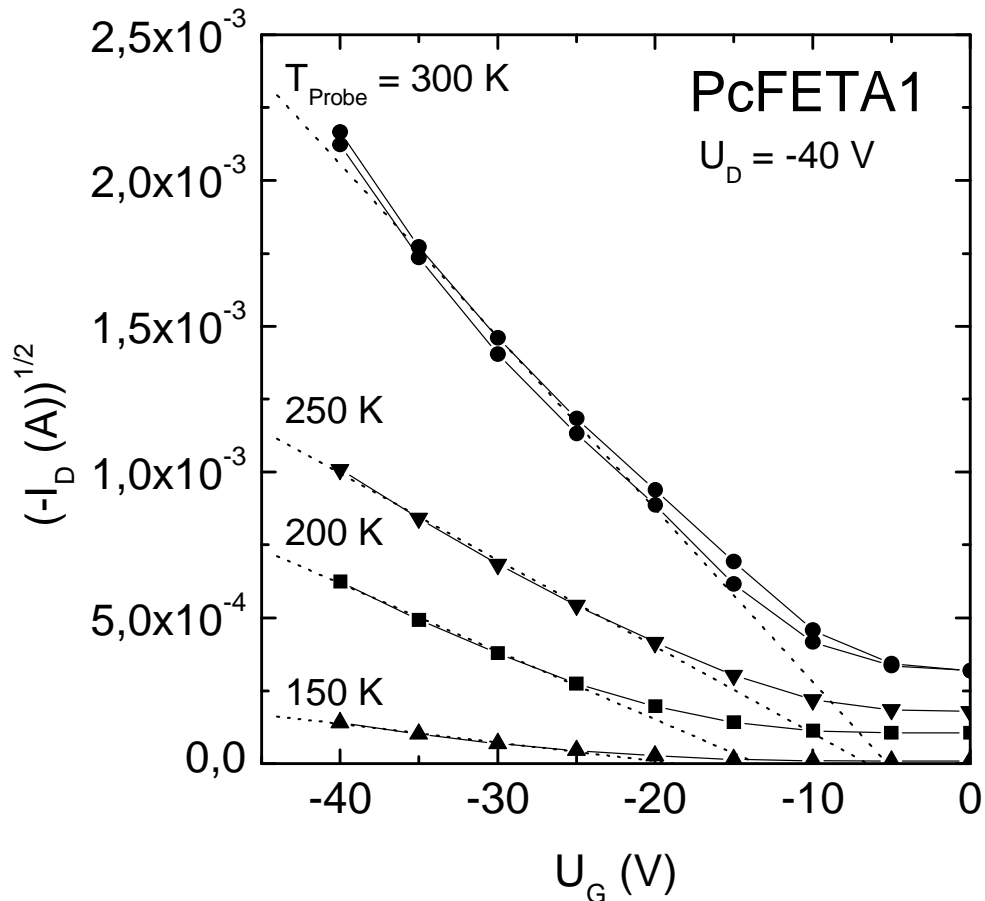


Abb. 9.16: Auftragung der Wurzel aus dem Betrag des Drain-Stroms gegen die Gate-Spannung für Probertemperaturen zwischen 150 K und 300 K. Die Datenpunkte wurden aus dem Sättigungsbereich der Ausgangskennlinienfelder bei $U_D = -40 \text{ V}$ in Abbildung 9.15.a-f extrahiert und um den Leckstrom (vgl. Anhang B) korrigiert. Anhand dieser Auftragung wurden nach der in Kapitel 2.3.4 angegebenen Methode A die temperaturabhängige Löcherbeweglichkeit und Schwellspannung von PcFETA1 bestimmt. Das Ergebnis hieraus sieht man in Abbildung 9.17.

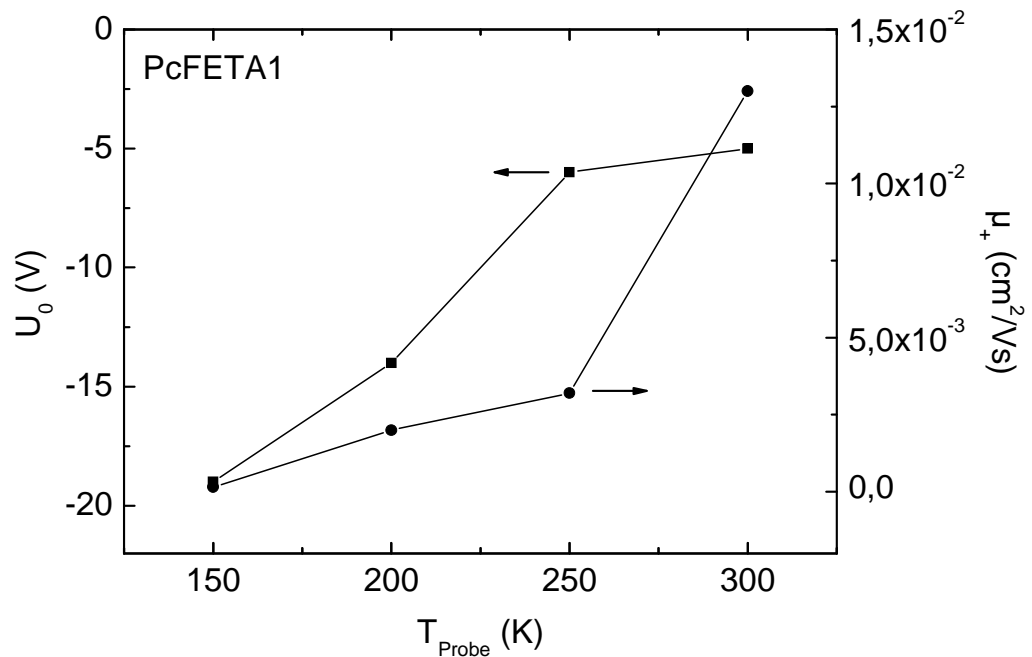


Abb. 9.17: Löcherbeweglichkeit und Schwellspannung von PcFETA1 bei $U_D = -40 \text{ V}$ im Temperaturbereich von 150 K bis 300 K. Die Löcherbeweglichkeit steigt in diesem Temperaturbereich um insgesamt circa zwei Größenordnungen an, wobei sich die Schwellspannung U_0 um circa 14 V in Richtung positiver Werte verschiebt.

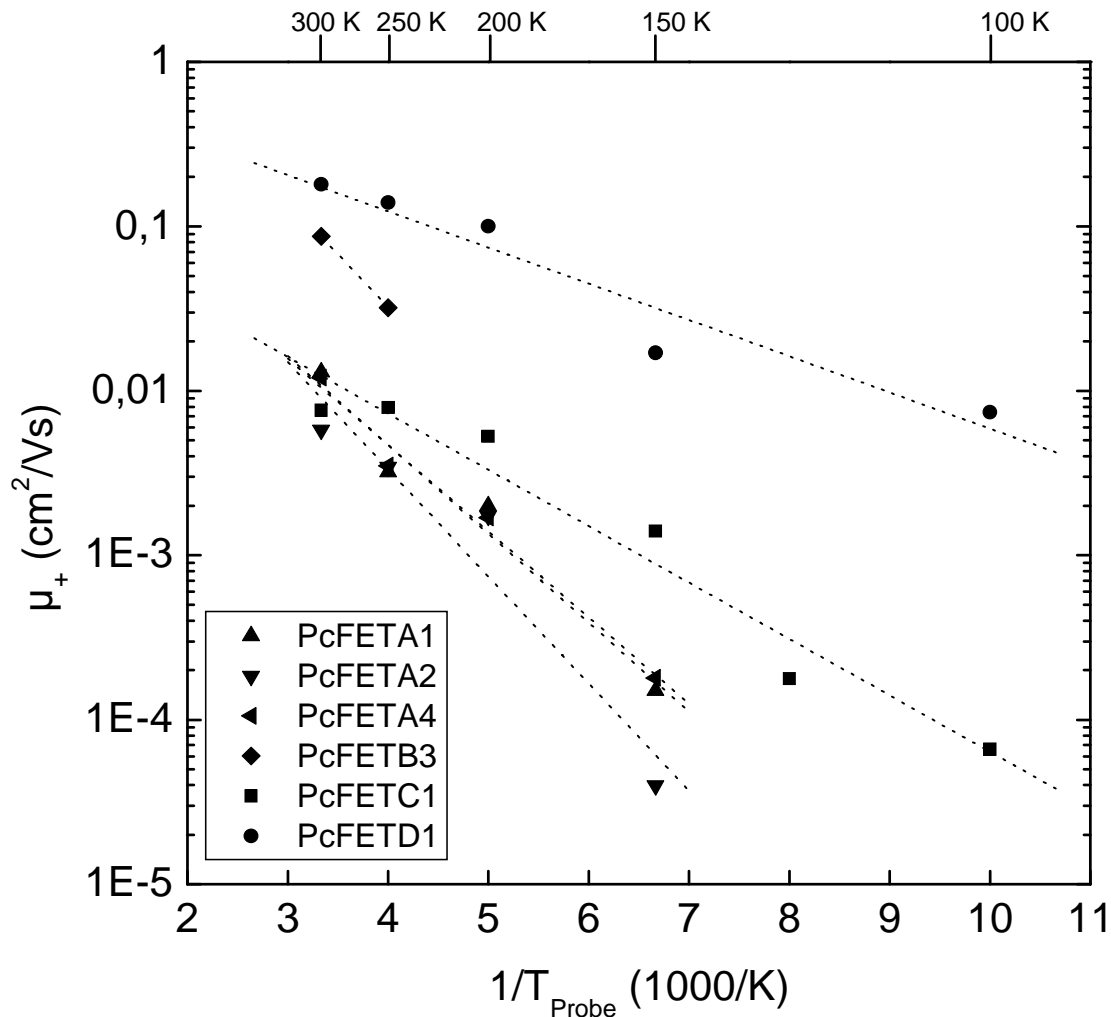


Abb. 9.18: Löcherbeweglichkeiten verschiedener Feldeffekttransistoren der Proben B bis D in Form einer Arrhenius-Auftragung. Die Löcherbeweglichkeiten wurden mit Methode A aus dem Sättigungsbereich der Ausgangskennlinienfelder bei $U_D = -40$ V bestimmt. Dazu wurde der Drain-Strom nach der im Anhang B beschriebenen Prozedur um den temperaturabhängigen Leckstrom korrigiert. Man erkennt eine große Exemplarstreuung in der Temperaturabhängigkeit der Löcherbeweglichkeit. Für PcFETB3 wurde bei Proben Temperaturen unter 250 K *kein* Feldeffekt mehr registriert. Die zu PcFETD1 angegebenen Beweglichkeiten beziehen sich auf eine angenommene Kanallänge von 70 μm . Tatsächlich konnte für PcFETD1 jedoch nur ein Bereich für die Kanallänge von 10 μm bis 70 μm festgelegt werden (vgl. Tabelle 9.1), so dass die Beweglichkeiten bei PcFETD1 nach Gleichung 2.26 systematisch um bis zu den Faktor 7 in Richtung kleiner Werte verschoben sein können. Die Löcherbeweglichkeiten bei 300 K weichen hier zum Teil von denen in Tabelle 9.1 ab, wofür irreversible Effekte auf die Kennliniencharakteristika der PcFETs (vgl. Kap. 9.7) verantwortlich gemacht werden.

In Kapitel 5.5 wurde bereits festgestellt, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit von Feldeffekttransistoren auf Basis polykristalliner Pentacen-Schichten in der Regel thermisch aktiviert ist [92,127,136]. In der Literatur findet man beispielsweise eine thermische Aktivierungsenergie von 54.8 meV für die Löcherbeweglichkeit einer polykristallinen Pentacen-Aufdampfschicht, die bei $T_S = 80^\circ\text{C}$ auf einem SiO_2 -Substrat gewachsen wurde. Dieser Wert liegt zwischen den thermischen Aktivierungsenergien von (44 ± 7) meV für PcFETD1 und (67 ± 8) meV für PcFETC1 (s. Tabelle 9.1), womit eine zu polykristallinem Pentacen auf SiO_2 [136] vergleichbare thermische Aktivierungsenergie auch im Fall der Aluminiumoxid-Substrate zu erreichen ist. Ein temperaturaktivierter Ladungstransport, wie er im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die PcFETs registriert wird (vgl. Abb. 9.18), ist überdies typisch für polykristalline Pentacen-Schichten und in der Literatur [31,92,127,136] vielfach beschrieben.

Mit Feldeffektmessungen an Pentacen-Einkristallen bzw. einzelnen Pentacen-Körnern wurde im Unterschied zu den zuvor beschriebenen Feldeffektmessungen an polykristallinen Pentacen-Schichten sowohl ein thermisch aktivierter Ladungstransport [43] als auch ein nahezu temperaturunabhängiger Ladungstransport [121,136] festgestellt. Ein Rückgang der Ladungsträgerbeweglichkeit mit steigender Proben temperatur wurde bisher jedoch ausschließlich mit der *nicht* grenzflächensensitiven SCLC-Methode für Pentacen-Einkristalle registriert [46]. Dieser Sachverhalt deutet an, dass der Ladungstransport in polykristallinen Pentacen-Feldeffekttransistoren *nicht* unbedingt allein durch die Korngrenzen, sondern zusätzlich durch strukturelle Defekte innerhalb der Körner im Bereich der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche, d.h. durch Grenzflächendefekte, dominiert wird. Als mikroskopische Ursache für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit beobachtete thermische Aktivierung der Löcherbeweglichkeit kommen also sowohl Korngrenzen als auch Grenzflächendefekte in Frage. Eine weitergehende Diskussion hierzu folgt in Kapitel 9.4.

9.4 Einfluss der Struktur und Morphologie auf die Löcherbeweglichkeit

Nachfolgend wird erörtert, inwieweit sich die Struktur und Morphologie der Pentacen-Schichten auf die Löcherbeweglichkeit der PcFETs auswirken. Dazu ist in Abbildung 9.19 die Löcherbeweglichkeit aus dem Sättigungsbereich der Ausgangskennlinienfelder gegen das Verhältnis aus den integralen Intensitäten der (001)-Reflexe der α - und β -Phase aufgetragen. Die Löcherbeweglichkeit fällt hier mit zunehmendem Intensitätsverhältnis $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$, d.h. mit steigendem Volumenanteil der α -Phase, kontinuierlich um circa den Faktor 10 ab. Dieser Befund lässt sich konsistent mit dem in Abbildung 8.21 skizzierten Wachstumsszenario für die Pentacen-Schichten der Proben A bis E erklären, das von einem defektunterstützten Wachstum der α -Phase ausgeht. Dabei ist der Volumenanteil der α -Phase als Indikator für die strukturelle Ordnung in der substratnahen β -Phase anzusehen (s. Kap. 8.5.4). Demgemäß werden für den registrierten Zusammenhang zwischen der Löcherbeweglichkeit und dem Intensitätsverhältnis $I_{\alpha(001)}/I_{\beta(001)}$ dieselben strukturellen Defekte in der β -Phase verantwortlich gemacht, die auch das Wachstum der α -Phase unterstützen. Demgemäß werden maximale Löcherbeweglichkeiten unter den identischen Präparationsbedingungen erreicht, die zu minimalen Volumenanteilen der α -Phase führen. Bei Probe B, deren PcFETs im Mittel die größte Löcherbeweglichkeit aufweisen (vgl. Abb. 9.19), sind dies ein relativ großer Sputterbasisdruck für das Aluminiumoxid-Substrat von 3.1×10^{-6} mbar und eine Substrattemperatur von $T_S = 23^\circ\text{C}$, die im mittleren Bereich der untersuchten Wachstumstemperaturen für die Pentacen-Schichten liegt.

Die vorhergehende Argumentation trifft jedoch *nicht* auf Probe E zu, denn für Probe E sind die Mikrospannungen und die Intensitätsdämpfung gegenüber den Proben A bis D kleiner (vgl. Abb. 8.14.a-b), was auf eine größere strukturelle Ordnung der Pentacen-Schicht in Probe E hindeutet. Zugleich ist die kritische Schichtdicke für den Phasenwechsel bei Probe E gegenüber den Proben A bis D erhöht (vgl. Kap. 8.5.4), womit das Wachstum der α -Phase für Probe E relativ spät einsetzt. Nach der vorhergehenden Argumentation ist daher für Probe E eine im Vergleich zu den Proben A bis D größere Löcherbeweglichkeit zu erwarten, was sich jedoch experimentell *nicht* bestätigen lässt (s. Abb. 9.19). Die für Probe E unerwartet kleinen Löcherbeweglichkeiten beruhen möglicherweise darauf, dass Pentacen bei $T_S = 60^\circ\text{C}$ das Aluminiumoxid-Substrat *nicht* mehr vollständig benetzt und somit relativ wenig Perkolationspfade ausgebildet werden. Gegen diese Annahme spricht jedoch, dass in den LM-Bildern (vgl. Abb. 8.15.a-f) und AFM-Bildern (vgl. Abb. 8.17.a-f) eine partielle Entnetzung des Aluminiumoxid-Substrats erst bei $T_S = 93^\circ\text{C}$ für Probe F zu erkennen ist (vgl. Kap. 8.5.4). Für Probe F wurde dabei überhaupt *kein* Feldeffekt auf den Drain-Strom detektiert. Dieser Sach-

verhalt deutet an, dass sich bei Probe F aufgrund der partiellen Entnetzung des Substrats *kein* zusammenhängender Strompfad zwischen der Source- und Drain-Elektrode ausbilden konnte. Eine Steigerung der Wachstumstemperatur wirkt sich also vom Prinzip her günstig auf die strukturelle Ordnung der Pentacen-Schichten aus. Weil eine Steigerung der Wachstumstemperatur jedoch zugleich mit einer partiellen Entnetzung des Aluminiumoxid-Substrats verbunden ist, sind maximale Löcherbeweglichkeiten bei mittleren Wachstumstemperaturen ($T_S = 23^\circ\text{C}$; Probe B) zu erzielen.

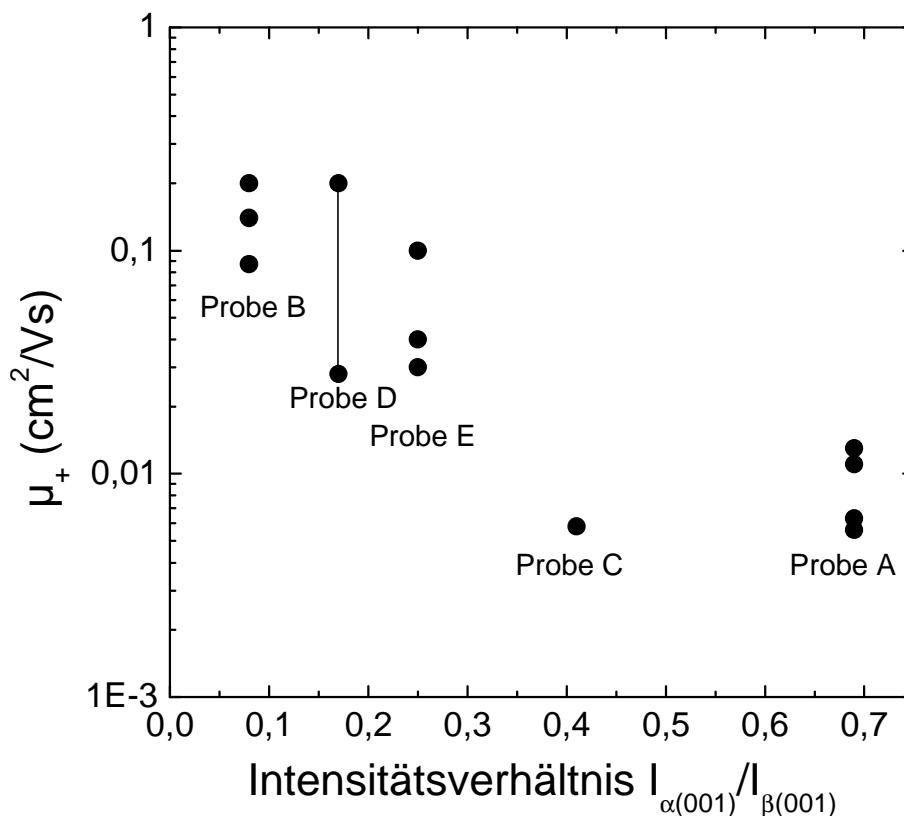


Abb. 9.19: Auftragung der Löcherbeweglichkeit aus dem Sättigungsbereich der Ausgangskennlinienfelder bei $U_D = -40\text{ V}$ (vgl. Tab. 9.1) gegen das Verhältnis zwischen den integralen Intensitäten der (001)-Reflexe der α - und β -Phase in den Bragg-Brentano-Aufnahmen der Pentacen-Schichten in den Proben A bis E (vgl. Tab. 8.5). Für die Löcherbeweglichkeit von PcFETD1 ist lediglich ein Bereich angegeben (vgl. Tabelle 9.1). Die Löcherbeweglichkeit der Feldeffekttransistoren differiert abhängig von der Phasenzusammensetzung der Pentacen-Schichten um circa eine Größenordnung.

Die strukturellen Defekte, die das Wachstum der α -Phase unterstützen, wirken vermutlich als Streuzentren für Ladungsträger und limitieren dadurch den Löchertransport durch die Anreicherungsschicht an der Grenzfläche zum Aluminiumoxid. Möglicherweise sind diese Defekte zusätzlich die mikroskopische Ursache für Löcher-Haftstellen, die insbesondere bei kleinen Ladungsdichten den Löchertransport behindern, was in Kapitel 9.5 erörtert wird. Die Streuung der Löcherbeweglichkeiten verschiedener PcFETs in derselben Probe, die in Abbildung 9.19 zu erkennen ist, deutet weiterhin auf lokal unterschiedliche Defektdichten im Bereich der Probe hin.

Weil im Rahmen der vorliegenden Arbeit weder die Struktur noch die Morphologie der Pentacen-Schichten im Bereich der Grenzfläche zum Aluminiumoxid methodisch zugänglich war, lässt sich *nicht* direkt beurteilen, inwieweit der Löchertransport durch Grenzflächendefekte oder speziell durch die Korngrenzen dominiert wurde. Allerdings ist in Abbildung 9.20 zu erkennen, dass die Löcherbeweglichkeit *nicht* mit der Mosaizität der (001)-Netzebenen der

β -Phase, d.h. *nicht* mit der Rockingbreite, korreliert. Dieser Sachverhalt deutet an, dass die Löcherbeweglichkeit *nicht* durch die Korngrenzen in der β -Phase dominiert wurde. Die Situation unterscheidet sich hier grundlegend von der Situation bei Pentacen-Aufdampfschichten auf amorphen SiO_2 -Substraten [31], denn im Fall der SiO_2 -Substrate fällt die Löcherbeweglichkeit im gleichen Intervall für die Rockingbreite, d.h. von $FWHM_\alpha = 0.2^\circ$ bis 1.4° , kontinuierlich um circa den Faktor 100 ab. Dabei sind die Absolutwerte der Löcherbeweglichkeit im Fall der SiO_2 -Substrate [31] im Mittel um mindestens den Faktor 10 kleiner als in der vorliegenden Arbeit.

Die Feldeffektbeweglichkeit wird also im Fall der Aluminiumoxid-Substrate stärker durch strukturelle Defekte innerhalb der Körner und/oder Grenzflächendefekte dominiert. Grenzflächendefekten kommt im Fall der Aluminiumoxid-Substrate vermutlich deshalb eine größere Bedeutung als den Korngrenzen zu, weil die Ladungsträger hier aufgrund der gegenüber den SiO_2 -Substraten um circa den Faktor 2 größeren Dielektrizitätskonstante der Aluminiumoxid-Substrate nach Gleichung 2.19 stärker an der Grenzfläche zum Oxid konzentriert sind. Zudem kommt als Ursache für einen stärkeren Einfluss von Grenzflächendefekten im Fall der relativ rauen Aluminiumoxid-Substrate (vgl. Kap. 7.3) eine im Vergleich zu den bekanntermaßen relativ glatten SiO_2 -Substraten geringere strukturelle Ordnung der Pentacen-Schichten in Frage. Dagegen sprechen jedoch die im Mittel größeren Löcherbeweglichkeiten der PcfETs im Fall der Aluminiumoxid-Substrate. Einem Vergleich der Löcherbeweglichkeiten sind hier natürlich Grenzen gesetzt, weil die Löcherbeweglichkeiten der PcfETs tatsächlich Funktionen von U_D und U_G sind (vgl. Kap. 9.5) und zusätzlich durch dynamische Effekte (vgl. Kap. 9.6) beeinflusst werden.

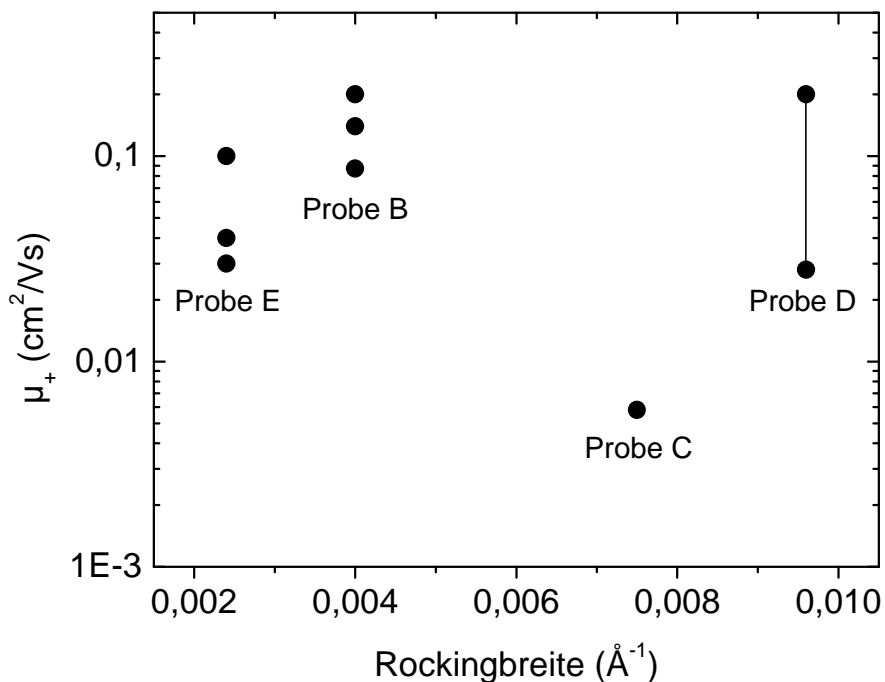


Abb. 9.20: Auftragung der Löcherbeweglichkeit (vgl. Tab. 9.1) gegen die volle Halbwertsbreite der Rockingkurven bei den Proben B bis E (vgl. Tab. 8.6), die an der Stelle der $\beta(001)$ -Reflexe aufgenommen wurden. Ein systematischer Zusammenhang ist hier *nicht* zu erkennen.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erzielte maximale Feldeffektbeweglichkeit von $0.20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (vgl. Tabelle 9.1) stimmt mit derjenigen, die von Lee et al. [21] für Pentacen-Aufdampfschichten auf gesputterten Aluminiumoxid-Substraten erreicht wurde, im Rahmen des Messfehlers überein. Im Unterschied zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit bleibt

die Löcherbeweglichkeit bei Lee et al. [21] jedoch unabhängig von der Wachstumstemperatur der Pentacen-Schichten nahezu konstant. Im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit ist in [21] selbst bei hohen Wachstumstemperaturen, d.h. $T_S = 90^\circ\text{C}$, *keine* Entnetzung der Aluminiumoxid-Substrate zu beobachten. Die Ursache für die zuvor genannten Unterschiede in der Löcherbeweglichkeit und Oberflächenmorphologie zwischen der vorliegenden Arbeit und der Arbeit von Lee et al. [21] ist bisher unbekannt.

Erste Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen der Phasenzusammensetzung polykristalliner Pentacen-Aufdampfschichten und der Feldeffektbeweglichkeit wurden von Dimitrakopoulos et al. [202] erhalten. Dabei registrierten Dimitrakopoulos et al. [202] in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit maximale Löcherbeweglichkeiten für Pentacen-Schichten mit einem minimalen Anteil an Volumenphase, was die Autoren auf einen mangelhaften Überlapp der Pentacen-Moleküle an Korngrenzen zwischen der Dünnschicht- und Volumenphase zurückführten. Im Unterschied dazu wird die beobachtete Korrelation zwischen der Phasenzusammensetzung und der Löcherbeweglichkeit (s. Abb. 9.19) im Rahmen der vorliegenden Arbeit anhand des in Abbildung 8.21 skizzierten Wachstumsszenarios für die Pentacen-Schichten interpretiert, das von einer Zweischichtanordnung ausgeht. Erstmals wurden dabei in der vorliegenden Arbeit Hinweise auf ein defektunterstütztes Wachstum der Volumenphase (α -Phase) in dünnen Pentacen-Aufdampfschichten erhalten (s. Kap. 8.5.4).

9.5 Ladungstransport durch die Feldeffekttransistoren

9.5.1 Ladungstransport nach dem MTR-Modell

Die experimentellen Ergebnisse aus Kapitel 9.3.3 bis Kapitel 9.3.5 lassen sich, wie in den nachfolgenden Abschnitten noch gezeigt wird, konsistent mit dem MTR-Modell (multiple trapping and release model) für den Ladungstransport erklären. Das MTR-Modell wurde zuerst entwickelt, um den Ladungstransport durch wasserstoffhaltiges amorphes Silizium (a-Si:H) zu beschreiben [203]. Später wurde das MTR-Modell von Horowitz et al. [1,15] angewendet, um den Einfluss der Temperatur und Gate-Spannung auf die Feldeffektbeweglichkeit bei polykristallinen organischen Halbleiterschichten zu erklären. Nachfolgend wird das MTR-Modell für den Transport von Löchern vorgestellt.

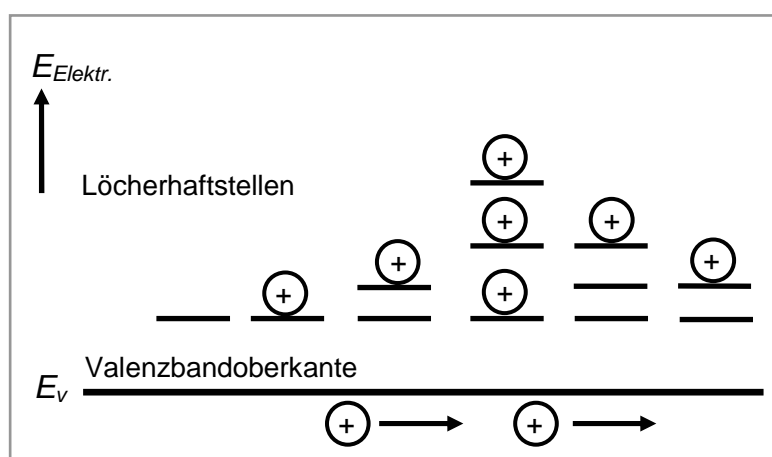


Abb. 9.21: Skizze zum MTR-Modell nach [16] für den Löchertransport und eine *nicht* monoenergetische Haftstellenverteilung. In vertikaler Richtung ist die Lageenergie der Elektronen aufgetragen.

Nach dem MTR-Modell, das in Abbildung 9.21 skizziert ist, geht man davon aus, dass die Löcher in einem delokalisierten Band transportiert werden. Dabei trifft das MTR-Modell *kei-*

ne Aussage über den eigentlichen Transportmechanismus (delokalisiert oder über Polaronen) im Band [1]. Weiterhin setzt das MTR-Modell voraus, dass der größte Teil der Löcher in Haftstellen über der Bandoberkante eingefangen ist, die homogen über die Anreicherungsschicht verteilt sind. In diesen Haftstellen lassen sich dabei die Löcher *nicht* durch ein äußeres elektrisches Feld bewegen. Für einen Transport müssen sie thermisch in das transportierende Band angeregt werden. Man führt hier die *effektive Löcherbeweglichkeit* μ_{eff} ein, für die gilt [4]:

$$\mu_{eff} = \mu_0 \alpha e^{-\frac{E_t}{kT}} \quad (9.5)$$

Hierin ist μ_0 die Löcherbeweglichkeit im delokalisierten Band, E_t die Energiedifferenz zwischen den zunächst monoenergetisch angenommenen Haftstellen und der Bandoberkante, k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, und α das Verhältnis zwischen der effektiven Zustandsdichte an der Bandoberkante und der Haftstellendichte. Nach dem MTR-Modell misst man also stets die *effektive* Löcherbeweglichkeit. In der Praxis ist anstatt einer monoenergetischen Haftstellenverteilung von einer exponentiellen oder gaußförmigen Verteilung der Haftstellen auszugehen [1,15,16,43]. Unter dieser Voraussetzung sind effektive Werte für E_t und α zu berechnen [4]. Als mikroskopische Ursache für Haftstellen werden in der Literatur [17,43-46,204] die strukturelle Unordnung des Halbleiters an der Grenzfläche zum Gate-Isolator und chemische Verunreinigungen angesehen (vgl. Kap. 2.3.5).

9.5.2 Einfluss der Gate- und Drain-Spannung auf die Löcherbeweglichkeit

Nachfolgend werden die Ergebnisse aus Kapitel 9.3.3 und Kapitel 9.3.4 anhand des MTR-Modells diskutiert. Die Diskussion startet mit der Abhängigkeit der Löcherbeweglichkeit von U_G und U_D für PcFETA2 (vgl. Abb. 9.13). Der hier beobachtete Anstieg der Löcherbeweglichkeit mit zunehmender negativer Gate-Spannung im Bereich A lässt sich anhand des MTR-Modells damit erklären, dass die integrierte Flächenladung Q_{ges} mit zunehmender negativer Gate-Spannung ansteigt (s. Abb. 9.9), wodurch Löcher-Haftstellen gleichmäßig über den gesamten OFET-Kanal aufgefüllt werden. Demzufolge werden mit steigender negativer Gate-Spannung zunehmend mehr Löcher thermisch in das delokalisierte Band angeregt, wodurch die Löcherbeweglichkeit effektiv ansteigt.

Die Sättigung der Löcherbeweglichkeit im Bereich B (s. Abb. 9.13) beruht vermutlich darauf, dass der Löchertransport *nicht* allein durch die Besetzung von Haftstellen, sondern zusätzlich durch die Streuung der Löcher an strukturellen Defekten in der Pentacen-Schicht gestört wird, die den Ladungstransport durch das Transportband begrenzen. Dabei nimmt der relative Einfluss der Defekte durch das Befüllen der Haftstellen mit steigendem Q_{ges} zu, womit der Löchertransport bei größeren Q_{ges} letztlich durch die Streuung der Löcher an strukturellen Defekten limitiert wird, was die Sättigung der Löcherbeweglichkeit im Bereich B bei PcFETA2 erklärt. Der Rückgang der Löcherbeweglichkeit im Bereich C (vgl. Abb. 9.13) lässt sich plausibel damit begründen, dass nach Gleichung 2.19 die Löcher mit steigender negativer Gate-Spannung zunehmend stärker an der Grenzfläche zum Aluminiumoxid konzentriert sind. Bei relativ großen $|U_G|$ wird demzufolge der Löchertransport neben strukturellen Defekten an den Korngrenzen oder in den Körnern der Pentacen-Schicht zusätzlich durch Grenzflächendefekte oder eine durch die Löcher selbst hervorgerufene lokale Polarisierung des Dielektrikums (vgl. Kap. 2.4.2) gestört, was eine mögliche Ursache für den Rückgang der Löcherbeweglichkeit im Bereich C bei PcFETA2 ist.

Den beobachteten Einfluss der Drain-Spannung auf die Löcherbeweglichkeit (vgl. Abb. 9.13) bzw. das Stromverhältnis I_{Dexp}/I_{Dsim} (vgl. Abb. 9.10) von PcfETA2 lässt sich anhand des MTR-Modells, das in Abbildung 9.22 skizziert ist, mit einer unterschiedlichen Besetzung von Löcher-Haftstellen entlang des OFET-Kanals in x -Richtung interpretieren. Weil sich nach Gleichung 2.21 die influenzierte Flächenladung $Q(x)$ mit steigender negativer Drain-Spannung in der Nähe der Drain-Elektrode verringert (vgl. Abb. 2.5), werden dort zunehmend weniger Haftstellen aufgefüllt als an der Source-Elektrode. Nach dem MTR-Modell fällt dadurch die effektive Löcherbeweglichkeit in der Nähe der Drain-Elektrode stärker als in der Nähe der Source-Elektrode ab. Dabei wird die effektive Löcherbeweglichkeit des Feldeffekttransistors letztlich durch die kleinere effektive Löcherbeweglichkeit in der Nähe der Drain-Elektrode begrenzt, weil die Löcher durch den gesamten OFET-Kanal in x -Richtung transportiert werden müssen. Dies ist daran zu erkennen, dass sich eine Änderung von Q_{ges} über die Drain-Spannung stärker das Stromverhältnis I_{Dexp}/I_{Dsim} (s. Kap. 9.3.3) und die effektive Löcherbeweglichkeit (s. Kap. 9.3.4) auswirkt als eine dementsprechende Änderung von Q_{ges} über die Gate-Spannung. Damit beschränkt sich der Einfluss der Drain-Spannung *nicht* allein auf die bloße Änderung der integrierten Flächenladung Q_{ges} .

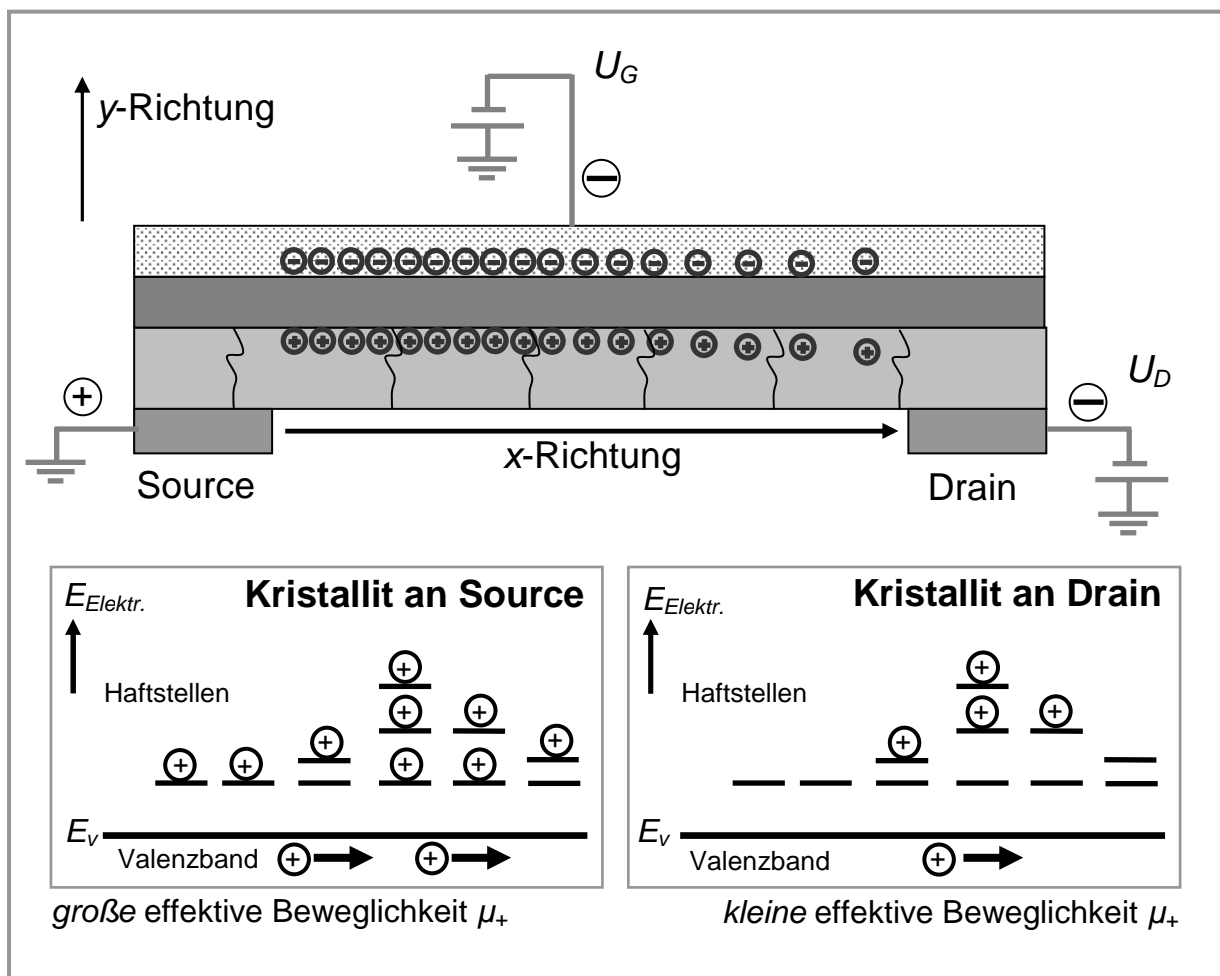


Abb. 9.22: Skizze des MTR-Modells, das eine unterschiedliche Besetzung von Löcher-Haftstellen entlang des OFET-Kanals in x -Richtung für $U_D < 0$ V und $U_G < 0$ V berücksichtigt.

Den oben beschriebenen Effekten, die durch die Gate-Spannung verursacht werden, ist bei PcfETA2 folglich ein weiterer von der Drain-Spannung abhängiger Effekt auf die Löcherbeweglichkeit und das Stromverhältnis I_{Dexp}/I_{Dsim} überlagert, der auf die lokal kleinere influenzierte Flächenladung $Q(x)$ in der Nähe der Drain-Elektrode und der daraus resultierenden un-

terschiedlichen Besetzung von Haftstellen entlang des OFET-Kanals in x -Richtung zurückgeführt wird. Der zuletzt genannte Effekt schwächt sich in Richtung großer $|U_G|$ zunehmend ab, was man in Abbildung 9.10 daran erkennt, dass hier die Steigung der Ausgleichgeraden mit steigendem $|U_G|$ um circa den Faktor 2 abfällt. Dieser Befund ist kompatibel mit der obigen Vorstellung, dass der Löchertransport in Richtung großer $|U_G|$, d.h. mit steigendem Q_{ges} , zunehmend weniger durch Haftstellen und zunehmend mehr durch die Streuung an strukturellen Defekten dominiert wird.

Die verschiedenen Effekte von U_G und U_D auf die Löcherbeweglichkeit bzw. das Stromverhältnis I_{Dexp}/I_{Dsim} , die zuvor für PcFETA2 diskutiert wurden, sind abhängig von der strukturellen Ordnung des organischen Halbleiters unterschiedlich stark ausgeprägt. Darauf weisen der für PcFETB1 gegenüber PcFETA2 unterschiedliche Verlauf der Löcherbeweglichkeit und des Stromverhältnisses I_{Dexp}/I_{Dsim} hin (vgl. Kap. 9.3.3-4). Dass die Löcherbeweglichkeit bei PcFETB1 (vgl. Abb. 9.14) im Gegensatz zu PcFETA2 im Bereich B *nicht* sättigt und im Bereich C *nicht* abfällt, sondern mit zunehmender Gate-Spannung ansteigt, lässt sich nach der obigen Überlegung mit der im Vergleich zu Probe A größeren strukturellen Ordnung der Pentacen-Schicht in Probe B begründen. Die größere strukturelle Ordnung der Pentacen-Schicht in Probe B wurde in Kapitel 8 mit Röntgenbeugung in Kombination mit mikroskopischen Methoden nachgewiesen. Demgemäß wurde der Löchertransport in PcFETB1 relativ schwach durch die Streuung an strukturellen Defekten in der Pentacen-Schicht bzw. an Grenzflächendefekten gestört, wodurch sich das Befüllen von Haftstellen bei PcFETB1 auch im Bereich B und Bereich C mit einem Anstieg der Löcherbeweglichkeit bemerkbar macht (vgl. Abb. 9.14). Dies erklärt auch, warum die Löcherbeweglichkeiten von PcFETA2 und PcFETB1 im Bereich C am stärksten voneinander abweichen (vgl. Abb. 9.13-14). Damit werden Unterschiede in der strukturellen Ordnung der Pentacen-Schichten in Richtung großer $|U_G|$, d.h. mit steigendem Q_{ges} , zunehmend deutlich.

Ferner steigen bei PcFETB1 sowohl die effektive Löcherbeweglichkeit (vgl. Abb. 9.14) als auch das Stromverhältnis I_{Dexp}/I_{Dsim} (vgl. Abb. 9.11) mit zunehmender negativer Drain-Spannung stark an. Dabei ist bei PcFETB1 der Effekt von U_D auf die Löcherbeweglichkeit genau entgegengesetzt zu PcFETA2. Der Effekt von U_D auf die Löcherbeweglichkeit lässt sich bei PcFETB1 demgemäß *nicht* mit der für PcFETA2 beschriebenen unterschiedlichen Besetzung von Haftstellen entlang des OFET-Kanals begründen. Dazu ist anzumerken, dass die Drain-Ströme für PcFETB1 (vgl. Abb. 9.3.b) betragsmäßig um mindestens den Faktor 10 größer sind als für PcFETA2 (vgl. Abb. 9.1), womit der Injektion der Löcher aus der Goldelektrode in die Pentacen-Schicht bei PcFETB1 insgesamt eine größere Bedeutung zukommt. Die für PcFETB1 beobachtete Zunahme der nach Methode B ausgewerteten Löcherbeweglichkeit mit $|U_D|$ ist zudem charakteristisch für eine Begrenzung des Drain-Stroms durch Schottky-Kontakte [205]. Deshalb ist anzunehmen, dass der Drain-Strom und die effektive Löcherbeweglichkeit von PcFETB1 insbesondere bei kleinen $|U_D|$ durch die Injektion der Löcher über eine Schottky-Barriere limitiert wurden. Dahingegen ist der Kennlinienverlauf von PcFETA2 in Abbildung 9.8 *nicht* mit einer Begrenzung des Drain-Stroms durch einen Schottky-Kontakt vereinbar. Für eine exakte Analyse der Kontaktwiderstände zwischen den Goldelektroden und der Pentacen-Schicht sind an dieser Stelle so genannte Vierpunktmessungen [1] erforderlich, die jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit *nicht* durchgeführt wurden.

Fazit zur Abhängigkeit der Löcherbeweglichkeit von U_G und U_D

Der obige Vergleich der Resultate zu PcFETA2 und PcFETB1 zeigt, dass sich die Struktur und Morphologie der Pentacen-Schichten *nicht* nur absolut gesehen auf die Löcherbeweglichkeit (vgl. Kap. 9.4), sondern zusätzlich auf den Verlauf der Löcherbeweglichkeit mit U_G und U_D auswirkten. Dabei werden Unterschiede in der strukturellen Ordnung der Pentacen-Schichten mit betragsmäßig steigender Gate-Spannung bzw. Flächenladung Q_{ges} zunehmend deutlich. Als Ursache für die mit zunehmendem $|U_G|$ steigende Differenz in der Löcherbeweglichkeit zwischen PcFETA2 und PcFETB1 kommt das Befüllen von Haftstellen in Frage, weil dadurch die Streuung der Löcher an strukturellen Defekten in der Pentacen-Schicht relativ gesehen an Bedeutung gewinnt und sich zugleich PcFETA2 und PcFETB1 in der strukturellen Ordnung stark voneinander unterscheiden. Zudem kommt hier die mit zunehmendem $|U_G|$ steigende Konzentration der Löcher an der Grenzfläche zum Aluminiumoxid als Ursache in Betracht, wodurch der Löchertransport zunehmend mehr durch Grenzflächendefekte oder eine durch die Löcher selbst hervorgerufene lokale Polarisation des Dielektrikums gestört wird. Daneben sind die unterschiedliche Besetzung von Haftstellen entlang des OFET-Kanals und Kontaktwiderstände zu berücksichtigen.

Der Ladungstransport durch einen OFET wird demgemäß durch überlagerte Effekte bestimmt, die sich über eine Variation von U_G , U_D und der strukturellen Ordnung differenzieren lassen. Umgekehrt formuliert, eignen sich Feldeffektmessungen im Prinzip dazu, die strukturelle Ordnung und Ladungstransporteigenschaften des organischen Halbleiters im Bereich der Grenzfläche zum Gate-Isolator systematisch zu untersuchen, weil sich die Ladungsdichte und die Ladungsverteilung über den OFET-Kanal gezielt durch die Gate- und Drain-Spannung einstellen lassen (vgl. Kap. 2.3.2). Die Interpretation der OFET-Kennlinien wird jedoch dadurch erschwert, dass im Rahmen der vorliegenden Arbeit *keine* weitere die Feldeffektmessungen ergänzende *Grenzflächenmethode* eingesetzt wurde. Eine zusätzliche Auswertung der Temperaturabhängigkeit des Stromverhältnisses I_{Dexp}/I_{Dsim} und der Löcherbeweglichkeit als Funktion von U_G , U_D ist hier sinnvoll, um die elementaren Mechanismen aufzuklären, die den einzelnen Effekten zu Grunde liegen. Zudem ist die „Sättigungsbeweglichkeit“ bei allen untersuchten PcFETs thermisch aktiviert (vgl. Kap. 9.3.5), was mit dem MTR-Modell kompatibel ist. Vom Prinzip her lässt sich der beobachtete Anstieg der Löcherbeweglichkeit mit $|U_G|$ und T_{Probe} alternativ zum MTR-Modell auch anhand eines Hüpfmodells, wie es z.B. in [206] beschrieben ist, erklären, wodurch sich die vorhergehende Interpretation jedoch *nicht* grundlegend verändert.

Literaturvergleich zum Einfluss von U_G und U_D auf die Ladungsträgerbeweglichkeit

Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit beobachtete Anstieg der Feldeffektbeweglichkeit mit betragsmäßig zunehmender Gate-Spannung (vgl. Abb. 9.14) ist für amorphe und polykristalline organische Halbleiterschichten allgemein charakteristisch und wird in der Literatur anhand des MTR-Modells oder mit diversen Hüpfmodellen interpretiert [1]. Dahingegen wurde ein Rückgang der Löcherbeweglichkeit mit betragsmäßig steigender Gate-Spannung $|U_G|$ bisher nur für sehr hohe Ladungsträgerdichten beobachtet, die üblicherweise in den meisten auf amorphen SiO_2 basierenden OFETs *nicht* erreicht werden, d.h. einige wenige 10^{12} cm^{-2} übersteigen. Dieser Sachverhalt wurde zuerst von Horowitz et al. [207] aufgedeckt. Horowitz et al. [207] registrierten für Pentacen-Aufdampfschichten auf reinen Aluminiumoxid-Substraten einen Rückgang der Feldeffektbeweglichkeit bei Löcherdichten über $\sim 1.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Dieses Ergebnis deuten Horowitz et al. [207,208] anhand eines Multilag-Modells [208] für die Pentacen-Schichten, das die mit $|U_G|$ steigende Konzentration der Löcher in der ersten Moleküllage auf der Oxidoberfläche berücksichtigt und dabei von einer im Vergleich zu den nach-

folgenden Moleküllagen kleineren effektiven Löcherbeweglichkeit der ersten Moleküllage ausgeht. Das von Horowitz et al. [207,208] eingeführte Multilagen-Modell erklärt also den Rückgang der Löcherbeweglichkeit bei sehr hohen Ladungsträgerdichten, wozu das MTR-Modell prinzipiell ungeeignet ist. In der vorliegenden Arbeit wird der Rückgang der Löcherbeweglichkeit bei sehr hohen Ladungsdichten mit der Konzentration der Ladungsträger an der Grenzfläche erklärt, was im Prinzip mit dem Multilagen-Modell von Horowitz et al. konform ist. Die obige Interpretation zur Abhängigkeit der Löcherbeweglichkeit von U_G bei PcFETA2 geht also in wesentlichen Aspekten auf Horowitz et al. [207,208] zurück. Die maximal erreichte Löcherdichte ist für PcFETA2 mit $Z_{ges} = 4.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ jedoch um circa den Faktor 3 kleiner als in [207], was als Ursache für den relativ schwachen Rückgang der Löcherbeweglichkeit bei PcFETA2 anzusehen ist.

Zum Einfluss der Drain-Spannung auf die Ladungsträgerbeweglichkeit in OFETs sind dahingegen relativ wenige Arbeiten bekannt [52,205], die sich zudem ausschließlich mit organischen Einkristallen beschäftigen. Sofern man Kontaktwiderstände und Auswertartefakte außer Acht lässt, bleibt bei diesen monokristallinen OFETs die Feldeffektbeweglichkeit im Gegensatz zu PcFETA2 und PcFETB1 (vgl. Abb. 9.13-14) unabhängig von U_D und U_G praktisch konstant [52,205], was auf eine kleinere Haftstellen- und Defektdichte in monokristallinen OFETs hindeutet. Die zuvor für PcFETA2 beschriebene unterschiedliche Besetzung von Haftstellen entlang des OFET-Kanals ist also nur für polykristalline Feldeffekttransistoren mit relativ geringer struktureller Ordnung von Bedeutung.

9.6 Dynamische Effekte auf die Kennliniencharakteristik

Zu den in Kapitel 9.5 aufgeführten „statischen“ Effekten kommen zusätzlich „dynamische“ Effekte für die Erklärung der Kennliniencharakteristik hinzu, die nachfolgend vorgestellt werden. Als dynamische Effekte werden dabei Effekte bezeichnet, die durch den zeitlichen Messablauf selber hervorgerufen werden und sich dadurch von den statischen Effekten unterscheiden.

9.6.1 Hystereseeffekt

Ein Hystereseeffekt trat insbesondere während der Messung der Transferkennlinien auf. In Abbildung 9.23.a ist dazu die Kennlinie A dargestellt, die eine für die Transferkennlinien der Feldeffekttransistoren typische Hysterese zeigt. Die Hysterese besteht hier darin, dass der in Richtung negativer U_G , d.h. in Vorwärtsrichtung, gemessene Drain-Strom betragsmäßig stets dem in Rückwärtsrichtung gemessenen Drain-Strom übersteigt. Der negative Drain-Strom ist dabei in Vorwärtsrichtung um durchschnittlich den Faktor 1.2 größer als in der umgekehrten Richtung. Nähert man Kennlinie A im Intervall von $U_G = -50 \text{ V}$ bis $U_G = -30 \text{ V}$ linear an, dann bekommt man für den Vorwärtsteil die Geradensteigung $m_{vor} = -1.42 \times 10^{-4} \text{ A}^{1/2}\text{V}^{-1}$ und für den Rückwärtsteil die Steigung $m_{rück} = -1.57 \times 10^{-4} \text{ A}^{1/2}\text{V}^{-1}$. Demgemäß ist die effektive Löcherbeweglichkeit in diesem Intervall nach Methode A (vgl. Kap. 2.3.4) in Vorwärtsrichtung mit $3.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ um circa den Faktor 1.2 kleiner als in der umgekehrten Richtung mit $4.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, wobei sich zudem die Schwellenspannung um circa 1 V in Richtung negativer Spannungen verschiebt.

Zudem stimmt in Abbildung 9.23.a die Kennlinie E besser mit dem Rückwärtsteil als mit dem Vorwärtsteil der Kennlinie A überein, wobei Kennlinie E im Unterschied zu Kennlinie A nicht direkt als Transferkennlinie gemessen, sondern aus dem Ausgangskennlinienfeld von PcFETC1 extrahiert wurde. Methode A liefert weiterhin für Kennlinie E eine um circa den Faktor 7 kleinere effektive Löcherbeweglichkeit. Aus den Ausgangskennlinienfeldern erhält

man also kleinere Löcherbeweglichkeiten als aus den dazugehörigen Transferkennlinien, was im Abschnitt 9.6.3 erörtert wird.

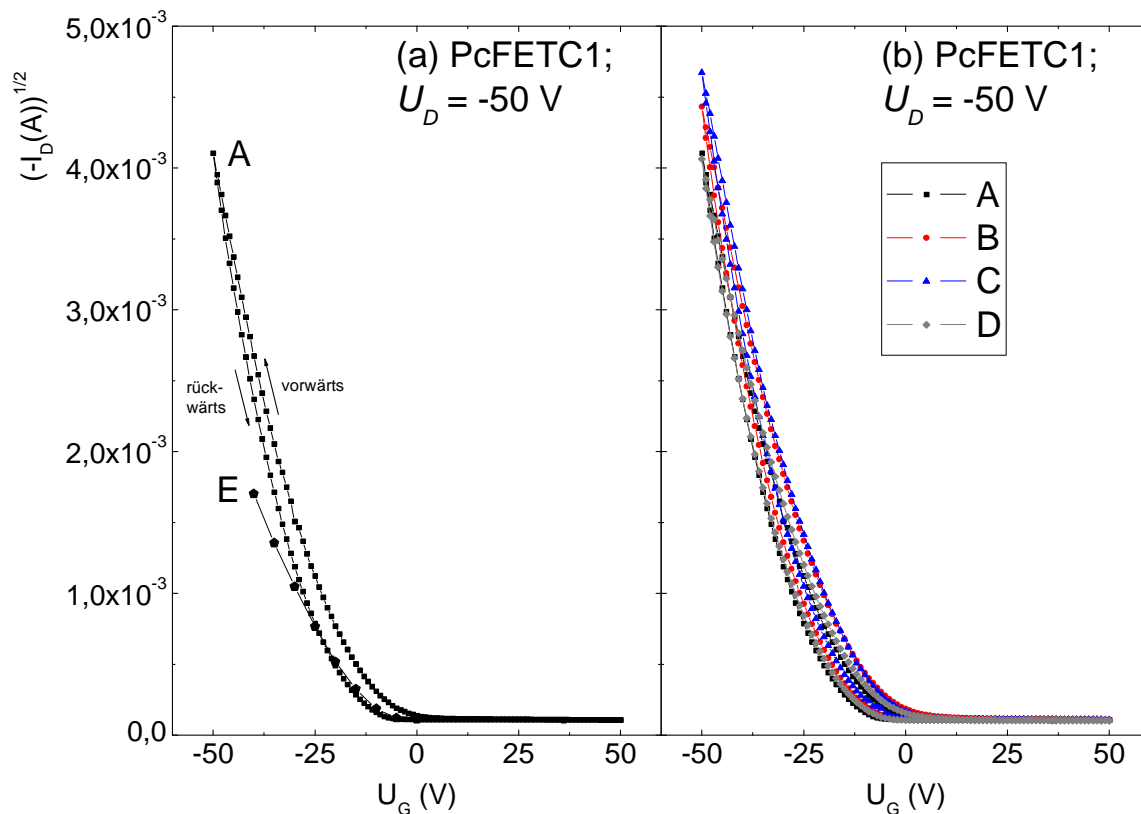


Abb. 9.23: Transferkennlinien von PcFETC1 für $U_D = -50\text{V}$, die in der Reihenfolge von A bis D bei Raumtemperatur gemessen wurden. Die Gate-Spannung wurde jeweils in 1 V-Schritten zuerst in Vorwärtsrichtung von $U_G = 50\text{ V}$ auf $U_G = -50\text{ V}$ herabgesetzt und danach in Rückwärtsrichtung von $U_G = -50\text{ V}$ auf $U_G = 50\text{ V}$ erhöht. Dabei betrug die Rate circa 3 V/s für Kennlinie A und Kennlinie D, 1 V/s für Kennlinie B und 10 V/s für Kennlinie C. Der zeitliche Abstand zum Ende der vorhergehenden Messung betrug circa 2 Minuten für Kennlinie B und Kennlinie C, 20 Minuten für Kennlinie A und 45 Minuten für Kennlinie D. Die Transferkennlinien zeigen eine deutliche Hysterese, wobei zusätzlich ein Memory-Effekt auftritt. Ferner ist Kennlinie E aus Abbildung 9.4.c eingezeichnet, die im Unterschied zu den Kennlinien A bis D *nicht* als Transferkennlinie gemessen, sondern aus dem Sättigungsbereich des Ausgangskennlinienfeldes von PcFETC1 in Abbildung 9.3.c extrahiert wurde. Dabei war die Vorschubgeschwindigkeit der Gate-Spannung für das Ausgangskennlinienfeld von PcFETC1 effektiv um circa den Faktor 20 kleiner als im Fall der Kennlinie A. Der Übersicht halber ist die Grafik in (a) und (b) aufgeteilt (Details s. Text).

9.6.2 Memory-Effekt

In Abbildung 9.23.b sind neben der Kennlinie A zusätzlich die Kennlinien B bis D eingezeichnet, die in der angegebenen Reihenfolge aufgenommen wurden. Auch diese Transferkennlinien zeigen eine deutliche Hysterese, wobei *kein* systematischer Zusammenhang zwischen der Vorschubgeschwindigkeit und der Hysteresefläche zu erkennen ist. Den Hystereseeffekt ist hier offensichtlich ein zweiter reversibler Effekt überlagert, der nachfolgend als Memory-Effekt bezeichnet wird. Der Memory-Effekt besteht hier darin, dass der Drain-Strom vom Betrag her sukzessive mit der Anzahl der Messungen ansteigt, solange der zeitliche Abstand zwischen den Messungen verhältnismäßig klein ist. Diesen Effekt erkennt man in Abbildung 9.23.b am Beispiel der Kennlinien B bis C, die mit einem relativ kleinen zeitlichen Abstand zur vorhergehenden Messung von jeweils zwei Minuten gemessen wurden. Nach längerem Warten erhält man jedoch wieder die ursprüngliche Kennliniencharakteristik. Dies sieht man Abbildung 9.23.c daran, dass der Verlauf der Kennlinie D nahezu mit demjenigen

der Kennlinie A übereinstimmt, wobei der zeitliche Abstand zur vorhergehenden Messung bei diesen beiden Kennlinien mindestens 20 Minuten beträgt und damit relativ groß ist. Der Memory-Effekt und Hystereseeffekt beeinflussen die Kennliniencharakteristik der PcFETs demnach nur temporär, wobei sukzessives Messen mit kurzen zeitlichen Abständen den Drain-Strom betragsmäßig erhöht.

9.6.3 Diskussion der dynamischen Effekte

Die im Abschnitt 9.6.2 geschilderten dynamischen Effekte lassen sich plausibel mit einem langsamen Entleeren energetisch tiefer Elektronenhaftstellen in der Nähe zum Gate-Isolator begründen. Den beobachteten Hystereseeffekt (vgl. Kap. 9.6.1) erklärt dabei das folgende Modell, das in wesentlichen Teilen der Literatur [209] entnommen ist: Die Hysterese wird durch Elektronenhaftstellen verursacht, die bei positiven Gate-Spannungen sofort aufgefüllt, aber bei negativen Gate-Spannungen zeitlich verzögert entleert werden. Demzufolge werden bei $U_G < 0$ V in Vorwärtsrichtung (vgl. Abb. 9.23.a), um die in den Elektronenhaftstellen gespeicherte negative Ladung auszugleichen, mehr Löcher influenziert als sonst nach der jeweiligen Gate-Spannung und Isolatorkapazität erforderlich wäre. Die in Haftstellen gefangenen Elektronen erhöhen also quasi $|U_G|$. Weil bereits in Vorwärtsrichtung ein großer Teil der Haftstellen entleert wird, werden in der umgekehrten Richtung insgesamt weniger Löcher influenziert, woraus ein betragsmäßig kleinerer Drain-Strom in Rückwärtsrichtung resultiert. Der Memory-Effekt (vgl. Abb. 9.6.2) erklärt sich im Prinzip damit, dass auch während des Rücklaufs *nicht* alle Elektronen aus den Haftstellen befreit werden, sondern in energetisch tiefen Haftstellen eingefangen sind und dort über längere Zeit gespeichert bleiben, woraus ein vom Betrag her größerer Drain-Strom bei den nachfolgenden Messungen resultiert. Diese Vorstellung schließt die Existenz energetisch flacher Löcherhaftstellen *nicht* aus und stellt demgemäß *keinen* Widerspruch zum MTR-Modell in Kapitel 9.5.2 dar.

Neben den dynamischen Effekten lässt sich auch das für die PcFETs beobachtete unipolare Verhalten (vgl. Kap. 9.3.1) plausibel mit einer großen Dichte energetisch tiefer Elektronenhaftstellen in der Nähe zum Aluminiumoxid erklären. Über die mikroskopische Ursache von Elektronenhaftstellen lassen die experimentellen Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit allerdings *keine* Aussage zu. Aus der Literatur [47] zu polymeren OFETs ist dazu bekannt, dass endständige Hydroxylgruppen an der SiO_2 -Oberfläche als tiefe Haftstellen für Elektronen wirken. Aufgrund dessen werden auch hier endständige Hydroxylgruppen an der Aluminiumoxid-Oberfläche als mikroskopische Ursache für tiefe Elektronenhaftstellen in den PcFETs angenommen. Alternativ zum obigen Modell lässt sich der Hystereseeffekt auch anhand des in [209] dokumentierten Modells mit energetisch tiefen Löcherhaftstellen begründen, wobei die Hysterese in der selben Richtung durchlaufen wird wie für tiefe Elektronenhaftstellen. Der beobachtete Memory-Effekt und das unipolare Verhalten der PcFETs können jedoch anhand tiefer Löcherhaftstellen *nicht* befriedigend erklärt werden und sind demgemäß als Indizien für tiefe Elektronenhaftstellen in den PcFETs zu werten.

Für den im Abschnitt 9.6.1 geschilderten Unterschied in der Löcherbeweglichkeit zwischen den Ausgangskennlinienfeldern und den Transferkennlinien wird die um circa eine Größenordnung kleinere Vorschubgeschwindigkeit von U_G in den Ausgangskennlinienfeldern verantwortlich gemacht. Aufgrund der kleineren Vorschubgeschwindigkeit von $|U_G|$ werden im Fall der Ausgangskennlinienfelder mehr Elektronenhaftstellen bei positiven Gate-Spannungen entleert. Nach der obigen Überlegung zum Hystereseeffekt resultiert daraus ein kleinerer Anstieg des negativen Drain-Stroms und demgemäß eine kleinere Löcherbeweglichkeit als im Fall der Transferkennlinien. Die Hysterese der Ausgangskennlinien, die man beispielsweise in Abbildung 9.1 erkennt, ist gegenüber der Hysterese der Transferkennlinien typischerweise

kleiner, weil die influenzierte Flächenladung Q_{ges} während der Aufnahme der Ausgangskennlinien (variables U_D) weniger stark variiert als im Fall der Transferkennlinien (variables U_G). Siehe dazu auch Abbildung 9.10!

9.7 Irreversible Effekte auf die Kennliniencharakteristik

Neben den in Kapitel 9.5-6 beschriebenen reversiblen Effekten gab es auch irreversible Effekte auf die Kennliniencharakteristik der PcFETs, die nachfolgend behandelt werden.

9.7.1 Degradation durch Betrieb oder bloßes Lagern unter Vakuum

Inwieweit sich das bloße Lagern der Feldeffekttransistoren unter Vakuum auf die Ausgangskennlinienfelder auswirkte, wurde exemplarisch für PcFETE1 untersucht. Dazu sind in Abbildung 9.24.a-b zwei unterschiedliche Ausgangskennlinienfelder von PcFETE1 dargestellt, wovon das linke *vor* und das rechte *nach* einer dreiwöchigen Lagerzeit unter Vakuum aufgenommen wurde. Nach der Lagerung sättigen die Drain-Ströme erst später, d.h. bei größeren $|U_D|$, als vor der Lagerung. Allerdings sind die Sättigungsdrainströme bei gleichen U_G und U_D in beiden Fällen nahezu identisch. Eine mögliche Ursache hierfür ist die Zunahme *nicht* ohmscher Kontaktwiderstände zwischen der Pentacen-Schicht und den Goldelektroden infolge einer partiellen Entnetzung der Goldelektroden während der Lagerzeit. Diese Interpretationsmöglichkeit ist mit XPS-Daten zu Pentacen-Aufdampfschichten auf Au(111) von Beernink et al. [210] kompatibel, die auf eine zeitliche Entnetzung der Goldoberfläche hinweisen, die erst nach mehreren Stunden beendet war. Längeres Lagern unter Vakuum war demnach mit einer irreversiblen Veränderung der Kennliniencharakteristik verbunden.

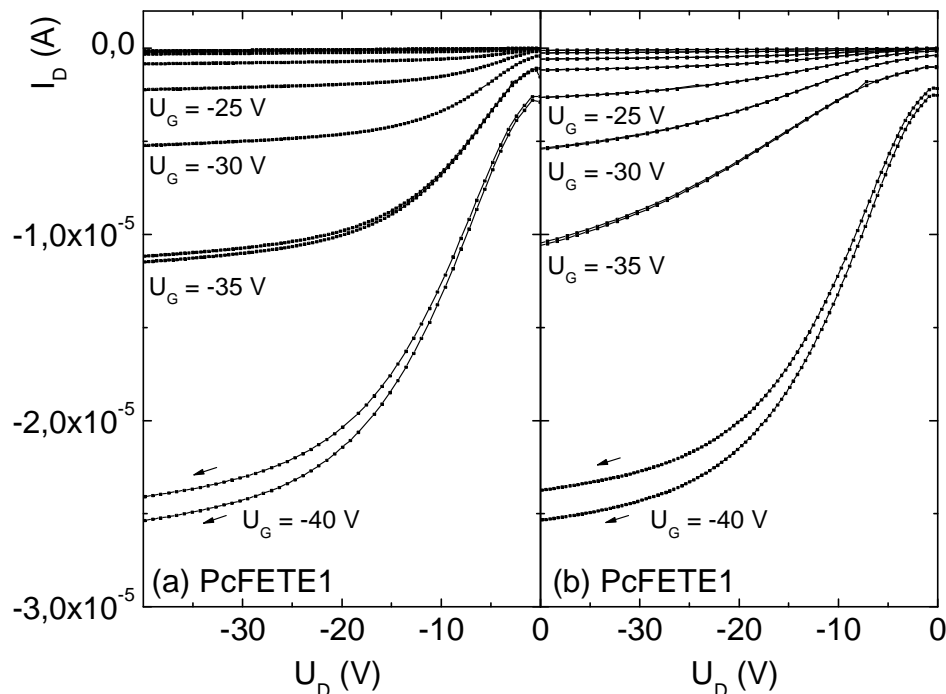


Abb. 9.24: Ausgangskennlinienfelder von PcFETE1, die (a) *vor* und (b) *nach* einer Lagerzeit von drei Wochen bei Raumtemperatur gemessen wurden. Dazu wurde PcFETE1 unter einem Druck von 3×10^{-7} mbar bei Raumtemperatur in der Hochvakuum-Messkammer gelagert, wobei *keine* elektrischen Messungen durchgeführt wurden. Alle Ausgangskennlinien wurden für absteigendes $|U_G|$ aufgenommen.

Weiterhin wurde exemplarisch für PcFETB3 untersucht, inwieweit sich ein längerer Betrieb unter Vakuum bei nur kurzem Lagern auf die Ausgangskennlinienfelder auswirkte. Dazu sind

in Abbildung 9.25.a-b zwei unterschiedliche Ausgangskennlinienfelder von PcFETB3 gezeigt, wobei das linke *vor* und das rechte *nach* einer Gesamtbetriebszeit von 37 Minuten aufgenommen wurde. Davon entfielen 14 Minuten auf Messungen bei Raumtemperatur und 23 Minuten auf Messungen im Temperaturbereich zwischen 4 K und 250 K. Man erkennt hier, dass die Kennliniencharakteristik weitgehend erhalten blieb. Demzufolge wirkte sich ein längerer Betrieb der PcFETs unter Vakuum *nicht* wesentlich auf die Kennliniencharakteristik aus.

Speziell bei Probe A nahm allerdings die Löcherbeweglichkeit mit der Zeit zu. So lag beispielsweise die Sättigungsbeweglichkeit von PcFETA2 bei $U_D = -40$ V einen Tag nach dem Abscheiden der Pentacen-Schicht bei $\mu_+ = 5.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und nach weiteren fünf Tagen bei $\mu_+ = 9.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, was auf ein Ausheilen struktureller Defekte nach dem Abscheiden der Pentacen-Schichten hinweist.

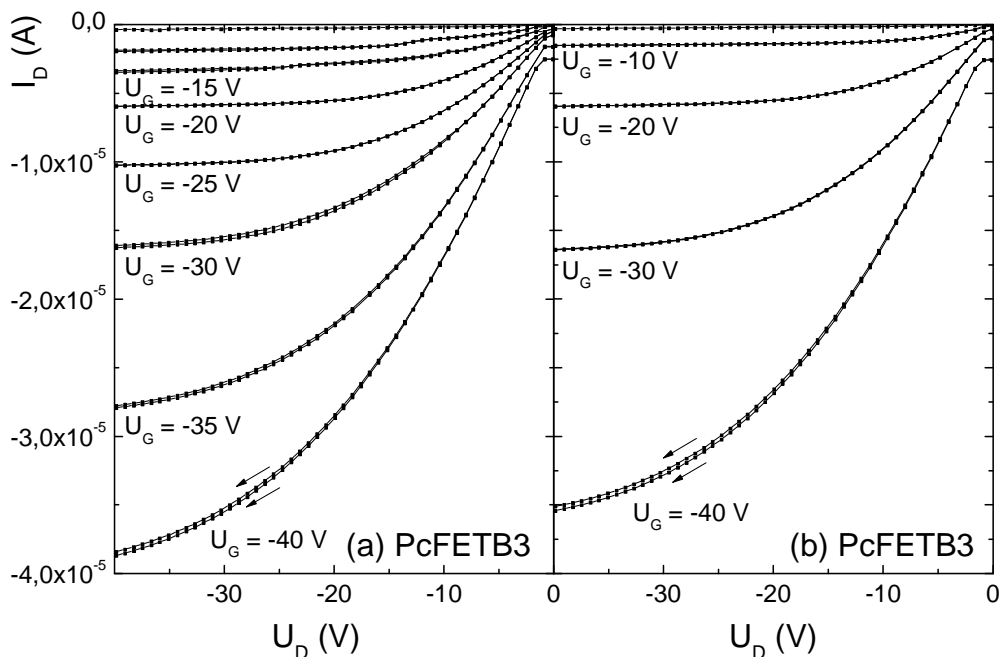


Abb. 9.25: Ausgangskennlinienfelder von PcFETB3, die (a) *vor* und (b) *nach* einer Gesamtbetriebszeit von 37 Minuten unter Vakuum ($p \leq 4 \times 10^{-7}$ mbar) bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Der zeitliche Abstand zwischen den beiden Messungen beträgt hier fünf Tage. Man erkennt hier, dass die Kennliniencharakteristik auch nach längerem Betrieb unter Vakuum weitgehend erhalten blieb.

9.7.2 Degradation durch Betrieb oder bloßes Lagern unter Luft

An drei verschiedenen PcFETs in Probe A wurde beispielhaft getestet, inwieweit sich ein Betrieb oder bloßes Lagern an Luft auf die Kennliniencharakteristik auswirkte. Dazu wurde die Messkammer für insgesamt 108 Minuten mit Umgebungsluft belüftet. *Vor* und *nach* dem Belüften wurden von allen drei PcFETs Ausgangskennlinienfelder unter Vakuum aufgenommen. Dahingegen wurden *während* des Belüftens nur von PcFETA2 Ausgangskennlinienfelder gemessen. Der exakte zeitliche Verlauf der Messungen ist in Tabelle 9.2 angegeben. In Abbildung 9.26.a-c sind zu diesen Messungen einige typische Ausgangskennlinienfelder gezeigt. Man sieht hier, dass die Drain-Ströme bei allen drei PcFETs durch das Belüften zurückgegangen sind. Je nach PcFET sind hier die Sättigungsdrainströme nach vorübergehender Belüftung vom Betrag her um den Faktor ~ 1.2 bis ~ 2.4 kleiner als vor der Belüftung der Messkammer.

In Abbildung 9.27.a-b erkennt man, dass die Löcherbeweglichkeit sowohl nach dem Betrieb als auch nach der bloßen Lagerung an Luft um circa den Faktor 2 kleiner als vor der Belüftung der Messkammer war, womit sich letztlich nur die Lagerung an Luft auf die Löcherbeweglichkeit auswirkte. Weiterhin verdeutlicht Abbildung 9.27.a, dass die Löcherbeweglichkeit infolge des Belüftens zuerst sprunghaft um circa den Faktor 3 abfiel, aber bei weiterem Messen an Luft wieder kontinuierlich auf etwa die Hälfte des Ausgangswertes anstieg. Ferner waren die Schwellspannungen aller drei PcFETs nach dem Belüften gegenüber vor der Belüftung praktisch unverändert (vgl. Abb. 9.27.a-b). Unter Luft verschob sich allerdings die Schwellspannung um circa 10 V in Richtung positiver Werte, was in Abbildung 9.27.a zu erkennen ist. Das Belüften bewirkte demnach eine reversible Verschiebung der Schwellspannung in Richtung positiver Werte, jedoch eine irreversible Abnahme der Löcherbeweglichkeit. Weiterhin sieht man in Abbildung 9.28.a-c, dass die Hysterese der Ausgangskennlinien während des Belüftens deutlich größer als unter Vakuum war.

Zeitpunkt	Messbedingungen	PcFETA2	PcFETA1	PcFETA4
3.8.2004; 12.32 h	Vakuum ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar)	Messung 1	<i>keine Messung</i>	<i>keine Messung</i>
3.8.2004; 13.18 h		<i>keine Messung</i>	Messung 1	
3.8.2004; 13.31 h				Messung 1
4.8.2004; 8.23 h		Messung 2	<i>keine Messung</i>	<i>keine Messung</i>
4.8.2004; 8.32 h		Messung 3		
4.8.2004; 8.42 h	<i>Belüften mit Umgebungsluft</i>			
4.8.2004; 9.42 h		Messung 4	<i>keine Messung</i>	<i>keine Messung</i>
4.8.2004; 9.52 h		Messung 5		
4.8.2004; 10.01 h		Messung 6		
4.8.2004; 10.19 h		Messung 7		
4.8.2004; 10.30 h	Anschalten der Öldiffusionspumpe			
4.8.2004; 17.52 h	Vakuum ($p = 4 \times 10^{-5}$ mbar)	Messung 8	<i>keine Messung</i>	<i>keine Messung</i>
4.8.2004; 18.03 h		Messung 9		
5.8.2004; 9.46 h	Vakuum ($p = 2 \times 10^{-5}$ mbar)	Messung 10		
5.8.2004; 9.55 h		<i>keine Messung</i>		
5.8.2004; 14.11 h			Messung 2	<i>keine Messung</i>

Tabelle 9.2: Zeitlicher Ablauf der Messungen, mit denen untersucht wurde, inwieweit sich ein Betrieb oder bloßes Lagern an Luft auf die Kennliniencharakteristik der PcFETs auswirkte. Angegeben sind die Startzeitpunkte für die Messungen der Ausgangskennlinienfelder, aus denen nach Methode A (vgl. Kap. 2.3.4) die Löcherbeweglichkeiten und Schwellspannungen bestimmt wurden, die in Abbildung 9.27.a-b aufgetragen sind. Die Messzeit für ein Ausgangskennlinienfeld lag bei circa fünf Minuten. Um einer Photooxidation des Pentacens an Luft vorzubeugen, wurde die Messkammer während der Experimente abgedunkelt.

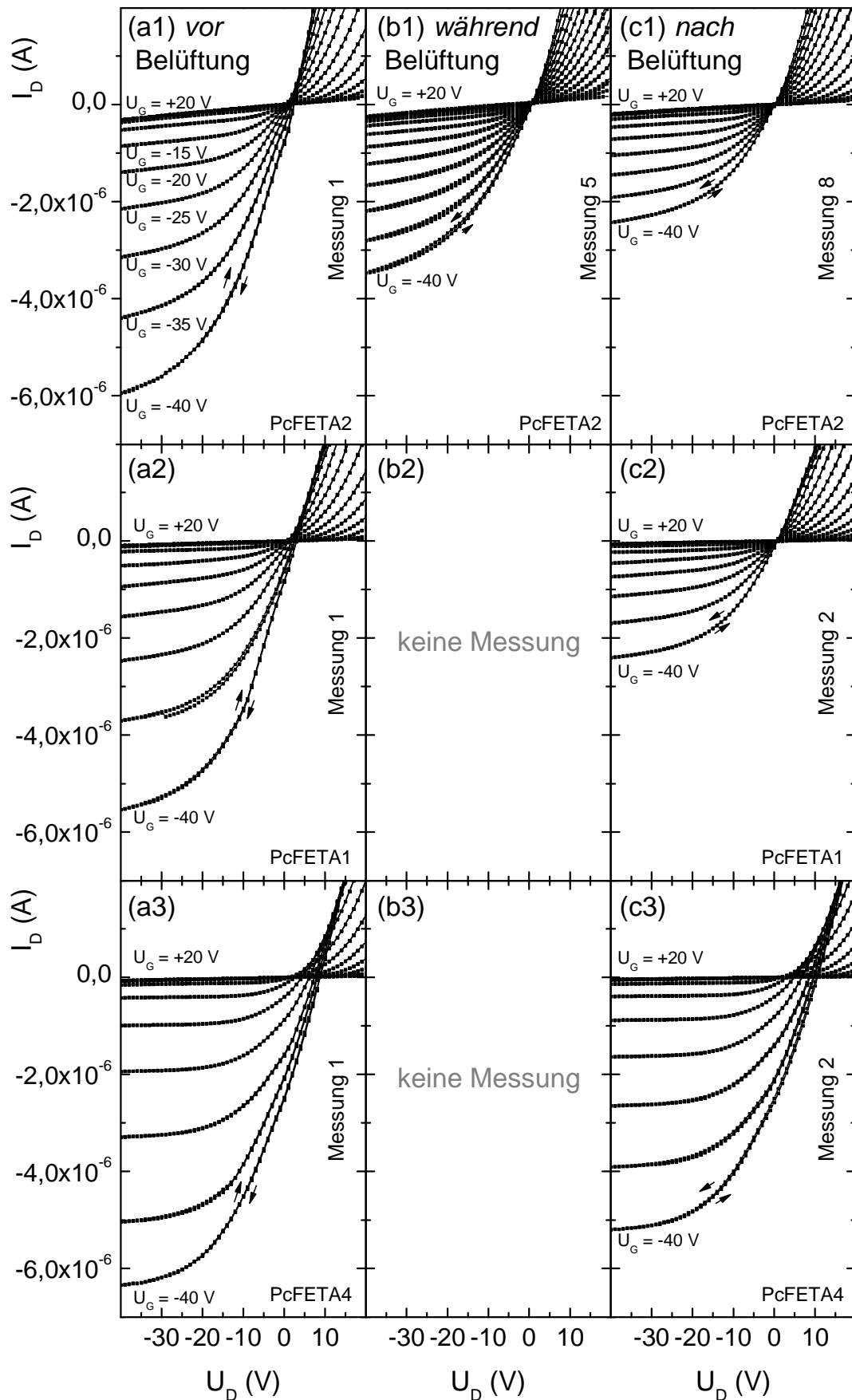


Abb. 9.26: Ausgangskennlinienfelder von drei PcFETs in Probe A, die (a) vor und (c) nach vorübergehender Belüftung der Messkammer bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Nur für PcFETA2 wurden zusätzlich Ausgangskennlinienfelder während des Belüftens gemessen, wovon hier allerdings nur eines (b) gezeigt ist.

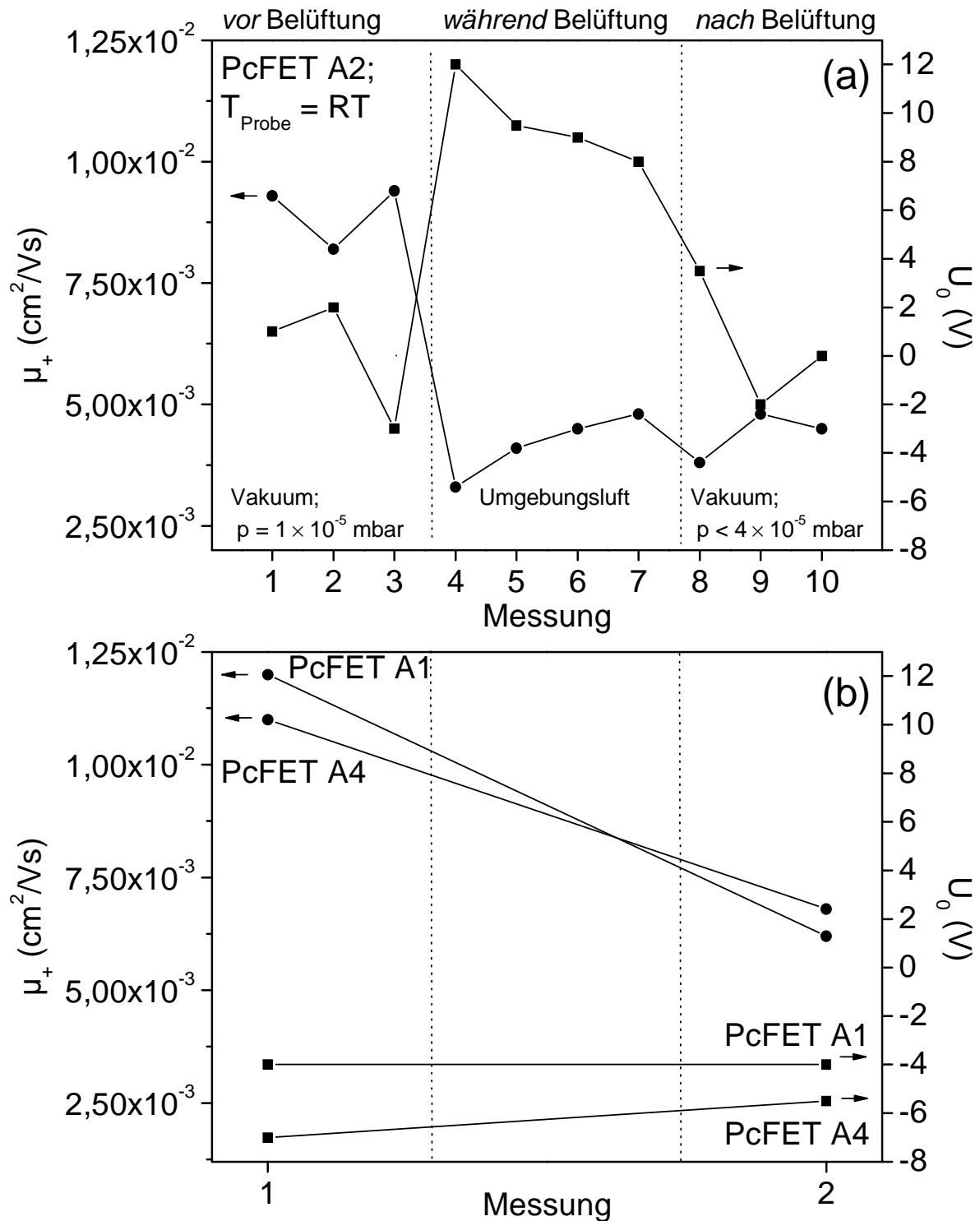


Abb. 9.27: Löcherbeweglichkeiten und Schwellspannungen von drei PcFETs in Probe A vor, während und nach Belüftung mit Umgebungsluft bei Raumtemperatur, die nach Methode A (vgl. Kap. 2.3.4) aus den Ausgangskennlinienfeldern bei $U_D = -40$ V bestimmt wurden. Dabei wurde der Drain-Strom nach der im Anhang B beschriebenen Prozedur um den Leckstrom korrigiert. Der exakte zeitliche Verlauf der Messungen ist in Tabelle 9.2 angegeben. Bei allen drei PcFETs ist die Löcherbeweglichkeit nach dem Belüften um circa den Faktor 2 kleiner als vor der Belüftung der Messkammer. Die Schwellspannung verschob sich während des Belüftens reversibel in Richtung positiver Werte.

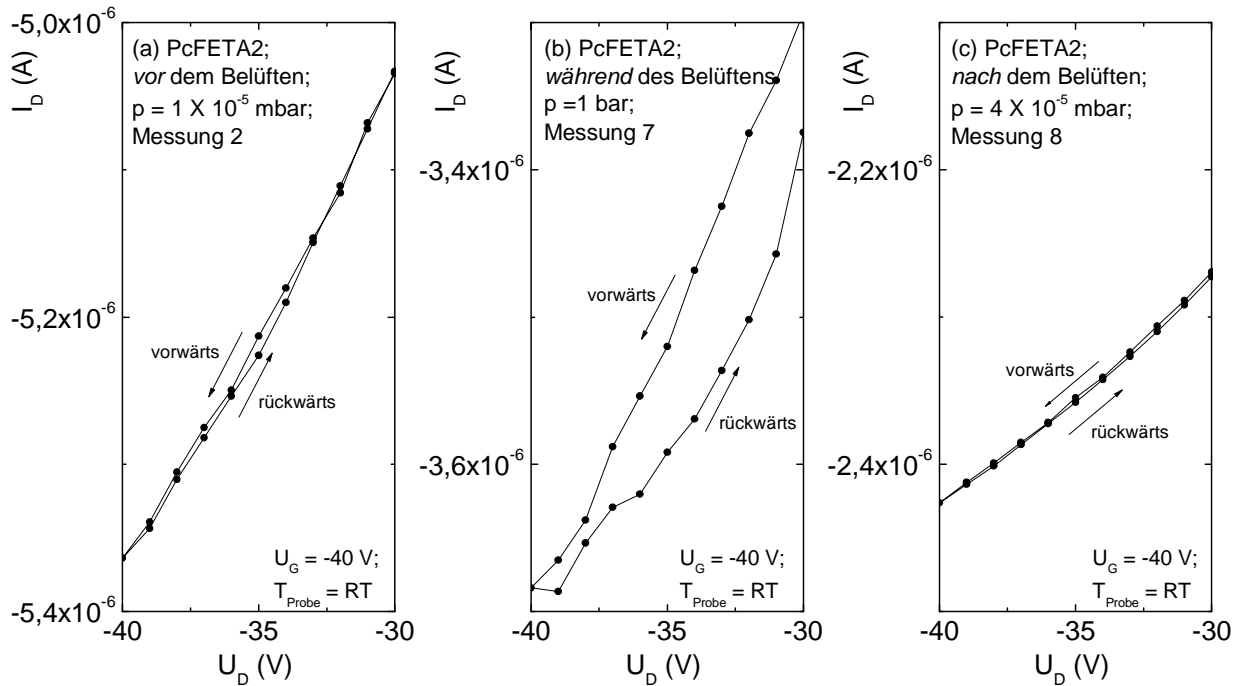
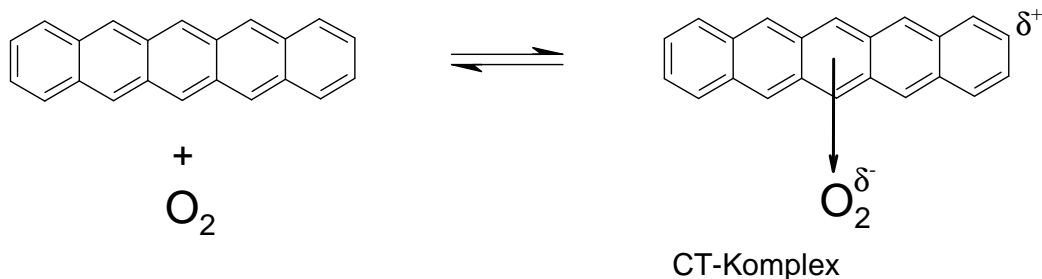


Abb. 9.28: Ausgangskennlinien von PcFETA2 bei $U_G = -40$ V, die (a) vor dem Belüften, (b) während des Belüftens und (c) nach dem Belüften der Messkammer aufgenommen wurden. Gemessen wurde stets zuerst von $U_D = 20$ V bis $U_D = -40$ V und anschließend in der umgekehrten Richtung. Hier ist jedoch nur der Bereich von $U_D = -30$ V bis $U_D = -40$ V dargestellt, um zu verdeutlichen, dass die Hysterese der Ausgangskennlinien während des Belüftens wesentlich größer als unter Vakuum war.

Diskussion zur Degradation unter Luft

Die Diskussion beginnt mit der beobachteten reversiblen Verschiebung der Schwellspannung unter Luft (vgl. Abb. 9.27.a). Diese lässt sich plausibel anhand der Bildung eines relativ schwach gebundenen Charge-Transfer-Komplexes (CT-Komplexes) zwischen dem Luftsauerstoff und den Pentacen-Molekülen erklären. Dabei stellt sich zwischen dem CT-Komplex und den ungebundenen Komponenten wahrscheinlich ein chemisches Gleichgewicht ein, das sich mit zunehmendem Sauerstoff-Partialdruck reversibel auf die Seite des CT-Komplexes verschiebt, wie im nachfolgenden Schema illustriert ist.



Aufgrund seiner relativ großen Elektronegativität [169] wirkt der Sauerstoff im CT-Komplex als Elektronenakzeptor. Dadurch erhöht sich effektiv die intrinsische Löcherdichte im Volumen der Pentacen-Schicht, womit sich nach Gleichung 2.24 die Schwellspannung in Richtung positiver Werte verschiebt. Dabei entspricht die beobachtete Verschiebung der Schwellspannung von ~ 10 V in Richtung positiver Werte (vgl. Abb. 9.27.a) einer dotierten Löcherdichte von $\sim 1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Diese p-Dotierung wirkte sich jedoch *nicht* auf die Löcherbeweglichkeit aus. Dafür spricht, dass sich die Löcherbeweglichkeit durch das erneute Evakuieren der

Messkammer im Gegensatz zur Schwellspannung praktisch *nicht* veränderte, was in Abbildung 9.27.a zu erkennen ist. Die durch das Belüften hervorgerufene irreversible Abnahme der Löcherbeweglichkeit (vgl. Abb. 9.27.a-b) lässt sich also *nicht* mit der vorgeschlagenen reversiblen p-Dotierung durch Sauerstoff erklären. Vielmehr kommt als Ursache hierfür eine chemische Reaktion zwischen dem Pentacen und dem Wasser oder Sauerstoff aus der Luft in Betracht. Dadurch wurden möglicherweise strukturelle Defekte oder Haftstellen in die Pentacen-Schicht eingeführt, was vermutlich zu der beobachteten Abnahme der Löcherbeweglichkeit unter Luft führte.

Eine plausible Erklärung für die reversible Vergrößerung der Hysterese unter Luft (vgl. Abb. 9.28.a-c) ist, dass mit steigender negativer Drain-Spannung zunehmend weniger Löcher in den organischen Halbleiter influenziert werden, was man in Abbildung 9.9 erkennt. Weil dadurch die Elektronendichte im OFET-Kanal ansteigt, ist anzunehmen, dass sich das obige Gleichgewicht mit steigender negativer Drain-Spannung auf die Seite des CT-Komplexes verschiebt. Demzufolge werden mit steigender negativer Drain-Spannung einerseits zunehmend weniger Löcher durch das elektrische Feld influenziert und andererseits zunehmend mehr Löcher durch Sauerstoff implantiert. Der Sauerstoff wirkt hier im Prinzip der Abnahme der Löcherdichte entgegen. Weil die Auflösung des CT-Komplexes kinetisch gehemmt ist, tragen in Rückwärtsrichtung insgesamt mehr dotierte Löcher zum Ladungstransport bei als in Vorwärtsrichtung, woraus ein betragsmäßig größerer Drain-Strom in Rückwärtsrichtung und eine größere Hysterese an Luft resultieren (vgl. Abb. 9.28.b). Die Hysterese-richtung ist also während des Belüftens (s. Abb. 9.28.b) derjenigen vor dem Belüften (s. Abb. 9.28.a) entgegengesetzt.

Die zuvor geschilderten Ergebnisse zur Degradation der Löcherbeweglichkeit unter Luft sind insofern von Bedeutung, als alle PcFETs nach ihrer Herstellung für circa 30 Minuten unter Luft aufbewahrt wurden, um den Silberleitlack (vgl. Kap. 3.1.7) trocknen zu lassen, und erst danach in die Messkammer transferiert wurden. Es ist also davon auszugehen, dass die im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmten Löcherbeweglichkeiten systematisch durch den Proben-transfer unter Luft verfälscht wurden. Um dies zukünftig auszuschließen, ist ein Bruch des Vakuums nach der Präparation der Pentacen-Schichten zu vermeiden. Alternativ dazu könnte man die OFETs mit Aluminiumoxid verkapseln.

9.7.3 Abschließendes Fazit zu den Feldeffektmessungen

Sowohl die Ergebnisse zur Struktur und Morphologie als auch die Feldeffektmessungen sind mit dem in Abbildung 8.21 skizzierten Wachstumsmodell für die Pentacen-Schichten kompatibel, das von einem defektunterstützten Wachstum der Volumenphase ausgeht. Die strukturelle Ordnung wirkt sich dabei *nicht* nur absolut auf die Löcherbeweglichkeit, sondern zusätzlich auf den Verlauf der Löcherbeweglichkeit mit der Gate- und Drain-Spannung aus. Dabei gewinnen Unterschiede in der strukturellen Ordnung mit steigender Löcherdichte zunehmend an Bedeutung. Die Änderung der Löcherbeweglichkeit mit der Gate-Spannung lässt sich widerspruchsfrei mit zwei überlagerten Effekten erklären. (i) Bei kleinen $|U_G|$ bzw. Löcherdichten Q_{ges} macht sich das Befüllen von Haftstellen mit einem Anstieg der Löcherbeweglichkeit bemerkbar. (ii) Bei großen Löcherdichten äußern sich demgegenüber die Streuung an strukturellen Defekten und die zunehmende Konzentration der Ladungsträger an der Grenzfläche zum Oxid in einer Sättigung bzw. einem Abfall der Feldeffektbeweglichkeit.

Interessant ist der in Relation zur Änderung der Löcherdichte starke Rückgang der Feldeffektbeweglichkeit mit steigender negativer Drain-Spannung, für den eine unterschiedliche Besetzung von Haftstellen entlang des OFET-Kanals zwischen der Source- und Drain-

Elektrode verantwortlich gemacht wird. Dieser Effekt, der erstmals im Rahmen der vorliegenden Arbeit beobachtet werden konnte, ist jedoch nur für Feldeffekttransistoren mit relativ geringer struktureller Ordnung und kleine Ladungsträgerdichten dominierend. Bei OFETs mit relativ kleinen Defektdichten ist dahingegen auf Kontaktwiderstände zu achten, die typischerweise zu einem Anstieg der effektiven Ladungsträgerbeweglichkeit mit betragsmäßig zunehmender Drain-Spannung führen.

Weil sich die Ladungsdichte und Ladungsträgerverteilung im OFET-Kanal gezielt über die Gate- und Drain-Spannung einstellen lassen (s. Kap. 2.3.2), eignen sich Feldeffektmessungen prinzipiell dazu, die strukturelle Ordnung und Ladungstransporteigenschaften des organischen Halbleiters im Bereich der Grenzfläche zum Gate-Isolator zu charakterisieren. Um den Ladungstransport an der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche in OFETs weitergehend zu erforschen, fehlt im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch eine weitere zu den Feldeffektmessungen komplementäre Grenzflächenmethode, worauf bereits im Abschnitt 9.5.2 hingewiesen wurde. Eine viel versprechende Methode ist hier die optische Spektroskopie der elektronischen Übergänge der grenzflächennahen Anreicherungsschicht [211], die sich aufgrund der dort sehr starken elektrischen Feldstärken (bis etwa 10 MV/cm) gegenüber dem nahezu feldfreien Halbleitervolumen energetisch verschieben sollten.

Aus der vorhergehenden Literaturübersicht (vgl. Kap. 5.5) ist ersichtlich, dass für die Löcherbeweglichkeit von OFETs auf Basis polykristalliner Pentacen-Schichten bisher Werte zwischen $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [10] erzielt wurden. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erzielte maximale Löcherbeweglichkeit von $0.20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ liegt also um den Faktor 25 unter den bisher für polykristalline Pentacen-Feldeffekttransistoren erzielten Maximalwert und ist damit auch international konkurrenzfähig.

10 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Pentacen-Feldeffekttransistoren (PcFETs) auf Basis HF-Magnetron gesputterter Aluminiumoxid-Schichten auf mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichteten Glassubstraten hergestellt. Das zentrale Ziel war dabei, zu untersuchen, inwieweit sich die Struktur und Morphologie des organischen Halbleiters (hier: kristallines Pentacen) auf den Ladungstransport durch die Feldeffekttransistoren auswirken. Damit verbunden war das Ziel, das Wachstum der Pentacen-Schichten in Hinblick auf eine möglichst große Ladungsträgerbeweglichkeit zu optimieren. Zur Aufklärung der Struktur und Morphologie der Pentacen-Schichten wurden Röntgenbeugung in Bragg-Brentano Geometrie und mikroskopische Methoden (Licht- und Rasterkraftmikroskopie) eingesetzt. Um den Ladungstransport durch die PcFETs zu untersuchen, wurden Ausgangs- und Transferkennlinienfelder bei Proben Temperaturen zwischen 4 K und 300 K aufgenommen.

Vor dem eigentlichen Bau der Feldeffekttransistoren wurden zuerst die Aluminiumoxid-Sputterschichten auf die Durchschlagfeldstärke und den Leckstrom hin optimiert. Dabei wurde untersucht, inwieweit sich die Sputterbedingungen auf die Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Schichten auswirkten und welchen Einfluss die Elementzusammensetzung auf den Ladungstransport durch die Aluminiumoxid-Schichten nahm. Die Elementzusammensetzung wurde dazu mit elastischer Rückwärtsstreuung (ERD) hochenergetischer schwerer Ionen bestimmt. Durch Strom-Spannungs-Messungen und Impedanzspektrometrie wurden die Aluminiumoxid-Schichten zudem hinsichtlich ihrer elektrischen und dielektrischen Eigenschaften charakterisiert. Entsprechend der methodischen Vorgehensweise sind die Kernaussagen der vorliegenden Arbeit nachfolgend in drei Blöcke untergliedert.

1. Ergebnisse zur Elementzusammensetzung und zu den elektrischen Eigenschaften der Aluminiumoxid-Sputterschichten

Zusammenfassend werden die folgenden Ergebnisse zu den elektrischen Eigenschaften und zur Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Sputterschichten aufgeführt:

- Die größte Spannweite der atomaren Elementkonzentration registriert man für Wasserstoff, dessen Konzentration abhängig vom Sauerstoffanteil des Sputtergases zwischen 0.18 at% und 17.2 at% variiert, womit der Einbau von Wasserstoff aus dem Restgas für die Elementzusammensetzung der Aluminiumoxid-Schichten von Bedeutung ist. Der Einbau von Wasserstoff wird dabei durch Sauerstoff im Sputtergas unterstützt. Daneben ist eine starke Variation des O/Al-Verhältnisses von 1.34 bis 1.98 zu beobachten, wobei sich durch Sputtern mit reinem Argon bevorzugt aluminiumreiche Schichten mit einem O/Al-Verhältnis unter 1.5 ausbilden.
- Unter optimierten Sputterbedingungen erzielt man eine minimale Leckstromdichte von $6.5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ bei $E = 2.0 \text{ MV/cm}$ und eine maximale Durchschlagfeldstärke von 2.4 MV/cm . Minimale Leckströme und maximale Durchschlagfeldstärken zeigen dabei leicht sauerstoffarme Aluminiumoxid-Schichten ($\text{O/Al} < 1.5$) mit geringer Wasserstoffkonzentration ($\text{H-Konzentration} < 0.4 \text{ at\%}$), die mit reinem Argon bei kleinen Restgasdrücken gesputtert wurden.
- Der Ladungstransport durch die Aluminiumoxid-Schichten besitzt einen statistischen Charakter und lässt sich konsistent mit einem thermisch aktivierten Hüpftransport über Haftstellen beschreiben. Für den starken Anstieg der Leckstromdichte mit steigendem O/Al-Verhältnis und *zugleich* steigender Wasserstoffkonzentration werden Haftstellen

verantwortlich gemacht, die durch überstöchiometrischen Sauerstoff und/oder chemisch gebundenen Wasserstoff in die Aluminiumoxid-Schichten eingeführt werden. Die Leckstromdichten differieren dabei um einen Faktor von circa 10^5 .

- Mit steigendem O/Al-Verhältnis und zugleich steigender Wasserstoffkonzentration registriert man zudem einen Übergang von weichen zu harten Durchschlägen, wobei die Durchschlagfeldstärke um bis zu den Faktor 100 abfällt. Daraus folgert man, dass überstöchiometrischer Sauerstoff und/oder chemisch gebundener Wasserstoff einen elektrischen Durchschlag unterstützen. Als Ursache hierfür kommt der vorgeschlagene Einbau von Haftstellen in Frage.
- Weil der Einbau von Wasserstoff aus dem Restgas in die Aluminiumoxid-Schichten durch Sauerstoff unterstützt wird, entscheidet neben dem Sauerstoffanteil des Sputtergases zusätzlich die Kontrolle des Restgasdrucks bzw. des Sputterbasisdrucks über die elektrischen Eigenschaften der Aluminiumoxid-Schichten.

2. Ergebnisse zur Struktur und Morphologie der Pentacen-Schichten

Zur Struktur und Morphologie der Pentacen-Aufdampfschichten auf den Aluminiumoxid-Substraten lassen sich folgende Kernaussagen festhalten:

- Die Pentacen-Schichten setzen sich aus zwei unterschiedlichen strukturellen Phasen zusammen, die in der Literatur [87] als Dünnschichtphase (β -Phase) und Volumenphase (α -Phase) beschrieben sind. Bei niedrigen Wachstumstemperaturen weisen die Röntgendaten auf eine weitere bisher unbekannte metastabile Pentacen-Phase mit einem charakteristischen (001)-Netzebenenabstand von (1.46 ± 0.01) nm hin. Ferner sind die (001)-Netzebenen der Dünnschicht- und Volumenphase bevorzugt parallel zur Substratebene orientiert, wobei die (001)-Netzebenen um circa 0.1° bis 0.7° gegeneinander verkippt sind. Der Orientierungsgrad der Pentacen-Schichten lässt sich dabei im Prinzip über eine Steigerung der Wachstumstemperatur erhöhen.
- Anhand von AFM-Aufnahmen wurden insgesamt sechs verschiedene laterale Oberflächenformen identifiziert, die sich grob in kompakte und verzweigte Wachstumsformen einteilen lassen. Durch den Vergleich der Kristallitdicken und Volumenanteile aus den Röntgen- und AFM-Daten lässt sich den kompakten Formen die Dünnschichtphase und den verzweigten Formen die Volumenphase zuordnen. Aus den Kristallitformen schließt man zudem, dass die (001)-Kristallflächen der Dünnschichtphase im Vergleich zur Volumenphase mit höherem Flächenanteil ausgebildet sind. Dies steht im Einklang mit der gegenüber der Volumenphase kleineren Oberflächenenergie der (001)-Kristallfläche der Dünnschichtphase von Drummy et al. [99].
- Die Analyse der Reflexbreiten und Reflexintensitäten als Funktion des Beugungswinkels deutet an, dass die strukturelle Ordnung der Dünnschichtphase die Phasenzusammensetzung der Pentacen-Schichten bei konstanter Substrattemperatur bestimmt. Durch die kombinatorische Auswertung der Röntgen- und AFM-Daten werden erstmals Hinweise darauf gefunden, dass die Nukleation der Volumenphase durch strukturelle Defekte in der Oberfläche der substratnahen Dünnschichtphase unterstützt wird, die sich bis dorthin von der Grenzfläche zum Aluminiumoxid aus fortgepflanzt haben. Die Defektdichte der Dünnschichtphase selber wird neben der Wachstumstemperatur der Pentacen-Schichten zusätzlich durch den Sputterbasisdruck der Aluminiumoxid-Substrate bestimmt. Als Ursache für die Zunahme des Anteils der Dünnschichtphase mit

steigendem Sputterbasisdruck wird der damit einhergehende Anstieg des O/Al-Verhältnisses der Aluminiumoxid-Substrate gesehen. Mit steigendem O/Al-Verhältnis bildet sich wahrscheinlich ein dünner Wasserfilm auf der Aluminiumoxid-Oberfläche aus, wodurch Oberflächendefekte abgesättigt werden. In der substratnahen Dünnschichtphase resultiert daraus eine kleinere Dichte an strukturellen Defekten, die durch die Pentacen-Aluminiumoxid-Grenzfläche induziert sind. Weil durch diese Defekte das Wachstum der Volumenphase auf der Oberfläche der Dünnschichtphase unterstützt wird, vermindert sich der Anteil der Volumenphase. Folglich stellt die Phasenzusammensetzung einen Indikator für die strukturelle Ordnung der Pentacen-Schichten im Bereich der Grenzfläche zum Aluminiumoxid dar, was zudem die Ergebnisse der grenzflächensensitiven Feldeffektmessungen bestätigen (s. unten).

- Eine Steigerung der Wachstumstemperatur wirkt sich im Prinzip günstig auf die strukturelle Ordnung der Pentacen-Schichten aus. Bei hohen Wachstumstemperaturen, d.h. bei $T_S = 93^\circ\text{C}$, ist jedoch eine partielle Entnetzung der Aluminiumoxid-Substrate zu beobachten, wodurch der Ladungstransport zwischen den Pentacen-Kristalliten behindert wird. Daher werden maximale Feldeffektbeweglichkeiten bei mittleren Wachstumstemperaturen erzielt (s. unten).

3. Ergebnisse zum Ladungstransport durch die Pentacen-Feldeffekttransistoren

Zum Ladungstransport durch die PcFETs lassen sich die folgenden Ergebnisse festhalten:

- Unter optimierten Präparationsbedingungen wurde eine maximale Löcherbeweglichkeit von $0.20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur im Sättigungsbereich der Ausgangskennlinienfelder erzielt. Optimierte Präparationsbedingungen sind dabei ein relativ großer Sputterbasisdruck für das $\text{Al}_2\text{O}_{3\pm x}$ -Substrat von $3.1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ und eine Substrattemperatur von 23°C , die im mittleren Bereich der untersuchten Wachstumstemperaturen für die Pentacen-Schichten liegt. Demgegenüber waren die Elektronenbeweglichkeiten bei allen untersuchten PcFETs zu klein, um sie mit den Feldeffektmessungen zu bestimmen, was auf eine große Dichte energetisch tiefer Elektronenhaftstellen an der Grenzfläche zum Aluminiumoxid zurückgeführt wird.
- Im Einklang mit der Literatur [202] korreliert die Löcherbeweglichkeit mit der Phasenzusammensetzung der Pentacen-Schichten. Die Löcherbeweglichkeit steigt mit zunehmendem Volumenanteil der Dünnschichtphase um einen Faktor von circa 10 an. Hierfür werden die gleichen strukturellen Defekte in der Dünnschichtphase verantwortlich gemacht, die das Wachstum der Volumenphase ab einer kritischen Schichtdicke unterstützen.
- Im Gegensatz zu OFETs auf Basis amorpher SiO_2 -Substrate [31] wurde die Löcherbeweglichkeit im Rahmen der vorliegenden Arbeit *nicht* durch die gegenseitige Verkipfung der (001)-Netzebenen der Dünnschichtphase limitiert. Dieser Sachverhalt deutet an, dass der Ladungstransport im Fall der PcFETs auf Basis der $\text{Al}_2\text{O}_{3\pm x}$ -Substrate *nicht* durch Korngrenzen, sondern durch strukturelle Defekte in den Körnern oder Grenzflächendefekte dominiert wurde. Möglicherweise ist dafür eine stärkere Konzentration der Ladungsträger an der Grenzfläche zum Oxid im Fall der $\text{Al}_2\text{O}_{3\pm x}$ -Substrate verantwortlich.
- Die Löcherbeweglichkeit der einzelnen PcFETs war *nicht* konstant, sondern effektiv eine Funktion der Gate- und Drain-Spannung und der Proben temperatur. Dabei ma-

chen sich Unterschiede in der strukturellen Ordnung der Pentacen-Schichten mit betragsmäßig steigender Gate-Spannung, d.h. mit steigender influenzierter Löcherdichte, zunehmend bemerkbar. Die registrierte Zunahme der Löcherbeweglichkeit mit steigender negativer Gate-Spannung bei kleinen Löcherdichten und die thermische Aktivierung der Löcherbeweglichkeit lassen sich konsistent mit dem MTR-Modell [15] erklären, das von einer thermischen Anregung von Ladungsträgern aus energetisch flachen Haftstellen in ein delokalisiertes Transportband ausgeht. Dahingegen wird die Löcherbeweglichkeit bei großen Löcherdichten (bis circa $4.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) *nicht* mehr durch das Befüllen von Haftstellen, sondern durch die Streuung der Löcher an strukturellen Defekten in der Pentacen-Schicht und die zunehmende Konzentration der Löcher in der Nähe zur Oxidoberfläche bestimmt. Darauf weisen die Sättigung und der anschließende Rückgang der Löcherbeweglichkeit mit steigender negativer Gate-Spannung für große $|U_G|$ hin.

- Der im Verhältnis zur Änderung der influenzierten Löcherdichte besonders starke Rückgang der Löcherbeweglichkeit mit zunehmender negativer Drain-Spannung wird auf eine unterschiedliche Besetzung von Haftstellen entlang des OFET-Kanals zwischen der Source- und Drain-Elektrode zurückgeführt, wobei der Ladungstransport durch die kleinere Löcherdichte in der Nähe zur Drain-Elektrode limitiert wird. Dieser Effekt wurde erstmalig im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgedeckt. Allerdings ist er nur für polykristalline OFETs mit relativ geringer struktureller Ordnung bei kleinen Ladungsdichten von Bedeutung.
- Neben den zuvor genannten „statischen“ Effekten beeinflussen zusätzlich zeitlich reversible Effekte die Kennliniencharakteristik der PcFETs, wobei sich ein Hystereseeffekt und ein Memory-Effekt voneinander unterscheiden lassen. Für diese beiden Effekte wird ein zeitlich verzögertes Entleeren energetisch tiefer Elektronenhaftstellen verantwortlich gemacht.
- Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, dass Feldeffektmessungen im Prinzip dazu geeignet sind, die strukturelle Ordnung und Ladungstransporteigenschaften des organischen Halbleiters im Bereich des Gate-Isolators zu charakterisieren. Allerdings bleibt die Interpretation von OFET-Kennlinien *ohne* die Ergebnisse einer weiteren die Feldeffektmessungen ergänzenden Grenzflächenmethode schwierig. Daher empfiehlt es sich, zukünftig Feldeffektmessungen mit einer weiteren Methode für innere Grenzflächen zu kombinieren, um beispielsweise die mikroskopische Natur von Ladungsträgerhaftstellen in OFETs aufzuklären.
- Ein hoher Sputterbasisdruck führt sowohl zu einer nur geringen Durchschlagfestigkeit als auch zu einer hohen Leckstromdichte der Aluminiumoxid-Sputterschichten. In Hinblick auf die erreichten Löcherbeweglichkeiten wirkt sich ein hoher Sputterbasisdruck jedoch positiv aus, weil die Dünnschichtphase mit einer größeren strukturellen Ordnung aufwächst. Um die PcFETs zu optimieren, muss man also einen Kompromiss zwischen diesen beiden Aspekten eingehen.

Anhang A: Bestimmung der Dicken der Pentacen-Schichten mittels AFM

Die mittleren Dicken der Pentacen-Schichten in den Proben A bis F wurden aus AFM-Höhenprofilen vereinzelter Kratzer in den Pentacen-Schichten bestimmt (vgl. Abb. A1), die vermutlich beim Ablösen der Proben von der Schattenmaske entstanden. Weil sich die Aluminiumoxid-Substrate gegenüber den Pentacen-Schichten in Voruntersuchungen als deutlich kratzfester erwiesen, ist anzunehmen, dass sich dabei die Kratzer nur über die Dicke der Pentacen-Schichten erstreckten.

Um die mittleren Schichtdicken d_{PCAFM} zu bestimmen, wurde pro Schicht jeweils ein Kratzer, d.h. eine Stufe, vermessen. Dazu wurde jeweils der Bereich vor und nach der Stufe linear angenähert (vgl. Abb. A1) und die Höhendifferenz an der Stufe gebildet. Jede Stufe wurde auf diese Weise an drei verschiedenen Stellen vermessen und anschließend über die Höhendifferenzen gemittelt. Die Resultate hieraus sind in Tabelle A1 aufgelistet. Neben den mittleren Schichtdicken d_{PCAFM} sind hier die von der Probe abhängigen Kalibrierfaktoren f_k für die Sublimationsquelle angegeben, die durch Bildung des Quotienten aus der mittleren Schichtdicke d_{PCAFM} und der am Schwingquarz gemessenen nominellen Schichtdicke d_{nom} berechnet wurden. Durch Bildung des arithmetischen Mittels erhält man für die Pentacen-Sublimationsquelle einen mittleren Kalibrierfaktor von $\bar{f}_k = 1.9 \pm 0.1$. Dieser Wert ist um circa den Faktor 2 kleiner als der Kalibrierfaktor von 3.7, der im Rahmen einer vorausgegangenen Arbeit [83] photometrisch für Tetracen-Aufdampfschichten auf ITO/Glas-Substraten bestimmt wurde. Diese Abweichung beruht möglicherweise auf einen im Vergleich zu Tetracen größeren Haftfaktor des Pentacens.

Probe	T_S (°C)	d_{nom} (nm)	d_{PCAFM} (nm)	f_k
A	-17	50	98 ± 9	2.0
B	23	50	91 ± 10	1.8
C	25	50	94 ± 6	1.9
D	28	50	90 ± 5	1.8
E	60	75	155 ± 17	2.1
F	93	75	131 ± 75	1.7

Tabelle A1: Mit AFM bestimmte mittlere Dicken d_{PCAFM} der Pentacen-Schichten in den Proben A bis F. Mit d_{nom} sind die mit dem Schwingquarz gemessenen nominellen Schichtdicken bezeichnet. Daneben sind die von der Probe abhängigen Kalibrierfaktoren $f_k = d_{afm}/d_{nom}$ für die Pentacen-Sublimationsquelle angegeben. Aufgrund der besonderen Morphologie der Pentacen-Schicht in Probe F (vgl. Kap. 8.5.3) ließ sich die Schichtdicke bei dieser Probe *nicht* an Stufenkanten bestimmen. Daher ist für Probe F die mittlere Höhe angegeben, die mit dem Programm SiScanPro 1.2a aus dem AFM-Bild in Abbildung 8.17.f berechnet wurde.

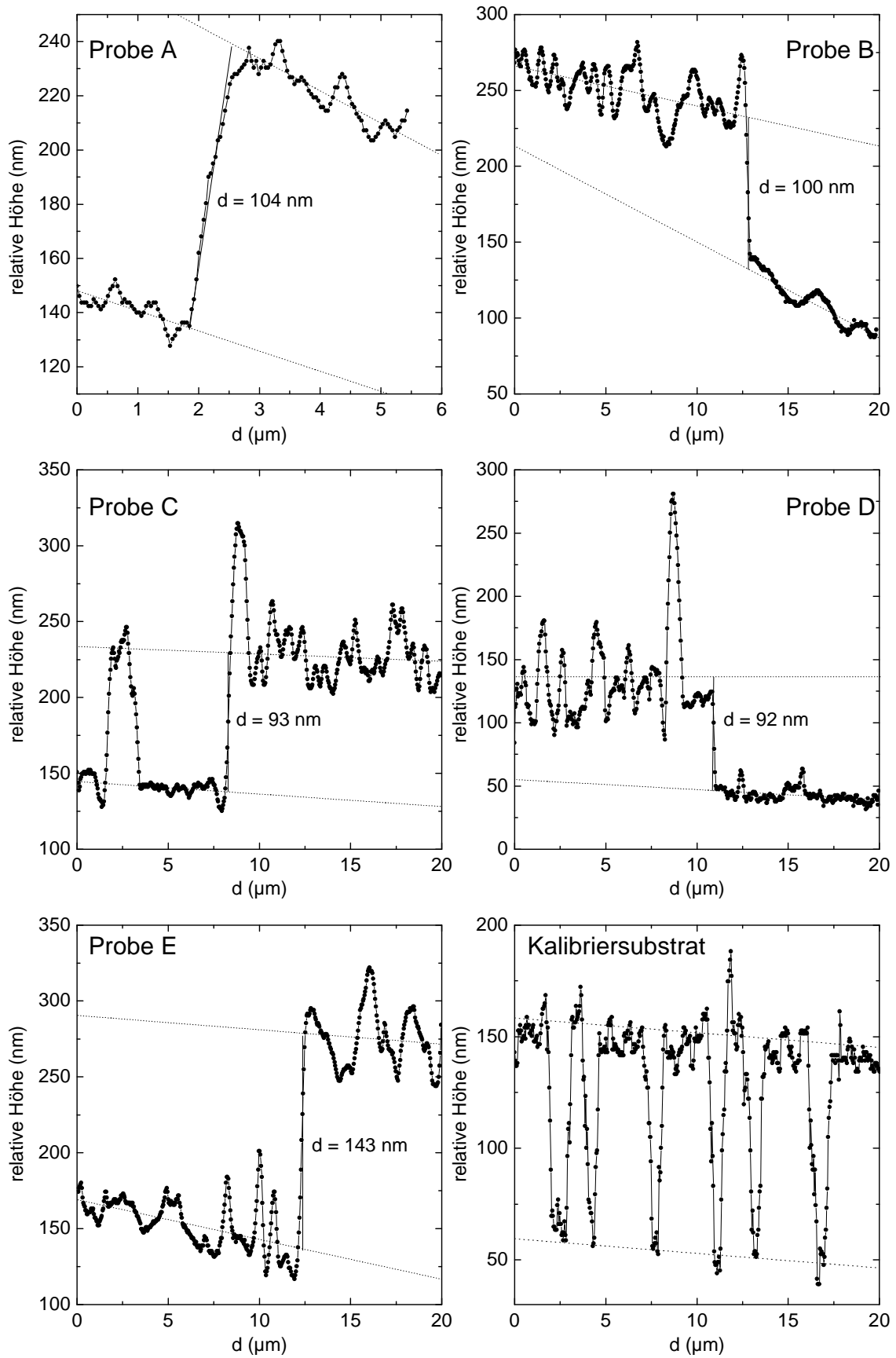


Abb. A1: AFM-Höhenprofile von Stufen in den Pentacen-Schichten und AFM-Höhenprofil eines Kalibrier-substrates mit einer definierten Stufenhöhe von 100 nm. Die gepunkteten Linien sind Ausgleichgeraden, die jeweils an den Bereich vor und nach der Stufe per linearer Regression angepasst wurden.

Anhang B: Leckstromverhalten der Feldeffekttransistoren

B.1 Experimentelle Betrachtung des Leckstromverhaltens der PcFETs

Bei allen untersuchten PcFETs wurde ein Leckstrom durch den Gate-Isolator detektiert. Ein für die PcFETs typisches Leckstromverhalten erkennt man in Abbildung B1 für PcFETA2. Als schwarze Linien sind hier ausgewählte Ausgangskennlinien für den Bereich von $U_G = -40\text{ V}$ bis $U_G = 30\text{ V}$ gezeigt, wobei der Drain-Strom I_D mit dem Amperemeter A_D in Abbildung B2 gemessen wurde. Die grauen Linien kennzeichnen dahingegen den Leckstrom I_G , der mit dem Amperemeter A_G (vgl. Abb. B2) gemessen wurde.

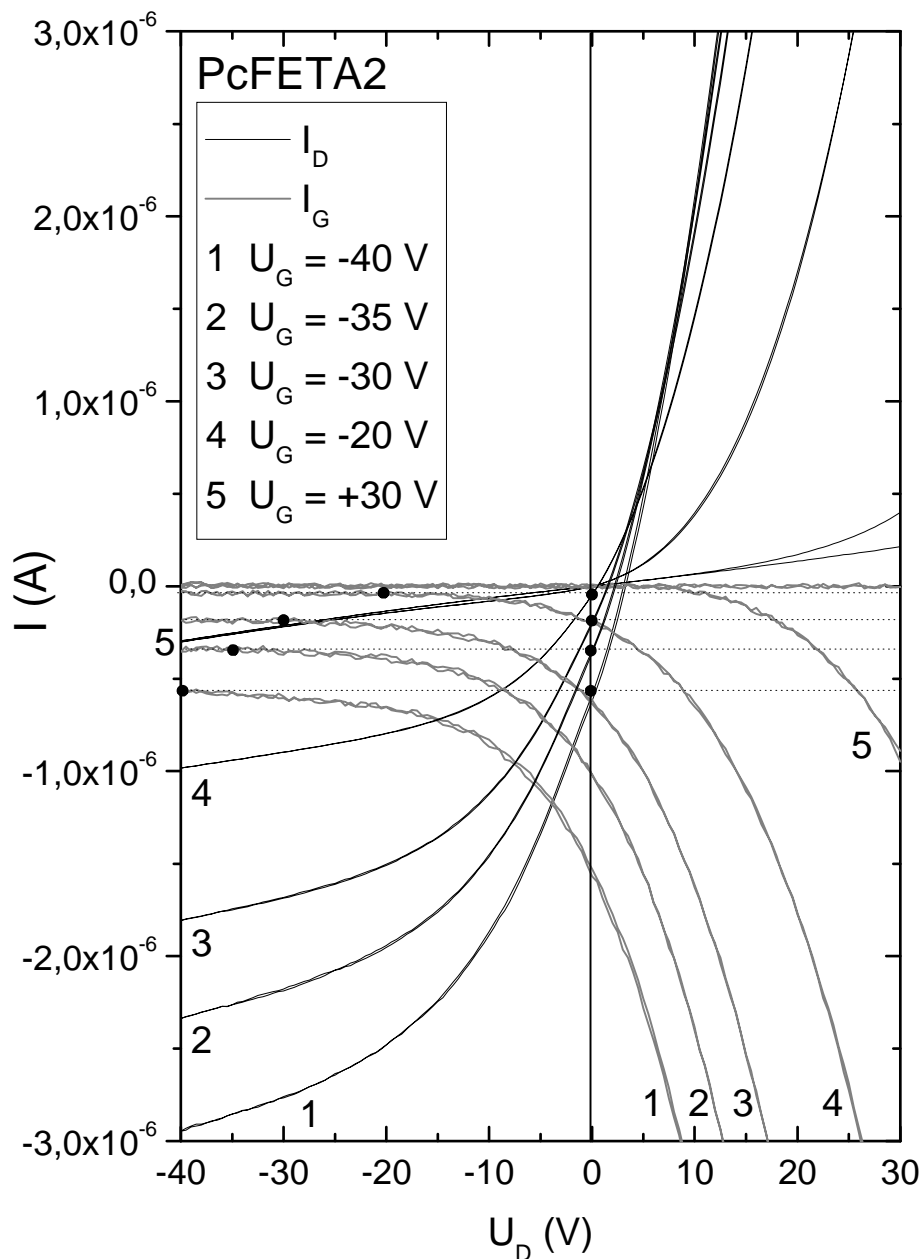


Abb. B1: Ausgewählte Ausgangskennlinien von PcFETA2 (s. schwarze Linien) und die zugehörigen Kennlinien für den Leckstrom I_G als graue Linien. Der Drain-Strom I_D wurde mit dem Amperemeter A_D und der Leckstrom I_G mit dem Amperemeter A_G (vgl. Abb. B2) bei Raumtemperatur gemessen. Für $U_G = U_D$ stimmt jeweils der Leckstrom I_G nahezu mit $I_D(U_D = 0\text{ V})$ überein, was durch die gepunkteten Linien und die dicken schwarzen Punkte angedeutet ist.

In Abbildung B1 sieht man folgende für das Leckstromverhalten der PcfETs charakteristische Merkmale:

1. Mit zunehmender negativer Gate-Spannung steigt der negative Leckstrom $-I_G$ kontinuierlich an.
2. Mit steigender negativer Drain-Spannung nimmt der negative Leckstrom $-I_G$ stetig ab.
3. Für $U_G = U_D$ stimmt der Leckstrom I_G mit I_D bei $U_D = 0$ V, d.h. $I_D(U_D = 0$ V), nahezu überein, was durch die gepunkteten Linien und die dicken schwarzen Punkte angedeutet ist.

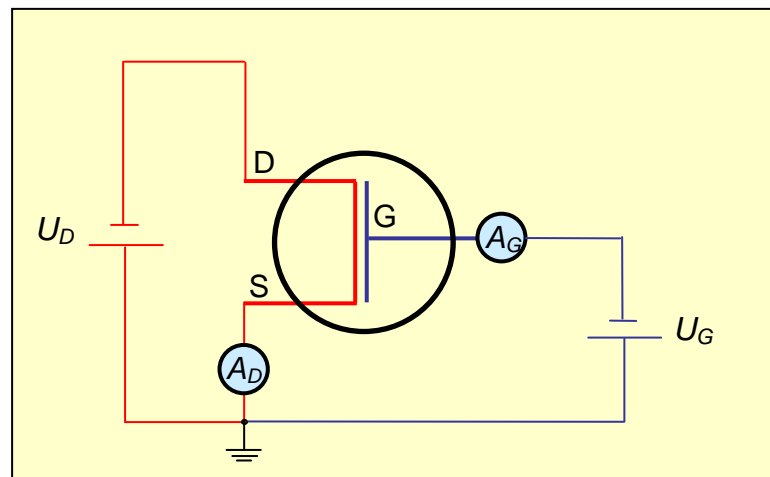


Abb. B2: Elektrischer Schaltplan des Versuchsaufbaus zu den Leckstrommessungen.

B.2 Deutung der Leckstromkennlinien und Leckstromkorrektur

Das beobachtete Leckstromverhalten lässt sich konsistent anhand des in Abbildung B3.a-b dargestellten Ersatzschaltbildes erklären. Dabei ist, wie zuvor erwähnt, zwischen dem Leckstrom I_G durch das Amperemeter A_G und dem Drain-Strom I_D durch das Amperemeter A_D zu unterscheiden. Der elektrische Widerstand der Aluminiumoxid-Schicht ist hier durch zwei parallel geschaltete Dioden R_1 und R_2 ersetzt. Dies ist sinnvoll, weil für den Leckstrom I_G als Funktion von U_G ein Diodenverhalten registriert wird (vgl. Abb. B4.a), worauf später noch näher eingegangen wird. Der Leckstrom I_G ist die Summe aus dem Leckstrom I_{G1} durch R_1 (vgl. Abb. B3.a) und dem Leckstrom I_{G2} durch R_2 (vgl. Abb. B3.b). Der innere Widerstand der Spannungsquelle U_D ist gegenüber dem Kanalwiderstand R_D vernachlässigbar klein. Deshalb ist nach dem zweiten Kirchhoffschen Gesetz [164] der Leckstrom über R_1 , R_D und A_D , der aufgrund der Gate-Spannung fließt, gegenüber I_{G1} und I_{G2} zu vernachlässigen. Demgemäß setzt sich der Drain-Strom I_D nur aus dem eigentlichen Drain-Strom des Feldeffekttransistors durch R_D , der aufgrund der Drain-Spannung fließt, und dem Leckstrom I_{G2} zusammen. Daher sind die Ausgangskennlinien nur auf den Leckstrom I_{G2} zu korrigieren. Weil die Spannung zwischen der Source- und Gate-Elektrode identisch mit U_G ist und *nicht* von U_D abhängt, verändert sich der Leckstrom I_{G2} *nur* mit U_G , d.h. I_{G2} ist für alle U_D konstant.

Für $U_D = 0$ V muss der eigentliche Drain-Strom durch R_D gleich Null sein, wonach $I_D(U_D = 0$ V) = I_{G2} gilt. Um die Ausgangskennlinien auf den Leckstrom zu korrigieren, ist demnach bei jeder Drain-Spannung der Wert $I_D(U_D = 0$ V) von I_D abzuziehen, wobei

$I_D(U_D = 0 \text{ V})$ eine Funktion von U_G ist. Nach dieser Prozedur sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Ausgangskennlinien korrigiert. Weil mit steigender negativer Drain-Spannung die Spannung zwischen der Drain- und Gate-Elektrode stetig abfällt, vermindert sich der Leckstrom I_{G1} und damit auch I_G in Richtung negativer Drain-Spannungen. Für $U_G = U_D$ ist die Spannung zwischen der Drain-Elektrode und Gate-Elektrode gleich Null. Unter dieser Voraussetzung fließt *kein* Leckstrom I_{G1} durch R_1 . Bei $U_G = U_D$ gilt demnach $I_G = I_{G2}$ und $I_G = I_D(U_D = 0 \text{ V})$, was auf die Kennlinien in Abbildung B1 zutrifft.

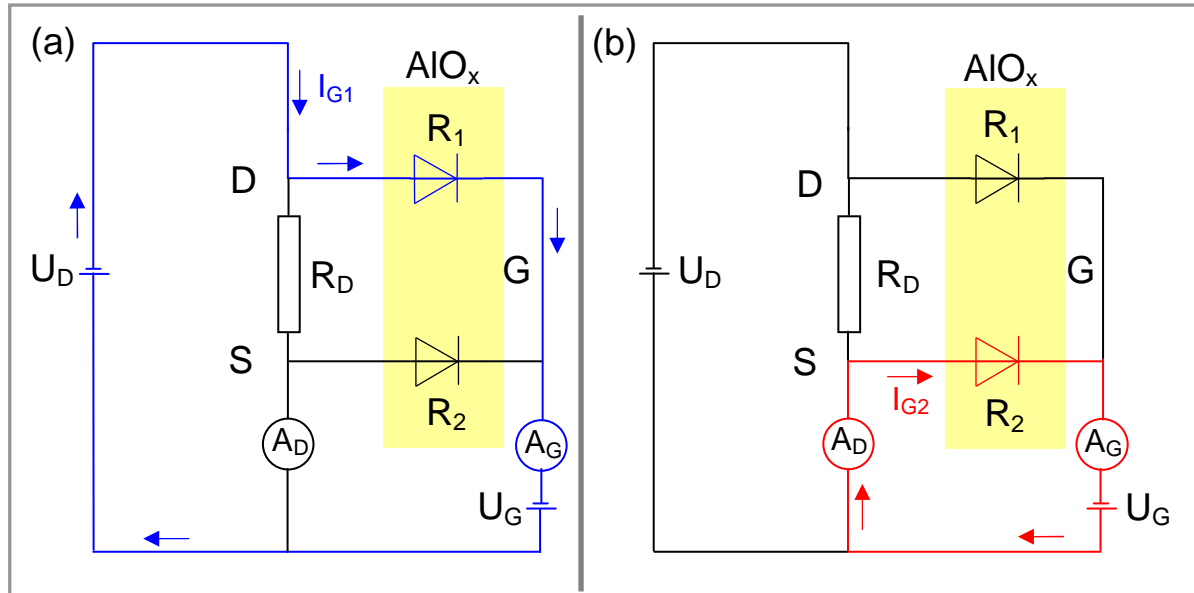


Abb. B3: Ersatzschaltbild zur Erklärung des Leckstromverhaltens der PcFETs. Mit D, S und G sind die Drain-, Source- und Gate-Elektrode bezeichnet. Mit dem Amperemeter A_D wurde der Drain-Strom I_D und mit dem Amperemeter A_G der Leckstrom I_G gemessen. Der elektrische Widerstand zwischen der Drain- und Gate-Elektrode ist mit R_1 und der elektrische Widerstand zwischen der Source- und Gate-Elektrode mit R_2 bezeichnet. Diese beiden Widerstände zeigen ein Diodenverhalten. Der Leckstrom I_G ist die Summe aus dem Leckstrom I_{G1} durch die Diode R_1 [siehe blaue Linien in (a)] und dem Leckstrom I_{G2} durch die Diode R_2 [siehe rote Linien in (b)]. Weil der innere Widerstand der Spannungsquelle U_D gegenüber dem Kanalwiderstand R_D , d.h. dem elektrischen Widerstand zwischen der Drain- und Source-Elektrode, sehr klein ist, ist nach dem zweiten Kirchhoffschen Gesetz [164] der Leckstrom durch R_1 , R_D und A_D gegenüber I_{G1} und I_{G2} vernachlässigbar klein. Der Drain-Strom I_D ist daher die Summe aus dem eigentlichen Drain-Strom durch R_D und dem Leckstrom I_{G2} .

B.3 Diskussion des Diodenverhaltens

Wie zuvor erwähnt, zeigen der Leckstrom I_G und I_{G2} (und damit auch I_{G1}) ein typisches Diodenverhalten, das man in Abbildung B4.a erkennt und für alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit präparierten PcFETs charakteristisch ist. In Durchlassrichtung der Dioden (s. Abb. B4.b) sind der Pluspol der Spannungsquelle U_G mit den Goldelektroden und der Minuspol mit der ITO-Elektrode verbunden. Hier steigt der Leckstrom I_G und I_{G2} nach einem Potenzgesetz mit einem Exponenten n von circa $n = 3$ an, wie es für einen bipolaren raumladungsbegrenzten Ladungstransport gemäß der folgenden Gleichung erwartet wird [125]:

$$J = \frac{125}{18} \varepsilon_0 \varepsilon_r \tau \mu_- \mu_+ \frac{U^3}{d^5} \quad (\text{B1}).$$

Hierin ist J die Stromdichte, ε_0 die elektrische Feldkonstante, ε_r die Dielektrizitätskonstante, μ_+ die Löcherbeweglichkeit, μ_- die Elektronenbeweglichkeit des transportierenden Mediums, U die Spannung und d die Schichtdicke. Gleichung B1 setzt dabei eine Rekombination und

konstante Lebensdauer τ der Ladungsträger voraus [125]. Die Übereinstimmung der Exponenten reicht hier jedoch *nicht* aus, um einen bipolaren Ladungstransport nachzuweisen. Dazu ist zusätzlich zu überprüfen, inwieweit sich die Schichtdicke auf die Stromdichte auswirkt, was jedoch *nicht* untersucht wurde.

Im Gegensatz zu den PcFETs ist für den Leckstrom durch die Aluminiumoxid-Kondensatoren *kein* Diodenverhalten zu beobachten (s. Kap. 7.6.2). Demzufolge ist das Diodenverhalten des Leckstroms bei den PcFETs auf den Einbau der Pentacen-Schicht zwischen dem Gate-Isolator und die Goldelektroden zurückzuführen. Die Diodenkennlinien in Abbildung B4.a-b unterscheiden sich zudem grundlegend von IV -Kennlinien in der Literatur [212], die an Gold-Pentacen-ITO-Dioden gemessen wurden und typisch für einen *unipolaren* raumladungsbegrenzten Stromtransport in einem Material mit tiefen Fallen sind. Dieser Sachverhalt deutet an, dass die Pentacen-Schicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit *nicht* im direkten elektrischen Kontakt mit der ITO-Elektrode stand. Vielmehr ist davon auszugehen, dass in Durchlassrichtung Elektronen zuerst durch die Aluminiumoxid-Schicht transportiert und danach von der Aluminiumoxid-Oberfläche aus in die Pentacen-Schicht injiziert werden.

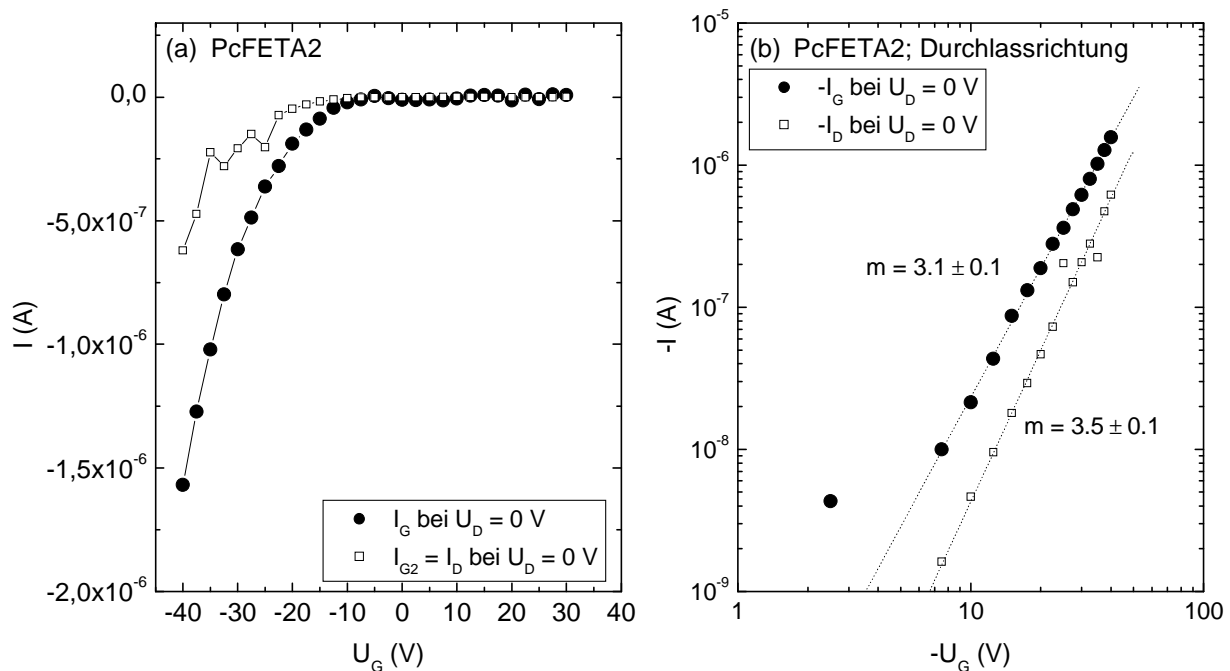


Abb. B4: (a) Leckstrom I_G und Drain-Strom I_D von PcFETA2 bei $U_D = 0$ V als Funktion der Gate-Spannung. Beide Kennlinien zeigen ein typisches Diodenverhalten; (b) Doppeltlogarithmische Auftragung des negativen Leckstroms $-I_G$ und des negativen Drain-Stroms $-I_D$ gegen die negative Gate-Spannung $-U_G$ in Durchlassrichtung bei Raumtemperatur. $|I_G(U_D = 0 \text{ V})| = |I_{G1}(U_D = 0 \text{ V})| + |I_{G2}|$ ist hier erwartungsgemäß ungefähr doppelt so groß wie $|I_{G2}|$, weil die Dioden R_1 und R_2 (vgl. Abb. B3) nahezu äquivalent sind.

Anhang C: Kalibrierfaktoren für die Schichtdicken

Bezeichnung	Material	Methode	Kalibrierfaktor	Bemerkung
Sublimationsquelle	Pentacen	AFM	1.9	vgl. Anhang A
Metallverdampfer	Gold	mechanische Profilometrie	7.5	vgl. Kap. 3.1.7
HF-Sputterquelle	Al ₂ O _{3±x}	mechanische Profilometrie	2.8	vgl. Kap. 3.1.5

Tabelle C1: Materialspezifische Kalibrierfaktoren für die Sublimationsquelle, den Metallverdampfer und die Sputterquelle in der Hochvakuum-Präparationskammer (vgl. Abb. 3.4.a-b). Die angegebenen Kalibrierfaktoren beziehen sich auf eine am Schwingquarzmonitor eingestellte Dichte von 1.5 g/cm³ und einen vorgegebenen Geometriefaktor von 1.0.

Anhang D: VIS-Spektrum zur Gradientensublimation

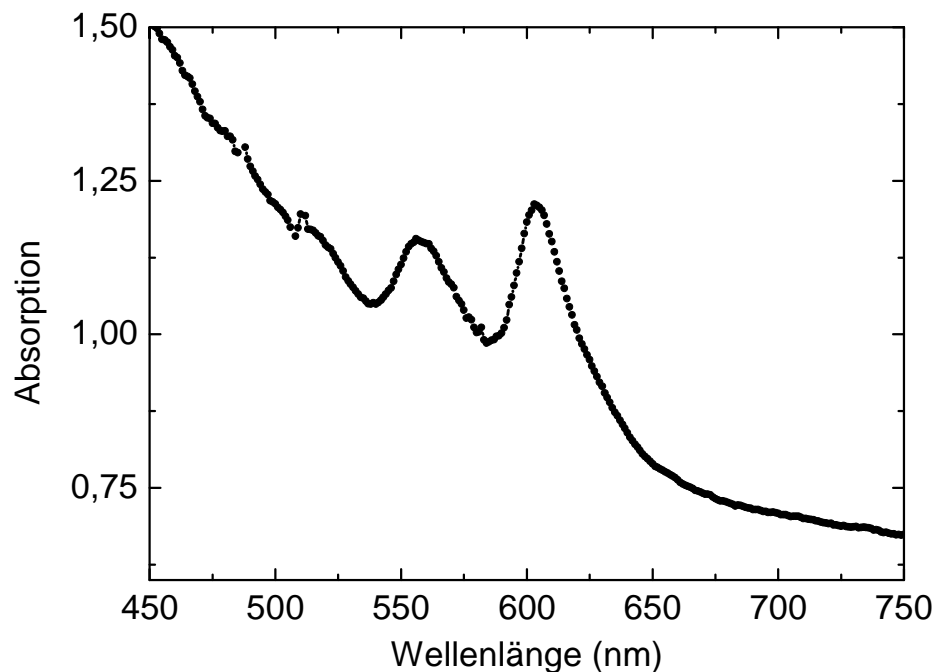


Abb. D1: VIS-Spektrum des braunen Niederschlags am kalten Ende des Sublimationsrohrs im Röhrchen 7 (vgl. Abb. 6.1), das gegen Luft gemessen wurde.

Anhang E: Software für die Durchführung der Strom-Spannungsmessungen

Für die Durchführung der Feldeffektmessungen wurde von Herrn M. Böhmer in der Elektronikwerkstatt des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn ein Messprogramm unter LabVIEW 7.1 (National Instruments) entwickelt. Dieses Messprogramm ist in der Datei „meiIEEE324“ gespeichert. Mit dem Programm lassen sich beide Messeinheiten vom Typ 6487 der Firma Keithley Instruments, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden, über GPIB-Schnittstellen unabhängig voneinander ansteuern. In jedem dieser beiden Messeinheiten ist neben einem Picoamperemeter zusätzlich eine Gleichspannungsquelle integriert (vgl. Kap. 3.2.2). Zu jeder Messeinheit speichert das Programm eine eigene Messwertdatei ab, wobei die Dateinamen vom Benutzer vorgegeben werden können. In die Messwertdateien wird jeweils der gemessene Strom als Funktion der Ausgabespannung in Form von Wertepaaren im ASCII-Code abgelegt.

Nach Start des Messprogramms erscheint eine grafische Benutzeroberfläche. Diese enthält zu beiden Messeinheiten die Bedienelemente für die folgenden wesentlichen Programmeinstellungen:

- Das Spannungsinkrement sowie die Start- und Endspannung.
- Die Messdauer pro Messpunkt.
- Den Messbereich für den Strom und die Spannung.
- Die Umkehr der Messrichtung nach Erreichen der Endspannung für Hysteresemessungen.
- Als GPIB-Adresse ist für die erste Messeinheit „22“ und für die zweite Messeinheit „23“ zu wählen.

Weiterhin werden in der Benutzeroberfläche der momentane Strom, die momentane Spannung und die erhaltenen Messkurven angezeigt.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Horowitz, *J. Mater. Res.* **19**, 1946 (2004).
- [2] Y. Sun, Y. Liu, and D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **15**, 53 (2005).
- [3] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **14**, 99 (2002).
- [4] G. Horowitz, *Adv. Mater.* **10**, 365 (1998).
- [5] J. R. Sheats, *J. Mat. Res.* **19**, 1974 (2004).
- [6] M. Kiy, *Physik in unserer Zeit* **1**, 27 (2003).
- [7] Y. Jian, C. Hongzheng, S. Minmin, and W. Mang, *Progress in Natural Science* **13**, 81 (2003).
- [8] www.kodak.com.
- [9] C. Pannemann, T. Dieckmann, and U. Hilleringmann, *Advances in Radio Science* **1**, 1 (2003).
- [10] T. W. Kelley, D. V. Muyres, P. F. Baude, T. P. Smith, and T. D. Jones, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **771**, L6.5.1 (2003).
- [11] S. M. Sze, *Semiconductor Devices Physics and Technology* (John Wiley & Sons, New York, 2002).
- [12] S. Scheinert and G. Paasch, *phys. stat. sol. (a)* **201** (2004).
- [13] G. Horowitz and M. E. Hajlaoui, *Adv. Mater.* **12**, 1046 (2000).
- [14] S. Verlaak, V. Arkhipov, and P. Heremans, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 745 (2003).
- [15] G. Horowitz, M. E. Hajlaoui, and R. Hajlaoui, *J. Appl. Phys.* **87**, 4456 (2000).
- [16] R. A. Street, D. Knipp, and A. R. Völkel, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1658 (2002).
- [17] E. M. Muller and J. A. Marohn, *Adv. Mater.* **17**, 1410 (2005).
- [18] J. Lee, K. Kim, J. H. Kim, S. Im, and D.-Y. Jung, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4169 (2003).
- [19] J. Lee, J. H. Kim, and S. Im, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2689 (2003).
- [20] J. Lee, J. H. Kim, S. Im, and D.-Y. Jung, *J. Appl. Phys.* **96**, 2301 (2004).
- [21] J. Lee, J. H. Kim, and S. Im, *J. Appl. Phys.* **95**, 3733 (2004).
- [22] A. Bergmaier, Dissertation, Technische Universität München (1999).
- [23] J. M. Schneider, A. Anders, B. Hjörvarsson, I. Petrov, K. Macák, U. Helmersson, and J.-E. Sundgren, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 200 (1999).
- [24] N. Karl, in *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, herausgegeben von D. Haarer and H. W. Spiess (Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1995).
- [25] Y. Roichman and N. Tessler, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1948 (2002).
- [26] C. Tanase, E. J. Meijer, P. W. M. Blom, and D. M. d. Leeuw, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 216601 (2003).
- [27] R. Coehoorn, W. F. Pasveer, P. A. Bobbert, and M. A. J. Michels, *Phys. Rev. B* **72**, 155206 (2005).
- [28] J. Niemax, Dissertation, Universität Stuttgart (2005).
- [29] M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in organic crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1982).
- [30] K. Hannewald and P. A. Bobbert, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1535 (2004).
- [31] M. Münch, Dissertation, Universität Stuttgart (2001).
- [32] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbücken, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 399 (1984).
- [33] J. A. Venables, *Phys. Rev. B* **36**, 4153 (1987).
- [34] R. M. Tromp and J. B. Hannon, *Surface Review and Letters* **9**, 1565 (2002).
- [35] J. Rottler, Diplomarbeit, Universität Konstanz (1999).
- [36] F. Schreiber, *phys. stat. sol. (a)* **201**, 1037 (2004).
- [37] G. Witte and C. Wöll, *J. Mater. Res.* **19**, 1889 (2004).
- [38] S. Pratontep, M. Brinkmann, F. Nüesch, and L. Zuppiroli, *Phys. Rev. B* **69**, 165201 (2004).

- [39] S. Verlaak, S. Steudel, P. Heremans, D. Janssen, and M. S. Deleuze, *Phys. Rev. B* **68**, 195409 (2003).
- [40] G. Horowitz, in *Semiconducting Polymers*, herausgegeben von G. Hadziioannou and P. F. v. Hutten (Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000).
- [41] R. Schmechel, M. Ahles, and H. v. Seggern, *J. Appl. Phys.* **98**, 084511 (2005).
- [42] G. Horowitz, R. Hajlaoui, H. Bouchriha, R. Bourguiga, and M. Hajlaoui, *Adv. Mater.* **10**, 923 (1998).
- [43] D. V. Lang, X. Chi, T. Siegrist, A. M. Sergent, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086802 (2004).
- [44] J. E. Northrup and M. L. Chabiny, *Phys. Rev. B* **68**, 041202(R) (2003).
- [45] D. V. Lang, X. Chi, T. Siegrist, A. M. Sergent, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 076601 (2004).
- [46] O. D. Jurchescu, J. Baas, and T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3061 (2004).
- [47] L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E. C.-W. Ou, P. K.-H. Ho, H. Siringhaus, and R. H. Friend, *Nature* **434**, 194 (2005).
- [48] W. Kalb, P. Lang, M. Mottaghi, H. Aubin, G. Horowitz, and M. Wuttig, *Synthetic Metals* **146**, 279 (2004).
- [49] T. Weis, Dissertation, Freie Universität Berlin (1999).
- [50] H. Siringhaus, *Adv. Mater.* **17**, 2411 (2005).
- [51] J. Laubender, Dissertation, Universität Würzburg (2000).
- [52] A. F. Stassen, R. W. I. d. Boer, N. N. Iosad, and A. F. Morpurgo, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3899 (2004).
- [53] V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, and J. A. Rogers, *Science* **303**, 1644 (2004).
- [54] J. Veres, S. D. Ogier, S. W. Leeming, D. C. Cupertino, and S. M. Khaffaf, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 199 (2003).
- [55] A. Facchetti, M.-H. Yoon, and T. J. Marks, *Adv. Mater.* **17**, 1705 (2005).
- [56] L. A. Majewski, R. Schroeder, and M. Grell, *Adv. Mater.* **17**, 192 (2005).
- [57] H. J. Kim, S. J. Kang, D. S. Park, K. B. Chung, M. Noh, C. N. Whang, and M. H. Cho, *Journal of the Korean Physical Society* **45**, 935 (2004).
- [58] S. J. Kang, K. B. Chung, D. S. Park, H. J. Kim, Y. K. Choi, M. H. Jang, M. Noh, and C. N. Whang, *Synthetic Metals* **146**, 351 (2004).
- [59] F.-C. Chen, C.-W. Chu, J. He, Y. Yang, and J.-L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3295 (2004).
- [60] J. A. Nichols, D. J. Grundlach, and T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2366 (2003).
- [61] Datenblatt, Edelstahlwerke Südwestfalen GmbH (2000).
- [62] K. Wasa and S. Hayakawa, *Handbook of Sputter Deposition Technology* (Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1992).
- [63] D. Holmes, S. Kumaraswamy, A. J. Matzger, and K. P. C. Vollhardt, *Chem. Eur. J.* **5**, 3399 (1999).
- [64] C. C. Mattheus, A. B. Dros, J. Baas, A. Meetsma, J. L. d. Boer, and T. T. M. Palstra, *Acta Cryst.* **C57**, 939 (2001).
- [65] R. B. Campbell, J. M. Robertson, and J. Trotter, *Acta Cryst.* **14**, 705 (1961).
- [66] M. Giambiagi, M. S. d. Giambiagi, C. D. d. S. Silva, and A. P. d. Figueiredo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 3381 (2000).
- [67] L. B. Roberson, J. Kowalik, L. M. Tolbert, C. Kloc, R. Zeis, X. Chi, R. Fleming, and C. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3069 (2005).
- [68] H. Yamada, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, T. Okujima, H. Uno, T. Ogawa, K. Ohara, and N. Ono, *Chem. Eur. J.* **11**, 6212 (2005).
- [69] A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, and T. O. Graham, *Adv. Mater.* **15**, 2066 (2003).

- [70] K. P. Weidkamp, A. Afzali, R. M. Tromp, and R. J. Hamers, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12740 (2004).
- [71] P. T. Herwig and K. Müllen, *Adv. Mater.* **11**, 480 (1999).
- [72] L. Farina, A. Brillante, R. G. D. Valle, E. Venuti, M. Amboage, and K. Syassen, *Chemical Physics Letters* **375**, 490 (2003).
- [73] R. G. D. Valle, A. Brillante, L. Farina, and E. Venuti, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **416**, 145 (2004).
- [74] T. Siegrist, C. Kloc, J. H. Schön, B. Batlogg, R. C. Haddon, S. Berg, and G. A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **40**, 1732 (2001).
- [75] R. B. Campbell, J. M. Robertson, and J. Trotter, *Acta Cryst.* **15**, 289 (1962).
- [76] A. Brillante, I. Bilotti, R. G. D. Valle, E. Venuti, M. Masino, and A. Girlando, *Adv. Mater.* **17**, 2549 (2005).
- [77] L. F. Drummy, P. K. Miska, D. Alberts, N. Lee, and D. C. Martin, *J. Phys. Chem. B* **110**, 6066 (2006).
- [78] J. E. Northrup, *Phys. Rev. B* **66**, 121404(R) (2002).
- [79] A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules* (Academic Press, New York and London, 1973).
- [80] J. M. Robertson, V. C. Sinclair, and J. Trotter, *Acta Cryst.* **14**, 697 (1961).
- [81] M. Voigt, S. Dorsfeld, A. Volz, and M. Sokolowski, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 026103 (2003).
- [82] E. Hertel and H. W. Bergk, *Zeitschrift für physikalische Chemie B* **33**, 22 (1936).
- [83] M. Voigt, Diplomarbeit, Universität Bonn (2001).
- [84] E. Venuti, R. G. D. Valle, L. Farina, and A. Brillante, *Phys. Rev. B* **70**, 104106 (2004).
- [85] A. P. Langner, Dissertation, Universität Bonn (2005).
- [86] U. Sondermann, A. Kutoglu, and H. Bässler, *J. Phys. Chem.* **89**, 1735 (1985).
- [87] I. P. M. Bouchoms, W. A. Schoonveld, J. Vrijmoeth, and T. M. Klapwijk, *Synthetic Metals* **104**, 175 (1999).
- [88] B. Nickel, R. Barabash, R. Ruiz, N. Koch, A. Kahn, L. C. Feldman, R. F. Haglund, and G. Scoles, *Phys. Rev. B* **70**, 125401 (2004).
- [89] B. Stadlober, V. Satzinger, H. Maresch, D. Somitsch, A. Haase, H. Pichler, W. Rom, and G. Jakopic, in *Proceedings of SPIE Organic Field Effect Transistors II*, herausgegeben von C. D. Dimitrakopoulos, 2003), Vol. 5271, p. 112.
- [90] S. J. Kang, M. Noh, D. S. Park, H. J. Kim, C. N. Whang, and C.-H. Chang, *J. Appl. Phys.* **95**, 2293 (2004).
- [91] R. Ruiz, A. C. Mayer, G. G. Malliaras, B. Nickel, G. Scoles, A. Kazimirov, H. Kim, R. L. Headrick, and Z. Islam, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4926 (2004).
- [92] D. Knipp, R. A. Street, A. Völkel, and J. Ho, *J. Appl. Phys.* **93**, 347 (2003).
- [93] J.-W. Chang, H. Kim, J.-K. Kim, B. K. Ju, J. Jang, and Y.-H. Lee, *Journal of the Korean Physical Society* **42**, S268 (2003).
- [94] T. Jentsch, H. J. Juepner, K.-W. Brzezinka, and A. Lau, *Thin Solid Films* **315**, 273 (1998).
- [95] H. Yanagisawa, T. Tamaki, M. Nakamura, and K. Kudo, *Thin Solid Films* **464-465**, 398 (2004).
- [96] M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 268 (2002).
- [97] S. E. Fritz, S. M. Martin, C. D. Frisbie, M. D. Ward, and M. F. Toney, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4084 (2004).
- [98] T. Minakata, H. Imai, M. Ozaki, and K. Saco, *J. Appl. Phys.* **72**, 5220 (1992).
- [99] L. F. Drummy and D. C. Martin, *Adv. Mater.* **17**, 903 (2005).
- [100] J. S. Wu and J. C. H. Spence, *J. Appl. Cryst.* **37**, 78 (2004).

- [101] D. J. Grundlach, T. N. Jackson, D. G. Schlom, and S. F. Nelson, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3302 (1999).
- [102] L. F. Drummy, P. K. Miska, and D. C. Martin, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **734**, A2.2.1 (2003).
- [103] M. Oehzelt, R. Resel, C. Suess, R. Friedlein, and W. R. Salaneck, *J. Chem. Phys.* **124**, 054711 (2006).
- [104] N. J. Watkins, S. Zorba, and Y. Gao, *J. Appl. Phys.* **96**, 425 (2004).
- [105] T. Schwieger, X. Liu, D. Olligs, M. Knupfer, and T. Schmidt, *J. Appl. Phys.* **96**, 5596 (2004).
- [106] P. G. Schroeder, C. B. France, J. B. Park, and B. A. Parkinson, *J. Appl. Phys.* **91**, 3010 (2002).
- [107] J. H. Kang and X.-Y. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3248 (2003).
- [108] L. Casalis, M. F. Danisman, B. Nickel, G. Bracco, T. Toccoli, S. Iannotta, and G. Scoles, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 206101 (2003).
- [109] Y. L. Wang, W. Ji, D. X. Shi, S. X. Du, C. Seidel, Y. G. Ma, H.-J. Gao, L. F. Chi, and H. Fuchs, *Phys. Rev. B* **69**, 075408 (2004).
- [110] S. Söhnchen, S. Lukas, and G. Witte, *J. Chem. Phys.* **121**, 525 (2004).
- [111] S. Lukas, S. Söhnchen, G. Witte, and C. Wöll, *Chem. Phys. Chem.* **5**, 266 (2004).
- [112] K. P. Weidkamp, C. A. Hacker, M. P. Schwartz, X. Cao, R. M. Tromp, and R. J. Hamers, *J. Phys. Chem. B* **107**, 11142 (2003).
- [113] F.-J. M. z. Heringdorf, M. C. Reuter, and R. M. Tromp, *Nature* **412**, 517 (2001).
- [114] S. Steudel, D. Janssen, S. Verlaak, J. Genoe, and P. Heremans, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5550 (2004).
- [115] Y. Luo, G. Wang, J. A. Theobald, and P. H. Beton, *Surface Science* **537**, 241 (2003).
- [116] D. J. Grundlach, C. C. Kuo, S. F. Nelson, and T. N. Jackson, *57th Device Research Conference Digest*, 164 (1999).
- [117] I. Yagi, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi, *Thin Solid Films* **467**, 168 (2004).
- [118] J. Puigdollers, C. Voz, A. Orpella, R. Quidant, I. Martin, M. Vetter, and R. Alcubilla, *Organic Electronics* **5**, 67 (2004).
- [119] S. Jung and Z. Yao, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 083505 (2005).
- [120] R. G. Endres, C. Y. Fong, L. H. Yang, G. Witte, and C. Wöll, *Computational Materials Science* **29**, 362 (2004).
- [121] J. Takeya, C. Goldmann, S. Haas, K. P. Pernstich, B. Ketterer, and B. Battlog, *J. Appl. Phys.* **94**, 5800 (2003).
- [122] V. Y. Butko, X. Chi, D. V. Lang, and A. P. Ramirez, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4773 (2003).
- [123] G. Wang, Y. Luo, and P. H. Beton, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3108 (2003).
- [124] C. Goldmann, S. Haas, C. Krellner, K. P. Pernstich, D. J. Grundlach, and B. Battlog, *J. Appl. Phys.* **96**, 2080 (2004).
- [125] K. C. Kao and W. Hwang, *Electrical Transport in Solids With Particular Reference to Organic Semiconductors* (Pergamon Press, Oxford, 1981).
- [126] A. Bolognesi, M. Berliocchi, M. Manenti, A. D. Carlo, P. Lugli, K. Lmimouni, and C. Dufor, *IEEE Transactions on Electron Devices* **51**, 1997 (2004).
- [127] T. Sekitani, S. Iba, Y. Kato, and T. Someya, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3902 (2004).
- [128] R. Ye, M. Baba, K. Suzuki, Y. Ohishi, and K. Mori, *Thin Solid Films* **464-465**, 437 (2004).
- [129] W. Wei, S. Jia-Wei, L. Chang, Z. Hong-Mei, L. Ming-Da, Q. Bao-Fu, G. Shu-Xu, F. Jun-Feng, and M. Dong-Ge, *Chin. Phys. Lett.* **22**, 496 (2005).
- [130] M. L. Swiggers, G. Xia, J. D. Slinker, A. A. Gorodetsky, G. G. Malliaras, R. L. Headrick, B. T. Weslowski, R. N. Shashidhar, and C. S. Dulcey, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1300 (2001).

- [131] R. Schroeder, L. A. Majewski, and M. Grell, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3201 (2003).
- [132] T. Yasuda, T. Goto, K. Fujita, and T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2098 (2004).
- [133] J.-H. Lee, D.-Y. Kim, J. S. Choi, J.-S. Kim, and D.-Y. Kang, *Journal of the Korean Physical Society* **38**, 282 (2001).
- [134] Y. Abe, T. Hasegawa, Y. Takahashi, T. Yamada, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 153506 (2005).
- [135] D. Knipp, D. K. Murti, B. Krusor, P. Apte, L. Jiang, J. P. Lu, B. S. Ong, and R. A. Street, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **665**, 207 (2001).
- [136] T. Minari, T. Nemoto, and S. Isoda, *J. Appl. Phys.* **99** (2006).
- [137] T. B. Singh, F. Meghdadi, S. Günes, N. Marjanovic, G. Horowitz, P. Lang, S. Bauer, and N. S. Sariciftci, *Adv. Mater.* **17**, 2315 (2005).
- [138] R. Zeis, Dissertation, Universität Konstanz (2005).
- [139] M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* (Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 2002).
- [140] M. Senko, <http://members.aol.com/msmsssoft/>.
- [141] M. Bruns, S. Dosenbach, U. Geckle, H. Klewe-Nebenius, H. Lutz, E. William, and H. J. Ache, *Wissenschaftliche Berichte FZKA 5852*, Forschungszentrum Karlsruhe (1996).
- [142] www.nanotec.es.
- [143] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 3059 (1986).
- [144] C. Streng, Dissertation, Georg-August-Universität zu Göttingen (2004).
- [145] T. A. Mäntylä, P. J. M. Vuoristo, A. K. Telama, and P. O. Kettunen, *Thin Solid Films* **126**, 43 (1985).
- [146] J. Lee, S. S. Kim, and S. Im, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 953 (2003).
- [147] W. H. Ha, M. H. Choo, and S. Im, *Journal of Non-Crystalline Solids* **303**, 78 (2002).
- [148] B. G. Segda, M. Jacquet, and J. P. Besse, *Vacuum* **62**, 27 (2001).
- [149] M. D. Groner, J. W. Elam, F. H. Fabreguette, and S. M. George, *Thin Solid Films* **413**, 186 (2002).
- [150] A. Ortiz, J. C. Alonso, V. Pankov, A. Huanosta, and E. Andrade, *Thin Solid Films* **368**, 74 (2000).
- [151] M. K. Olsson, K. Macák, U. Helmersson, and B. Hjörvarsson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 639 (1998).
- [152] J. M. Schneider, K. Larsson, J. Lu, E. Olsson, and B. Hjörvarsson, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1144 (2002).
- [153] K. Koski, J. Hölsa, and P. Juliet, *Thin Solid Films* **326**, 189 (1998).
- [154] P. Vuoristo, T. Mäntylä, P. Kettunen, and R. Lappalainen, *Thin Solid Films* **204**, 297 (1991).
- [155] K. Koski, J. Hölsä, and P. Juliet, *Surface and Coatings Technology* **116-119**, 716 (1999).
- [156] R. S. Nowicki, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 127 (1977).
- [157] C. S. Bhatia, G. Guthmiller, and A. M. Spool, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 1298 (1989).
- [158] P. Reichart, Dissertation, Technische Universität München (2004).
- [159] K. Koski, J. Hölsa, P. Juliet, Z. H. Wang, R. Aimo, and K. Pischow, *Materials Science and Engineering B* **65**, 94 (1999).
- [160] Q. Li, Y.-H. Yu, C. S. Bhatia, L. D. Marks, S. C. Lee, and Y. W. Chung, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 2333 (2000).
- [161] I. H. Pratt, *Thin Solid Films* **3**, R23 (1969).
- [162] J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, and A. Navrotsky, *Science* **277**, 788 (1997).
- [163] F. S. Thannberger, Dissertation, Technische Universität München (2002).
- [164] P. Dobrinski, G. Krakau, and A. Vogel, *Physik für Ingenieure* (Teubner, Stuttgart, 1993).

- [165] C. A. T. Salama, *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science* **118**, 1993 (1971).
- [166] C. A. T. Salama, *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science* **117**, 913 (1970).
- [167] S. Guha, E. Cartier, N. A. Bojarczuk, J. Bruley, L. Gignac, and J. Karasinski, *J. Appl. Phys.* **90**, 512 (2001).
- [168] J. Kolodzey, E. A. Chowdhury, T. N. Adam, G. Qui, I. Rau, J. O. Olowolafe, J. S. Suehle, and Y. Chen, *IEEE Transactions on Electron Devices* **47**, 121 (2000).
- [169] E. Riedel, *Anorganische Chemie* (Walter de Gruyter, Berlin; New York, 1994).
- [170] J. P. Chang and Y.-S. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3666 (2001).
- [171] D. S. Jeong and C. S. Hwang, *J. Appl. Phys.* **98**, 113701 (2005).
- [172] S. Habermehl and R. T. Apodaca, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 072103 (2005).
- [173] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, New York, 1981).
- [174] M. Shatzkes, M. Av-Ron, and R. A. Gdula, *IBM J. Res. Develop.* **24**, 469 (1980).
- [175] J. Suñé and E. Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 087601 (2004).
- [176] J. Suñé and E. Wu, *Solid-State Electronics* **46**, 1825 (2002).
- [177] P. E. Blöchl and J. H. Stathis, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 372 (1999).
- [178] K. Kristiansen, *Vacuum* **27**, 227 (1977).
- [179] S. Lombardo, A. L. Magna, I. Crupi, C. Geradi, and F. Crupi, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1522 (2001).
- [180] S. Czerkas, Dissertation, Universität Bielefeld (2004).
- [181] M.-J. Chen, T.-K. Kang, Y.-H. Lee, C.-H. Liu, Y. J. Chang, and K.-Y. Fu, *J. Appl. Phys.* **89**, 648 (2001).
- [182] S. Zafar, A. Callegari, V. Narayanan, and S. Guha, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2608 (2002).
- [183] P. V. Patil, D. M. Bendale, R. K. Puri, and V. Puri, *Thin Solid Films* **288**, 120 (1996).
- [184] S. Kureti, Dissertation, Universität Karlsruhe (2000).
- [185] P. J. Kelley and R. D. Arnell, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 945 (1999).
- [186] M. Aguilar-Frutis, M. Garcia, and C. Falcony, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1700 (1998).
- [187] S. Goettling, J. Brill, N. Fruehauf, J. Pflaum, and E. Margallo-Balbás, *Proc. of SPIE* **5940**, 594010 (2005).
- [188] H. Krischner and B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode* (Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1994).
- [189] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, and G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung* (B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 2005).
- [190] G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Met.* **1**, 22 (1953).
- [191] A. Guinier, *X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies* (W. H. Freeman and Company, San Francisco and London, 1963).
- [192] K. Mystkowski, J. Srodon, and F. Elsass, *Clay Minerals* **35**, 545 (2000).
- [193] P. M. Reimer, J.-H. Li, Y. Yamaguchi, O. Sakata, H. Hashizume, N. Usami, and Y. Shiraki, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 4521 (1997).
- [194] M. Aspelmeyer, Dissertation, Universität München (2001).
- [195] W. Kraus and A. Nolze, (Bundesamt für Materialforschung, 2000).
- [196] P. S. Santos, H. S. Santos, and S. P. Toledo, *Materials Research* **3**, 104 (2000).
- [197] R. A. Morant, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **3**, 1367 (1970).
- [198] T. Aoki-Matsumoto, K. Furuta, T. Yamada, H. Moriya, K. Mizuno, and A. H. Matsui, *International Journal of Modern Physics B* **15**, 3753 (2001).
- [199] A. F. Prikhotko, A. F. Skorobogatko, and L. I. Tsikora, *Optics and spectroscopy* **26**, 524 (1969).
- [200] O. Ostroverkhova, S. Shcherbyna, D. G. Cooke, R. F. Egerton, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, S. R. Parkin, and J. E. Anthony, *J. Appl. Phys.* **98**, 033701 (2005).
- [201] A. Mayer, G. Malliaras, B. Wang, Y. Wang, S. Wo, R. Headrick, and A. Kazimirov, *Chess News Magazine* (2005).
- [202] C. D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown, and A. Pomp, *J. Appl. Phys.* **80**, 2501 (1996).

- [203] P. G. L. Comber and W. E. Spear, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 509 (1970).
- [204] O. D. Jurchescu, J. Baas, and T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 052102 (2005).
- [205] V. Podzorov, S. E. Sysoev, E. Loginova, V. M. Pudalov, and M. E. Gershenson, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3504 (2003).
- [206] M. C. J. M. Vissenberg and M. Matters, *Phys. Rev. B* **57**, 12964 (1998).
- [207] G. Horowitz, persönliche Mitteilung (2006).
- [208] G. Horowitz, P. Lang, W. Kalb, M. Mottaghi, A. Roumyantseva, and A. Yassar, *Proc. Int. Symp. Super-Functionality Organic Devices IPAP Conf. Series 6*, 125 (2005).
- [209] G. Gu, M. G. Kane, J. E. Doty, and A. H. Firester, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 243512 (2005).
- [210] G. Beernink, T. Strunskus, G. Witte, and C. Wöll, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 398 (2004).
- [211] Z. Q. Li, G. M. Wang, N. Sai, D. Moses, M. C. Martin, M. D. Ventra, A. J. Heeger, and D. N. Basov, *Nano Letters* **6**, 224 (2006).
- [212] A. Carbone, B. K. Kotowska, and D. Kotowski, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 236601 (2005).
- [213] http://www.uni-stuttgart.de/izfm/lehre/DunS_Spu.pdf
- [214] M. Chall, Dissertation, Universität Kiel (2000)

Danksagung

Zuletzt möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen meiner Doktorarbeit beigetragen haben:

- Herrn Prof. Dr. M. Sokolowski für die ausgezeichnete Betreuung und die Möglichkeit meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen.
- Herrn Prof. Dr. K. Wandelt für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- Herrn Prof. Dr. W. Mader und Herrn Prof. Dr. K. Maier für die Mitwirkung an der Prüfungskommission.
- Herrn Dr. J. Pflaum und S. Hirschmann (Universität Stuttgart) für die Durchführung der Röntgenmessungen und die ausgezeichnete Zusammenarbeit.
- Herrn Dr. A. Bergmaier (Technische Universität München) für die Durchführung der ERD-Messungen und die sehr gute Zusammenarbeit.
- Herrn Dr. S. Schmitt, Herrn Dr. M. Schneider und Frau Dr. L. Knoth (Arbeitsgruppe Prof. Dr. E. Umbach; Universität Würzburg) für die Einweisung in das Rasterkraftmikroskop der Firma TopoMetrix und die Aufnahme einzelner AFM-Bilder.
- Herrn Dr. R. P. Bertram (Arbeitsgruppe Prof. Dr. K. Buse), Herrn B. Klöter und Herrn Dr. M. Mützel (Arbeitsgruppe Prof. Dr. D. Meschede) für die Einweisung in das Rasterkraftmikroskop der Firma Surface Imaging Systems.
- Meinen Arbeitskollegen Herrn Dr. A. Langner, Herrn Dr. J. Ikonov, Herrn I. Kossev, Frau A. Hauschild, Herrn Y. Su und Frau O. Krylova für die sehr gute Arbeitsatmosphäre, die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft.
- Herrn D. Gauer für die stete Unterstützung bei technischen Problemen und die Wartung der Hochvakuumapparaturen.
- Frau L. Gauer, die einen großen Teil des Manuskripts korrigiert hat.
- Herrn M. Böhmer, der das Messprogramm für die OFET-Kennlinien entwickelt hat.
- Allen Mitarbeitern der Feinmechanik- und Elektronikwerkstatt für die technische Unterstützung.
- Der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms: „Organische Feldeffekttransistoren: strukturelle und dynamische Eigenschaften“.

Liste eigener Publikationen

- M. Voigt, S. Dorsfeld, A. Volz, and M. Sokolowski: „*Nucleation and Growth of Molecular Organic Crystals in a Liquid Film under Vapor Deposition*“, Physical Review Letters, **91**, 026103 (2003).
- M. Voigt and M. Sokolowski: „*Electrical properties of thin rf sputtered aluminum oxide films*“, Materials Science and Engineering B, **109**, 99 (2004)
- M. Voigt and M. Sokolowski: „*Detailed analysis of the field-effect mobility in pentacene field effect transistors using $Al_2O_{3\pm x}$ gate dielectrics*“, Proceedings of the 2nd International Symposium Technologies for Polymer Electronics (TPE 06), 202 (2006).