

Bereich Mathematik und Naturwissenschaften Fakultät Physik Institut für Angewandte Physik Professur für Optoelektronik

Arbeitsgruppe Organic Devices and Structures

Masterarbeit zur Erlangung des Hochschulgrades Master of Science im Studiengang Master Physik

# Zustandsdichte im OPBT

vorgelegt von Henning Iseke geboren am 5. Februar 1993 in Köln

eingereicht am 15. April 2019

Diese Arbeit ist lizenziert unter Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License. Dokument erstellt mit LualATEX.

Erstgutachter: Prof. Dr. Karl Leo Zweitgutachter: Prof. Dr. Stefan Mannsfeld

#### Zusammenfassung

Die elektronische Zustandsdichte ist die grundlegende Größe zum Verständnis von Ladungstransportprozessen in Materialien. In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode zur Bestimmung dieser Dichte, die für organische Feldeffekttransistoren (OFET) vorgeschlagen wurde, für organischen Transistoren mit durchlässiger Basis (OPBT) adaptiert. Dabei wird aus temperaturabhängigen Transferkurven die Aktivierungsenergie für den Emitterstrom bestimmt und aus deren Spannungsabhängigkeit die Zustandsdichte abgeleitet. Es wird gezeigt, dass die Anwendung der Methode bei OPBTs unter bestimmten Voraussetzungen möglich ist. Die Qualität der Resultate hängt vom jeweiligen Transistor ab. Ein homogeneres und dickeres Basisoxid, wie es durch Anodisierung der Basiselektrode entsteht, wirkt sich positiv auf die Qualität aus. Die bestimmten Zustandsdichten liegen abhängig vom konkreten Transistor im Bereich  $10^{18} \,\mathrm{eV^{-1}\,cm^{-3}}...10^{20} \,\mathrm{eV^{-1}\,cm^{-3}}$  in einem Energiebereich von 200 meV. Die Form der Verteilung ist näherungsweise exponentiell mit einer Breite von etwa 4 meV.

#### Abstract

The electronic density of states (DOS) is a fundamental quantity which allows a deeper understanding of charge transport processes in materials. In this thesis, a method proposed for organic field-effect transistors (OFET) will be adapted to organic permeable-base transistors (OPBT). The DOS is extracted from temperature dependent transfer curves by determining the activation energy and calculating its derivative with respect to the applied voltage. It is shown that the application of this method to OPBTs is possible under certain circumstances. The quality of the results depends on the transistor. A more homogeneous and thicker base oxide created by anodization results in a better quality. The resulting DOS lies in the range of  $10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3} \dots 10^{20} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  in an energy interval of 200 meV. The shape of the DOS is approximately exponential with a width of 4 meV.

# Inhaltsverzeichnis

1.	Einle	eitung	1
2.	Grur	ndlagen	3
	2.1.	Organische Halbleiter	3
		2.1.1. Organische Moleküle und Festkörper	3
		2.1.2. Ladungstransport	4
		2.1.3. Modelle und Konzepte	5
		2.1.4. $C_{60}$	6
	2.2.	Organische Transistoren	7
	2.3.	Organischer Transistor mit durchlässiger Basis	8
		2.3.1. Geometrie	8
		2.3.2. Zustände und Transferkurvenabschnitte	9
		2.3.3. Energiediagramm	10
		2.3.4. Anodisierung	11
		2.3.5. Chemische und elektrische Belastung	11
	2.4.	Zustandsdichte	12
		2.4.1. Modelle	12
		2.4.2. Zustandsdichtebestimmung	13
3.	Expe	eriment	15
	21	Transistoron	1 5
	0.1.		10
	9.1.	3.1.1. Herstellung	15 $15$
	J.1.	3.1.1. Herstellung	15 15 15
	3.2.	3.1.1. Herstellung	15 15 15 16
	3.2.	3.1.1. Herstellung	15 15 15 16 17
	3.2.	3.1.1. Herstellung	15 15 15 16 17 18
	3.2. 3.3.	3.1.1. Herstellung	15 15 15 16 17 18 19
	<ul><li>3.1.</li><li>3.2.</li><li>3.3.</li><li>3.4.</li></ul>	3.1.1. Herstellung	15 15 15 16 17 18 19 19
4.	<ul> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>3.4.</li> </ul>	3.1.1. Herstellung	15 15 15 16 17 18 19 19 20
4.	3.2. 3.3. 3.4. <b>Ausv</b> 4.1.	3.1.1. Herstellung	15 15 15 16 17 18 19 19 19 <b>20</b> 20
4.	<ul> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>3.4.</li> <li>Ausv</li> <li>4.1.</li> <li>4.2.</li> </ul>	3.1.1. Herstellung	15 15 15 16 17 18 19 19 20 20 25
4.	<ul> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>3.4.</li> <li>Ausv</li> <li>4.1.</li> <li>4.2.</li> </ul>	3.1.1. Herstellung         3.1.2. Anodisierung         Temperaturabhängige Transferkurven         3.2.1. Wahl der Parameter         3.2.2. Auswertung der Daten         Belastungstests und Parametervariation         Kapazitätsmessung         Wertung         Bestimmung der Aktivierungsenergie         4.2.1. Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit	15 15 15 16 17 18 19 19 20 25 27
4.	<ul> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>3.4.</li> <li>Ausv</li> <li>4.1.</li> <li>4.2.</li> </ul>	3.1.1. Herstellung         3.1.2. Anodisierung         Temperaturabhängige Transferkurven         3.2.1. Wahl der Parameter         3.2.2. Auswertung der Daten         Belastungstests und Parametervariation         Kapazitätsmessung         Wertung         Bestimmung der Aktivierungsenergie         4.2.1. Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit         4.2.2. Wahl der Kanaldicke	15 15 15 16 17 18 19 19 20 20 25 27 28
4.	<ul> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>3.4.</li> <li>Ausv</li> <li>4.1.</li> <li>4.2.</li> </ul>	3.1.1. Herstellung         3.1.2. Anodisierung         Temperaturabhängige Transferkurven         3.2.1. Wahl der Parameter         3.2.2. Auswertung der Daten         3.2.2. Auswertung der Daten         Belastungstests und Parametervariation         Kapazitätsmessung         Wertung         Bestimmung der Aktivierungsenergie         4.2.1. Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit         4.2.2. Wahl der Kanaldicke         4.2.3. Kapazitätsbestimmung	15 15 15 16 17 18 19 19 20 25 27 28 28
4.	<ul> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>3.4.</li> <li>Ausv</li> <li>4.1.</li> <li>4.2.</li> <li>4.3</li> </ul>	3.1.1. Herstellung         3.1.2. Anodisierung         Temperaturabhängige Transferkurven         3.2.1. Wahl der Parameter         3.2.2. Auswertung der Daten         3.2.2. Auswertung der Daten         Belastungstests und Parametervariation         Kapazitätsmessung         Wertung         Bestimmung der Aktivierungsenergie         4.2.1. Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit         4.2.2. Wahl der Kanaldicke         4.2.3. Kapazitätsbestimmung         Auswirkung der Anodisierung	15 15 15 16 17 18 19 19 20 25 27 28 28 28 28
4.	<ul> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>3.4.</li> <li>Ausv</li> <li>4.1.</li> <li>4.2.</li> <li>4.3.</li> <li>4.4.</li> </ul>	3.1.1.       Herstellung         3.1.2.       Anodisierung         Temperaturabhängige Transferkurven	15 15 15 16 17 18 19 19 20 25 27 28 28 28 28 28 32

### Inhaltsverzeichnis

	4.5. Einfluss der Halbleiterschichtdicke	33
5.	<b>Diskussion</b> 5.1. Schlussfolgerungen	<b>35</b> 35
	5.2. Ausblick	36
Α.	Messdaten	37

## 1. Einleitung

Für die Realisierung von Schaltkreisen mit Transistoren ist deren Leistungsfähigkeit ein entscheidender Faktor. Wichtige Größen sind dabei maximal erreichbare Ströme, das An-Aus-Verhältnis, minimale Leckströme und hohe Schaltfrequenzen. Direkt oder indirekt werden diese von der elektronischen Zustandsdichte im aktiven Kanal des Bauelements bestimmt. Sie erlaubt damit ein tieferes Verständnis der Schlüsselprozesse, die die Funktion des Transistors bestimmen. Als Ausgangspunkt für Simulationen, beispielsweise von Transportprozessen im Halbleiter, hilft die Zustandsdichte, Einflüsse der vielen Parameter bei Herstellung und Betrieb des Transistors einzuordnen und eine Optimierung der oben genannten Kenngrößen gezielt zu erreichen und leistungsfähige Bauelemente zu entwickeln.

Das in der vorliegenden Arbeit untersuchten Bauelement ist ein organischer Transistor mit durchlässiger Basis ("organic permeable-base transistor", OPBT). Ein Grund, sich mit dieser Bauart eines organischen Transistors zu beschäftigen, ist der vertikale Aufbau und die damit einhergehenden kurzen Kanäle. Diese zeichen sich in Messungen durch eine hohe erreichbare Stromdichte von bis zu 1 kA cm<sup>-2</sup> [1] aus. Zusammen mit geringen parasitären Kapazitäten ermöglicht dies hohe Schaltfrequenzen von momentan bis zu 40 MHz [2]. Die große aktive Fläche durch den vertikalen Aufbau verbessert zudem die Ladungsträgerinjektion [3]. Ein weiterer Vorteil liegt in der einfache Herstellungsweise. Die vertikale Dimension ist bei dieser Bauweise des Transistors die entscheidende, denn sie bestimmen die Kanallängen. Sie lassen sich durch die Schichtdicken kontrollieren. Diese ist in modernen Aufdampfprozessen im nm-Bereich steuerbar. Für die lateralen Dimensionen genügen hingegen Schattenmasken und es sind keine Verfahren wie die Photolithographie notwendig. Somit umgeht man einen hohen Aufwand, der notwendig ist, um gewöhnliche Bauelementstrukturen mit Abmessungen unter einem Mikrometer zu realisieren.

Für ein besseres Verständnis der OPBTs soll in dieser Arbeit eine Methode für die Bestimmung der elektronischen Zustandsdichte im aktiven Kanal angewandt und untersucht werden. Weiterhin soll überprüft werden, welche Voraussetzungen bei den Bauelementen erfüllt sein müssen, um verlässliche Ergebnisse zu erhalten. Darüber hinaus ist es von Interesse, Einflüsse von Herstellungsparametern und -schritten auf die Zustandsdichte zu untersuchen. Sehr interessant ist auch das Verhalten des Bauelements unter Belastungsbedingungen, wie sie in einer zukünftigen Anwendung im Schaltkreis auftauchen. Dieses soll durch elektrische und chemische Belastung und die anschließende Bestimmung der Zustandsdichte genauer betrachtet werden.

Das nachfolgende Kapitel beschäftigt sich mit den physikalischen Grundlagen. Es beginnt mit den organischen Molekülen und Festkörpern, um dann auf die elektronischen Transportprozesse in organischen Halbleitern einzugehen. Nach der

### 1. Einleitung

Vorstellung des in der Arbeit verwendeten Transistortyps wird die Basis für die Methode zur Bestimmung der Zustandsdichte gelegt. Im experimentellen Kapitel wird der Herstellungsprozess des Transistors beschrieben und die Messungen mit Wahl der Parameter erläutert. Daran schließt sich die Auswertung der Messungen an. An zwei Transistoren wird beispielhaft das Vorgehen zur Bestimmung der Zustandsdichte nachvollzogen und eine erste Einordnung der Ergebnisse vorgenommen. Anschließend werden Transistoren untersucht, die elektrisch bzw. chemisch belastet wurden und deren Zustandsdichten verglichen. Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf weitere Messungen und Verbesserungen der Methode gegeben.

# 2. Grundlagen

### 2.1. Organische Halbleiter

### 2.1.1. Organische Moleküle und Festkörper

Organische Materialien kommen aus der Teildisziplin der organischen Chemie, die sich mit Kohlenstoffverbindungen beschäftigt. Alle Verbindungen lassen sich auf die Eigenschaft zurückführen, Kohlenstoff als wesentliches Strukturelement zu enthalten. Daneben sind auch weitere Elemente, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Fluor wichtige Bestandteile vieler organischer Verbindungen. Jedoch gibt es einige anorganische Ausnahmen, wie Kohlenstoffdioxid, und die Kohlenstoffmodifikationen, wie Graphit, Diamant oder Graphen, die nicht dazu gehören. Trotzdem werden in vielen Publikationen, die sich mit organischen Halbleitern beschäftigen, Fullerene, wie das  $C_{60}$ , auch zu dieser Gruppe gezählt. Grund dafür sind Eigenschaften wie die Existenz von Grenzorbitalen, Energielücke und die Gauß-förmige Zuständsdichte, auf die in einem folgenden Abschnitt näher eingegangen werden soll. Diese teilen sie mit einer Großzahl von organischen Molekülen, sodass ein Zusammenfassen insbesondere aus dem Blickwinkel der Halbleiterforschung gerechtfertigt ist.

Dass Kohlenstoffverbindungen mit der organischen Chemie eine eigene Teildisziplin bilden, hat mit der Vielfalt der auf Kohlenstoffatomen aufbauenden Moleküle zu tun. Sie ist in den vier für Bindungen zur Verfügung stehenden Elektronen begründet, deren Orbitale bei der Bildung von Molekülen sp<sup>3</sup>-, sp<sup>2</sup>- oder sp<sup>1</sup>-hybridisieren können. Daraus entstehen durch Überlappung die Bindungen. Betrachtet man zwei Orbitale, entstehen in der Bindung zwei neue: ein energetisch tiefliegendes, bindendes und ein energetisch hochliegendes, antibindendes Orbital. Die Elektronen der Ursprungsorbitale besetzen wegen der positiven Energiebilanz das tiefliegende Orbital und es kommt zu einer stabilen Bindung, was auch die Namesgebung erklärt.

Für die halbleitenden Eigenschaften ist die sp<sup>2</sup>-Hybridisierung verantwortlich. Sie ist auch die einzige, die im Molekül C<sub>60</sub> vorkommt. Dabei entstehen aus zwei 2p-Orbitalen und dem 2s-Orbital des Kohlenstoffs drei sp<sup>2</sup>-Orbitale. Überlappen sich zwei dieser Orbitale, so entsteht eine  $\sigma$ -Bindung. Die nicht hybridisierten p-Orbitale bilden  $\pi$ -Bindungen. Bei einer Kohlenstoffdoppelbindung, die sich aus dem Überlappen zweier sp<sup>2</sup>-Orbitale und zweier p-Orbitale bildet, führt das zu jeweils zwei bindenden  $(\sigma, \pi)$  und antibindenden  $(\sigma^*, \pi^*)$  Orbitalen. Die dabei entstehenden Energieniveaus sind in Abbildung 2.1 gezeigt. Die vier daran beteiligten Bindungselektronen besetzen die niederenergetischen Zustände. Damit ist  $\pi$  das höchste besetzte Orbital ("highest occupied molecular orbital", HOMO) und  $\pi^*$  das niedrigste unbesetzte Orbital ("lowest unoccupied molecular orbital", LUMO). Dies sind die Grenzorbitale. Sie

#### 2. Grundlagen



Abbildung 2.1.: Energieniveauschema einer Kohlenstoffdoppelbindung.

spielen eine wichtige Rolle bei der Reaktionsfähigkeit von Verbindungen und sind essentiell für die Beschreibung von Ladungstransport innerhalb eines Moleküls, wo die Ladungsträger delokalisiert sind und ein ballistischer Transport wie in Metallen oder Graphen stattfindet. Über die beiden Grenzorbitale wird die Energielücke  $E_{\rm g}$  definiert. Sie ist die Differenz zwischen HOMO- und LUMO-Energie, und bestimmt die halbleitende Eigenschaft.

Für das Verständnis der organischen Bauelemente sind aber nicht nur die einzelnen Moleküle interessant, sondern größere Zusammenhänge d. h. organische Festkörper. Der Zusammenhalt der Moleküle im Festkörper beruht auf der Van der Waals-Bindung, die im Vergleich zu den anderen Bindungstypen nur schwach und kurzreichweitig ist. Dadurch reagieren organische Festkörper stark auf äußere Parameter, wie Temperatur, elektromagnetische Felder und Druck. Zudem führt dies zu den recht einfachen Herstellungsbedingungen und dem im Vergleich zur herkömmlichen anorganischen Halbleitertechnik verringerten Prozesstemperaturen während der Herstellung.

#### 2.1.2. Ladungstransport

Die Leitfähigkeit organischer Festkörper erstreckt sich über viele Größenordnungen. Bei vielen handelt es sich um Isolatoren, aber es gibt auch eine große Zahl an Halbleitern. Daneben existieren quasimetallische organische Festkörper und organische Supraleiter. Die Abgrenzung der Kategorien erfolgt über die Energielücke. Vom Leiter über den Halbleiter bis zum Isolator vergrößert sich diese Lücke. Für organische Halbleiter liegt die Energielücke im Bereich von 2,5 eV...4 eV. Bei Raumtemperatur sind also nur sehr wenige bewegliche Ladungsträger vorhanden. Diese müssen durch Injektion, Dotierung oder optische Anregung als Elektronen oder Löcher in den Halbleiter gelangen. Der Stromfluss geht von Elektronen, Löchern oder beiden aus. Dabei besetzen Elektronen das LUMO oder fehlen im HOMO und bilden dort Löcher. Beide stehen damit als bewegliche Ladungsträger innerhalb des Moleküls zur Verfügung.

Im temperaturabhängigen Verhalten beim intermolkularen Ladungstransport sind bezüglich der Beweglichkeit zwei Arten zu unterscheiden: Sehr reine Kristalle zeigen mit abnehmender Temperatur zunehmende Beweglichkeit, sie lassen sich gut mit dem klassischen Bändermodell beschreiben. Die Ladungsträger können sich also quasi-frei bewegen und erhalten der Dispersionsrelation entsprechende effektive Massen. Ungeordnete Festkörper zeigen eine höhere Beweglichkeit mit zunehmender Temperatur. Der Ladungstransport geschieht durch Hüpfen der Ladungsträger von Molekül zu Molekül. Das ist durch die starke Lokalisierung der Ladungsträger bedingt. Dieser Prozess ist temperaturaktiviert, da Energie zum Wechsel der Orbitale bzw. Moleküle notwendig ist. Begründet ist das darin, dass die Energieniveaus statistisch verteilt sind und somit Sprünge zu niedrigeren und höheren Energien zu freien Niveaus notwendig sind. Eine höhere thermische Energie ermöglicht einen Sprung zu einem energetisch oberhalb gelegenen Niveau. Scharf trennen lassen sich die beiden Ausprägungen des Ladungstransports im Regelfall nicht, allerdings ist für eine Unterscheidung der Blick auf die mittlere freie Weglänge hilfreich. Liegt diese im Bereich der Gitterkonstanten, so ist der Hüpfprozess dominant.

Die Aktivierungsenergie gibt an, wie viel Energie bei der Hüpfleitfähigkeit benötigt wird, um Ladungsträger für den Ladungstransport zur Verfügung zu stellen. Daher ist sie relativ zum Transportniveau definiert. Über sie lässt sich das temperaturabhängige Verhalten der Leitfähigkeit und damit auch des Stroms berechnen. In vielen Fällen wird dazu von einem Arrhenius-Verhalten ausgegangen

$$I \propto \sigma \propto \exp\left(-\frac{E_{\rm A}}{k_{\rm B}T}\right),$$
 (2.1)

was meist gut mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt. I ist Strom,  $\sigma$  Leitfähigkeit,  $E_{\rm A}$  Aktivierungsenergie, T Temperatur und  $k_{\rm B}$  Boltzmann-Faktor. Da die Energie in thermischer Form zur Verfügung gestellt wird, spricht man vom temperaturaktivierten Transport.

### 2.1.3. Modelle und Konzepte

Die Hüpfleitfähigkeit lässt sich durch verschiedene Konzepte modellieren. Das einfachste und physikalisch sehr gut begründete Modell stammt von Bässler [4]. Dieses Modell ist für den Hüpftransport in ungeordneten organischen Festkörpern vorgeschlagen worden, d. h. Ladungstransport mit nicht zu vernachlässigenden Störstellen bzw. Fallenzuständen. Durch die Unordnung und die daraus resultierende sehr geringe frei Weglänge findet der Transport durch Austausch von Ladungsträgern zwischen benachbarten Molekülen statt. Für die Transportzustände der Elektronen bzw. Löcher wird angenommen, dass sie Gauß-verteilt sind (s. (2.3)). Grund hierfür sind kleine, zufällige Schwankungen in der Polarisationsenergie des Gitters. Durch die Unordnung kann auch angenommen werden, dass die Eigenenergien benachbarter Moleküle unkorreliert sind. So ergibt sich die angenommene Verteilung. Zur Berechnung von Lösungen für dieses Problem muss mangels analytischer Wege auf Monte-Carlo-Simulationen zurückgegriffen werden.

#### 2. Grundlagen



Abbildung 2.2.: Strukturformel des Fullerens  $C_{60}$ .

Das Vissenberg-Matters-Modell [5] dient auch der Beschreibung des Ladungstransports zwischen lokalisierten Zuständen. Es benutzt das Variable-Reichweiten-Hüpfmodell "variable-range hopping" (VRH). Dabei ist die Hüpfweite von der Aktivierungsenergie abhängig. Das resultiert in einer Temperaturabhängigkeit des Ladungstransports, die stark von der Besetzungsdichte abhängt. Bei einer Ladungsanhäufung werden tiefliegende Zustände gefüllt und zusätzliche Ladungsträger besetzen Zustände mit relativ hoher Energie. Diese Zustände benötigen dann gemittelt weniger Aktivierungsenergie, um zu einem Nachbarmolekül zu wechseln. Somit ist die Wahrscheinlichkeit für ein Hüpfen größer und damit steigt auch die Ladungsträgerbeweglichkeit an. Bei niedriger Temperatur und Ladungsträgerdichte sind die Transporteigenschaften durch die Zustandsdichte bestimmt und diese ist im Modell durch eine exponentielle Verteilung vorgegeben (s. (2.5)). Generell ist die Wahl der Verteilung aber nur durch die Bedingung eingeschränkt, dass die Zustandsdichte stark mit der Energie abfällt.

### 2.1.4. C<sub>60</sub>

 $C_{60}$  ist ein Fulleren aus 60 Kohlenstoffatomen, die in Fünf- und Sechsecken angeordnet sind und damit eine Hohlkugel annähern. Das HOMO-Niveau befindet sich bei 6,3 eV, das LUMO-Niveau bei 4,0 eV. Die Energien sind mit Referenz zum Vakuumniveau angegeben. Daraus ergibt sich eine Energielücke von  $\Delta E = 2,3$  eV. Die Zustandsdichte im LUMO beträgt  $8,4 \cdot 10^{21}$  cm<sup>-3</sup> [6]. Innerhalb eines Films ist das Molekül mit einem Durchmesser von 7 Å [7] als fcc-Kristall mit einem Gitterabstand von 14,2 Å angeordnet [8]. Damit lässt sich über das Volumen  $V \approx (10^{-9})^3$  m<sup>3</sup> =  $10^{-21}$  cm<sup>3</sup> grob eine Moleküldichte von  $10^{21}$  cm<sup>-3</sup> abschätzen.

Jedes C-Atom ist mit drei anderen Atomen verbunden und sp<sup>2</sup>-hybridisiert. Die  $\sigma$ -Orbitale tragen zu den kovalenten Bindungen bei und die  $\pi$ -Bindungen bilden durch ihre Delokalisierung auf der Innen- und Außenseite einen Elektronensee.[7] Die Delokalisierung ist dadurch bedingt, dass sich die Doppelbindung nicht zwei Atomen fest zuordnen lässt und damit immer eine Superposition aller möglichen Zuordnungen zu betrachten ist. Dadurch kann innerhalb des Moleküls der Ladungstransport ballistisch beschrieben werden. Durch die Lage des Fermi-Niveaus, das deutlich näher am LUMO-Niveau liegt, ergibt sich eine höhere Leitfähigkeit für Elektronen als für Löcher.



Abbildung 2.3.: Aufbau eines OFETs in der Konfiguration "top gate, bottom contact".

### 2.2. Organische Transistoren

Auf der Basis von organischen Halbleitern lassen sich komplexere Bauelemente herstellen, die deren Vorteile, wie die niedrige Prozesstemperatur, übernehmen. Dadurch lässt sich die Herstellung vergleichsweise einfach umsetzen. Die niedrigen Temperaturen lassen beispielsweise Kunststoffe als Substrate zu und ermöglichen damit eine Realisierung von flexibler Elektronik. Ein elementarer Bestandteil elektronischer Schaltkreise sind Transistoren, sei es zur Ansteuerung von organischen LEDs oder der Realisierung von Logik. Organische Transistoren existieren in verschiedenen Ausführungen. Hier soll nur auf den organischen Feldeffektransistor ("organic fieldeffect transistor", OFET) eingegangen werden, da einige Definitionen und Methoden, insbesondere die Methode zur Zustandsdichtebestimmung, aus diesem Bereich für den in dieser Arbeit untersuchten organischen Transistor mit durchlässiger Basis übernommen wurden.

Für einen OFET werden fünf Teile benötigt: drei Elektroden, Quelle, Gatter und Senke, ein Halbleiter und ein Isolator. Diese können in verschiedenen Konfigurationen, was u.a. die Reihenfolge der Schichten betrifft, zusammengesetzt werden. Ein Beispiel ist in Abbildung 2.3 zu sehen. Das beeinflusst Bauelementverhalten und auch die notwendigen Herstellungsschritte für den Transistor. Gemeinsam haben alle Umsetzungen, dass der Halbleiter mit Quelle und Senke verbunden ist und das Gatter immer durch einen Isolator vom Halbleiter getrennt ist. Die Herstellung erfolgt durch schichtweises Aufbringen der Materialien beispielsweise auf einem Glasträger. Dabei kommen Aufdampfprozesse, Rotationsbeschichtung oder auch das Aufdrucken mit einem Tintenstrahldrucker zum Einsatz. Gesteuert wird der Transistor über das Gatter. Durch das Anlegen einer Spannung kann erreicht werden, dass sich ein dünner leitfähiger Kanal im Halbleiter an der Grenzfläche zum Isolator ausbildet und dieser einen Stromfluss von der Senke zur Quelle durch die zwischen diesen Elektroden anliegende Spannung ermöglicht. Die Schwellenspannung gibt dabei an, bei welcher minimalen Gatterspannung sich der Kanal öffnet und ein signifikanter Strom fließt. Oberhalb der Schwellenspannung sammeln sich durch Polarisation an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Isolator Ladungsträger an, die das Potential am Gatter kompensieren und damit den Kanal bilden. Die Kanaldicke, die Ausdehnung senkrecht zum Isolator, beträgt nur wenige Nanometer. Häufig beschränkt sich der Kanal sogar nur auf eine Moleküllage, das ist allerdings nur bei hohen Feldstärken und damit hohen Gatterspannungen der Fall.



Abbildung 2.4.: (a) Schematischer Aufbau eines OPBTs und (b) Aufnahme der oxdidierten Aluminiumschicht angefertigt mit einem Rastertransmissionselektronenmikroskop [6]. In schwarz sind mögliche Nadellöcher zu erkennen.

Ein Nachteil dieses Transistortyps ist ein Überlappen von Quellen- bzw. Senkenelektrode mit der Gatterelektrode, da das zu parasitären Kapazitäten führt und eine vergleichsweise hohe Kanallänge. Beide Parameter führen zu einer Verschlechterung des Bauelementverhaltens. Äußern kann sich das beispielsweise in einer reduzierten Schaltfrequenz. Dazu kommt, dass die Flächen, über die Ladungsträger in den Halbleiter injiziert werden, sehr klein sind. Zur Umgehung dieses Problems wurden beispielsweise vertikale organische Feldeffekttransistoren ("vertical organic field-effect transistor", VOFET) entwickelt [9], die die Vorteile der vertikalen Bauweise nutzen sollen und u. a. zu einer kürzeren Kanallänge und zu einer Reduzierung der parasitären Kapazitäten führen. So können schnell schaltende Bauelemente realisiert werden. Diese Vorteile bietet auch der in dieser Arbeit untersuchte Transistor bei deutlich vereinfachter Geometrie, dessen Aufbau und Funktionsweise nachfolgend beschrieben wird.

### 2.3. Organischer Transistor mit durchlässiger Basis

### 2.3.1. Geometrie

Der organische Transistor mit durchlässiger Basis ("organic permeable-base transistor", OPBT) besteht aus mindestens fünf Lagen: drei Elektroden und dem dazwischen liegenden organischen Halbleiter. Die beiden äußeren Elektroden sind Emitter und Kollektor, die innere Elektrode ist die Basis. Der Aufbau ist in Abbildung 2.4a dargestellt. In der Praxis wird er durch weitere Schichten, die Fertigung und Verhalten des Bauelements vereinfachen und verbessern, ergänzt.

Die Elektroden der untersuchten Bauelemente bestehen aus Aluminium. Dabei sind die äußeren beiden 100 nm dick und werden mit einer dünnen Chrom-Schicht von 10 nm versehen, um die Adhäsion des organischen Halbleiters zu verbessern und ein Oxidieren der Elektrode zu verhindern. Beim organischen Halbleiter handelt es sich um  $C_{60}$ . Er weist im Regelfall auch eine Schichtdicke von 100 nm auf. Um die Injektion



von Ladungsträgern zu verbessern, wird auf Emitterseite die Halbleiterschicht noch durch eine Kontakt-Dotierung aus n-dotiertem  $(W_2(hpp)_4, 1 wt. \%) C_{60}$  ergänzt. Die Dotierung führt zu einer ohmschen Injektion von Ladungsträgern.

Im Gegensatz zu den außen liegenden Elektroden ist die Basis nur 15 nm dick und beidseitig mit einer dünnen (2 nm) Oxidschicht versehen. Diese entsteht durch Oxidieren an der Luft oder durch kontrolliertes Anodisieren. Bei diesem Schritt entstehen die Nadellöcher in der Basis, die mit für den Stromfluss durch das Bauelement verantwortlich sind. Grund hierfür sind vermutlich mechanische Spannungen, die im Aluminiumfilm während der Oxidation entstehen.[10] Die Löcher weisen einen Radius von wenigen Nanometern auf und die Abstände zwischen zweien betragen typischerweise >10 nm. Die effektive für Elektronen durchlässige Fläche ist somit sehr gering. Die Wände der Löcher sind ebenfalls oxidiert.

Das Anodisieren der Basis stellt eine Alternative zum Oxidieren an der Luft dar. Es ermöglicht eine bessere Kontrolle über die Ausbildung der Oxidschicht und die Schichtdicke des Oxids ist nicht durch die Selbstpassivierung begrenzt.

### 2.3.2. Zustände und Transferkurvenabschnitte

Der Transistor hat zwei Zustände, den Aus- und den An-Zustand. Allerdings lassen sich diese Zustände nicht exakt trennen, wie das bei einem Schalter möglich wäre. Sie werden über die Basis-Emitter-Spannung gesteuert und betrachtet man eine Basis-Emitter-Transferkurve, so lässt sich diese in drei Bereiche unterteilen [11], die sich u. a. durch ihr Anstiegsverhalten unterscheiden. Dabei handelt es sich bei niedrigen Spannungen um den Aus-Zustand (Region I) und bei hohen Spannungen um den An-Zustand (Region III). Dazwischen befindet sich der Transistor in einem Übergangszustand (Region II). In Abbildung 2.5 sind die Abschnitte an einer Messung dargestellt.

#### 2. Grundlagen



Abbildung 2.6.: Vereinfachtes Energiediagramm des OPBTs für den (a) aus- und (b) angeschalteten Zustand.

Bei der Aufnahme einer Basis-Emitter-Transferkurve liegt zwischen Emitter und Kollektor eine konstante Spannung an. Dabei ist der Emitter geerdet, der Kollektor auf einem niedrigen positiven Potential und die Basis auf einem Potential, das variiert wird. Dementsprechend ändert sich auch die Basis-Emitter-Spannung.

Für negative Basis-Emitter-Spannungen fließt nur ein geringer Leckstrom durch das Bauelement, da die Elektronen in den Emitter zurückgedrängt werden. In einem idealen OPBT steigt der Emitterstrom in Region I exponentiell an. Eine gemessene Transferkurve zeigt jedoch bei niedrigen Spannungen zunächst einen fast konstanten Strom, der durch Leckströme bedingt ist. Ist die Spannung ausreichend hoch (Schwellenspannung), so gelangen die Elektronen bis zur Basis und können durch die Nadellöcher zum Kollektor mit höherem Potential abfließen. Region II zeigt ein Abflachen des Anstiegs, was durch eine zunehmende Ladungsanhäufung an der Basis auf Emitterseite bedingt ist. In Region III ist der Strom nahezu unabhängig von der Basis-Emitter-Spannung, die Ladungsanhäufung hat sich auch auf der Kollektorseite der Basis gebildet und stellt damit einen Kanal mit deutlich erhöhter Leitfähigkeit dar, sodass die Elektronen gut zu den Nadellöchern hin- und von dort auch wieder abfließen können. So spielt die geringe effektive Öffnung in der Basis keine Rolle. Aus Simulationen ergibt sich, dass diese leitfähige Schicht an der Basis im angeschalteten Zustand eine Dicke von  $\approx 5$  nm erreicht. [12] Die besten Transistoren erreichen ein An-Aus-Verhältnis von  $10^8$ , eine Steigung von  $85 \,\mathrm{mV}\,\mathrm{dec}^{-1}$  in Region I und Stromdichten von bis zu  $75 \,\mathrm{A \, cm^{-2}}$  bei einer Kollektor-Emitterspannung von  $2 \,\mathrm{V}$  [1].

### 2.3.3. Energiediagramm

Das Energiediagramm des OPBTs, wie es für den An- und Aus-Zustand in Abbildung 2.6 skizziert ist, veranschaulicht die grundlegenden Prinzipien, die für die Arbeitsweise des Bauelements verantwortlich sind. Zu erkennen ist, dass Elektronen die Transferkurve eindeutig bestimmen, da für sie die zu überwindende Barriere geringer ist. Grund hierfür ist die Wahl von  $C_{60}$  als Halbleiter. Durch die hohen Barrieren für Löcher spielen diese für die Funktionsweise eine vernachlässigbare Rolle. Der Transistor verhält sich somit unipolar.

Im Aus-Zustand ist kein Elektronenfluss von Emitter zur Basis möglich, allerdings können Elektronen von der Basis zum Kollektor gelangen und für Leckströme sorgen. Weitere Leckströme kommen auch zwischen Emitter und Kollektor unter Umgehen der Basis zustande. Dieser ist durch seine Unabhängigkeit von der Basis-Emitter-Spannung erkennbar. Liegt das Potential der Basis etwas unterhalb des Emitters, so ist ein Elektronenfluss von Emitter zu Kollektor möglich. Die Elektronen können die Basis durch die Nadellöcher passieren.

### 2.3.4. Anodisierung

Der Großteil der hergestellten OPBTs weist eine Basis auf, deren Oxid natürlich gewachsen ist (native Oxidschicht). Das geschieht, indem die Aluminiumschicht Luftsauerstoff ausgesetzt wird. Dieser Prozess ist selbstbegrenzend und resultiert in einer etwa 2 nm dicken Schicht, die nicht weiter kontrollierbar ist, sodass diese auch recht inhomogen ist. Sichtbar wird das bei Leckströmen und schwierig reproduzierbaren Transistoren. Dem kann mit einer Anodisierung abgeholfen werden.[10] Dabei wird die chemische Reaktion durch eine anliegende Spannung kontrolliert. Außerdem ermöglicht sie dickere Oxidschichten im Aluminium zu bilden.

### 2.3.5. Chemische und elektrische Belastung

Organische Bauelemente weisen unter Umgebungsbedingungen häufig nur eine begrenzte Stabilität auf und müssen für eine längere Haltbarkeit verkapselt werden. Problematisch sind vor allem das Eindringen von Wasser und Sauerstoff in den organischen Festkörper, was ein Verschieben der Schwellenspannung bewirkt. Beide bewirken entweder durch Physiosorption oder direkte chemische Reaktion eine Veränderung des Halbleiters. Diese wiederum führt zu einer Dotierung des Halbleiters oder Bildung von zusätzlichen Fallenzuständen. Damit verändert sich die Ladungsträgerkonzentration im Halbleiter, was die Schwellenspannung verschieben kann. In  $C_{60}$  entstehen durch Sauerstoff und Wasser überwiegend Fallenzustände.

Daneben hat der normale Betrieb auch einen Einfluss auf das weitere Verhalten des organischen Transistors. Ein längerer Betrieb im angeschalteten Zustand bewirkt eine Verschiebung der Schwellenspannung zu höheren Basis-Emitter-Spannungen und eine Verringerung des Emitterstroms. Dies entspricht dem Vorgehen für elektrische Belastungsmessungen im OFET, bei denen für eine längere Zeitspanne eine konstante Spannung am Gatter angelegt wird. Auch dort lässt sich die Verschiebung der Schwellenspannung beobachten.[13] Für diese Belastungserscheinungen gilt, dass sie großteils reversibel sind. So lässt sich das Verschieben der Schwellenspannung durch den Betrieb im An-Zustand durch einen längeren Betrieb im Aus-Zustand wieder zurückschieben.

#### 2. Grundlagen

Für OPBTs gibt es noch keine Veröffentlichungen, die solche Belastungen untersucht haben, allerdings kann dafür auf Daten für OFETs zurückgegriffen werden. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass auch der Aufbau des Bauelements Einfluss auf Belastungsreaktionen hat. Grund für die Verschiebung der Basis- bzw. Gatterspannung ist, dass die Ladungsträger, die sonst für den Landungstransport zur Verfügung stehen, von Fallenzuständen eingefangen werden.[13] Es wäre interessant, diese Fallenzustände auch mit Hilfe der hier vorgestellten Methode sichtbar werden zu lassen.

### 2.4. Zustandsdichte

Die zugrunde liegende Frage bei der Zustandsdichte ist, wie viele Zustände bis zu einer bestimmten Energie besetzt werden können. Mit dieser Dichte lässt sich die Zahl der Zustände, die für eine bestimmte Energie und meistens pro Volumen oder Fläche existieren, ausdrücken:

$$D(E) = \frac{1}{V} \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}E}.$$
(2.2)

D ist die Zustandsdichte, E die Energie, V das Volumen und N die mikrokanonische Zustandssumme, also die Zahl der Mikrozustände eines abgeschlossenen Systems.

Auf das Verhalten des Bauelements beim Ladungstransport hat die Energie der Zustände einen entscheidenden Einfluss. Liegen die Zustände in der Energielücke, handelt es sich um Fallenzustände. Damit fehlen Elektronen, die eigentlich zum Stromtransport beitragen würden und es kommt zur Ausbildung von Hysteresen, d. h. das Bauelement reagiert auf vergangene Belastungen. Zu einem grundlegenden physikalischen Verständnis ist demnach die Zustandsdichte sehr hilfreich.

### 2.4.1. Modelle

Für organische Halbleiter besteht bei der Bestimmung und auch beim Modellieren der Zustandsdichte die Herausforderung, dass sie häufig ungeordnet sind. Jedes Molekül ist somit für sich eigenständig zu betrachten. Im Festkörper ergibt sich dann, wie schon für das Bässler-Modell in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, eine Gesamt-Zustandsdichte, die mit einer Gauß-Verteilung

$$D(E) = \frac{N_{\rm t}}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right) \tag{2.3}$$

modelliert werden kann ( $N_{\rm t}$  Zahl aller Zustände,  $\sigma$  Standardabweichung und Maß für die Unordnung). Diese erweist sich allerdings beispielsweise bei der Berechnung der Ladungsträgerdichte als hinderlich. Dafür muss wegen Integration der Zustandsdichte und Besetzungswahrscheinlichkeit das Gauß-Fermi-Integral berechnet werden, das aber nicht geschlossen analytisch gelöst werden kann. Es wurden daher mehrere Ansätze entwickelt, um dieses Problem zu umgehen.

Der einfachste Ansatz ist die Annahme einer konstanten Zustandsdichte

$$D(E) = \text{const.} \tag{2.4}$$

Dabei werden nur Zustände in der Nähe der Fermi-Energie berücksichtigt. Dies ist möglich, da dort durch die Nähe von besetzten und unbesetzten Zuständen die Sprünge sehr effizient sind. Für größere Ladungsträgerdichten ist die Form einer exponentiellen Zustandsdichte

$$D(E) = \frac{N_{\rm t}}{E_{\rm t}} \exp\left(-\frac{E}{E_{\rm t}}\right) \tag{2.5}$$

geeigneter ( $N_t$  Zahl aller Zustände unter dem Transportniveau,  $E_t$  charakteristische Fallentiefe). Die exponentielle oder Gauß-förmige Zustandsdichte führt durch den sogenannten "band tail" zu Zuständen in der Energielücke.

### 2.4.2. Zustandsdichtebestimmung

Für die Bestimmung der elektronischen Zustandsdichte gibt es verschiedene für organische Halbleiter geeignete Methoden. Beispielsweise seien hier die direkten spektroskopischen Methoden Rastertunnelspektroskopie ("Scanning Tunneling Spectroscopy", STS) und Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie ("Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy", UPS) genannt, die sich beide aber nur für die Untersuchung der Zustandsdichte an Oberflächen eignen. Eine weitere Herangehensweise sind modellbasierte Rekonstruktionen der Zustandsdichte. Eine Methode, die die Zustandsdichte auch im Inneren eines Bauelements, zum Beispiel an der Grenzfläche zur Basis, erfassen kann, ist die Transferkurven-Methode.

#### Transferkurven-Methode

Für OFETs wurde in [14] eine Methode vorgeschlagen, um aus Transferkurven für unterschiedliche Temperaturen die Zustandsdichte zu bestimmen. Sie lässt sich wie folgt berechnen

$$D(E) = \frac{C_{\text{ox}}}{qt} \left(\frac{\partial E_{\text{A}}}{\partial U_{\text{BE}}}\right)^{-1},$$
(2.6)

mit  $C_{\text{ox}}$  Kapazität am Oxid pro Fläche, q Ladung eines Ladungsträgers, t Kanaldicke und  $U_{\text{BE}}$  Basis-Emitter-Spannung. Dabei ist (2.6) die in [14] vorgeschlagene leicht angepasste Gleichung. Eine wichtige Näherung ist  $E \approx E_{\text{A}}$ , d.h. die Aktivierungsenergie entspricht ungefähr der Energiedifferenz zwischen Fermi- $(E_{\text{F}})$  und HOMO-Niveau bei p-Leitung.[15] In einem C<sub>60</sub>-OPBT ist es wegen der n-Leitung näherungsweise der Abstand zwischen Fermi- und LUMO-Niveau. Die Kanaldicke wird später in Abschnitt 4.2.2 betrachtet. Dabei geht man über den heuristischen Ansatz

$$\partial N = \partial U_{\rm BE} C_{\rm ox} / q \qquad Q = Nq = U C_{\rm ox}.$$
 (2.7)

#### 2. Grundlagen

Die thermische Aktivierungsenergie erhält man aus dem temperaturabhängigen Emitterstrom. Dabei wird von einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit ausgegange, wie sie durch die Arrhenius-Gleichung (2.1) beschrieben wird. Trägt man den logarithmierten Strom gegen die inverse Temperatur auf, so kann man die Energie aus der Steigung der Kurven bestimmen. Der Strom wiederum wird durch die Aufnahme von temperaturabhängigen Transferkurven bestimmt, wobei die Kollektor-Emitter-Spannung ( $U_{\rm CE}$ ) festgehalten und die Basis-Emitter-Spannung ( $U_{\rm BE}$ ) durchgefahren wird. Wichtige Voraussetzung für diese Methode ist, dass die Zahl der freien Ladungsträger viel geringer ist als die Zahl der Ladungsträger in Fallenzuständen, dabei wird angenommen, dass die durch die Basis-Emitter-Spannung induzierten Ladungsträger allesamt eingefangen sind. So ist der Strom  $I_{\rm E}$  davon bestimmt, wie viele Ladungsträger für die thermische Aktivierung zur Verfügung stehen.[15]

## 3. Experiment

### 3.1. Transistoren

### 3.1.1. Herstellung

Die vermessenen Transistoren sind auf Glassubstraten aufgedampft. Dabei sind auf einem Substrat jeweils vier Transistoren zusammengefasst. Diese arbeiten eigenständig, teilen sich aber eine gemeinsame Kontaktierung der Emitter. Alle anderen Elektroden sind einzeln kontaktiert. Auf einem Substrat besitzen alle Transistoren eine identischen Aufbau. Er wird durch Wahl der aufgedampften Schichtdicke pro Material und die verwendeten Schattenmasken definiert. Für die Herstellung der Transistoren verwenden die Techniker am Institut das thermische Dampfabscheideverfahren. Die Schichten werden dabei nacheinander im Ultrahochvakuum aufgedampft. Das gewünschte Material wird thermisch verdampft und auf dem Substrat in der vorgesehenen Dicke abgeschieden. Die Schichtenabfolge entspricht dem grundlegenden Aufbau eines OPBTs mit ergänzenden Schichten für optimierte Bauelementparameter. Der Großteil der Messungen wird an Transistoren mit denselben Fertigungsparametern durchgeführt, die Schichtenreihenfolge und -dicken sind in Tabelle 3.1 aufgeführt und basieren auf [16]. Sie entsprechen dem momentanen Entwicklungsstand am Institut mit optimierten Kenngrößen wie dem An-Strom und dem An-Aus-Verhältnis.[17] Nichtsdestoweniger weisen die Transistoren bedingt durch Prozessschwankungen und Toleranzen durchaus unterschiedliche Transferkurven auf.

Der wichtigste Herstellungsschritt erfolgt nach dem Aufdampfen der Basisschicht mit dem Oxidieren der Basis in Umgebungsluft über einen Zeitraum von 15 min. Dabei bildet sich auf beiden Seiten der Basis eine Schicht von ungefähr 5 nm Aluminiumoxid (AlO<sub>x</sub>) aus.[10] Nach diesem Zwischenschritt werden die noch fehlenden Lagen aufgedampft und zum Schluss die Proben verkapselt, um die Transistoren vor mechanischen Einwirkungen zu schützen und ein Eindringen von Sauerstoff und Wasser und eine dadurch induzierte Degradation zu verhindern. Dafür wird ein Deckglas mit Epoxidharz mit dem Träger verklebt. Für eine bessere Haltbarkeit der Transistoren werden die Elektroden noch verstärkt und eine SiO-Schicht hilft ich durch Begrenzung der aktiven Fläche die Leckströme des Bauelements zu reduzieren.

### 3.1.2. Anodisierung

Für die Anodisierung wird der oben beschriebene Prozess nach dem Aufdampfen der Basisschicht unterbrochen. Sie ersetzt das Oxidieren in Umgebungsluft, geschieht aber ebenfalls unter normalen Umgebungsbedingungen. Dabei werden die Proben in eine

#### 3. Experiment

Bezeichnung	Material	Dicke/nm
Träger	Glas	
Kollektor	Aluminium	100
	Chrom	10
Halbleiter	$C_{60}$	100
Basis	Aluminium(-oxid)	15
Halbleiter	$C_{60}$	100
Kontaktdotierung	n-dotiertes $C_{60}$ ( $W_2$ (hpp) <sub>4</sub> )	20
	Chrom	10
Emitter	Aluminium	100
Verkapselung	Glas + Epoxid-Harz	

Tabelle 3.1.:	Beispielhafte	Schichtung	eines	untersuchten	OPBTs.	$\mathbf{Es}$	handelt	sich	um
	die Serie OLI	ED-2626.							

Lösung aus deionisiertem Wasser ( $H_2O$ ) und Citronensäure ( $C_6H_8O_7$ ) (1 mmol L<sup>-1</sup>) getaucht und eine Spannung von 1 V...4 V zwischen Basis und einer Aluminium-Gegenelektrode, die sich ebenfalls in der Lösung befindet, angelegt. Es kommt dann zu einem Anodisierungsstrom. Dieser fällt zuerst ab und erreicht nach 15 s...60 s ein Plateau, was anzeigt, dass sich die Oxidschicht geschlossen hat und die Basisoberfläche keinen Strom mehr leitet. Währenddessen oxidiert die Aluminiumschicht. Danach wird die Anodisierung beendet und die noch fehlenden Schichten aufgedampft.[10] Vorhergehende Messungen zeigten eine deutliche Verringerung des Leckstroms und eine Änderung in der Struktur des Aluminiumoxids. Die Frage ist, ob diese auch die gemessene Zustandsdichte beeinflussen.

### 3.2. Temperaturabhängige Transferkurven

Die Transferkurve des Emitterstroms des OPBTs in Abhängigkeit der Basis-Emitter-Spannung (BE-Transferkurve) wird mit drei Strom-Spannungs-Messgeräten ("source measure unit", SMU) gemessen, die in einem Parametermessgerät ("parameter analyzer", PA), *Keithley SCS 4200*, zusammengefasst sind. Dabei ist jeweils eine SMU mit einer der drei Elektroden eines Pixels verbunden. Für die BE-Transferkurve wird das Potential für Emitter und Kollektor festgesetzt und an der Basis-Elektrode variiert. Zeitgleich wird am Emitter der Strom gemessen. Die Variation des Potentials und damit der Spannung erfolgt in kleinen Schritten.

Die Temperaturabhängigkeit des Emitterstroms wird durch Abkühlen der Probe in einem Peltier-Kryostat (Instituts-Eigenbau) bestimmt, der von einer Temperatursteuerung  $HAT \ Control - K10$  von der BelektroniG GmbH kontrolliert wird. Das Peltier-Element stammt von der Peltron GmbH. Es handelt sich um eine dreistufige Kaskade, die eine maximale Temperaturdifferenz von 90 K erreicht. Unter realen Bedingungen lassen sich Proben auf ungefähr 220 K abkühlen. Die erreichbaren Werte sind von der Temperatur des Kühlwassers abhängig. Während der Messung befindet sich die Probe in einem Grobvakuum, vor allem um eine Kondensation von Wasser zu vermeiden. Das Abkühlen erfolgt schrittweise und die Messungen werden nach einer Wartezeit begonnen, um das Erreichen der eingestellten Temperatur zu gewährleisten. Mit Hilfe des Messprogramms *SweepMe!* werden die beschriebenen Schritte automatisiert durchgeführt. Zusätzlich können die vier Transistoren einer Probe mit einer Weiche, *MultiSwitch*, (Instituts-Eigenbau) nacheinander angesteuert werden und so bei jedem Temperaturschritt von allen Pixeln Transferkurven aufgenommen werden.

Für jeden Temperaturschritt und jedes Pixel werden jeweils zwei BE-Transferkurven aufgenommen, es wird also zweimal hintereinander die Basis-Emitter-Spannung hochund heruntergefahren. Zweck der ersten Transferkurve ist es für gleichbleibende Ausgangsbedingungen zu sorgen, da die Ströme der Transistoren sonst gelegentlich Hysteresen zeigen. Falls diese auftreten, hilft die erste Transferkurve die Hysterese bei der zweiten Messung zu unterdrücken.

### 3.2.1. Wahl der Parameter

Durch Vorexperimente wird eine geeignete Wahl der Parameter bestimmt. Dabei ist ein guter Kompromiss zwischen Messzeit, Genauigkeit, Bauelementverhalten und -belastung zu finden. Für die Vermessung der Transistoren wird eine konstante Spannung von  $U_{\rm CE} = 1,0$  V zwischen Basis und Kollektor angelegt und die Basis-Emitter-Spannung im Bereich  $U_{\rm BE} = -0,5$  V...1,5 V auf- und absteigend variiert. Diese Werte haben sich schon in vorherigen Messungen als günstige Wahl für den Betrieb herausgestellt. Niedrigere Kollektor-Emitter-Spannungen führen zu stärkerem Rauschen bei der Strommessung und sind für die weiteren Auswertungsschritte wenig geeignet. Höhere Spannungen liefern hingegen keine besseren Ergebnisse bei höherer Belastung der Bauelemente. Das Durchfahren der Basis-Emitter-Spannung erfolgt für den Großteil der Messungen in Schritten von  $\Delta U_{\rm BE} = 0,05$  V. Dabei ist die gesamte Messdauer, die mit geringerer Schrittweite deutlich zunimmt, der Grund für die Begrenzung nach unten.

Die Temperatur wird im Bereich von T = 220 K...300 K verändert. Dabei ist die untere Grenze durch den Peltier-Kryostaten festgelegt und die obere Grenze so gewählt, dass die Bauelemente noch keine zu großen Hysteresen zeigen. Wie in Abbildung 3.1 zu sehen, treten bei den Transferkurven bei einer Temperatur von 350 K deutlich erkennbar Hysteresen auf, bei 300 K sind sie nur noch für negative Basis-Emitter-Spannung erkennbar. Die Variation erfolgt schrittweise mit  $\Delta T = 10 \text{ K}$ , um genügend Werte für die nachfolgende Analyse zu erhalten. Um ein gleichmäßiges Abkühlen zu erreichen, wird nach jedem Temperaturschritt 120 s gewartet und danach mit dem Aufnehmen der Transferkurven begonnen.

#### 3. Experiment



Abbildung 3.1.: Vergleich von Transferkurven bei unterschiedlichen Temperaturen: (a) 350 K und (b) 300 K.

### 3.2.2. Auswertung der Daten

Die Aktivierungsenergie wird aus den Messdaten durch lineare Regression gewonnen. Dabei wird der natürliche Logarithmus des Emitterstroms in Abhängigkeit von der inversen Temperatur betrachtet. Bei einem Arrhenius-Verhalten wie (2.1) ergibt sich dadurch ein linearer Zusammenhang. Der Verlauf der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit der Basis-Emitter-Spannung wird mit Hilfe von kubischen Basispolygonzügen ("basis splines", B-Splines), stückweisen kubischen Polynomen, interpoliert und geglättet. Gegenüber einem einfachen Polynom bietet das den Vorteil, dass damit starke Oszillationen der interpolierten Werte beim Annähern im Randbereich vermieden werden. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmender Zahl an Datenpunkten und höherem Grad des Polynoms. Unter der Annahme, dass der reale Verlauf hinreichend glatt ist, ermöglicht diese Interpolation sich einer höheren Messauflösung anzunähern und vereinfacht dazu die Berechnung der Ableitung nach der Spannung.

Für die Berechnung der Zustandsdichte nach (2.6) sind Werte für die Kanaldicke und die Kapazität pro Fläche notwendig. Die Kapazität wird durch eine Impedanzmessung bestimmt, für die Fläche wird die gesamte aktive Bauelementfläche, wie sie sich anhand der Masken der SiO-Schicht ergibt ( $250 \,\mu m \times 250 \,\mu m$ ), angenommen und für die Kanaldicke, ein Parameter, der im OPBT im Gegensatz zum OFET nicht definiert ist, wird die Ausdehnung der Ladungsansammlung angenommen (s. Abschnitt 4.2.2). Zum Schluss kann damit die Zustandsdichte in Abhängigkeit der Aktivierungsenergie berechnet werden. Zur Berechnung wird auf die beiden Python-Module NumPy (Version 1.14.3) [18] und SciPy (Version 1.1.0) [19] zurückgegriffen. Für die interaktive grafische Auswertung wird das Modul *Matplotlib* (Version 2.2.2) [20] verwendet. Die Programme zur Berechnung werden mit Python (Version 3.5.2) ausgeführt.

### 3.3. Belastungstests und Parametervariation

Für die Untersuchung des Einflusses von elektrischer und chemischer Belastung der Bauelemente auf die Zustandsdichte werden die Bauelemente vor der Zustandsdichtemessung belastet. Das erfolgt einerseits durch ein Betreiben über längere Zeit im angeschalteten Zustand und andererseits durch das Aussetzen unverkapselter Transistoren in Umgebungsluft. Die Untersuchungen des Einflusses verschiedener Fertigungsparameter werden an Bauelementen mit verschiedenen Schichtdicken des organischen Halbleiters und einem anodisierten Transistor durchgeführt.

Die elektrisch belasteten Transistoren werden zuerst noch unausgeheizt vermessen, dann werden sie 2h bei 150 °C ausgeheizt und erneut vermessen. Anschließend erfolgt die Belastung bei  $U_{\rm BE} = U_{\rm CE} = 1 \,\mathrm{V}$  für 1h. Diese Zeitspanne hat sich bei vorherigen Belastungsexperimenten als gute Wahl erwiesen, da sich bei längeren Zeitspannen nicht mehr viel an den Transferkurven ändert. Neben der An-Belastung bei Standardkontaktierung wird auch die An-Belastung in gespiegelter Kontaktierung (Tausch von Emitter und Kollektor) getestet. Um die Änderung des Stroms an den Kontakten zu bestimmen, wurde alle 300 s eine Messung durchgeführt.

Zur Untersuchung des Einflusses von Umgebungsluft auf die Zustandsdichte durch chemische Degradation werden unverkapselte Transistoren, d. h. Proben ohne aufgeklebtes Deckglas, vermessen. Nach der Herstellung werden sie in einer Stickstoffatmosphäre gelagert und dann vor der Messung unterschiedlich lange Umgebungsluft ausgesetzt.

### 3.4. Kapazitätsmessung

Mit dem LCR-Meter, Messgerät für Induktivität (L), Kapazität (C) und Widerstand (R), *HP* 4284A, wird die Kapazität des Bauelements bestimmt. Es interessiert hier die Kapazität zwischen Basis und Emitter  $C_{\text{BE}}$ . Sie wird durch eine Impedanzund Phasenmessung mit einer Wechselspannung bei verschiedenen Frequenzen bestimmt. Dadurch wird festgestellt, bei welcher Frequenz störende Einflüsse auf die Kapazitätsbestimmung minimiert werden.

## 4. Auswertung

Da die Methode zur Zustandsdichtebestimmung aus den temperaturabhängigen Transistorkennlinien für OFETs vorgeschlagen wurde, ist die Frage zu stellen, in wie weit sie sich auch für OPBTs eignet und welche Anforderungen an die Messungen und Transistoren für eine erfolgreiche Auswertung gestellt werden müssen. Anschließend sollen damit verschiedene Transistoren verglichen werden.

### 4.1. Bestimmung der Aktivierungsenergie

Im Folgenden soll mit Hilfe der Messungen für Transistor 1 und Transistor 2 nachvollzogen werden, wie die Methode zur Bestimmung der Zustandsdichte abläuft, welche Schwierigkeiten dabei auftreten und wie verlässlich die Zustandsdichte im OPBT bestimmt werden kann. Die Benennung der Transistoren ist willkürlich und dient nur dazu, die Ergebnisse der Auswertungsschritte einer Messung bzw. einem Transistor zuordnen zu können. In Tabelle A.1 ist die Zuordnung zu den einzelnen Messungen aufgeführt. Die Wahl der Schichten entspricht dem aktuellen Stand der Bauelementoptimierung am Institut und somit der in Tabelle 3.1. Ausgewählt wurden die Transistoren, da sie trotz des gleichen Aufbaus Unterschiede bei den Transferkurven zeigen (s. Abb. 4.1) und ein Vergleich somit Rückschlüsse auf die allgemeine Verwendbarkeit der Methode bzw. Anforderungen an die Transistoren und deren Transferkurven ermöglicht. So liegt das An-Aus-Verhältnis bei etwa 10<sup>4</sup> bzw. 10<sup>7</sup> und die Steilheit des Stromanstiegs bei  $0.25 \text{ V dec}^{-1}$  bzw.  $0.13 \text{ V dec}^{-1}$ . Die Kurven zeigen damit einen deutlichen Unterschied.

Aus den im Temperaturbereich 220 K...300 K gemessenen Transferkurven wird ein Arrhenius-Diagramm erstellt, d. h. in diesem Fall wird der Betrag des Emitterstroms logarithmisch gegen die inverse Temperatur aufgetragen, wie in den Abbildungen 4.2a und 4.2b zu sehen ist. Der Emitterstrom zeigt für die jeweilige Basis-Emitter-Spannung ein exponentielles Verhalten. Die Kurven verhalten sich im Diagramm durch die Art der Darstellung im Idealfall wie Geraden. Die Abstände der Linien sind, wie zu erwarten bei niedrigen Spannungen geringer als bei höheren. Das ergibt sich direkt aus den Transferkurven, die bei niedrigen Spannungen, d. h. im ausgeschalteten Zustand einen fast spannungsunabhängigen Strom zeigen. Wenn die Transferkurve den Sättigungsbereich erreicht, tritt dieses Verhalten auch für hohe Spannungen auf. Diese Liniendichte ist aber letztlich nicht relevant für die weitere Auswertung, da für die Bestimmung der Aktivierungsenergie nur die Steigung bzw. Rate der Kurven benötigt wird.

Für die Bestimmung der Steigung der Kurven wird die lineare Regression genutzt und damit für jeden Spannungswert die Aktivierungsenergie berechnet. Das wird über



Abbildung 4.1.: Transferkurven von (a) Transistor 1 und (b) Transistor 2 bei 270 K. Der grau hinterlegte Bereich ist das Spannungsintervall, das von der Auswahl des geeigneten Aktivierungsenergieauschnitts stammt (vgl. Abb. 4.3a und 4.3b).

### 4. Auswertung



Abbildung 4.2.: Arrhenius-Diagramm für (a) Transistor 1 und (b) Transistor 2. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Kurven nicht für alle Spannungswerte dargestellt.



Abbildung 4.3.: Aktivierungsenergie für (a) Transistor 1 und (b) Transistor 2. Grau hinterlegt ist der Auschnitt der Aktivierungsenergie, der für die Berechnung der Zustandsdichte genutzt wird.

das *SciPy*-Untermodul **stats** und die Funktion **linregress** umgesetzt. Sie wird nun gegen die Spannung aufgetragen. Betrachtet man die aus dem Arrhenius-Diagramm gewonnene Aktivierungsenergie in Abhängigkeit der Basis-Emitter-Spannung, so lässt sich bei fast allen Transistoren ein lokales Maximum beobachten, dessen Position sich im Bereich 0,0 V...1,0 V bewegt. Dies ist auch für beide Transistoren in Abbildung 4.3 zu sehen. Der Bereich, über den sich die Aktivierungsenergie erstreckt, unterscheidet sich von Transistor zu Transistor und liegt meist in der Größenordnung von 300 meV. Die Intervallbreite schwankt dabei im zwischen 50 meV und 300 meV.

Aus der Ableitung der Aktivierungsenergie soll die Zustandsdichte bestimmt werden. Um diese zu berechnen, sind verschiedene Ansätze denkbar. Dabei geht es grundsätzlich darum, durch eine Interpolation Zwischenwerte zu bestimmen und darüber an die Steigung an den Messpunkten zu gelangen. In [14] wird ein nicht näher beschriebener "smooth fit" der Daten umgesetzt. Die Daten werden geglättet und eine Kurve durch sie gelegt. In [15] wird mit ähnlichem Ziel eine lineare Ausgleichsrechnung, bei der jeweils mehrere Punkte miteinbezogen werden, eingesetzt. Bei den gemessenen Daten ist eine lineare Interpolation nicht die geeignete Wahl, da die Schrittweite der Spannung im Vergleich zur Änderung der Aktivierungsenergie nicht fein genug ist. Eine Einbeziehung von nur zwei Messpunkten bedeutet, dass die anschließende Ableitung stark von statistischen Messabweichungen beeinflusst wird. Andererseits führt das Berücksichtigen von mehreren Punkten dazu, dass die Änderungen der Aktivierungsenergie verschmieren, da der Verlauf der Messdaten für mehrere Messpunkte nicht mehr linear genähert werden kann.

Als Ausweg ist ein Polynom-Ansatz vielversprechend, der jedoch mit dem Nachteil verbunden ist, dass er in den Randbereichen stark zu oszillieren beginnt. Vermieden werden kann das mit Polynomen von möglichst geringem Grad, die stückweise aneinandergesetzt werden. In diesem Fall wird auf kubische B-Splines zurückgegriffen, die im Python-Modul SciPy zur Interpolation implementiert sind, da diese einen guten Kompromiss zwischen Effizienz und Qualität liefern.[21] Über einen Parameter lässt sich die Bevorzugung von Glätte oder Übereinstimmen von Messpunkten und Interpolation beeinflussen. Dessen Wert wird so gewählt, dass die resultierende Kurve glatt und plausibel die Messdaten abbildet. Dabei wird darauf geachtet, höherfrequente Oszillationen der Interpolation zu unterdrücken, da diese wenig plausibel erscheinen. Der Ansatz erlaubt es, eine gute Übereinstimmung mit den Daten zu erreichen. Darüber hinaus ist damit eine Berechnung der Ableitung möglich, die ebenfalls über SciPy realisiert wird. Genutzt werden für die Berechnung die Funktionen splrep und splev im Untermodul scipy.interpolate.

Bei vielen Messungen ist das Arrhenius-Verhalten nicht über das gesamte betrachtete Temperaturintervall beobachtbar. Meistens weist der Kurvenverlauf für niedrige und hohe Temperaturen Abweichungen nach oben oder unten auf, die in den Diagrammen in einem Abknicken erkennbar werden. Für Transistor 1 und Transistor 2 lässt sich das in Abbildung 4.2a und 4.2b sehen. Außerdem sind bei einigen Kurven die Strommessungen für niedrige Spannung stark verrauscht oder weichen vom exponentiellen Verhalten ab. Grund für die Divergenz im niedrigen Spannungsbereich ist der niedrige Emitterstrom, der durch den Basis- und den Emitter-Kollektor-Leckstrom

#### 4. Auswertung

bedingt ist. In Abbildung 4.2b ist zu erkennen, dass bei niedriger Spannung die Regression einen nahezu konstanten Verlauf ergibt. Um bei diesen auftretenden Abweichungen trotzdem eine weitere Auswertung zu ermöglichen, werden die Werte, die nicht dem Arrhenius-Verhalten entsprechen, verworfen bzw. nur Teile des gemessenen Temperaturintervalls für die weiteren Rechnungen herangezogen.

Schränkt man die Regression auf einen kleineren Temperaturbereich ein, so kann diese das Verhalten der Messdaten bei vielen Messungen gut annähern. Für einige Messungen können auch fast alle aufgenommenen Werte weiter genutzt werden. Für Transistor 1 und Transistor 2 wird der Temperaturebereich T = 220 K...270 K ausgewertet. Da das Arrhenius-Verhalten des Stroms nur eine lokale Näherung ist, ist eine Einschränkung des Temperaturintervalls auch gerechtfertigt. Für eine beliebige Form der Zustandsdichte ist jedoch kein Arrhenius-Verhalten sondern eine komplexere Abhängigkeit zu erwarten. Da nie die gesamte Zustandsdichte erfasst wird, sondern nur ein kleiner Bereich, in dem die Fermi-Energie verschoben werden kann, ist die lokale Näherung trotzdem anwendbar. Dabei lassen sich in den Messungen teilweise zwei Bereiche für die weitere Auswertungen verwenden, auf die erhaltene Zustandsdichte wird in Abschnitt 4.2.1 eingegangen. Im Weiteren wird die Auswertung für einen größeren Bereich durchgeführt, um Schwankungen in den Messungen auszugleichen.

Vergleicht man den Verlauf der Aktivierungsenergie für die hier untersuchten OPBTs mit vergleichbaren Messungen aus anderen Veröffentlichungen zu OFETs, die sich mit der Bestimmung der Zustandsdichte beschäftigt haben, so fällt auf, dass die entsprechenden Kurven bei diesen Bauelementen anders aussehen und insbesondere kein lokales Maximum aufweisen. [14, 15] Grund für die Unterschiede im Verhalten sind in den Limitierungen der beiden Bauelementtypen zu suchen. Der OFET ist bei großen Kanallängen nur durch den Kanal limitiert. Bei OPBTs tritt daneben bei hohen Basis-Emitter-Spannungen auch eine Limitierung durch die Kontakte auf. Durch das Zusammenspiel dieser beiden Prozesse, die eine jeweils andere Aktivierung besitzen, kann dieses Maximum der Aktivierungsenergie entstehen. In den zugehörigen Transferkurven lässt sich die beschriebene Verschiebung des lokalen Maximums als Tendenz erkennen (s. Abb. 4.1). Die Messung für Transistor 1 zeigt einen späteren Einstieg des stärkeren Anstiegs, als Transistor 2. Diese Beobachtung zeigt sich auch auch für den anodisierten Transistor (s. Abschnitt 4.3).

Das Maximum in der Aktivierungsenergie bedeutet, dass ab einer bestimmten Spannung Ladungsträger wieder einfacher aktiviert werden können. Die Verschiebung des Maximums der Aktivierungsenergie und auch im Verhalten der Transferkurven, lässt vermuten, dass sich die Spannung, bei der sich die Ladungsanhäufung an der Basis bildet, verändert. Das ist abhängig vom Transistor bzw., wie später beim anodisierten Transistor auch zu sehen, von der Messung (s. Abschnitt 4.3). Es kann bei zwei aufeinanderfolgenden Messungen am gleichen Bauelement dazu kommen, dass sich Position des Maximums und Einsetzen der Ladungsanhäufung unterscheiden. Mögliche Gründe für dieses Verhalten könnten Veränderungen des Transistors oder auch ein zusätzlicher Widerstand, der eventuell durch eine problematische Kontaktierung bedingt ist, sein.



Abbildung 4.4.: Zustandsdichte für (a) Transistor 1 und (b) Transistor 2.

### 4.2. Bestimmung der Zustandsdichte

Aus der interpolierten Aktivierungsenergie wird mittels (2.6), die Zustandsdichte berechnet. Die Kapazität und die Kanaldicke werden dafür wie in den Abschnitten 4.2.2 und 4.2.3 beschrieben bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.4 zu sehen. Auch bei der Zustandsdichte sind im Verlauf Gemeinsamkeiten für alle Messungen zu erkennen. Sie fällt ab und steigt bei höheren Energien wieder an. Bei einigen Messungen tauchen zusätzliche Merkmale auf. So weisen einige Messungen bei geringen Energiewerten ein lokales Maximum auf. Die bestimmten Zustandsdichten liegen im Bereich  $10^{18} \,\mathrm{eV^{-1} \, cm^{-3} \dots 10^{20} \, eV^{-1} \, cm^{-3}}$  und bei Energiewerten von wenigen hundert Millielektronenvolt (100 meV...300 meV) unterhalb des Transportniveaus. Für Transistor 1 ist der zweite Messpunkt stark abweichend vom Verlauf der übrigen Punkte. Bei 0,245 eV existiert ein lokales Maximum, dahinter fällt die Zustandsdichte ab und steigt ab  $0.255 \,\mathrm{eV}$  wieder an. Bei Transistor 2 ist kein solches lokales Maximum vorhanden, die Kurve fällt bis zu einer Energie von etwa  $0.2 \,\mathrm{eV}$  ab und steigt dann wieder an. Was bei beiden Messungen auffällt, ist die Variation der Energieabstände der Punkte. Sie ist dadurch bedingt, dass diese davon abhängen, wie stark sich die Aktivierungsenergie je Spannungsschritt ändert.

Für die Berechnung der Zustandsdichte können nicht alle Datenpunkte mit einfließen. Der beschriebene Verlauf der Aktivierungsenergie macht es notwendig, Intervalle auszuwählen, die für die Bestimmung der Zustandsdichte herangezogen werden. Dafür gibt es zwei Gründe: Erstens muss die Zuordnung zwischen Aktivierungsenergie und dessen Ableitung eindeutig sein und zweitens ist die Zustandsdichte eine positive

#### 4. Auswertung

Größe, eine negative Ableitung würde zu einer unphysikalischen Zustandsdichte führen. Ein weiteres Kriterium für die Auswahl eines Intervalls ist, dass an der Basis Änderungen stattfinden sollen, d. h. die Ausbildung des leitfähigen Kanals an der Grenzfläche zwischen Basisoxid und Halbleiter. Grund dafür ist, dass die Zustandsdichte am Basisoxid sehr interessant für das Bauelementverhalten ist. Da der Verlauf der Aktivierungsenergie sehr variabel ist und sich die Position des Maximums je nach Transistor verändert, wird das Intervall für die Bestimmung der Ableitung jeweils angepasst.

An jedem Messpunkt wird die Ableitung der Aktivierungsenergie nach der Spannung berechnet und über die Messdaten auch die Zuordnung von Ableitung der Aktivierungsenergie und der Energie selbst vorgenommen. Dadurch stellt das beschriebene Verschieben des lokalen Maximums kein Problem dar, da es keine Auswirkung auf die Ableitung hat. Aus der Ableitung wird die Zustandsdichte berechnet. Betrachtet man die Zustandsdichte für Energiewerte in der Nähe des Extrempunktes der Aktivierungsenergie, so zeigt sich, dass dort die Zustandsdichte ansteigt und am Punkt selbst nicht definiert ist. Den Kriterien eines Extrempunktes folgend verschwindet hier die Ableitung und deren Inverses ist nicht definiert. In der Nähe des lokalen Maximums sind die Werte für die Zustandsdichte somit reine Artefakte. Das Abflachen der Zustandsdichte zur Mitte des Energieintervalls hin, ist als Rauschen anzusehen, das tiefer liegende Zustände verdeckt. Als Ursache sind ebenfalls, wie beim Maximum der Aktivierungsenergie und damit auch beim wieder ansteigenden Teil der Zustandsdichte, Prozesse mit einer anderen Aktivierung zu sehen. Ebenfalls in der Herangehensweise begründet ist eine Empfindlichkeit der Methode für leichte Schwankungen der Aktivierungsenergie, die sich in einer Steigungsänderung niederschlagen und somit in der Zustandsdichte sichtbar werden. Daher ist eine Glättung der Daten, wie sie durch die Interpolation geschieht, notwendig.

Der schmale Energieausschnitt, für den die Zustandsdichte für Transistor 1 bestimmt werden kann, lässt keine richtige Abschätzung zum möglichen Verlauf der Zustandsdichte zu und ist somit nur für Aussagen über Tendenzen brauchbar. Mit Blick auf die zu Grunde liegende Transferkurve, lassen sich dennoch Rückschlüsse ziehen, in welchen Fällen die Bestimmung der Zustandsdichte mit der verwendeten Methode schwierig oder unmöglich ist. Die Steilheit der Kurve ist nicht besonders hoch und flacht auch recht schnell wieder ab. Der Verlauf der Kurve hat keinen Einfluss auf die bestimmte Zustandsdichte, sondern nur die temperaturabhängige Veränderung. Dennoch ist die geringe Steilheit ein Hinweis auf eine höhere Zahl an Fallenzuständen. So könnten die zu beobachtenden Zustände gerade selbst die Ergebnisse der Methode verschlechtern. Im Vergleich zu Transistor 2 zeigt sich auch die Tendenz einer höheren Zustandsdichte, was durch den flacheren Anstieg des Stroms bestätigt werden kann.

Die Zustandsdichten, die an Pentacen-Dünnschichttransistoren mit Siliziumoxid-Dielektrikum bestimmt wurden [14, 15], liegen im gleichen Bereich wie die hier extrahierte Dichte für Transistor 2. Das stimmt nicht mit den Erwartungen überein, da die im OPBT verwendete natürliche Aluminiumoxidschicht deutlich inhomogener ist und aus diesem Grund zu höherer Fallenzustandsdichte führen sollte. Ein deutlicher



Abbildung 4.5.: Vergleich der bestimmten Zustandsdichten für verschiedene Temperaturintervalle. Für die Berechnung der Aktivierungsenergie wurde jeweils nur in dem angegebenen Intervall eine Regression vorgenommen.

Unterschied ist aber beim Abfall der Zustandsdichte zu sehen, der ist bei Transistor 2 deutliche stärker als für die Pentacen-Transistoren. Der Vergleich der absoluten Werte muss aber etwas mit Vorsicht geschehen, da die Parameter Kapazität und Kanaldicke, die in die Berechnung der Zustandsdichte mit einfließen, Abschätzungen sind.

### 4.2.1. Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit

Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, lässt sich mit der Methode über die temperaturabhängigen Transferkurven die Zustandsdichte für zwei Transistoren bestimmen. Dabei sind Tendenzen für die bestimmten Werte ähnlich, allerdings weisen die beiden Messungen durchaus verschiedene Merkmale wie das Maximum in der Zustandsdichte von Transistor 1 auf. Für die Zuverlässigkeit der Messung ist u. a. ein Arrhenius-Verhalten des Stroms notwendig, was nicht immer gegeben ist. Gründe hierfür sind unter anderem sehr niedrige Ströme im Bereich geringer Basis-Emitter-Spannungen, die teilweise stark von Leckströmen beeinflusst werden.

An einem Transistor soll nun noch untersucht werden, inwieweit die Bestimmung der Zustandsdichte für verschiedene Temperaturintervalle konsistent ist. Für die Eignung der Methode ist es nicht nur wichtig, dass damit Werte berechnet werden können, sondern auch, Grenzen und Unsicherheiten zu kennen. Dafür sollen Abschätzungen gemacht werden und die Methode auf Konsistenz geprüft werden. Dabei wird die Aktivierungsenergie für verschiedene Temperaturbereiche einer Messung bestimmt. Es wird dafür auf die Messungen für Transistor 1 zurückgegriffen und das Arrhenius-Diagramm in zwei Bereiche unterteilt: hohe Temperatur (250 K...280 K) und niedrige Temperatur (220 K...240 K).

Durch die Änderung des Temperaturbereichs verändert sich jeweils das auswertbare Intervall der Aktivierungsenergie. Für den gesamten auswertbaren Temperaturbereich liegt das Energieintervall im Bereich 0,23 eV...0,27 eV, für niedrige Temperaturen im Bereich 0,20 eV...0,24 eV und für hohe Temperaturen im Bereich 0,27 eV...0,37 eV.

#### 4. Auswertung

Qualitativ weisen alle Kurven der Zustandsdichte Ähnlichkeiten auf, wie in Abbildung 4.5 zu sehen: Sie fallen zuerst stark ab, steigen zu einem lokalen Maximum an und fallen anschließend wieder ab. Die Dichte liegt etwa bei gleichen Größenordnungen von  $10^{20} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ . Dass das lokale Maximum unterschiedliche Breiten aufweist, liegt möglicherweise daran, dass sich dessen Ursache unterschiedlich stark bei unterschiedlichen Temperaturen auswirkt. Die Verschiebung der Werte für die Aktivierungsenergie ist wohl darin zu suchen, dass sie nicht nur von der Basis-Emitter-Spannung abhängt, sondern auch eine Temperaturabhängigkeit aufweist.

### 4.2.2. Wahl der Kanaldicke

In der für OFETs vorgeschlagenen Methode zur Bestimmung der Zustandsdichte wird der Parameter Kanaldicke genutzt, um von der Flächenzustandsdichte auf die Volumenzustandsdichte zu gelangen. Die Kanaldicke im OFET gibt an, in welcher Ausdehnung senkrecht zum Gatteroxid die Ladungsträger noch eingefangen werden, in welchem Abstand also die Zustandsdichte bestimmt wird. Im OPBT ist dieser Parameter unbekannt, allerdings ist der Ladungstransport an der Basis auch räumlich stark auf die Schicht der Ladungsansammlung begrenzt. Da dort auch die Zustandsdichte gemessen wird, ist die Ausdehnung der Ansammlung der entsprechende Parameter im OPBT. Diese ist schwierig experimentell zu bestimmen, so wurde für eine Näherung auf eine Simulation von [12] zurückgegriffen. Daraus ergibt sich eine Dicke von 5 nm. Diese Anhäufung bildet sich oberhalb und unterhalb der Basis in der Simulation bei 1,2 V.

### 4.2.3. Kapazitätsbestimmung

Da in die Berechnung der Zustandsdichte auch die Bauelementkapazität mit einfließt, wird sie für die einzelnen Transistoren bestimmt. Dabei wird die Kapazität zwischen Basis- und Emitterelektrode bestimmt. Im angeschalteten Zustand wird die Kapazität an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Basiselektrode bestimmt, wobei das Oxid das Dielektrikum ist. Dabei ergeben sich Ergebnisse analog zu denen für Transistor 1. Für die Auswertung wurde für alle untersuchten Transistoren die gleiche Kapazität von 300 pF angenommen. Die gemessenen Werte liegen dabei abhängig von der zur Messung genutzten Frequenz und anliegender Gleichspannung im Bereich 50 pF...1000 pF. Für Transistor 1 liegt die bestimmte Kapazität in einem etwas kleineren Bereich. Für die Phase ergeben sich dabei für die höheren Frequenzen (>10<sup>3</sup> Hz) Werte unterhalb von  $-60^{\circ}$ . Bei anderen Transistoren treten deutlich schlechtere Phasen auf und somit lässt sich die Kapazität dort nicht zuverlässig bestimmen.

### 4.3. Auswirkung der Anodisierung

Die Anodisierung der Basiselektrode statt des Oxidierens an Luft stellt einen weiteren Schritt zur Verbesserung der Bauelementeigenschaften dar. Durch die elektro-



Abbildung 4.6.: Kapazität und Phase für Transistor 1 für Frequenzen  $10^2$  Hz,  $10^3$  Hz,  $10^4$  Hz,  $10^5$  Hz und  $10^6$  Hz. Die bestimmte Kapazität sinkt dabei mit Zunahme der Frequenz ab.



Abbildung 4.7.: (a) Aktivierungsenergie und (b) Zustandsdichte des anodisierten Transistors A. Die Diagramme zeigen die Werte für zwei nacheinander (Abstand 17 d) durchgeführte Messungen. In der Zwischenzeit wurde das Bauelement unter normalen Umgebungsbedingungen im Dunkeln gelagert.

#### 4. Auswertung



Abbildung 4.8: Transferkurven für zwei unabhängige Messungen des anodisierten Transistors A.

chemische Oxidation verläuft die Bildung der Oxidschicht um die Basis kontrollierter ab. Damit ist die Isolationsschicht homogener und dicker und ermöglicht eine deutliche Reduzierung des Basis-Leckstroms. Die Messungen für diesen Transistor zeigen ein ziemlich perfektes Arrhenius-Verhalten über alle Spannungsschritte hinweg und für alle Temperaturen außer 300 K. Für die Aktivierungsenergie (s. Abb. 4.7a) ergibt sich ebenso wie für die "traditionell" hergestellten Transistoren, dass sie ein lokales Maximum bei 0,13 V aufweist. Allerdings zeigen die Daten einen viel glatteren Verlauf und die Breite dieses Maximums ist deutlich geringer. Am selben Transistor wird etwa 17d später unter gleichen Umgebungsbedingungen eine weitere Messungen durchgeführt. In der Zwischenzeit wird der Transistor unter normalen Umgebungsbedingungen im Labor im Dunkeln aufbewahrt. Die aus den Transferkurven bestimmte Aktivierungsenergie zeigt ein zu einer höheren Spannung verschobenes, etwas stärkeres Maximum bei 0,63 V. Sie weist bei niedrigen Spannungen niedrigere und bei höheren Spannungen höhere Werte als die erste Messung auf. Der ausgewertete Abschnitt ist bei beiden Messungen unterhalb des Maximums bis zum Scheitelpunkt angesetzt. Die untere Grenze ist so gewählt, dass sie etwa dem Einsetzen des starken Ansteigens des Emitterstroms in den Transferkurven entspricht (s. Abb. 4.8). Die Transferkurven zeigen diese Verschiebung ebenfalls und viel deutlicher als das bei den zuvor beschriebenen Messungen sichtbar ist. Dort lässt sich nur eine leichte Tendenz einer Verschiebung erkennen, was aber auch am im Detail anderen Verlauf liegt. Dazu kommt, dass die Kurve etwa um eine Größenordnung absinkt. Das An-Aus-Verhältnis liegt bei etwa  $10^3$  bzw. eher  $10^4$  und beide Transistoren zeigen eine Steilheit von  $0.13 \,\mathrm{V}\,\mathrm{dec}^{-1}$ .

Der resultierende Verlauf und die Werte der Zustandsdichte sind trotz der unterschiedlichen Ausgangskurven aber vergleichbar (s. Abb. 4.7b). Die Zustandsdichte liegt zwischen  $2 \cdot 10^{20} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  und  $4 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ . Im Gegensatz zu den "traditionellen" Transistoren werden mehr Datenpunkte für die Zustandsdichte erhalten.



Abbildung 4.9.: Zustandsdichte von Transistor A, gemessen bei einer Kollektor-Emitter-Spannung von 0,5 V, im Vergleich zur zweiten Messung bei 1,0 V.

Für beide Messungen zeigt sich im niedrigen Energiebereich eine gleichmäßig exponentiell abfallende Dichte, die zu einem Minimum abfällt und abflacht. Der anschließende Anstieg ist wieder durch die Methode bedingt. Die beiden Kurven sind um etwa  $0,03 \,\mathrm{eV}$  gegeneinander verschoben und decken etwa den gleichen Bereich für die Zustandsdichte ab. Der Anstieg setzt bei der ersten Messung auch schon deutlich früher ein, sodass das abgedeckte Energieintervall etwa halb so groß ist wie bei der zweiten Messung.

Bestimmt man die Rate für die ersten vier Punkte (wobei bei der zweiten der erste Punkt nicht berücksichtigt wird), erhält man  $240 \,\mathrm{eV^{-1}}$  bzw.  $260 \,\mathrm{eV^{-1}}$  bzw. für  $E_{\mathrm{t}}$  in (2.5) 4,2 meV und 3,8 meV. Die zweite Messung weicht damit etwa 10 % von der ersten Messung ab. Die Breite ist in [14, 15] mit jeweils 110 meV deutlich breiter.

Aufgrund der durch das verbesserte Oxidieren der Basis verringerten Basis-Leckströme, werden zusätzliche Messungen bei niedrigen Kollektor-Emitter-Spannungen durchgeführt. Dabei lassen sich die Messungen für 0,2 V wegen sehr geringer absoluter Ströme und dabei relativ hoher Basisströme nicht auswerten. Die Messungen für 0,5 V ergeben für niedrige Aktivierungsenergien eine große Übereinstimmung bei der Zustandsdichte mit der zweiten Messung bei 1,0 V. Die beiden Messungen werden in Abbildung 4.9 zum Vergleich dargestellt. Die Messung bei niedriger Kollektor-Emitter-Spannung deckt ein noch größeren Energieintervall ab.

Der exponentielle Verlauf der Zustandsdichte, der schon für die ersten Messungen angenommen wurde, wird durch die Messungen am anodisierten Transistor bestätigt. Außerdem wird noch deutlicher, dass das Maximum in der Aktivierungsenergie mit dem stärkeren Ansteigen der Transferkurven zusammenhängen muss. Da sich der Anstiegspunkt zu höheren Spannungen verschiebt und ebenso der gemessenen Strom deutlich absinkt, lassen sich mit den Messungen am anodisierten Transistor die Vermutungen zur Ursache der Verschiebung des Aktivierungsenergiemaximums bestätigen. Somit sind ein zusätzlicher Widerstand durch eine problematische Kontaktierung oder eine Veränderung im Transistor wohl die ausschlaggebenden Ursachen.

#### 4. Auswertung



Abbildung 4.10.: Abnahme des Emitterstroms über einen Zeitraum von 1 h. Dabei ist  $U_{\rm BE} = U_{\rm CE} = 1 \, {\rm V}$  angelegt und der Strom wird alle 300 s gemessen.



Abbildung 4.11.: Zustandsdichte für Transistor S1 unbelastet und nach einer einstündigen elektrischen An-Belastung mit  $U_{BE} = U_{CE} = 1 \text{ V}.$ 

### 4.4. Auswirkung von elektrischer und chemischer Belastung

Eine elektrische Belastung sollte sich in einer Erhöhung der Zustandsdichte widerspiegeln, da die Veränderung der Transferkurve eine Auswirkung von zusätzlichen Fallenzuständen sein kann. Die Belastung durch den Betrieb des Transistors im angeschalteten Zustand bei  $U_{\rm BE} = U_{\rm CE} = 1 \,\mathrm{V}$  für 1 h führt zu einer Reduzierung des Stroms von 300 µA auf 200 µA. Der Verlauf ist dabei logarithmisch abfallend, wie auch in Abbildung 4.10 gut zu erkennen ist. Die Zustandsdichte zeigt in Abbildung 4.11 für den unbelasteten Zustand einen typischen aus den anderen Messungen schon bekannten Verlauf. Dabei liegen die Werte bei  $8 \cdot 10^{18} \,\mathrm{eV^{-1} \, cm^{-3}}$ ... $4 \cdot 10^{19} \,\mathrm{eV^{-1} \, cm^{-3}}$  und können für 0,24 eV...0,38 eV bestimmt werden. Im Verlauf fällt auf, dass der dritte Messpunkt nahezu auf gleicher Höhe mit dem zweiten Messpunkt liegt. Dieses auffällige Verhalten ist auch beim belasteten Transistor zu erkennen, hier steigt die Zustandsdichte sogar nochmals an. Allerdings liegt die Abweichung, so wie die Kurve insgesamt, bei anderen Energiewerten (0,02 eV...0,43 eV). Die Zustandsdichte beginnt mit einem Wert von  $6 \cdot 10^{20} \,\mathrm{eV^{-1} \, cm^{-3}}$  und sinkt ab auf  $3 \cdot 10^{18} \,\mathrm{eV^{-1} \, cm^{-3}}$ .

Problematisch bei der Bestimmung der Zustandsdichte ist, dass das Maximum der Aktivierungsenergie für den unbelasteten Transistor bei etwa 0,0 V liegt. Der

ansteigende Teil liegt also dort, wo der Emitterstrom von Leckströmen dominiert ist. Im Arrhenius-Diagramm zeigen sich bei niedrigen Spannungen Abweichungen von den erwarteten Geraden. Für die Belastungsmessung sieht es schon etwas besser aus, da das Maximum ein wenig zu höheren Spannungen (0,2 V) verschoben ist. Für niedrige Spannungen ist die Temperaturabhängigkeit nur schwach ausgeprägt.

Der abgedeckte Energiebereich ist bei den beiden Messungen nicht gleich, was einen direkten Vergleich erschwert. Bei gleichen Energiewerten, beispielsweise im Bereich 0,2 eV...0,3 eV, zeigt sich, dass der unbelastete Transistor eine größere Zustandsdichte aufweist. Zieht man allerdings alle gemessenen Werte in Betracht, zeigt sich die erwartete höhere Zustandsdichte für die Messung nach der elektrischen Belastung. Vergleicht man jedoch die Daten mit denen von Transistor 1 in Abbildung 4.4a, relativiert sich die gemachte Beobachtung wieder und es lässt sich lediglich eine leichte Erhöhung der Zustandsdichte ausmachen.

Durch die Reversibilität der Belastungserscheinungen ist es tendenziell schwierig zu sagen, ob Auswirkungen von Belastungen überhaupt Einfluss auf die Zustandsdichte haben oder durch die häufig wiederholte Aufnahme von Transferkurven nicht bereits während der Messung wieder verschwinden.

Mit Hilfe von unverkapselten Transistoren, die normalen Umgebungsbedingungen ausgesetzt werden, sollte der Einfluss von chemischer Belastung auf den OPBT untersucht werden. Erwartet wird dabei ein Eindringen von Wasser und Sauerstoff in den Transistor und ein durch verschiedene Prozesse ausgelösten Anstieg der Zustandsdichte, da neue Fallenzustände entstehen. Nach der Belastung weisen die Transistoren allerdings sehr niedrige Ströme auf ( $<10^{-6}$  A) und der Emitterstrom wird stark durch den Basisstrom beeinflusst. Dabei liegt das An-Aus-Verhältnis bei etwa  $10^2$ . Die chemische Degradation durch Eindringen von Wasser oder Sauerstoff in den Transistor ist zu weit fortgeschritten. Eine Bestimmung der Zustandsdichte aus den Tranferkurven ist nicht möglich.

### 4.5. Einfluss der Halbleiterschichtdicke

Eine weitere Untersuchung widmet sich der Dicke der intrinsischen  $C_{60}$ -Halbleiterschicht. Dafür werden Transistoren mit Kombinationen der Schichtdicken 50 nm und 100 nm auf Emitter- und Kollektorseite untersucht. Da die Methode die Zustansdichte an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Basisoxid extrahieren soll, ist zu vermuten, dass die Änderung der Schichtdicke im Idealfall keine Auswirkungen haben sollte.

In Abbildung 4.12 ist die Zustandsdichte für den Transistor L1 mit den Schichtdicken 50 nm:50 nm und für den Transistor L2 mit den Schichtdicken 100 nm:50 nm zu sehen. Dabei ist die erste Angabe die Dicke der intrinsischen Halbleiterschicht auf Kollektorseite und die zweite Angabe die auf Emitterseite. Die Kurve für Transistor L1 liegt im Bereich 0,25 eV...0,38 eV und fällt von  $4 \cdot 10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  auf  $9 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  bei 0,33 eV ab. Bei der Messung für Transistor L2 deckt die Kurve ein größeres Energieintervall ab. Sie fällt von  $2 \cdot 10^{20} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  bei 0,04 eV

#### 4. Auswertung



Abbildung 4.12.: Zustandsdichte von Transistor L1 mit 50 nm:50 nm und Transistor L2 mit 100 nm:50 nm dicken Halbleiterschichten.

auf  $7\cdot10^{18}\,{\rm eV^{-1}\,cm^{-3}}$ bei 0,13 eV ab. Dabei tritt allerdings eine Stufe auf und so ist die Zustandsdichte zwischen 0,05 eV...0,10 eV nahezu konstant.

Die beobachtete Stufe für Transistor L2 ist auch in der Messung des belasteten Transistor S1 zu sehen und damit kein Resultat der geänderten Schichtdicke und ist auch nicht zu erwarten. Die Werte der Zustandsdichte sind bei beiden Messungen fast gleich und vergleichbar mit Transistor 2. Der auffälligste Unterschied ist der jeweilige Energiebereich der bestimmten Zustandsdichte. Wahrscheinlich ist diese Abweichung auch keine Ursache der geänderten Schichtdicke, sonst wäre eine Änderung der Energie auch im Vergleich zu Transistoren mit der üblichen Dicke zu erwarten. Eine andere Möglichkeit wäre eine Ursache, die nur durch die Kollektorseite beeinflusst wird.

## 5. Diskussion

### 5.1. Schlussfolgerungen

Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung der elektronischen Zustandsdichte an der Grenzschicht zwischen organischem Halbleiter und Basisoxid bzw. die Umsetzung einer Methode, die diese bestimmt. Die zuverlässig erhaltenen elektronischen Zustandsdichten liegen im Bereich von  $10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  bis  $10^{20} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  und bei Energiewerten von 100 meV...300 meV. Für die Moleküldichte kann dabei ein Wert von  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  abgeschätzt werden. Bei einer Zustandsdichte von  $10^{20} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  bedeutet das, dass jedes zehnte Molekül einen Zustand pro eV beiträgt. In [14, 15] liegen die Werte der bestimmten Zustandsdichte auf vergleichbarem Niveau, was auf Grund der homogeneren Grenzfläche zum Dielektrikum unerwartet ist. Zu berücksichtigen ist dabei, dass die absoluten Werte auf Grund der abgeschätzten Parameter durchaus um bis zu zwei Größenordnungen abweichen können. Der Abfall der Zustandsdichte ist in den hier untersuchten Messungen deutlich stärker als das in den Veröffentlichungen der Fall ist. Für den anodisierten Transistor ergibt sich bei Annahme eines exponentiellen Abfalls für die ersten Messpunkte eine Breite von etwa 4 meV.

Eine Extraktion der Zustandsdichte aus den temperaturabhängigen Transferkurven eines OPBTs ist mit der für OFETs vorgeschlagenen Methode also möglich. Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass die Methode auf den OPBT angewandt nicht sehr robust ist und bei einigen Transistoren keine Zustandsdichte (oder nur in einem sehr kleinen Energiebereich) bestimmt werden kann. Die Methode zeigt, wie in der Auswertung dargestellt, eine deutliche Beeinflussung durch die Auswahl des herangezogenen Temperaturbereichs. Darüber hinaus ist die Auswertung durch ein lokales Maximum der Aktivierungsenergie, dessen Ursprung vermutlich in der Limitierung durch die Kontakte liegt, begrenzt. Es ist dazu stark vom Transistor abhängig, ob verlässliche Ergebnisse erhalten werden können. Verbesserte OPBTs durch Anodisierung der Basiselektrode zeigen vielversprechende und reproduzierbare Resultate für die Zustandsdichte.

Nicht bei allen Messungen lässt sich klar erkennen, welche Parameter zu einem Erfolg oder Misserfolg der Auswertung beitragen. Indizien lassen sich jedoch finden. Tendenziell ist eine Verbesserung der Homogenität des Basisoxids durch Anodisierung als positiver Faktor zu werten und entspricht den Erwartungen, da sich der OPBT der Konfiguration eines OFETs in Hinblick auf die dielektrische Schicht stärker annähert. Insbesondere sorgt der verringerte Basisleckstrom für eine bessere Vergleichbarkeit. Über den Vergleich der Transferkurvensteilheit lassen sich die Änderungen an der Zustandsdichte validieren. Bei zunehmender Steilheit und damit geringerer Zahl an Fallenzuständen, nimmt auch die Zustandsdichte tendenziell ab. Da die Methode nicht vom Verlauf der Transferkurve abhängt, sondern nur von deren temperaturabhängigen Veränderung, unterstützt diese Beobachtung die ausgewerteten Messungen.

Die Untersuchung des Einflusses der Halbleiterschichtdicke und der Belastungsbedingungen muss leider ohne eindeutiges Ergebnis bleiben, da daraus abzuleitende Aussagen immer im Bereich der Unsicherheiten der Messung liegen. Es kann aber festgehalten werden, dass die absolute Zustandsdichte keine größeren Abweichungen aufweist, wie das eigentlich durch die verschiedenen Prozesse erwartbar wäre. Die Verschiebungen liegen in dem Bereich, die auch durch die Methode bedingt sein können, wie es am Vergleich verschiedener Temperaturbereiche gezeigt wird.

### 5.2. Ausblick

Die guten Resultate für die Bestimmung der Zustandsdichte bei anodisierten Transistoren ermöglichen vielversprechende Messungen zur Untersuchung des Einflusses von Parametervariationen bei der Herstellung und die genauere Betrachtung der Auswirkungen von elektrischer oder chemischer Belastungen. Es ist zu erwarten, dass sich die Schwankungen bzw. Unsicherheiten der Messungen deutlich reduzieren und so kleinere Änderungen der Zustandsdichte sichtbar werden. Weitere Untersuchungen an unbelasteten anodisierten Transistoren mit Variation der Oxidschicht in Dicke und Homogenität könnten getroffene Aussagen bestätigen.

Ein Einbeziehen einer Transportsimulation sollte ebenso weitere Erkenntnisse bringen. Ansatz hierbei wäre von einer vorgegebenen Zustandsdichte und den Bauelementparametern ausgehend die Transferkurven für verschiedene Temperaturen zu bestimmen. Darauf könnte die hier vorgestellte Methode angewendet werden. Der Vergleich von eingegebener und ausgegebener Zustandsdichte ermöglicht Aussagen darüber, inwieweit beispielsweise die Annahme einer exponentiellen Zustandsdichte korrekt ist Unter Umständen hilft er auch dabei den Ursprung des lokalen Maximums in der Aktivierungsenergie zu klären und damit dadurch bestehende Einschränkungen der Methode zu reduzieren.





Abbildung A.1.: Zusammenfassung aller aufgeführten Zustandsdichten zum direkten Vergleich.

Tabelle A.1.: Zuordnung zwischen be	schriebener Messu	ng und interner	eindeutiger
Bezeichnung der Messda	iten.		

Kürzel	Messung	eindeutige Bezeichnung	Bemerkung
1	DOS	2018-06-20_OLED-2393-15-2	
1	Kapazität	2018-09-17_OLED-2393-15-2	
2	DOS	2018-11-25_OLED-2626-33_2	Pixel 3
А	DOS, erste	2019-02-01_OSOL-2295-35-3	
А	DOS, zweite	2019-02-18_OSOL-2295-35-3_2	
А	DOS, $0.5 V$	2019-02-18_OSOL-2295-35-3_1	
S1	DOS	2018-11-26_OLED-2626-31_2	Pixel 1
S1	DOS, el. belastet	2018-12-18_OLED-2626-31_1	Pixel 1
L1	DOS	2019-01-22_OLED-2626-44	Pixel 3
L2	DOS	2019-01-22_OLED-2626-24	Pixel 1

Tabelle A.2.: Zuordnung des verwendeten Kürzels zu Serie, Probe und Pixel.

Kürzel	Serie	Probe	Pixel
1	OLED-2393	15	2
2	OLED-2626	33	3
А	OSOL-2295	35	3
S1	OLED-2626	31	1
L1	OLED-2626	44	3
L2	OLED-2626	24	1

## Literaturverzeichnis

- M. P. Klinger, A. Fischer, F. Kaschura, J. W. B. Kheradmand-Boroujeni, F. Ellinger, und K. Leo, "Organic power electronics: transistor operation in the kA/cm<sup>2</sup> regime", Sci. Rep. 7, 44713 (2017).
- [2] B. Kheradmand-Boroujeni, M. P. Klinger, A. Fischer, H. Kleemann, K. Leo, und F. Ellinger, "A pulse-biasing small-signal measurement technique enabling 40 MHz operation of vertical organic transistors", Sci. Rep. 8, 7643 (2018).
- [3] A. Al-Shadeedi, S. Liu, V. Kaphle, C.-M. Keum, und B. Lüssem, "Scaling of high-performance organic permeable base transistors", Adv. Electron. Mater. 5, 1800728 (2019).
- [4] H. Bässler, "Charge transport in disordered organic photoconductors a Monte Carlo simulation study", Phys. Status Solidi B 175, 15 (1993).
- [5] M. C. J. M. Vissenberg, und M. Matters, "Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors", Phys. Rev. B 57, 12964 (1998).
- [6] A. Fischer, "A vertical  $C_{60}$  transistor with a permeable base electrode", Diss. (Technische Universität Dresden, 2014).
- [7] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, und R. E. Smalley, "C<sub>60</sub>: buckminsterfullerene", Nature **318**, 162 (1985).
- [8] R. M. Fleming, T. Siegrist, P. M. Marsh, B. Hessen, A. R. Kortan, D. W. Murphy, R. C. Haddon, R. Tycko, G. Dabbagh, A. M. Mujsce, M. L. Kaplan, und S. M. Zahurak, "Diffraction symmetry in crystalline, close-packed C<sub>60</sub>", MRS Proceedings **206**, 691 (1990).
- [9] B. Lüssem, A. Günther, A. Fischer, D. Kasemann, und K. Leo, "Vertical organic transistors", J. Phys.: Condens. Matter 27, 443003 (2015).
- [10] F. Dollinger, K.-G. Lim, Y. Li, P. Formánek, R. Hübner, A. Fischer, H. Kleemann, und K. Leo, "Vertical organic thin film transistor with anodized permeable base for very low leakage current", Adv. Mater., 1900917 (2019).
- [11] F. Kaschura, "The organic permeable base transistor: operation principle and optimizations", Diss. (Technische Universität Dresden, 2017).
- [12] F. Kaschura, A. Fischer, M. P. Klinger, D. H. Doan, T. Koprucki, A. Glitzky, D. Kasemann, J. Widmer, und K. Leo, "Operation mechanism of high performance organic permeable base transistors with an insulated and perforated base electrode", J. Appl. Phys. **120**, 094501 (2016).

- [13] P. A. Bobbert, A. Sharma, S. G. J. Mathijssen, M. Kemerink, und D. M. de Leeuw, "Operational stability of organic field-effect transistors", Adv. Mater. 24, 1146 (2012).
- [14] D. V. Lang, X. Chi, T. Siegrist, A. M. Sergent, und A. P. Ramirez, "Amorphouslike density of gap states in single-crystal pentacene", Phys. Rev. Lett. 93, 086802 (2004).
- [15] C. Vanoni, "Electronic transport, field effect and doping in pentacene nanorods and monolayer thin film prepared by combination of nano-fabrication and self-assembly", Diss. (Universität Basel, 2008).
- [16] A. Fischer, R. Scholz, K. Leo, und B. Lüssem, "An all C<sub>60</sub> vertical transistor for high frequency and high current density applications", Appl. Phys. Lett. 101, 213303 (2012).
- [17] M. P. Klinger, A. Fischer, F. Kaschura, R. Scholz, B. Lüssem, B. Kheradmand-Boroujeni, F. Ellinger, D. Kasemann, und K. Leo, "Advanced organic permeablebase transistor with superior performance", Adv. Mater. 27, 7734 (2015).
- [18] T. E. Oliphant, *Guide to numpy* (Brigham Young Univ., Provo, UT : 2006).
- [19] E. Jones, T. Oliphant, P. Peterson, u. a., SciPy: open source scientific tools for Python, [Online; aufgerufen am 2019-02-20], (2001) https://www.scipy.org/.
- [20] J. D. Hunter, "Matplotlib: a 2D graphics environment", Comput. Sci. Eng. 9, 90 (2007).
- [21] P. Dierckx, Curve and surface fitting with splines, Nachdruck (Oxford University Press, New York, 1996).

### Danksagung

Alleine wäre das Verfassen der vorliegenden Masterarbeit nicht möglich gewesen, darum möchte ich mich bei einigen Personen besonders bedanken. Aber auch allen nicht hier erwähnten Personen, die in irgendeiner Weise zu beigetragen haben, oder mich während des Jahres begleitet haben, bin ich dankbar.

Als erstes sei hier Felix Dollinger gedankt, der mir das Thema der Zustansdichteuntersuchung im OPBT vorschlug, für Rückfragen und Diskussionen zur Verfügung stand, sich viele Vorträge anhörte und immer wieder gute Denkanstöße lieferte. Er sorgte dafür, dass ich nicht bei jeder Stagnation gleich verzagte, und überzeugte mich erfolgreich zu einer Teilnahme an der Frühjahrstagung der DPG in Regensburg (eine Gelegenheit zur Präsentation der eigenen Forschungsergebnisse, die ich jedem Masterand sehr ans Herz lege).

Kevin Krechan möchte ich für das jederzeit offene Ohr und für seinen Einsatz für meinen Sitzplatz neben ihm im Büro am Terrassenufer danken. Ohne alle Masteranden einzeln aufzuzählen, sei auch ihnen gedankt, da sie erfolgreich für Spaß bei der Arbeit sorgten und viele Montage in meiner Schreibphase mit Kuchen versüßten. Eine willkommene Gelegenheit den Kopf frei zu bekommen war und ist die mittwochs stattfindende Institutschorprobe und so möchte ich den drei Chorleitern Karla Roszeitis, Andreas Hofacker und Christian Hänisch danksagen.

Auch Professor Karl Leo möchte ich meinen Dank für refokussierende, regelmäßige Statusgespräche, schnelle Rückmeldungen und die Gelegenheit, bei ihm meine Masterarbeit zu schreiben, aussprechen. Hans Kleemann danke ich für fachliche Diskussionen, Korrekturen und seinen Optimismus.

Für das Aufdecken etlicher sprachlicher Schnitzer geht der Dank an Liane Drößler und die nun noch nachträglich eingebauten Fehler liegen alle in meiner Verantwortung.

Dankbar bin ich für die Arbeit, die viele Menschen in freie Programmsammlungen um *Python* oder LAT<sub>E</sub>X gesteckt haben. Ohne diese wäre ein Auswerten der Daten und das Erstellen dieses Dokuments wohl deutlich schwieriger geworden.

Zum Schluss danke ich meinen Eltern für ihre Unterstützung, ohne die (wie man es an vergleichbarer Stelle auch in anderen Arbeiten liest oder in Reden hört) ich nicht zu diesem Punkt gelangt wäre.

## Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit im Rahmen der Betreuung am Institut für Angewandte Physik ohne unzulässige Hilfe Dritter verfasst habe und alle verwendeten Quellen als solche gekennzeichnet habe.

Ort, Datum

Unterschrift