



**Ortsaufgelöste Charakterisierung des  
elektrischen Kontaktverhaltens an  
Grenzflächen organischer  
Halbleitermaterialien**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

**Clemens Matthias Geis**

im Juni 2019

an der Justus-Liebig-Universität Gießen

Gutachter: Prof. Dr. Derck Schlettwein  
Prof. Dr. André Schirmeisen



## **Ehrenwörtliche Erklärung**

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen, den 14.06.2019, \_\_\_\_\_



## Vorbemerkungen

Für einen möglichst direkten informationellen Austausch mit der zu erwartenden Mehrheit der Leserinnen und Leser ist der Text dieser Arbeit in Deutsch geschrieben. Abstract und Abbildungen sind hingegen auf Englisch verfasst, um eine Zugänglichkeit auch für Interessierte aus dem internationalen Umfeld zu gewährleisten.

Teile der Abbildungen 6.1, 6.2, 6.5, 6.9, 6.10, 6.14 und 6.15 sind in Übereinstimmung mit den Copyright-Bestimmungen des *Elsevier B.V.* Verlages aus einer von mir in Ko-Autorenschaft mit Georg Albrecht verfassten Publikation entnommen worden.

*Geis, C. et al., Org. Electron. (2019) 65, DOI: 10.1016/j.orgel.2018.11.032*

Außerdem habe ich während meiner Doktorarbeit Beiträge zu folgenden Veröffentlichungen geleistet:

*Weiss, M. et al., ACS Appl. Mater. Interfaces (2019) 11, DOI: 10.1021/acsami.8b19973*

*George, R. et al., J. Porphyrins Phthalocyanines (2015) 19, DOI: 10.1142/S1088424615500923*

*Albrecht, G. et al., in preparation. (2019)*

## Kurzfassung

Das in dieser Arbeit aufgebaute Vakuum-Rasterkraftmikroskop erlaubt mit der entwickelten *in-situ* Messmethode die Charakterisierung des Wachstumsverhaltens und der (elektrischen) Kontakteinstellung organischer Halbleiter. Die Möglichkeiten zur Analyse des Filmwachstums und die Auflösung im Subnanometerbereich wurden an PcCu und F<sub>16</sub>PcCu auf einkristallinem KCl-Oberflächen demonstriert. Mithilfe des elektrischen KPFM-Messmodus wurden Energiebarrieren an den Kontakten zur Injektion von Elektronen und Löchern in das für OLED interessante Emittermaterial PCIC während des Wachstums *in-situ* bestimmt. Die gewonnenen Erkenntnisse stimmen mit den Eigenschaften wie Strom-Spannungscharakteristik und Elektrolumineszenz der entsprechenden Bauteile überein. Die Bestimmung der Oberflächenpotentiale war durch die Ortsauflösung des KPFM auch an heterogen bedeckten Kontaktoberflächen möglich.

Die Potentiometrie an Transistorstrukturen (OFET) mit dem n-Leiter F<sub>16</sub>PcCu lieferte Ausgangskennlinien und Werte für die Ladungsträgerbeweglichkeit, die um die Kontaktwiderstände an *Source* und *Drain* korrigiert sind. Dabei ist die korrigierte Beweglichkeit signifikant größer als der zuvor unter Einbeziehung der Kontaktverluste bestimmte Wert. Zusätzlich wurden die Kontaktwiderstände quantifiziert. Dabei zeigte sich, dass der Widerstand am *Source*-Kontakt zusätzlich zur Injektionsbarriere einen großen parasitären ohmschen Anteil besitzt und der Widerstand am *Drain*-Kontakt einen nicht-ohmschen Kontakt zur Gold-Elektrode ausbildet, der einer Tunnelbarriere zugeordnet wird.

**Schlagwörter:** Organische Halbleiter, Kontakteinstellung, Injektionsbarriere, Kontaktwiderstand

## Abstract

In this work, an atomic force microscope operating in vacuum was set up and measuring routines were developed to allow the *in-situ* investigation of growth characteristics and (electrical) contact formation of organic semiconductors during film growth. Analysis of film growth and resolution in the sub-nanometer range were demonstrated on PcCu and F<sub>16</sub>PcCu on single crystal KCl surfaces. Using the *in-situ* KPFM method, injection barriers for electrons and holes at contacts of an interesting emitter material for OLED research, PCIC, were determined. The detected barrier heights coincide with the results seen in electroluminescence and current-voltage characteristics of corresponding complete devices. The spatial resolution of KPFM additionally allows investigating heterogeneous contact surfaces.

Potentiometry on OFET with F<sub>16</sub>PcCu provides output characteristics and values of field-effect mobility that were corrected for contact losses at Source and Drain. The corrected mobility was significantly higher than those measured without correction. Additionally, contact resistances were quantitatively identified. The contact resistance at the Source is affected by an auxiliary ohmic contact originating from intrinsic semiconducting material close to the electrode, while the resistance of the Drain shows merely non-ohmic behavior which is assigned to a thin tunnel barrier directly at the electrode.

**Keywords:** Organic semiconductors, contact formation, injection barrier, contact resistance

# Inhaltsverzeichnis

<b>Ehrenwörtliche Erklärung .....</b>	<b>III</b>
<b>Vorbemerkungen.....</b>	<b>V</b>
<b>Kurzfassung .....</b>	<b>VI</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>VII</b>
<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>VIII</b>
<b>1 Einleitung und Motivation .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Allgemeine Grundlagen.....</b>	<b>4</b>
2.1 Organische Halbleiter .....	4
2.1.1 Molekülorbitale und Zustände.....	4
2.1.2 Zustandsänderungen in Molekülen .....	7
2.1.3 Intermolekulare Wechselwirkungen und Zustände .....	8
2.1.4 Transport von Ladungsträgern .....	9
2.1.5 Kontaktverhalten an Grenzflächen .....	12
2.2 Bauteile der organischen Elektronik .....	14
2.2.1 Organische Leuchtdioden.....	14
2.2.2 Organische Feldeffekttransistoren.....	17
2.3 Verwendete Materialien .....	19
2.4 Depositionstechniken .....	22
2.4.1 Physikalische Gasphasenabscheidung.....	22
2.4.2 Rotationsbeschichtung.....	25
2.4.3 Elektronenstrahlverdampfen .....	25
2.5 Rasterkraftmikroskopie .....	25
2.5.1 Kontaktmodus .....	27
2.5.2 Nicht-Kontaktmodus .....	28
2.5.3 Kelvinsonden-Kraftmikroskopie an Oberflächen .....	30
2.5.4 Untersuchung von Grenzflächen organischer Halbleiter mittels Kelvinsonden-Kraftmikroskopie .....	34
2.5.5 Kontaktwiderstände in Transistorstrukturen .....	36
<b>3 Anlagenspezifische technische Grundlagen.....</b>	<b>38</b>
3.1 Aufbau des Rastersonden-Messsystems .....	38
3.2 Probeneinbau und -manipulation .....	40
3.3 Zusätzliche Modifizierungen am AFM.....	41
3.4 Anpassungen für die Gasphasenabscheidung .....	41
3.5 Anpassungen für elektrische Messungen .....	44

---

<b>4</b>	<b>Probenpräparation und experimentelle Methoden</b> .....	<b>48</b>
4.1	Substratherstellung .....	48
4.1.1	Kaliumchlorid-Einkristalle für Wachstumsuntersuchungen .....	48
4.1.2	ITO / PEDOT:PSS / PVK Multilagen zur Untersuchung der Kontakteinstellung .....	48
4.1.3	Gold-Mikrostrukturen für Potentiometrie .....	49
4.2	Gasphasenabscheidung .....	51
4.3	Charakterisierung und Auswertung .....	53
4.3.1	Morphologische Aufnahmen .....	53
4.3.2	Messung von Austrittsarbeiten .....	55
4.3.3	Messung von Potentiometrie .....	57
<b>5</b>	<b>Wachstumsprozesse molekularer Halbleiter</b> .....	<b>60</b>
5.1	Substratcharakterisierung .....	60
5.2	Wachstum von PcCu auf KCl (100) .....	60
5.3	Wachstum von F <sub>16</sub> PcCu auf KCl (100) .....	62
<b>6</b>	<b>Untersuchung des elektrischen Kontaktverhaltens organischer Dünnschichten aus PCIC mittels KPFM</b> .....	<b>67</b>
6.1	Kontakt zu Anodenmaterialien .....	67
6.2	Kontakt zu Kathodenmaterialien .....	74
6.3	Energieschemata und Elektrolumineszenz .....	79
<b>7</b>	<b>Potentiometrie an Mikrostrukturen</b> .....	<b>84</b>
7.1	Substratcharakterisierung und Atmosphäreneinfluss .....	84
7.2	Kontaktbenetzung und Schattenwurf .....	89
7.3	Kennlinienkorrektur und Ladungsträgerbeweglichkeit .....	93
7.4	Kontaktwiderstände an den Elektroden .....	95
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>99</b>
	<b>Anhang A: Conductive-AFM an organischen Halbleitern</b> .....	<b>102</b>
A.1	Conductive-AFM im Kontaktmodus .....	102
A.2	Conductive-AFM im I-Top-Mode .....	103
A.3	Strom-Spannungskennlinien .....	106
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>112</b>
	<b>Danksagung</b> .....	<b>114</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>116</b>



# 1 Einleitung und Motivation

Die fortschreitende Digitalisierung unserer Gesellschaft deutet sich in mehreren Themenfeldern an. Ob von Industrie 4.0, von künstlicher Intelligenz oder dem Internet der Dinge (*Internet of Things*) die Rede ist: Eine Herausforderung dieser Entwicklungen ist in jedem Fall der steigende Bedarf elektronischer Bauteile und der daraus resultierende, zunehmende Ressourcenverbrauch. Vorhersagen für die Anzahl verbundener digitaler Endgeräte im Jahr 2025 geben eine Steigerung um den Faktor vier oder mehr verglichen zum Jahr 2016 an. [1, 2] Dabei werden in der Mehrzahl dieser Geräte Mikrochips auf Siliziumbasis verbaut sein, weshalb Ressourcenknappheit, Recycling und Energieeffizienz in dieser Branche mehr denn je in den Fokus rücken. Die Herstellung von hochreinem Silizium für die Halbleiterindustrie benötigt dabei 2160 kWh pro Kilogramm, was etwa 160-mal so viel Energie entspricht, wie für ein Kilogramm Silizium-Rohstoff gebraucht wird. [3] Dies ist den hohen Anforderungen an den Reinheitsgrad und den daraus folgenden, aufwändigen Verfahren zur Aufreinigung für Silizium geschuldet, die ein mehrfaches, partielles Aufschmelzen des Siliziums beinhalten (Czochralski-Verfahren, Zonenschmelzverfahren). Eine Optimierung hinsichtlich der Energieeffizienz für elektronische Produkte ist weitestgehend auf den Verbrauch während der Nutzung beschränkt gewesen. [4] Die Folge: Für einen Computer wird etwa viermal so viel Energie zur Herstellung benötigt, wie für seine spätere Benutzung. [5]

Vor diesem Hintergrund sind die Erforschung und Verwendung organischer Halbleitermaterialien und -bauteile, die energie- und kostensparend mit Niedrigtemperaturverfahren prozessiert werden können, wichtige Faktoren für Nachhaltigkeit. [6] Obwohl Bauteile organischer Elektronik bei Leistungsfähigkeit, Geschwindigkeit und Stabilität weiterhin Defizite gegenüber anorganischer Technik aufweisen [7–9], gibt es bereits Anwendungsbeispiele, die die Vorteile der organischen Elektronik ausspielen. Organische Leuchtdioden (OLED) werden beispielsweise bereits in vielen Displays als Leuchtelemente eingesetzt und überzeugen durch besseren Farbkontrast, günstigere Produktionskosten, geringeren Energieverbrauch und flachere Bauformen. [10] Auch das Aufbringen organischer Elektronik auf flexiblen Substraten, wie Folien oder sogar Papier, zählt zu den offensichtlichen Vorteilen dieser Technik [10, 11]. Der Fokus rückt daher in die fortwährende Weiterentwicklung dieser positiven Aspekte und die Verbesserung der eingesetzten Materialien in Hinblick auf ihre elektronischen Kenngrößen, Prozessierbarkeit und Stabilität. Die organischen Feldeffekt-Transistoren (OFET) liegen in der Leistungsfähigkeit deutlich hinter ihrem anorganischen Pendant. Ausschlaggebend dafür ist die geringe Ladungsträgerbeweglichkeit innerhalb der organischen, halbleitenden Schichten, die hohen Leistungsverluste an den Kontakten zum Halbleiter und die Anfälligkeit für

Sauerstoff und Wasser in der Atmosphäre, die zu veränderten Ladungsträgerkonzentrationen führt. [6] Das Augenmerk richtet sich deshalb vermehrt auf die Verwendung von OFETs in Bereichen, in denen es nicht auf Schaltgeschwindigkeiten und Größe, sondern auf Kostenminimierung ankommt, wie bei elektronischen Barcodes oder Produktmarkierungen. [12] Für einen Einsatz im Bereich der etablierten RFID Chips (*radio-frequency identification*) sind zum Beispiel Schaltgeschwindigkeiten von 13,56 MHz nötig. [13] Bei gegebener Ladungsträgerbeweglichkeit für organische Halbleiter von  $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  wären Kanalweiten von unter einem Mikrometer nötig, was den Einfluss der Kontaktierung auf die gesamten Bauteileigenschaften erhöht. [6, 13]. Vor diesem Hintergrund erscheint es sinnvoll, das Wachstum und die Kontaktausbildung organischer Halbleiter genauer zu untersuchen und auftretende Effekte wie Injektionsbarrieren für Ladungsträger oder Kontaktwiderstände zu beschreiben, zumal sich der wissenschaftliche Fokus der letzten Jahre häufig auf die Optimierung der Halbleitermaterialien (Ladungsträgerbeweglichkeit) und der Bauteilarchitektur beschränkt hat. [12]

Für Untersuchungen an der (schrittweisen) Kontaktausbildung organischer Halbleiter eignen sich Methoden der Elektronen- und Röntgenbeugung, der Photoelektronenspektroskopie sowie die Kelvin-Sonde. [14] Letztere bietet den Vorteil, dass in Kombination mit der Rastersondenmikroskopie sowohl morphologische als auch elektrische Messdaten aufgenommen werden können. Dadurch können gegenüber der Photoelektronenspektroskopie auch heterogene Oberflächenpotentiale abgebildet werden, sodass Teilbedeckungen während der Kontaktbildung nicht zu fehlerhaften Messergebnissen führen. [15] Mithilfe der Kelvinsonden-Kraftmikroskopie (*Kelvin-Probe-Force-Microscopy*, KPFM), sind Halbleiterkontakte auf diese Weise bereits erfolgreich charakterisiert worden. [16–18] Dabei sind kontrollierte Umgebungsbedingungen für Messungen von Oberflächenpotentialen entscheidend, da die Anwesenheit eines dünnen Wasserfilms auf der Probenoberfläche unter Normalbedingungen bereits erheblichen Einfluss auf die Messergebnisse hat (vgl. dazu Kapitel 7.1). [19] Zudem reagieren viele halbleitende Moleküle empfindlich auf die Anwesenheit von Sauerstoff oder Wasser. Besonders bei sogenannten n-type Halbleitern, wie z.B. perfluoriertem Phthalocyanin, kann es dadurch zu einer Dotierung kommen, die zu einer Änderung der Ladungsträgerkonzentration oder einer erhöhten Zahl an Fallenzuständen führt. [6, 20] Folglich ist zur Erzielung reproduzierbarer Messergebnisse eine Untersuchung der Kontaktbildung im Vakuum sinnvoll, auch im Hinblick auf die Möglichkeit, mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (*Physical Vapor Deposition*, PVD) den Kontakt *in-situ* untersuchen zu können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher eine Vakuumanlage mit Rastersondenmikroskop aufgebaut, die es ermöglicht, organische, molekulare Halbleiter schrittweise auf Kontaktmaterialien mittels PVD aufzudampfen und den entstehenden Kontakt ohne Unterbrechung des Vakuums sowohl morphologisch als auch elektrisch zu untersuchen. Durch

diese Experimente wurden dann die Wachstumsmodi und die elektrischen Kontakteinstellungen am - bis zu diesem Zeitpunkt - unbekanntem Materialsystem der Imidazo[1,5-*a*]chinoline bestimmt, was in Kooperation mit Kollegen zur ersten berichteten Elektrolumineszenz eines Vertreters dieser Moleküle führte. [21] Diese Molekülklasse erscheint aus mehreren Gründen interessant, da sie eine Lumineszenz im kurzwelligen, blauen Wellenlängenbereich aufweist, durch ihre Quantenausbeute der Photolumineszenz eine hohe Effizienz verspricht und bei Umgebungsbedingungen nicht oxidiert wird. [22] Im Folgenden wurde der Aufbau weiter modifiziert, sodass Probenaufnahme sowie -kontaktierung flexibel und in der Lage waren, organische Halbleiter auch in einer typischen OFET-Struktur zu untersuchen, die drei separate Kontakte an einer Probe erfordert. Durch diese Anpassungen konnte die Messmethode der Potentiometrie etabliert werden, mit der es möglich war, Kontaktwiderstände an den Kontakten *Source* und *Drain* in OFET-Strukturen *in-operando* zu quantifizieren und die gemessene Ladungsträgerbeweglichkeit um den Einfluss des Kontaktwiderstands zu korrigieren.

Mit den erarbeiteten Messmethoden ist es möglich, bisher unbekannte organische Moleküle, die für die Verwendung in elektronischen Bauteilen interessant erscheinen, hinsichtlich ihres Wachstumsverhaltens und ihren elektrischen Eigenschaften zu charakterisieren. Dies schließt luftempfindliche Materialien ausdrücklich mit ein, da der konzipierte Beladungsmechanismus den Einbau und Transfer von Proben sowie befüllten Aufdampfquellen unter Vakuum oder Schutzgas erlaubt. So werden im Zuge von bereits gestarteten, von mir betreuten Abschlussarbeiten sehr sauerstoffempfindliche Bis(8-chinolinyl)amid-Komplexe (kurz:  $M(\text{BQA})_2$ ,  $M = \text{Cr, Fe, Co, Zn}$ ) nach den Methoden dieser Arbeit untersucht, die vielversprechende Charakteristika bezüglich einer Verwendung als organischer Halbleiter in Feldeffekttransistoren aufweisen. [23] Sie zeichnen sich durch zwei nahezu planare, orthogonale  $\pi$ -Systeme der Liganden aus, welche ein 2-dimensionales  $\pi - \pi$  *stacking* ermöglichen. Für  $\text{Fe}(\text{BQA})_2$  wurde der bisher höchste Wert der Ladungsträgerbeweglichkeit für eisenhaltige Komplexe berichtet.

## 2 Allgemeine Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst die physikalischen Grundlagen der verwendeten organischen Materialien erläutert. Darüber hinaus wird auch auf den Aufbau und die Funktionsweise von Bauteilen der organischen Elektronik eingegangen. Der dritte Abschnitt dieses Kapitels widmet sich den in dieser Arbeit verwendeten Depositionstechniken für organische Materialien sowie den zugehörigen Elektroden. Im letzten Teil werden die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden der Rasterkraftmikroskopie vorgestellt und grundlegend beschrieben.

### 2.1 Organische Halbleiter

Der Begriff „Organische Halbleiter“ bedeutet in erster Linie, dass Materialien organischer Natur sind und Eigenschaften aufweisen, die denen der anorganischen Halbleiter ähnlich sind. In der Tat weisen organische Halbleiter Absorptionen im Bereich des sichtbaren Lichts auf und können von ihrer Leitfähigkeit durchaus die Größenordnung ihrer bekannten anorganischen Pendanten erreichen. Dennoch sind die physikalischen Hintergründe dieser beiden Materialsysteme sehr unterschiedlich. Organische Halbleiter sind typischerweise Moleküle, die entweder in amorpher, kristalliner oder polymerisierter Form dargestellt sind. Es ist deshalb sinnvoll, die elektronische Struktur dieser halbleitenden Materialien auf der molekularen Ebene zu verstehen, da sich die Festkörpereigenschaften aus der Kopplung der Elektronensysteme der einzelnen Moleküle ergeben.

#### 2.1.1 Molekülorbitale und Zustände

Aus dem Periodensystem der Elemente ergibt sich die Elektronenkonfiguration für den Kohlenstoff zu:  $1s^2 2s^2 2p^2$ , sodass die s-Orbitale beider Schalen voll befüllt sind und sich je zwei Elektronen auf die drei Orbitale  $2p_x$ ,  $2p_y$  und  $2p_z$  verteilen. Geht das Kohlenstoffatom jedoch kovalente Bindungen mit z.B. anderen Kohlenstoffatomen, mit Wasserstoff oder Sauerstoff ein, so ist es möglich, dass die Energieaufspaltung zwischen den 2s und 2p Orbitalen kompensiert wird und sich entartete sp-Hybridorbitale ausbilden (Abbildung 2.1a). Je nach Bindungsanzahl am Kohlenstoffatom können sich ein bis drei p-Orbitale an der Hybridisierung beteiligen, weswegen die neu entstandenen Orbitale als  $sp$ ,  $sp^2$  und  $sp^3$  bezeichnet werden. Methan ist ein klassisches Beispiel für  $sp^3$ -hybridisierten, tetraedrischen Kohlenstoff, der mit seinen vier ungepaarten Elektronen jeweils eine Bindung eingegangen ist (Abbildung 2.1b) [24]

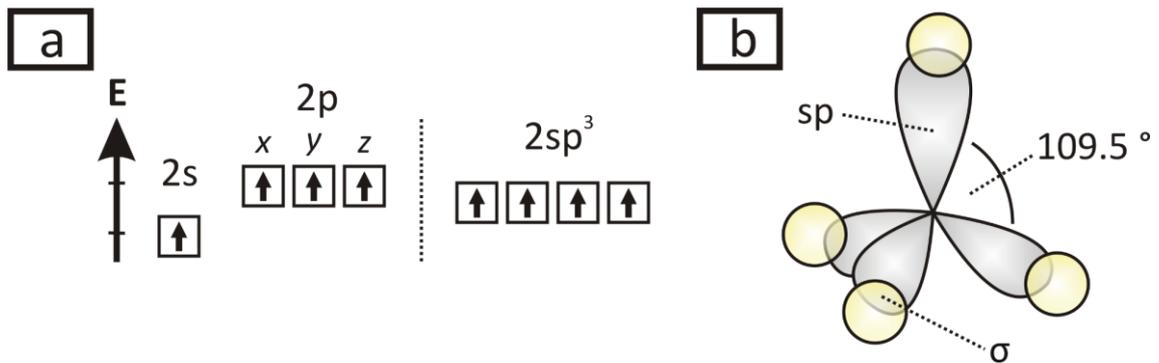


Abbildung 2.1: Energieschema der Kohlenstoff-Orbitale vor und nach der vollständigen Hybridisierung (a) und Abbild des sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffs mit vier  $\sigma$ -Bindungen wie bei Methan (b).

Bei Doppelbindungen des Kohlenstoffs liegt eine sp<sup>2</sup>-Hybridisierung vor, sodass eines der p-Orbitale mit seinem ungepaarten Elektron in seiner ursprünglichen Form erhalten bleibt, während die anderen sp-Orbitale entartet sind und in einer zum p-Orbital orthogonalen Ebene liegen. Diese Konfiguration ist in Abbildung 2.2 gezeigt.

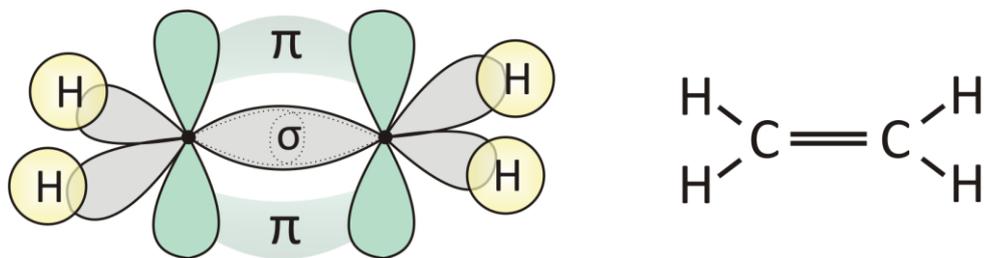


Abbildung 2.2:  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen und die Strukturformel eines Ethen-Moleküls.

Die spezielle Orbitalkonfiguration führt zu sogenannten  $\pi$ -Bindungen zwischen den p-Orbitalen benachbarter Kohlenstoffatome, die wiederum den Charakter der Doppelbindung des Kohlenstoffs ausmachen. Doppelbindungen sind in der Lage untereinander wechselzuwirken, wenn sie nicht durch mehr als eine Einfachbindung von der nächsten Doppelbindung getrennt sind (sog. konjugierte Doppelbindungen). 1,3-Butadien ist der einfachste Vertreter mit konjugierten Doppelbindungen und ist zusammen mit dem zyklischen Ring Benzol in Abbildung 2.3 gezeigt. [24]

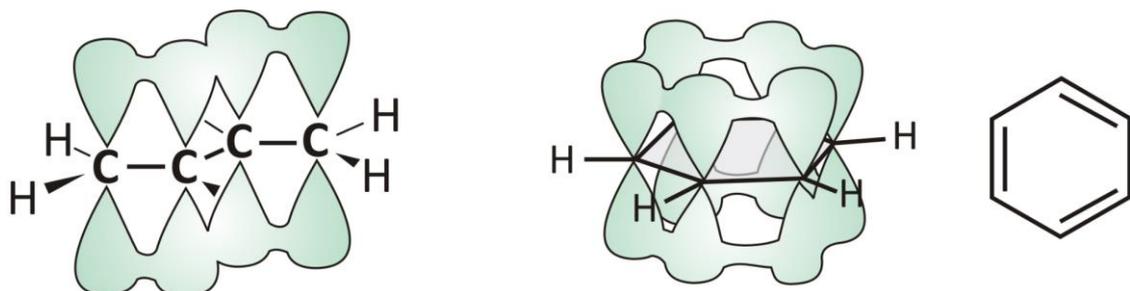


Abbildung 2.3: Konjugierte Doppelbindungen von 1,3-Butadien und Benzol.

Durch die räumliche Nähe der einzelnen p-Orbitale zueinander können die  $\pi$ -Bindungen überlappen und sich über das gesamte Molekül erstrecken. Man spricht dann von einem delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem, das energetisch sehr begünstigt und dadurch besonders stabilisiert ist. Um dieses  $\pi$ -Elektronensystem adäquat und mit dem Prinzip von Pauli konform beschreiben zu können, wird die Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie) genutzt, bei der davon ausgegangen wird, dass eine Bindung im Molekül durch die Überlappung der Atomorbitale charakterisiert wird und sich Molekülorbitale aus einer Linearkombination der Atomorbitale ergeben. Addiert man zwei Atomorbitale mit den beiden Wellenfunktionen  $\Phi_a$  und  $\Phi_b$ , so kann das resultierende  $\sigma$ -Molekülorbital mit der Funktion  $\Psi_+ = c_1 \cdot \Phi_a + c_2 \cdot \Phi_b$  beschrieben werden, entsprechend einer konstruktiven Überlagerung beider Wellen.  $c_1$  und  $c_2$  stellen dabei positive Koeffizienten dar, die dem Anteil des jeweiligen Atomorbitals am Molekülorbital entsprechen. Gleichwohl können die Wellenfunktionen auch negativ überlagern, was einer verminderten Elektronendichte zwischen den an der Bindung beteiligten Atomkernen entspricht. Dieses Molekülorbital wird als antibindendes  $\sigma^*$ -Orbital bezeichnet und liegt energetisch höher als das bindende  $\sigma$ -Orbital. In Abbildung 2.4 ist das MO-Energieschema eines Ethen-Moleküls gezeigt. Da beide beteiligten Kohlenstoffatome eine mit Elektronen voll besetzte erste Schale haben, sind im unteren Teil sowohl das bindende  $\sigma$  als auch das antibindende  $\sigma^*$ -Orbital besetzt. Die beiden  $1s$ -Orbitale tragen also nicht zur Bindungsenergie des Ethens bei. Darüber sind die Orbitale  $2sp^2$  und  $2p_z$  gezeigt, die energetisch leicht unterschiedlich liegen. Zwei der drei vorhandenen  $2sp^2$ -Orbitale sind in Verbindung mit Wasserstoff und hier vernachlässigt, das übrige sowie das  $2p_z$ -Orbital enthalten je ein Elektron, sodass  $\sigma$  und  $\pi$  Orbitale jeweils gefüllt werden können. Die antibindenden Orbitale bleiben unbesetzt und schwächen die Bindung nicht. Das höchste besetzte Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) ist in diesem Falle das bindende  $\pi$ -Orbital, das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) entspricht dem  $\pi^*$ -Orbital.

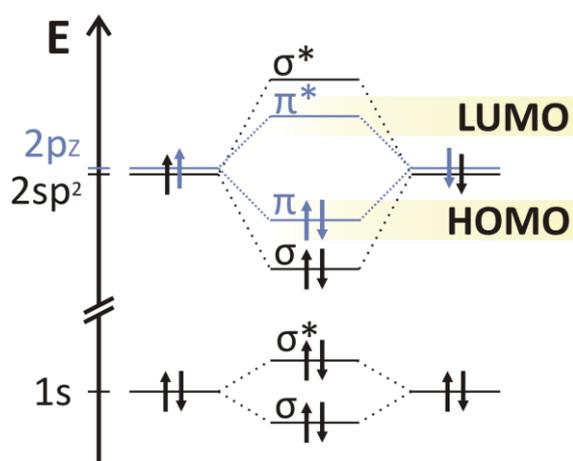


Abbildung 2.4: Das Molekülorbitalschema von Ethen mit bindenden und antibindenden Orbitalen.

Beide Orbitale spielen für die elektrischen und optischen Eigenschaften von Molekülen eine entscheidende Rolle. Ein eingestrahktes Photon mit ausreichend Energie könnte zum Beispiel ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO oder sogar energetisch noch höher liegende Orbitale anregen. Befinden sich alle Elektronen des Moleküls im HOMO und keine Elektronen im LUMO, so spricht man vom Grundzustand  $S_0$  des Moleküls. Durch eingebrachte Energie kann ein Molekül dann in einen angeregten Zustand übergehen. [24]

### 2.1.2 Zustandsänderungen in Molekülen

Da elektronische Anregungen typischerweise zu Energieänderungen in einer Reihe von Orbitalen führen, wird ein gegebener Satz an Elektronenverteilungen als Zustand beschrieben. Mit  $S_0$  wird der Grundzustand bezeichnet,  $S_1$  beschreibt den ersten angeregten Zustand. Der Buchstabe S steht in diesem Zusammenhang für Singulett, was bedeutet, dass die Summe aller Elektronenspins null ergibt und ein direkter Übergang von einem Zustand in den anderen möglich ist. Ist diese Summe nicht null, so wird er Zustand als Triplett-Zustand mit Buchstaben T bezeichnet, gemäß den drei möglichen Eigenwerten 1, 0, und -1. Der Übergang von  $S_1$  nach  $S_0$  kann unter der Abgabe eines Photons erfolgen. Dieser Prozess wird als Emission und genauer als Fluoreszenz bezeichnet. Phosphoreszenz beschreibt den Übergang des Triplett-Zustandes  $T_1$  in den Grundzustand. Da Übergänge zwischen den Zuständen unter Erhalt des Gesamtspins erfolgen müssen, ist der Übergang von  $T_1$  in den Grundzustand spin-verboden und die Lebensdauer der angeregten Zustände erhöht sich. In beiden Fällen wird der umgekehrte Fall Absorption genannt. Der Wechsel zwischen Singulett und Triplett-Zuständen ist möglich, wenn auch nicht sehr ausgeprägt, und wird *Intersystem crossing* genannt. Alle hier genannten Zustände sind zusätzlich mit vibronischen Zuständen überlagert, in die Elektronen bei der Absorption angeregt werden und anschließend unter Aussendung von Phononen auf den jeweiligen vibronischen Grundzustand relaxieren können. Angeregte Zustände können auch komplett durch sukzessive vibronische Relaxation in den Grundzustand  $S_0$  zurückkehren ohne ein Photon zu emittieren. [25] Das hier beschriebene Modell der Molekülzustände kann im sogenannten Jablonski-Diagramm in Abbildung 2.5 zusammengefasst werden.

Die Lebensdauer der angeregten Zustände wird mit  $\tau$  bezeichnet und ist direkt abhängig von der radiativen Zerfallsrate  $\kappa_r$ , also Photonenemission, und der nicht-radiativen Zerfallsrate, der vibronischen Relaxation der Zustände  $\kappa_{nr}$ .

$$\tau = \frac{1}{\kappa_r + \kappa_{nr}} \quad (1)$$

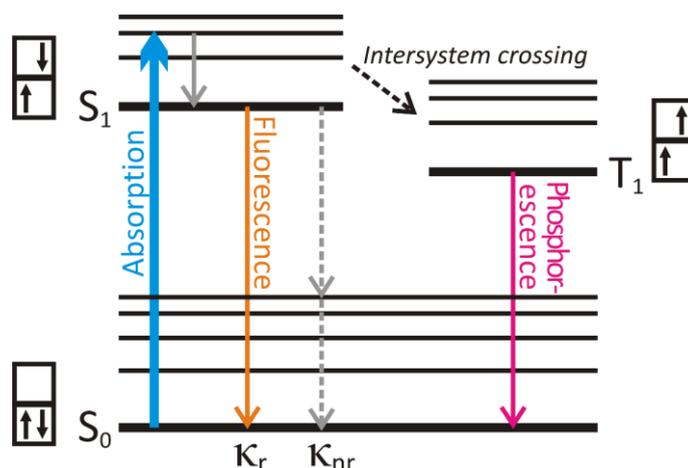


Abbildung 2.5: Jablonski-Diagramm mit Grundzustand und erstem angeregtem Singulett- und Triplett-Zustand.

Zusätzlich kann mit  $\tau_0 = \kappa_r^{-1}$  als die maximale Lebensdauer angegeben werden, die ein angeregter Zustand hätte, wenn nur radiative Relaxation erlaubt ist. Das Verhältnis von  $\tau$  und  $\tau_0$  ist die sogenannte Quantenausbeute (engl. *Quantum Yield*), die ein Maß für die Wahrscheinlichkeit fluoreszierender Zustandsübergänge angibt. Eine hohe Quantenausbeute ist dabei ein erster Hinweis, ob ein Molekül für die Präparation organischer Leuchtdioden (OLED) geeignet sein könnte. [26]

### 2.1.3 Intermolekulare Wechselwirkungen und Zustände

Werden Moleküle gleicher Art in unmittelbare Nähe zueinander gebracht, wie es zum Beispiel in einem Dünnschichtfilm der Fall ist, so können die Moleküle untereinander ihre Zustände beeinflussen (*Dimer*). Ändert sich aufgrund der starken Wechselwirkung die relative Position von Molekülen bei Anregung und Relaxation, spricht man von einem *Excimer* (*excited dimer*). Die direkte Nachbarschaft von Molekülen führt bei *Dimer* und *Excimer* zu einer Absenkung der Energieniveaus, sowohl vom Grundzustand, als auch von den angeregten Zuständen und zu einer zusätzlichen Aufspaltung (Abbildung 2.6). Es ist deshalb möglich, aufgrund von Absorptionsspektren auf die direkte Nachbarschaft von Molekülen zu schließen und daher auch Aussagen über die Molekülanordnungen in dünnen Filmen zu treffen. Die Beeinflussung der Molekülzustände und deren energetische Absenkung sind allerdings nicht nur auf gleiche Moleküle beschränkt, sondern finden auch bei heterogenen Systemen Anwendung. Bei zwei unterschiedlichen Molekülen unterscheiden sich auch die Ionisationsenergien und es kann ein Ladungstransfer zwischen den Molekülen stattfinden (Donor-Akzeptor-Prinzip). Bei sehr großen Unterschieden der Ionisationsenergie kann es bereits im Grundzustand zu einem Ladungstransfer kommen (*charge transfer complex*). Häufiger ist dies allerdings im angeregten Zustand der Fall (vgl. Abbildung 2.6b). Dies wird als *Exciplex* (*excited complex*) bezeichnet.

Eine Sonderform stellt der sogenannte *Electroplex* dar, der ähnlich wie ein *Exciplex* die Wechselwirkung zweier unterschiedlicher Moleküle nach der Anregung beschreibt, allerdings auf eine rein elektrische Anregung beschränkt bleibt. Sie bilden also eine Sonderform der Zustandsbeeinflussung bei Molekülen, die nicht allein mit spektroskopischen Methoden zu erkennen ist. [25]

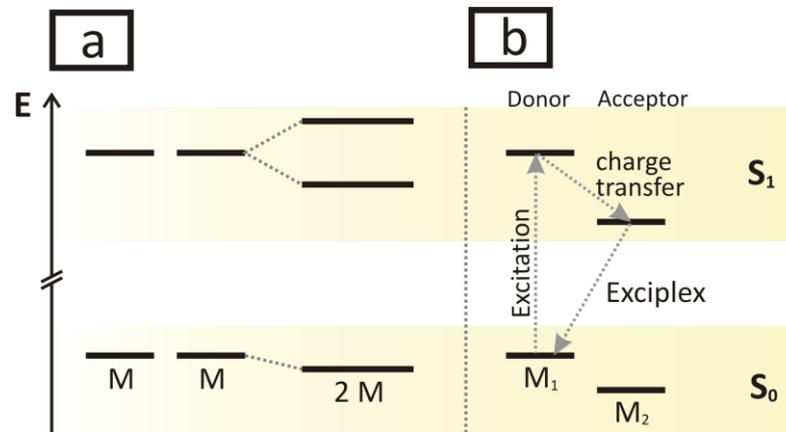


Abbildung 2.6: Bildung eines *Dimers/Excimers* aus zwei gleichartigen Molekülen mit Aufspaltung des ersten angeregten Zustands (a) und eines *Exciplexes* nach Anregung von  $M_1$  bei direkter Nachbarschaft zu  $M_2$  (b). Die Pfeile stellen Elektronenübergänge dar.

#### 2.1.4 Transport von Ladungsträgern

Wie bei der Beschreibung des *Electroplex* erwähnt, kann eine Molekülanregung nicht nur durch optische Absorption stattfinden, sondern auch durch das Einbringen von Ladungsträgern durch Elektroden. Sind diese Ladungsträger in einen organischen Halbleiter injiziert worden, so bewegen sie sich entlang des angelegten Potentialgradienten in ihm fort. Die Leitfähigkeit ist dabei grundlegend von der Anzahl der Ladungsträger und der Beweglichkeit jener abhängig, es gilt also: [27]

$$\sigma = e \cdot (n_e \cdot \mu_e + n_h \cdot \mu_h) \quad (2)$$

Dabei ist  $e$  die Elementarladung,  $n$  die Anzahl an Ladungsträgern (Elektronen oder Löcher) pro Volumeneinheit und  $\mu$  die Beweglichkeit. In dotierten Halbleitern ist eine Sorte von Ladungsträgern dominant, sodass der Beitrag der Minoritätsladungsträger vernachlässigt werden kann. Das Bändermodell beschreibt die Ladungsträger als delokalisiert mit geringen Wechselwirkungen untereinander und erklärt damit deren hohe Beweglichkeit im Bereich von  $10^2$  bis  $10^4$   $\text{cm}^2/(\text{Vs})$  für Materialien wie Galliumarsenid oder Silizium. [27] Dieses Modell trifft nur bei wenigen organischen Halbleitern zu, da die Wechselwirkung zwischen Ladungsträger und Gitterschwingung aufgrund der großen Molekülabstände an Bedeutung gewinnt. Es lassen sich mit dem Bändermodell hauptsächlich Molekülkristalle beschreiben, die aber in der Anwendung als Material für die organische

Elektronik eine eher untergeordnete Rolle spielen. [25] Wird die Temperatur im Kristall erhöht, so erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für Ladungsträger, beim Übergang zum nächsten Molekül an Gitterphononen zu streuen, und ihre Beweglichkeit sinkt. Im Bändermodell gilt folgende Abhängigkeit für die Beweglichkeit von der Temperatur  $T$ :

$$\mu \propto \frac{1}{T^n} \quad (0 < n < 3) \quad (3)$$

In Molekülkristallen kann es zu starken Verzerrungen aufgrund der zusätzlichen Ladung eines Moleküls kommen. Diese Verzerrungen werden auch Polaronen genannt und beeinflussen den Ladungstransport durch die zusätzlich aufzubringenden Reorganisationsenergien der umliegenden Moleküle und des Moleküls, das eine Ladung trägt. Durch diese Störung und die aufzuwendende Energie ist die Delokalisierung der Ladungsträger herabgesetzt. [25]

Bei amorphen Materialien ist der Übergang von einem Molekül zum nächsten durch dominant auftretende Streueffekte erschwert. Aufgrund der Unordnung im Material hat jedes Molekül eine leicht andere Umgebung und folglich haben auch die Molekülzustände keine ideal konstanten Energien. Der Molekülabstand unterliegt ebenfalls einer Variation. Somit ist eine Grundvoraussetzung des Bändermodells nicht mehr erfüllt. Der Ladungstransport wird deshalb nach dem sogenannten *Hopping*-Modell beschrieben, bei dem Ladungsträger von einem Molekül zum nächsten springen und jedem Sprung eine eigene Energiebarriere zugewiesen werden kann, abhängig unter anderem von den Molekülabständen. In Abbildung 2.7 ist gezeigt, wie sich ein Elektron über die vielen verschiedenen Zustände unterschiedlicher Energie fortbewegt. Auf der linken Seite ist die Zustandsdichte (DOS) des Systems skizziert, die angibt, wie viele Zustände es auf dem jeweiligen Energieniveau gibt. Sie bildet typischerweise eine Gauß-Funktion ab, deren Breite abhängig vom Unordnungsfaktor  $\vartheta$  im System ist. Auch die Beweglichkeit der Ladungsträger ist von diesem Parameter abhängig und ergibt sich beim *Hopping*-Transport nach der Formel: [25]

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp\left(-C \left(\frac{\vartheta}{k_b T}\right)^2\right) \quad \ln(\mu) \propto \frac{1}{T^2} \quad (4)$$

Dabei ist  $C$  ein Skalierungsfaktor für die Energieverteilung der Zustände. Mithilfe von temperaturabhängigen Messungen der Beweglichkeit sind also Aussagen über das Transportverhalten in organischen Halbleitern möglich. Auch das elektrische Feld  $E$  beeinflusst die Beweglichkeit von Ladungsträgern. Die Stärke eines angelegten Potentials als Triebkraft hat Einfluss auf die Höhe der Aktivierungsbarrieren für den Transport und verhält sich entsprechend: [25]

$$\ln(\mu) \propto s \cdot \sqrt{E} \quad (5)$$

Der Vorfaktor  $s$  hängt dabei von der Unordnung im Film ab. Dabei spielt sowohl die örtliche Verteilung der Moleküle als auch die energetische Verteilung der Zustände eine entscheidende Rolle. Große Variationen dieser Verteilungen können den Vorfaktor auch negativ werden lassen. Dies ist darin begründet, dass es für einen Ladungsträger in manchen Fällen energetisch günstiger wäre, einen Sprung entgegen des angelegten Potentials zu machen, um einen bestimmten Sprung zu vermeiden. Ist die Feldstärke zu groß, so kann dieser Weg nicht mehr genommen werden und der Umweg ist ausgeschlossen. Die Feldstärke ist dann kontraproduktiv.

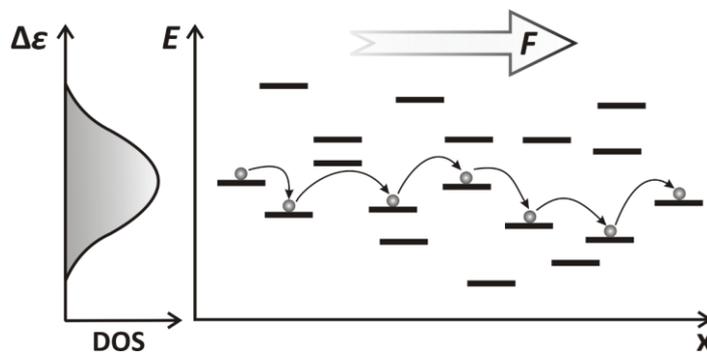


Abbildung 2.7: Illustration des (*Variable Range*) *Hopping*-Modells unter der elektrostatrischen Triebkraft  $F$ .

Der durch einen organischen Halbleiter fließende Strom kann durch zwei Arten der Limitierung beschrieben werden. Können die von den Elektroden injizierten Ladungsträger durch die zuvor beschriebenen Transportprozesse nicht schnell genug abtransportiert werden, so bildet sich durch die Ansammlung von Ladungsträgern im Bereich der Elektrode eine Raumladungszone aus, die das Injizieren verlangsamt. Man spricht von raumladungsbegrenzten Strömen (*space-charge-limited currents*), die dem Gesetz von Mott-Gurney folgen: [25]

$$j = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (6)$$

Mithilfe von schichtdickenabhängigen Experimenten ist es also möglich, auf den Einfluss der Raumladungszone zurückzuschließen. Ist die Injektion der Ladungsträger der limitierende Faktor, so ist der Strom in erster Linie unabhängig von der Ladungsträgerbeweglichkeit, der Temperatur und auch von der angelegten Spannung. Es gilt:

$$j = eGd \quad (7)$$

$G$  ist dabei die Injektionsrate pro Volumeneinheit. Gemäß der Gleichung sind Veränderungen der Ströme durch Variation der angelegten Spannung im injektionslimitierten Fall nur auf die Beeinflussung der Injektion selbst zurückzuführen, wie die Verringerung von Aktivierungsenergien oder das Füllen von energetisch tiefliegenden Fallenzuständen, die aufgrund von Defekten im Film oder an Grenzflächen auftreten und Ladungsträger binden können. [25]

### 2.1.5 Kontaktverhalten an Grenzflächen

Wird ein Halbleiter mit einem Metall in Kontakt gebracht, so gleichen sich die Fermilevel beider Materialien an. Durch diese Angleichung können sich grundsätzlich zwei Arten des Kontakts ausbilden: ein ohmscher Kontakt und ein Schottky-Kontakt. Beide Fälle sind in Abbildung 2.8 für einen n-typ Halbleiter (Elektronen sind die Majoritätsladungsträger) gezeigt. Bei einem ohmschen Kontakt (a) befinden sich das Leitungsband und das Fermilevel des Halbleiters in etwa auf der Höhe des Fermilevels des Metalls. Der Übertritt von Ladungsträgern ist nicht durch eine Energiebarriere gehemmt und kann in beide Richtungen stattfinden. Liegt das Fermilevel des n-typ Halbleiters deutlich höher als das des Metalls (b), so bildet sich ein gleichrichtender Schottky-Kontakt aus. Elektronen, die aus dem Metall in den Halbleiter injiziert werden, müssen die Energiebarriere  $\Phi_B$  überwinden. Gleichzeitig entsteht durch die Bandverbiegung eine Raumladungszone auf der Kontaktseite des Halbleiters. [27]

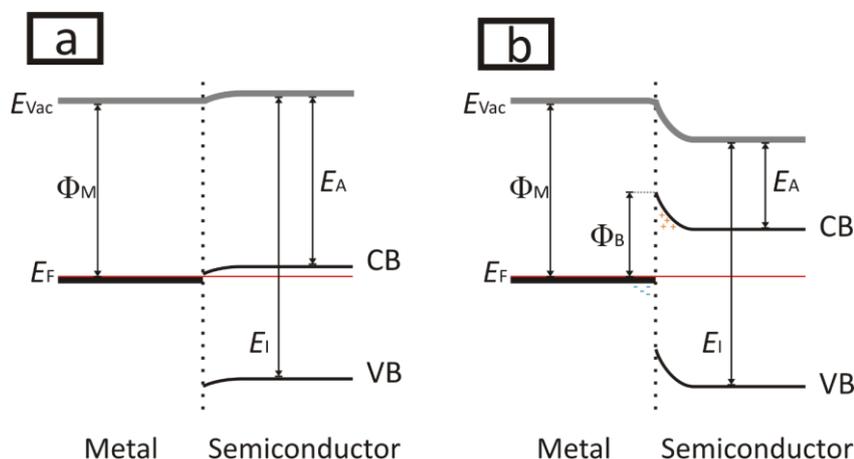


Abbildung 2.8: Metall und n-typ Halbleiter bilden einen ohmschen (a) und einen Schottky-Kontakt (b) aus.

Sollen durch das Anlegen einer externen Spannung Elektronen in den Halbleiter injiziert werden, sammeln sich die Elektronen im Metall an der Grenzfläche zum Halbleiter an. Dadurch erzeugen sie eine Spiegelladung, oder auch Bildladung genannt, auf der Halbleiterseite des Kontaktes. Aufgrund der gegenseitigen Anziehungskräfte verringert sich die Schottky-Barriere  $\Phi_B$  um den Betrag  $\Delta\Phi$ . Es gilt: [27]

$$\Delta\Phi = \sqrt{\frac{q \cdot E_m}{4\pi\epsilon_S}} \quad E_m \propto \sqrt{U} \quad (8)$$

Hierbei ist  $E_m$  das elektrische Feld an der Grenzfläche zwischen Metall und Halbleiter, das durch die angelegte externe Spannung  $U$  beeinflussbar ist.  $\epsilon_S$  ist die Permittivität des Halbleiters. Es bleibt festzuhalten, dass die Höhe der Injektionsbarriere in bestimmtem Maße abhängig von der angelegten Spannung ist. [27]

Bei der Ausbildung des Kontaktes mit einem organischen Halbleiter spielen zusätzliche Effekte eine Rolle. Organische Halbleiter reagieren z.B. empfindlicher auf Einflüsse aus der Atmosphäre, da Metallkontakte häufig mit dünnen, oxidischen Schichten oder mit Adsorbaten wie Wasser bedeckt sind. [28] Auch die Reihenfolge der Kontaktbildung kann die Eigenschaften des Kontaktes selbst beeinflussen. Werden organische Halbleiter auf bereits bestehende Metallkontakte aufgebracht, so geschieht dies meist unter wenig Energieeintrag. Dennoch sind an der sich bildenden Grenzfläche mehrere Prozesse möglich. Es kann zu spontanen Reaktionen bis hin zur Zersetzung des organischen Halbleiters am Metall kommen [29] oder, dann in einem verringerten Ausmaß, zu Ladungstransfer oder der Ausbildung eines permanenten Dipols. [28] Amorphe molekulare Halbleiter neigen zudem, unter anderem aufgrund von morphologischen Einflüssen, zur Ausbildung von Fallenzuständen und zu vermehrter Diffusion der Moleküle an der Grenzfläche. Im umgekehrten Fall, bei der Deposition von Metallkontakten auf organische Schichten, sind die Metallatome hochenergetisch und können daher in die organische Schicht eindringen, was als Implantation bezeichnet wird. [28, 30] Hier kommt es vermehrt zu chemischen Reaktionen aufgrund der eingebrachten thermischen Energie. Kontakte, die auf diese Weise hergestellt werden, können aufgrund ihrer erhöhten Anzahl an zusätzlichen Zuständen auch als eine separate dritte Phase betrachtet werden. [28, 31] Alle genannten Faktoren führen zu einer Veränderung des Vakuumlevels über der Oberfläche und letztendlich zu einer Beeinflussung der Injektionsbarriere, sodass eine einfache Subtraktion von Elektrodenaustrittsarbeit  $\Phi$  und der Elektronenaffinität  $E_A$  bzw. Ionisationsenergie  $E_I$  des Halbleiters für eine Vorhersage der Kontakteigenschaften nicht ausreichend ist. [28, 30]

Zusätzlich zur Erniedrigung der Schottky-Barriere durch die Spiegelladung sind bei der Injektion von Ladungsträgern in organische Halbleiter weitere Aspekte zu berücksichtigen. Dazu zählen die geringen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$  von organischen Halbleitern (in der Regel um 3, anorganische Halbleiter  $>10$ ), der *Hopping*-Transport, der auch in der Grenzflächenregion stattfinden muss, und die durch die Unordnung im System hervorgerufenen Variationen von Molekülabständen und Energiezuständen. Gartstein und Conwell haben das Modell für anorganische Halbleiter erweitert und die genannten Faktoren

mit einbezogen. Das Modell besagt, dass das Elektron durch die diskreten und unterschiedlichen Zustände einen energetisch günstigen Übergang nutzt und sich über *Hopping*-Transport durch die Injektionsbarriere bewegt. Dies ist in Abbildung 2.9 skizziert. Die Injektionsbarriere wird also durch die Unordnung im Film weiter auf  $\Delta\phi$  herabgesetzt, auch wenn die Transportgeschwindigkeit dadurch beeinträchtigt wird. [25] Bei geringer Beweglichkeit an der Grenzfläche kann der Ladungsträger nach seiner Injektion in den organischen Halbleiter von seiner jeweiligen Spiegelladung angezogen werden und auch mit ihr rekombinieren. Diesen Zustand skizziert das Onsager-Modell, das die Stabilität von dissoziierten und sich gegenseitig mittels Coulomb-Kräften anziehenden Ladungsträgern, wie z.B. photogenerierte Exzitonen, beschreibt. Um eine Rekombination mit der Spiegelladung zu verhindern, muss eine hinreichend große Anzahl erreichbarer Zustände (örtlich, sowie energetisch) für den Ladungsträger verfügbar sein. Anschließend bewegt sich der Ladungsträger entlang des extern angelegten elektrischen Potentialgradienten fort. [25]

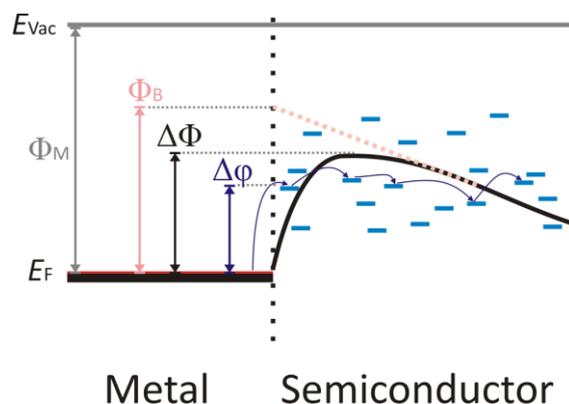


Abbildung 2.9: Thermisch aktivierte Injektion eines Elektrons in einen ungeordneten, organischen Halbleiter nach dem Gartstein-Conwell-Modell.

## 2.2 Bauteile der organischen Elektronik

Beide für diese Arbeit relevanten organischen Bauteile werden in diesem Abschnitt in ihrer grundlegenden Funktion beschrieben. Dazu gehören die organische Leuchtdiode sowie der organische Feldeffekttransistor.

### 2.2.1 Organische Leuchtdioden

Das Prinzip der organischen Leuchtdioden (OLED) basiert auf der strahlenden Rekombination von Ladungsträgern in einem organischen Emittermaterial. Während die ersten Experimente an organischen Einkristallen durchgeführt wurden, hat sich der Fokus mittlerweile auf amorphe molekulare sowie polymere Materialien verschoben. Ein Emittermaterial wird von zwei Elektroden unterschiedlicher Austrittsarbeit kontaktiert, was auch

Sandwich-Architektur genannt wird. Auf beiden Elektrodenseiten findet eine Ladungsträgerinjektion statt, dabei werden Löcher auf der Anodenseite und Elektronen auf der Kathodenseite in das Material eingebracht. Diese Ladungsträger bewegen sich durch den organischen Halbleiter und bilden ein Exziton aus, wenn sie in räumlicher Nähe zueinander sind. Wenn dieses Exziton anschließend strahlend rekombiniert, wird ein Photon ausgesendet, dessen Energie dem energetischen Abstand zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand des Emittermaterials entspricht. Die grundlegende Funktionsweise ist in Abbildung 2.10 dargestellt. In der Abbildung sind zusätzlich Phänomene und Barrieren eingezeichnet, die bei der Beschreibung von OLED berücksichtigt werden müssen und die Effizienz der Bauteile beeinflussen. [32]

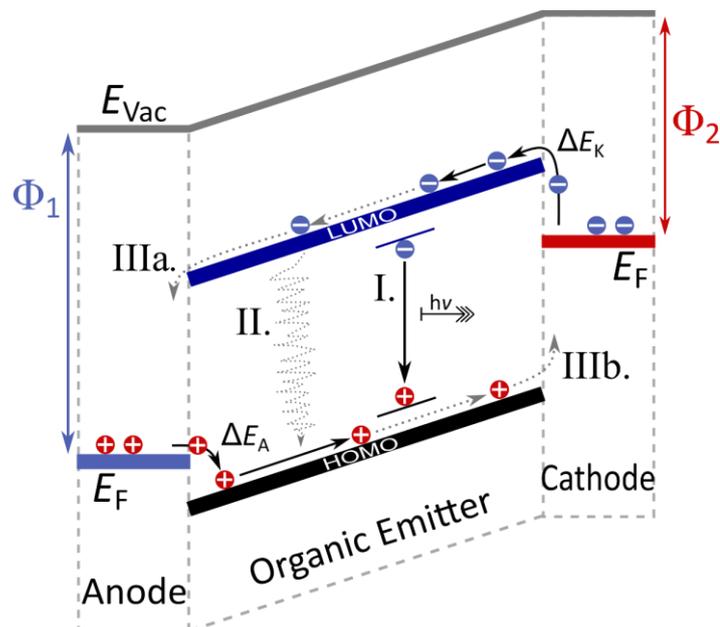


Abbildung 2.10: Funktionsweise einer einschichtigen OLED.

Die Injektion der Ladungsträger auf anodischer wie kathodischer Seite spielt eine wesentliche Rolle für die Eigenschaften des Bauteils. Oft bilden sich z.B. durch chemische Reaktionen zwischen den Molekülen und dem Metall Dipole oder Fallenzustände aus, die den Injektionsprozess behindern, einen zusätzlichen Energiebetrag zur Überwindung erfordern und damit die Bauteileffizienz verringern. Diese Barrieren sind in Abbildung 2.10 als  $\Delta E_A$  und  $\Delta E_K$  gekennzeichnet. Die verwendeten Elektrodenmaterialien bilden zusätzlich durch ihre unterschiedliche Austrittsarbeit eine sogenannte *Built-In* Spannung  $V_{bi}$  aus, die überwunden werden muss, bevor Ladungsträger injiziert werden können. Emittermaterialien aus amorphen organischen Halbleitern, wie sie oft in OLED verwendet werden, haben im Grunde keine homogene Bandstruktur durch Elektronendelokalisierung, wie sie in Abbildung 2.10 mit durchgezogenen Linien im organischen Bereich angedeutet wird. Es handelt sich um diskrete, besetzte und unbesetzte Zustände, die statis-

tisch über einen *Hopping Transport* erreicht werden. In diesen Materialien ist die Ladungsträgerbeweglichkeit dementsprechend gering, sodass es vorkommen kann, dass der Kontakt besser injiziert als die Ladungsträger abtransportiert werden können. In diesem Fall bildet sich eine Raumladungszone am Kontakt aus, die weitere Injektion behindert.

Befinden sich die Ladungsträger im Material und diffundieren entlang der Zustände, bilden Elektron und Loch ein Exziton aus. Abhängig vom *Quantum Yield* des Materials wird dieses Exziton zu einem gewissen Prozentsatz radiativ (in Abbildung 2.10 mit I. gekennzeichnet) oder thermisch (II.) rekombinieren. Bei radiativer Rekombination ist durch die *Spin*-Ausrichtung die Emission auf den Anteil der Singulettzustände (25%) limitiert. Für die Erreichung höherer Ausbeuten müssen die Triplettzustände kurzlebig und energetisch nicht stark abgesenkt sein, um ebenfalls zur Emission beizutragen. [32]

Zur Steigerung der Effizienz müssen zusätzliche funktionale Schichten eingebracht werden, die das Bauteil zu einem Mehrschichtsystem machen. Dadurch werden unter anderem die Injektionsbarrieren erniedrigt und es wird verhindert, dass injizierte Ladungsträger das Emittermaterial ohne zu rekombinieren bis zur jeweils anderen Elektrode durchlaufen können (IIIa. und IIIb.). Diese Funktionsschichten sind zwischen Anode und Emittermaterial die sogenannte *Hole Injection Layer* (HIL), die als Zwischenschicht die Injektionsbarriere senkt sowie die *Electron Blocking Layer* (EBL), die den unerwünschten Übertritt von Elektronen aus dem Emitter in die Anode blockiert. Auf der Gegenseite übernehmen die *Electron Injection Layer* (EIL) und die *Hole Blocking Layer* (HBL) jeweils die analoge Aufgabe. Eine Doppelfunktion von Schichten ist möglich, wenn die Energieniveaus der Orbitale passend sind, z.B. kann eine Schicht als EIL und HBL gleichzeitig fungieren, wenn das elektroneninjizierende LUMO passend zum Emitter liegt und das HOMO deutlich tiefer als das des Emitters (Abbildung 2.11). [25]

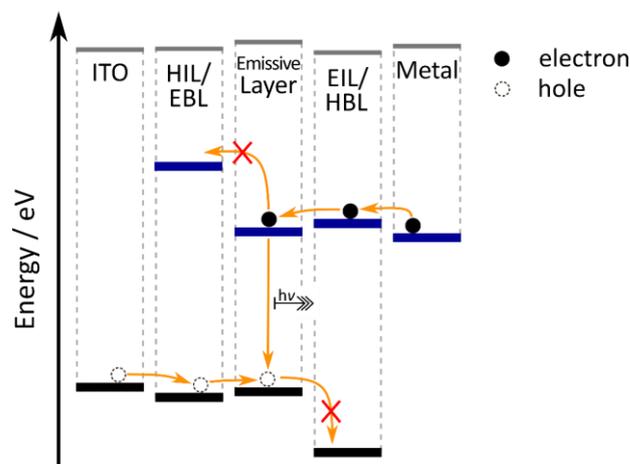


Abbildung 2.11: Energiediagramm einer Multischicht-OLED mit einer Schicht zur Lochinjektion und Elektronblockierung (HIL, EBL) und einer Schicht zur Elektroneninjektion und Lochblockierung (EIL, HBL). Level von  $E_{vac}$  sind grau, LUMO-Level blau und HOMO-Level schwarz dargestellt.

## 2.2.2 Organische Feldeffekttransistoren

Die Verwendung organischer Halbleiter in Transistoren beschränkt sich hauptsächlich auf die Bauart des (organischen) Feldeffekttransistors (OFET). Er besteht aus drei Elektroden, wobei der Stromfluss zwischen den Elektroden *Source* und *Drain* von der dritten Elektrode (*Gate*) über das Anlegen einer Spannung geregelt wird. Zwischen *Source* und *Drain* befindet sich das organische Halbleitermaterial im sogenannten Kanal (auch *Channel* oder *Gap*), der über ein isolierendes Dielektrikum von der *Gate*-Elektrode getrennt ist. Die *Gate*-Elektrode, das Dielektrikum und der Kanal bilden einen Plattenkondensator. In Abbildung 2.12 ist der schematische Aufbau von *Bottom Contact* Transistoren in *Bottom Gate* Architektur gezeigt. Dabei befinden sich die Elektroden *Source* und *Drain* unterhalb des organischen Halbleiters, direkt auf dem isolierenden Dielektrikum. Bei der Präparation wird daher der Halbleiter nach der Elektrodenfertigung aufgebracht. Im *Top Contact* befinden sich die Elektroden oberhalb der Organik. Die Elektroden werden hier nach dem Halbleiter aufgebracht. Da sie meist aus Metall sind, kann es zu Implantationseffekten des Metalls in den Halbleiter kommen. [12, 25]

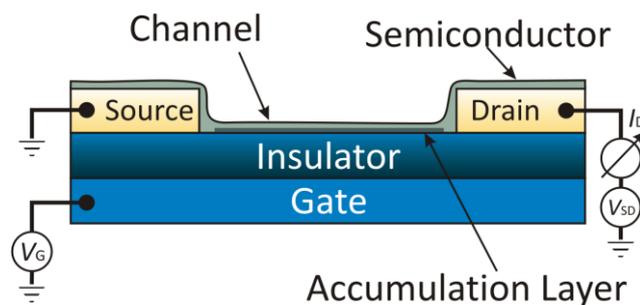


Abbildung 2.12: *Bottom Contact* Architektur von OFET.

Bei Anlegen einer Spannung  $V_G$  an die *Gate*-Elektrode werden Ladungsträger an der Grenzfläche zwischen Kanal und Dielektrikum angereichert. Da organische Halbleiter keine große Anzahl an freien Ladungsträgern aufweisen, werden die Ladungsträger aus der geerdeten *Source*-Elektrode eingebracht. [25] Es bildet sich ein Leitungskanal an der Grenzfläche aus, der sich für organische Halbleiter wenige Monolagen in den Film erstreckt. [12, 33] Wird an der *Drain*-Elektrode gleichzeitig die Spannung  $V_{SD}$  angelegt, so werden Ladungsträger an der *Source*-Elektrode injiziert, durchlaufen den leitfähigen Kanal und werden an der *Drain*-Elektrode wieder extrahiert. Der Strom an Ladungsträgern wird dabei von beiden Spannungen bestimmt. Bei OFET mit *Top Contact* müssen die injizierten Ladungsträger zunächst einen *Bulk*-Bereich des organischen Halbleiters durchlaufen, der nicht durch die angelegte *Gate*-Spannung mit einer erhöhten Ladungsträgerdichte versehen ist und nahezu der Filmdicke des organischen Halbleiters entspricht. [25] Dennoch sind die Widerstände zur Ladungsträgerinjektion aus der Elektrode an *Top Contact* OFET in der Regel geringer als in der *Bottom Contact* Architektur. Dies

wird durch positive Auswirkungen der Implantation des Metalls bei der Bedampfung begründet. [34, 35]

Filme aus amorphen molekularen Halbleitern und deren Grenzflächen mit dem isolierenden Dielektrikum beinhalten Fallenzustände (*Traps*). Ein Teil der angelegten *Gate*-Spannung wird deshalb dafür benötigt, um Ladungsträger in den Kanal zu injizieren, die dort aber aufgrund der Fallenzustände nahezu unbeweglich bleiben. Die für das Auffüllen der Fallenzustände benötigte Spannung nennt sich *Threshold*-Spannung  $V_{th}$  und wirkt der *Gate*-Spannung sozusagen entgegen. Auch die für den Betrieb an den *Drain* angelegte Spannung  $V_{SD}$  wirkt der *Gate*-Spannung entgegen, da sie das gleiche Vorzeichen haben muss. Solange  $V_{SD} \ll (V_G - V_{th})$  gilt, ist das von der *Drain*-Elektrode ausgehende Feld zu klein, um Störungen im leitfähigen Kanal zu verursachen. Dieser Funktionsbereich des OFET wird als linearer Bereich bezeichnet, da der Kanal sich wie ein ohmscher Widerstand verhält. Bei Erhöhung von  $V_{SD}$ , sodass die oben getroffene Annahme nicht mehr gilt, verringert das zunehmende Feld der *Drain*-Elektrode die Ausdehnung des Kanals und der Transistor arbeitet im sogenannten Sättigungsbereich. [25]

Im linearen Bereich des Transistors gilt für den Strom an der *Drain*-Elektrode:

$$I_d = \frac{W}{L} \cdot \mu_{\text{OFET}} \cdot C_i \cdot [(V_G - V_{th}) \cdot V_{SD}] \quad (9)$$

mit  $W$  als Kanalweite,  $L$  als Kanallänge und  $C_i$  als die intrinsische Flächenkapazität zwischen Halbleiter und Isolator. Die Ladungsträgerbeweglichkeit im Kanal  $\mu_{\text{OFET}}$  ist für den Transistor ein Schlüsselparameter, von dem Bauteileigenschaften wie Schaltfrequenz und benötigte Schaltspannungen abhängen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Beweglichkeit der Ladungsträger im Leitungskanal nicht mit der Beweglichkeit im intrinsischen Material übereinstimmt, weshalb man oft auch von Feldeffektbeweglichkeit spricht. Aus Gleichung (9) ergibt sich, dass  $\mu_{\text{OFET}}$  im linearen Arbeitsbereich des Transistors über die Änderung des Stroms mit der angelegten *Gate*-Spannung ermittelt werden kann: [25]

$$\mu_{\text{OFET,lin}} = \frac{\partial I_d}{\partial V_G} \cdot \frac{L}{W \cdot C_i \cdot V_{SD}} \quad (10)$$

Ein weiterer wichtiger Parameter für OFET ist neben der Ladungsträgerbeweglichkeit der Kontaktwiderstand an den *Source*- und *Drain*-Elektroden. Durch sukzessive Verbesserungen der Ladungsträgerbeweglichkeit in den Materialien tritt der Einfluss der Kontakte in den Vordergrund. [33] Die Bestimmung der Kontaktwiderstände im Bauteil kann auf mehrere Arten erfolgen, z.B. durch indirekte Methoden wie der *Transfer Line Method*, bei der Proben mit unterschiedlicher Kanalweite untersucht werden, oder direkte Methoden, die das Potential im Kanal mehr oder weniger orts aufgelöst bestimmen. Bei Letzteren ist es möglich, die konkreten Potentialabfälle an den Kontakten  $\Delta V_S$  und  $\Delta V_D$  sowie

im Kanal  $\Delta V_{\text{Ch}}$  zu quantifizieren. Aus diesen lässt sich der auf die Kanalweite referenzierte Kontaktwiderstand berechnen: [17]

$$R_{\text{S,D}} = W \cdot \frac{\Delta V_{\text{S,D}}}{I_d} \quad (11)$$

Der Kontaktwiderstand kann dabei abhängig von der angelegten *Gate*-Spannung  $V_G$  sein. Mit größerer  $V_G$  sinkt dann der Widerstand. Laut Bürgi et. al. liegt dies an den Bestandteilen, aus denen sich der Widerstand zusammensetzt. Ein Teil  $R_i$  stammt aus der Überwindung der jeweiligen Injektionsbarriere für die Ladungsträger und ein Teil  $R_b$  stammt aus dem Weg, den die Ladungsträger direkt vom Kontakt durch das (schwach dotierte) Material bis in den Leitungskanal zurücklegen müssen.  $R_b$  wird durch erhöhte *Gate*-Spannung kleiner, weil sich der Leitungskanal bei größerem Feld näher an den Kontakt erstreckt. [17]

Auch die Ladungsträgerbeweglichkeit kann abhängig von der *Gate*-Spannung  $V_G$  sein. Sie ändert sich durch die aufgefüllten Fallenzustände mit der Ladungsträgerkonzentration im Kanal. Deshalb entspricht die in OFET-Struktur ermittelte Beweglichkeit nicht der im intrinsischen Material. [33] Sind die Potentialabfälle der Elektrodenstruktur bekannt, so kann die Beweglichkeit im Kanal um die Kontakteinflüsse korrigiert werden. Dazu wird eine neue Ausgangskennlinie ( $I_d$  gegen  $V_{\text{SD}}$ ) mit den Werten von  $V_{\text{Ch}}$  statt  $V_{\text{SD}}$  erstellt, eine lineare Regression durchgeführt und definierte Werte extrapoliert. Dies ist nötig, da die im Kanal abfallende Spannung  $V_{\text{Ch}}$  mit den angelegten  $V_G$  und  $V_{\text{SD}}$  variiert, für die Nutzung von Gleichung (10) und für eine korrigierte Transferkennlinie allerdings feste *Source-Drain*-Spannungen und die dabei geflossenen Ströme benötigt werden.

## 2.3 Verwendete Materialien

In diesem Unterkapitel sollen die in dieser Arbeit verwendeten Materialien kurz vorgestellt und in ihren Eigenschaften beschrieben werden.

### PcCu und F<sub>16</sub>PcCu

Phthalocyanine sind planare, makrocyclische Moleküle bestehend aus vier Isoindoleinheiten, die in ihrem Zentrum eine Komplex-Verbindung mit einem metallischen Atom eingehen können. Aufgrund ihres ausgedehnten  $\pi$ -Elektronensystems sind sie sehr stabil und besitzen halbleitende Eigenschaften. Diese Eigenschaften können über Substituenten oder Heteroatome an den äußeren Benzolringen und durch Variation des Zentralmetalls verändert werden. In Abbildung 2.13 sind die Strukturformeln für Phthalocyanine mit Kupfer als Zentralmetall jeweils unsubstituiert sowie perfluoriert gezeigt. Der hohe Exkoeffizient macht die Gruppe der Phthalocyanine interessant für die Verwendung in organischen Solarzellen, aber durch ihre Variabilität auch für die Verwendung in

OFET. [36] Es gibt daher eine Reihe von Untersuchungen hinsichtlich ihres Kontaktverhaltens, die sich gut eignen, methodische Ansätze zu evaluieren. [37–40]

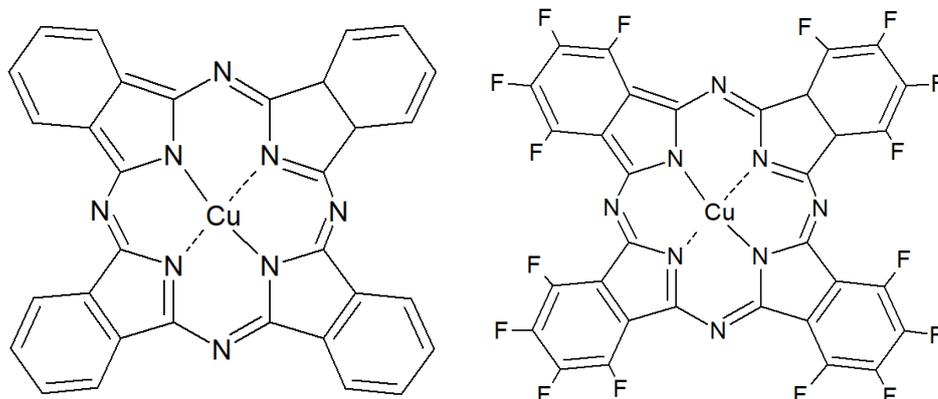


Abbildung 2.13: Strukturformel eines Kupferphthalocyanins in seiner unsubstituierten (links) und perfluorierten Form (rechts).

### PEDOT:PSS

PEDOT:PSS ist eine Polymermischung aus Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT, oder auch PEDT) und Polystyrolsulfonat (PSS). Das Polymer PEDOT ist wegen seiner hohen Leitfähigkeit in vielen Bereichen der organischen Elektronik präsent. Dazu zählen OLED Anwendungen oder elektrochrome Bauteile. Das ionische Polymer PEDOT kann direkt aus seinem Monomer per Oxidation, z.B. elektrochemisch auf der aktiven Oberfläche, gewonnen werden. Eine weitere Möglichkeit der Verarbeitung ist die Verwendung eines PEDOT:PSS Gemisches. Das PSS bietet das bei der Oxidation von PEDOT benötigte Gegenion und bildet langkettige Polymerketten aus, um die leitfähigen PEDOT Oligomere voneinander zu trennen. Dadurch ist es möglich eine Mikrodispersion von PEDOT:PSS in Wasser herzustellen, die z.B. per Drehbeschichtungsverfahren weiterverarbeitet werden kann. [41, 42]

### PVK

Poly(9-vinylcarbazol) (PVK) ist ein amorphes Polymer, das sowohl wegen seiner Leitfähigkeit als auch seiner elektrolumineszenten Eigenschaften untersucht wird. Die Leitung von Ladungsträgern beschränkt sich dabei auf die Lochleitung, weshalb es als Material für den Anodenkontakt einer OLED in Frage kommt. [43] Zusätzlich ist die Verwendung von PVK in sogenannten *Polymer Light Emitting Diodes* (PLED) interessant, da es tiefblau, nah am UV-Bereich, emittiert und leicht aus Lösung verarbeitet werden kann. [44, 45]

## BCP

Schichten aus Bathocuproin (BCP) werden in der Präparation von OLED oder organischen Solarzellen eingesetzt, da BCP einen sehr hohen Grenzoritalabstand hat. Durch diesen Abstand ist BCP einerseits transparent und für optische Anwendungen interessant und andererseits in der Lage Exzitonen zu blockieren. Deshalb wird es häufig auf der Kathodenseite eingesetzt, um die Bauteileffizienz zu erhöhen. Wird Aluminium auf einen Film aus BCP aufgedampft, so bilden sich durch die Implantation der Metallatome Transferzustände in der Molekülschicht, die die Injektion von Elektronen aus dem Aluminium erleichtern. BCP ist somit sowohl geeignet Elektronen aus einem Bauteil zu extrahieren (Solarzelle) als auch zu injizieren (Leuchtdiode). [31, 46, 47]

## OXD-7

Das Molekül 1,3-Bis[2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-5-yl]benzol (OXD-7) wird als Elektronentransportmaterial hauptsächlich in organischen Leuchtdioden eingesetzt. [48–50]. Zusätzlich zu seinen elektronenleitenden Eigenschaften, die hauptsächlich der zentralen Oxadiazol-Gruppe im Molekül zugeschrieben werden, ist es auch in der Lage Löcher zu blockieren, was es ähnlich wie BCP zu einem Vertreter von Materialien der Kathodenseite macht. [50]

## PCIC

1-(pyridin-2-yl)-3-(chinolin-2-yl)imidazo[1,5-*a*]chinolin (PCIC) gehört zur Klasse der Imidazo[1,5-*a*]chinoline (IC) und ist in Abbildung 2.14 gezeigt. Die IC sind strukturell ähnlich zu den Imidazo[1,5-*a*]pyridinen (IP), die ein etwas kleineres  $\pi$ -System haben. Für die Klasse der IP sind bereits Untersuchungen hinsichtlich ihrer Verwendung als Halbleiter für die organische Elektronik vorgenommen worden. [51, 52] Interessant sind auch die blaue Fluoreszenz der Moleküle und die hohe erreichte Quantenausbeute für metallfreie Moleküle von mehr als 38%. [52]

Auch die IC weisen eine blaue Fluoreszenz auf. Ein kürzlich berichteter *Quantum Yield* von 28% für das Molekül PCIC zeigt das Potential dieser Molekülklasse. [22] Zusätzlich ist PCIC oxidationsstabil an Umgebungsbedingungen und zersetzt sich auch unter thermischer Einwirkung während einer Sublimation oder eines PVD Prozesses nicht. [22] Darüber hinaus sind auch weitere Modifikationen an der Molekülstruktur mit funktionellen Gruppen denkbar, die erwünschte Eigenschaften steigern könnten. Eine ausführliche Charakterisierung von IP und IC hinsichtlich ihrer Eignung in Bauteilen ist erst kürzlich durchgeführt worden. [53]

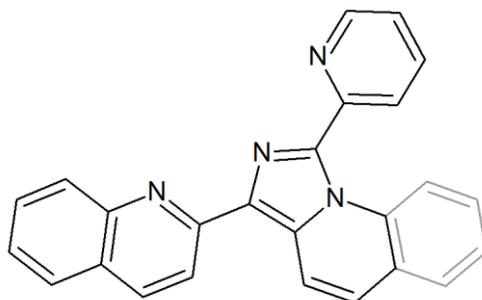


Abbildung 2.14: Strukturformel von PCIC. Der grau gezeichnete Benzolring markiert die Erweiterung des  $\pi$ -Systems vom IP zum IC.

## 2.4 Depositionstechniken

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Filmdeposition organischer Materialien die physikalische Gasphasenabscheidung und die Rotationsbeschichtung verwendet sowie für die Kontaktelektroden das Verdampfen von Metallen mittels Elektronenstrahl.

### 2.4.1 Physikalische Gasphasenabscheidung

Bei der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD, skizziert in Abbildung 2.15) befindet sich das aufzubringende Material in einem beheizbaren Tiegel, auch als Quelle bezeichnet. Durch das Heizen der Quelle geht das Material bei einer bestimmten Temperatur in die Gasphase über. Die Öffnung des Tiegels zeigt dabei auf das zu beschichtende Substrat, sodass das gasförmige Material die Quelle in diese Richtung verlässt. Dabei darf es auf dem Weg zum Substrat zu keinen Stößen mit Atomen oder Molekülen in der Gasphase kommen. Die Strecke, die sich ein Teilchen in der Gasphase durchschnittlich frei bewegen kann ohne zu stoßen, wird als die mittlere freie Weglänge bezeichnet. Sie ist antiproportional zum Umgebungsdruck. Bei Standardbedingungen an Atmosphäre lässt sie sich unter Verwendung des idealen Gasgesetzes zur Stoffmengenberechnung und der Annahme des doppelten Moleküldurchmessers als effektiver Kollisionsdurchmesser für ein 0,3 nm großes Molekül auf etwa 100 nm, bei 100 mbar auf etwa 1 cm und bei  $10^{-6}$  mbar schon auf 100 m schätzen. [54] Deshalb wird die PVD üblicherweise im Hochvakuum durchgeführt. Zusätzlich schützt das Vakuum vor einer Oxidation des Materials bei hohen Temperaturen. Das sublimierende Material wird die Quelle in alle möglichen Raumrichtungen hin verlassen, sodass die Geometrie (Tiegelöffnung, Position, Abstand) eine wichtige Rolle spielt. Die auf dem Substrat ankommende Materialmenge ist proportional zu  $r^{-2}$ , wenn  $r$  den Abstand von Quelle zur jeweiligen Probenposition beschreibt. Zudem ist sie zu  $\cos\theta$  winkelabhängig, was insbesondere dann zu berücksichtigen ist, wenn das Substrat eine nicht zu vernachlässigende Ausdehnung hat oder die Tiegelöffnung nicht orthogonal zum Substrat steht. Trifft das Material auf das Substrat, so wird es zunächst adsorbiert und kondensiert im nächsten Schritt. [54]

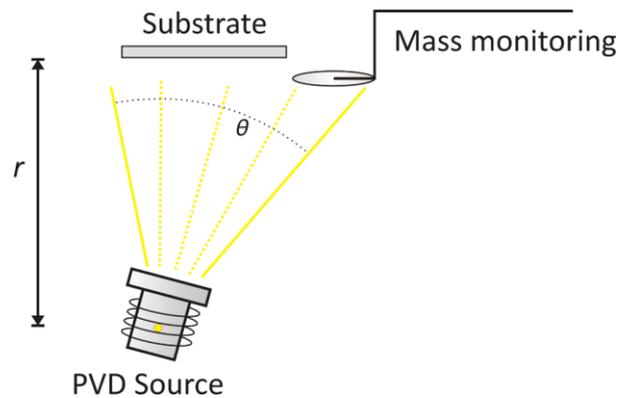


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung einer physikalischen Gasphasenabscheidung mit Quelle, Substrat und Schichtdickenmonitor.

### Wachstumsverhalten

Für die Kondensation bzw. Nukleation gasförmiger Teilchen auf einem Substrat spielen unter anderem die Beschaffenheit des Substrats, die Umgebungsbedingungen sowie das kondensierende Material selber eine wichtige Rolle. Entscheidend für das Wachstumsverhalten ist die Minimierung der Oberflächenspannung  $\sigma$  im Gesamtsystem aus Oberfläche und abgeschiedenem Material.  $\sigma$  kann in drei verschiedene Bestandteile zerlegt werden: in die Oberflächenspannung des freiliegenden Substrates  $\sigma_s$ , in die der Grenzfläche zwischen Material und Substrat  $\sigma_i$  und der des nach außen freiliegenden Materials  $\sigma_f$ . [54] Je nach Orientierung der Substratoberfläche kann es selbst bei gleichem Substratmaterial eine unterschiedliche Anzahl ungesättigter Bindungen (*dangling bonds*) geben, die energetisch ungünstig sind und  $\sigma_s$  erhöhen. Zusätzlich wird an Stufenkanten einkristalliner Substratoberflächen  $\sigma_s$  durch Nukleation abgeschiedenen Materials effektiver vermindert als auf der ebenen Fläche, weshalb das Wachstum dort bevorzugt stattfindet. Unter der Voraussetzung, dass das Wachstum sich ausschließlich nach dem thermodynamischen Gleichgewicht richtet und kinetische Überlegungen keine Rolle spielen, kann die Diffusion des kondensierenden Materials praktisch unbegrenzt stattfinden, bis die energetisch besten Positionen gefunden sind. Für diese rein thermodynamische Herangehensweise können drei grundlegende Wachstumsarten beschrieben werden, die in Abbildung 2.16 schematisch dargestellt sind. Im Fall  $\sigma_f + \sigma_i < \sigma_s$  findet eine komplette Benetzung des Substrates statt und anschließendes Lagenwachstum. Dies wird als *Frank-van der Merwe* Wachstumsmodus bezeichnet. Das Gegenteil von Lagenwachstum ist das sogenannte Inselwachstum, auch *Volmer-Weber*-Wachstum genannt. In diesem Fall findet keine Bedeckung statt und das Inselwachstum richtet sich so aus, dass  $\sigma_i = \sigma_f + \sigma_s$  gilt. Ein dritter Wachstumsmodus ist ein kurzzeitiges Lagenwachstum mit anschließendem Inselwachstum. Dieser Modus nennt sich *Stranski-Krastanov* und liegt darin begründet, dass sich die zuvor genannten energetischen Bedingungen für das Lagenwachstum nach

jeder abgeschlossenen Lage ändert. Es findet also ein Übergang der beiden Wachstumsbedingungen statt. [54] Dieses grundlegende Konzept ist für anorganische sowie auch für organische Materialien gültig. [55]

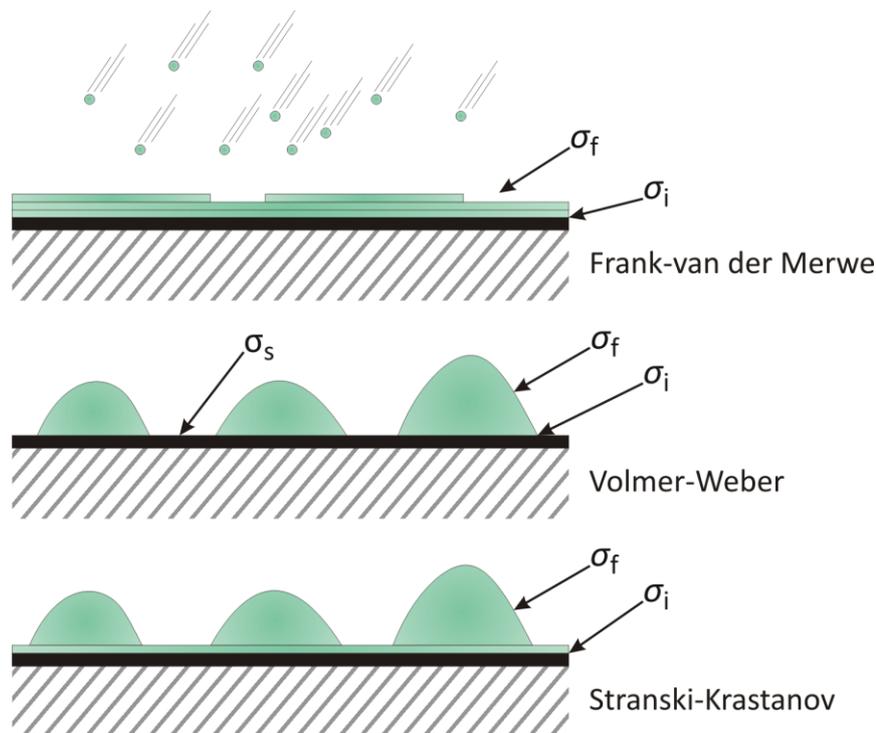


Abbildung 2.16: Schematische Zeichnung der drei verschiedenen Wachstumsmodi.

### Messung der Schichtdicke mittels Schwingquarz

Zur Messung der durch die Deposition erhaltenen Schichtdicke kann bei bekannter Dichte die Masse des Materials als Messgröße verwendet werden. Dazu wird ein Schwingquarz zwischen Quelle und Substrat montiert, ohne dass dieser den direkten Weg des Materials zum Substrat verhindert. Solche Quarzoszillatoren werden ursprünglich in elektrischen Schaltkreisen verwendet und besitzen eine sehr präzise und stabile Resonanzfrequenz. Sie haben typischerweise die Form einer Scheibe und sind auf jeder Seite mit einer Elektrode kontaktiert, mit denen der Quarz zu Schwingungen angeregt und die Resonanzfrequenz gemessen wird. Diese Resonanzfrequenz ist abhängig von der Masse des schwingenden Systems und wird damit auch von der durch die Deposition aufgebrauchten Materialmenge beeinflusst. Durch die Massenzunahme reduziert sich die Resonanzfrequenz  $\nu$ . Sie ist proportional zur zusätzlichen Masse und damit auch (bei gleichbleibender Dichte) zur Schichtdicke. Da die Position des Schwingquarzes nicht identisch mit dem Substrat ist, muss zunächst eine Kalibrierung vorgenommen werden, die diese Effekte der Geometrie ausgleicht. Der durch die Kalibrierung erhaltene Korrekturwert wird als Geometriefaktor bezeichnet. [54]

### 2.4.2 Rotationsbeschichtung

Bei der Rotationsbeschichtung (engl. *Spin Coating*) werden Lösungen mit meist organischem Material auf ein rotierendes Substrat aufgebracht. Durch Zentrifugalkraft und Viskosität bedingt bildet sich bei idealer Benetzung eine homogene Schicht auf dem Substrat aus. Die Schichtqualität wird dabei von der Rotationsgeschwindigkeit, der Viskosität des Lösungsmittels und auch des Dampfdrucks des Lösungsmittels beeinflusst. Bei schnell verdampfenden Lösungsmitteln bleibt den organischen Materialien nach dem Aufbringen auf das Substrat weniger Zeit zur Neuorientierung und die Filme werden amorph. Viskosität und Rotationsgeschwindigkeit bestimmen maßgeblich die spätere Filmdicke. Lösungsbasierte Depositionstechniken sind in der Regel weniger aufwändig gegenüber vakuumbasierten und werden deshalb häufiger in industriellen Verfahren eingesetzt.

### 2.4.3 Elektronenstrahlverdampfen

Das Elektronenstrahlverdampfen ist eine Technik zur Deposition von dünnen Metallschichten. Der Vorteil gegenüber der PVD aus widerstandsbeheizten Tiegeln ist die hohe, erreichbare Temperatur. Über ein geheiztes Filament werden bei Spannungen um die 10 kV Elektronen emittiert und über ein Magnetfeld auf das zu aufzubringende Material umgelenkt. Dieses wird dadurch an der Stelle des Auftreffens sehr stark erhitzt und sublimiert. Die Schichtdickenkontrolle erfolgt wiederum über ein Schwingquarzsystm.

## 2.5 Rasterkraftmikroskopie

Als Rastersondenmikroskopie wird eine Gruppe von Messmethoden bezeichnet, bei denen mit feinen nanoskopischen Spitzen über Proben gerastert wird, um die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe analysieren zu können. Bei der Rastertunnelmikroskopie (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM) wird der elektrische Tunnelstrom von der Spitze in die Probe gemessen bzw. kontrolliert vorgegeben. Dies setzt voraus, dass die Probe leitfähig ist. Die Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy*, AFM) analysiert die zwischen Spitze und Probe auftretenden Kräfte. Kommt die Spitze unter Vernachlässigung anderer, längerreichweitiger Kräfte von außen in das Nahfeld der Probe, so wirken attraktive van-der-Waals Kräfte. Bei weiterer Annäherung werden die anziehenden Kräfte stärker und es kommt zu einem *Snap-in*, bei dem die Spitze auf die Probenoberfläche „springt“, bis voller Kontakt hergestellt ist. Dieser Effekt ist besonders bei Experimenten an Umgebungsbedingungen zu beobachten, da Adsorbatschichten und Kapillarkräfte dafür verantwortlich sind. [56] Wird der Abstand zwischen Spitze und Probe

weiter verringert, überwiegen ab einem bestimmten Punkt die abstoßenden Kräfte aufgrund der Pauli Repulsion. Man kann die Wechselwirkung der Spitze in Abhängigkeit des Abstands zur Probe mit dem Lennard-Jones-Potential beschreiben (Abbildung 2.17a).

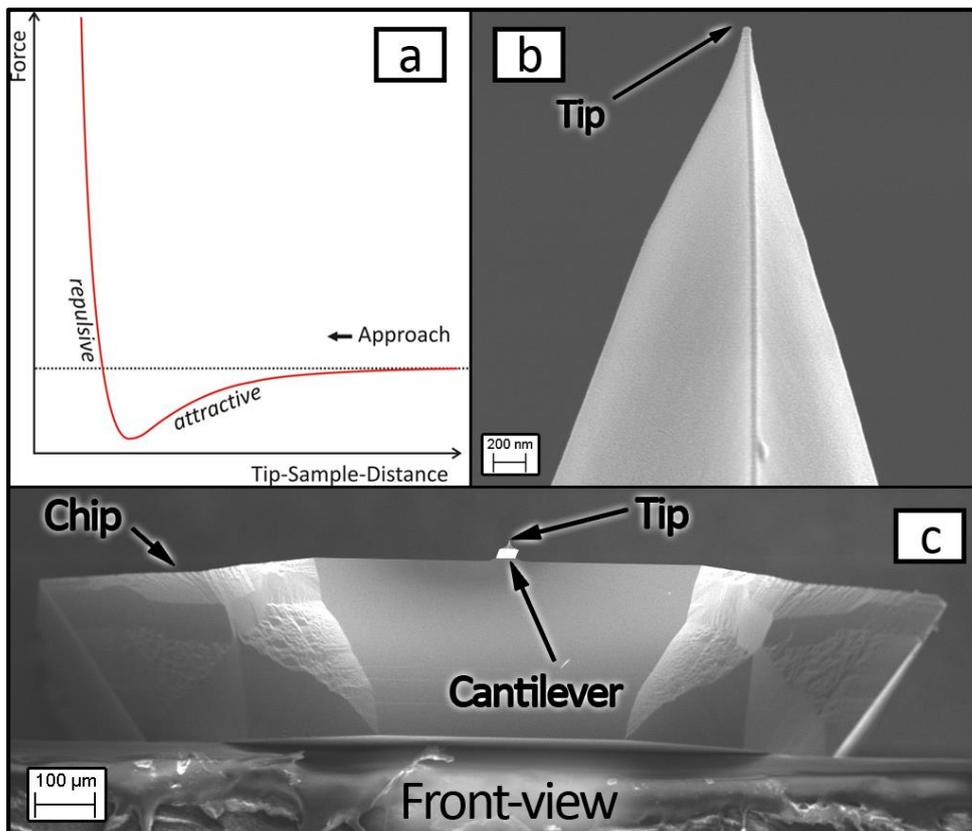


Abbildung 2.17: Attraktive und repulsive Krafteinwirkung auf die Spitze bei Annäherung an die Probenoberfläche (a), elektronenmikroskopische Aufnahme einer Spitze (b) und des gesamten *Chips* mit *Cantilever* (c).

Um diese auf die Spitze wirkenden Kräfte messen zu können, wird sie auf eine Blattfeder (*Cantilever*) präpariert, die sich entsprechend dem Hookeschen Gesetz proportional zu wirkender Kraft verbiegt. Der *Cantilever* wird deshalb häufig auch als Kraftsensor bezeichnet. In Abbildung 2.17b und c sind Aufnahmen einer Spitze und eines *Cantilevers* mit dem *Chip* aus Silizium gezeigt, auf dem der *Cantilever* hergestellt wurde und an dem er befestigt ist. Wie man erkennen kann, ist der *Cantilever* nur wenige Mikrometer in seinen Dimensionen, sodass es eine weitere Herausforderung darstellt, die Verbiegung des Sensors selbst zu bestimmen. In vielen Geräten wird sie optisch bestimmt, indem ein Laserstrahl auf den *Cantilever* fokussiert wird. Dessen Rückseite ist verspiegelt und reflektiert den Laserstrahl entsprechend seiner Auslenkung. Durch die verlängerte Wegstrecke des Lichts werden geringe Veränderungen in der Position des *Cantilevers* und damit auch geringe, auf die Spitze wirkende Kräfte bei Detektion mittels einer segmentierten Photodiode messbar. Dieser Aufbau ist in Abbildung 2.18 skizziert. Um von der

Probe ein orts aufgelöstes Bild zu erhalten, müssen sich Spitze und Probe relativ zueinander bewegen können. Da der Aufbau des Kraftsensors sehr sensibel ist, bietet sich daher eine Bewegung der Probe an. Dies wird über piezoelektrische Keramiken (kurz: Piezos) erreicht, die durch angelegte Spannungen ihre Ausdehnung verändern, womit nach Kalibrierung präzise Bewegungen im sub-Angström-Bereich möglich sind. Rastert man mit dem beschriebenen Aufbau über eine Probe, so sind eine Vielzahl von Messmodi denkbar, die sich in der Nachregelung der Messsignale unterscheiden. Im Folgenden werden einige kurz erläutert, wobei der Fokus bei den Methoden liegt, die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendet wurden. [57]

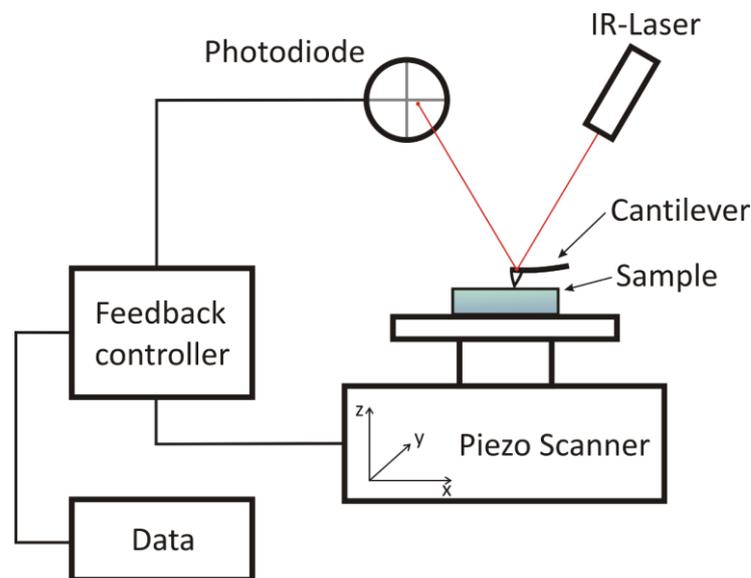


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung der grundlegenden Bausteine Rasterkraftmikroskope.

### 2.5.1 Kontaktmodus

Im Kontaktmodus *Constant Height* wird die Spitze in Kontakt mit der Probe gebracht, sodass die repulsiven Kräfte eine messbare Verbiegung des *Cantilevers* zur Folge haben. Anschließend wird die Probe bei konstanter Auslenkung der z-Piezos abgefahren und die Auslenkung, die proportional zu den auftretenden Kräften ist, gemessen. Dieser Modus verzichtet auf eine aktive Nachregelung und ist deshalb besonders einfach. Allerdings können in diesem Modus nur Aussagen über die örtliche Stärke der Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze getroffen und keine exakten Höheninformationen abgeleitet werden. Die sensible Messspitze ist zudem durch die fehlende Nachregelung gefährdet, da sie an hohen Stufenkanten stoßen oder durch einen nicht völlig waagerechten Einbau beschädigt werden kann.

Der Modus *Constant Force* enthält eine Nachregelung (*Feedback*) der Kraft. Für diesen Regelkreis wird die Auslenkung des *Cantilevers* bei einem bestimmten Punkt festgesetzt (*Setpoint*) und dieser Wert über das *Feedback*-System während der Bewegung der Spitze

auf der Probe möglichst konstant gehalten. Die Auslenkung des z-Piezos in der Höhenachse ist dabei der Regelparameter, sodass dessen Bewegung dem Höhenprofil der Probe entspricht. Dabei wird vorausgesetzt, dass die repulsiven Kräfte gegenüber der Spitze an allen Stellen der Probe gleich groß sind. [57]

## 2.5.2 Nicht-Kontaktmodus

Dynamische AFM-Methoden beruhen auf der Anregung des *Cantilevers* als schwingende Blattfeder. Über eine zusätzliche Piezokeramik wird der *Cantilever* zum Schwingen in seiner Resonanzfrequenz  $\omega_0$  angeregt, während die Photodiode diese Schwingung hinsichtlich ihrer Amplitude und Phase erfasst. Die im Schwingungssystem grundlegend auftretende Dämpfung wird mit dem Gütefaktor (*Q-factor*) beschrieben. Er ist abhängig von den Umgebungsbedingungen des *Cantilevers* und seiner Beschaffenheit hinsichtlich des Energieverlustes während der Schwingung. Der Einfluss der Umgebung ist in Abbildung 2.19 deutlich zu erkennen. Dort sind die Schwingungsamplituden des gleichen *Cantilevers* in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz gezeigt. Die Resonanzkurve ist durch die fehlende Reibung mit umgebender Luft im Vakuum deutlich schmäler und schärfer ausgeprägt als an Atmosphäre. Wird die Spitze am schwingenden *Cantilever* in die Nähe der

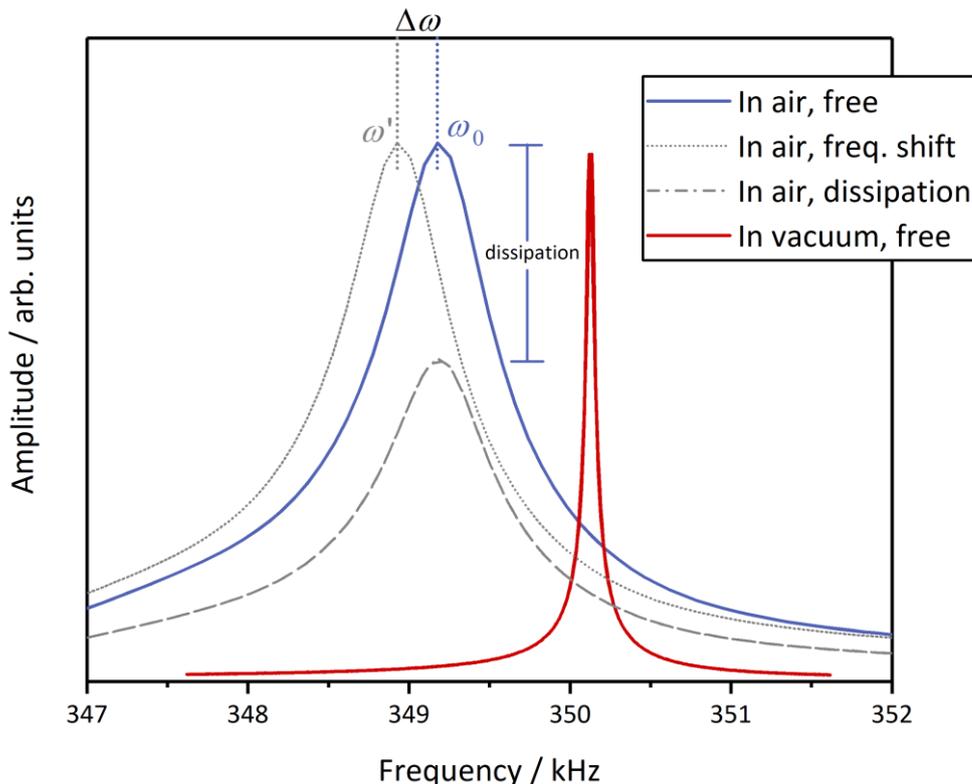


Abbildung 2.19: Resonanzkurven eines goldbeschichteten OPUS 160AC *Cantilevers* an Luft und Vakuum (*free*). Zusätzlich sind die Einflüsse der Wechselwirkungen zwischen Probenoberfläche und Spitze bezüglich Frequenz (*freq. shift*) und Amplitude (*dissipation*) wie im Text diskutiert für den Fall an Luft fiktiv eingezeichnet.

Probe gebracht, so bewirken die anziehenden Kräfte, dass die gemessene Schwingungsamplitude kleiner wird. Dies geschieht aus zwei Gründen: Die Anziehungskräfte bewirken eine Veränderung der Federkonstanten des Systems und damit einhergehend eine Verringerung der Resonanzfrequenz um  $\Delta\omega$ . Bei gleichbleibender Anregungsfrequenz regt man das System nicht mehr in Resonanz an und die Amplitude sinkt. Der zweite Grund ist die Dissipation von Bewegungsenergie in die Probe, wodurch eine zusätzliche Amplitudendämpfung erzeugt wird. Die Amplitude sinkt bei gleicher Anregungsenergie und Resonanzfrequenz. Beide beschriebenen Effekte der Oberflächenannäherung können genutzt werden, um während des Rasterns der Probe über einen Regelkreis eine konstante Amplitudendämpfung und damit auch einen konstanten Abstand zur Probe zu erhalten.

Bei besonders großen Anregungsamplituden größer als 50 nm gelangt die Spitze in einen Bereich, der *Tapping* oder intermittierend genannt wird. Dabei berührt sie die Probe kurzzeitig und es wirken zu diesem Zeitpunkt repulsive Kräfte auf die Spitze. Diese können unter Umständen die Resonanzfrequenz wieder erhöhen, sodass man die reine Fallunterscheidung von zuvor nicht komplett übernehmen kann. *Tapping* führt typischerweise nach einiger Zeit zu einer Abnutzung von Spitze und Probe, wobei sich die direkten Auswirkungen auf das berührte Probenmaterial als gering erweisen, da der Kontakt mitunter sehr kurz ist und rein vertikale Kräfte ausgeübt werden.

Aufgrund der in Abbildung 2.19 gezeigten sehr schmalen Resonanzkurve von *Cantilevern* mit hohem *Q-factor* (zum Beispiel im Vakuum) kann es zu Problemen bei der Regelung des Abstandes zwischen Probe und Spitze kommen. Die Regelung muss sehr direkt erfolgen, da der *Cantilever* während des Rasterns der Probe durch Verschiebung der Frequenz schnell in den Bereich ohne nennenswerte Amplitude geraten kann. Wenn die Regelung nicht schnell genug arbeitet, kann es zu einem Kontakt zwischen Spitze und Probe kommen und die Messgeschwindigkeit muss reduziert werden. Um dies zu verhindern, gibt es die Möglichkeit, den *Cantilever* nicht mit einer festen Frequenz anzuregen, sondern die verwendete Anregungsfrequenz der Resonanzfrequenz folgen zu lassen. Dieser Modus wird *Frequency-Modulation-Mode* genannt (FM-Modus). Da in diesem Modus immer in Resonanz angeregt wird, ist die Amplitudenänderung nur noch von den Kraftwechselwirkungen zwischen Spitze und Probe abhängig. Für Amplitude und Frequenz kann in diesem Fall jeweils zwischen Messgröße und Regelgröße gewählt werden. Bleibt die Amplitude die Regelgröße, so wird diese während der Messung vom Regelkreis über Variation des Abstands konstant gehalten. Es wird also auf eine konstante Dämpfung der Schwingung geregelt, wobei die Resonanzfrequenz als zusätzliche Messgröße dient. Im umgekehrten Fall wird auf eine konstante Resonanzfrequenzänderung hin geregelt, während die resultierende Amplitude mitgezeichnet werden kann. In beiden Fällen wird häufig eine *Phase-Lock-Loop* für die exakte Bestimmung der Resonanzfrequenz genutzt. Sie basiert auf der linearen Zunahme der Phase über die Zeit, sollten sich Reso-

nanzfrequenz und Anregungsfrequenz unterscheiden. Dies ist in Abbildung 2.20 schematisch dargestellt. Bleibt die Phasendifferenz konstant, wird der *Cantilever* durchgehend in seiner Resonanzfrequenz angeregt. [57]

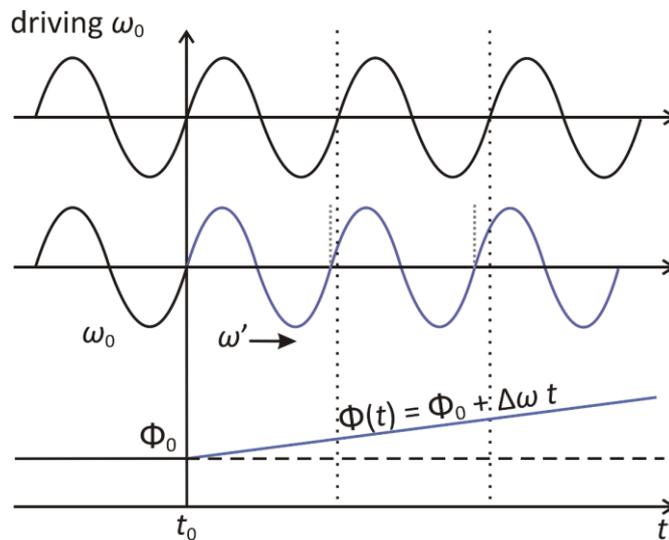


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung der Phasendifferenz zwischen Anregungsfrequenz  $\omega_0$  und veränderter Resonanzfrequenz  $\omega'$ .

### 2.5.3 Kelvinsonden-Kraftmikroskopie an Oberflächen

Die Kelvinsonden-Kraftmikroskopie (*Kelvin Probe Force Microscopy*, KPFM) wird eingesetzt, um Austrittsarbeiten von Materialien zu untersuchen. Die Austrittsarbeit  $\Phi$  ist die Energie, die mindestens erforderlich ist, um ein Elektron aus dem Material zu entfernen und es auf das Vakuumniveau in idealerweise unendlicher Entfernung zur Probe  $E_{\text{Vac}}^\infty$  zu bringen. Das Elektron mit der höchsten Energie im Material befindet sich auf dem Fermienergielevel und besitzt die Fermienergie  $E_F$ . Folglich gilt:

$$\Phi = E_{\text{Vac}}^\infty - E_F \quad (12)$$

Die Austrittsarbeit wird durch Effekte der Materialoberfläche und deren Ladungszuständen beeinflusst, wie z.B. von der Kristallorientierung. [58] Dadurch kann es zu Spiegel Ladungen kommen, die die Austrittsarbeit zusätzlich abhängig von der Entfernung zur Oberfläche machen. Dies betrifft besonders die Rastersondenmethoden wie KPFM, da dabei - wie später detailliert beschrieben - die Austrittsarbeit in einem geringen Abstand zur Oberfläche gemessen wird. Dadurch kann es zu Abweichungen der Messwerte verglichen mit anderen Messmethoden wie z.B. der Photoelektronenspektroskopie kommen. Um diesen Umstand nicht zu vernachlässigen, wird zukünftig  $E_{\text{Vac}}$  anstelle von  $E_{\text{Vac}}^\infty$  verwendet. [57]

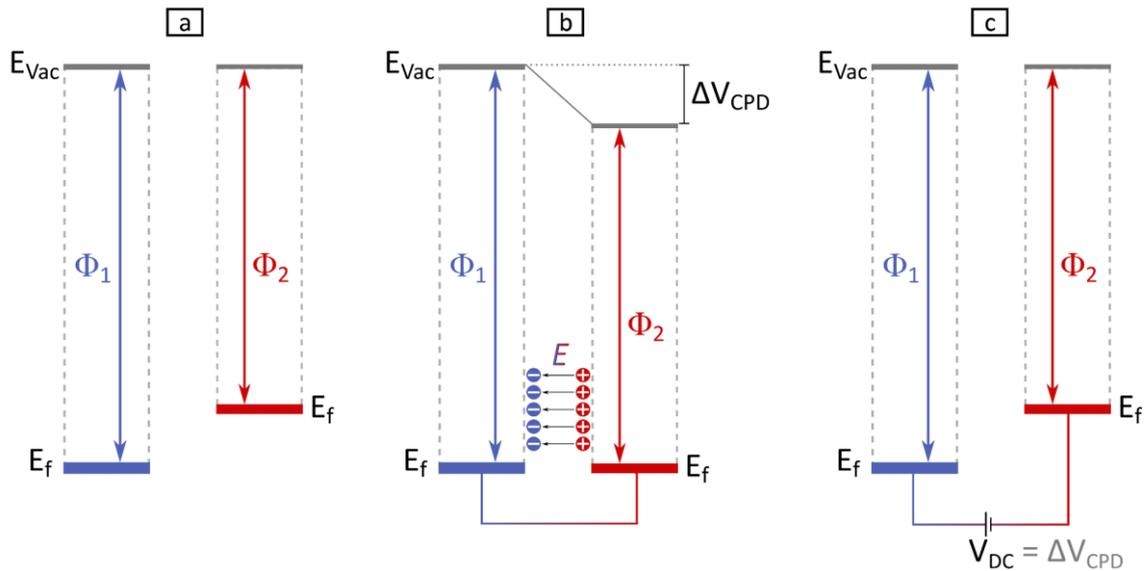


Abbildung 2.21: Ausbildung der Kontaktpotentialdifferenz zweier Materialien (a, b) und anschließende Kompensation durch eine externe Spannung (c).

In Abbildung 2.21 sind die Energieschemata zweier Materialien mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  gezeigt. Unabhängig voneinander (a) haben sie unterschiedliche Fermienergien  $E_F$ , aber das gleiche Vakuumniveau  $E_{vac}$ . Bringt man die zwei Materialien in elektrischen Kontakt (b), so gleichen sich die Fermienergien  $E_F$  an, indem Ladungen übertragen werden. Die Triebkraft für den Ladungsaustausch ist die Kontaktpotentialdifferenz (*contact potential difference*,  $V_{CPD}$ ). Sie findet sich nach dem Ladungsaustausch in der Anpassung der jeweiligen Vakuumniveaus wieder. Aufgrund der Ladungen auf beiden Seiten bildet sich zwischen beiden Materialien ein elektrisches Feld aus. Mit einer externen Spannung  $V_{DC}$  ist es möglich, die Oberflächenladungen und das elektrische Feld zu kompensieren (c). Dafür wird eine Spannung benötigt, die der Kontaktpotentialdifferenz entspricht. In diesem Fall gilt:

$$e \cdot V_{DC} = V_{CPD} = \Delta\Phi \quad (13)$$

Makroskopische, plattenförmige Kelvinsonden (z.B.  $\Phi_1$ ) nutzen die Minimierung des kapazitiven Stroms in Folge einer sinusförmigen Abstandsvariation gegenüber einem Probenmaterial ( $\Phi_2$ ) als Messindikator, um ein passendes  $V_{DC}$  zu ermitteln. Wird das Prinzip auf die Rastersondenmikroskopie ausgeweitet, so ist auch ein direkter Zugang zur elektrostatischen Kraft über den eingebauten Kraftsensor, den *Cantilever*, möglich. Dazu muss die an ihm befindliche Spitze entweder aus leitfähigem Material bestehen oder mit solchem beschichtet sein. Der *Cantilever* wird von einer Wechselspannung  $V_{AC}$  zu Schwingungen angeregt, die auf eine veränderbare Spannung  $V_{DC}$  aufaddiert wird. Die elektrostatische Kraft zwischen Spitze und Probe sorgt für eine Dämpfung der erzeugten Amplitude und der Kraftgradient für eine Verschiebung der Resonanzfrequenz  $\omega_0$ . Erneut

kann also sowohl die Amplitude als auch die Frequenz als Messgröße gewählt werden. Dabei ist die *Amplitude-Modulation* (AM-KPFM) sensitiv gegenüber der Schwingungsdämpfung, die durch die elektrostatische Kraft auf die Spitze hervorgerufen wird, sowie auf die Frequenzverschiebung, die proportional zum Kraftgradienten elektrostatischen Kraft ist. Die *Frequency-Modulation* (FM-KPFM) reagiert hingegen nur auf den Kraftgradienten, der eine kürzere Reichweite als die Kraft hat und nur auf das untere Ende der Spitze wirkt. Somit ist die laterale Auflösung höher. Im Grunde wird die laterale Auflösung für FM-KPFM nur durch die Spitzenform beschränkt, wobei die energetische Auflösung mit etwa 20 meV angegeben wird. [16, 59]

Die Erfassung der Kontaktpotentialdifferenz kann zeitgleich mit der Topographie (*1-pass*) oder in einem separaten Durchlauf (*2-pass*) erfolgen. Beim *1-pass* wird die nächsthöhere Ordnung der Resonanzfrequenz des *Cantilevers* für die Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz verwendet, während die erste Ordnung der Resonanzfrequenz der Messung der Topographie vorbehalten bleibt. Dieser Modus hat aufgrund der direkten Messung und dem typischerweise geringeren Abstand zwischen Spitze und Probe eine bessere laterale und örtliche Auflösung, allerdings kommt es unter Umständen zu *Crosstalk* zwischen dem Topographie- und dem KPFM-Signal. Zudem ist diese Methode nur für einen reinen Nichtkontaktmodus geeignet und erfordert daher entweder glatte Proben oder eine angepasste, geringere Messgeschwindigkeit. [60] Wird der *2-pass* Modus verwendet, so kann man die Parameter für die Oberflächenbestimmung im ersten Durchlauf und die Kontaktpotentialdifferenz im zweiten Durchlauf unabhängig voneinander wählen. Dies gilt explizit auch für die Messgeschwindigkeiten der beiden Durchgänge.

Der Ablauf des *2-pass* Modus ist in Abbildung 2.22 gezeigt. Im ersten Durchlauf wird eine Linie der Topographie der Probe aufgenommen und gespeichert. Nach Beendigung kehrt er auf den Anfangspunkt zurück. Für den darauffolgenden zweiten Durchlauf wird der *Cantilever* um einen festgelegten Wert von der Probe entfernt (*Lift*) und die Spannungen  $V_{AC}$  und  $V_{DC}$  angelegt. Während die Spitze das zuvor gemessene Topographie-Profil mit konstantem Abstand abfährt, wird  $V_{DC}$  vom Regelkreis so geregelt, dass die Auswirkung der Wechselspannung auf Amplitude (AM-Modus) oder Frequenz (FM-Modus) minimal ist. Der Wert von  $V_{DC}$  gibt dann den örtlich aufgelösten Kontaktpotentialunterschied  $V_{CPD}$  zwischen Spitze und Probe an. Da im *2-pass* Modus keine Gefahr besteht, das Topographiebild mit einer (parasitären) Schwingung zu überlagern, kann die Frequenz der Wechselspannung  $V_{AC}$  kleiner gewählt werden.

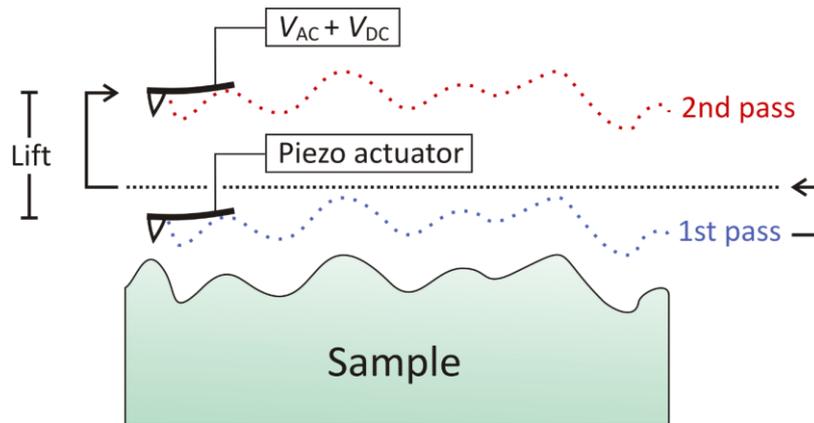


Abbildung 2.22: Darstellung der Funktionsweise des 2-pass Modus für die KPFM.

Um die Austrittsarbeit der Probe orts aufgelöst messen zu können, ist die Kenntnis der Austrittsarbeit der Spitze nötig. Dazu kann eine Referenzmessung auf pyrolytischem Graphit (*Highly oriented pyrolytic graphite*, HOPG) vorgenommen werden. Dessen Austrittsarbeit ist im Gegensatz zu Edelmetallen kaum durch (organische) Kontaminationen beeinflusst und beträgt daher konstant 4,6 eV. [61] Über die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Spitze und HOPG kann auf die Austrittsarbeit der Spitze ( $\Phi_{\text{Spitze}}$ ) zurückgerechnet werden und damit auf die Austrittsarbeit der Probe ( $\Phi_{\text{Probe}}$ ). Es gilt: [16]

$$V_{\text{CPD,Probe}} = \frac{\Phi_{\text{Spitze}} - \Phi_{\text{Probe}}}{e} \quad (14)$$

Oder für die direkte Berechnung aus den Messdaten nach Referenzierung:

$$\Phi_{\text{Probe}} = 4,6 \text{ eV} + e \cdot V_{\text{CPD, HOPG}} - e \cdot V_{\text{CPD, Probe}} \quad (15)$$

In Abbildung 2.23 ist eine FM-KPFM Messung auf HOPG gezeigt. Die Graphitoberfläche weist an dieser Stelle einen keilförmigen Spalt auf, wie im AFM-Bild in Teil (b) zu erkennen ist. Stufenkanten auf dem HOPG, die bei der Präparation der frischen Oberfläche entstehen, haben eine leicht veränderte Austrittsarbeit. Dies ist im Bild der Kontaktpotentialdifferenz in Teil (d) zu sehen. Da die Stufenkante im Bild nach unten laufend immer schmaler wird, gibt es einen Punkt, an dem der in der Spalte liegende Graphit in seiner Austrittsarbeit nicht mehr von der Kante unterscheidbar ist. Dieser Bereich ist in den Abschnitten (b) und (d) mit einer dünnen Linie markiert und das Profil an dieser Stelle jeweils in (a) und (c) gezeigt. Das CPD-Profil in (c) zeigt eine Aufteilung des Messsignals an, sodass diese Stelle mit dem KPFM gerade noch zu registrieren ist. In Teil (a) ist das dazugehörige Höhenprofil gezeigt, das die Ausdehnung des Graphits im Spalt auf 30 nm angibt. Mit der Methode sind also unterschiedliche Austrittsareitsbereiche messbar, solange ihre Größe 30 nm überschreitet.

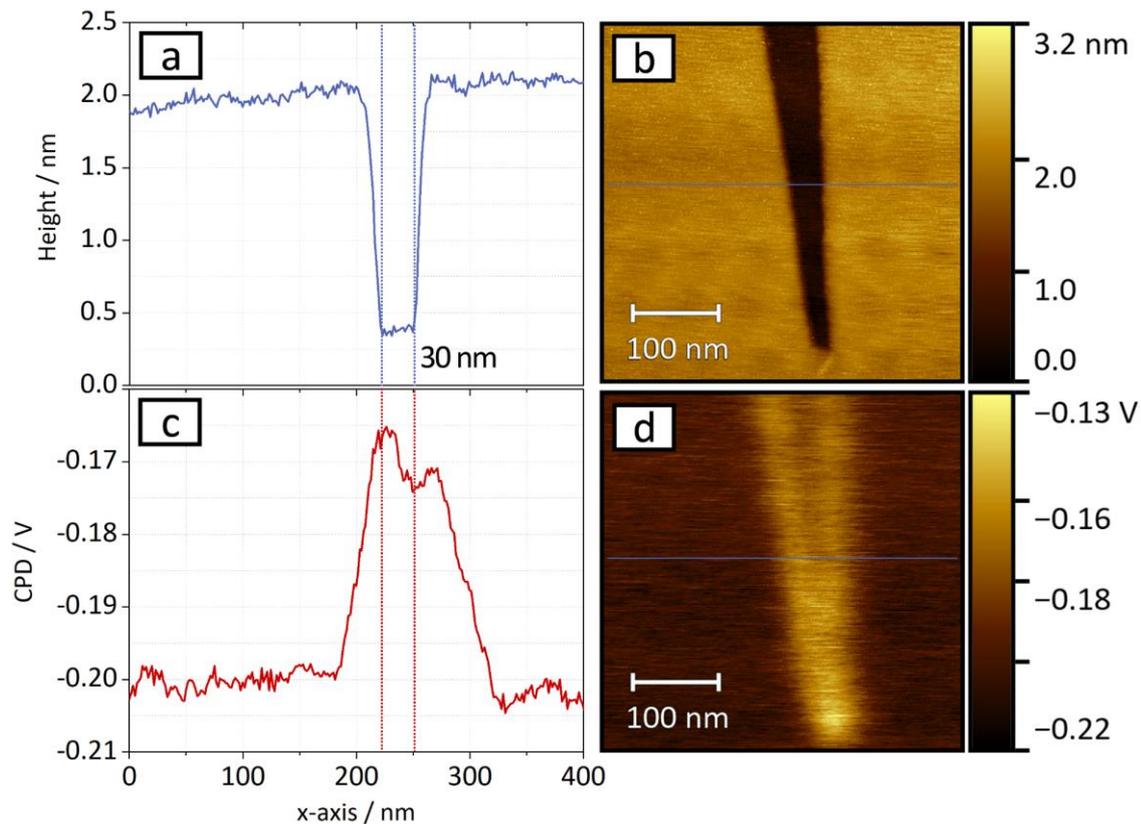


Abbildung 2.23: Bestimmung der lateralen Auflösung im FM-KPFM Modus auf HOPG.

#### 2.5.4 Untersuchung von Grenzflächen organischer Halbleiter mittels Kelvinsonden-Kraftmikroskopie

Die Methode der Kelvinsonde wurde bereits zur Untersuchung organischer Halbleiter eingesetzt. Dies ist auch möglich, wenn die schlecht leitenden, organischen Filme mehrere hundert Nanometer dick sind, da bei der Messung kaum bzw. idealerweise keine Ströme zwischen Oberfläche und leitfähigem Filmsubstrat fließen müssen. [14]

Mithilfe der Kelvinsonde ist es sowohl makroskopisch wie auch mikroskopisch (KPFM) gelungen, durch sukzessives Aufdampfen von organischen Molekülen auf Metallsubstraten und *in-situ* Messungen der Austrittsarbeit, den Verlauf des Vakuumlevels und die Bildung von Dipolen ( $\Delta$ ) an der Grenzfläche nachzuverfolgen. [14, 62, 63] Voraussetzung ist, dass sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und sich das Fermilevel  $E_F$  im kompletten System angeglichen hat. Die schichtdickenabhängige Untersuchungsmethode gibt Einblick in die Bildung möglicher Raumladungszonen und Bandverbiegungen in den organischen Halbleitern. Diese Phänomene sind aufgrund der geringen Ladungsträgerkonzentration in den Molekülen sehr ausgedehnt und ihre Ausdehnung kann mehrere 100 nm betragen. Findet keine Veränderung der Energieniveaus von HOMO und LUMO in Abhängigkeit der Schichtdicke statt, so spricht man von einer Flachbandbedingung (*flat band condition*). [25] In Abbildung 2.24 ist der Messverlauf und das resultierende Energiediagramm für den Fall einer Raumladungszone dargestellt.

Die Werte  $\Phi_i$  sind mittels Kelvinsonde *in-situ* gemessene Austrittsarbeiten bei zunehmender Schichtdicke  $d$ . Da die Orbitalenergien  $E_{\text{HOMO}}$  und  $E_{\text{LUMO}}$  jeweils auf das für sie gültige Vakuumniveau  $E_{\text{Vac}}$  angegeben werden, kann aus den Messwerten ein vollständiges Energieschema erstellt werden.

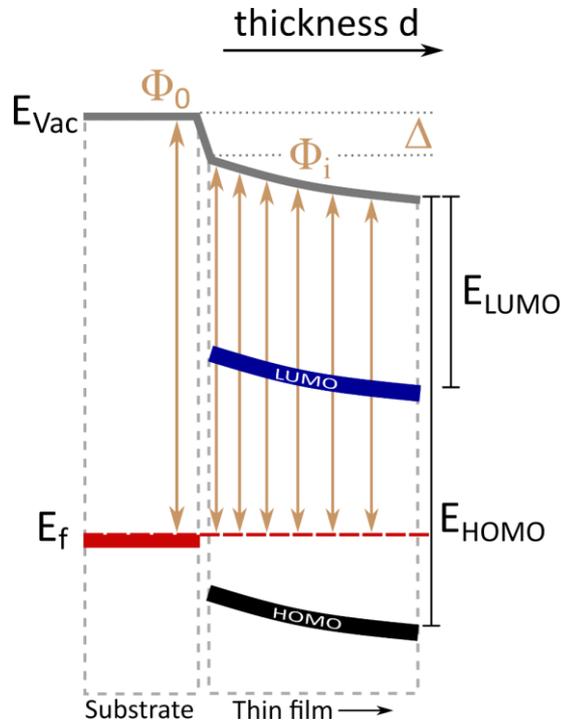


Abbildung 2.24: Messung der Raumladungszone mittels schichtdickenabhängiger Austrittsarbeit  $\Phi_i$  und anschließender Rückrechnung von  $E_{\text{Vac}}$  auf die Energien der Molekülorbitale.

Untersuchungen dieser Art wurden auch mit alternativen Messmethoden wie der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie durchgeführt. [30] So konnten Oberflächendipole nachgewiesen werden, wie z.B. zwischen dem bekannten Lochleiter  $\alpha$ -NPD und Gold. Bei reiner Betrachtung der Austrittsarbeit für Gold und der HOMO-Energie für  $\alpha$ -NPD hätte sich unter Annahme des Schottky-Limits nur eine minimale Injektionsbarriere für Löcher ergeben. Durch die Ausbildung eines Dipols an der Grenzfläche (Mischfall zwischen Schottky- und Bardeen-Limit) ist die Injektion jedoch stärker gehemmt. Eine experimentelle Untersuchung der Kontaktausbildung an der Grenzfläche - unabhängig von den zuvor aus den einzelnen Austrittsarbeiten und unter Annahme idealen Kontaktverhaltens ermittelten Injektionsbarrieren - ist deshalb sinnvoll, um verlässliche Voraussagen für die Funktion von Materialsystemen in Bauteilen zu erhalten.

Elektronenspektroskopische Messmethoden können aufgrund von Aufladungseffekten der intrinsisch schlecht leitenden, organischen Halbleiter zu Verzerrungen in den gemessenen Energieniveaus führen. [14] Zudem können auch teilbedeckte Oberflächen, wie sie

bei Inselwachstum organischer Moleküle vorkommen, Verfälschungen der Messergebnisse durch Flächenmittelung verursachen. [15] Auch die makroskopische *Kelvin Probe* Methode würde bei einer heterogenen Oberfläche gemittelte Messergebnisse produzieren, da sie keine örtliche Auflösung besitzt. KPFM hingegen setzt keinen Stromfluss voraus, verursacht keine Aufladung der Oberfläche und ist örtlich aufgelöst.

### 2.5.5 Kontaktwiderstände in Transistorstrukturen

In OFET sind die Kontaktwiderstände zwischen organischem Halbleitermaterial und den Elektroden eine wichtige Größe, da sie die Bauteileigenschaften maßgeblich beeinflussen können. Der Zugang zu diesen Kontaktwiderständen ist über verschiedene Methoden möglich, wobei die Linearität des Spannungsabfalls über den Kanal für nahezu alle Voraussetzung ist. Die sogenannte *Transfer Line Method* nutzt unterschiedliche Kanalweiten zur Messung des Gesamtwiderstands und setzt zudem eine Proportionalität des Kanalwiderstands zur Länge voraus. Bei der Vierpunkt-Messung werden zwei zusätzliche Elektroden zur Potentialmessung in den Kanal eingebracht. Unter der Annahme eines linearen Potentialabfalls und Kenntnis der Geometrie sind Aussagen über Kontaktwiderstände möglich. [33]

Für eine direktere Messung der Kontaktwiderstände bietet sich die KPFM an, da mit ihr nicht nur Austrittsarbeiten, sondern auch Potentialverläufe und Spannungsabfälle entlang eines elektrischen Kanals gemessen werden können. Die anzulegende  $V_{CPD}$  für das Messsystem setzt sich dann aus dem Unterschied der Austrittsarbeiten von Oberfläche und Spitze und dem auf der Oberfläche zusätzlich herrschenden Potential zusammen. Wurde die Austrittsarbeitsdifferenz zuvor ohne angelegtes Potential bestimmt und verläuft das daraufhin angelegte Potential orthogonal zur z-Achse, so ergibt sich der reine Potentialverlauf im Material.

Bürgi et. al. haben dieses Prinzip genutzt, um den Potentialverlauf an OFET-Strukturen zu bestimmen. [17, 64] Dieses Verfahren wird Potentiometrie genannt. Die Ortsauflösung erlaubt es, den Spannungsverlust an den Kontakten der Transistoren präzise zu bestimmen und über den geflossenen Strom die Kontaktwiderstände für den *Source*- und *Drain*-Kontakt zu bestimmen. Auch nichtlineare Spannungsabfälle im Kanal aufgrund von Korngrenzen und einer unterschiedlichen Anzahl an Moleküllagen konnten nachgewiesen werden. [65, 66] Da die Bestimmung der Widerstände an einer einzelnen Probe durchgeführt werden kann, sind die Ergebnisse weniger anfällig für Schwankungen in der Probenpräparation.

Wie in Abbildung 2.25 schematisch gezeigt, wird Potentiometrie an OFETs in der Regel auf und zwischen beiden Elektrodenfingern (*Source*, *Drain*) gemessen. Ein Finger (*Source*) wird dabei geerdet, der andere Finger und das *Gate* werden jeweils mit  $V_{SD}$  und  $V_G$  beschaltet und der Transistor *in-situ* vermessen. Der Bereich zwischen den Fingern

wird als Kanal, *Channel* oder auch *Gap* bezeichnet. Im oberen Teil der Abbildung sieht man einen idealisierten Verlauf des Potentials mit den beiden steilen Potentialabfällen  $\Delta V_S$  und  $\Delta V_D$  an den Kontakten und einem linearen Abfall  $\Delta V_{Ch}$  im *Channel*.

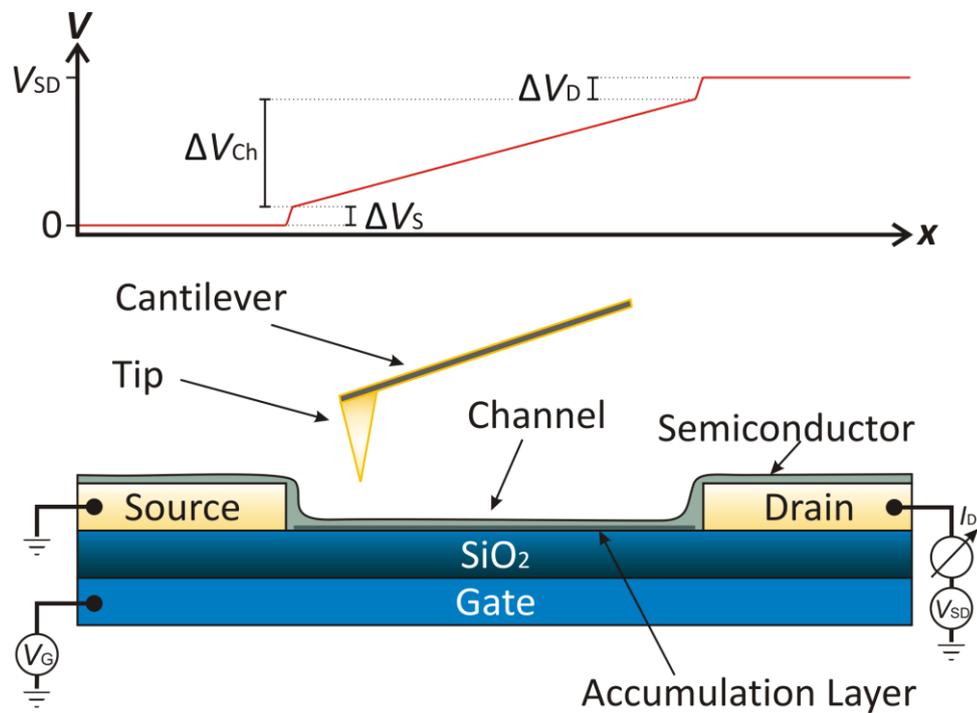


Abbildung 2.25: Schematische Darstellung des Messaufbaus und der Kontaktierung. Im oberen Teil ist beispielhaft ein passender, idealisierter Potentialverlauf gezeichnet.

### 3 Anlagenspezifische technische Grundlagen

Im Folgenden wird die für diese Arbeit aufgebaute Messapparatur („Vakuum-AFM“) detailliert beschrieben. Dazu gehören die grundlegenden Bauteile des Systems, deren Bedienung sowie speziell entworfene Kontaktierungs- und Probentransfermechanismen.

#### 3.1 Aufbau des Rastersonden-Messsystems

Das in dieser Arbeit verwendete Rastersonden-Messsystem besteht aus Teilen eines Prototyps des *VacuScope 1000* der Firma *AIST-NT* und einigen Sonderanfertigungen. Es setzt sich aus drei miteinander verbundenen Vakuumkammern zusammen, die in Abbildung 3.1 gezeigt sind. Die linke Kammer enthält die Vorrichtungen zur physikalischen Gasphasenabscheidung organischer Moleküle (PVD-Kammer). Dazu zählen Drucksensor, Schichtdickenbestimmung mittels Schwingquarz, Probenhalterungen (*Stage*) und mobile sowie stationäre Schutzbleche. Die mittlere Kammer enthält die Vorrichtung zur Probenschleusung, die Verbindung zur Turbomolekularpumpe und somit auch zur vorgeschalteten Scrollpumpe und zum Belüftungsventil für synthetische Luft (Transferkammer). Zusätzlich befindet sich an der Rückseite der Kammer eine Heizstation, die extern über einen programmierbaren *PTC10 Temperature Controller* von *Stanford Research Systems* angesteuert wird. Er kann im Vakuum Temperaturen von über 150 °C erreichen. Die rechte Kammer enthält das Rastersondenmikroskop, das eigens für diesen Aufbau

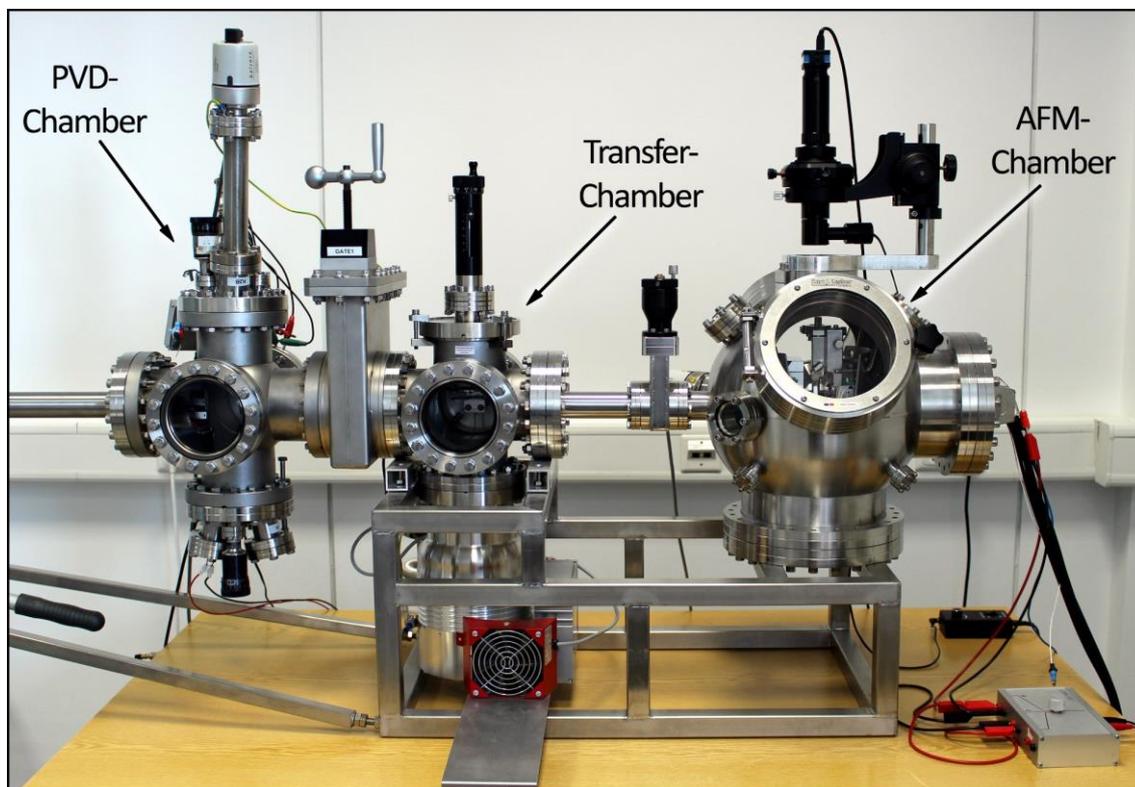


Abbildung 3.1: Foto der gesamten Vakuumanlage des Rasterkraftmikroskops.

mit einem Probentransfermechanismus versehen wurde, und ein optisches Mikroskop, zur exakten Positionierung der Spitze auf der Probe (AFM-Kammer). Jede Vakuumkammer ist mit einem *Gate Valve* versehen, sodass eine Teilbelüftung der Kammern möglich ist. Die Belüftung von Transferkammer und AFM-Kammer ermöglichen das Wechseln der Spitze und die Ein- bzw. Ausschleusung einer Probe, während bis zu zwei Proben in der Präparationskammer im Vakuum verbleiben können. Die Belüftung von Transferkammer und Präparationskammer ermöglicht ebenfalls den Ein- und Ausbau einer Probe sowie Arbeiten an der PVD-Quelle (Befüllen, Tiegel tauschen), während eine Probe im AFM unter Vakuum liegt. Selbstverständlich kann zum Probenwechsel auch nur die Transferkammer belüftet werden.



Abbildung 3.2: Foto des nativen Schleusensystems (links), des Transfermoduls der Firma *Prevac* (rechts, oben) und des Viton-gedichteten Flansches an der Transferkammer des Rasterkraftmikroskops (rechts, unten).

Die Transferkammer wurde so konzipiert, dass die Flanschmaße zum Transfermodul der Firma *Prevac*, das im Institut für Physikalische Chemie z.B. bei der Anlage zur Photoelektronenspektroskopie verwendet wird, kompatibel ist. Dadurch ist ein Ein- und Ausbau von Proben auch unter Schutzatmosphäre möglich. Luftempfindliche Materialien wie der Festelektrolyt LiPON konnten so bereits in einem kleinen Projekt vermessen werden. [67] In Abbildung 3.2 sind die für diese Arbeit konzipierte Schleuse für den Beladungsmechanismus aus Luft (links), das abgedichtete Transfermodul der Firma *Prevac* (rechts) sowie der für die Aufnahme einer der beiden gesondert angefertigte Flansch mit Viton-Dichtung (unten) zu sehen.

### 3.2 Probeneinbau und -manipulation

In Abbildung 3.3 sind die wichtigsten Bauteile, die für den Einbau und die Manipulation von Proben im Vakuum nötig sind, gezeigt. Proben (1) mit einer maximalen Größe von 10x10 mm werden auf einen *Sample Chip* (2) montiert, im einfachsten Fall mit doppelseitigem Klebeband aufgeklebt. Messungen an OFET Strukturen wurden mit *Sample Chips* durchgeführt, die mit vier einzelnen Kontakten an der Vorderseite ausgestattet sind, während für Messungen von reinen Oberflächenpotentialen ohne externe Spannungen *Sample Chips* verwendet wurden, die eine vollflächige Metallschicht und somit nur einen Kontakt besitzen. Der *Sample Chip* wird in den *Sample Holder* (3) aus Aluminium eingeschoben, der ihn mechanisch stabilisiert. Dieser wiederum wird selbst in die *Stage* (4) der Probenschleuse eingeschoben, die über vier Kontaktfedern *Sample Holder* samt *Sample Chip* festhalten und ggf. elektrisch kontaktieren (nur AFM-*Stage*). Werden Proben innerhalb der vier unterschiedlichen Stationen (Schleuse, Heizer, PVD, AFM) mit der Transferstange bewegt, so bewegt sich immer der komplette *Sample Holder* inklusive *Sample Chip* und Probe. Der *Sample Holder* und der an der Transferstange angeschraubte Greifer bilden ein Sperrspannwerk („Kugelschreibermechanismus“), das von der Firma *AIST-NT* entwickelt wurde. Der *Alignment Frame* (5) sorgt dabei für eine korrekte Positionierung des Greifers vor dem Einschieben des *Sample Holders* in die *Stage*. In der AFM-Kammer sind *Alignment Frame* und *Stage* zwei getrennte Bauteile, um die bei der Positionierung des Greifers auf das *Alignment Frame* wirkenden Kräfte nicht auf den mit der *Stage* verbundenen, empfindlichen *Piezo-Scanner* zu übertragen.

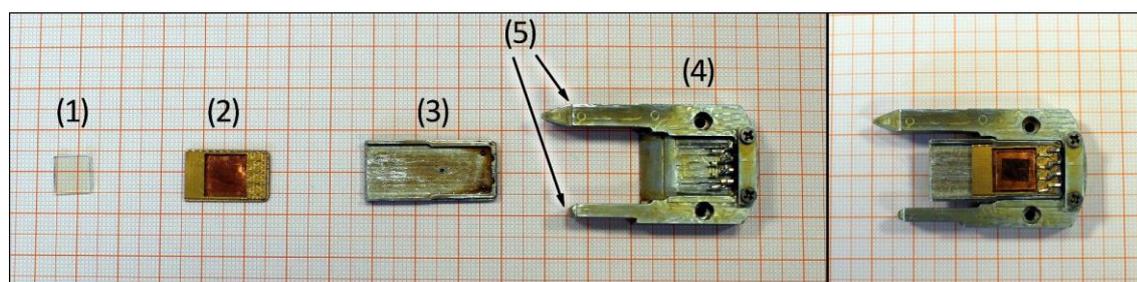


Abbildung 3.3: Alle benötigten Bauteile für den Probeneinbau und -ausbau.

### 3.3 Zusätzliche Modifizierungen am AFM

Schon während des Aufbaus des Messgerätes und der ersten Betriebsstunden wurde deutlich, dass bestimmte Modifikationen zusätzlich zu den vom Hersteller getroffenen Maßnahmen nötig waren. Alle Teile aus wasserspeicherndem Nylon mussten entfernt und teilweise durch PEEK ersetzt werden, um einen geringeren Dampfdruck im Vakuum zu erhalten, sowie alle Kabelisolierungen auf ihre Vakuumtauglichkeit geprüft werden. Somit konnte ein Druckbereich von  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  mbar für die gesamte Kammer erreicht werden. Da der Probentransfer noch nicht zuverlässig und flüssig lief, wurden verschiedene Möglichkeiten zur Reduzierung der Gleitreibung in Betracht gezogen. Letztendlich hat sich eine Beschichtung mit Teflon-Spray und anschließendem Sintern bei  $260\text{ °C}$  als beste Option erwiesen. Alle Teile, die am Transfermechanismus beteiligt sind (*Alignment Frame*, *Sample Holder*, Greifer), wurden anschließend dieser Beschichtungsprozedur unterzogen. Dabei kam es zu leichten bräunlichen Verfärbungen der Oberflächen, die allerdings keine negativen Auswirkungen auf die Vakuumtauglichkeit oder Beständigkeit der Bauteile hatten. Die im Vakuum verstärkte Reibungsproblematik war auch bei den Schrittmotoren präsent, die für die Positionierung von Photodiode, *Cantilever*-Holder und *Scanner*-Tisch verwendet werden. Aufgrund des ausdampfenden Schmiermittels der in den Schrittmotoren verwendeten Planetengetriebe, war ein zuverlässiger Betrieb zuerst nicht möglich. Eine Schmierung mit Graphit schaffte nur kurzzeitige Lösung, da der Graphit im Getriebe mit der Zeit agglomeriert ist. Die Nutzung von synthetischem Silikon-Pumpenöl erschien daher als die beste Option. Verwendet wurde ein Äquivalent zu *CMP 19 ULTRA HT*, dessen Dampfdruck bei Raumtemperatur  $10^{-6}$  mbar beträgt. Ob ein nachträgliches Schmieren nötig sein wird, ist bis zu diesem Zeitpunkt unbekannt.

### 3.4 Anpassungen für die Gasphasenabscheidung

In diesem Abschnitt werden wichtige Bestandteile der PVD-Kammer beschrieben, die spätere *in-situ* Messungen ermöglichen. Typischerweise wird eine Gasphasenabscheidung von unten durchgeführt, d.h. dass sich das zu verdampfende Material unterhalb des Substrats befindet und der Molekülstrahl nach oben zeigt. Eine Verdampfung von oben hätte zur Folge, dass das Material aufgrund der Gravitation nicht im Tiegel verbleiben würde. Das Probentransfersystem der Firma *AIST-NT* ist hingegen bauartbedingt für einen Transport mit nach oben gerichteter Probenoberfläche konzipiert. Daher ist die genutzte Transferstange nicht rotierbar, um versehentliche Kräfte auf den *Scanner* des AFMs durch Verdrehungen zu vermeiden. Um das Problem zu lösen, wurde eine Dreh-Schiebedurchführung der Firma *Pfeiffer Vacuum* verwendet. Dadurch kann die *Stage* für den Verdampfungsprozess sowohl in den Fahrweg der Transferstange als auch anschließend um  $180^\circ$  rotiert werden, um die Oberfläche der Probe bedampfen zu können.

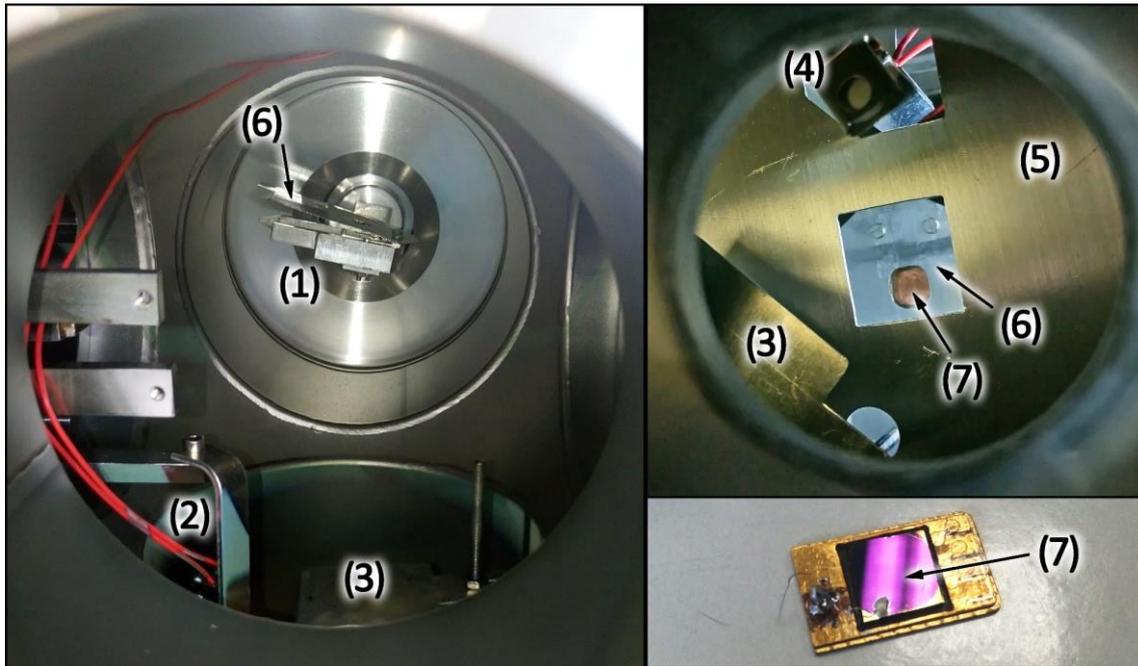


Abbildung 3.4: PVD-Kammer von vorne (linkes Bild) und von der Quelle aus betrachtet (rechtes Bild, oben). Eine mit Phthalocyanin bedampfte Goldschicht (rechtes Bild, unten) - der bedampfte Bereich (7) ist deutlich zu erkennen.

Abbildung 3.4 zeigt im linken Teil einen Blick in die PVD-Kammer und die leicht gedrehte *Stage* (1). Zudem sind Verkabelung und Halterung des Schwingquarzes (2) zu sehen sowie ein manuell bewegliches Schutzblech (*Shutter*, 3). Zur Vermeidung von Kontaminationen wurden zwei weitere, stationäre Schutzbleche (5, 6) eingebaut, die sowohl die Kammer als auch *Sample Chip* und *Sample Holder* vor Bedampfung schützen. Im rechten Teil der Abbildung ist die Kammer aus der Sicht der Quelle dargestellt. Ein Teil des *Shutters* (3) und der Schwingquarz (4) sind zu sehen. Die beiden Schutzbleche (5, 6) wurden so konzipiert, dass für die Bedampfung nur die Probenoberfläche (7) frei ist. Der Flansch für die Quelle ist in einem Winkel von  $10^\circ$  zum Lot und nicht mittig angebracht, um Platz für einen zweiten Flanschstutzen zu lassen, der symmetrisch zum Quellflansch positioniert ist. Damit bietet die Anlage grundsätzlich die Möglichkeit einer Co-Verdampfung unterschiedlicher Materialien aus zwei voneinander unabhängigen Quellen.

Für die Schichtdickenmessung wurde der Schwingquarz zunächst kalibriert. Über die optische Absorption aufgedampfter dünner Filme konnte der sogenannte Geometriefaktor bestimmt werden, der je nach Einbau des Schwingquarzes zwischen 1,1 und 1,6 lag. Dies ist detailliert in Kapitel 4.2 beschrieben. Die jeweilige Resonanzfrequenz des Schwingquarzes wurde mit einem *Agilent 53131A Counter* gemessen. Für die Stromversorgung der PVD-Quelle wurde ein Netzteil der Firma *Keyence* verwendet (E3633A).

Aufgrund der neuen Anforderungen dieser Anlage musste ein bestehendes *LabView* Programm „*Vaclab*“ zur Steuerung des Aufdampfprozesses angepasst und erweitert werden.

„Vaclab v16“ enthält zusätzlich die Ansteuerung des Netzteils *Keyence E3633A* sowie eine Funktion, die den angelegten Heizstrom im laufenden Betrieb automatisch mit einstellbarer Schrittweite und Geschwindigkeit auf einen Wert „*EvapCurrent*“ bzw. „*WaitCurrent*“ einregelt. Bisher war automatische schrittweise Erhöhen der Leistung nur einmal bei Programmstart über die Funktion „*Autoheat*“ möglich. Diese zusätzlich implementierte Funktion ist besonders bei *in-situ* Messungen von Vorteil. Die Quelle wird nach dem Erreichen einer bestimmten Schichtdicke ein wenig abgekühlt, da AFM Messungen typischerweise längere Zeit benötigen, während derer ein weiteres Verdampfen aus der Quelle nicht notwendig ist. Nach der AFM-Messung wird der Tiegel zur Fortsetzung der Abscheidung durch die neue Funktion wieder gleichmäßig aufgeheizt. Zur besseren Beobachtung wurde zusätzlich noch die angelegte Stromstärke sowie die Leistung der Quelle grafisch protokolliert. Exemplarisch sind die neuen Funktionen, sowie ein Verlauf von Strom und Heizleistung der Quelle während einer *in-situ* Messung in Abbildung 3.5 gezeigt.



Abbildung 3.5: Darstellung des *LabView*-Programms „*Vaclab v16*“ mit der Funktion „*HeatBot*“, dem Fenster „*CurrentView*“ und einer Beschriftung von Strom und Leistung.

### 3.5 Anpassungen für elektrische Messungen

Eine Grundvoraussetzung für das Messen in elektrischen AFM-Modi ist die leitende Verbindung der Probenoberfläche mit dem Messgerät. Dabei wird die Probe mit Kupfer/Kohle-Klebeband oder einem dünnen Silberdraht mit dem *Sample Chip* verbunden. Die nicht von der Probe bedeckten Flächen dieser *Sample Chips* wurden mit einer gesputterten Goldschicht komplett leitfähig beschichtet, wie es in Abbildung 3.4 rechts unten zu erkennen ist (1. Generation von *Sample Chips*). Der mit der Probe verbundene *Sample Chip* wird dann von der *Stage* mit vier Klammern kontaktiert, die wiederum über einen LEMO-Stecker mit dem *Conductive Head* des AFMs verbunden ist. Für KPFM-Messungen legt dieser ein galvanisch getrenntes Erdpotential (GND) an die Probe an, bei Strommessungen kann er auch niederohmig mit einem Potential beschaltet werden. In Abbildung 3.7a sind diese Verbindungen und der Aufbau skizziert.

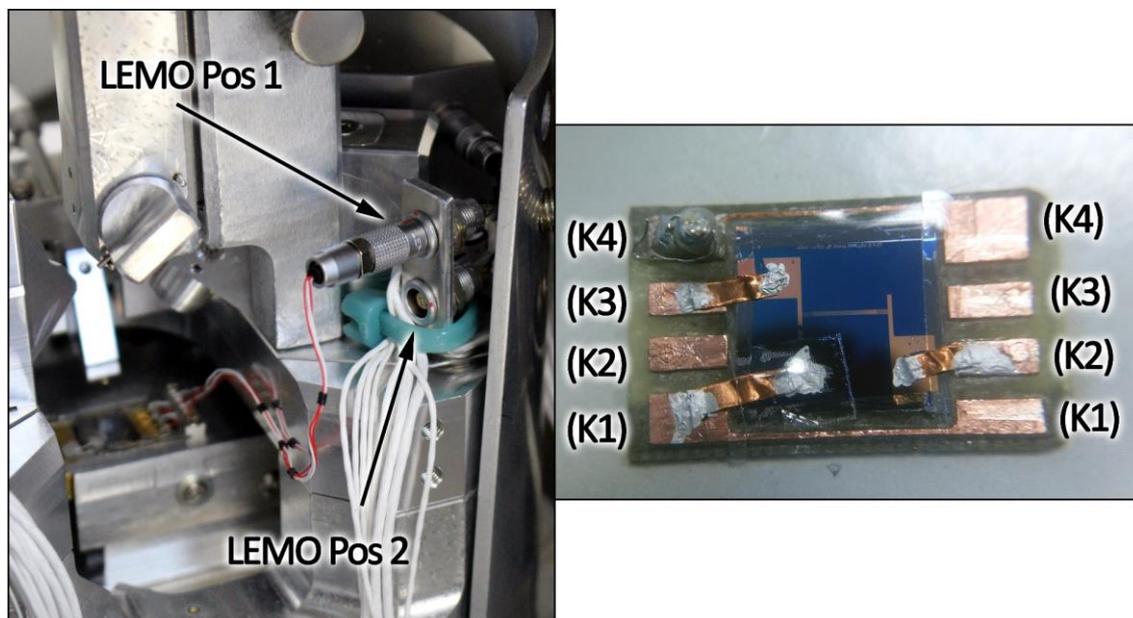


Abbildung 3.6: LEMO Buchsen 1 und 2, die für die Verwendung von alten und neuen *Sample Chips* benötigt werden (links) und ein neuer *Sample Chip* mit kontaktierter Mikrostruktur als Probe (rechts).

Für die Potentiometrie-Messungen an OFET Strukturen ist es zusätzlich notwendig, dass sich die in der Vakuumkammer befindliche Probe extern beschalten lässt. Dafür sind drei Kontakte notwendig: *Source*, *Drain* und *Gate*. Der hierfür weiterentwickelte *Sample Chip* (2. Generation) und die AFM-seitige Kontaktierung durch die *Stage* wurden mit vier Kontakten konzipiert. Der zusätzliche, über die LEMO Buchse in den *Conductive Head* geführte Kontakt ermöglicht es, mit der neuen *Sample Chip* Generation ebenfalls in den Messmodus zur Bestimmung von Austrittsarbeiten oder Strömen zu wechseln. Abbildung 3.7 verdeutlicht den Aufbau und den Kontaktierungsverlauf. In Abbildung 3.6 ist zunächst ein *Sample Chip* der 2. Generation dargestellt. Neben diversen Optimierungen für

die Verwendung von sehr dünnen Siliziumwafern als Probe wurde er mit vier einzelnen Kontakten (K1-K4) ausgestattet. Die Kontaktflächen der beiden äußeren Kontakte (K1) und (K4) sind über einen schmalen Kupfersteg miteinander verbunden. Bei den Kontakten (K3) und (K4) verläuft die Verbindung der Flächen auf dem Bild nicht sichtbar auf der Rückseite des *Chips*. Der Kontakt (K4) ist in der gezeigten Version zusätzlich mit einem 10 M $\Omega$  Vorwiderstand versehen (zeigt aus der Bildebene heraus), der die Spitze bei Strommessungen vor zu hohen Stromdichten schützt. Die eingeklebte Probe ist eine Mikrostruktur mit 5  $\mu\text{m}$  Kanalweite. Das *Gate* und die *Pads* der Mikrostruktur können wie in der Abbildung gezeigt flexibel auf die jeweils nächste Kontaktfläche des *Sample Chips* verbunden werden. Dabei wird das *Gate* auf den Kontakt K1 gelegt, die beiden *Pads* auf K2 und K3. Das Verbinden mit dem *Sample Adapter* erfolgt auf den im Bild rechts dargestellten Kontaktflächen, sodass diese bei der Präparation und Kontaktierung der Probe möglichst frei bleiben sollten. Wie der schematischen Darstellung in Abbildung 3.7 zu entnehmen, führt die Verbindung vom *Sample Adapter* weitergehend zu einer LEMO Buchse. Diese wurde installiert, um sowohl *Sample Chips* der 1. und 2. Generation nutzen zu können. Zur Durchführung von KPFM-Messungen mit *Chips* der 1. Generation muss die LEMO-Buchse mit der Nummer 1 verwendet werden, um elektrische Störungen durch die extern angeschlossenen Messgeräte zu verhindern oder offene Klemmen zu vermeiden. Für Messungen von OFETs ist LEMO Buchse 2 zu verwenden. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die zu nutzende LEMO-Buchse und den zu verwendenden Kontakt auf dem *Sample Chip*, in Abhängigkeit von Messmodi und *Chip* Generation. Abbildung 3.6 zeigt die beschriebenen LEMO-Buchsen am Versuchsaufbau.

Tabelle 3.1: Zu verwendende Kontakte auf dem *Sample Chip* und zu nutzende LEMO-Buchse beim Messen in verschiedenen Modi sowie in Abhängigkeit des verwendeten *Sample Chips*.

Messmodus	<i>Sample Chip</i>	Kontakt auf <i>Sample Chip</i>	LEMO-Buchse
<b>KPFM o. Conductive / 1. Generation</b>		-	Position 1
<b>KPFM o. Conductive / 2. Generation</b>		K4	Position 1 oder 2
<b>Potentiometrie / 2. Generation</b>		K1-K3	Position 2

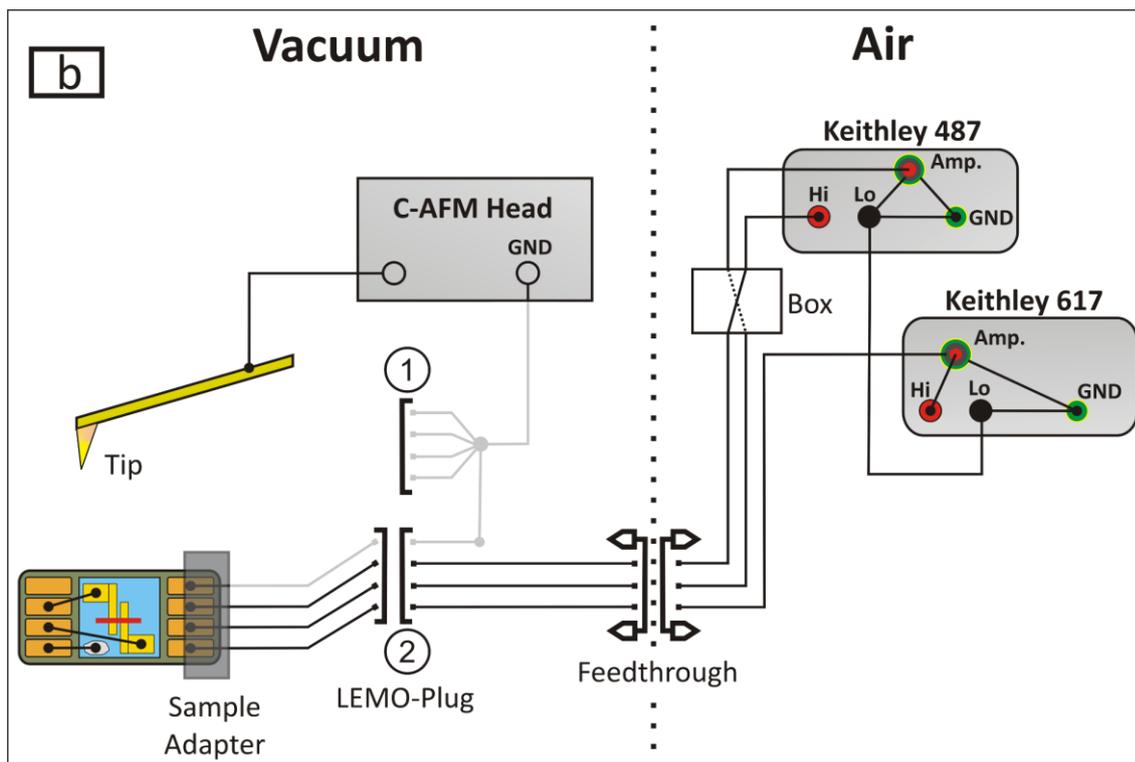
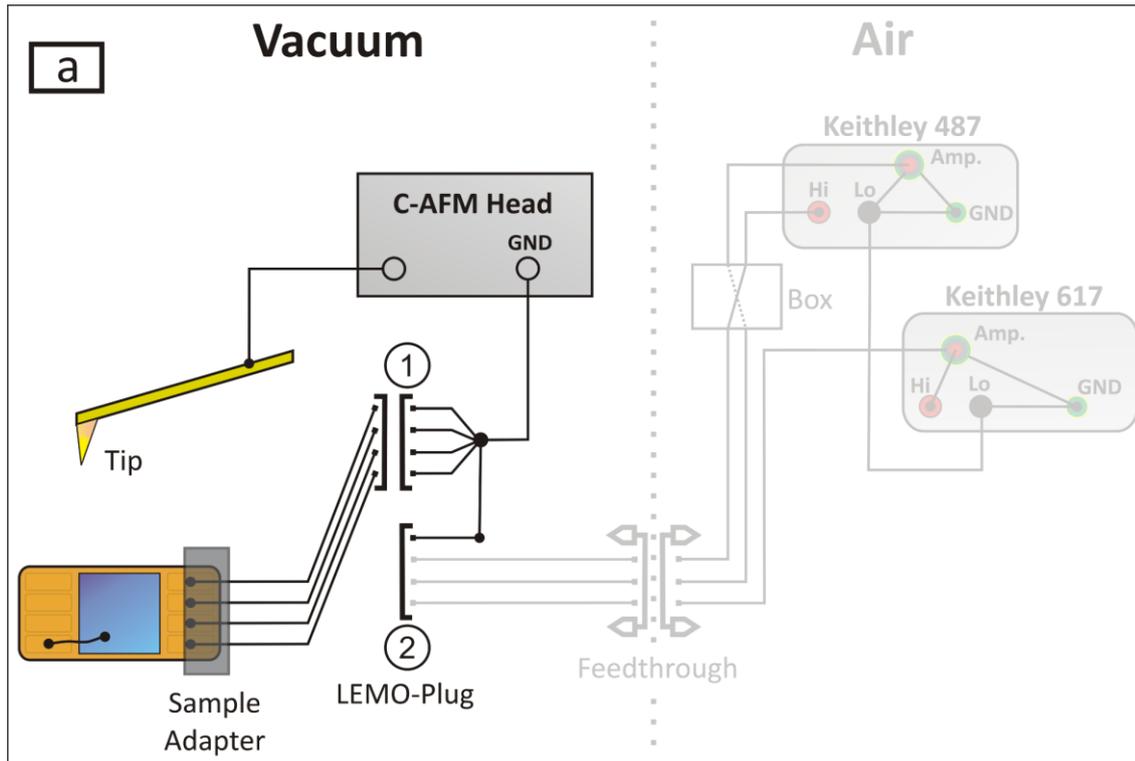


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der elektrischen Verbindungen für KPFM-Messungen mit einem *Sample Chip* der 1. Generation (a) und für die Potentiometrie mit einem *Sample Chip* der 2. Generation (b).

Die drei für die Potentiometrie an OFETs benötigten Verbindungen zu externen Messgeräten werden durch eine Durchführung aus der Kammer geführt. Zwei Kanäle führen dabei an ein *Keithley 487 Picoammeter*, das die Spannung zwischen *Source* und *Drain* regelt und den durchlaufenden Strom misst. Dabei passieren beide Kabel eine Box, die bei Bedarf beide Leitungen vertauschen kann. Dies wird in der Arbeit später als „Umpolen“ bezeichnet und kann während einer laufenden Messung durchgeführt werden. Die dritte Leitung führt an ein *Keithley 617 Electrometer*, das für das Anlegen der Spannung am *Gate* benötigt wird und den zugehörigen Leckstrom misst. Die Verschaltung der Messgeräte erfolgte nach Anleitung, wobei die beiden „Lo“-Ausgänge der Geräte geerdet wurden. Werden diese Ausgänge nicht geerdet, so entsteht ein „floating Potential“ und ein eingestellter Potentialunterschied von 3 V zwischen *Hi* und *Lo* könnte gegen Erde gemessen auch 12 V zu 9 V bedeuten. Es besteht dann die Gefahr, dass der von den Geräten angelegte Potentialunterschied schon bei geringen Werten über die Messbereichsgrenze des Mikroskops von 10 V (zu GND) hinausgeht.

Zusätzlich zu den Daten der OFETs, die durch die Potentiometrie erfasst werden, sollen auch normale Transistorkennlinien aufgenommen werden, um die Ladungsträgerbeweglichkeit im Kanal über die Ausgangskennlinien bestimmen zu können. Dafür wurde ein Programm in *LabView 2014* geschrieben, da die Ansteuerung für beide Geräte (*Keithley 487* und *617*) in dieser Zusammensetzung nicht etabliert war. Das schlicht gehaltene Interface ist in Abbildung 3.8 zu sehen. Die erhaltenen Kennlinien werden vom Programm so gespeichert, dass sie zu der etablierten Auswertungsroutine (*VI FIT multi v12*, von C. Keil) kompatibel sind.



Abbildung 3.8: Interface des Programms zur OFET-Kennlinienerfassung.

## 4 Probenpräparation und experimentelle Methoden

Das folgende Kapitel beschreibt die einzelnen Arbeitsschritte, die für die Fertigung und Charakterisierung von Substraten und Proben notwendig waren sowie die Auswertung der erhaltenen Messdaten. Diese Arbeit unterteilt sich im Folgenden auf drei unterschiedliche Themen, deren jeweilige Probenpräparation sowie -charakterisierung nur geringe Überschneidungen aufweisen bzw. mit unterschiedlichen Parametern durchgeführt wurden. Die Unterkapitel sind deshalb zur Übersichtlichkeit ebenfalls dreigeteilt.

### 4.1 Substratherstellung

#### 4.1.1 Kaliumchlorid-Einkristalle für Wachstumsuntersuchungen

Für Messungen auf Einkristalloberflächen wurde KCl (100) von *Plano GmbH* verwendet. Die 10x10x10 mm großen Würfel wurden mit einer Rasierklinge zu einer Dicke von etwa 1 mm gespalten. Da die Aussparung der verwendeten *Sample Chips* noch nicht für diese Probengröße vorgesehen war, wurden an den Seiten der Kristallplättchen jeweils 2-3 mm abgebrochen. Die Substrate mit den endgültigen Abmessungen von 7x7x1 mm wurden dann mit der frisch gespaltenen Fläche nach oben zeigend unter Verwendung von doppelseitigem Klebeband (*3M, Type 9712, 6,35 mm, leitfähig*) auf den *Sample Chip* geklebt. Der Einbau von *Chip* und Probe in die Messkammer ist in Abschnitt 3.2 genauer beschrieben.

#### 4.1.2 ITO / PEDOT:PSS / PVK Multilagen zur Untersuchung der Kontakteinstellung

Glas mit einer Beschichtung aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) der Firma *Zhuhai Kaivo Optoelectronic Technology Co., Ltd* wurde in etwa 8x8 mm große Stücke geschnitten. Die Reinigungsprozedur der ITO-Substrate bestand jeweils aus sieben Minuten Ultraschallbad nacheinander in Aceton, 2-Isopropanol, Ethanol (alle *Carl Roth GmbH*) und destilliertem Wasser und anschließendem Trocknen im Stickstoffstrom. Danach wurden die Substrate vor ihrer Weiterverwendung im Drehbeschichtungsverfahren für mindestens 15 Minuten in UV/Ozon (UV/Ozonreiniger, Eigenbau, 3 Lampen des Typs *Dinies U18W-217ozon*) behandelt.

Für die Präparation dünner Filme aus PEDOT:PSS und PVK auf ITO-Glas wurde das Verfahren der Drehbeschichtung verwendet. PEDOT:PSS (Typenbezeichnung AL 4083) wurde von *Ossila Ltd* bezogen und gekühlt gelagert. Mittels einer Spritze wurden 300 bis 500  $\mu\text{L}$  entnommen und zur Entfernung größerer Agglomerate durch einen Spritzenfilter mit 0,45  $\mu\text{m}$  Porengröße gefiltert und in ein Schnappdeckelglas gegeben. 50  $\mu\text{L}$  der gefilterten Flüssigkeit wurden dann mit einer Eppendorf-Pipette auf ein ITO Glas mit

8x8 mm Größe gegeben. Anschließend wurde direkt bei 3000 U/min für 30 Sekunden geschleudert. Die damit erzielte Schichtdicke betrug wie mittels AFM ermittelt etwa 50 nm. Nach der Beschichtung wurden die Filme bei 110 bis 130 °C für mindestens 10 Minuten an Umgebungsluft ausgeheizt, um restliches Wasser aus der Schicht zu entfernen. Diese Schritte wurden zur Vermeidung von Kontaminationen durch Staubpartikel aus der Luft in einer *Flowbox* durchgeführt. PVK von *Sigma Aldrich Inc* mit einem Molekulargewicht von 25.000-50.000 g/mol wurde in Chlorbenzol gelöst (10 mg/mL, Chlorbenzol von *Sigma Aldrich Inc*,  $\geq 99,8\%$ ) und mit den gleichen Parametern wie bei PEDOT:PSS aufgebracht. Das Ausheizen erfolgte bei 130 °C für 10 Minuten und die bei dieser Konzentration und Parametern resultierende Schichtdicke betrug nach AFM-Messung 25 nm.

Die beschichtete Probe wurde dann mit doppelseitigem Klebeband auf den *Sample Chip* geklebt und an einer Ecke mit einem dünnen Silberdraht und Leitsilber kontaktiert. Der Kontakt verlief über einen 10 M $\Omega$  Vorwiderstand zum *Sample Chip*.

#### 4.1.3 Gold-Mikrostrukturen für Potentiometrie

Die Präparation von mikrostrukturierten Gold-Elektroden basierte auf der Methode von C. Keil. [68] Siliziumwafer der Firma *Si-Mat* mit 300 nm thermisch gewachsenem Siliziumdioxid wurden im Reinraum zunächst mit Aceton (*Roth*,  $\geq 99,5\%$ ) und 2-Isopropanol (*chemsolute*,  $\geq 99,7\%$ ) gereinigt und mit Stickstoff getrocknet. Anschließend erfolgte der sogenannte „*PreBake*“ bei 180 °C für 5 Minuten an Luft auf einer Heizplatte und die Drehbeschichtung mit 700  $\mu$ L Hexamethyldisilazan (HMDS) als Haftvermittler (zunächst 30 Sekunden für die Benetzung ruhen lassen, dann 45 Sekunden bei 3000 U/min schleudern). Danach wurde der Wafer wieder auf die Heizplatte gelegt und bei 100 °C für 60 Sekunden ausgeheizt. Der nächste Schritt war das Aufschleudern des Photolacks *ma-p 1215 (micro resist technology*, 30 Sekunden bei 3000 U/min) und das erneute Heizen (100 °C für 90 Sekunden). Beim anschließend folgenden Belichtungsschritt durch eine Schattenmaske (CK\_20100526\_022 [68]) wurde die Belichtungsdauer variiert, da die Lichtleistung durch einen Austausch der Quecksilberdampfampe nicht konstant und teilweise auch noch nicht bekannt war. Eine Über- und Unterbelichtung kann im späteren Prozess Überstände an den Fingerkanten verursachen. Eine Belichtungszeit von 14 Sekunden wurde schließlich als Richtwert gefunden. Nach der Belichtung des Wafers wurde die Entwicklung mit der Entwicklerlösung *D331 (micro resist technology)* durchgeführt, mit deren Hilfe die belichteten Flächen von Photolack befreit wurden, wobei hierbei die Einlegedauer des Wafers in das Entwicklerbad ebenfalls zu einer Über- oder Unterentwicklung und damit zu Überständen bzw. *Fences* führen kann. Ein optimales Ergebnis wurde bei kürzeren Entwicklungsdauern beobachtet, zwischen 30 und 35 Sekunden.

Der Wafer wurde nach der Entwicklung im Reinraum mit dem Elektronenstrahlverdampfer *UNIVEX 300* von *Leybold* mit 50 nm Gold beschichtet. Die Aufdampftrate spielt dabei eine wesentliche Rolle, da bei zu geringer Rate und dadurch insgesamt höherem Wärmeeintrag der Photolack an den Fingerkanten der Mikrostruktur stark verfestigt und unlöslich wird. Auch dies kann später zu Überständen und Artefakten an den Fingern führen. Dies ist in der mikroskopischen Aufnahme in Abbildung 4.1 verdeutlicht. Ein Goldfinger einer Mikrostruktur hatte sich durch längere Behandlung im Ultraschallbad abgelöst, wodurch die Reste des Photolacks gut sichtbar auf dem Substrat zu sehen sind. Mit solchen Resten an Photolack an den Elektroden sind reproduzierbare Messergebnisse kaum möglich. Erhöhte Aufdampfraten für das Gold von etwa 1 nm/s haben diesen Effekt allerdings nachhaltig verhindern können.

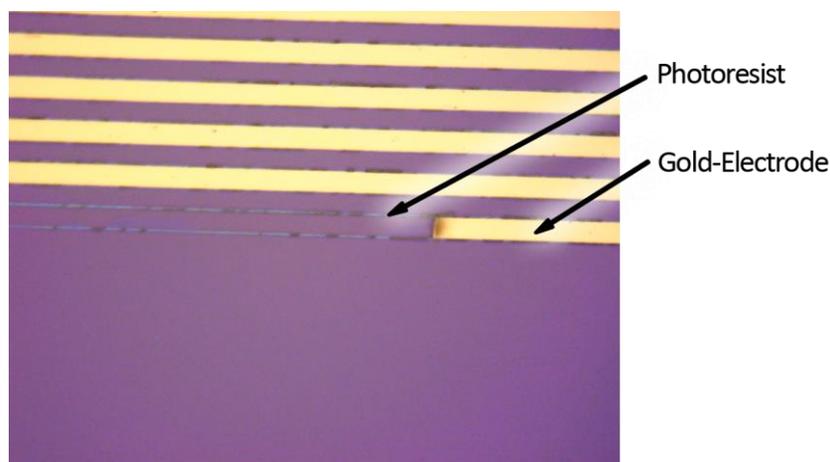


Abbildung 4.1: Mikroskopische Aufnahme einer falsch präparierten Fingerstruktur, bei der aufgrund von zu hohem Wärmeeintrag bei der Herstellung Reste von Photolack an den Fingerkanten verblieben sind.

Die letzten Schritte bei der Präparation bestanden im Zuschneiden des Wafers in die einzelnen Mikrostrukturen (12 Strukturen pro Wafer, je drei Strukturen mit einer Finger- und Kanalbreite von 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$  und 40  $\mu\text{m}$ ) und anschließendem *Lift-Off-Prozess*, bei dem der Photolack und das darauf abgeschiedene Gold abgelöst werden und nur die zuvor belichteten Bereiche von Gold bedeckt bleiben. Dazu wurden die Strukturen für zwei bis fünf Minuten in Aceton eingelegt und anschließend mit Aceton abgespült. Waren mit bloßem Auge noch Rückstände von Gold oder Photolack in den Lücken zwischen den Fingern zu erkennen, wurden diese mit kurzen Stößen im Ultraschallbad beseitigt. Nun wurde die Struktur mit Ethanol abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Die fertigen Strukturen konnten anschließend im Lichtmikroskop und im konfokalen Lasermikroskop hinsichtlich ihrer Qualität bewertet werden. Ein Bild im Lichtmikroskop lieferte eine erste Einschätzung, ob eine Struktur für spätere Experimente zu gebrauchen war. Positiv bewertete Strukturen wurden mittels konfokaler Lasermikroskopie (*Keyence*

VK-9710) oder Rasterkraftmikroskopie (AIST-NT Smart 1000 SPM) auf Überstände an den Fingern oder kleinere Artefakte hin überprüft. Wie im Kapitel 7.2 beschrieben, üben *Fences* einen negativen Einfluss auf das Benetzungsverhalten organischer Moleküle aus und sollten deshalb vermieden werden.

Als gut befundene Mikrostrukturen mussten anschließend erneut geschnitten werden, da die ursprüngliche Größe für diese Substrate durch die Belichtungsmaske und die Anordnung der Strukturen auf dem Wafer vorgegeben und zu groß für den AFM-Probenhalter (maximal 10x10 mm) ist. Mit dem Glasschneider wurde die Größe vorsichtig angepasst und mit einem Diamantstift ein kleines Loch in die Oxidschicht gekratzt, um das *Gate* später elektrisch kontaktieren zu können. Kleinere Siliziumsplitter, die während dieser Zeit entstanden sind, konnten mit Ethanol und Stickstoff entfernt werden. Die gekratzte Fläche für den Kontakt zum *Gate* wurde mit einem kleinen Tropfen Leitsilber beschichtet.

Der anschließende Einbau der Probe erfolgte auf einem *Sample Chip* mit vier Kontakten. Bei diesem Schritt musste besonders sorgfältig gearbeitet werden, da Fehler häufig zu Kurzschlüssen in der Probe führen. Eine fertig präparierte Mikrostruktur mit 10 µm Finger- und Kanalbreite ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Nach der Fixierung auf dem *Chip* wurden alle Bruchkanten mit einem etwa 1 mm breiten Streifen Klebeband abgeklebt (FN 914 Polyester Abdeckband, grün). Verließ die Bruchkante ganz oder teilweise durch ein *Gold-Pad* der Struktur, so wurde das Gold mit einem Zahnstocher vorsichtig vom Rand entfernt, um einen unerwünschten Kontakt mit dem *Gate* zu verhindern. Kleine Streifen des Kupfer/Kohle-Klebebands (Plano, 12mm, G3940) wurden von den Kontakten des *Sample Chips* auf die *Gold-Pads* und das *Gate* geklebt und am Ende mit Leitsilber auf beiden Seiten fixiert. Das vorherige Abkleben der Bruchkanten sorgte hierbei dafür, dass das Kupfer/Kohle-Klebeband nicht das *Gate* berührt. Abschließend wurde die Fläche rund um die *Gate*-Kontaktierung abgeklebt, um eine Kurzschlussbildung bzw. Leckströme zum *Gate* zu verhindern, die durch die später aufgedampfte Schicht hervorgerufen werden könnten.

## 4.2 Gasphasenabscheidung

Nach den in Kapitel 3.4 beschriebenen Arbeiten an Vakuumkammer und Steuerungssoftware war es möglich, organische Moleküle *in-situ* mittels PVD aufzudampfen. Dazu wurden diese in einen Bornitrid-Tiegel eingefüllt und dieser in die resistiv beheizte PVD-Quelle eingebaut. Die aufgedampften Materialien sind mit ihrer Dichte und einem Richtwert für die benötigte Heizleistung in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Für die Messung der Schichtdicke ist die Dichte des Materials essentiell, da über den Schwingquarz zunächst nur die aufgedampfte Masse bestimmt werden kann und diese über die Dichte in eine Schichtdicke umgerechnet wird. Im Falle von PCIC ist die Dichte aufgrund der bisher

geringen Datenlage auf  $1,5 \text{ g/cm}^3$  geschätzt worden, was durchaus größere Abweichungen verursachen kann, wie sie später auch in Kapitel 6.1 beobachtet wurden.

Tabelle 4.1: Übersicht über die in dieser Arbeit aufgedampften Materialien.

Organische Verbindung	Hersteller / Bezugsquelle	Verwendete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	Typische, verwendete Heizleistung für definierte Aufdampfzeiten
PcCu	<i>Sigma-Aldrich</i> , > 99,99%	1,58 [69]	6,5 W @ 0,3 nm/min
F <sub>16</sub> PcCu	<i>TCI</i> , > 98%	1,97 [70]	7,5 W @ 0,2 nm/min
PCIC	Jasmin Herr, Institut für Organische Chemie [22]	1,5 *	1,1 W @ 0,25 nm/min
BCP	<i>Sigma Aldrich</i> , > 99,99%	1,3 [71]	1,4 W @ 0,15 nm/min
OXD-7	<i>Ossila</i> , > 99,4%	1,132 [72]	1,4 W @ 0,2 nm/min

\* so angenommen für die Auswertung in dieser Arbeit, später aus der Kristallstruktur ermittelt zu  $1,39 \text{ g/cm}^3$  [53]

Zusätzlich zur Dichte des Materials wird für die Schichtdickenbestimmung der Geometriefaktor benötigt. Er gibt an, um wieviel mehr oder weniger im Vergleich zur Probe der Schwingquarz vom Molekülstahl getroffen wird. Zur Bestimmung dieses Faktors wurde ein Glassubstrat mit einer Schicht aus PcCu bedampft, die im Größenbereich von 20 bis 50 nm liegt und die optische Absorption in einem Spektrometer der Firma *tec5* gemessen. Anhand von früheren Messungen in der Arbeitsgruppe von M. Beu und A. Dragässer, die die tatsächliche Schichtdicke von PcCu und die jeweilige Absorption über eine Ausgleichsgerade in Zusammenhang bringen, konnte aus der gemessenen Absorption die tatsächliche Schichtdicke bestimmt werden. Aus dieser und der ursprünglich angegebenen Schichtdicke durch den Quarz konnte dann, wie in Abbildung 4.2 gezeigt, der korrekte Geometriefaktor bestimmt werden. Bei einer Veränderung der Geometrie von Schwingquarz, Quelle und Probe musste der Geometriefaktor erneut bestimmt werden.

Highest absorbance tec5 at around 626nm of PcCu		Calculating new g-factor	
Value 1	0,1066	Film thickness by QCMB:	25,017 nm
Value 2	0,10628	Used g-factor while evaporating:	1,128
Value 3	0,1058	Film thickness without g-factor:	28,219 nm
Value 4	0,106593		
Average	0,10631825	Film thickness by absorbance:	16,307 nm
		Resulting NEW g-factor:	1,730

Abbildung 4.2: Excel-Datei zur Bestimmung des Geometriefaktors aus der Absorption einer PcCu-Schicht.

Der Bedampfungsprozess selbst wurde von der *LabView Software* „*Vaclab v16*“ gesteuert. Typischerweise wurde die PVD-Quelle für 20-30 Minuten aufgeheizt und anschließend die Aufdampftrate eingestellt. Diese lag zwischen 0,1 und 0,3 nm/min. War diese stabil, konnte der Prozess gestartet werden. Dazu wurde die Dreh-Schiebedurchführung um 180° gedreht, sodass die Probenoberfläche zur Quelle zeigte, der *Shutter* geöffnet und in der Steuerungssoftware auf „*Start Evaporation*“ geklickt. Sollte eine *in-situ* Messung der Oberfläche erfolgen, so wurde die Verdampfung im Programm pausiert und der Heizstrom über die Funktion „*HeatBot*“ reduziert. Die Durchführung wurde wieder zurückgedreht, der *Shutter* geschlossen und die Probe konnte in die AFM-Kammer transportiert werden.

### 4.3 Charakterisierung und Auswertung

In diesem Unterkapitel wird die Messung der Proben mit der von *AIST* gelieferten Software (Version 3.3.122) beschrieben. Da das Vorgehen im Rahmen dieser Arbeit etabliert wurde, soll die Beschreibung auch als Grundlage für nachfolgende Arbeiten dienen. Eine reine Wiedergabe der in der Bedienungsanleitung beschriebenen Vorgehensweise ist allerdings nicht sinnvoll. Daher werden nur Aspekte erläutert, die aufgrund der Vakuumumgebung oder der verwendeten, speziellen Messmodi nicht dem üblichen Prozedere entsprechen. Zusätzlich wird die Auswertung und Weiterverarbeitung der Messdaten mit der Software „*Gwyddion*“ beschrieben sowie im letzten Teil auch die Steuerung der externen *Keithley* Messgeräte.

#### 4.3.1 Morphologische Aufnahmen

Nach dem Starten der *AIST*-Software, dem Initialisieren des Geräts und der Auswahl des *Noncontact*-Modus, musste über das Menü *Techniques* -> *IV Switch* -> *U-tip* ausgewählt werden, um die Piezoanregung für den *Cantilever* zu aktivieren (siehe Abbildung 4.3). Dies ist notwendig, da das Gerät im Vakuum dauerhaft mit dem zusätzlich installierten *Conductive Head* genutzt wird, der das Messen von Strömen bis in den Pikoampere-Bereich unterstützt. Bei Start der Software ist dieser Kopf aber nicht standardmäßig aktiviert. Da es nicht möglich ist, die Steckverbindungen des *Cantilever-Holders* im Vakuum

zwischen *Conductive Head* und der Standardbuchse zu wechseln, ist diese „Aktivierung“ bei jedem Neustart der Software notwendig.

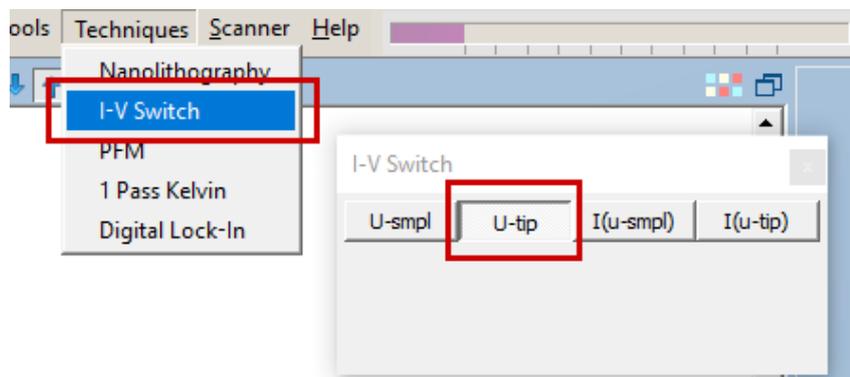


Abbildung 4.3: Aktivierung der Piezoanregung des *Conductive-Heads* über den *I-V-Switch*.

Nach der standardmäßigen Positionierung von *Cantilever* und Photodiode wird die Resonanzfrequenz bestimmt. Dabei ist zu beachten, dass die Resonanzkurve im Vakuum deutlich schmäler ist als an Luft. Die Standardeinstellungen der Software für die Suche nach der Resonanzfrequenz führen im Vakuum unter Umständen zu falschen Ergebnissen und zu Instabilitäten im späteren Betrieb. Es empfiehlt sich, bei der Feinjustierung der Resonanzfrequenz den Suchbereich von 10 kHz auf 1 kHz zu verringern und die Messauflösung manuell zu erhöhen (z.B. auf 500 Messpunkte mit je 5 ms Messzeit, wie in Abbildung 4.4 gezeigt). Es bleibt zu erwähnen, dass die Schaltfläche „Auto“ im Programm diese Einstellung nicht übernimmt. Sie ist also für Messungen im Vakuum nur bedingt geeignet.

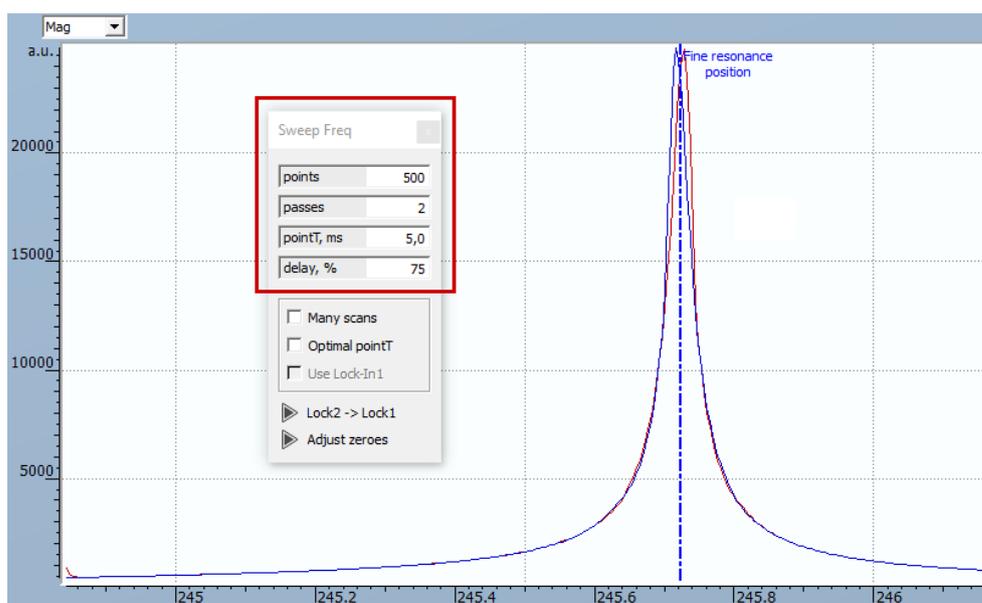


Abbildung 4.4: Suche nach der Resonanzfrequenz mit erhöhter Messauflösung. Standardmäßig sind nur 250 Messpunkte vorhanden bei 2 ms pro Punkt.

Da die Resonanzkurve im Vakuum sehr definiert ist und sich die Resonanzfrequenz durch die Annäherung an die Oberfläche verschiebt, kann es bei geringen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe zu Regelungsschwierigkeiten kommen. Deshalb sollte im Fenster „*DFM Ctrl*“ das Phasen-Feedback eingeschaltet werden, um auch in Probennähe in Resonanz zu bleiben. Die Aktivierung der *Phase-Lock-Loop* (PLL) ist in Abbildung 4.5 gezeigt.

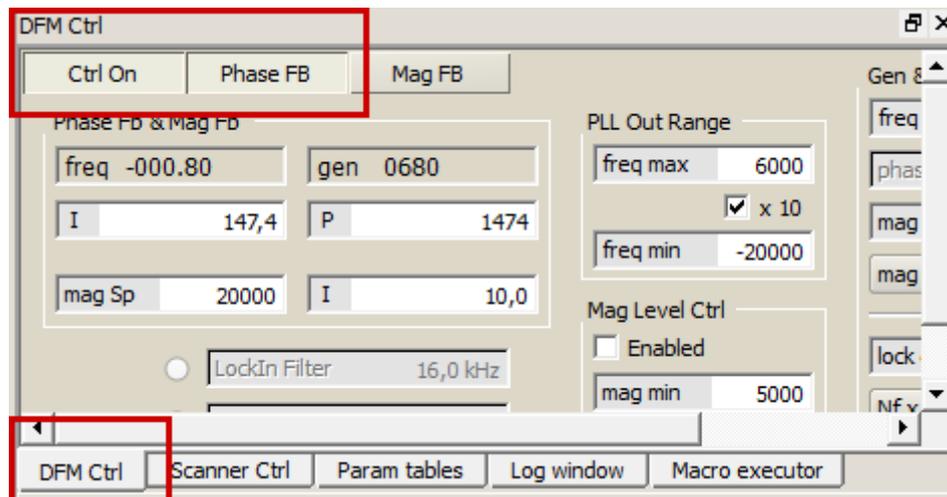


Abbildung 4.5: Kontrollkonsole für DFM und PLL.

Für Messungen von  $\text{PcCu}$  und  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  auf  $\text{KCl}$ -Einkristallen wurden Spitzen des Typs *SEIHR* von *NanoWorld* verwendet. Die Schwingungsamplitude wurde klein gewählt, üblicherweise zwischen 10 und 20 nm und die Scangeschwindigkeiten betragen Werte von 0,5 bis 1 Hz im standardmäßig eingestellten Messmodus *QScan*.

Gespeicherte Messdateien wurden in der Software *Gwyddion* (v2.49) ausgewertet. Dabei kamen ein 2D-FFT Filter zum Einsatz, um parasitäre Schwingungen herauszufiltern, sowie der Abzug einer Untergrundebene und das Anpassen einzelner Linien bezüglich ihres Medianwertes. In seltenen Fällen wurden Fehlerlinien oder -bereiche („*Scars*“) herausgemittelt.

### 4.3.2 Messung von Austrittsarbeiten

Für Messungen von Kontaktpotentialdifferenzen wurden zunächst die gleichen Einstellungen genutzt wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben. Als Spitzen wurden goldbeschichtete *OPUS 160AC-GG* genutzt. Da sie einen größeren Spitzenradius (30 nm) haben, wurde die Amplitude auf 40 bis 60 nm erhöht. Als Messmodus wurde Kelvin-FM im *2-Pass* Modus gewählt mit den in Abbildung 4.6 gezeigten, typischen Parametern. Wichtiges Augenmerk liegt dabei auf den Parametern „*Lift*“, der angibt, wie weit die Spitze im zweiten *Pass* verglichen mit dem ersten angehoben werden soll, „*delay*“ und „*delay kelv*“, die die Wartezeiten zwischen den zwei *Passes* angeben und dem „*gain*“ zur Nachregelung.

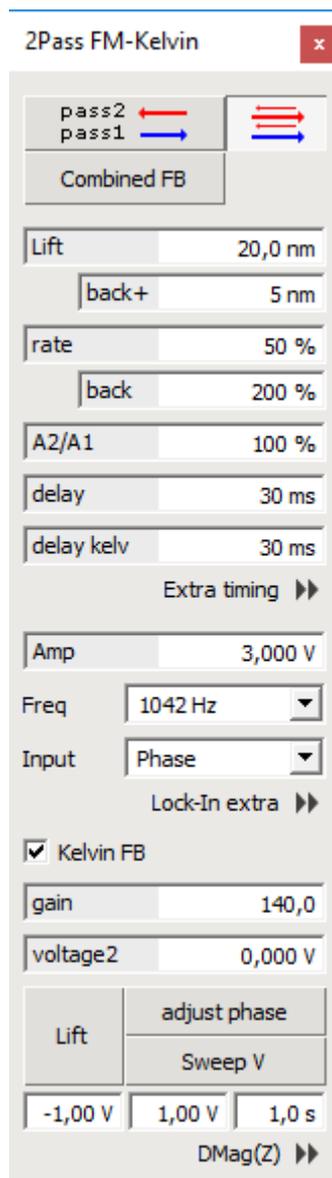


Abbildung 4.6: Einstellungsfenster des Kelvin-FM Modus mit den verwendeten Parametern zur Messung der Kontaktpotentialdifferenz.

Die Messungen von Austrittsarbeiten wurden auf HOPG referenziert (*MikroMasch HOPG/ZYB/DS/1*). Um eine frische Graphitoberfläche für die Referenzierung nutzen zu können, wurde das Graphitblättchen mit Klebeband beklebt und das Klebeband anschließend mitsamt einiger Graphenlagen wieder abgezogen. Danach wurde die Oberfläche mittels Leitsilber mit dem *Sample Chip* kontaktiert. Zur korrekten Messung der Austrittsarbeit einer Probe ist es notwendig, vor oder nach jeder Messung auf den HOPG-Wert zu referenzieren, da sich die Austrittsarbeit der Spitze durch Messungen verändern kann. Die Messungen von Probe und HOPG müssen also abwechselnd stattfinden und zudem bei gleichen Parametern (vgl. Abbildung 4.6). Zur Zeitersparnis wurden Referenzmessungen auf HOPG bei geringerer Auflösung und kleinerem Messbereich aufgenommen. Eine

Größe von 50x50 nm bei 100 Pixeln in beide Richtungen erzeugt eine Anzahl von 10.000 Messpunkten, die sich für eine homogene Fläche als ausreichend erwiesen.

Die Auswertung der Morphologie fand in der Software *Gwyddion* wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben statt. Bilder aus der KPFM sind typischerweise keiner Nachbearbeitung unterzogen worden. Die gemessenen Referenzwerte für den HOPG wurden in *Gwyddion* statistisch gemittelt. Anschließend wurden die Messwerte der KPFM-Bilder angepasst entsprechend der Beziehung von gemessenen Kontaktpotentialdifferenzen und Austrittsarbeit in Gleichung ( 15 ).

Bei homogener Austrittsarbeit der Probe wurde auch hier der statistische Mittelwert genutzt. War die Oberfläche allerdings heterogen, so wurde ein Histogramm erstellt und die unterschiedlichen Austrittsarbeiten jeweils mit einem Gauß-Fit bestimmt. Sind mehrere Werte der gleichen Probe und unter gleichen Voraussetzungen gemessen worden, so wurde der Mittelwert verwendet und die Standardabweichung als Fehler angenommen. Betrag dieser Fehler weniger als 30 meV, so wurde der Fehler durch die in der Literatur beschriebene Auflösungsgrenze auf 30 meV abgeschätzt [16].

### 4.3.3 Messung von Potentiometrie

Für die Erfassung von Potentialverläufen zwischen den Elektroden von Mikrostrukturen war keine Referenz mittels HOPG nötig. Die Einstellungen zu Beginn in Kapitel 4.3.1 wurden übernommen sowie der Messmodus aus Kapitel 4.3.2 mit einigen, im Folgenden beschriebenen Anpassungen. Da der für Potentiometrie zu messende Bereich auf und zwischen zwei Fingern relativ gesehen groß war (10 bis 30  $\mu\text{m}$ ) und mit den Fingerkanten auch Unebenheiten aufwies, wurde die Scanrate für die Morphologie auf 0,5 Hz gesenkt. Gleichzeitig wurde der Parameter „*Lift*“ auf 60 nm erhöht, die Scanrate für die CPD-Messung wurde auf 30% reduziert und die Wartezeiten etwas verlängert. Zudem wurden die Frequenz der modulierenden AC-Spannung auf 260 Hz gesenkt und als *Input-Signal* für den digitalen *Lock-In* direkt die gemessene Frequenz statt der Phase gewählt, um das Messrauschen zu reduzieren. Diese Einstellungen sind in Abbildung 4.7 zu sehen. Um den morphologischen Einfluss auf die Messung so gering wie möglich zu halten und keine räumliche Veränderung entlang der Finger und das *Gaps* berücksichtigen zu müssen, wurde als *One-Line-Scan* gemessen. Dies ist noch einmal ausführlicher in Kapitel 7.1 erläutert.

Das *Keithley 487 Picoammeter* mit integrierter steuerbarer Spannungsquelle wurde angeschaltet und der „*Zero Check*“ *Mode* deaktiviert. Mit dem Knopf „*Operate*“ wurde die Spannungsquelle aktiviert und mit dem Drehknopf manuell eingestellt. Bei dem *Electrometer 617* von Keithley musste nach dem Anschalten ebenfalls die Taste „*Zero Check*“ betätigt und anschließend mit „*Amps*“ auf Strommessung umgeschaltet werden. Die für

das *Gate* genutzte Spannungsquelle wurde über „*Operate*“ verbunden und mit den Pfeiltasten eingestellt. Während der KPFM-Messung wurden die Spannungswerte schrittweise verändert und die gemessenen *Source-Drain*-Ströme von der Anzeige des *Keithley 487* notiert, wobei ein Spannungswert für mehrere Profillinien (insgesamt etwa für zwei Minuten) gehalten wurde. Waren die Stromwerte in dieser Zeit nicht stabil, so wurde der Wert zu Beginn und zum Ende jedes Spannungswertes abgelesen und der Mittelwert gebildet. Die Software *Gwyddion* wurde dann benutzt, um die Profillinien zu mitteln und für jeden Spannungsschritt zu extrahieren.

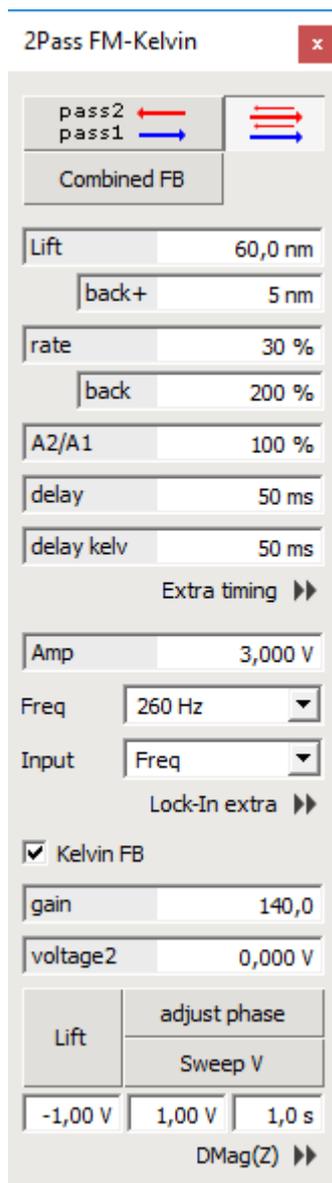


Abbildung 4.7: Einstellungsfenster des Kelvin-FM Modus mit den verwendeten Parametern zur Messung von Potentialverläufen auf Mikrostrukturen.

Die erhaltenen Profillinien wurden mithilfe der *LabView-Software PoEM 3.0*, die P. Schweitzer im Rahmen eines Wahlpflichtmoduls programmiert hat, ausgewertet. In

Abbildung 4.8 ist die Programmoberfläche gezeigt. Anhand der Markierungen für die Positionen von Finger, *Gap* und Kanten errechnet das Programm den Spannungsabfall über beide Kontakte. Dafür wird der Median des Potentials auf beiden Fingern (1) errechnet und der Bereich des *Gaps* (2) linear gefittet. Der Abstand beider Linien im Diagramm auf Höhe der Kante (3) ergibt den jeweiligen Spannungsabfall (4). Um mögliche Beeinflussungen durch die Regelung oder den metallischen *Cantilever* zu verhindern, wird der Bereich in unmittelbarer Nähe zur Kante nicht mit in die Berechnungen der linearen Regression und des Medians einbezogen. Der Abstand ist frei im Programm wählbar und betrug für die Auswertung in dieser Arbeit  $3\ \mu\text{m}$ . Zusätzlich wird das erste Profil, das nach Konvention ohne angelegte Spannung gemessen wird, von den restlichen Profilen subtrahiert, um morphologische Einflüsse wie auch lokal konstant unterschiedliche Austrittsarbeiten zu berücksichtigen. Eine weiterführende Erläuterung der Funktionsweise und des Programmaufbaus ist im Bericht zum Wahlpflichtmodul von P. Schweitzer nachzulesen [73].

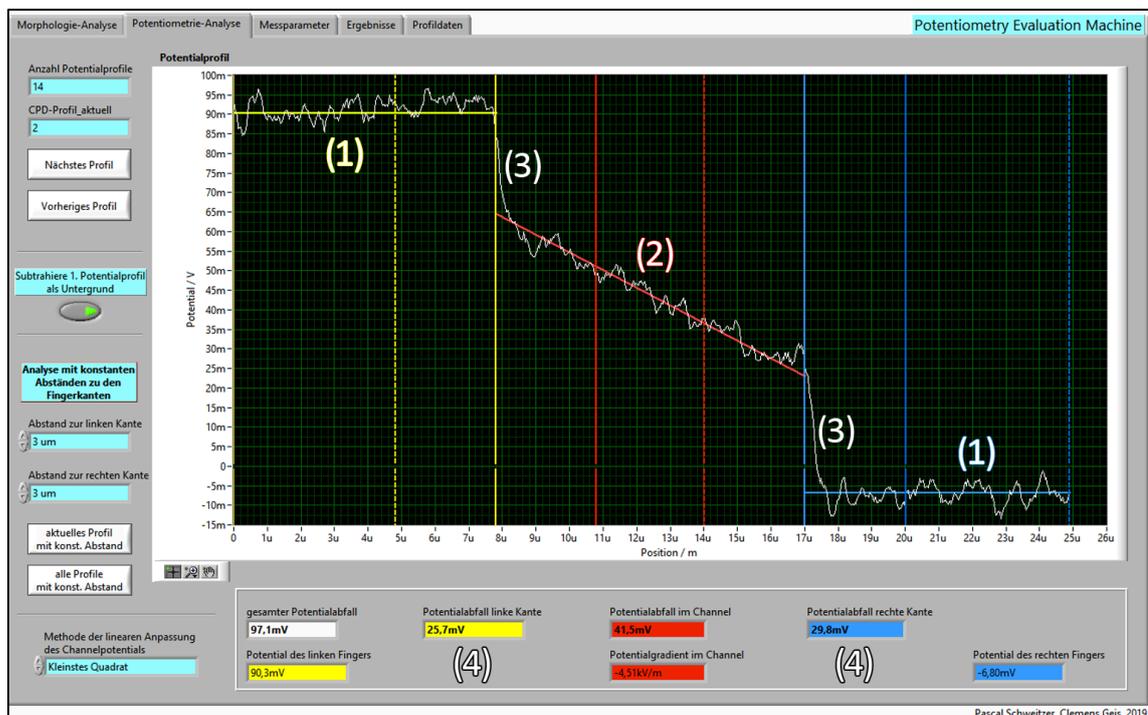


Abbildung 4.8: Programmoberfläche der *LabView-Software PoEM 3.0*, die zur Auswertung der Potentialprofile benutzt wurde. Entnommen aus [73] und modifiziert.

## 5 Wachstumsprozesse molekularer Halbleiter

Eine verlässliche Morphologiebestimmung ist essentieller Bestandteil für orts aufgelöste elektrische Rastersondenmethoden wie KPFM und Potentiometrie. Daher wurden die Messung der Morphologie und die *in-situ* Untersuchung vorab etabliert. Um eine möglichst hohe Auflösung zu gewährleisten, wurden Kaliumchlorid-Einkristalle als Substrat gewählt und auf ihnen die Wachstumsprozesse der bekannten, molekularen Halbleiter PcCu und F<sub>16</sub>PcCu nachvollzogen.

### 5.1 Substratcharakterisierung

Zunächst wird in diesem Abschnitt das KCl (100) Substrat charakterisiert. Abbildung 5.1a zeigt ein AFM-Bild der Oberfläche nach dem Ausheizen für 2 Stunden bei 125 °C im Vakuum. Wie auf diesem gewählten Ausschnitt deutlich zu erkennen ist, haben sich beim Spaltungsprozess der Substrate einige Terrassenstufen und Bruchkanten ausgebildet. Während die größeren Bruchkanten in späteren Messungen durch geschickte Wahl des Messbereichs leicht vermieden werden können, ist das bei einfachen Stufenkanten schwieriger. Die blaue Linie markiert den Bereich, aus dem das in Abbildung 5.1b gezeigte Höhenprofil extrahiert wurde. Aus dem Profil wurde die Höhe der Terrassenstufe zu 3,3 Å bestimmt, die dem Literaturwert der halben Gitterkonstanten und damit der kleinstmöglichen Stufenhöhe im KCl-Kristall entspricht (3,15 Å). [74]

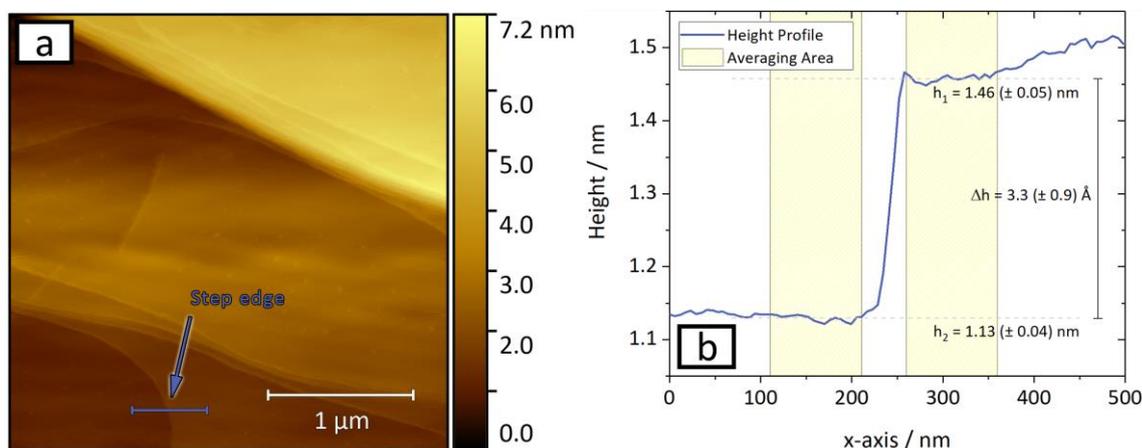


Abbildung 5.1: AFM-Bild einer KCl (100)-Oberfläche mit Terrassen und einer vielstufigen Bruchkante (a) und Höhenprofil eines Ausschnitts von (a) mit Stufenhöhenbestimmung (b).

### 5.2 Wachstum von PcCu auf KCl (100)

Das Auftreten von Stufen auf Einkristalloberflächen kann Einfluss auf das Wachstum organischer Moleküle haben. Dieses Phänomen zeigt sich z.B. beim Aufdampfen von

Kupferphthalocyanin. PcCu wurde schrittweise auf KCl (100) aufgedampft und *in-situ*, ohne Unterbrechung des Vakuums, im Rasterkraftmikroskop untersucht. Die Schichtdicke wurde dabei von 1 nm über 2 nm und 5 nm auf 10 nm erhöht und die jeweils gemessenen Höheninformationen sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Bei allen Schichtdicken ist der Einfluss der KCl Stufenkanten deutlich zu erkennen. Dort findet das Kornwachstum bevorzugt statt. Selbst bei vollständiger Bedeckung von 10 nm sind die Stufenkanten morphologiebestimmend (siehe Abbildung 5.2d). Gleichzeitig zeigt diese Stufenkanten-dekoration gerade bei geringen Bedeckungen, dass die Moleküle selbst bei der Bedampfung auf ein ungeheiztes Substrat hinreichend mobil auf der KCl (100) Oberfläche sind.

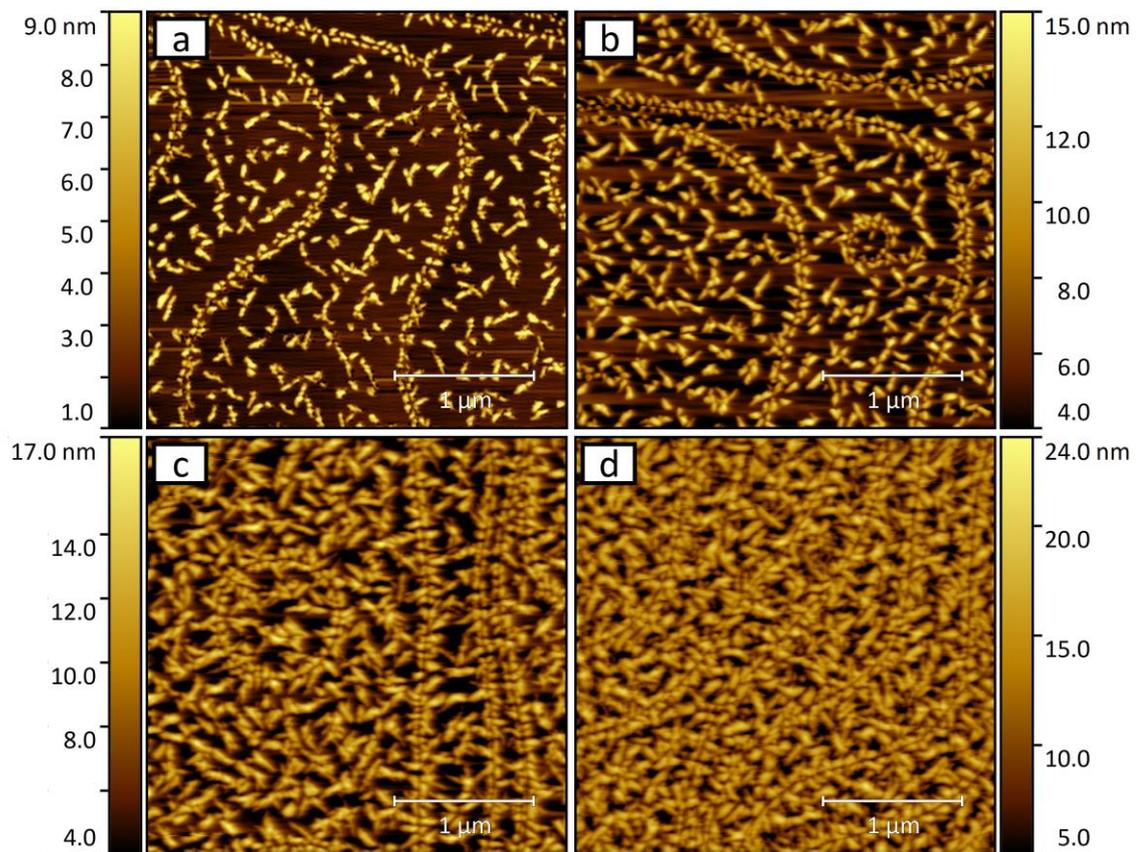


Abbildung 5.2: Fortlaufende Reihe von AFM-Messungen an dünnen PcCu-Filmen auf KCl (100) mit einer Schichtdicke von (a) 1 nm, (b) 2 nm, (c) 5 nm und (d) 10 nm.

Hoshino et. al. haben die Ausrichtung der PcCu-Kristalle auf einer KCl (001) Oberfläche untersucht, epitaktisches Wachstum in koinzidenten Strukturen bestätigt und die Vorzugsrichtung des Kristallwachstums mittels Elektronenbeugung auf  $(1\bar{1}0)$  und  $(0\bar{2}\bar{1})$  spezifiziert. Abbildung 5.3 zeigt einen Ausschnitt der Ergebnisse mit 2 nm PcCu neben der schematischen Darstellung der ermittelten Wachstumsorientierungen. [37] Für höhere Substrattemperaturen (220 °C) während der Abscheidung bilden sich auf der KCl Oberfläche Bumerang-förmige Strukturen aus, deren Spitze aufgrund der Substratgeometrie

in vier verschiedene Richtungen weisen kann. In Abbildung 5.3a sind diese Formen aufgrund des ungeheizten Substrates weniger stark ausgeprägt – die Vorzugsorientierungen sind allerdings deutlich zu erkennen und mit zwei Pfeilen markiert, die den in [37] ermittelten Vorzugsorientierungen entsprechen.

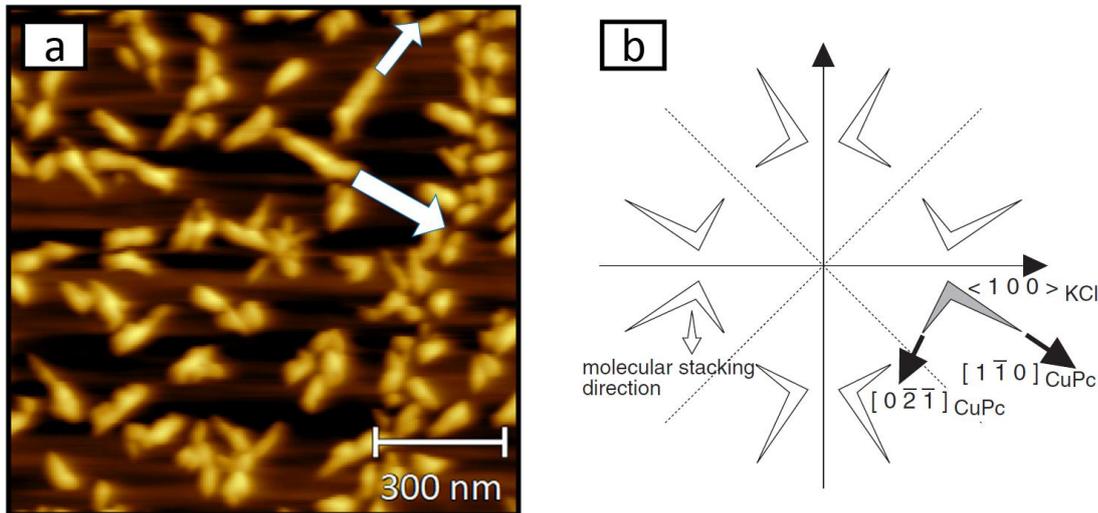


Abbildung 5.3 Ausschnitt aus Abbildung 5.2b (a) und die auf KCl (001) erwarteten Wachstumsorientierungen (b), entnommen aus [37]. (c) 2004 *The Japan Society of Applied Physics*.

### 5.3 Wachstum von $F_{16}PcCu$ auf KCl (100)

Das Wachstum von perfluoriertem Kupferphthalocyanin ist auf vielen Substraten von zunächst liegenden Molekülen bestimmt [75–78], auf denen anschließend stehende Moleküle aufwachsen. [79–82] Die liegende Schicht wird deshalb in dünnen Filmen auch *interfacial layer* genannt. Der Fokus vorangegangener Arbeiten lag dabei hauptsächlich auf leitfähigen Substraten, die für eine orts aufgelöste Messung mittels STM geeignet sind, oder auf oxidischen Materialien, die als Dielektrikum in Transistoren genutzt werden. Auf KCl Einkristallen wurden für dünne Filme aus  $F_{16}PcCu$  flachliegende Moleküle oder Moleküle mit geringem Neigungswinkel zur Substratoberfläche bereits durch RHEED und AFM-Messungen postuliert. [38] Eine präzise Messung der Stufenhöhe für die flach oder angewinkelt liegenden Moleküle ist allerdings noch nicht erfolgt.

In Abbildung 5.4 ist das fortschreitende Wachstum für Filme mit  $F_{16}PcCu$  gezeigt. Die vier dargestellten mittleren Schichtdicken sind 0,2 nm, 0,6 nm, 1 nm und 1,6 nm. Bereits bei 0,2 nm (Abbildung 5.4a) sind zwei Wachstumsprozesse zu beobachten. Neben den geradlinig verlaufenden Linien sind auch höher gewachsene Inseln zu erkennen. Die fortlaufenden Linien bewegen sich dabei entlang der  $\langle 011 \rangle$  Richtungen des KCl-Kristalls. Eine Toleranz von wenigen Grad ist dabei anzunehmen, da der Probeneinbau von Hand erfolgt. Dieses Ergebnis stimmt komplett mit den Beobachtungen aus [38] überein. Wird

die Anzahl der Moleküle auf der Oberfläche weiter erhöht (Abbildung 5.4b-d), nehmen sowohl die linienförmigen als auch die inselförmigen Bereiche zu. Letztere werden bereits bei 1,6 nm mittlerer Schichtdicke dominant. Die Vorzugsrichtung der größeren Körner ist allerdings um  $45^\circ$  verschoben und liegt deshalb direkt auf [010] und [001] Kristallrichtungen.

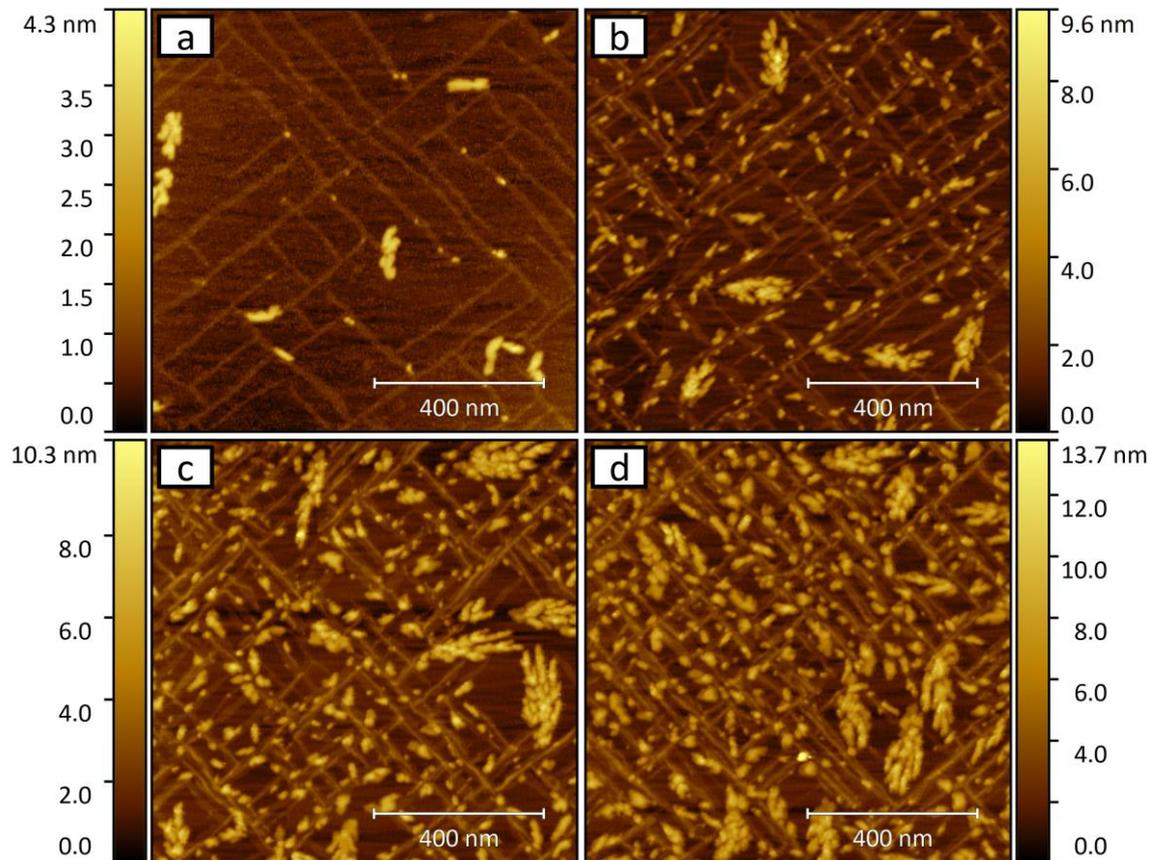


Abbildung 5.4: Fortlaufende Reihe von AFM-Messungen an dünnen  $F_{16}PcCu$ -Filmen auf  $KCl(100)$  mit einer Schichtdicke von (a) 0,2 nm, (b) 0,6 nm, (c) 1 nm und (d) 1,6 nm.

Wie in Experimenten von Lorenz et al. beschrieben, bildet  $F_{16}PcCu$  sphärische Inseln aus, wenn es bei erhöhten Temperaturen ( $120^\circ C$ ) auf  $KCl$  abgeschieden wird. [38] In der vorhandenen Messapparatur ist eine thermische Vor- oder Nachbehandlung vorgesehen, ein Heizen des Substrats während des Verdampfungsprozesses aber nicht. Ein Prozess der Umlagerung von Molekülen auf  $KCl(100)$  bei erhöhter Temperatur ist dennoch direkt nachzuverfolgen. In Abbildung 5.5 ist die  $KCl$  Oberfläche mit 1,6 nm mittlerer Schichtdicke  $F_{16}PcCu$  gezeigt, die bei Raumtemperatur aufgedampft wurde, und die gleiche Oberfläche nach einem einstündigen Heizvorgang bei  $125^\circ C$ . Es ist zu erkennen, dass nach dem Heizvorgang weniger linienförmiges Lagenwachstum auftritt. Zudem sind die Inseln größer und auch deutlich höher geworden. Die zugeführte Wärmemenge war also ausreichend, um die Moleküle auf der Oberfläche zu mobilisieren. Eine Schätzung der durch die Erwärmung zugeführten Wärmemenge ergibt etwa  $244 \text{ kJ/mol}$  (mit

$c_v = 0,71 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ , Wert für Graphit [83]) und lässt eine grobe Einordnung der Oberflächenbindungsenergie zu. Auf die einzelnen Atome im einem perfluorierten Phthalocyanin-Molekül ( $\text{C}_{32}\text{F}_{16}\text{N}_8\text{Cu}$ , 57 Atome) bezogen ist die zugeführte Energie etwa  $4 \text{ kJ/mol}$ . Im Vergleich zu Bindungsenergien von adsorbiertem Graphen, die im Bereich von  $5$  bis  $12 \text{ kJ/mol}$  liegen, befindet sich dieser Wert im niedrigen Bereich und wird als schwache Physisorption beschrieben. [84, 85] Daher kann man annehmen, dass die Oberflächenbindung des abgeschiedenen Phthalocyanins auf dem KCl Kristall nicht stark ist.

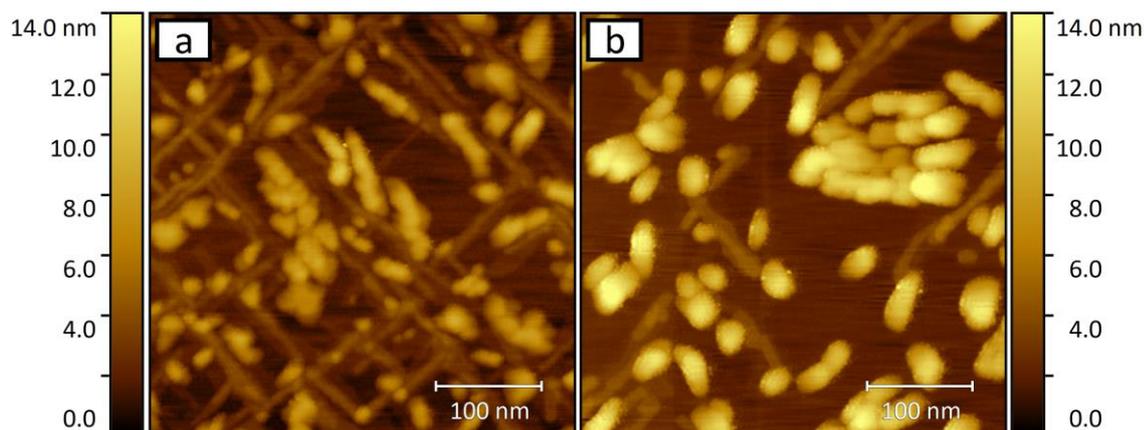


Abbildung 5.5: Oberfläche eines KCl (100) Einkristalls mit darauf liegenden  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  Molekülen bei Raumtemperatur (a) und nach einer Stunde auf  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  geheizt (b).

Detaillierte Messungen mit vergrößerter lateraler Auflösung ermöglichen die Bestimmung der Höhe von Inseln und der beobachteten linienförmigen Lagen. Dazu eignen sich besonders geringe Bedeckungsgrade. In Abbildung 5.6a ist eine vergrößerte Darstellung der verzweigten Linienstrukturen gezeigt. Die beiden blauen Profillinien geben die Positionen an, an denen die Höhenprofile (Abbildungsteil b) aufgenommen wurden. Die Auswertung der Höhenprofile ergab eine Lagenhöhe von  $(4,77 \pm 0,14) \text{ \AA}$  für  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  auf KCl. Die Lagenhöhe ist dabei maßgeblich von der Beschaffenheit des Substrats abhängig. So wird in der Literatur der Abstand der Kohlenstoffatome des perfluorierten Phthalocyanins zu einem Kupfer (111) Substrat mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie zu  $2,61 \text{ \AA}$  bestimmt. Auf Silber (111) beträgt der Abstand  $3,25 \text{ \AA}$ . Die äußeren Fluoratome sitzen dabei höher als die Kohlenstoffringe, sodass es zu einer Verbiegung der Molekülstruktur auf dem Substrat kommt. Die Lagenhöhe auf Silber (111) würde daher letztendlich  $3,45 \text{ \AA}$  betragen. [77] Für flach aufeinander aufliegende Moleküle ohne Substrateinwirkung ist in der Literatur eine Höhe von  $3,14 \text{ \AA}$  zu finden. [79, 80] Die genannten Werte sind allesamt signifikant niedriger als der hier bestimmte Wert auf KCl. Diese Diskrepanz kann durch eine äußerst geringe Wechselwirkung der Moleküle mit der KCl-Oberfläche hervorgerufen werden, die auch mit der zuvor beschriebenen Mobilität der Moleküle bei erhöhter Temperatur auf der Oberfläche einhergeht, oder auch durch eine Anwinkelung

der Moleküle zur Unterlage verursacht werden. Letzteres entspricht dann einer sehr flachen Stapelung, bei der ein Winkel von etwa  $10^\circ$  zwischen Molekül und Unterlage entsteht. Für beide Fälle ist die Molekülanordnung in Abbildung 5.6 jeweils in den Teilen (c) und (d) skizziert. Zusätzlich darf man einen möglichen Einfluss der unterschiedlichen Messmethodik nicht außer Acht lassen. Unabhängig davon handelt es sich um eine Monolage, da der Höhenunterschied für eine zweite Schicht nicht groß genug ist. Im Folgenden wird also eine Höhe von  $4,77 \text{ \AA}$  für eine Monolage  $F_{16}PcCu$  auf  $KCl(100)$  angenommen.

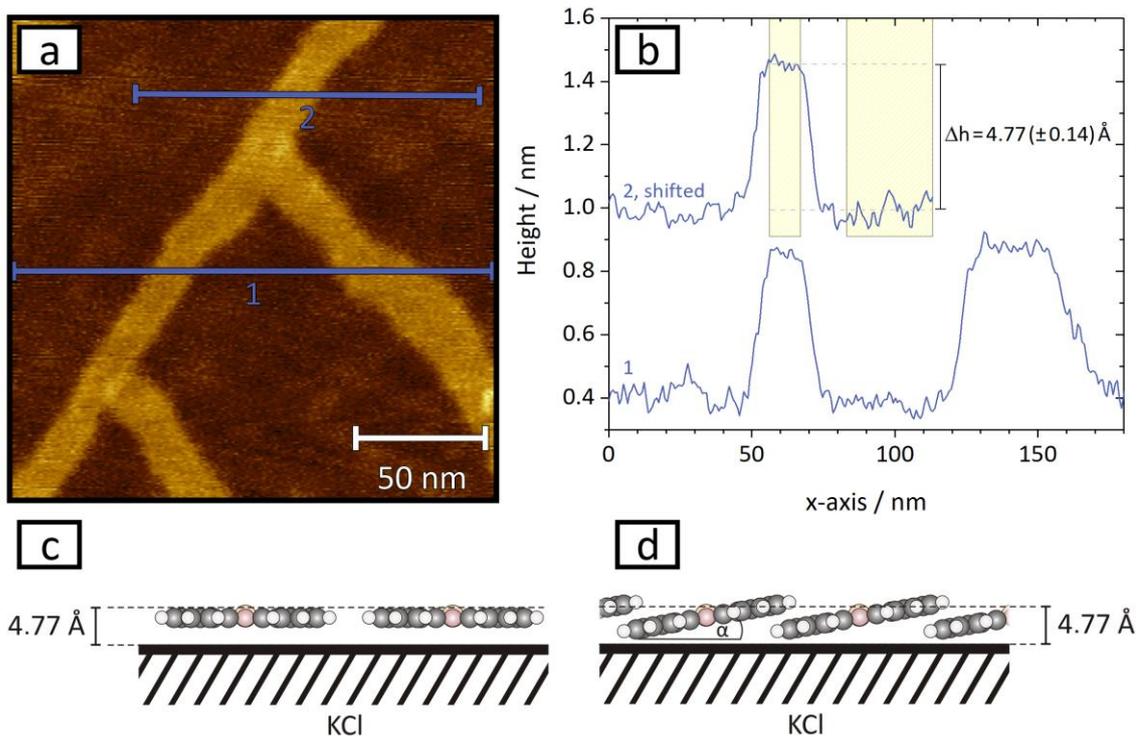


Abbildung 5.6: Detaillierte Aufnahme bei  $0,2 \text{ nm}$  mittlerer Schichtdicke mit Profillinien (a), Höhenprofile 1 und 2 mit exemplarischer Bestimmung der Lagenhöhe (b) und schematische Zeichnung auf dem Substrat liegender (c) und angewinkelter Moleküle (d).

Um das Wachstum der Inseln genauer nachvollziehen zu können, ist in Abbildung 5.7 eine Messung gezeigt, die Körner unterschiedlicher Höhe beinhaltet. Die dazugehörigen Höheninformationen sind dabei analog zu Abbildung 5.6 aufgearbeitet und alle drei Profillinien schneiden dabei jeweils ein Korn. Die erste Linie („Profile 1“) schneidet ein Korn, dessen Höhe in Abbildungsteil (b) auf  $(17,78 \pm 1,9) \text{ \AA}$  bestimmt wird. Für  $F_{16}PcCu$  wird die Moleküllänge und die Höhe der ersten stehenden Lage jeweils mit  $14,5 \text{ \AA}$  und  $14,1 \text{ \AA}$  angegeben [80], woraus sich schließen lässt, dass dieser Bereich aus einer liegenden Monolage und darauf stehenden Molekülen aufgebaut ist. Abbildungsteil (b) zeigt diese Schlussfolgerung anhand einer Skizze aus blauen Rechtecken. Die Abmessungen der Rechtecke in der Darstellung sind entsprechend  $4,77 \text{ \AA}$  und  $14,5 \text{ \AA}$  bezogen auf die

Y-Achse. Das zweite Profil „*Profile 2*“ schneidet eine Insel zwischen zwei KCl Stufenkanten und bestimmt die Inselhöhe zu  $(33,44 \pm 1,2) \text{ \AA}$ . Aufgrund dieser Höhe kommt nur eine zweite stehende Moleküllage in Frage, die auf der ersten stehenden Lage aufwächst. Die letzte Linie („*Profile 3*“) schneidet zunächst die liegende Monolage und daraufhin die höchste Insel auf diesem Bildausschnitt. Inklusiv der ersten liegenden Monolage beträgt die Höhe  $(39,86 \pm 2,3) \text{ \AA}$  und ist damit zwar höher als die Insel zuvor, eine dritte stehende Moleküllage ist aber aufgrund der zu niedrigen Höhe auszuschließen. Unter Berücksichtigung der Fehlertoleranzen und der bis hierhin bekannten Größen, ist die Ausbildung einer liegenden Doppelschicht (*bilayer*) die einzig plausible Erklärung.

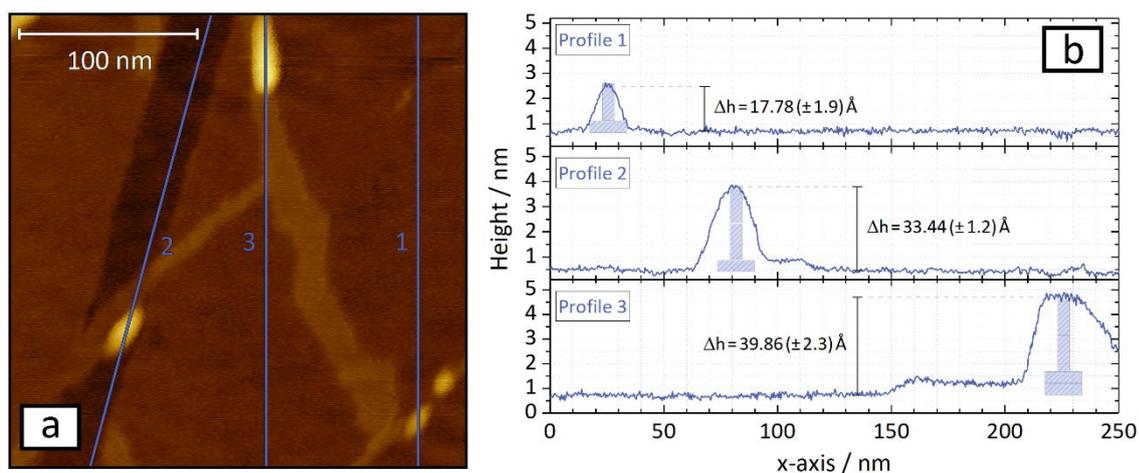


Abbildung 5.7: Detaillierte Aufnahme bei 0,2 nm mittlerer Schichtdicke mit drei Profillinien. Der dunkle Streifen in der linken Bildhälfte entsteht durch zwei KCl Stufenkanten (a). Höhenprofile 1 bis 3 und Bestimmung der Inselhöhen. Zusätzlich sind Szenarien für die Molekülanordnung skizziert (b, blaue Rechtecke).

## 6 Untersuchung des elektrischen Kontaktverhaltens organischer Dünnschichten aus PCIC mittels KPFM

In diesem Kapitel wurde mithilfe der *Kelvin-Probe-Force Microscopy* (KPFM) und unter Verwendung von HOPG als Referenzmaterial das neuartige Molekül 1-(pyridin-2-yl)-3-(chinolin-2-yl)imidazo[1,5-*a*]chinolin (PCIC) hinsichtlich der Kontakteinstellung und der daraus resultierenden Elektrolumineszenz in einem Mehrschichtsystem ortsaufgelöst untersucht. Um Elektrolumineszenz von PCIC messen zu können, wurden als Kontaktphasen Materialien verwendet, die für die Präparation von OLEDs geeignet sind. Die Injektion von Ladungsträgern in das elektrolumineszente Material ist dabei, wie in allen Bauteilen aus organischen Halbleitern, ein entscheidender Faktor. Nachfolgend wird deshalb das Kontaktverhalten von PCIC zu lochinjizierenden Schichten aus PEDOT:PSS und PVK, sowie zu elektroneninjizierenden Schichten aus BCP und OXD-7 charakterisiert. Die für die Berechnung von Ladungsträgerinjektionsbarrieren benötigten Austrittsarbeiten und Orbitalenergien von HOMO und LUMO der verwendeten Materialien sind in Tabelle 6.1 gelistet. Teile der im Folgenden gezeigten Ergebnisse finden sich auch in einer gemeinsamen Veröffentlichung mit G. Albrecht und anderen wieder. [21]

Tabelle 6.1: Übersicht über zu Grunde gelegte Fermi-, HOMO- und LUMO-Energien der verwendeten Materialien.

ITO	$E_F$ : -4,65 eV	[86]
PEDOT:PSS	HOMO: -5,2 eV	[86, 42]
PVK	HOMO: -5,8 eV	[86, 87]
PCIC	HOMO: -5,5 eV LUMO: -2,6 eV	[22]
BCP	LUMO: -3,2 eV	[88]
OXD-7	LUMO: -2,8 eV	[48]

### 6.1 Kontakt zu Anodenmaterialien

Poly-3,4-ethyldioxythiophen Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) wird häufig als Material zur Lochinjektion (HIL) eingesetzt [41, 42]. Aufgrund seiner weiten Verbreitung in der OLED Präparation wird der Kontakt zwischen PEDOT:PSS und PCIC hinsichtlich seiner Eignung untersucht. Dazu wurde das Polymer auf ITO aufgeschleudert und dann

in die Vakuumkammer eingebaut. Anschließend wurden dünne Filme von PCIC aufgedampft. In Abbildung 6.1 ist eine Aufnahme von 10 nm PCIC (mittlere Schichtdicke) auf einer PEDOT:PSS Oberfläche zu sehen. Das Molekül bildet großflächige Inseln aus, der Bereich zwischen den Inseln ist eben und ähnlich zu der ITO/PEDOT:PSS Substratoberfläche. Die dazugehörige *Kelvin-Probe* Messung der Oberfläche (siehe Abbildungsteil b) ergibt allerdings eine nahezu homogene Austrittsarbeit von  $(4,15 \pm 0,03)$  eV, wohingegen das verwendete PEDOT:PSS vor der Bedampfung mit PCIC eine Austrittsarbeit von  $(5,09 \pm 0,03)$  eV aufgewiesen hat. Eine so große Änderung der Austrittsarbeit und damit auch des Vakuumlevels zeigt die Bildung eines Dipols zwischen PCIC und der PEDOT:PSS Oberfläche an. [14, 28]

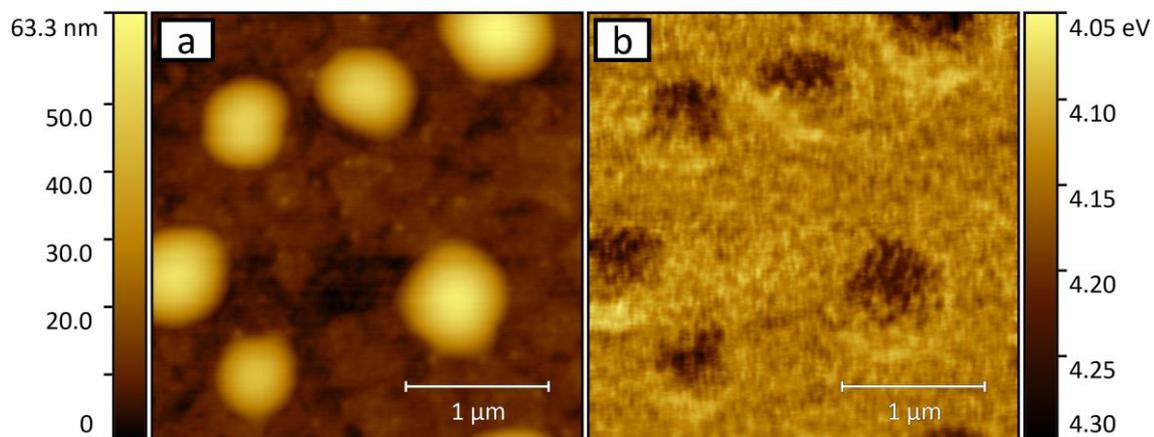


Abbildung 6.1: (a) Höhenbild von PCIC Inseln auf PEDOT:PSS (mittlere Schichtdicke 10 nm) und (b) dazugehörige orts aufgelöste Austrittsarbeit, mit KPFM gemessen und auf HOPG referenziert.

Bei Auftragung der Austrittsarbeit  $\Phi$  gegen die Schichtdicke von PCIC ergibt sich ein Verlauf wie in Abbildung 6.2 dargestellt. Messwerte bei negativer Schichtdicke stellen die Werte für das Substrat ohne Bedampfung dar. Die starke Verringerung der Austrittsarbeit wird bereits bei Schichtdicken von unter einem Nanometer beobachtet. Da der Sprung in der Austrittsarbeit homogen auf der Oberfläche erfolgt, kann von einem Stranski-Krastanov Wachstum der Moleküle ausgegangen werden. Durch den hohen Kontrast der Austrittsarbeiten ( $5,09$  eV zu  $4,15$  eV) ist das hier besonders gut zu erkennen. Eine weitere Bedampfung mit PCIC führt nur noch zu geringfügigen Veränderungen, vermutlich aufgrund der steigenden prozentualen Bedeckung. In Abbildung 6.1b sind die Inseln in ihrer Ausdehnung leicht schattiert zu erkennen, da sie etwa  $100$  meV höher gemessen wurden, als die Bereiche dazwischen. Dieser signifikante Unterschied lässt sich nicht messtechnisch erklären und muss daher in einer Raumladungszone begründet liegen, die in molekularen Halbleitern bis zu mehreren hundert Nanometer groß werden kann. [14] Die Größe der gemessenen Inseln liegt zwischen  $40$  und  $50$  nm. Ein Unterschied der Größenordnung  $100$  meV ist daher möglich.

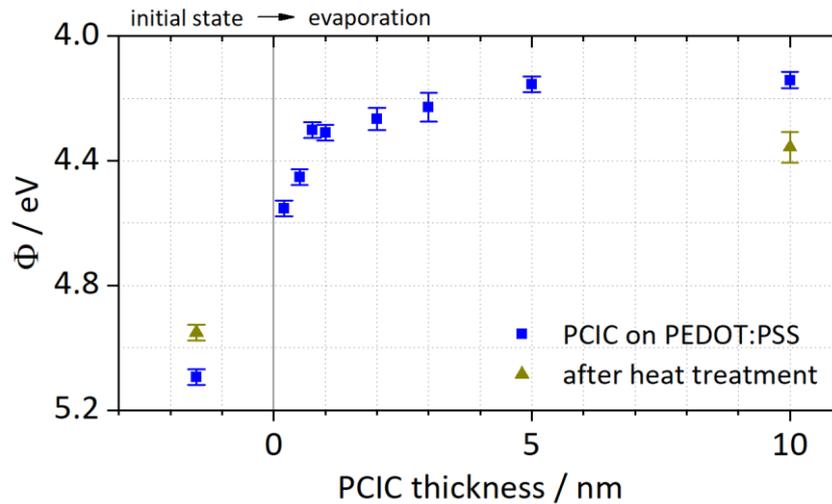


Abbildung 6.2: Verlauf der Austrittsarbeit  $\Phi$  an der Oberfläche während des Aufwachsens von PCIC auf PEDOT:PSS und nach thermischer Desorption der PCIC Inseln ( $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 60 Minuten).

Ein Stranski-Krastanov-Wachstum setzt stärkere Wechselwirkungen zwischen Substrat und Oberfläche voraus als zwischen den Molekülen untereinander. Um dies zu untermauern, wurde die Probe auf eine Temperatur geheizt, die über der gemessenen Sublimationstemperatur ( $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) von PCIC im Vakuum liegt. Abbildung 6.3 zeigt, dass die Inseln von PCIC auf PEDOT:PSS durch das Heizen kleiner werden und schließlich verschwinden. Dies kann entweder durch die angestrebte Sublimation der Moleküle erfolgt sein oder durch Diffusion in das Substrat. In Abbildung 6.2 sind Austrittsarbeiten nach dem Heizprozess mit Dreiecken markiert. Es zeigt sich, dass die Desorption der PCIC Inseln nur wenig Einfluss auf die gemessene Austrittsarbeit hat und deshalb die auf der Oberfläche fest gebundenen Moleküle erhalten bleiben. Das Kontrollexperiment der geheizten, aber zuvor nicht bedampften PEDOT:PSS Schicht zeigt nur minimale Einflüsse der Temperatur auf die Austrittsarbeit des Polymers.

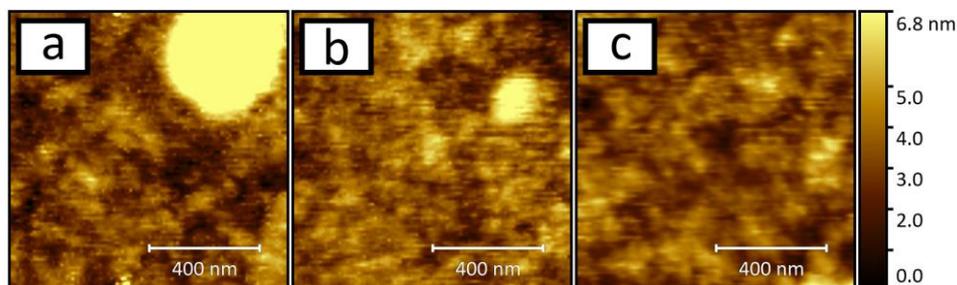


Abbildung 6.3: Thermische Desorption von PCIC auf einer PEDOT:PSS Oberfläche. (a) zeigt eine PCIC Insel nach dem Aufdampfen, (b) eine verkleinerte Insel nach 47 Minuten Heizen bei  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  und (c) eine Oberfläche ohne Inseln nach 40 Minuten Heizen bei  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Unter Zuhilfenahme der Werte für PCIC und PEDOT:PSS aus Tabelle 6.1 lässt sich für diesen Kontakt eine Energiebarriere für Löcher von 1,09 bis 1,24 eV ermitteln, je nachdem ob der Wert der geringen oder der hohen Bedeckung gewählt wird.

$$\Delta E = (\Phi_1 - \Phi_2) + (E_{\text{HOMO},2} - E_{\text{HOMO},1}) \quad (16)$$

$$\Delta E = 0,94 \text{ eV} + 0,3 \text{ eV} = 1,24 \text{ eV}$$

In Kapitel 6.3 wird hierauf erneut eingegangen, zusammen mit den Konsequenzen dieser hohen Energiebarriere auf die Elektrolumineszenz.

Um die Barriere für Löcher beim Übergang von PEDOT:PSS in PCIC zu umgehen, kann eine Zwischenschicht aus Poly(9-vinylcarbazol) (PVK) verwendet werden. PVK ist ebenfalls ein bekanntes Material in der OLED-Forschung und wird häufig auch als Matrix-Material eingesetzt. [43, 89, 90] Da die Messung des Kontaktverhaltens von PCIC mit PVK innerhalb eines Matrixsystems mit den hier verwendeten Methoden nicht möglich ist, wurde zunächst ein Dünnschicht aus 25 nm PVK auf die bestehende PEDOT:PSS Schicht mittels Drehbeschichtung aufgebracht.

Das Wachstum von PCIC auf PVK ist in Abbildung 6.4 und Abbildung 6.5 dargestellt. Erstere zeigt die reine PVK Unterlage und die entstehenden Inseln für eine mittlere Schichtdicke von einem bzw. fünf Nanometern, letztere für 10, 15 und 25 Nanometer. Wie bereits in Abschnitt 4.2 beschrieben, wurde die Dichte des Materials für die Schichtdickenmessung mittels Schwingquarz auf  $1,5 \text{ g/cm}^3$  geschätzt. Dies kann gerade bei höheren Schichtdicken zu Abweichungen führen. Eine Überprüfung mittels Korngrößenbestimmung in der Auswertesoftware *Gwyddion* ergab z.B. eine bis zu 50% höhere Schichtdicke als zuvor durch den Schwingquarz ermittelt. Ausgehend von dieser Korngrößenbestimmung resultiert eine Materialdichte von  $(1,09 \pm 0,12) \text{ g/cm}^3$  für PCIC. Aus Untersuchungen mit Röntgendiffraktometrie, die zeitlich nach den hier beschriebenen Messungen durchgeführt wurden, folgt allerdings eine Dichte von  $1,39 \text{ g/cm}^3$  im Kristallgitter von PCIC. [53]

Die Darstellung der Morphologie im ersten Teil von Abbildung 6.4 zeigt das glatte PVK Substrat (a) und ein ausgeprägtes Inselwachstum von PCIC (b, c). Zur besseren Übersicht sind alle drei Bilder mit der gleichen Längs- und Höhenskala versehen. Darunter findet sich jeweils das dazugehörige Abbild des Oberflächenpotentials beziehungsweise der Austrittsarbeit, referenziert auf HOPG, ebenfalls mit gleicher Skalierung (d-f). Für das reine PVK wird dabei eine gemittelte Austrittsarbeit von  $(5,06 \pm 0,03) \text{ eV}$  bestimmt. Das Oberflächenpotential ist heterogen, wenn PCIC auf die Oberfläche aufgedampft wird. Dies zeigt sich durch die unterschiedlichen Farbbereiche der ortsaufgelösten Austrittsarbeit und ist in den Histogrammen unter den jeweiligen Abbildungen dargestellt (g-i). Die

Austrittsarbeit der spezifischen Bereiche lässt sich mit einem Gauß-Fit unter dem entsprechenden Signal bestimmen.

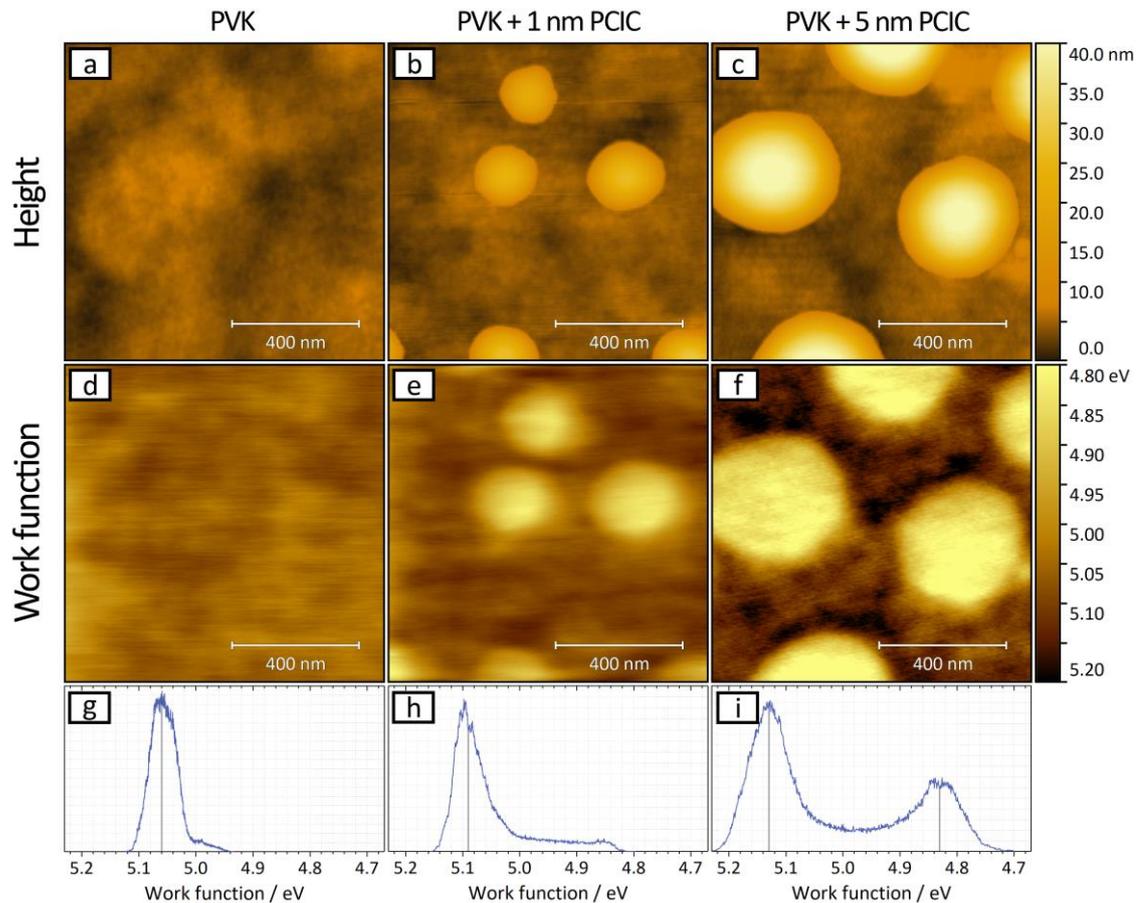


Abbildung 6.4: Morphologie (a-c), ermittelte, heterogene Austrittsarbeit (d-f) und Histogramme der Austrittsarbeit (g-i) einer PVK-Oberfläche, die nicht, mit einem, bzw. fünf Nanometern PCIC bedampft wurde.

In Abbildung 6.5 (a-c) ist das fortschreitende Inselwachstum mit sich verbindenden Domänen dargestellt. Erste Zusammenschlüsse von Inseln sind bereits ab 10 nm Schichtdicke zu erkennen, allerdings ist auch bei 25 nm noch deutlich das PVK Substrat zu sehen. Die Morphologie spiegelt sich auch hier in der Austrittsarbeit deutlich wider (d-f). Für einen Film mit 25 nm Schichtdicke ist der freiliegende Bereich an PVK allerdings bereits so gering, dass eine Kurvenanpassung des Histogramms nicht mehr möglich ist. Wo eine Anpassung möglich war, wurden die Austrittsarbeiten für PCIC und PVK durch mehrere Messungen bestimmt, gemittelt und in Abbildung 6.6 eingefügt. Auffallend ist bei der Betrachtung von Abbildung 6.6, dass der Wert für PVK durch die Bedampfung mit PCIC keine systematische Veränderung erfährt.

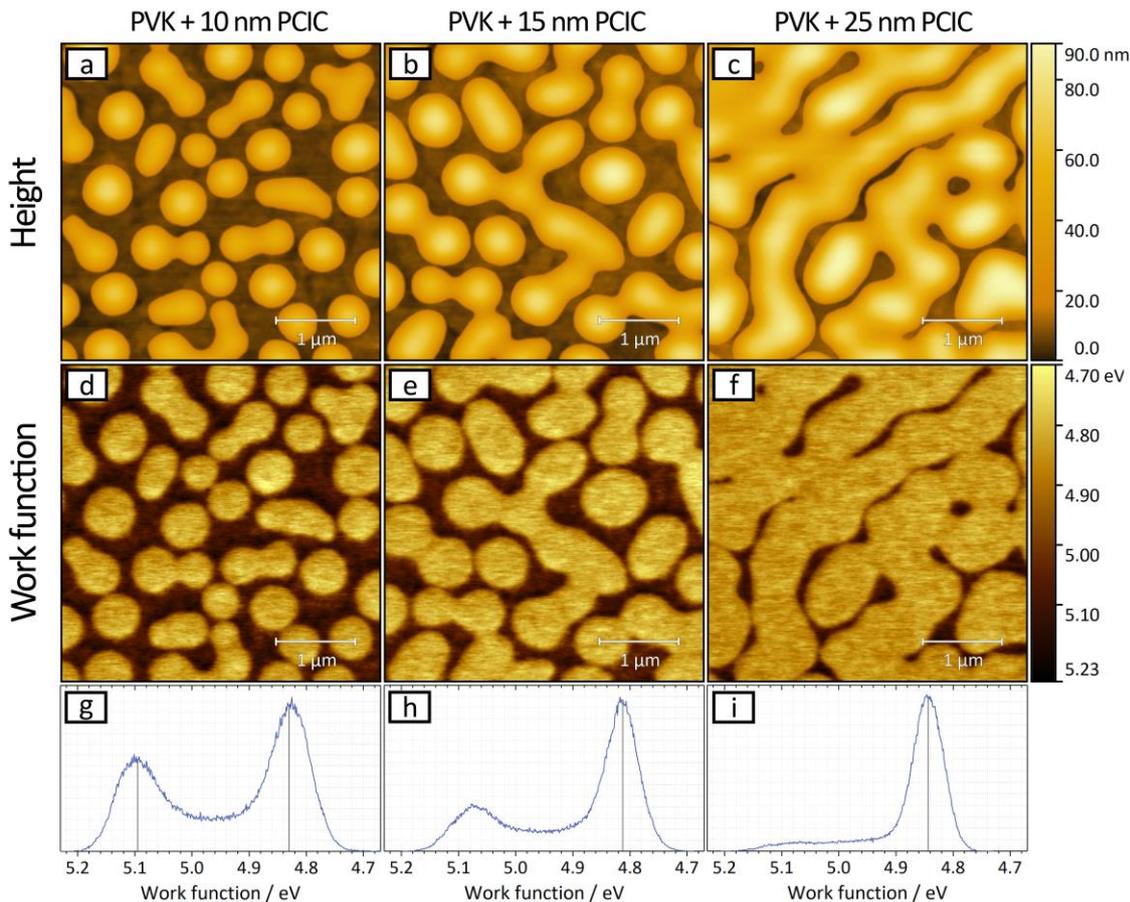


Abbildung 6.5: Morphologie (a-c), ermittelte, heterogene Austrittsarbeit (d-f) und Histogramme der Austrittsarbeit (g-i) einer PVK-Oberfläche, die mit 10, 15 und 25 Nanometern PCIC bedampft wurde.

Die Inseln aus PCIC haben ebenfalls eine nahezu konstante Austrittsarbeit von  $(4,83 \pm 0,03)$  eV. Im Falle einer dünnen (Mono-)lage PCIC in den Bereichen zwischen den Inseln wäre eine direkte Veränderung des dortigen Potentials in Richtung geringerer Austrittsarbeiten zu erwarten. Da dies nicht der Fall ist, liegt hier keine dünne Lage von Molekülen auf dem PVK vor und es handelt sich um ein reines Inselwachstum (Vollmer-Weber). Die sich durch die Schichtdicke nicht beeinflussbare Austrittsarbeit von PCIC zeugt von einem Flachband-Verhalten ohne Bandverbiegung. [14] Mit den oben genannten Werten für die Austrittsarbeit von PVK und PCIC im Kontakt ergibt sich, dass das HOMO von PCIC um 70 meV höher liegt als das HOMO von PVK. Dies sind ideale Voraussetzungen zur Lochinjektion in PCIC. In Kapitel 6.3 wird darauf noch näher eingegangen.

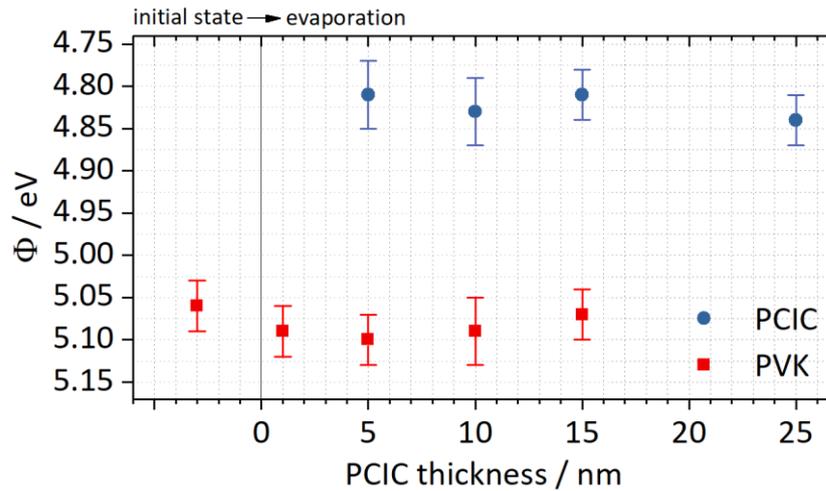


Abbildung 6.6: Höhe der Austrittsarbeiten für die Bereiche von PVK und PCIC an der Oberfläche mit zunehmender Bedeckung durch PCIC.

Da für die Präparation elektrolumineszenter Bauteile zwingend eine deckende Schicht des Emitter-Moleküls vorliegen muss, dieses jedoch wie gezeigt vornehmlich als Inseln aufwächst, ist eine Studie über die dafür benötigte Schichtdicke notwendig. Abbildung 6.7 zeigt eine laut Schwingquarz 70 nm dicke PCIC Schicht auf PVK, die einige Löcher in der Oberfläche aufweist.

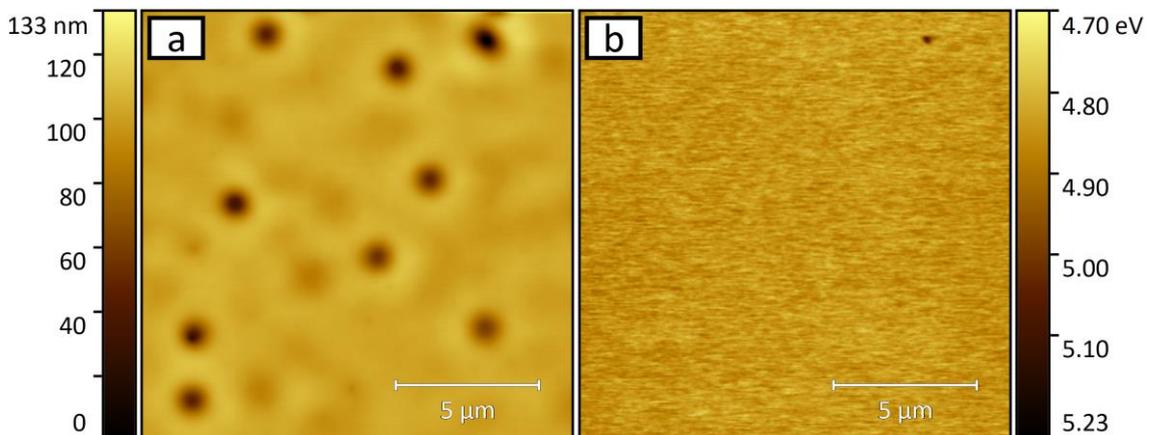


Abbildung 6.7: Morphologie (a) und ortsaufgelöste Austrittsarbeit (b) eines 70 nm dicken PCIC-Films auf PVK.

Mithilfe der KPFM-Messung konnte festgestellt werden, dass nahezu alle Löcher bereits mit PCIC Molekülen aufgefüllt waren. Lediglich ein sog. *Pin-Hole* ist durch eine für das PVK typische Austrittsarbeit erkennbar (rechte obere Ecke). Die Messmethode ist in der Lage, Änderungen der Austrittsarbeit und damit die Existenz von *Pin-Holes* ab einer Ausdehnung von 30 nm zu identifizieren (siehe Abschnitt 2.5.3). Für eine geschlossene Schicht ist demnach eine Schichtdicke von mehr als die untersuchten 70 nm nötig. Die Experimente zur Elektrolumineszenz wurden deshalb mit Schichtdicken von 100 nm

durchgeführt. Dennoch muss diese Inhomogenität in der Schichtdicke weiter berücksichtigt werden, da sie zu Durchbrüchen und Kurzschlüssen in einem Bauteil führen können.

## 6.2 Kontakt zu Kathodenmaterialien

Auf der Kathodenseite organischer Solarzellen oder Leuchtdioden wird häufig Bathocuproin (BCP) als Kontaktmaterial verwendet. [91–95] BCP ist transparent und fungiert sowohl als Elektronenleiter als auch als Blockadeschicht für Löcher (HBL), da das HOMO mit 6,5 eV äußerst tief liegt. Die Kathode wird dann mit einem Metallrückkontakt komplettiert, der in der Literatur bereits gut in seiner Wechselwirkung mit BCP beschrieben und daher nicht Teil der Untersuchung ist. [31, 46, 96] Im Folgenden soll daher der Kontakt zwischen PCIC und BCP untersucht und festgestellt werden, ob BCP mit einem LUMO von 3,2 eV [88] auch geeignete Eigenschaften als Material zur Elektroneninjektion in PCIC aufweist.

Als Substrat wurde ein 70 nm dicker Film aus PCIC auf PVK verwendet. Anschließend wurde darauf schrittweise BCP bis zu einer Schichtdicke von 30 nm aufgedampft. Abbildung 6.8 zeigt in (a) und (b) Inseln von BCP bei einer Schichtdicke von 3 und 5 nm, deren Wachstum durch im PCIC-Film vorhandene, größere Unebenheiten und Löcher nicht beeinflusst wird. Bereits ab 10 nm (Abbildungsteil c) sind einzelne Inseln nicht mehr zu erkennen, es handelt sich bereits um eine deckende Schicht.

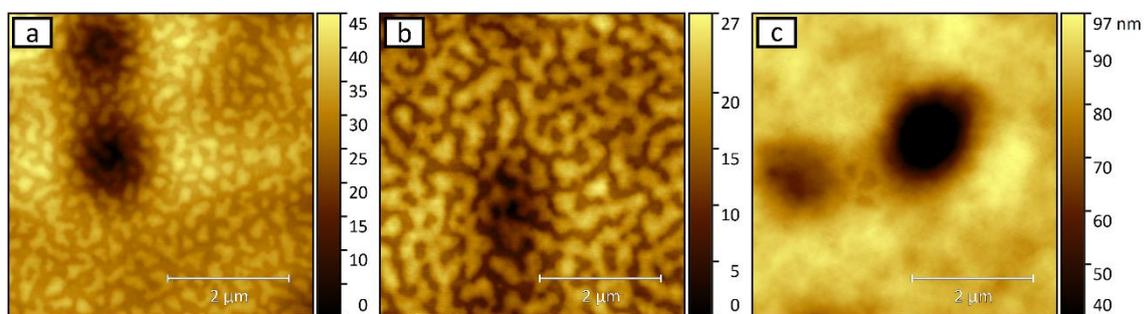


Abbildung 6.8: Wachstum von BCP auf PCIC bei (a) 3 nm, (b) 5 nm und (c) 10 nm mittlerer Schichtdicke.

In Abbildung 6.9 ist eine Detailaufnahme des BCP Films mit 3 nm Dicke zu sehen. Abbildungsteil (a) zeigt die Morphologie von Inseln aus BCP, die auf einer nahezu homogenen Schicht aufgewachsen sind, (b) stellt die dabei gemessene ortsaufgelöste Austrittsarbeit dar. Bei genauerer Betrachtung lässt sich erkennen, dass die Werte für die Austrittsarbeit nicht nur vom natürlichen Messrauschen überlagert sind. Tendenziell befinden sich Bereiche niedrigerer Austrittsarbeit eher zwischen den Inseln aus BCP. In (c) sind das Histogramm der Daten zur Austrittsarbeit gezeigt sowie eine Kurvenanpassung. Aufgrund der Kurvenform der Messpunkte bietet sich die Anpassung mit mehr als einem

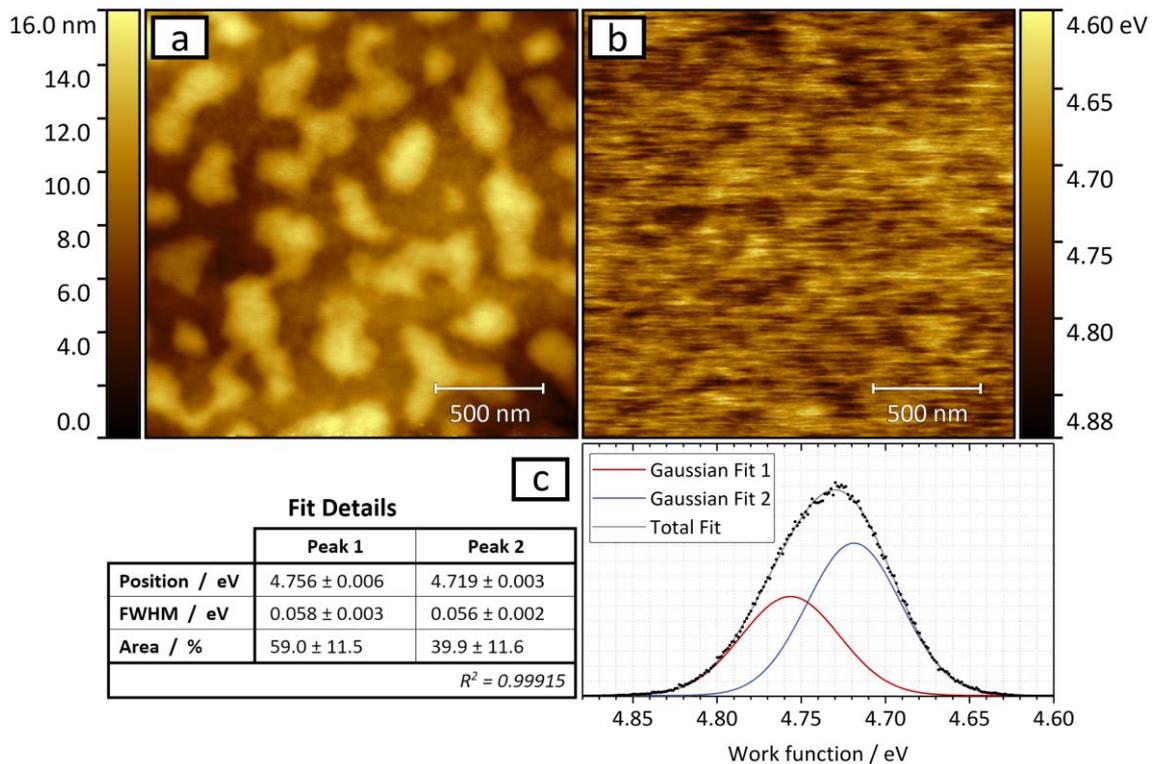


Abbildung 6.9: Morphologische Detailaufnahme von 3 nm BCP auf PCIC (a), die dazugehörige ortsaufgelöste Austrittsarbeit (b) und deren Histogramm mit zwei Gauß-Peaks gefittet.

Signal an, sodass zwei Gauß-Peaks verwendet werden. Anhand der Anpassungsdetails lässt sich sagen, dass sich die Oberflächenaustrittsarbeit aus zwei Anteilen bei etwa 4,756 eV und 4,719 eV zusammensetzt. Eine Austrittsarbeit von PCIC würden wir bei deutlich größeren Austrittsarbeiten erwarten, was für eine vollständige Bedeckung auch zwischen den Inseln aus BCP spricht. Dies kann entweder durch ein Lagenwachstum wie bei Stranski-Krastanov gewährleistet werden oder durch das Aufwachsen vieler kleiner BCP Inseln in den Zwischenbereichen, die kleiner sind als die Messauflösung. In beiden Fällen ist dieses Verhalten vorteilhaft, da sich schon bei geringer Schichtdicke ein geschlossener Film aus BCP ausbildet und direkter Kontakt von PCIC mit einem Kontaktmetall wie z.B. Aluminium bei der Abscheidung der Kathode vermieden wird. Bei der Bestimmung der schichtdickenabhängigen Austrittsarbeit wurde zur Vereinfachung von einem homogenen Oberflächenpotential ausgegangen und die über die gesamte Fläche gemittelten Messwerte in Abbildung 6.10 aufgetragen. Es zeigt sich anhand der Daten, dass sich die Austrittsarbeit bereits bei einem Nanometer Schichtdicke signifikant um 110 meV ändert. Bei genauer Betrachtung von Abbildung 6.10 fällt auf, dass sich das Oberflächenpotential mit zunehmender Schichtdicke weiter verändert. Ein solches Verhalten kann seinen Ursprung in einer Bandverbiegung oder einer Raumladungszone haben. [14] Die zuvor bei Abbildung 6.9 beschriebene Inhomogenität in der Austrittsarbeit kann also auch von den unterschiedlichen Schichtdicken des BCP auf der Oberfläche

verursacht werden. Dieser Eindruck wird noch einmal verstärkt, da sich der Wert der ersten Gauß-Anpassung für den Bereich zwischen den Inseln (4,756 eV) und der gemittelte Wert für 1 nm Schichtdicke BCP (4,76 eV) in etwa entsprechen. Der Wert der zweiten Anpassung für die Inseln aus BCP mit einer Höhe zwischen 5 und 7 nm wird mit 4,719 eV angegeben, was ebenfalls sehr gut zu den gemittelten Werten in Abbildung 6.10 passt.

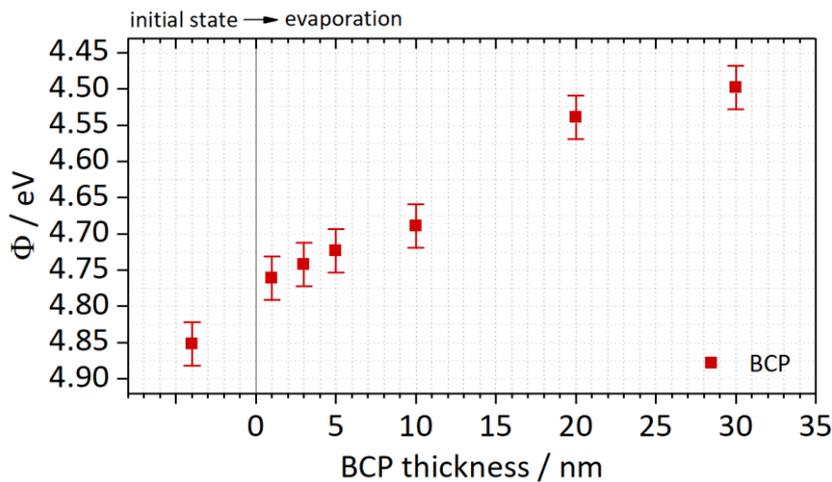


Abbildung 6.10: Verlauf der Austrittsarbeit  $\Phi$  an der Oberfläche während des Aufwachsens von BCP auf einen 70 nm dicken PCIC Film.

Für die Bestimmung der Injektionsbarriere von BCP in PCIC ist hauptsächlich der direkte Kontakt von Bedeutung, weshalb für die Berechnung der Wert von 4,76 eV angenommen wurde. Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich für die Elektroneninjektion eine Barriere von mindestens 0,67 eV direkt an der Grenzfläche.

Da es sich bei PCIC und BCP um Moleküle handelt, die beide mittels PVD abzuscheiden sind, ist es möglich, den Kontakt auch durch Aufdampfen von PCIC auf BCP zu untersuchen. Für diesen umgekehrten Versuchsaufbau wurde eine dünne Aluminiumschicht per Elektronenstrahlverdampfung auf ITO aufgebracht und auf dieser wiederum eine 30 nm dicke Schicht BCP. Die Morphologie vor und nach der Bedampfung mit 5 nm PCIC (Abbildung 6.11a und b) ist jeweils geprägt von kleinen herausstehenden Inseln, die sich auf der BCP-Oberfläche befinden. Da sie bei mehreren Proben gleichermaßen vorkommen, sind sie nicht auf einmalige Verunreinigung während der Probenpräparation zurückzuführen. Nahaufnahmen mit scharfen, nicht beschichteten Spitzen lassen vermuten, dass es sich um kristalline Teilbereiche des BCP handeln könnte. Dennoch beeinflussen sie die Homogenität der mit KPFM gemessenen Oberflächenpotentiale (Abbildung 6.11c und d). Aus diesem Grund wurden die dazugehörigen Histogramme in die Abbildung mit aufgenommen (Abbildung 6.11e und f). Sie zeigen deutlich, dass sich die Austrittsarbeit der Oberfläche durch die Bedampfung mit PCIC verändert. Für BCP auf Aluminium wurde ein Wert von 3,1 eV bestimmt. Dieser liegt sogar ein wenig über dem

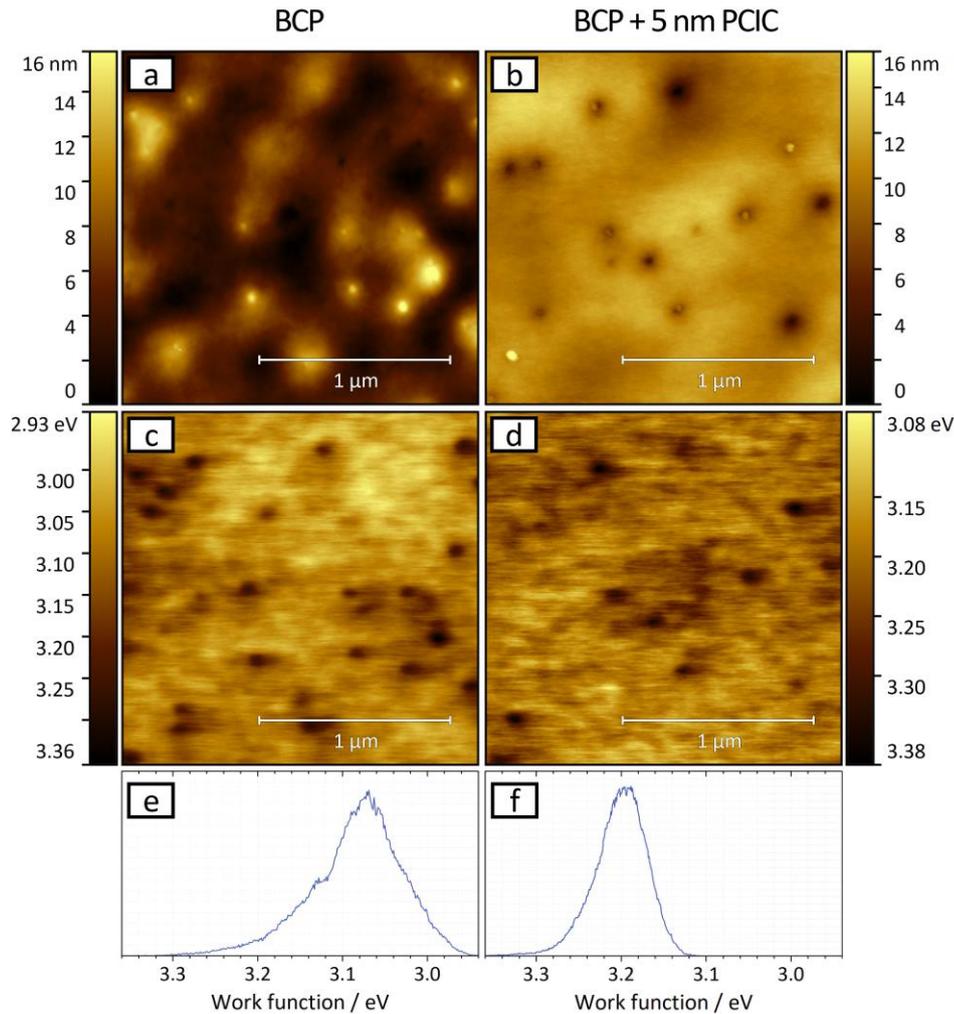


Abbildung 6.11: Morphologie (a und b), ermittelte, homogene Austrittsarbeit (c-d) und Histogramme der Austrittsarbeit (e-f) einer BCP-Oberfläche, die nicht oder mit fünf Nanometern PCIC bedampft wurde.

zuvor angenommenen LUMO-Orbital für BCP. Nach dem Aufdampfen von 5 nm PCIC zeigt sich eine geänderte Austrittsarbeit von 3,21 eV. Das entspricht einer Steigerung von 110 meV. Bei Vergleich mit dem Kurvenverlauf von Abbildung 6.10 ist ersichtlich, dass sich im vorherigen Fall (BCP auf PCIC) die Austrittsarbeit nach 5 nm Bedampfung von BCP ebenfalls in dieser Größenordnung (130 meV) verringert hat. Mit der Austrittsarbeit bei einer Schichtdicke von 5 nm und den Werten für die LUMO-Orbitale beider Materialien ergibt sich eine Injektionsbarriere von 0,71 eV, die in sehr guter Übereinstimmung mit dem vorherigen Ergebnis ist. Durch wechselseitige Bedampfung konnte das Ergebnis also zweifelsfrei bestätigt werden.

Ein weiteres, etabliertes Material, das auf der Kathodenseite verwendet werden kann ist 1,3-Bis[2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-5-yl]benzol (OXD-7). Dieses Elektronentransportmaterial wird ähnlich wie BCP zum Blockieren der Löcher verwendet und ist

auch für Matrixsysteme geeignet. [50, 90] Für diese Untersuchungen wurde OXD-7 jedoch als Dünnschicht auf einem 80 nm dicken PCIC Film präpariert. In Abbildung 6.12a ist die Oberfläche von einer 15 nm dicken Schicht OXD-7 auf PCIC dargestellt. Eine Auflösung der Struktur der Oberfläche ist erst bei Schichtdicken über 4 nm möglich gewesen (Abbildung 6.12a). Es ist deshalb anzunehmen, dass es sich um ein Lagenwachstum in den ersten Nanometern handelt oder die sich herausbildenden Inseln zu klein sind, um sie mit der leitfähig beschichteten Spitze (Radius von etwa 30 nm) erfassen zu können.

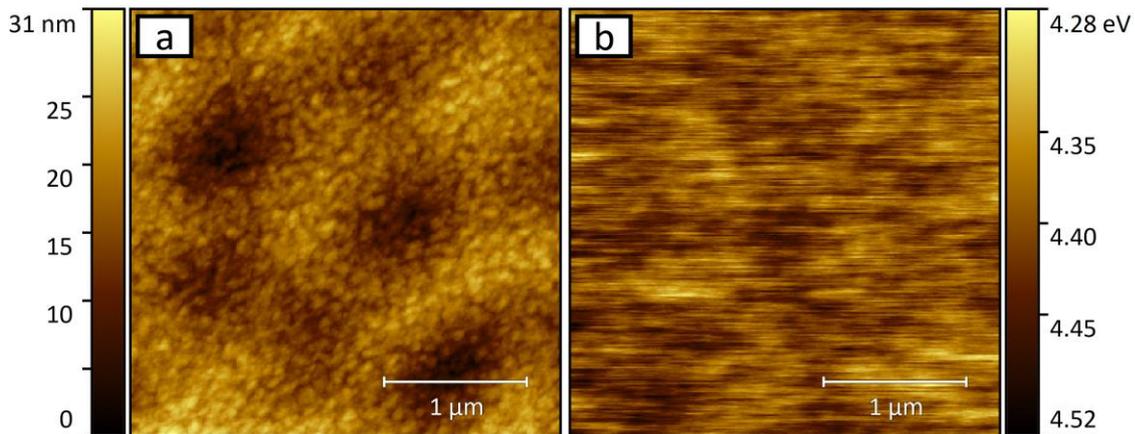


Abbildung 6.12: Morphologische Aufnahme von 15 nm OXD-7 auf PCIC (a) und die dazugehörige ortsaufgelöste und homogene Austrittsarbeit (b).

In Abbildung 6.12b ist die Verteilung der Austrittsarbeit gezeigt, die als homogen behandelt wurde, da eine Korrelation des Rauschens zur Schichtdicke, wie es bei BCP auf PCIC möglich war, hier nicht bestätigt werden konnte. Der Verlauf der Austrittsarbeit während des Schichtwachstums von OXD-7 auf PCIC (Abbildung 6.13) zeigt eine fortlaufende Änderung, die dem Verhalten von BCP ähnelt. Bei OXD-7 ist die Änderung am Kontakt jedoch geringer und die stetige Änderung mit fortschreitender Schichtdicke stärker ausgeprägt. BCP änderte seine Austrittsarbeit um 260 meV über 30 nm, während OXD-7 in diesem Bereich eine Änderung von 720 meV durchläuft. Dieser Effekt ist bei den elektroneninjizierenden Materialien verstärkt aufgetreten und liegt in einer Raumladungszone aufgrund von Elektronenverarmung nahe der Grenzfläche begründet. Die Ausdehnung solcher Raumladungszonen ist umgekehrt proportional zur Wurzel der Konzentration der geladenen Moleküle und kann deshalb im Zusammenspiel mit den hier gemessenen Unterschieden in den Austrittsarbeiten Informationen über deren Anzahl liefern. Im Zuge der Untersuchungen der Kontaktausbildung von PCIC sind jedoch keine Schichtdicken größer als 30 nm für die Kathodenmaterialien untersucht worden.

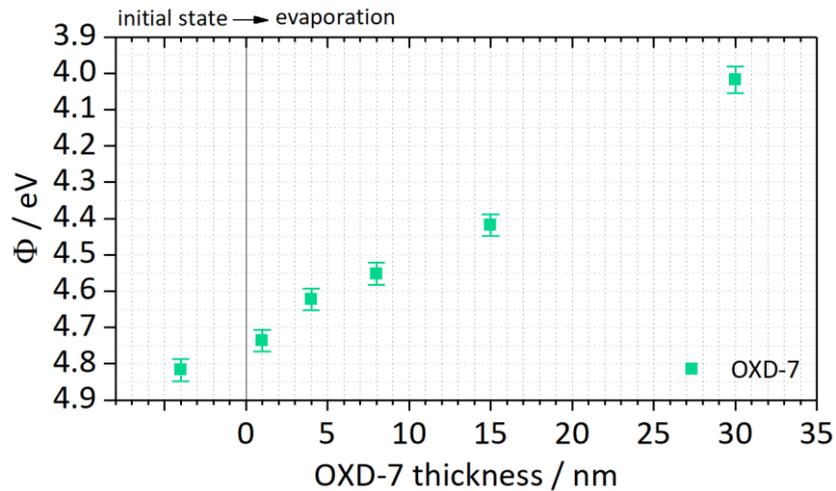


Abbildung 6.13: Verlauf der Austrittsarbeit  $\Phi$  an der Oberfläche während des Aufwachsens von OXD-7 auf einen 80 nm dicken PCIC Film.

Für die Bestimmung der Injektionsbarriere wird der Wert bei 1 nm OXD-7 Schichtdicke aus Abbildung 6.13 verwendet. Dieser beträgt  $(4,736 \pm 0,03)$  eV und führt zu einer Barrierenhöhe von etwa 0,29 eV.

### 6.3 Energieschemata und Elektrolumineszenz

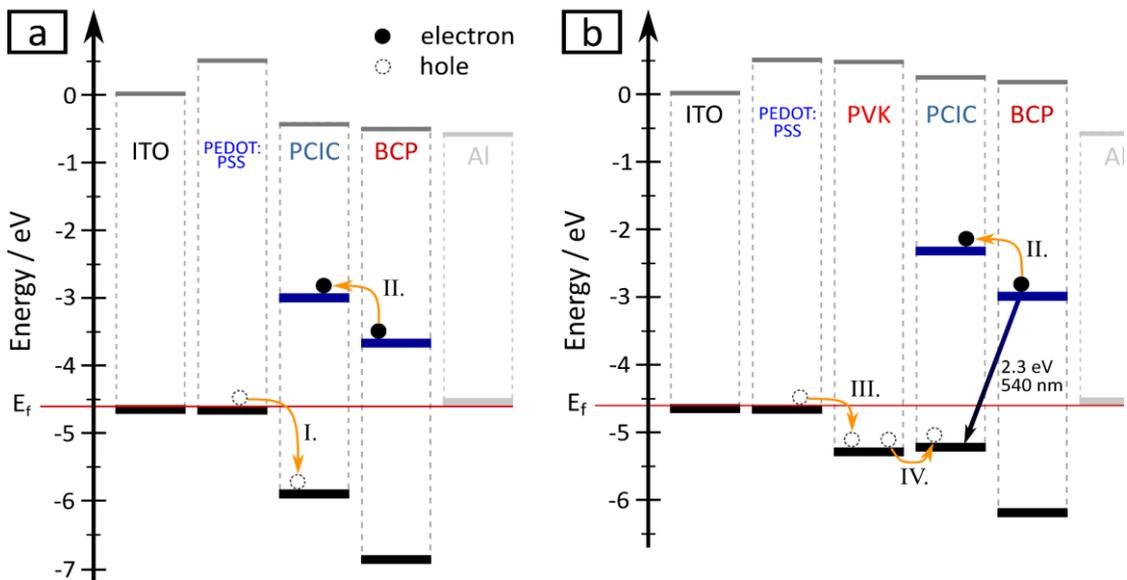


Abbildung 6.14: Energieschemata elektrolumineszenter Schichtsysteme mit Lochinjektion über (a) PEDOT:PSS und (b) PVK. Zusätzlich ist in (b) der beobachtete *Elektroplex* zwischen BCP und PCIC mit einem Pfeil gekennzeichnet. Level von  $E_{\text{Vac}}$  sind grau, LUMO-Level blau und HOMO-Level schwarz dargestellt.

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse über die elektrische Kontaktausbildung von PCIC mit seinen benachbarten Schichten, kann zunächst für die Lochinjektion ein Bandschema für beide verwendeten Materialien erstellt werden (siehe jeweils linke Seite von Abbildung 6.14a und b). Dazu wird das Vakuumlevel von ITO als Referenzwert genommen. In Abbildung 6.14a ist das Schema bei der direkten Kontaktierung von PCIC mit PEDOT:PSS gezeigt. Der hohe Unterschied in den Vakuumniveaus von PEDOT:PSS und PCIC von 0,94 eV deutet auf einen sich ausbildenden Dipol hin. Anhand der reinen Ionisierungsenergien der beiden Materialien würde man einen Elektronentransfer vom PEDOT:PSS in das PCIC erwarten. Tatsächlich zeigt sich jedoch ein Dipol mit Elektronenanreicherung im Lochleiter PEDOT:PSS. Durch diesen Dipol und die entstehende Injektionsbarriere können Löcher aus der ITO Anode über das PEDOT:PSS nur mit hohem energetischen Aufwand in PCIC injiziert werden. Die Barriere ist in der Abbildung als I. gekennzeichnet und beträgt 1,24 eV. Mit einer dünnen Zwischenschicht aus PVK ergibt sich das Schema aus Abbildungsteil (b). In PEDOT:PSS eingebrachte Löcher müssen nun zwei Grenzflächen passieren, um in das PCIC injiziert zu werden, welche jeweils mit III. und IV. gekennzeichnet sind. Der Übergang IV. von PVK in PCIC ist keine energetische Barriere für Löcher, die Injektion sollte hier verlustfrei stattfinden können. Die Barriere III. wird durch die Lage der Energieniveaus und ohne *in-situ* Messung zu 0,63 eV bestimmt und bedeutet damit immer noch einen erheblichen Energieverlust. Whitcher et al. haben diese Grenzfläche mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht und im Gegensatz dazu eine geringe Bandverbiegung im PVK sowie eine Dipolbildung am Kontakt festgestellt, die zu einer Verringerung der Energiebarriere für Löcher führen. [86] Sie bestimmen den Dipol zu 0,4 eV (Änderung des Vakuumlevels) und den energetischen Unterschied zwischen dem HOMO von PEDOT:PSS und dem HOMO von PVK zu 0,2 eV.

Der Effekt der Zwischenschicht aus PVK auf die Lochinjektion der Anodenseite kann in der Elektrolumineszenz und der Strom-Spannungs-Charakteristik kompletter Bauteile beobachtet werden, dargestellt in Abbildung 6.15. Diese Bauteile wurden von G. Albrecht präpariert und vermessen und dann gemeinsam mit den oben diskutierten KPFM-Ergebnissen ausgewertet. Sie entsprechen dem gleichen Schichtsystem wie in Abbildung 6.14 dargestellt. Das System ohne PVK wird entsprechend der Schichtabfolge mit ITO/PEDOT:PSS/PCIC/BCP/Al bezeichnet und zeigt in der halblogarithmischen Darstellung der U-I-Kennlinie (Abbildung 6.15a) einen um den Faktor 10 bis 100 geringeren Strom als das Bauteil ITO/PEDOT:PSS/PVK/PCIC/BCP/Al mit der zusätzlichen PVK Schicht. Dies passt sehr gut zu der mittels KPFM gemessenen hohen Energiebarriere des PEDOT:PSS/PCIC-Kontaktes und deren Verringerung mittels PVK Zwischenschicht auf der Anodenseite. Die Elektrolumineszenzspektren mit und ohne PVK sind in Abbildung 6.15b gezeigt. Für ITO/PEDOT:PSS/PCIC/BCP/Al wurde Elektrolumineszenz bei 21 V

gemessen und das gemessene Spektrum entspricht dem der Photolumineszenz eines dünnen PCIC Films auf Glas mit einem Maximum bei 475 nm. [22] Das Spektrum mit PVK Zwischenschicht ist bei 22 V deutlich intensiver zu sehen, passend zu den viel höheren Stromdichten. Allerdings ist die Emission deutlich rotverschoben, hat ein Maximum bei 545 nm und eine Schulter im Bereich der PCIC Emission von 475 nm. Um diese Veränderung zu verstehen, muss die Kathodenseite mitberücksichtigt werden.

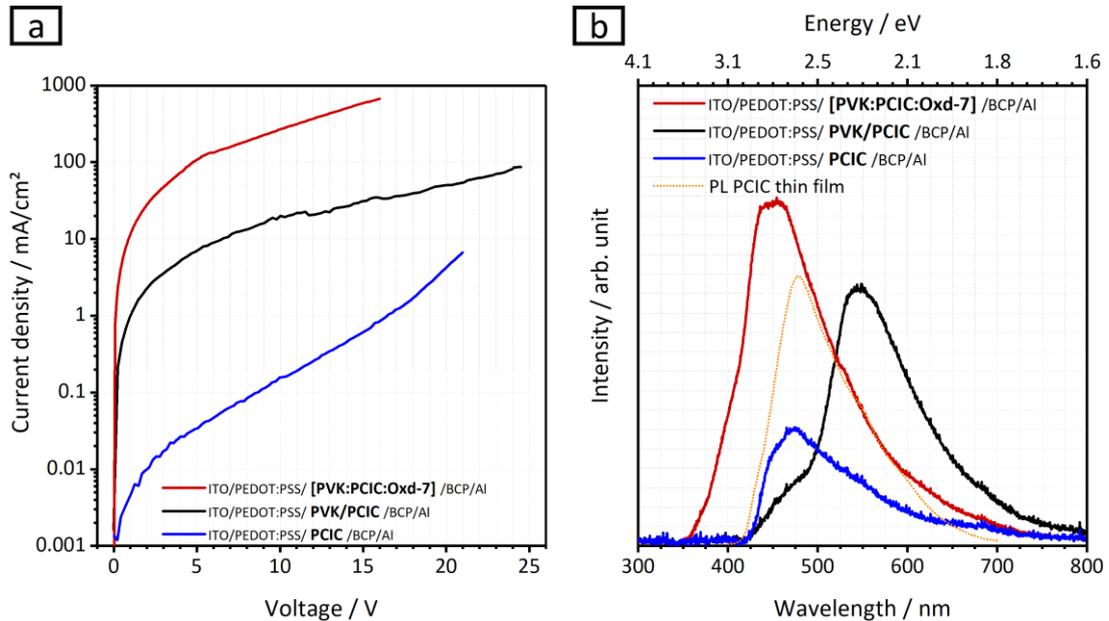


Abbildung 6.15: Strom-Spannungskennlinie (a) und Lumineszenzspektren (b) von (elektro-)lumineszenten Bauteilen mit dem Emittermolekül PCIC. Elektrolumineszenzen wurden bei allen Proben mit gleichem Versuchsaufbau und gleicher Probengeometrie gemessen und sind daher vergleichbar. Die Photolumineszenz des Dünnschichtfilms (gepunktet) ist separat gemessen und ist in der Intensität nicht mit den anderen vergleichbar. Messungen von G. Albrecht und J. Ruhl.

Der in Abbildung 6.14 jeweils mit II. gekennzeichnete Elektronenübergang vom LUMO des BCP in das LUMO des PCIC wurde in Abschnitt 6.2 mittels KPFM auf 0,67 eV bzw. 0,71 eV bestimmt. Ausgehend von einer konstanten Injektionsbarriere für die Elektronen auf der Kathodenseite von Aluminium über BCP in PCIC von etwa 0,69 eV, ist die Injektion von Löchern bei ITO/PEDOT:PSS/PCIC/BCP/Al mit einer Barriere von 1,2 eV als der limitierende Faktor anzusehen. Für das Bauteil mit PVK (ITO/PEDOT:PSS/PVK/PCIC/BCP/Al) ist die Lochinjektion hingegen begünstigt (Barriere von etwa 0,2 eV) und die Elektroneninjektion an der Kathode ist trotz gleichbleibender Kontaktierung nun der limitierende Faktor. Dadurch können sich Elektronen in BCP an der PCIC/BCP Grenzfläche sammeln. Die Rekombination von Elektronen aus dem LUMO des BCP und Löchern aus dem HOMO von PCIC erklärt die rotverschobene Emission bei 545 nm. Die durch KPFM ermittelte Lage der

Energieniveaus an der PCIC/BCP Grenzfläche gibt für diesen Übergang eine Emission von 540 nm bzw. 2,3 eV an, die unter Berücksichtigung der Fehlertoleranzen mit den Beobachtungen im Emissionsspektrum übereinstimmt. Eine deutliche Wechselwirkung ist zwischen BCP und PCIC in der Photolumineszenz nicht zu erkennen gewesen, was die Bildung eines Ladungstransfer(CT-)komplexes ausschließt. Die beobachtete Emission bei 540 nm kann daher der Bildung eines *Electroplex* zugeschrieben werden. Dies ist für BCP in Kombination mit anderen Emitterschichten (z.B. PVK, DPVBi) auch schon beschrieben worden. [94, 95, 97]

Um die Emission des Bauteils wieder in den technologisch gewünschten blauen Wellenlängenbereich zu verschieben, ist eine Anpassung der Kathodenseite erforderlich und der Elektronenleiter OXD-7 wurde als Zwischenschicht zwischen PCIC und BCP verwendet. Das Energieschema für diesen Fall (Abbildung 6.16) zeigt eine geringere Energiebarriere ( $V.$ ) von 0,29 eV. Dadurch sollten sich weniger Ladungsträger an der Grenzfläche PCIC/OXD-7 ansammeln verglichen mit PCIC/BCP. Um zusätzlich etwaige Transportschwierigkeiten für Ladungsträger in den 100 nm dicken PCIC Schichten auszuschließen, wurde gleichzeitig auch ein neuer Ansatz für die Bauteilpräparation verfolgt, in dem PCIC in ein Matrixsystem eingebettet wurde, das den Ladungstransport komplett übernimmt. Dazu wurden PVK, OXD-7 und PCIC zusammen (Verhältnis: 45:30:1) in Chlorbenzol gelöst und auf PEDOT:PSS aufgeschleudert. Das Polymer PVK wirkt dabei als Matrixbildner und enthält den Elektronenleiter und das emittierende Molekül. Innerhalb des ungeordnet und durchmischt vorliegenden Matrixfilms müssen Ladungsträger für die strahlende Rekombination keine großen Strecken durch einen PCIC Dünnschicht zurücklegen. Die PCIC Moleküle selbst liegen in gewisser Weise gelöst vor. Da beide Injektionsschichten in der Matrix in Kontakt miteinander sind, könnten Ladungsträger ohne strahlende Rekombination die gesamte Schichtfolge passieren. Allerdings wirkt das äußerst tiefliegende HOMO des OXD-7 für Löcher blockierend und verhindert damit einen durchgängigen Stromfluss.

Für das Schichtsystem ITO/PEDOT:PSS/[PVK:PCIC:OXD-7]/BCP/Al wurden noch einmal um den Faktor 10 höhere Ströme gemessen (Abbildung 6.15a). Außerdem zeigt Abbildung 6.15b, dass die relative Intensität noch einmal gesteigert und die Rotverschiebung der Emission vermieden werden konnte. Diese Messdaten passen gut zu der verringerten Injektionsbarriere  $V.$  von Elektronen in PCIC und dem verbesserten Ladungstransport im Bauteil. Allerdings muss dies kein Hinweis auf eine erhöhte Effizienz sein, da die direkte Quantenausbeute in diesen Versuchen nicht bestimmt wurde. Es ist also möglich, dass sich Stromfluss und Strahlungsintensität erhöhen, die Effizienz des Bauteils dabei aber gesunken ist. Im Emissionsspektrum ist ein zusätzliches Signal im kurzwelligen Bereich auffällig, der den Emissionspeak des PCIC im Vergleich zur Photolumineszenz zu kleineren Wellenlängen hin verbreitert. Der Ursprung dieser Emission ist noch nicht geklärt. Eine reine Elektrolumineszenz im PVK sowie eine Rekombination zwischen dem LUMO

von OXD-7 und dem HOMO des PVK konnten bisher ausgeschlossen werden. Dazu wurde von G. Albrecht ein Bauteil ohne PCIC gefertigt und in seiner Emission untersucht, wobei die erhaltene Emission gering war. Eine Rekombination von Elektronen aus dem LUMO des PCIC mit Löchern aus dem HOMO des PVK wäre eine mögliche Erklärung für den verbreiterten Emissionspeak. Allerdings spricht dagegen, dass die Lochinjektion von PVK in PCIC energetisch günstig ist und deshalb bevorzugt stattfinden sollte. Zudem kann damit nicht der komplette Anteil an Blauverschiebung erklärt werden, da diese Rekombination Photonen mit 417 nm Wellenlänge aussenden würde. Ein weiterer Erklärungsansatz wäre eine reine Triplett-Anregung des PVK in Gegenwart von PCIC und OXD-7, wobei aber die Ursache hierfür bisher nicht bekannt ist.

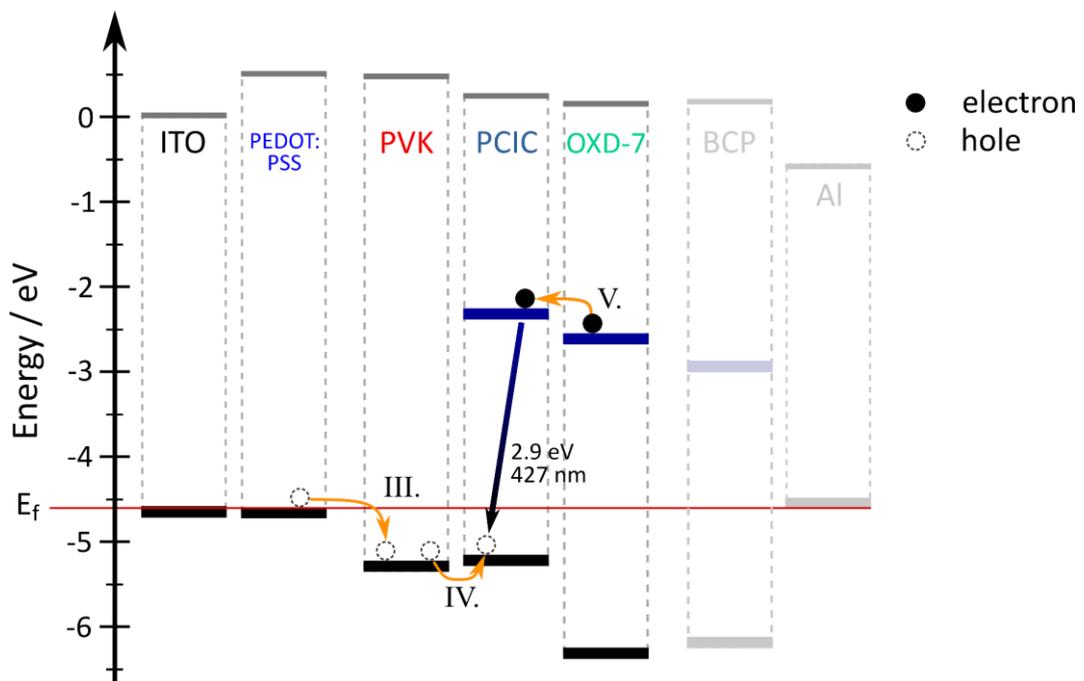


Abbildung 6.16: Energieschema eines elektrolumineszenten Schichtsystems mit Lochinjektion PVK und Elektroneninjektion über OXD-7. Level von  $E_{vac}$  sind grau, LUMO-Level blau und HOMO-Level schwarz dargestellt.

## 7 Potentiometrie an Mikrostrukturen

Als Potentiometrie wird ursprünglich ein Titrationsverfahren in der Elektrochemie bezeichnet, bei dem durch die kontinuierliche Bestimmung des elektrochemischen Potentials während einer Titration redoxaktiver Substanzen Rückschlüsse auf deren Konzentrationen gezogen werden können. Im Kontext der *Kelvin-Probe* Rastersondenmikroskopie wird die kontinuierliche Potentialbestimmung allerdings nicht in Abhängigkeit der Konzentration, sondern des Ortes durchgeführt. Findet ein Stromfluss statt, so ist es möglich, Potentialabfälle – und damit Widerstände – zu bestimmen, die im Stromkreis auftreten. Widerstände zwischen Materialien (Kontaktwiderstände) sind dabei im Hinblick auf die organische Elektronik besonders interessant. Gerade im Bereich organischer Feldeffekttransistoren (OFETs) sind Einblicke in die Kontakteinstellung wichtig. [6, 12, 13]

In diesem Kapitel wird die Messmethode der Potentiometrie an dem in dieser Arbeit aufgebauten Vakuum-Rasterkraftmikroskop etabliert. Die dafür genutzten Substrate sind mikrostrukturierte Elektrodenarrays auf einem Siliziumwafer, mit thermisch gewachsenem Siliziumdioxid als Dielektrikum. In dieser speziellen Probengeometrie ist es mittels KPFM nicht nur möglich, die Feldeffektbeweglichkeit des Materials unabhängig von der Kontaktierung zu berechnen, sondern auch die Kontaktwiderstände zwischen dem organischen Halbleiter und der metallischen Elektrode zu bestimmen. In den folgenden Abschnitten wird dies exemplarisch an Transistorstrukturen mit dem molekularen Halbleiter  $F_{16}PcCu$  durchgeführt. Dabei wird die von den Kontakteffekten unbeeinflusste Ladungsträgerbeweglichkeit mit den Werten für die Beweglichkeit verglichen, die durch eine externe Analyse der Transfercharakteristik bestimmt wurden. Aus den Abhängigkeiten der Widerstände von den angelegten Spannungen an *Gate* und *Drain* werden Rückschlüsse auf die Kontaktausbildung des Halbleiters an den Elektroden getroffen.

Teile der in Kapitel 7.3 und 7.4 gezeigten Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit P. Schweitzer im Rahmen seines von mir betreuten Vertiefungsmoduls entstanden. [98]

### 7.1 Substratcharakterisierung und Atmosphäreneinfluss

In diesem Abschnitt werden zunächst die mikrostrukturierten OFET-Substrate untersucht. Abbildung 7.1a zeigt eine Aufnahme von Substrat und Messeinrichtung durch das im AFM eingebaute optische Mikroskop. Neben Silizium-*Chip* samt *Cantilever* sind dort die goldenen, 50 nm dicken Finger und die blau reflektierenden Kanäle zu sehen sowie eine breite, goldene Zuleitung auf der rechten Seite für ein *Finger-Array*. Abbildungsteil (b) stellt die Höheninformation aus dem Rasterkraftmikroskop dar. Der obere Bereich von 0-10  $\mu\text{m}$  sowie der untere Bereich von 32-40  $\mu\text{m}$  stellen jeweils einen Finger dar, der dunkle Bereich dazwischen entspricht dem Kanal. Bei den beiden hellen Streifen zwischen Finger und Kanal handelt es sich um Überstände (sogenannte *Fences*), die durch

fehlerhafte Parameter in den Lithographieprozessen verursacht wurden. Sie bestehen in der Regel aus dem Elektrodenmaterial (in diesem Fall Gold) und können mehrere hundert Nanometer hoch werden. Diese *Fences* stören die folgende Substratcharakterisierung nicht, wirken sich allerdings negativ auf die Kontaktbenetzung mit organischen Halbleitern aus, wie in Kapitel 7.2 genauer beschrieben wird. Bei Abbildung 7.1b handelt es sich nicht um eine klassische Aufnahme der Topographie, sondern um einen sogenannten *One-Line-Scan*. Dabei wird die Scannerbewegung auf zwei Raumrichtungen beschränkt und die Höhenprofile immer entlang derselben Linie aufgenommen. In unserem Fall ist die x-Richtung deaktiviert und nur in y- und z-Richtung findet eine Bewegung statt. Die x-Achse von Abbildungsteil (b) stellt deshalb eine Sequenz an Messungen bzw. eine zeitliche Achse dar. Die beobachteten Veränderungen in der Position der Fingerkanten resultiert daher primär aus einem Drift der Probe in y-Richtung. Die Nutzung von *One-Line-Scans* verhindert den Einfluss unterschiedlicher Morphologie während einer Sequenz.

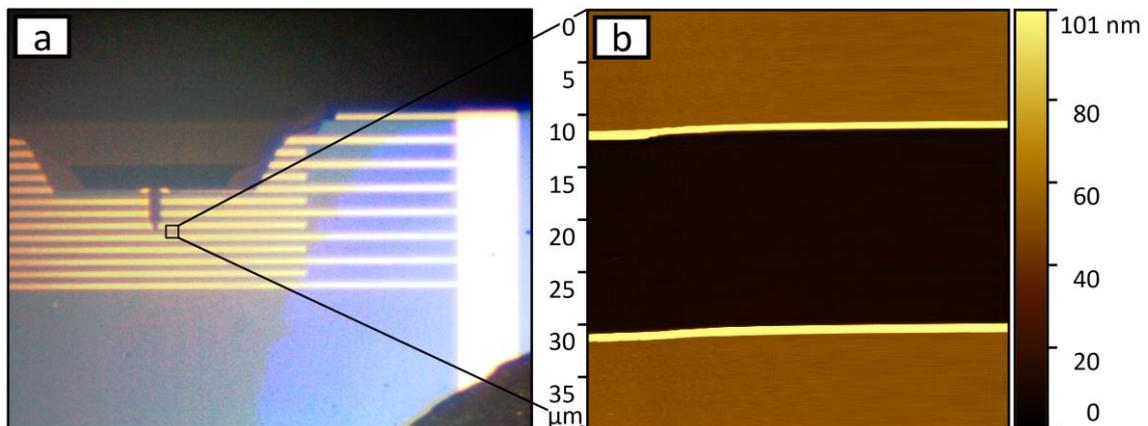


Abbildung 7.1: Optische, mikroskopische Aufnahme von *Chip* mit *Cantilever* und der mikrostrukturierten Interdigitalstruktur als Probe während einer Messung (a). *One-Line-Scan* des Höhenprofils einer Interdigitalstruktur (b). Gezeigt sind zwei Finger und der dazwischenliegende Kanal.

Um Potentiometrie an einem OFET im laufenden Betrieb durchführen zu können, wurden die beiden Fingerelektroden (*Source* und *Drain*) und das unter dem Kanal liegende n-dotierte Silizium (*Gate*) wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben elektrisch kontaktiert. Da der Kanal des hier vermessenen Substrats nur aus nichtleitendem Siliziumdioxid besteht, fließt auch bei Anlegen einer Spannung  $V_{SD}$  zwischen den Fingern kein Strom. Das Potential auf den Fingern und im *Gap* kann via KPFM orts aufgelöst als eine Superposition aus  $V_{SD}$  und der Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Spitze und geerdeter Oberfläche  $\Delta\Phi$  gemessen werden. In Abbildung 7.2 sind die per *One-Line-Scan* gemessenen Oberflächenpotentiale dargestellt. Dabei entspricht in allen Bildern der obere Bereich jeweils einem Finger, der geerdet und auf 0 V gelegt wurde. Der untere Bereich ist ein Finger, der extern innerhalb der Sequenz schrittweise mit  $V_{SD}$  von Erde auf 4 V und anschließend

wieder auf Erde beschaltet wurde. Der mittlere Bereich entspricht dem Kanal, in dem das Dielektrikum über dem *Gate* vermessen wird, das ebenfalls zwischen Spannungen von  $V_G = 0\text{ V}$  bis  $10\text{ V}$  beschaltet wurde.

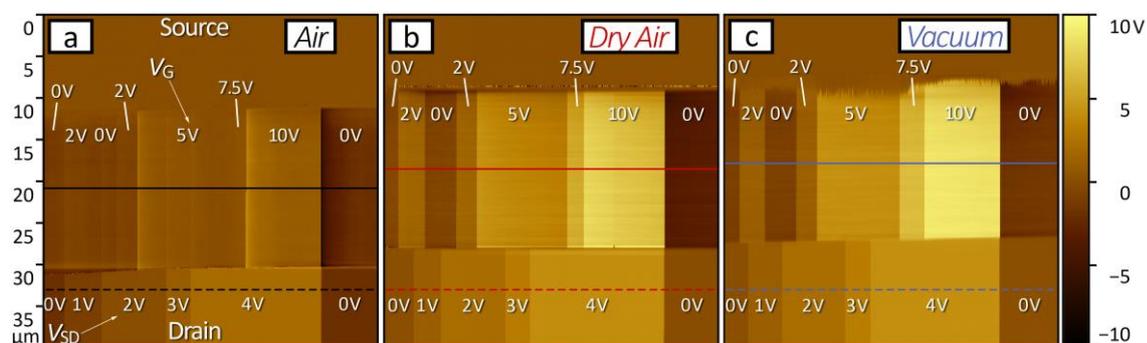


Abbildung 7.2: Oberflächenpotentiale (*One-Line-Scan*) einer beschalteten Mikrostruktur unter verschiedenen Umgebungsbedingungen: Luft (a), synthetische Luft (b) und Vakuum (c). Jede Messung besteht aus 500 Linien mit je 13,4 Sekunden Dauer, entsprechend einer Gesamtmesszeit von 6700 Sekunden.

Die Bilder in Abbildung 7.2 wurden jeweils an Umgebungsluft (a), in trockener, synthetischer Luft  $\text{O}_2/\text{N}_2$  (b) und im Vakuum (c) aufgenommen. Wie zu erkennen ist, folgt das gemessene Oberflächenpotential auf dem unteren Finger der angelegten Spannung in allen drei Abbildungsteilen. Für das Potential im Kanal zeichnen sich jedoch starke Unterschiede zwischen den Umgebungsbedingungen ab. Um diese genauer zu untersuchen, wurde für jede Messsequenz jeweils ein fester Punkt entlang der vermessenen Linien im Kanal ausgewählt (ergibt die durchgezogenen, horizontalen Profillinien) und in Abbildung 7.3 geplottet. Dort wird deutlich, dass das gemessene Oberflächenpotential im Vakuum zunächst direkt der angelegten Spannung am *Gate*-Kontakt entspricht und lediglich bei  $V_G = 10\text{ V}$  mit der Zeit langsam abnimmt. Unter Atmosphäre nimmt das gemessene Oberflächenpotential auf  $\text{SiO}_2$  deutlich schneller und für alle  $V_G$  ab und fällt nach einiger Zeit auf einen nahezu konstanten Wert. Eine Abnahme der gemessenen Potentialdifferenz kann dabei nur durch die Verringerung des elektrischen Feldes des *Channels* verursacht werden. Die Ergebnisse unter trockener, synthetischer Luft deuten darauf hin, dass das Zusammenspiel von Luftfeuchtigkeit und elektrischem Feld für diesen Effekt auf der Oberfläche verantwortlich ist.

Thermisch gewachsenes Siliziumdioxid ist typischerweise mit OH-Gruppen terminiert, auf denen dann Wassermoleküle aus der Gasphase adsorbieren. [99] Bei der hier verwendeten Präparationsmethode wird der Haftvermittler Hexamethyldisilazan (HMDS) verwendet, der hydrophobe Endgruppen auf das  $\text{SiO}_2$  aufbringt und die Ausbildung einer Wasserschicht verhindert. Unter dem Einfluss von elektrischen Feldern kann die Hydrophobierung allerdings nach einiger Zeit verloren gehen und Wassermoleküle können wieder adsorbieren. [100] Die daraus resultierende Wasserschicht auf dem  $\text{SiO}_2$  wird nur

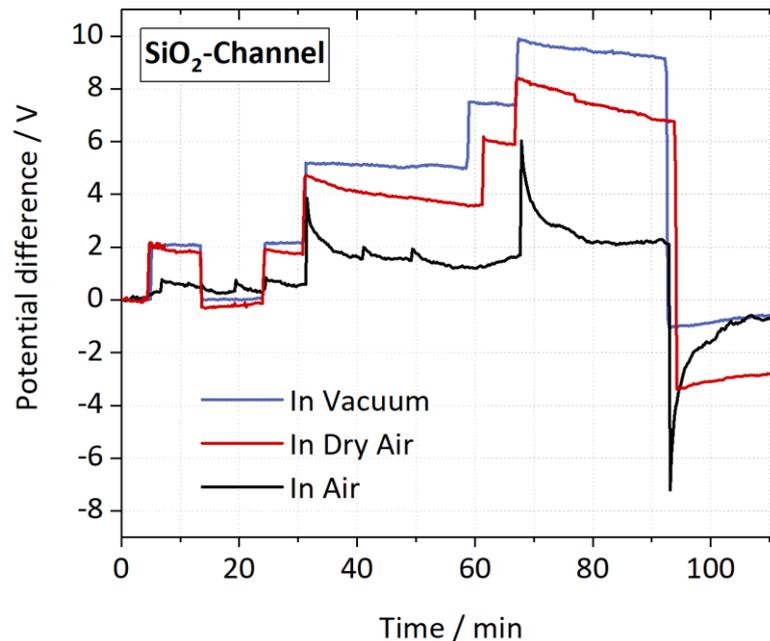


Abbildung 7.3: Profile der Oberflächenpotentiale im SiO<sub>2</sub>-Kanal, extrahiert aus Abbildung 7.2 (a-c). Die Zeitachse wurde aus der durchschnittlichen Dauer eines Linienscans von 13,4 Sekunden berechnet.

wenige Nanometer dick sein, auch wenn sie durch den Effekt der Feldkondensation leicht verstärkt wird. [99, 101, 102] Die Wassermoleküle können zum einen durch die Autoprotolyse ein Abschirmen des elektrischen Feldes der *Gate*-Elektrode bewirken und zum anderen durch die hohen Feldstärken ionisiert werden und ein gegenpoliges Feld aufbauen. Das Abschirmen des elektrischen Feldes durch Autoprotolyse kann in diesem Fall vernachlässigt werden, da die Debye-Länge von reinem Wasser (pH 7) in der Größenordnung von einem Mikrometer liegt und ein solcher Wasserfilm unrealistisch ist. Zudem zeigt Abbildung 7.3 bei 92 Minuten einen Sprung zu negativen Potentialen, obwohl die *Gate*-Elektrode auf 0 V geschaltet wurde. Es muss sich also ein entgegengesetzt geladenes Feld aufgebaut haben, dass sich nach Abschalten der *Gate*-Spannung langsam zurückbaut. Ursache dafür ist das Feld zwischen der Spitze und der Oberfläche während der Messung der Morphologie (*1. Pass*), bei der die Spitze geerdet ist. Schätzt man den mittleren Abstand der Spitze von der gleichmäßig positiv geladenen Oberfläche konservativ auf etwa 50 nm, so erzeugen die an das *Gate* angelegten Spannungen punktuell Feldstärken von  $4 \cdot 10^7$  bis  $2 \cdot 10^8$  V/m. Diese Feldstärken befinden sich am unteren Rand der Werte, die in der Literatur für Wasserionisierung in Vakuum berichtet wurden. [103, 104] Die Ionisierung ist dabei nicht nur örtlich durch die Spitzengröße begrenzt, sondern auch zeitlich, da die Spitze nur im ersten von jeweils zwei aufeinanderfolgenden Durchläufen geerdet und während diesem Durchlauf in schneller Bewegung ist (16  $\mu\text{m/s}$ ). Im zweiten Durchlauf zur Messung des Oberflächenkontaktpotentials ist keine Ionisierung möglich,

da die Spitze absichtlich auf das Potential der Probe gebracht wird, um die elektrostatische Kraft und damit das elektrische Feld zu minimieren. Folglich tritt die Ionisierung nur im geerdeten Zustand der Spitze für sehr kurze Zeit auf und wiederholt sich im Zuge der Messung etwa alle 13,4 Sekunden. Dadurch sammeln sich negative Ladungen in Form von  $\text{OH}^-$  Ionen an der Oberfläche und schirmen das elektrische Feld der *Gate*-Elektrode ab, ähnlich dem Leitungschanal eines vollständigen OFET. Die Konzentration an Ionen wird bei jedem Messdurchlauf weiter erhöht, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Wird die Spannung an der *Gate*-Elektrode abgeschaltet, so bleiben die negativ geladenen  $\text{OH}^-$  Ionen an der Oberfläche und werden langsam abgebaut. An Luft geht dieser Vorgang aufgrund der Luftfeuchtigkeit deutlich schneller als an synthetischer Luft (vgl. Abbildung 7.3 ab Minute 92).

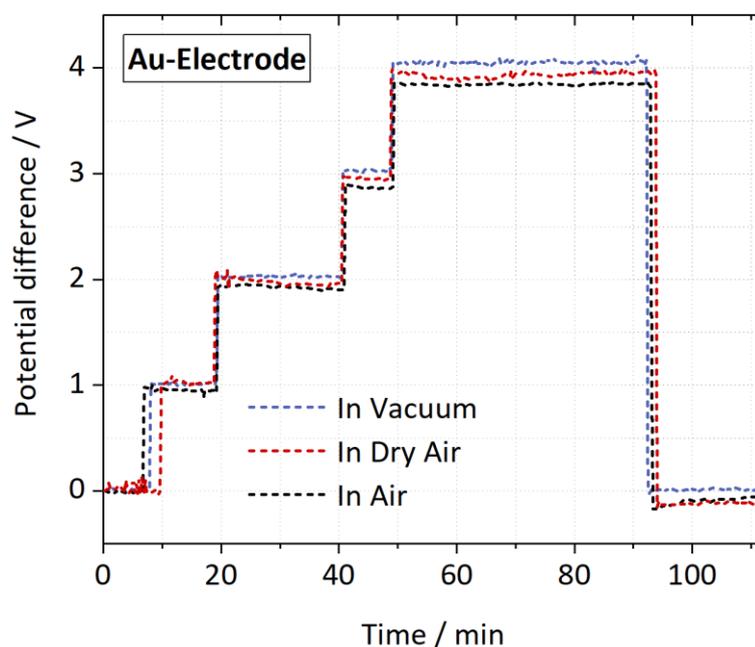


Abbildung 7.4: Profile der Oberflächenpotentiale auf dem Finger, extrahiert aus Abbildung 7.2 (a-c). Die Zeitachse wurde aus der durchschnittlichen Dauer eines Linienscans von 13,4 Sekunden berechnet.

Der Effekt der Atmosphäre auf den Goldfingern ist verschwindend gering, wie das Profil des Potentials der *Drain*-Elektrode in Abbildung 7.4 zeigt. Die zuvor erwähnten Prozesse haben also hauptsächlich das  $\text{SiO}_2$  betroffen und nicht die Spitze verändert, sonst wäre die Abschwächung der elektrischen Felder hier deutlich zu sehen. Es bleibt festzuhalten, dass Experimente dieser Art mit großen Spannungsunterschieden nicht sinnvoll an Atmosphäre durchzuführen sind. Der durch die Luftfeuchtigkeit vorhandene Wasserfilm beeinträchtigt die Messergebnisse der Potentiometrie und liefert damit ein zusätzliches Argument dafür, diese Experimente im Vakuum unter kontrollierten Umgebungsbedingungen durchzuführen.

## 7.2 Kontaktbenetzung und Schattenwurf

Eine gute Benetzung des Kontaktes und folglich eine konstante Kontaktfläche zwischen organischem Halbleiter und Metall sind die Grundvoraussetzung dafür, stichhaltige Aussagen über die elektrische Kontaktausbildung zwischen Elektrode und molekularem Halbleiter treffen zu können. Gerade die in dieser Arbeit verwendeten *Bottom Contact* OFETs sind im Gegensatz zu den *Top Contact* Bauweisen öfter von höheren Kontaktwiderständen geprägt. [34, 35, 105] Um die gleichmäßige Kontaktbenetzung zu überprüfen, können die in dem verwendeten Aufbau vorhandenen Symmetrien ausgenutzt werden. Einerseits sind injizierender Kontakt und extrahierender Kontakt aus Gold und eine Umpolung der Elektroden muss demnach einen an der Kanalmitte gespiegelten Potentialverlauf ergeben. Andererseits befindet sich angrenzend an die Finger auf jeder Seite ein identischer *Channel*, sodass der Potentialabfall auf beiden Seiten eines jeden Fingers idealerweise ebenfalls identisch sein muss. Im Folgenden werden zwei Ursachen erläutert, die zu einer schlechten Kontaktausbildung führen können.

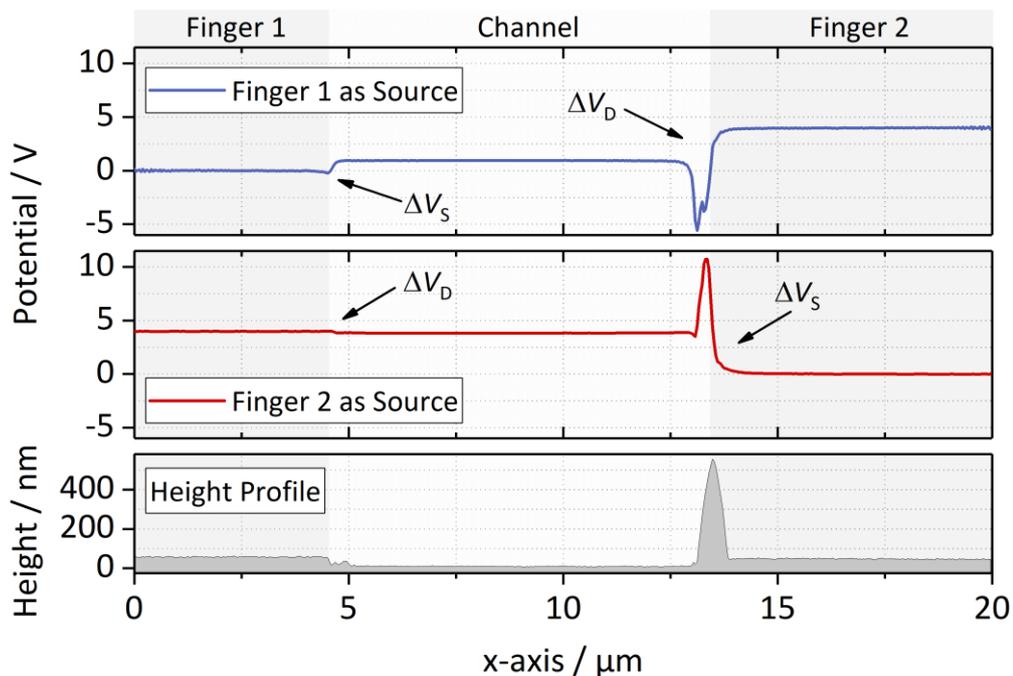


Abbildung 7.5: Potentialverläufe beider Polungen über eine 10 µm Fingerstruktur sowie dazugehöriges Höhenprofil.

Für die Probe in Abbildung 7.5 wurde ein 2 nm dünner Film aus  $F_{16}PcCu$  auf eine 10 µm Mikrostruktur aufgedampft. Im Höhenprofil der Abbildung ist zu erkennen, dass sich ein 500 nm hoher Überstand von Metall zwischen dem zweiten Finger und dem Gap ausgebildet hat. In den beiden darüber liegenden Abbildungsteilen sind die Potentialverläufe gezeigt, jeweils einmal mit Finger 1 und mit Finger 2 als *Source* beschaltet. Dafür wurde

die Kontaktierung der beiden Finger mit der in Abbildung 3.7 als Box bezeichneten Umschalteneinrichtung während der Messung vertauscht. Der Potentialabfall ist in beiden Fällen an Finger 2 am größten, unabhängig davon, ob der Kontakt Ladungsträger injiziert oder extrahiert. Bei optimaler Kontaktbenetzung müssten sich  $\Delta V_S$  und  $\Delta V_D$  in beiden Abbildungsteilen entsprechen. Der aus den Photolithographieprozessen entstandene *Fence* ist offenbar kontaktbestimmend und sorgt für eine geringere Kontaktfläche. Zudem sind in den Potentialverläufen Ausschläge an der Position des Überstandes vorhanden. Dies zeigt, dass es der Regelkreis im AFM nicht mehr zuverlässig schafft, die Regelgröße (Amplitude) bei der sich schnell ändernden Topographie der Oberfläche einzustellen. Die für den folgenden Durchlauf (*2-pass* Modus) aufgezeichneten Werte der Stellgröße (z-Piezo) sind demnach an dieser Position nicht korrekt. Dadurch kommt es im KPFM-Modus zu Messartefakten, da die Spitze beim Messen der Kontaktpotentialdifferenz durch die zuvor fehlerhafte Höhenregelung nun entweder weiter von der Probe entfernt ist, als es vorgesehen war, oder die Probe berührt, wodurch es zu Beschädigungen der Spitze kommen kann. Zur Vermeidung derartiger Artefakte, der Messschwierigkeiten und der Benetzungproblematik wurden Maßnahmen bei der Substratpräparation ergriffen, die in Abschnitt 4.1.3 genauer erläutert sind.

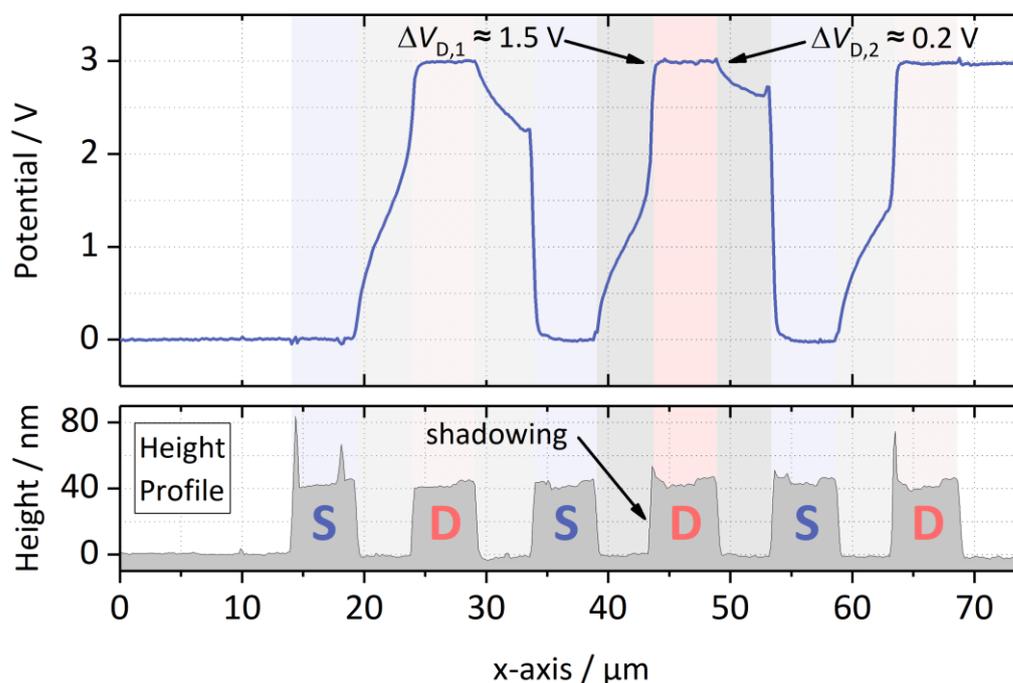


Abbildung 7.6: Potentialverlauf über eine gesamte Mikrostruktur mit insgesamt sechs Fingern, die unter einem Winkel von etwa  $10^\circ$  mit 5 nm  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  bedampft wurde. Dadurch kam es zu Verschattungseffekten. Das Höhenprofil (unten) zeigt nur wenig Überstände durch die Photolithographie.

Eine weitere Ursache für schlechte Kontaktbenetzung ist der Schattenwurf der Goldfinger. Trifft der Molekülstrahl die Probe nicht orthogonal von unten, so sammeln sich Moleküle auf der einen Fingerseite, während der andere Finger kaum benetzt ist. Die Verdampfungsquelle ist baubedingt bei allen Versuchen in einem Winkel von etwa  $10^\circ$  zur Probe angebracht. Durch geschickte Positionierung der Mikrostruktur ist es allerdings möglich, dass der schräge Einfallswinkel der Moleküle auf die Oberfläche entlang der Fingerstruktur erfolgt und nicht senkrecht dazu. Somit kann ein Schattenwurf weitgehend verhindert werden. Ein Beispiel für einen verschatteten *Channel* ist in Abbildung 7.6 gezeigt. Dabei wurde eine Mikrostruktur mit  $5\ \mu\text{m}$  Kanalweite mit  $5\ \text{nm}$   $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  bedampft und die Potentiometrie-Messung auf alle Finger ausgedehnt, sodass innerhalb der Messung jeweils drei Finger auf  $0\ \text{V}$  liegen (*Source*) und drei Finger auf  $3\ \text{V}$  (*Drain*). Anhand des Höhenprofils zeigt sich, dass die Struktur nur am ersten und letzten Finger *Fences* aufweist. Am mittigen *Drain*-Kontakt ist exemplarisch die Asymmetrie des Potentialabfalls markiert. Während sich links und rechts von diesem Finger der gleiche Kanal und auch der gleiche Kontaktwiderstand finden lassen sollten, ist der Spannungsabfall auf der linken Seite  $\Delta V_{D,1}$  mit  $1,5\ \text{V}$  höher als auf der rechten Seite ( $\Delta V_{D,2} = 0,2\ \text{V}$ ). Diese Beobachtungen treffen auch auf die anderen Finger dieser Struktur zu. Es handelt sich um eine Verschattung der Kontakte durch die Finger, sodass die geringe Kontaktfläche zwischen organischem Halbleiter und Metallelektrode zu einem hohen Widerstand und damit einem hohen Spannungsabfall führt.

In Abbildung 7.7 sind Messungen an einer Probe mit  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  dargestellt, bei der die Effekte des Schattenwurfs und die Artefakte an den Fingerkanten durch geschickte Probenpositionierung beim Aufdampfen vermieden wurden. Abbildungsteil (a) zeigt den Potentialabfall über einen Kanal und über die beiden Kontakte bei einer Schichtdicke des molekularen Halbleiters von  $10\ \text{nm}$ . Die rote Kurve wurde nach einer Umpolung der Finger gemessen und in der Abbildung auf Höhe der Kanalmitte gespiegelt und leicht verschoben, damit die Messungen einfacher zu vergleichen sind. Da sich die beiden Potentialverläufe nur geringfügig unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, dass der hier vermessene Kanal symmetrisch kontaktiert ist. Die leichten Unterschiede in der Form der Potentialabfälle direkt an den Kontakten ist der unterschiedlichen Messrichtung zuzuschreiben, die durch die nachträgliche Spiegelung der Messdaten verursacht wird. Zur Ermittlung von Spannungsabfällen an den Kontakten wird der Bereich an den Kanten deshalb nicht berücksichtigt, wie in Abschnitt 4.3.3 der experimentellen Durchführung beschrieben. In Abbildungsteil (b) ist der Potentialabfall über zwei Kanäle und drei Finger gezeigt. Der mittige Finger ist als *Source* beschaltet und die Schichtdicke bei dieser Probe betrug  $5\ \text{nm}$ . Trotz der durch die Scanrichtung der Messung auftretenden Unterschiede in der Form des Potentialabfalls am Kontakt, ist dieser Finger in beide Richtungen symmetrisch kontaktiert. Festzuhalten ist, dass die symmetrische Kontaktierung der

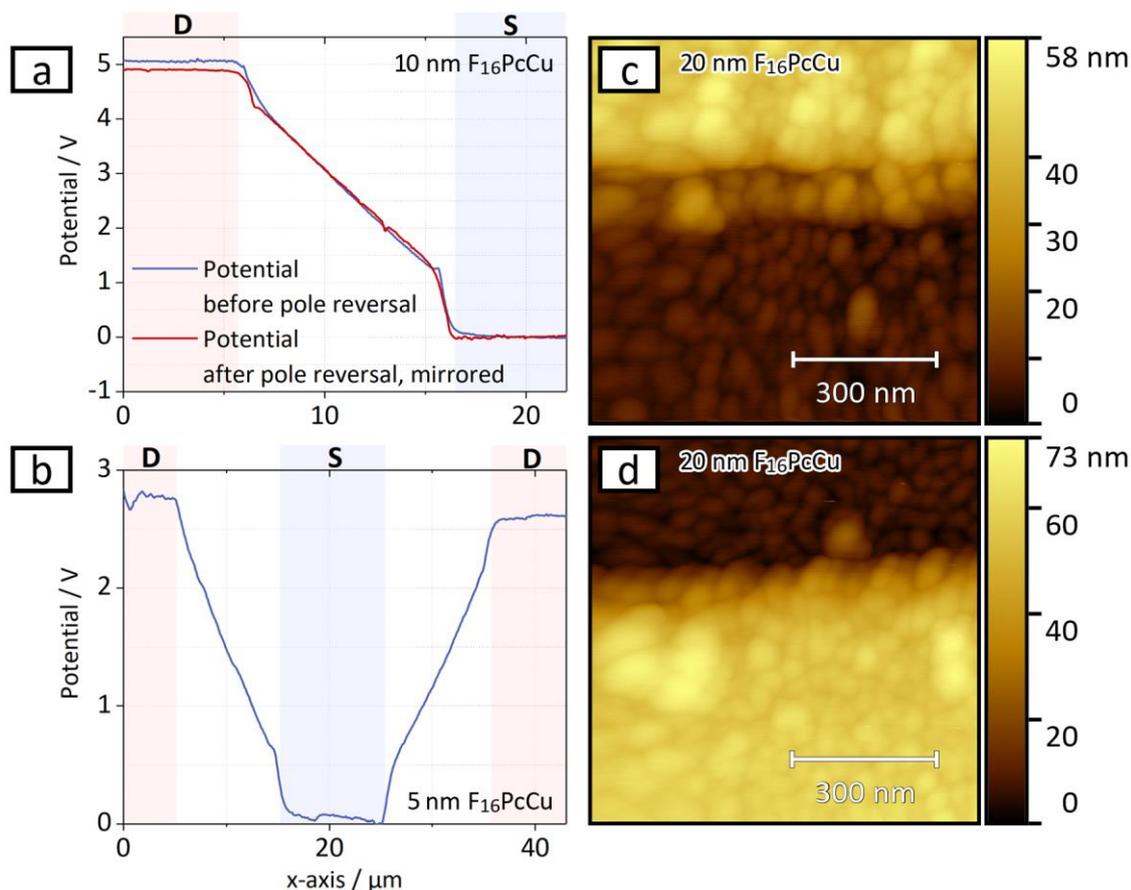


Abbildung 7.7: Symmetrischer Potentialabfall zwischen zwei Goldfingern und einem Kanal mit 10 nm  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  (a) und von einem Finger in zwei Kanäle mit 5 nm  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  ausgehend (b). Morphologische AFM-Aufnahmen der Kontaktbenetzung von jeweils einem Finger (c, d) bei 20 nm Schichtdicke von  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$ . Die Verdampfungsquelle war in allen Fällen optimal zur Substratoberfläche ausgerichtet.

Finger und der Kanäle eine Grundvoraussetzung ist, um Aussagen über Kontaktwiderstände im OFET machen zu können. Allerdings kann es trotz Symmetrie zu Kontaktproblemen wie einer Entnetzung der Goldfinger kommen. Diese Probleme wären in diesem Fall systematisch vorhanden und nicht nur einseitig durch die Probenpräparation verschuldet. In den Abbildungsteilen (c) und (d) sind morphologische AFM-Aufnahmen der Übergänge von jeweils einem Finger in den Kanal gezeigt. Die aufgedampfte Schichtdicke betrug hier 20 nm. Es ist deutlich zu erkennen, dass sowohl Gold als auch Siliziumdioxid gleichmäßig von Phthalocyanin bedeckt sind und keine Lücken vorhanden sind. Allerdings zeigt das obere Bild eine kleine Stufe an der Innenkante zwischen Finger und Kanal. Dies lässt vermuten, dass es trotz der gemessenen Kontaktsymmetrie und dem nach Möglichkeit parallelen Einbau der Mikrostruktur zum Molekülstrahl noch einen restlichen Effekt der Verschattung gibt. Das überschüssige Material am oberen Finger (c) könnte demnach am unteren Finger (d) fehlen. Weitere Erklärungen für diese Stufe wären

die Existenz von Photolackresten, die beim *Lift-Off* Prozess übriggeblieben sind oder von Gold, das durch eine Überentwicklung an diese Stelle gelangen kann.

### 7.3 Kennlinienkorrektur und Ladungsträgerbeweglichkeit

Mithilfe der Potentiometrie wird der Spannungsabfall an Transistorstrukturen mit  $F_{16}PcCu$  untersucht und aufgeschlüsselt. Dabei werden die Verluste an den Kontakten

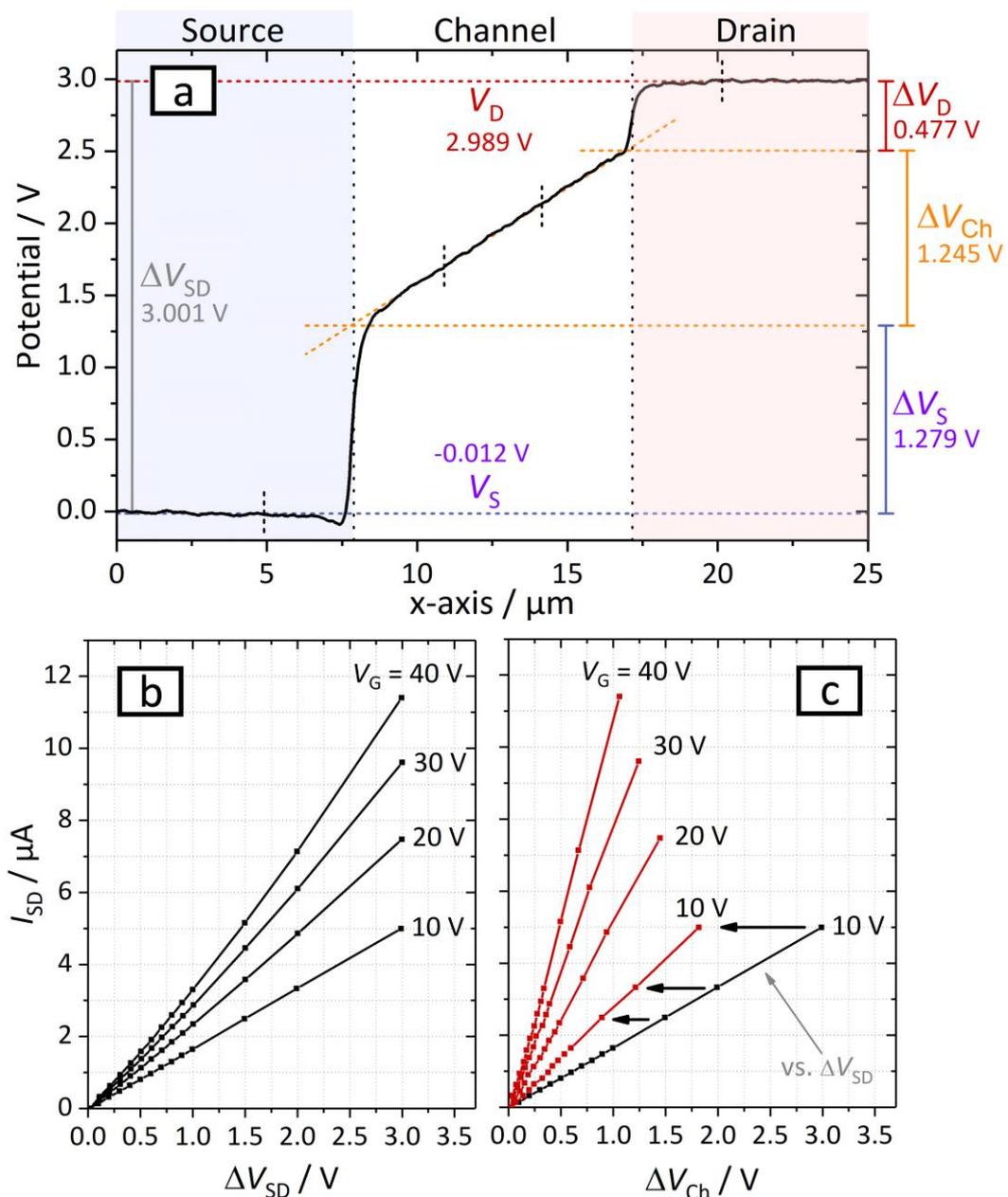


Abbildung 7.8: Gemessener Potentialverlauf bei  $V_G = 30 \text{ V}$ , der mit der Software *PoEM* in die einzelnen Spannungsabfälle  $\Delta V_S$ ,  $\Delta V_D$  und  $\Delta V_{Ch}$  unterteilt wurde (a) und Ausgangskennlinien, die mit (b) und ohne (c) Einfluss der Kontaktwiderstände gemessen wurden.

*Source*  $\Delta V_S$  und *Drain*  $\Delta V_D$  und der Spannungsabfall im Kanal  $\Delta V_{Ch}$  erhalten. Aus den Werten von  $\Delta V_S$  und  $\Delta V_D$  und dem durchflossenen Strom kann der jeweilige Kontaktwiderstand berechnet werden (siehe Kapitel 7.4).  $\Delta V_{Ch}$  ermöglicht die Erstellung von Ausgangs- und Transferkennlinien, die von Kontaktwiderständen bereinigt sind, sowie den Zugang zur materialspezifischen Ladungsträgerbeweglichkeit.

Die Werte für die jeweiligen Spannungsabfälle werden aus dem Potentialverlauf mit der Software *PoEM* extrahiert (siehe Kapitel 4.3.3). In Abbildung 7.8a ist exemplarisch der mittels KPFM bestimmte Potentialverlauf einer Transistorstruktur mit 20 nm  $F_{16}PcCu$  für  $V_{SD} = 3$  V und  $V_G = 30$  V gezeigt. Dabei geben  $V_S$  und  $V_D$  jeweils die Potentiale für die Elektroden *Source* und *Drain* an. Die Differenz beider Werte ist der direkt an der Probe insgesamt angelegte Potentialunterschied, sodass die geringen Leitungsverluste von der Spannungsquelle zur Probe keine Rolle spielen. Abbildung 7.8b zeigt die im linearen Bereich aufgenommene Ausgangskennlinie des Transistors. Dabei wurde für jeden Messpunkt der Potentialunterschied zwischen den Elektroden als  $\Delta V_{SD}$  und der extern gemessene Strom verwendet. Der Verlauf der Ausgangskennlinie zeigt dabei Abweichungen von einem rein linearem Verhalten. Dies weist auf die Existenz der Kontaktwiderstände hin, die bereits deutlich im Potentialverlauf als  $\Delta V_S$  und  $\Delta V_D$  zu erkennen sind. Durch die Verwendung von  $\Delta V_{Ch}$  anstelle von  $\Delta V_{SD}$  auf der X-Achse, kann eine korrigierte Ausgangskennlinie wie in Abbildung 7.8c erstellt werden. Dort ist zudem eine nicht korrigierte Kennlinie bei  $V_G = 10$  V eingezeichnet, um den Effekt zu verdeutlichen. Es zeigt sich, dass die Ausgangskennlinie durch den Abzug der Spannungsverluste an den Kontakten begradigt wurde und nun einen linearen Verlauf hat.

Durch lineare Regression der korrigierten Ausgangskennlinien ist es nun möglich, die materialspezifische Ladungsträgerbeweglichkeit zu bestimmen (siehe Abschnitt 2.2.2). In Abbildung 7.9 ist in schwarz die mit den „externen“ Messwerten ( $I_D$  und  $V_{SD}$ ) über Gleichung (10) bestimmte Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu_{EXT}$  in Abhängigkeit der *Gate*-Spannung gezeigt. Die Beweglichkeit nimmt zunächst wie erwartet zu, wenn  $V_G$  erhöht wird. Allerdings sind die Werte der Beweglichkeit für hohe *Source-Drain*-Spannungen im Bereich bis  $V_G = 10$  V fehlerbehaftet, da die Voraussetzung zur Berechnung der Beweglichkeit im linearen Bereich  $V_{SD} \ll (V_G - V_{Th})$  nicht unbedingt erfüllt ist. Bei weiterer Erhöhung von  $V_G$  fällt die Beweglichkeit langsam wieder ab. Das Absinken der Beweglichkeit bei steigender *Gate*-Spannung wurde von Liu et al. für Feldeffekttransistoren mit ungeordnetem Halbleitermaterial und kleinem Kontaktwiderstand bereits vorhergesagt und als Unterschätzung bezeichnet. [106] Wie Abbildung 7.9 zu entnehmen ist, tritt diese Unterschätzung unter Verwendung der korrigierten Ausgangskennlinie bei der Berechnung der Ladungsträgerbeweglichkeit ohne Kontaktwiderstände  $\mu_{FREE}$  nicht mehr auf (rote Linien). Stattdessen folgt sie dem für diesen Fall von Liu et al. beschriebenen

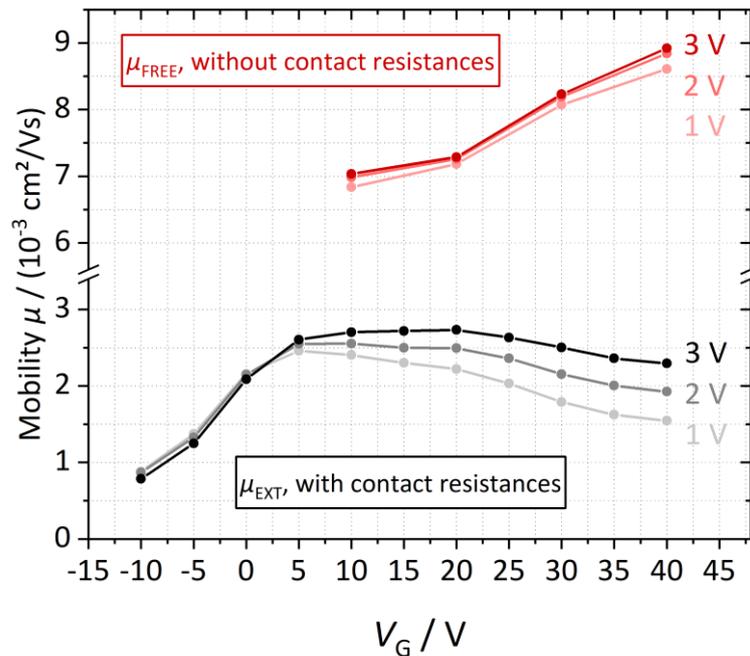


Abbildung 7.9: Abhängigkeiten der extern gemessenen Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu_{EXT}$  und der mittels Potentiometrie bestimmten, von Kontaktwiderständen bereinigten Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu_{FREE}$  von der angelegten *Gate*-Spannung  $V_G$  in einem OFET mit 20 nm  $F_{16}PcCu$ .

idealen Verlauf und steigt langsam an. Je nachdem, an welcher Stelle die Werte zwischen extern ermittelter und korrigierter Beweglichkeit verglichen werden, ergibt sich zudem eine Steigerung um den Faktor 2 bis 3.

## 7.4 Kontaktwiderstände an den Elektroden

Die Kontaktwiderstände an den Transistorstrukturen zeigen sich abhängig von  $V_{SD}$  und  $V_G$ . Der konkrete Einfluss der beiden Spannungen wird in diesem Kapitel genauer untersucht, um Hinweise auf die Zusammensetzung und den Ursprung der Kontaktwiderstände zu erhalten. Alle Widerstände wurden dabei nach Gleichung ( 11 ) berechnet.

Die Veränderung des Kontaktwiderstandes der gesamten Transistorstruktur  $R_C = R_S + R_D$  mit der *Source-Drain*-Spannung  $V_{SD}$  ist in Abbildung 7.10a dargestellt. Der Widerstandswert sinkt im gemessenen Bereich 0 V bis 3 V von 700  $k\Omega \cdot cm$  um etwa 20% auf 550  $k\Omega \cdot cm$  ab. Da keine zeitliche Änderung registriert wurde, kann eine Änderung aufgrund des Wärmeeintrags ausgeschlossen werden. Der Kontaktwiderstand ist also nicht konstant und damit nicht (komplett) ohmsch, sondern muss mindestens einen Barrierenanteil haben.

In den Teilen (b) und (c) von Abbildung 7.10 ist der Kontaktwiderstand aufgeteilt in die Widerstände  $R_S$  und  $R_D$  an den einzelnen Elektroden. Für die Messung in (c) wurde das

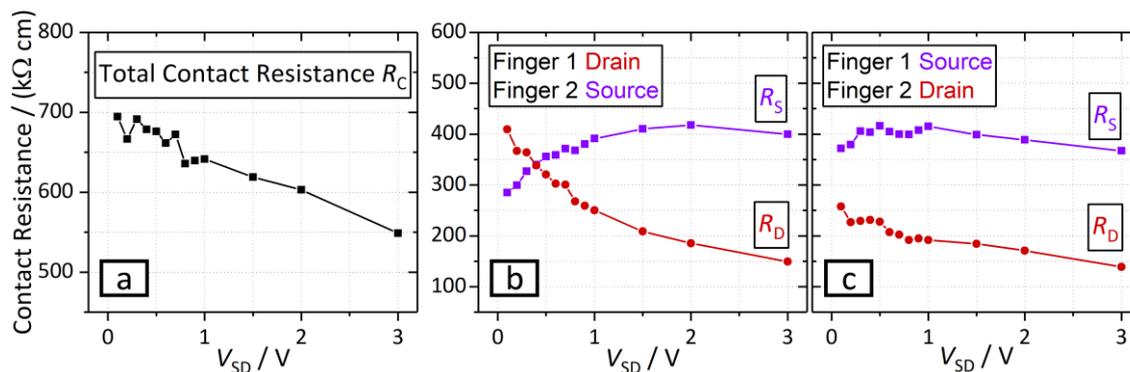


Abbildung 7.10: Abhängigkeit von der *Source-Drain*-Spannung  $V_{SD}$  des gesamten Kontaktwiderstands der Transistorstruktur (a) und der einzelnen Widerstände an *Source*  $R_S$  und *Drain*  $R_D$  (b, c) bei  $V_G = 30$  V. Die Bilder (b) und (c) zeigen das Verhalten bei entgegengesetzter Polung der Elektroden.

gleiche Fingerpaar untersucht wie in (b) und lediglich die Polung wurde vertauscht, ähnlich wie in Kapitel 7.2 beschrieben. Es ist zu sehen, dass die Kurvenverläufe für  $R_S$  und  $R_D$  im Bereich  $V_{SD} < 1,5$  V deutliche Unterschiede durch die Umpolung aufweisen. Während  $R_D$  in (b) bei der Erhöhung niedriger Spannungen rapide abfällt, steigt  $R_S$  in gleichem Maße an. Im Bereich  $0 \text{ V} < V_{SD} < 0,4$  V ist der Widerstand an der *Drain*-Elektrode größer als an der *Source*-Elektrode. In (c) bleibt  $R_S$  durchgehend größer als  $R_D$  und  $R_D$  sinkt gleichmäßig bei Erhöhung der angelegten Spannung.  $R_S$  passt sich für  $V_{SD} > 1$  V dem Verlauf von  $R_D$  an. Da beide gezeigten Verhalten in (b) und (c) durchweg beobachtet wurden und nicht durch ein verschiedenartiges Aufwachsen des Halbleiters auf die Kontakte erklärt werden kann, liegt der Verdacht nahe, dass es sich um einen systematischen Fehler handelt, der sich hauptsächlich bei niedrigem  $V_{SD}$  und damit beim Messen geringer Potentialunterschiede im CPD-Signal auswirkt. Eine mögliche Ursache wäre z.B. die spezielle, nicht symmetrische Spitzenform der *OPUS 160AC-GG* Spitzen (eine Seite genau lotrecht, die andere  $45^\circ$  dazu). Folglich werden für die Auswertung die Bereiche bei sehr niedrigen Spannung ausgeklammert und es lässt sich festhalten, dass  $R_S$  typischerweise immer größer als  $R_D$  ist. Zudem sinken beide Widerstände in einem ähnlichem Maße bei größer werdendem  $V_{SD}$ , sodass beide Kontakte jeweils mit einer energetischen Injektions- sowie Extraktionsbarriere versehen sein müssen. Ein rein ohmscher Widerstand aufgrund eines größeren Bereichs verringerter Ladungsträgerbeweglichkeit am Kontakt sollte sich nicht von  $V_{SD}$  beeinflussen lassen.

Die Einflüsse von Schichtdicke und angelegter *Gate*-Spannung auf den Widerstand an der *Source*-Elektrode sind in Abbildung 7.11a dargestellt. Eine zunehmende Bedeckung der Oberfläche mit  $F_{16}PcCu$  von 5 nm mittlerer Schichtdicke über 10 nm bis zu 20 nm führt zu einem fallenden Kontaktwiderstand. Obwohl der Ladungstransport in organischen *Bottom-Contact* OFET nur innerhalb weniger *Monolayer* nahe der Grenze zum

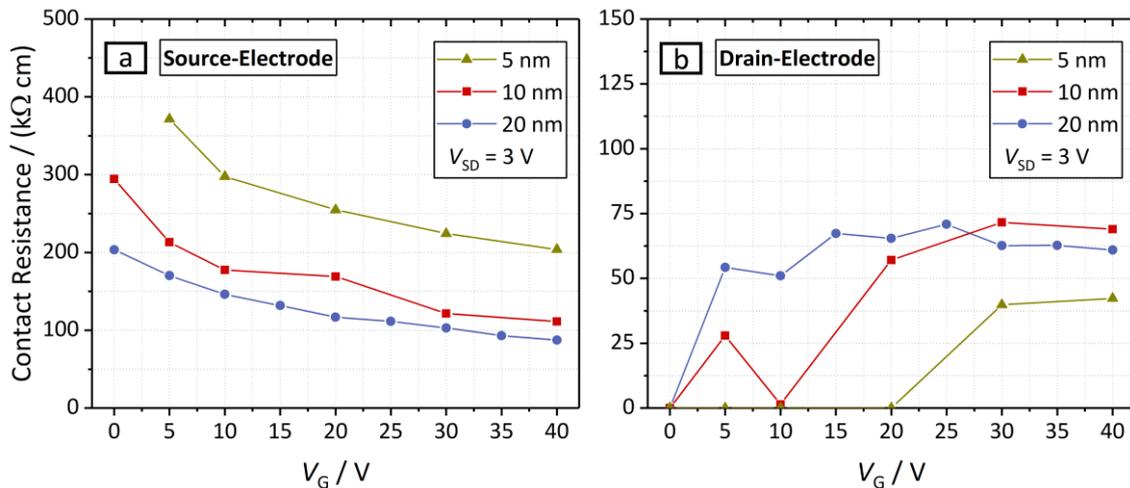


Abbildung 7.11: Abhängigkeit des Kontaktwiderstandes der *Source*-Elektrode (a) und der *Drain*-Elektrode (b) von der Schichtdicke des  $F_{16}PcCu$  und der variierten *Gate*-Spannung bei  $V_{SD} = 3$  V.

Dielektrikum erfolgt [33], hat eine Bedampfung über diese leitende Schicht hinaus Einfluss auf die Ladungsträgerinjektion in den Kanal. Dies kann durch eine bessere Kontaktbenetzung verursacht werden und durch eine Erhöhung der Kontaktfläche. Bei einer Schichtdicke von 20 nm bedeutet das, dass einige Elektronen, die aus dem vom Leitungskanal am weitesten entfernten Bereich des Kontaktes injiziert werden, mehrere Nanometer in  $z$ -Richtung durch den intrinsischen Halbleiter zum leitenden Kanal wandern müssen. Zusätzlich sinkt der Kontaktwiderstand mit zunehmender *Gate*-Spannung bei allen untersuchten Schichtdicken ab. Dies deutet klar auf einen intrinsischen Transitbereich für Ladungsträger an der *Source*-Elektrode hin. Durch die Verstärkung des elektrischen Feldes der *Gate*-Elektrode wird der Leitungskanal weiter in Richtung der Elektroden ausgeweitet. Die durch das Gold auftretende Schirmung des Feldes und die damit einhergehende Begrenzung des Leitungskanals an den Elektroden wird verringert und  $R_b$  sinkt. Die Schichtdickenabhängigkeit in Abbildung 7.11a legt jedoch nahe, dass Ladungsträger auch oberhalb des Leitungskanals aus den Kontakten injiziert werden, die dann zwangsläufig einen Teil intrinsischen Materials durchlaufen müssen. Daher kann der Anteil von  $R_b$  am Kontaktwiderstand zwar minimiert, aber nicht völlig beseitigt werden.

Die auf der Elektrodenseite des injizierenden *Source*-Kontaktes beobachteten Einflüsse von *Gate* und Schichtdicke finden sich auf der *Drain*-Elektrode nicht wieder. Dies wird in Abbildung 7.11b deutlich.  $R_D$  ist in allen Fällen deutlich geringer als  $R_S$ . Mitunter sind die Potentialverläufe so geartet, dass die Auswerterroutine *PoEM* den Kontaktwiderstand mit  $0 \Omega$  oder gar mit leicht negativen, unphysikalischen Werten beziffert. Diese Werte sind in Abbildung 7.11b als  $0 \Omega$  dargestellt. Mit steigender Schichtdicke scheint der Kontaktwiderstand zuzunehmen und sich auf einen maximalen Wert zwischen 60 und 70  $k\Omega \cdot cm$  einzustellen. Mit dem für den *Source*-Kontakt beschriebenen Modell lässt sich

ein Anstieg im Verlauf des Widerstandes nicht erklären. Bei einer Abhängigkeit des Widerstandes von der Ausdehnung des intrinsischen Transitbereichs sollte sich bei Variation von  $V_G$  ein Verhalten wie in Abbildung 7.11a ergeben. Dies ist aber nicht der Fall. Wäre die *Drain*-Elektrode rein durch eine Extraktionsbarriere bestimmt, so sollte der Widerstand einen konstanten Wert einnehmen. Dies entspricht den gemessenen Werten allerdings ebenfalls nicht vollständig. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass bei sehr geringen Schichtdicken und bei kleinen *Gate*-Spannungen an die Grenze der Messauflösung gestoßen wird, da der Kanalwiderstand in einem solchen Fall besonders groß ist und die Spannungsabfälle an den Elektroden entsprechend kleiner werden, selbst bei konstantem Kontaktwiderstand. Zum Vergleich: Bei 20 nm Schichtdicke und einer *Gate*-Spannung von 40 V entsprechen die in der Abbildung aufgetragenen  $61 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$  einem zu messenden Spannungsunterschied von 372 mV am Kontakt. Um einen Kontaktwiderstand in gleicher Größe für einen Kanal mit nur 5 nm Schichtdicke und 10 V *Gate*-Spannung zu messen, müsste ein Spannungsabfall von 57 mV am Übergang zum Kontakt ermittelt werden. Dies kann aufgrund der großen lateralen Probenausdehnung und der angenommenen, apparativen Messungenauigkeit des FM-KPFM von  $\pm 30 \text{ mV}$  durchaus derartige Messfehler verursachen. Eine Vergrößerung von  $V_{SD}$  könnte den absoluten Wert für die Spannungsabfälle an den Kontakten erhöhen und möglicherweise eine verbesserte Auflösung bieten. Anhand der Messreihe bei 20 nm kann festgehalten werden, dass der Widerstand am *Drain*-Kontakt keinen oder nur einen minimalen Beitrag  $R_b$  aus intrinsischem Halbleitermaterial hat und sich damit vom *Source*-Kontakt unterscheidet.

Die spannungsabhängige Untersuchung der Kontaktwiderstände zeigt, dass sich der Widerstand  $R_S$  aus einer Injektionsbarriere und einem Teil schlecht leitenden, intrinsischen Halbleiters zwischen Elektrode und Leitungskanal zusammensetzt. Für den Widerstand  $R_D$  wird kein oder nur ein minimaler intrinsischer Anteil bestimmt. Dies ist insofern verwunderlich, da sich der Leitungskanal des OFET auch an der *Drain*-Elektrode nicht bis zum Goldkontakt ausgebreitet haben kann. Außerdem ist er abhängig von der *Source-Drain*-Spannung. Dies kann für einen Schottky-Kontakt oder eine dünne Tunnelbarriere sprechen. Für  $F_{16}\text{PcCu}$  ist aufgrund der Lage des LUMOs bei  $(-4,72 \pm 0,2) \text{ eV}$  [107] keine Schottky-Barriere am *Drain*-Kontakt zu erwarten. Eine Tunnelbarriere hingegen kann von Adsorbaten auf der Goldelektrode verursacht werden, da die letzten Präparationschritte bei der Mikrostrukturierung (*Lift-Off* und Reinigung) sowie der Probeneinbau an Luft erfolgten. Bei Umgebungsbedingungen bildet sich in kürzester Zeit auf der Gold-Oberfläche eine Lage von kohlenstoffreichen Verbindungen, die Austrittsarbeit und elektrisches Kontaktverhalten des Materials verändern können. [108] Die Extraktionsbarriere am *Drain* ist daher ein Hinweis darauf, dass die Vorbehandlung der Gold-Elektroden eine entscheidende Rolle für das Kontaktverhalten spielen kann.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

An dem in dieser Arbeit aufgebauten und in Betrieb genommenen Vakuum-Rasterkraftmikroskop mit PVD-Kammer wurde eine Messmethodik zur *in-situ* Untersuchung von aufgedampften dünnen Filmen entwickelt. In ersten Versuchsreihen wurde mit dieser Methode das Wachstumsverhalten von Phthalocyaninen auf KCl (100)-Oberflächen charakterisiert. Im Fall des Kupferphthalocyanins (PcCu) konnten die generellen Wachstumsausrichtungen in  $[02\bar{1}]$  und  $[012]$  Richtung nachvollzogen werden. Ein bevorzugtes Wachstum an den Stufenkanten des KCl-Substrates zeugt dabei von der Mobilität der Moleküle auf der Oberfläche, selbst bei einer Bedampfung ohne geheiztes Substrat. Die vertikale Auflösung des Messgeräts im Subnanometerbereich wurde am Beispiel des perfluorierten Kupferphthalocyanins ( $F_{16}PcCu$ ) bestätigt. Die gemessene Lagenhöhe für die liegend oder leicht angewinkelt aufgewachsene erste Monolage auf KCl (100) beträgt  $(4,77 \pm 0,14)$  Å. Dieser Wert liegt signifikant höher als es für metallische und oxidische Oberflächen in der Literatur berichtet wurde. Zusätzlich zeigen die Moleküle auf der Oberfläche eine Mobilität, wenn sie bei Temperaturen von 125 °C im Vakuum getempert werden. Aus diesen beiden Beobachtungen lässt sich auf eine relativ niedrige Oberflächenbindungsenergie von  $F_{16}PcCu$  auf KCl (100) schließen. Weiterhin wurden auch Multilagen des Moleküls charakterisiert. Dabei wurden die in der Literatur beschriebenen, stehenden Moleküllagen gefunden. [79–82] Zusätzlich konnte in dieser Studie nachgewiesen werden, dass die zweite Moleküllage sowohl stehend als auch liegend aufwachsen kann, sofern eine dritte, stehende Lage darauf existiert.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die nun etablierte *in-situ* Messung mit dem elektrischen Messmodus des Mikroskops verknüpft. Dabei kam die *Kelvin-Probe-Force Microscopy* (KPFM) zum Einsatz. Diese ermöglicht es, die Kontaktausbildung von dünnen Filmen eines Imidazo[1,5-*a*]chinolins (PCIC) mit für OLED relevanten Kontaktmaterialien detailliert zu untersuchen. Veränderungen der Austrittsarbeit an der Oberfläche während des Filmwachstums lassen Rückschlüsse auf Energiebarrieren in der Grenzfläche zu, da sie der Änderung des Vakuumlevels von Materialien im Kontakt entsprechen, das sich bei der Anpassung des Fermilevels verschiebt. Da die Orbitalenergien für HOMO und LUMO in Referenz zum jeweiligen Vakuumniveau gegeben sind, können daraus die resultierenden Energiedifferenzen und -barrieren zwischen den Materialien bestimmt werden. Es wurden die Injektionsbarrieren für Ladungsträger sowohl auf anodischer wie auch auf kathodischer Seite von OLED mit PCIC als Emitter bestimmt und je zwei Materialien auf jeder Kontaktseite getestet: PEDOT:PSS, PVK (beide anodische Seite), BCP und OXD-7 (beide kathodische Seite). Für PCIC auf PEDOT:PSS wurde dabei Stranski-Krastanov und für PCIC auf PVK Vollmer-Weber Wachstum identifiziert. Bei Versuchen mit PVK und PCIC konnte die aufgrund des reinen Inselwachstums be-

stehende inhomogene Oberfläche in ihrer Austrittsarbeit örtlich aufgelöst vermessen werden. Dies zeigt den Vorteil der KPFM Messmethode gegenüber anderen Methoden der Oberflächenanalyse. Strom-Spannungskennlinien und Elektrolumineszenzspektren in Bauteilen bestätigten die erhaltenen Ergebnisse für die elektrische Kontaktierung von PCIC. Eine Verringerung von Barrieren für die Ladungsträgerinjektion in PCIC durch Wahl geeigneter Materialien führt zu höheren Strömen und zu einer gesteigerten Lumineszenz. Ein entstehender *Electroplex* zwischen dem Kathodenmaterial BCP und PCIC konnte anhand der aus den Messdaten gewonnenen Energieschemata identifiziert werden. Dabei zeigt sich eine Übereinstimmung zwischen den durch KPFM ermittelten Energiedifferenzen und der rotverschobenen Emissionswellenlänge der OLED. Die in dieser Arbeit genutzte *in-situ* KPFM Messmethode kann auch auf andere Materialsysteme angewendet werden und ist keineswegs auf elektrolumineszente Bauteile beschränkt. Sie stellt deshalb ein wertvolles Instrument bei der Kontaktoptimierung, der Bestimmung von Injektionsbarrieren und der Aufklärung kontaktspezifischer Phänomene dar.

Der dritte Abschnitt dieser Arbeit beinhaltet die Erweiterung der verwendeten KPFM-Messmethode zur Potentiometrie, bei der die Potentialabfälle an extern beschalteten OFET-Strukturen untersucht werden. Mithilfe der Potentiometrie wurde die Elektrodenkontaktierung von organischen Transistoren aus F<sub>16</sub>PcCu mit Gold-Elektroden untersucht und eine quantitative Unterscheidung zwischen den Spannungsabfällen an den Kontakten und im Kanal getroffen. Diese Unterscheidung ermöglichte es, eine Problematik bei der Probenpräparation der OFET zu identifizieren. Ein Aufdampfwinkel von etwa 10° zwischen Quelle und der Orthogonalen der Probe während der PVD von F<sub>16</sub>PcCu führt zu mangelhafter Elektrodenbenetzung, da die Elektrodenfinger eine Verschattung verursachen. Während F<sub>16</sub>PcCu im ersten Teil dieser Arbeit auf einem KCl Einkristall als relativ mobil bestimmt wurde, reicht die Mobilität der Moleküle auf der oxidischen SiO<sub>2</sub>-Oberfläche nicht aus, um die Kontakte bei einseitiger Verschattung gleichmäßig zu benetzen. Dieses Problem wurde durch das Umpolen der Kontakte *Source* und *Drain* während der Messung und der Potentiometrie über mehrere Kanäle hinweg ermittelt und mit einer Anpassung der Aufdampfgeometrie gelöst.

Die Spannungsabfälle wurden mit einer selbstentwickelten Auswertesoftware [73] differenziert und den jeweiligen Kontakten bzw. dem Kanal zugeordnet. Der exakte Spannungsabfall im Kanal erlaubt eine Korrektur der extern gemessenen Ausgangskennlinie des Transistors und die Bestimmung einer von Kontakteinflüssen unabhängigen Ladungsträgerbeweglichkeit. Die so erhaltenen Werte für die Ladungsträgerbeweglichkeit sind um den Faktor 2 bis 3 höher als die Werte, bei denen Spannungsverluste an den Kontakten nicht berücksichtigt werden. Die Abhängigkeit der Beweglichkeit - mit und ohne Beachtung der Kontaktwiderstände - von der angelegten *Gate*-Spannung folgt exakt dem theoretisch beschriebenen Modell von Liu et al. für ungeordnete organische Halbleiter. [106] Für kleine Kontaktwiderstände wird die Beweglichkeit mit steigender *Gate*-

Spannung ohne Korrektur immer weiter unterschätzt, während die korrigierte Beweglichkeit dauerhaft leicht zunimmt. Die Kenntnis der Spannungsabfälle über die beiden Kontakte *Source* und *Drain* erlaubt auch die Charakterisierung der jeweiligen Kontaktwiderstände in Abhängigkeit von Schichtdicke, *Gate*-Spannung  $V_G$  und *Source-Drain*-Spannung  $V_{SD}$ . Die Verringerung der Kontaktwiderstände bei zunehmender Schichtdicke von  $F_{16}PcCu$  verdeutlichte, dass die Kontaktbenetzung eine entscheidende Rolle spielt, obwohl der Ladungstransport in OFET hauptsächlich an der Grenzfläche zum Dielektrikum mit einer Ausdehnung von wenigen Nanometern stattfindet. Beide Kontaktwiderstände an *Source* und *Drain* zeigen einen nicht-ohmschen Charakter, da sie abhängig von  $V_{SD}$  sind. Dies ist ein typisches Verhalten für Energiebarrieren. Der Kontaktwiderstand an der *Source*-Elektrode ist zudem von einem signifikanten, ohmschen Anteil überlagert, der von der Durchquerung der Ladungsträger durch intrinsisches Halbleitermaterial direkt am Kontakt verursacht wird. Die Abhängigkeit des Widerstandes an der *Drain*-Elektrode von  $V_{SD}$  ist überraschend, da in der Literatur für diesen Kontakt keine Extraktionsbarriere für Elektronen erwartet wird. Eine plausible Erklärung stellt eine Tunnelbarriere am Kontakt dar, die von einer an der Gold-Elektrode befindlichen Adsorbatschicht verursacht wird. Vor diesem Hintergrund ergibt es Sinn, eine nachfolgende Studie mit unterschiedlichen Vorbehandlungen der Gold-Elektroden durchzuführen, um den Einfluss der Gold-Oberfläche auf die ohmschen- und injektionsbasierten Widerstandsanteile beschreiben zu können und mehr Verständnis über die Hintergründe und die Zusammensetzung der limitierenden Kontaktwiderstände an den Elektroden zu erlangen. Eine Möglichkeit zur reproduzierbaren Vorbehandlung des Goldes stellen z.B. selbstorganisierende Molekülmonolagen (*self-assembled monolayer*, SAM) dar, die in der Lage sind, sowohl die Austrittsarbeit der Elektroden als auch die resultierenden Kontaktwiderstände in der OFET Struktur zu beeinflussen. [109–111]

## Anhang A: Conductive-AFM an organischen Halbleitern

Mit dem hier aufgebauten und verwendeten Messgerät sind auch *Conductive-AFM* Messungen möglich. Diese Möglichkeit wurde genutzt, um Strom-Spannungskennlinien von den organischen Halbleitern PCIC, 4MeO (3-(4-methoxyphenyl)-1-(phenyl)imidazo[1,5-*a*]pyridin) und 4FPhPhIP (3-(4-fluorophenyl)-1-(phenyl)imidazo[1,5-*a*]pyridin) aufzunehmen. Da es sich um ein Nebenprojekt abseits der in dieser Arbeit hauptsächlich beschriebenen Messmethoden handelt, wird es im Anhang separat dokumentiert.

Zunächst werden in den folgenden Kapiteln grundlegende Sachverhalte der *Conductive-AFM* Messmethoden beschrieben sowie die technische Durchführung und die Parameterwahl bei den Messungen erläutert. Anschließend wird auf die Erfassung von Strom-Spannungskennlinien eingegangen, die im Kontext weicher, organischer Halbleitermaterialien den vielversprechendsten Ansatz darstellen. Die Ergebnisse sind kurz kommentiert und sollen Einblick und Inspiration geben, was mit dem aufgebauten Messgerät zusätzlich zu den *in-situ* KPFM-Messverfahren erreichbar ist.

### A.1 Conductive-AFM im Kontaktmodus

Werden Messungen im normalen Kontaktmodus des AFM durchgeführt, so ist es bei Verwendung leitfähig beschichteter Spitzen (Gold, Platin, Titanitrid) möglich, während des Rasterns der Probe eine kontinuierliche Spannung an die Spitze anzulegen. Der durch die Spitze laufende Strom wird an jedem Messpunkt zusätzlich zu den übrigen Messwerten (Normalkraft, Höhe, etc.) mitgemessen und dann grafisch dargestellt. Dieses Verfahren wird teilweise auch als *Spreading-Resistance Microscopy* bezeichnet, da über die festgelegte Spannung und den örtlich aufgelösten Strom auch ein örtlich aufgelöster Widerstand errechnet werden kann.

Bei der praktischen Umsetzung dieses Messverfahrens ergeben sich allerdings einige Probleme. Zum einen ist es schwierig, den Parameter des Anpressdrucks (wird in der Software von *AIST-NT* als *nf shift* bezeichnet) einzustellen, sodass ausreichend Kontakt zur Oberfläche hergestellt ist, aber die Spitze nicht direkt beschädigt wird. Harte und raue Oberflächen wie z.B. ITO haben häufig dazu geführt, dass die Beschichtung der Spitzen abgerieben wurde. [112] Zum anderen werden weiche Materialien, die nicht stark an ihre Unterlage angebunden sind, von der Spitze verschoben anstatt vermessen zu werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten molekularen Halbleiter sind in der Regel eher weich und sollten deshalb nicht im reinen Kontaktmodus vermessen werden. Da für *Conductive-AFM* aber der Kontakt zur Oberfläche zwingend notwendig ist, wurde ein bereits für das Gerät implementierter Hybridmodus verwendet: der sogenannte *I-Top-Mode*.

## A.2 Conductive-AFM im I-Top-Mode

Der *I-Top-Mode* ist eine Mischung aus Kontaktmodus und *Top Mode*. Es werden leitfähig beschichtete Spitzen benötigt, die für *Noncontact* oder *Tapping* ausgelegt sind. Weichere Cantilever mit geringer Resonanzfrequenzen sind empfehlenswert, wenn organische Halbleiter vermessen werden sollen. Der Messablauf gliedert sich wie folgt und bezieht sich in den Einstellungen auf die Abbildung A.1:

- Probe und Spitze sind einige Nanometer voneinander entfernt, die Spitze ist auf dem Potential „*up voltage*“.
- Über den *z-Piezo* wird die Probe in Richtung schwingender Spitze verfahren, bis die *Magnitude* des *Cantilevers* den eingestellten *Setpoint* erreicht. Dieser Vorgang entspricht dem *Landing* Vorgang bei normalen Messungen.
- Die Höhe der Piezoauslenkung im *Setpoint* ergibt die morphologische Höhe dieses Messpunktes.
- Der für die Schwingungsanregung des *Cantilevers* genutzte Piezo wird ausgeschaltet und die Probe näher an die Spitze gebracht, bis die Photodiode eine Verbiegung des *Cantilevers* aufgrund des Oberflächenkontakts feststellt. Die Stärke der Biegung des *Cantilevers* bzw. die Kraft, mit der die Spitze auf die Probe drückt, wird dabei durch den Parameter „*nf shift*“ bestimmt.
- Die Spannung des Parameters „*voltage*“ wird angelegt und die Strommessung für den im Parameter „*measure*“ festgelegten Zeitraum durchgeführt.
- Die Spannung wird zurück auf „*up voltage*“ geändert und die Probe auf den ursprünglichen Abstand zu Beginn der Prozedur zurückgefahren.
- Durch Auslenkung des x- oder y-Piezos wird die nächste Messstelle angefahren.
- Der für die Schwingungsanregung des *Cantilevers* genutzte Piezo wird wieder gestartet.

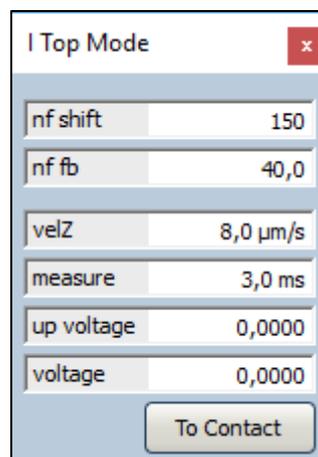


Abbildung A.1: Einstellungsfenster mit den nötigen Parametern für den *I-Top-Mode*.

Bei diesem Messverfahren wirken keine lateralen Kräfte auf die Probe, wodurch ein Verschieben oder ein Verkratzen der Oberfläche vermieden wird. Zusätzlich wird dadurch auch die Spitze selbst geschont. Aufgrund der vielen einzelnen Arbeitsschritte ist dieser Modus allerdings sehr langsam, sodass für eine akzeptable Messzeit die Pixelauflösung verringert werden muss. Der gemessene Stromwert auf einer Oberfläche hängt stark von den gewählten Parametern in den Messeinstellungen ab, vor allem von der gewählten Kraft zum Anpressen der Spitze (*nf shift*) und der Zeit, wie lange der gemessene Strom integriert wird. In Abbildung A.2 sind mehrere Messungen an einem mit ITO beschichteten Glassubstrat gezeigt. Die verwendete Spannung betrug 20 mV. Unter Berücksichtigung des 10 M $\Omega$  Vorwiderstands (siehe Kapitel 3.5), wären 200 pA der maximal fließende Strom in den folgenden Experimenten. Ein Wert von 1000 für *nf shift* führt zu sehr geringen Strömen von 10 - 20 pA und eine Erhöhung dieses Wertes lässt die Ströme langsam steigen. Zwischen 2500 und 3000 lassen sich kaum noch Unterschiede feststellen, sodass Werte in diesem Bereich zu reproduzierbareren Ergebnissen bei dieser Probenbeschaffenheit führen.

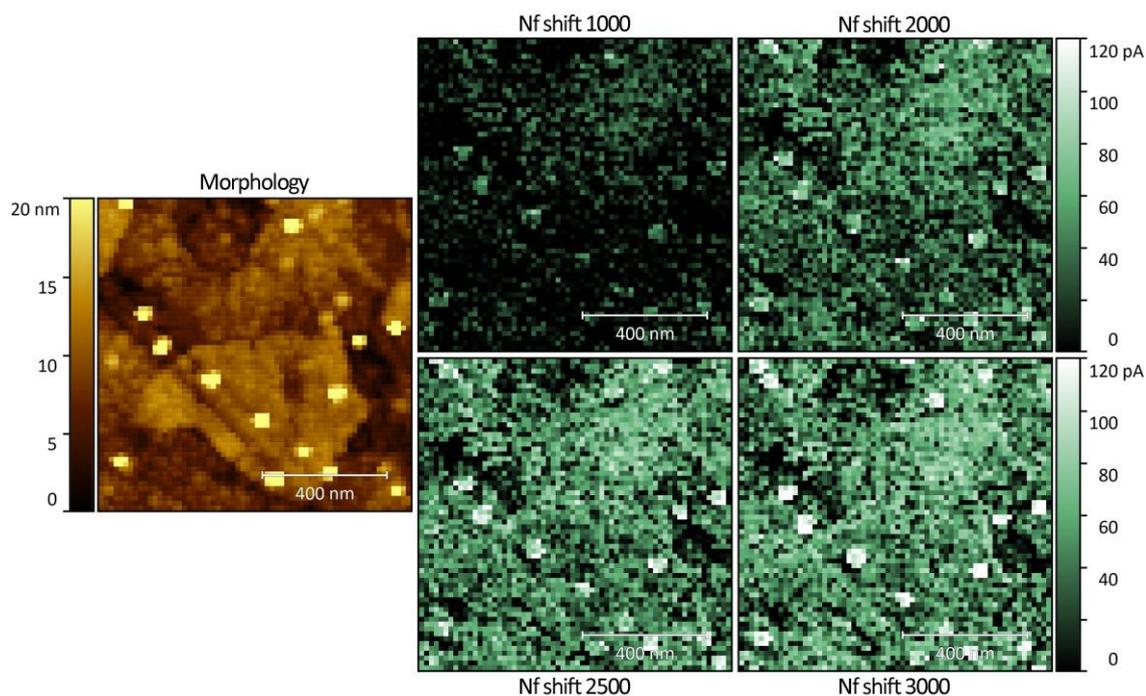


Abbildung A.2: Messungen von ITO-Glas im *I-Top-Mode* für verschiedene Werte des Parameters *nf shift* bei 5 ms Messdauer.

In Abbildung A.3 wurde die Messung bei einem *nf shift* von 3000 und unterschiedlichen Messdauern wiederholt. Bei kurzen Zeiträumen von 1 bzw. 3 ms sind die gemessenen Ströme äußerst niedrig. Lediglich die auf der Oberfläche befindlichen Artefakte zeigen einen nennenswerten Strom. Für 5 ms ergibt sich ein gleichmäßiges Bild mit Strömen knapp unter 100 pA. Bei längerer Messung von 10 ms werden teilweise die maximal erreichbaren 200 pA gemessen, wobei der Einfluss der Morphologie, wie er bei den anderen

Bildern zu sehen ist, bei einer anderen Skalierung ebenfalls zu sehen wäre. Für die belastbare Bestimmung lokaler Widerstände werden also sehr hohe Messdauern benötigt, die auch über die 10 ms pro Messpunkt hinausgehen. Zur Charakterisierung der Filmhomogenität reichen aber auch kürzere Messdauern aus.

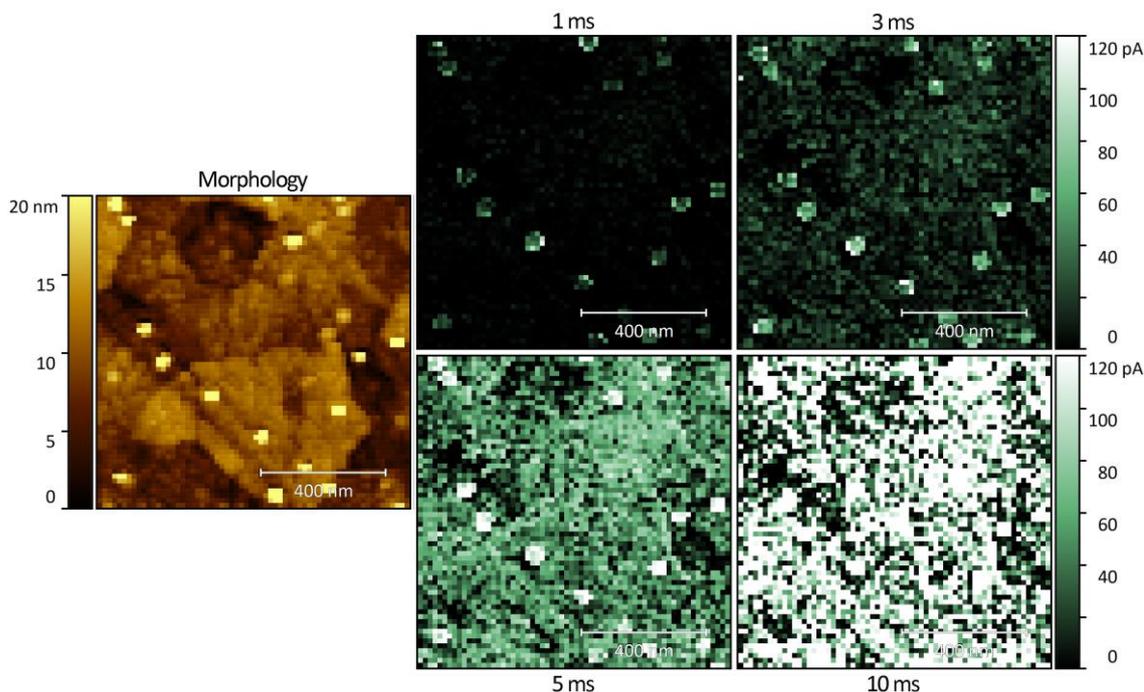


Abbildung A.3: Messungen von ITO-Glas im *I-Top-Mode* für verschiedene Messdauern in Kontakt.

Beim hier gezeigten Beispiel in den Abbildungen A.2 und A.3 wurde mit einer Goldspitze gemessen. Der Kontakt mit der ITO-Oberfläche wird sich also ohmsch einstellen. Bei der Vermessung von (organischen) Halbleitern kann es auch zur Ausbildung von Schottky-Kontakten kommen, weshalb das jeweilige Material, mit dem die Spitze beschichtet ist, immer mit charakterisiert wird. Solche Metall-Halbleiter-Kontakte sind sperrend, sodass die Durchbruchspannung überschritten werden muss, um Strom messen zu können, was wiederum zu hohen angelegten Spannungen führt. Diese haben zur Folge, dass es, zumindest bei organischen Halbleitern, vor der Stromleitung zu einer elektrostatischen Aufladung kommen kann und damit zu ungewollter Probenmanipulation. Bei der in Abbildung A.4 dargestellten Messung wurde das Molekül 4FPhPhIP zu einer nicht deckenden Schicht auf PEDOT:PSS aufgedampft und dann im *I-Top-Mode* untersucht. Auch wenn größere Spannungen bis zu 3 V an die Spitze angelegt wurden, konnte dabei kein nennenswerter Strom durch die Inseln gemessen werden. Ab einer Spannung von 3 V wurden die elektrischen Felder allerdings so groß, dass Inseln teilweise mobil wurden, weshalb eine weitere Erhöhung der Spannung keinen Sinn gemacht hätte. Dieser Effekt ist in Abbildung A.4 gezeigt. Die große Insel im oberen rechten Teil des Messbereichs hat sich nach einigen Messungen auf mehrere Bereiche aufgeteilt.

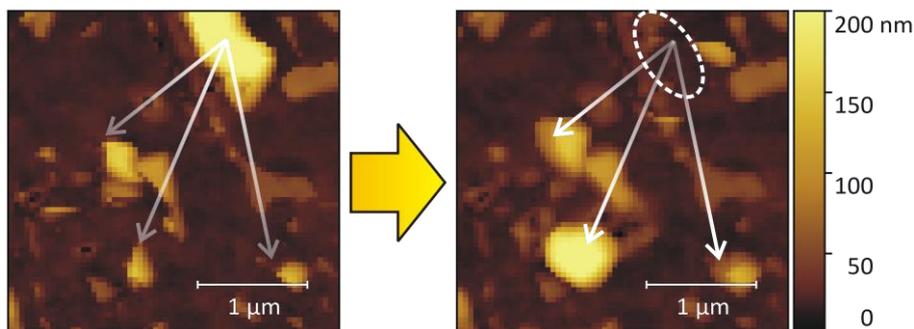


Abbildung A.4: Veränderungen der Morphologie aufgrund der Messungen im *I-Top-Mode* an 4FPhPhIP.

Aufgrund der komplexen Kontakteinstellung zwischen organischem Halbleiter und einer metallisch beschichteten Spitze, sind reine Stromwerte nicht sehr aussagekräftig. Um trotzdem etwas über die Stromleitung in organischen Filmen aussagen zu können, eignet sich eine leichte Abwandlung des hier beschriebenen Modus, bei der nach einer rein morphologischen Messung ein bestimmter Punkt angefahren und nur an dieser Stelle in den Kontaktmodus gewechselt wird. Dies ist im folgenden Unterkapitel beschrieben.

### A.3 Strom-Spannungskennlinien

Für die Erfassung von Strom-Spannungskennlinien ist zunächst eine reproduzierbare Topographie nötig. Zudem darf der *Drift* der Probe nicht zu groß sein. Er wird am besten in zwei aufeinanderfolgenden Messungen an der gleichen Stelle der Oberfläche überprüft.

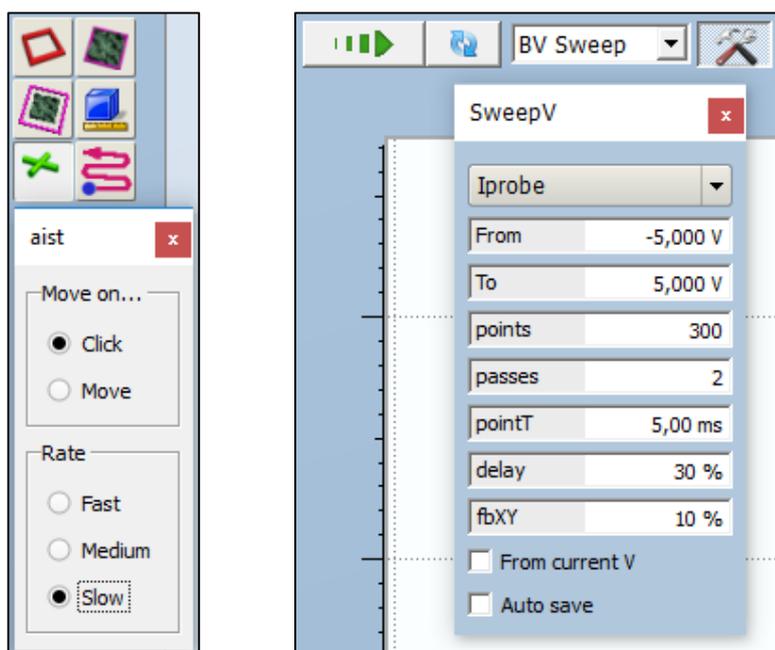


Abbildung A.5: Einstellungsfenster der *AIST*-Software für das Positionieren der Spitze (links) und das Erfassen der Strom-Spannungskennlinie im „*Curves View*“ (rechts).

Über die in Abbildung A.5 gezeigten Einstellungsfenster ist es möglich, die Spitze (im laufenden *Feedback*) auf eine bestimmte Position der Probe zu verfahren, beispielsweise auf eine Insel. Ist sie in Position, so nutzt man das Einstellungsfenster des *I-Top-Mode* in Abbildung A.1, gibt einen Wert für die Kraft ein, die die Spitze auf die Probenposition ausüben soll, setzt die Spannungswerte auf 0 V und drückt die Schaltfläche „*To Contact*“. Die Schwingungsanregung der Spitze wird gestoppt und die Spitze in Kontakt mit der Oberfläche gebracht. Nun wechselt man vom Bereich „*Scan*“ der Software in den „*Curves View*“, in dem die in Abbildung A.5 gezeigten Einstellungen für den „*Voltage Sweep*“ vorgenommen werden und dann die Strom-Spannungskennlinie über Drücken des grünen Pfeils aufgenommen wird.

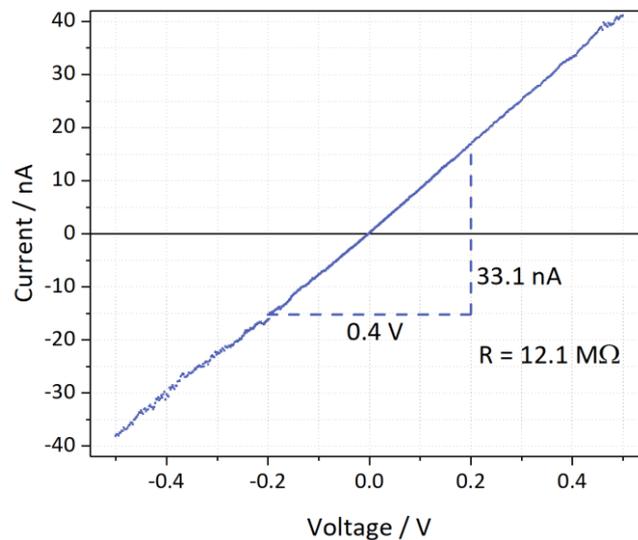


Abbildung A.6: Strom-Spannungskennlinie des Kontaktes von Goldspitze zu Goldsubstrat.

Für die Kombination aus der mit Gold beschichteten Spitze und einem mit Gold besputterten Glassubstrat ist eine Strom-Spannungskennlinie exemplarisch in Abbildung A.6 gezeigt. Erwartungsgemäß ist der Verlauf der Kennlinie linear, da dieser Kontakt ohmsch ist. Der aus den Messwerten errechnete Widerstand beträgt  $12.1 \text{ M}\Omega$  und setzt sich aus dem Widerstand des punktförmigen Kontaktes von Spitze und Probe und dem  $10 \text{ M}\Omega$  Vorwiderstand zusammen. Die Abweichung resultiert aus dem Punktkontakt der Spitze, möglicherweise Verunreinigungen durch vorhergehende Messungen auf organischem Material und den Schwankungen des Vorwiderstandes selbst. Ein größerer Anpressdruck der Spitze vergrößert die Kontaktfläche und bringt den Widerstandswert näher an den Wert des Vorwiderstandes.

Weiches, organisches Material benötigt andere Messparameter als harte anorganische Oberflächen. Wie sich herausstellte, sind die in dieser Arbeit für elektrische Messungen zumeist genutzten Spitzen des Typs *OPUS 160AC-GG* zu steif, um ohne Beschädigung

der Probe für mehrere Sekunden im Kontaktmodus zu verbleiben. Bis eine für die Photodiode messbare Verbiegung des *Cantilevers* eintritt, ist die ausgeübte Kraft der Spitze auf die Moleküle bereits so hoch, sodass die Spitze die organische Schicht durchbohrt, wie es in Abbildung A.7 für eine Schicht aus PCIC an mehreren Stellen exemplarisch gezeigt ist. Bei Nutzung eines längeren und weicheren *Cantilevers* erhöht sich die Sensitivität des Messgeräts für die Verbiegung des *Cantilevers* und die Kräfte können feiner justiert werden. Spitzen des Typs *OPUS 160AC-GG* haben eine angegebene Federkonstante von 26 N/m. Das daran angelehnte Modell *OPUS 240AC-GG* mit längerem *Cantilever* hat eine Federkonstante von nur noch 2 N/m. Mit geringerer Federkonstante geht allerdings auch eine verringerte Resonanzfrequenz einher (300 kHz zu 70 kHz), sodass unter Umständen bei diesen Spitzen die Messgeschwindigkeit herabgesetzt werden muss. Für die Inseln aus 4MeO und PCIC hat sich ein Wert von 60 für den *Nf shift* als gut erwiesen.

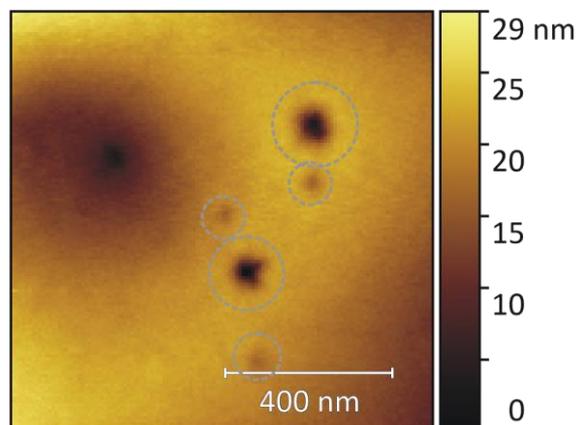


Abbildung A.7: Film aus PCIC mit mehreren durch die Spitze verursachten Löchern (markiert) zur experimentellen Bestimmung des Wertes für den Parameter *Nf shift*.

In Abbildung A.8 sind die Strom-Spannungskennlinien für Inseln aus Molekülen von PCIC und 4MeO auf Gold zusammen mit Markierungen, an welcher Stelle diese Messwerte aufgenommen wurden, dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Durchbruchsspannung für 4MeO geringer ist als die für PCIC im verwendeten Aufbau. Außerdem baut sich entsprechend der Geometrie eine doppelte Diodenstruktur aus, wobei die Durchbruchsspannung in die negative Richtung erhöht ist. Die Kontaktierung der Insel durch die Spitze und das Substrat ist trotz des gleichen verwendeten Materials nicht vollständig symmetrisch. Geometrie und Kontaktierungsfläche scheinen eine große Rolle zu spielen und müssen berücksichtigt werden. Dies ist nicht unbedingt überraschend, da die Injektion von Ladungsträgern eben auch als flächenabhängig beschrieben ist. [25] Um dieses Phänomen weiter aufzuklären, könnte in Zukunft u. a. auch Impedanzspektroskopie an einzelnen Molekülinseln genutzt werden. Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau erlaubt es, mithilfe des *Signal Access Modules* externe Signale für die Spitze ein- und auszukoppeln.

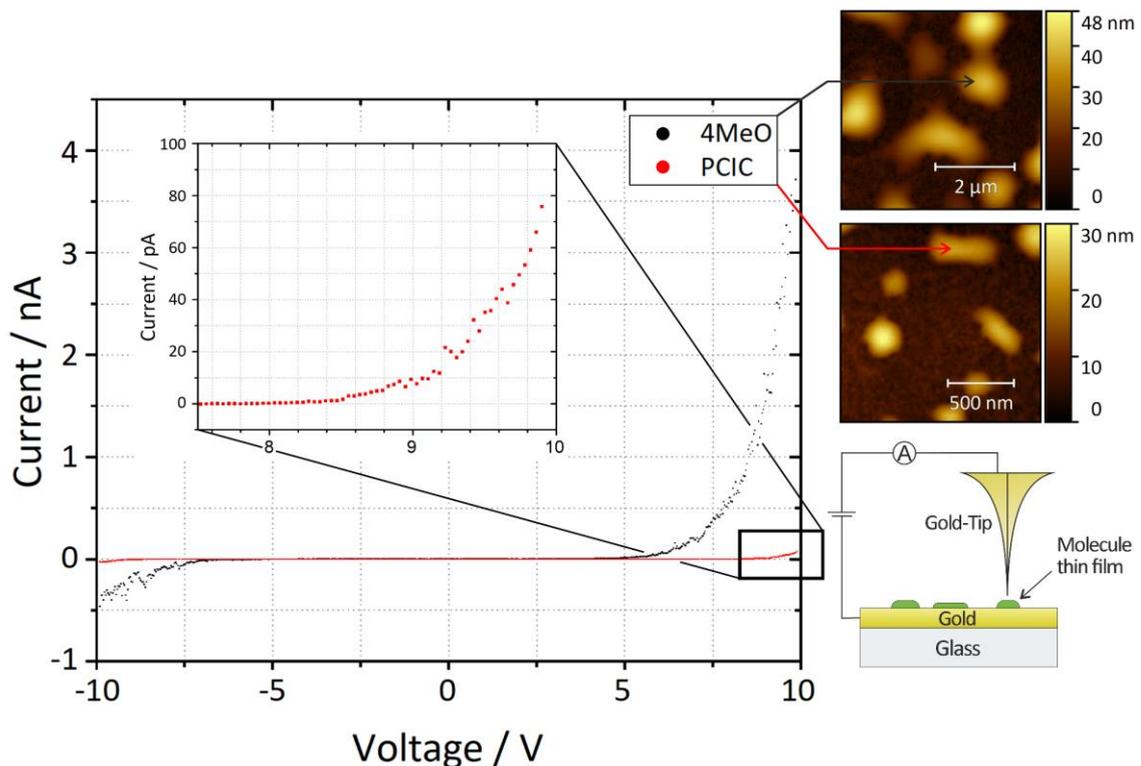


Abbildung A.8: Strom-Spannungskennlinien von Inseln aus 4MeO und PCIC auf einem Goldsubstrat. Leicht abgeändert entnommen aus einem Beitrag zur DPG Frühjahrstagung 2018, Berlin.

Strom-Spannungskennlinien können durch die Informationen aus der Topographie auch schichtdickenabhängig erfasst werden. Dies ist in Abbildung A.9 gezeigt. Ein PCIC-Film auf Gold wurde morphologisch vermessen und anschließend wurden Kennlinien an jedem der sechs markierten Punkte entlang des Höhenprofils aufgenommen. Die jeweiligen Kennlinien sind in den Grafiken darunter zu sehen. Mittels Schwingquarz wurde in diesem Beispiel eine Schichtdicke von 20 nm bestimmt. Da der Film bereits deckend war, kann die Höhenskala der Abbildung nicht die absolute Schichtdicke wiedergeben. Schätzungsweise ist der Film 5-10 nm dicker als an der Y-Achse unter *Height* angegeben. Es sind deutlich die Unterschiede zwischen den einzelnen Messpunkten in den Strömen zu erkennen, allerdings keine Unterschiede in der Durchbruchsspannung der Schottky-Diode. Die Art des Kontaktes ändert sich also nicht, wobei die durchaus beträchtliche Änderung des Stroms um mehrere hundert Pikoampere sowohl in der unterschiedlichen Kontaktfläche durch die Spitze als auch durch die Materialdicke begründet sein kann. Da mehrere Durchgänge dieses Experiments ähnlich bleibende Resultate lieferten, kann eine statistische Komponente bei der Landung der Spitze ausgeschlossen werden. Wird von einer reinen Schichtdickenabhängigkeit ausgegangen, so kann der Quotient aus spezifischem Widerstand  $\rho$  und der Fläche  $A$  für die verschiedenen Fälle bestimmt werden. Dabei fällt auf, dass  $\rho$  nicht konstant ist, sondern sich rasch mit zunehmender Schichtdicke

vergrößert. Es steht noch aus zu beurteilen, ob dieser Effekt der Mess- bzw. Positionierungsauigkeit, der Messgeometrie zwischen Spitze und Film (veränderliche Fläche  $A$ ), oder den Materialeigenschaften selbst geschuldet ist.

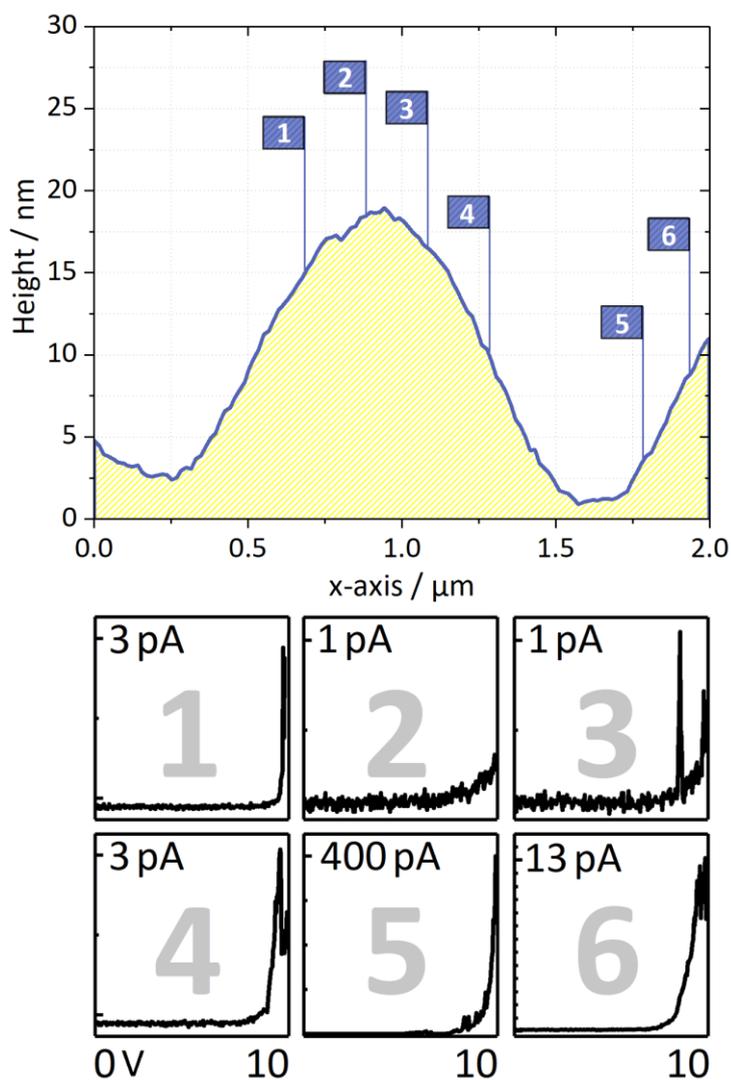


Abbildung A.9: Aufnahme von mehreren Strom-Spannungskennlinien entlang des Höhenprofils eines 20 nm dicken PCIC Films auf Gold.



## Abkürzungsverzeichnis

- AM – Amplitudenmodulation (*Amplitude Modulation*)
- AFM – Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy*)
- BCP – Bathocuproin
- BQA – Bis(8-chinolinyl)amid
- CPD – Kontaktpotentialdifferenz (*Contact Potential Difference*)
- CT – Ladungstransfer (*Charge Transfer*)
- DFM – Dynamische Kraftmikroskopie (*Dynamic Force Microscopy*)
- DOS – Zustandsdichte (*Density of States*)
- DPG – Deutsche Physikalische Gesellschaft
- EBL – Elektronenblockierschicht (*Electron Blocking Layer*)
- EIL – Elektroneninjektionsschicht (*Electron Injection Layer*)
- EL – Elektrolumineszenz (*Electroluminescence*)
- FM – Frequenzmodulation (*Frequency Modulation*)
- F<sub>16</sub>PcCu – Perfluoriertes Kupferphthalocyanin
- HBL – Lochblockierschicht (*Hole Blocking Layer*)
- HIL – Lochinjektionsschicht (*Hole Injection Layer*)
- HMDS – Hexamethyldisilazan (*Hexamethyldisilazane*)
- HOMO – Höchstes, besetztes Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*)
- HOPG – Pyrolytischer Graphit (*Highly oriented pyrolytic graphite*)
- IC – Imidazochinolin (*Imidazoquinoline*)
- IP – Imidazopyridin (*Imidazopyridine*)
- ITO – Indium-Zinn-Oxid (*Indium-Tin-Oxide*)
- KCl – Kaliumchlorid
- KPFM – Kelvinsonden-Kraftmikroskopie (*Kelvin Probe Force Microscopy*)
- LiPON – *Lithium Phosphorus Oxynitride*
- LUMO – Niedrigst unbesetztes Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital*)
- MO – Molekülorbital (*Molecular Orbital*)
- OFET – Organischer Feldeffekttransistor (*Organic Field Effect Transistor*)

- 
- OLED – Organische Leuchtdiode (*Organic Light Emitting Diode*)
- OXD-7 – 1,3-Bis[2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-5-yl]benzol
- PcCu – Kupferphthalocyanin
- PCIC – 1-(pyridin-2-yl)-3-(chinolin-2-yl)imidazo[1,5-*a*]chinolin
- PEDOT:PSS – Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : Polystyrolsulfonat
- PEEK – Polyetheretherketon (*Polyether ether ketone*)
- PL – Photolumineszenz (*Photoluminescence*)
- PLL – Phasenregelschleife (*Phase-Lock-Loop*)
- PLED – Polymer Leuchtdiode (*Polymer Light Emitting Diode*)
- PVD – Physikalische Gasphasenabscheidung (*Physical Vapor Deposition*)
- PVK – Poly(9-vinylcarbazol)
- SAM – Selbstorganisierende Monolage (*Self-Assembled Monolayer*)
- STM – Rastertunnelmikroskop (*Scanning Tunneling Microscope*)
- 4FPhPhIP – 3-(4-fluorophenyl)-1-(phenyl)imidazo[1,5-*a*]pyridin
- 4MeO – 3-(4-methoxyphenyl)-1-(phenyl)imidazo[1,5-*a*]pyridin
- $\alpha$ -NPD – N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin

## Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Personen und Institutionen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit direkt oder auch indirekt unterstützt haben. Ich danke...

**Prof. Dr. Derck Schlettwein** für die Überlassung dieses spannenden Themas, die Freiheit und Eigenverantwortung, die ich bei der Umsetzung genossen habe, und die vielen anregenden Diskussionen und Ratschläge.

**Prof. Dr. André Schirmeisen** für die Bereitschaft zur Begutachtung meiner Arbeit.

**Peter Vernhout** für die sehr gute und inspirierende Zusammenarbeit beim Aufbau des Rasterkraftmikroskops und für die zahlreichen Hilfestellungen im Anschluss daran.

**Georg Albrecht** für die produktive Gemeinschaftsarbeit, konstruktiven Diskussionen und die Einweisung in die Arbeiten im Reinraum.

**Prof. Dr. Richard Göttlich** und **Jasmin Martha Herr** für die Überlassung des organischen Halbleiters PCIC.

**Silvia Schmandt**, die mir bei technischen und organisatorischen Fragen immer mit Rat und Tat zur Seite stand.

**der Feinmechanischen Werkstatt der Physikalischen Institute** und insbesondere **Andreas Katzer** für die häufig spontane und doch stets sehr zügige Hilfestellung.

**Thomas Wasem** für seine Hilfe bei der Konstruktion der Transferkammer.

**der Elektronikwerkstatt des Fachbereichs 07** für die vielen kleinen Reparaturen und die guten Lösungsvorschläge zur Kontaktierung der *Sample Chips*.

**Pascal Schweitzer** für seine gelungene Arbeit an Transistorstrukturen aus  $F_{16}PcCu$ , die ich Rahmen seines Vertiefungsmoduls betreuen durfte.

**Eric Yanchenko**, der in seinem über das *rise*-Programm des DAAD geförderten Auslandspraktikum mit mir zusammen die ersten KPFM-Messungen an PCIC durchführte.

**Yannik Schneider** für seine Hilfe bei der Etablierung elektrischer Messverfahren in seinem von mir betreuten Vertiefungsmodul.

**Daniel Holzacker** und **Fabian Preuß**, die in ihrem Forschungspraktikum „Dünne Schichten und Oberflächen“ zu der erfolgreichen Etablierung der Potentiometrie als Messverfahren beigetragen haben.

**Dr. Martina Hecker** für die gute Zusammenarbeit und die Hilfe bei der Erstellung der REM-Aufnahmen.

**allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der AG Schlettwein** für das immer freundliche Arbeitsklima, das gute Miteinander, die fruchtbaren Diskussionen und die lange Zeit, die ihr mich begleitet habt.

**meiner Katharina**, die mich die ganze Zeit hinweg bedingungslos unterstützt hat und auch in schwierigen Phasen zu mir stand, die ich im Zweifel jederzeit um Rat fragen konnte und die mich immer wieder angetrieben hat, wenn die Motivation einmal fehlte.

**meiner Familie und meinen Freunden**, deren Rückhalt ich nicht missen möchte und die mich stets motiviert haben.

## Literaturverzeichnis

1. Borgia, E. *The Internet of Things vision: Key features, applications and open issues*. Comput. Commun. (2014) 54, DOI: 10.1016/j.comcom.2014.09.008
2. IHS, forbes.com, Statista. *Internet of Things (IoT) connected devices installed base worldwide from 2015 to 2025*. <https://www.statista.com/statistics/471264/iot-number-of-connected-devices-worldwide/> (zuletzt geprüft am 19.11.2018)
3. Williams, E. D.; Ayres, R. U.; Heller, M. *The 1.7 Kilogram Microchip: Energy and Material Use in the Production of Semiconductor Devices*. Environ. Sci. Technol. (2002) 36, DOI: 10.1021/es025643o
4. Irimia-Vladu, M. "Green" electronics: Biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future. Chem. Soc. Rev. (2014) 43, DOI: 10.1039/c3cs60235d
5. Williams, E. D. *Revisiting energy used to manufacture a desktop computer: hybrid analysis combining process and economic input-output methods*. In *IEEE International Symposium on Electronics and the Environment. Conference Record.*, 2004; pp 80–85
6. Koch, N. *Organic electronic devices and their functional interfaces*. Chemphyschem (2007) 8, DOI: 10.1002/cphc.200700177
7. Jørgensen, M.; Norrman, K.; Gevorgyan, S. A.; Tromholt, T.; Andreasen, B.; Krebs, F. C. *Stability of polymer solar cells*. Adv. Mater. (2012) 24, DOI: 10.1002/adma.201104187
8. Mei, J.; Diao, Y.; Appleton, A. L.; Fang, L.; Bao, Z. *Integrated materials design of organic semiconductors for field-effect transistors*. J. Am. Chem. Soc. (2013) 135, DOI: 10.1021/ja400881n
9. Janssen, R. A. J.; Nelson, J. *Factors limiting device efficiency in organic photovoltaics*. Adv. Mater. (2013) 25, DOI: 10.1002/adma.201202873
10. Street, R. A. *Thin-Film Transistors*. Adv. Mater. (2009) 21, DOI: 10.1002/adma.200803211
11. Tobjörk, D.; Österbacka, R. *Paper electronics*. Adv. Mater. (2011) 23, DOI: 10.1002/adma.201004692
12. Horowitz, G. *Organic thin film transistors: From theory to real devices*. J. Mater. Res. (2004) 19, DOI: 10.1557/JMR.2004.0266
13. Steudel, S.; Vusser, S. de; Myny, K.; Lenex, M.; Genoe, J.; Heremans, P. *Comparison of organic diode structures regarding high-frequency rectification behavior in radio-frequency identification tags*. J. Appl. Phys. (2006) 99, DOI: 10.1063/1.2202243
14. Ishii, H.; Hayashi, N.; Ito, E.; Washizu, Y.; Sugi, K.; Kimura, Y.; Niwano, M.; Ouchi, Y.; Seki, K. *Kelvin probe study of band bending at organic semiconductor/metal interfaces: examination of Fermi level alignment*. phys. stat. sol. (a) (2004) 201, DOI: 10.1002/pssa.200404346

15. Schultz, T.; Lenz, T.; Kotadiya, N.; Heimel, G.; Glasser, G.; Berger, R.; Blom, P. W. M.; Amsalem, P.; Leeuw, D. M. de; Koch, N. *Reliable Work Function Determination of Multi-component Surfaces and Interfaces: The Role of Electrostatic Potentials in Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*. *Adv. Mater. Interfaces* (2017) 4, DOI: 10.1002/admi.201700324
16. Melitz, W.; Shen, J.; Kummel, A. C.; Lee, S. *Kelvin probe force microscopy and its application*. *Surf. Sci. Rep.* (2011) 66, DOI: 10.1016/j.surfrep.2010.10.001
17. Bürgi, L.; Richards, T. J.; Friend, R. H.; Siringhaus, H. *Close look at charge carrier injection in polymer field-effect transistors*. *J. Appl. Phys.* (2003) 94, DOI: 10.1063/1.1613369
18. Chiarella, F.; Barra, M.; Carella, A.; Parlato, L.; Sarnelli, E.; Cassinese, A. *Contact-resistance effects in PDI8-CN 2 n-type thin-film transistors investigated by Kelvin-probe potentiometry*. *Org. Electron.* (2016) 28, DOI: 10.1016/j.orgel.2015.11.009
19. Sugimura, H.; Ishida, Y.; Hayashi, K.; Takai, O.; Nakagiri, N. *Potential shielding by the surface water layer in Kelvin probe force microscopy*. *J. Appl. Phys.* (2002) 80, DOI: 10.1063/1.1455145
20. Keil, C.; Schlettwein, D. *Development of the field-effect mobility in thin films of F16PcCu characterized by electrical in situ measurements during device preparation*. *Org. Electron.* (2011) 12, DOI: 10.1016/j.orgel.2011.04.016
21. Geis, C.; Albrecht, G.; Herr, J. M.; Ruhl, J.; Göttlich, R.; Schlettwein, D. *Electroluminescence and contact formation of 1-(pyridin-2-yl)-3-(quinolin-2-yl)imidazo[1,5-a]quinoline thin films*. *Org. Electron.* (2019) 65, DOI: 10.1016/j.orgel.2018.11.032
22. Albrecht, G.; Herr, J. M.; Steinbach, M.; Yanagi, H.; Göttlich, R.; Schlettwein, D. *Synthesis, optical characterization and thin film preparation of 1-(pyridin-2-yl)-3-(quinolin-2-yl)imidazo[1,5-a]quinoline*. *Dyes Pigments* (2018) 158, DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.05.056
23. Albrecht, G.; Locke, H.; Becker, J.; Schweitzer, P.; Geis, C.; Schlettwein, D.; Schreiner, P. R. *Bisquinolylamide Metal Complexes for OFET*. in preparation (2019)
24. Hädener, A.; Kaufmann, H. *Grundlagen der organischen Chemie*, 11., überarb. und erw. Aufl.; Birkhäuser: Basel, Boston, Berlin, 2006
25. Köhler, A.; Bäessler, H. *Electronic processes in organic semiconductors. An introduction*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, Germany, 2015
26. Smith, L. H.; Wasey, J. A. E.; Samuel, I. D. W.; Barnes, W. L. *Light Out-Coupling Efficiencies of Organic Light-Emitting Diode Structures and the Effect of Photoluminescence Quantum Yield*. *Adv. Funct. Mater.* (2005) 15, DOI: 10.1002/adfm.200500283
27. Ng, K. K.; Sze, S. M. *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed.; John Wiley & Sons Incorporated, 2006
28. Ishii, H.; Sugiyama, K.; Ito, E.; Seki, K. *Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces*. *Adv. Mater.* (1999) 11, DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199906)11:8<605:AID-ADMA605>3.0.CO;2-Q

29. Choong, V.-E.; Mason, M. G.; Tang, C. W.; Gao, Y. *Investigation of the interface formation between calcium and tris-(8-hydroxy quinoline) aluminum*. Appl. Phys. Lett. (1998) 72, DOI: 10.1063/1.121100
30. Kahn, A.; Koch, N.; Gao, W. *Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and  $\pi$ -conjugated molecular films*. J. Polym. Sci. B Polym. Phys. (2003) 41, DOI: 10.1002/polb.10642
31. Toyoshima, S.; Kuwabara, K.; Sakurai, T.; Taima, T.; Saito, K.; Kato, H.; Akimoto, K. *Electronic Structure of Bathocuproine on Metal Studied by Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*. Jpn. J. Appl. Phys. (2007) 46, DOI: 10.1143/JJAP.46.2692
32. Brütting, W.; Berleb, S.; Mückl, A. G. *Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials*. Org. Electron. (2001) 2, DOI: 10.1016/S1566-1199(01)00009-X
33. Klauk, H. *Organic electronics*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2006
34. Necliudov, P. V.; Shur, M. S.; Gundlach, D. J.; Jackson, T. N. *Contact resistance extraction in pentacene thin film transistors*. Solid State Electron. (2003) 47, DOI: 10.1016/S0038-1101(02)00204-6
35. Scholz, R.; Lehmann, D.; Müller, A.-D.; Müller, F.; Zahn, D. R. T. *Potentiometry on pentacene OFETs: Charge carrier mobilities and injection barriers in bottom and top contact configurations*. phys. stat. sol. (a) (2008) 205, DOI: 10.1002/pssa.200723415
36. Claessens, C. G.; Hahn, U.; Torres, T. *Phthalocyanines: from outstanding electronic properties to emerging applications*. Chem. Rec. (2008) 8, DOI: 10.1002/tcr.20139
37. Hoshino, A.; Takenaka, Y.; Izukashi, M.; Yoshida, H.; Miyaji, H. *Epitaxial Growth of Copper and Cobalt Phthalocyanines on KCl*. Jpn. J. Appl. Phys. (2004) 43, DOI: 10.1143/JJAP.43.4344
38. Lorenz, E.; Keil, C.; Schlettwein, D. *Structure and morphology in thin films of perfluorinated copper phthalocyanine grown on alkali halide surfaces (001)*. J. Porphyrins Phthalocyanines (2012) 16, DOI: 10.1142/S1088424612501064
39. Yanagiya, S.; Wakamatsu, H.; Nishikata, O.; Mori, A.; Inoue, T. *Growth of copper-phthalocyanine nano-crystallite epitaxially grown on KCl (001) substrate*. J. Cryst. Growth (2005) 275, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.11.317
40. Peisert, H.; Knupfer, M.; Schwieger, T.; Fuentes, G. G.; Olligs, D.; Fink, J.; Schmidt, T. *Fluorination of copper phthalocyanines: Electronic structure and interface properties*. J. Appl. Phys. (2003) 93, DOI: 10.1063/1.1577223
41. Kirchmeyer, S.; Reuter, K. *Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*. J. Mater. Chem. (2005) 15, DOI: 10.1039/b417803n
42. Lövenich, W. *PEDOT-properties and applications*. Polym. Sci. Ser. C (2014) 56, DOI: 10.1134/S1811238214010068

43. D'Angelo, P.; Barra, M.; Cassinese, A.; Maglione, M. G.; Vacca, P.; Minarini, C.; Rubino, A. *Electrical transport properties characterization of PVK (poly N-vinylcarbazole) for electroluminescent devices applications*. *Solid State Electron.* (2007) 51, DOI: 10.1016/j.sse.2006.11.008
44. Kido, J.; Hongawa, K.; Okuyama, K.; Nagai, K. *Bright blue electroluminescence from poly(N-vinylcarbazole)*. *Jpn. J. Appl. Phys.* (1993) 63, DOI: 10.1063/1.110402
45. Cai, M.; Xiao, T.; Chen, Y.; Hellerich, E.; Liu, R.; Shinar, R.; Shinar, J. *Effect of molecular weight on the efficiency of poly(N-vinylcarbazole)-based polymer light-emitting diodes*. *Appl. Phys. Lett.* (2011) 99, DOI: 10.1063/1.3659467
46. Lee, J.; Park, S.; Lee, Y.; Kim, H.; Shin, D.; Jeong, J.; Jeong, K.; Cho, S. W.; Lee, H.; Yi, Y. *Electron transport mechanism of bathocuproine exciton blocking layer in organic photovoltaics*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2016) 18, DOI: 10.1039/c5cp07099f
47. Gommans, H.; Verreet, B.; Rand, B. P.; Muller, R.; Poortmans, J.; Heremans, P.; Genoe, J. *On the Role of Bathocuproine in Organic Photovoltaic Cells*. *Adv. Funct. Mater.* (2008) 18, DOI: 10.1002/adfm.200800815
48. O'Brien, D.; Bleyer, A.; Lidzey, D. G.; Bradley, D. D. C.; Tsutsui, T. *Efficient multilayer electroluminescence devices with poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctyloxy-p-phenylenevinylene) as the emissive layer*. *J. Appl. Phys.* (1997) 82, DOI: 10.1063/1.366097
49. Kim, D. U.; Aminaka, E.-i.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Comparison of Device Performance in Two Thin-Film Electroluminescent Devices Made of Vacuum-Sublimed Dye Film and Spin-Coated Polymer Film*. *Jpn. J. Appl. Phys.* (1995) 34, DOI: 10.1143/JJAP.34.6255
50. Tsutsui, T.; Aminaka, E.-i.; Tokuhisa, H. *Revisit on the role of oxadiazole hole blocking layer in organic multilayer electroluminescent devices*. *Synthetic Met.* (1997) 85, DOI: 10.1016/S0379-6779(97)80208-1
51. Garino, C.; Ruiu, T.; Salassa, L.; Albertino, A.; Volpi, G.; Nervi, C.; Gobetto, R.; Hardcastle, K. I. *Spectroscopic and Computational Study on New Blue Emitting ReL(CO)<sub>3</sub>Cl Complexes Containing Pyridylimidazo[1,5-a]pyridine Ligands*. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 2008, DOI: 10.1002/ejic.200800348
52. Volpi, G.; Magnano, G.; Benesperi, I.; Saccone, D.; Priola, E.; Gianotti, V.; Milanese, M.; Conterosito, E.; Barolo, C.; Viscardi, G. *One pot synthesis of low cost emitters with large Stokes' shift*. *Dyes Pigments* (2017) 137, DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.09.056
53. Albrecht, G.; Rössiger, C.; Herr, J. M.; Locke, H.; Yanagi, H.; Göttlich, R.; Schlettwein, D. *Optimization of the substitution pattern of 1,3-disubstituted imidazo[1,5-a]pyridines and -quinolines for electro-optical applications*. submitted (2019)
54. Smith, D. L. *Thin-film deposition. Principles and practice*, Internat. ed.; McGraw-Hill: Boston, 1995
55. Forrest, S. R. *Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques*. *Chem. Rev.* (1997) 97, DOI: 10.1021/cr941014o

56. Song, Y.; Zhao, B.; Zhang, L.; Lü, J.; Wang, S.; Dong, Y.; Hu, J. *The origin of the "snap-in" in the force curve between AFM probe and the water/gas interface of nanobubbles*. *Chemphyschem* (2014) 15, DOI: 10.1002/cphc.201301081
57. Voigtländer, B. *Scanning probe microscopy. Atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy*; Nanoscience and technology; Springer: Heidelberg, 2015
58. Haas, G. A.; Thomas, R. E. *Distribution of Crystal Orientation and Work Function in Tungsten Ribbons*. *J. Appl. Phys.* (1969) 40, DOI: 10.1063/1.1657116
59. Zerweck, U.; Loppacher, C.; Otto, T.; Grafström, S.; Eng, L. M. *Accuracy and resolution limits of Kelvin probe force microscopy*. *Appl. Surf. Sci.* (2005) 71, DOI: 10.1103/PhysRevB.71.125424
60. Li, G.; Mao, B.; Lan, F.; Liu, L. *Practical aspects of single-pass scan Kelvin probe force microscopy*. *Rev. Sci. Instrum.* (2012) 83, DOI: 10.1063/1.4761922
61. Beerbom, M. M.; Lägél, B.; Cascio, A. J.; Doran, B. V.; Schlaf, R. *Direct comparison of photoemission spectroscopy and in situ Kelvin probe work function measurements on indium tin oxide films*. *J. Electron Spectrosc.* (2006) 152, DOI: 10.1016/j.elspec.2006.02.001
62. Palermo, V.; Palma, M.; Samorì, P. *Electronic Characterization of Organic Thin Films by Kelvin Probe Force Microscopy*. *Adv. Mater.* (2006) 18, DOI: 10.1002/adma.200501394
63. Iwamoto, M.; Fukuda, A.; Itoh, E. *Spatial distribution of charges in ultrathin polyimide Langmuir–Blodgett films*. *J. Appl. Phys.* (1994) 75, DOI: 10.1063/1.356398
64. Bürgi, L.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H. *Noncontact potentiometry of polymer field-effect transistors*. *Appl. Phys. Lett.* (2002) 80, DOI: 10.1063/1.1470702
65. Miyazaki, T.; Kobayashi, K.; Ishida, K.; Hotta, S.; Horiuchi, T.; Yamada, H.; Matsushige, K. *Nanoscale Electrical Properties of Molecular Films in the Vicinity of Platinum Ultrathin Film Electrode*. *Jpn. J. Appl. Phys.* (2003) 42, DOI: 10.1143/JJAP.42.4852
66. Li, X.; Kadashchuk, A.; Fishchuk, I. I.; Smaal, W. T. T.; Gelinck, G.; Broer, D. J.; Genoe, J.; Heremans, P.; Bäessler, H. *Electric field confinement effect on charge transport in organic field-effect transistors*. *Phys. Rev. Lett.* (2012) 108, DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.066601
67. Weiss, M.; Seidlhofer, B.-K.; Geiß, M.; Geis, C.; Busche, M. R.; Becker, M.; Vargas-Barbosa, N. M.; Silvi, L.; Zeier, W. G.; Schröder, D.; Janek, J. *Unraveling the Formation Mechanism of Solid-Liquid Electrolyte Interphases on LiPON Thin Films*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2019) 11, DOI: 10.1021/acsami.8b19973
68. Keil, C. *Einfluss von Struktur, Morphologie und Kontakteinstellung auf die halbleitenden Eigenschaften von perfluoriertem Phthalocyaninatokupfer in organischen Feldeffekttransistoren*. *Dissertation*, Gießen, 2012
69. Dragässer, A. *Untersuchung und Kontrolle der Ladungsträgerrekombination in organischen Solarzellen aus Kupferphthalocyanin und Buckminsterfullerenen*. *Dissertation*, Gießen, 2014

70. Oteyza, D. G. de; Barrena, E.; Ossó, J. O.; Sellner, S.; Dosch, H. *Thickness-dependent structural transitions in fluorinated copper-phthalocyanine (F16CuPc) films*. J. Am. Chem. Soc. (2006) 128, DOI: 10.1021/ja064641r
71. *Bathocuproine Product Description*. [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_US\\_CB2299411.aspx](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_US_CB2299411.aspx) (zuletzt geprüft am 08.05.2019)
72. *OXD-7 Product Description*. [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_US\\_CB0406033.aspx](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_US_CB0406033.aspx) (zuletzt geprüft am 11.06.2019)
73. Schweitzer, P. *Entwicklung von Routinen zur kontaktlosen Potentiometrie an mikrostrukturierten organischen Feldeffekttransistoren mittels Kelvin-Sonden-Mikroskopie. Bericht zum Wahlpflichtmodul "Organische Halbleiter und Halbleiter-Hybrid-Materialien"*, 2019
74. Sirdeshmukh, D. B.; Sirdeshmukh, L.; Subhadra, K. G. *Alkali Halides. A Handbook of Physical Properties*; Springer Series in Materials Science 49; Springer: Berlin, Heidelberg, 2001
75. Huang, H.; Wong, S. L.; Chen, W.; Wee, A. T. S. *LT-STM studies on substrate-dependent self-assembly of small organic molecules*. J. Phys. D: Appl. Phys. (2011) 44, DOI: 10.1088/0022-3727/44/46/464005
76. Toader, M.; Gopakumar, T. G.; Abdel-Hafiez, M.; Hietschold, M. *Exploring the F16CoPc/Ag(110) Interface Using Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy. Part 1: Template-Guided Adlayer Structure Formation*. J. Phys. Chem. C (2010) 114, DOI: 10.1021/jp9078019
77. Gerlach, A.; Schreiber, F.; Sellner, S.; Dosch, H.; Vartanyants, I. A.; Cowie, B. C. C.; Lee, T.-L.; Zegenhagen, J. *Adsorption-induced distortion of F16CuPc on Cu(111) and Ag(111): An x-ray standing wave study*. Surf. Sci. Rep. (2005) 71, DOI: 10.1103/PhysRevB.71.205425
78. Gottfried, J. M. *Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines*. Surf. Sci. Rep. (2015) 70, DOI: 10.1016/j.surfrep.2015.04.001
79. Oteyza, D. G. de; Barrena, E.; Ossó, J. O.; Sellner, S.; Dosch, H. *Site-Selective Molecular Organization in Organic Heterostructures*. Chem. Mater. (2006) 18, DOI: 10.1021/cm061172j
80. Oteyza, D. G. de; Barrena, E.; Sellner, S.; Ossó, J. O.; Dosch, H. *Structural rearrangements during the initial growth stages of organic thin films of F16CuPc on SiO<sub>2</sub>*. J. Phys. Chem. B (2006) 110, DOI: 10.1021/jp061889u
81. Hosokai, T.; Gerlach, A.; Hinderhofer, A.; Frank, C.; Ligorio, G.; Heinemeyer, U.; Vorobiev, A.; Schreiber, F. *Simultaneous in situ measurements of x-ray reflectivity and optical spectroscopy during organic semiconductor thin film growth*. Appl. Phys. Lett. (2010) 97, DOI: 10.1063/1.3478450

82. Ossó, J. O.; Schreiber, F.; Kruppa, V.; Dosch, H.; Garriga, M.; Alonso, M. I.; Cerdeira, F. *Controlled Molecular Alignment in Phthalocyanine Thin Films on Stepped Sapphire Surfaces*. *Adv. Funct. Mater.* (2002) 12, DOI: 10.1002/1616-3028(20020618)12:6/7<455:AID-ADFM455>3.0.CO;2-I
83. Picard, S.; Burns, D. T.; Roger, P. *Determination of the specific heat capacity of a graphite sample using absolute and differential methods*. *Metrologia* (2007) 44, DOI: 10.1088/0026-1394/44/5/005
84. Busse, C.; Lazić, P.; Djemour, R.; Coraux, J.; Gerber, T.; Atodiresei, N.; Caciuc, V.; Brako, R.; N'Diaye, A. T.; Blügel, S.; Zegenhagen, J.; Michely, T. *Graphene on Ir(111): physisorption with chemical modulation*. *Phys. Rev. Lett.* (2011) 107, DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.036101
85. Kozlov, S. M.; Viñes, F.; Görling, A. *Bonding Mechanisms of Graphene on Metal Surfaces*. *J. Phys. Chem. C* (2012) 116, DOI: 10.1021/jp210667f
86. Whitcher, T. J.; Wong, W. S.; Talik, A. N.; Woon, K. L.; Chanlek, N.; Nakajima, H.; Saisopa, T.; Songsiririthigul, P. *Electrostatic model of the energy-bending within organic semiconductors: experiment and simulation*. *J. Phys.: Condens. Mat.* (2016) 28, DOI: 10.1088/0953-8984/28/36/365002
87. Talik, N. A.; Yap, B. K.; Tan, C. Y.; Whitcher, T. J. *In-situ analysis energy level alignment at solution processed HAT(CN)6/PVK (PVK:TAPC) interface via XPS and UPS*. *Curr. Appl. Phys.* (2017) 17, DOI: 10.1016/j.cap.2017.04.012
88. Hill, I. G.; Kahn, A. *Organic semiconductor heterointerfaces containing bathocuproine*. *J. Appl. Phys.* (1999) 86, DOI: 10.1063/1.371395
89. Albrecht, K.; Matsuoka, K.; Yokoyama, D.; Sakai, Y.; Nakayama, A.; Fujita, K.; Yamamoto, K. *Thermally activated delayed fluorescence OLEDs with fully solution processed organic layers exhibiting nearly 10% external quantum efficiency*. *Chem. Commun.* (2017) 53, DOI: 10.1039/c6cc09275f
90. Earmme, T.; Jenekhe, S. A. *High-performance multilayered phosphorescent OLEDs by solution-processed commercial electron-transport materials*. *J. Mater. Chem.* (2012) 22, DOI: 10.1039/c2jm14347j
91. Vogel, M.; Doka, S.; Breyer, C.; Lux-Steiner, M. C.; Fostiropoulos, K. *On the function of a bathocuproine buffer layer in organic photovoltaic cells*. *Appl. Phys. Lett.* (2006) 89, DOI: 10.1063/1.2362624
92. Chang, C.-C.; Lin, C.-F.; Chiou, J.-M.; Ho, T.-H.; Tai, Y.; Lee, J.-H.; Chen, Y.-F.; Wang, J.-K.; Chen, L.-C.; Chen, K.-H. *Effects of cathode buffer layers on the efficiency of bulk-heterojunction solar cells*. *Appl. Phys. Lett.* (2010) 96, DOI: 10.1063/1.3456530
93. Huang, Q.; Cui, J.; Veinot, J. G. C.; Yan, H.; Marks, T. J. *Realization of high-efficiency/high-luminance small-molecule organic light-emitting diodes: synergistic effects of siloxane anode functionalization/hole-injection layers, and hole/exciton-blocking/electron-transport layers*. *Appl. Phys. Lett.* (2003) 82, DOI: 10.1063/1.1536268

94. Wang, Y.-M.; Teng, F.; Xu, Z.; Hou, Y.-B.; Yang, S.-Y.; Qian, L.; Zhang, T.; Liu, D.-A. *White emission via electroplex formation at poly(N-vinylcarbazole)/2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline interface*. Appl. Surf. Sci. (2004) 236, DOI: 10.1016/j.apusc.2004.04.031
95. Wang, Y.; Teng, F.; Xu, Z.; Hou, Y.; Wang, Y.; Xu, X. *Electroplex emission from a blend of poly(N-vinylcarbazole) and 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1, 10-phenanthroline*. Eur. Polym. J. (2005) 41, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.11.026
96. Yoshida, H. *Electron Transport in Bathocuproine Interlayer in Organic Semiconductor Devices*. J. Phys. Chem. C (2015) 119, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07548
97. Zhang, M.; Chen, Z.; Xiao, L.; Qu, B.; Gong, Q. *High-Color-Quality White Top-Emitting Organic Electroluminescent Devices Based on Both Exciton and Electroplex Emission*. Appl. Phys. Express (2011) 4, DOI: 10.1143/APEX.4.082105
98. Schweitzer, P. *Charakterisierung der Ladungsträgerinjektion und Bestimmung der Kontaktwiderstände von perfluoriertem Phthalocyanin in OFET-Strukturen. Bericht zum Vertiefungsmodul*, 2019
99. Asay, D. B.; Kim, S. H. *Evolution of the adsorbed water layer structure on silicon oxide at room temperature*. J. Phys. Chem. B (2005) 109, DOI: 10.1021/jp053042o
100. Nikolai S. Pshchelko. *Use of Nano-Dimensional Hydrophobic Coatings for Obtaining Electrets Based on Silicon Dioxide*. Zapiski Gornogo instituta (2018, No. 230, 146–152, DOI: 10.25515/PMI.2018.2.146
101. Butt, H.-J.; Untch, M. B.; Golriz, A.; Pihan, S. A.; Berger, R. *Electric-field-induced condensation: an extension of the Kelvin equation*. Phys. Rev. E (2011) 83, DOI: 10.1103/PhysRevE.83.061604
102. Sacha, G. M.; Verdaguer, A.; Salmeron, M. *Induced water condensation and bridge formation by electric fields in atomic force microscopy*. J. Phys. Chem. B (2006) 110, DOI: 10.1021/jp061148t
103. Anway, A. R. *Field Ionization of Water*. J. Chem. Phys. (1969) 50, DOI: 10.1063/1.1671324
104. Stuve, E. M. *Ionization of water in interfacial electric fields: An electrochemical view*. Chem. Phys. Lett. (2012) 519-520, DOI: 10.1016/j.cplett.2011.09.040
105. Natali, D.; Caironi, M. *Charge injection in solution-processed organic field-effect transistors: physics, models and characterization methods*. Adv. Mater. (2012) 24, DOI: 10.1002/adma.201104206
106. Liu, C.; Li, G.; Di Pietro, R.; Huang, J.; Noh, Y.-Y.; Liu, X.; Minari, T. *Device Physics of Contact Issues for the Overestimation and Underestimation of Carrier Mobility in Field-Effect Transistors*. Phys. Rev. Applied (2017) 8, DOI: 10.1103/PhysRevApplied.8.034020
107. Gorgoi, M. *Electronic Properties of Phthalocyanines Deposited on H-Si(111)*. Dissertation, Chemnitz, 2005

108. Wan, A.; Hwang, J.; Amy, F.; Kahn, A. *Impact of electrode contamination on the  $\alpha$ -NPD/Au hole injection barrier*. *Org. Electron.* (2005) 6, DOI: 10.1016/j.orgel.2005.02.003
109. Kuzumoto, Y.; Kitamura, M. *Work function of gold surfaces modified using substituted benzenethiols: Reaction time dependence and thermal stability*. *Appl. Phys. Express* (2014) 7, DOI: 10.7567/APEX.7.035701
110. Petritz, A.; Krammer, M.; Sauter, E.; Gärtner, M.; Nascimbeni, G.; Schrode, B.; Fian, A.; Gold, H.; Cojocar, A.; Karner-Petritz, E.; Resel, R.; Terfort, A.; Zojer, E.; Zharnikov, M.; Zojer, K.; Stadlober, B. *Embedded Dipole Self-Assembled Monolayers for Contact Resistance Tuning in p-Type and n-Type Organic Thin Film Transistors and Flexible Electronic Circuits*. *Adv. Funct. Mater.* (2018) 28, DOI: 10.1002/adfm.201804462
111. Borchert, J. W.; Peng, B.; Letzkus, F.; Burghartz, J. N.; Chan, P. K. L.; Zojer, K.; Ludwigs, S.; Klauk, H. *Small contact resistance and high-frequency operation of flexible low-voltage inverted coplanar organic transistors*. *Nat. Commun.* (2019) 10, DOI: 10.1038/s41467-019-09119-8
112. Schneider, Y. *Etablierung von oberflächenspezifischen Leitfähigkeitsuntersuchungen mittels eines vakuumtauglich modifizierten Rasterkraftmikroskops. Bericht zum Vertiefungsmodul*, 2019