

**Herstellung und Charakterisierung
wellenlängenselektiver organischer
Feldeffekttransistoren**

Von der Fakultät Elektrotechnik
der Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg
zu Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Ronald M. Meixner

aus Aachen

Hamburg 2007

Erstgutachter Univ.-Prof. Dr.-Ing. H. Göbel

Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg

Zweitgutachter Univ.-Prof. Dr. rer. nat. H. Harde

Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg

Tag der mündlichen Prüfung:

22. Juni 2007

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fach Elektronik der Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. H. Göbel danke ich an dieser Stelle für die Möglichkeit, in seinem Fach und unter seiner Anleitung diese Arbeit anfertigen zu können. Seine kritische Auseinandersetzung mit der dargebrachten Thematik sowie seine großzügige Unterstützung in allen Phasen meiner Tätigkeit waren ganz besonders hilfreich für den Werdegang der Forschungsarbeiten.

Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. H. Harde, Leiter des Faches Lasertechnik und Werkstoffkunde an der Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg, danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. rer. nat. W. Bauhofer und Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Krautschneider von der Technischen Universität Hamburg-Harburg sowohl für die Möglichkeit, Arbeitsmittel ihrer Arbeitsbereiche im vollen Umfang nutzen zu können, als auch für ihre stets konstruktive Diskussionsbereitschaft, ohne die einige Probleme nicht so leicht hätten gelöst werden können. Dank schulde ich weiterhin auch den Mitarbeitern dieser Arbeitsbereiche, insbesondere Herrn M.Sc. F. A. Yildirim, für die geleistete Unterstützung.

Ebenso möchte ich mich bei meiner Frau Andrea ganz herzlich bedanken, die durch ihren Einsatz für unsere junge Familie, vor allem in der Schlussphase der Arbeit, mir den notwendigen kreativen Freiraum geschaffen hat.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsangabe	6
Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen	8
1 Einleitung	10
1.1 Einführung	10
1.2 Zielsetzung und Stand der Technik	12
1.2.1 Zielsetzung	12
1.2.2 Stand der Technik	12
1.3 Gliederung der Arbeit	14
2 Grundlagen	15
2.1 Molekülorbitaltheorie und Bändermodell	15
2.2 Ladungsträger in organischen Materialien	18
2.2.1 Polaronen	18
2.2.2 Exzitonen	19
2.2.3 Singulett- und Triplettexzitonen	21
2.3 Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern	21
2.3.1 Mikroskopischer Ladungstransport	22
2.3.2 Makroskopischer Ladungstransport	23
2.3.3 Hüpfmodell und Tunnelmodell	23
2.3.4 Fallenzustände	25
2.4 Wechselwirkung organischer Halbleiter mit Licht	26
2.4.1 Fluoreszenz und Phosphoreszenz	26
2.4.2 Indirekte Anregung von Exzitonen	29
2.5 Verwendete Materialien	30

2.5.1 Halbleiter Poly(3-hexylthiophen)2,5-diyl	30
2.5.2 Laserfarbstoffe und Polymermischungen	34
3 Herstellung und Charakterisierung organischer Feldeffekttransistoren	37
3.1 Abscheidung und Strukturierung von Materialschichten	37
3.1.1 Schleuderbeschichtung	37
3.1.2 Abscheiden aus der Dampfphase	38
3.1.3 Prozessablauf zur Herstellung der OFETs	39
3.2 Charakterisierung wellenlängenselektiver organischer Feldeffekttransistoren	40
3.2.1 Parameter zur Charakterisierung	40
3.2.2 Charakterisierung von Transistoren mit undotiertem P3HT	42
3.2.3 Charakterisierung von Transistoren mit farbstoffdotiertem P3HT	45
3.2.4 Physikalische Deutung der Wellenlängenselektivität	54
4 Modellierung des elektrischen Verhaltens	57
4.1 Elektrisches Verhalten eines OFETs	57
4.2 Ableitung des Transistormodells	59
4.3 Anwendung des Transistormodells auf wellenlängenselektive OFETs	62
4.4 PSpice-Modell	65
5 Zusammenfassung und Ausblick	68
A Messungen der OFET-Kennlinien gem. IEEE 1620	70
A.1 Grundsätze	70
A.2 Parameterextraktion	70
A.3 Einstellungen des Agilent 4156C	71
B Thermische Nachbehandlung	72
C Sub-circuit des PSpice-Modells	76
D Auflistung der veröffentlichten Arbeiten	77
E Lebenslauf	79
Literatur	80

Inhaltsangabe

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Herstellung, die Charakterisierung und die Modellierung von organischen Feldeffekttransistoren mit wellenlängenselektiven Eigenschaften. Die Tatsache, dass Farbstoffdotierungen in Polymeren die Wechselwirkung mit Licht bestimmter Wellenlängen verstärken, wurde genutzt, um die Wellenlängenselektivität zu realisieren. Bei dem neuartigen Experimentalansatz wurde der Ladungsträgertransfer von den Dopanten, den Farbstoffen Cumarin 6, Nil Rot und Oxazin 1, zum Polymer Poly(3-hexylthiophen) gezielt eingesetzt. Die Fotoempfindlichkeit dieser Produkte ist mit anderen organischen Fototransistoren vergleichbar bzw. teilweise sogar höher als bei Fototransistoren mit undotierten Halbleitern.

Eine Modellierung wurde in Anlehnung an die Shockley-Gleichungen entwickelt, die den Stromfluss in Abhängigkeit der Lichtwellenlängen und der Lichtintensität quantifizieren. Die abgeleiteten Gleichungen für die organischen Transistoren verwenden vier zusätzliche Parameter, sodass sich diese Gleichungen mit geringem Aufwand in den PSpice-Schaltungssimulator als Rechenmodell übertragen lassen.

Die vorgestellten Transistoren besitzen weites Anwendungspotenzial in elektrooptischen Geräten.

The thesis describes the fabrication, the characterisation and the modelling of organic field-effect transistors with wavelengthselective characteristics. The fact, that dye doping in polymers enhances the interactions with light of certain wavelengths, was used, to establish the wavelength selectivity. With regard to this novell experimental approach the charge carrier transfer from the dopants, the laser dyes Coumarin 6, Nile Red and Oxazin 1, to the polymer, Poly(3-hexylthiophen) was intentionally employed. The photo sensitivity of these products is comparable to, or partly even higher than other organic

photo transistors.

A transistor model was developed in accordance with the Shockley equations, which quantifies the drain current in dependence on the wavelengths and the intensities of the irradiated light. The derived equations of the organic transistors comprise four additional parameters, whereby these equations can be directly transferred into the PSpice circuit simulator as a computer model.

The presented transistors possess a broad potential application in electrooptical devices.

Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

Formelzeichen

Name	Bedeutung	Einheit
A	Fläche	m^2
C'_{ox}	Oxidkapazität pro Fläche	F m^{-2}
d_{ox}	Oxiddicke	m
E	Intensität	W m^{-2}
G_0	Parameter für den Leitwertverlauf	S
G_{par}	Parallelleitwert	S
I_D	Drain-Strom	A
$I_D(\lambda)$	spektrales Verhalten	A
I_{OFF}	Drain-Strom in ausgeschaltetem Zustand	A
I_{ON}	Drain-Strom in eingeschaltetem Zustand	A
I_L	Leckstrom durch das Gate-Dielektrikum	A
k	gewichtender Faktor	1
l	Kanallänge des Feldeffekttransistors	m
r	Radius einer Bindungslänge	m
S	Spin	1
$S_{rel}(\lambda)$	relative Fotoempfindlichkeit	1
S_λ	Fotoempfindlichkeit	A W^{-1}
U_{DS}	Drain-Source-Spannung	V
U_{GS}	Gate-Source-Spannung	V
U_{G0}	Parameter für den Leitwertverlauf	V
U_{th}	Einsatzspannung des Feldeffekttransistors	V

$U_{\mu 0}$	Parameter für den Beweglichkeitsverlauf	V
w	Kanalweite des Feldeffekttransistors	m
W_a	Inonisationspotenzial	eV
W_b	Exzitonenbindungsenergie	eV
W_p	Elektronenaffinität	eV
W_T	Energieniveau eines Fallenzustandes	eV
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
μ_p	Ladungsträgerbeweglichkeit der Löcher	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
μ_0	Parameter für Beweglichkeitsverlauf	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
μ_1	Parameter für Beweglichkeitsverlauf	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$

Verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
F8T2	Poly(9,9-dioctylfluoren-co-bithiophen)
FET	Feldeffekttransistor
HOMO	highest occupied molecular orbital
IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MOS-FET	Metall-Oxid-Silizium-Feldeffekttransistor
MIS	metal-insulator-semiconductor
MIS-FET	Metall-Isolator-Silizium-Feldeffekttransistor
MTTR	multiple trapping and thermal release
OFET	organischer Feldeffekttransistor
OLED	organische, lichtemittierende Diode
P3HT	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
VCCS	voltage controlled current source
VRH	variable range hopping

Einleitung

1.1 Einführung

Die Erfindung der Vakuumröhre, 1904, legte den Grundstein für komplexe elektronische Schaltungen. Mit diesen Bauelementen ließen sich erstmalig elektronische Signale verstärken, woraus Erfindungen wie Rundfunk, Fernsehen oder Radar in schneller Folge resultierten. Doch erst die Entwicklung des Transistors durch Shockley et al. 1947 brachte den Durchbruch für die Massenproduktion von elektronischen Schaltungen. Transistoren sind klein, preisgünstig und ermöglichen die Herstellung von hochintegrierten Schaltungen. In Verbindung mit einer stetig fortschreitenden Miniaturisierung beherrscht die Elektronik heute praktisch alle technischen Abläufe.

Seit Beginn des 21. Jahrhunderts kommen auch organische Materialien in der Elektronik zum Einsatz, die anorganische Halbleiter in einigen Anwendungsbereichen ersetzen, unter anderem als biegsame Lichtquellen oder Bildschirme, als billige Funketiketten oder als großflächige Solarzellen. Sowohl in technischer als auch in wirtschaftlicher Hinsicht eröffnen sich damit weite Anwendungsmöglichkeiten.

Obwohl die elektrische Leitfähigkeit von Polyazetylen erst 1977 [1] entdeckt wurde, sind die halbleitfähigen Eigenschaften von organischen Materialien schon lange bekannt. Die ersten Studien über die elektrischen Eigenschaften organischer Materialien entstanden bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts [2, 3]. Ausgelöst durch die Entdeckung der Elektrolumineszenz wurden bereits in den 60er-Jahren [4] die elektrooptischen Eigenschaften an kristallisierten organischen Molekülen untersucht. Das industrielle Interesse an diesen Kristallen schwand schnell, da sie weder ausreichende Stromdichten erreichten noch Langzeitstabilitäten aufwiesen.

Erst die Synthese leitfähiger und halbleitender Polymere Ende der 70er-Jahre und die nachgewiesene Funktionsfähigkeit in organischen Feldeffekttransistoren [5] oder

organischen Solarzellen [6] belebten das Forschungsinteresse erneut.

Industrieller Enthusiasmus entstand, als organische Leuchtdioden (OLEDs) aus Polymeren hergestellt werden konnten [7]. Sie zeichnen sich durch hohe Leuchtkraft, geringen Stromverbrauch und einfache Herstellungsverfahren aus [8]. Weitere Anwendungen, wie komplexe Logikschaltungen aus organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) oder organische fotovoltaische Elemente, befinden sich in der industriellen Entwicklung [9]. Nachhaltige Markterfolge setzen jedoch noch höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten in organischen Halbleitern voraus, die im Wettbewerb mit amorphen bzw. polykristallinen Siliziumhalbleitern stehen (Abb. 1.1).

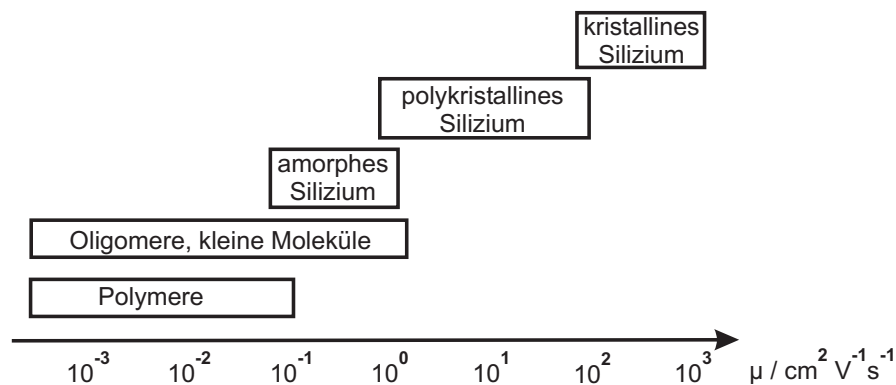


Abb. 1.1. Vergleich der Ladungsträgerbeweglichkeiten von organischen mit anorganischen Halbleitern.

Man unterscheidet zwei Kategorien von organischen Halbleitern: Materialien mit geringem Molekulgewicht bzw. mit kurzer Kettenlänge, häufig als kleine Moleküle bezeichnet, sowie die langkettigen Polymere. Typisch für organische, leitfähige bzw. halbleitende Materialien ist die Delokalisierung von Elektronen. Sie können sich innerhalb ganzer Atomgruppen oder sogar über ganze Moleküle hinweg frei beweglich aufhalten. Dadurch ist eine Verschiebung von Ladungsträgern möglich, und folglich kann ein Strom fließen.

Ein wichtiger Unterschied zwischen den beiden Stoffgruppen liegt in ihrer Verarbeitbarkeit. Kleine Moleküle werden zumeist aus der Gasphase auf Trägermaterialien kondensiert, während Polymere zumeist aus Dispersionen durch Schleuderbeschichtung oder Druckverfahren aufgetragen werden. Demgegenüber sind die Herstellungsverfahren der Siliziumtechnologie deutlich kostenintensiver.

Große Strukturabmessungen und geringe Lebensdauer sind noch immer schwerwiegende Nachteile der organischen Bauteile. Die gut beherrschte Siliziumelektronik wird deswegen

nicht zu ersetzen sein. Gegenwärtig sind vorzugsweise einfache, mechanisch flexible und kostengünstige Bauelemente sowie integrierte Schaltungen von Interesse. Die Perspektive von „billiger organischer Wegwerfelektronik“ [10] gibt Anlass zu der Einschätzung, dass in absehbarer Zukunft der Markt für organische Halbleiter eine Größenordnung von jährlich mehreren Milliarden Euro aufweisen wird [11].

1.2 Zielsetzung und Stand der Technik

1.2.1 Zielsetzung

Innerhalb der zuvor beschriebenen Forschungsanstrengungen erfuhren Sensoren, basierend auf organischen Elektronikbauteilen, wenig Aufmerksamkeit. Daher befasst sich die vorliegende Arbeit mit der Herstellung und Charakterisierung von wellenlängenselektiven organischen Feldeffekttransistoren [12, 13]. Im Einzelnen werden drei Aufgabenbereiche behandelt:

- Herstellung von wellenlängenselektivem, halbleitendem organischen Material durch Mischung von Polymeren mit Farbstoffen;
- Herstellung von Transistoren aus den genannten Mischungen;
- Charakterisierung und Modellierung der hergestellten Bauteile.

Der innovative Ansatz soll auf den Nachweis ausgerichtet sein, dass polymere Halbleiter, gemischt mit Farbstoffen, in Fototransistoren auf bestimmte Wellenlängen bevorzugt ansprechen [12]. Für diesen Transistortyp soll ein kohärentes Rechenmodell der elektrischen Eigenschaften entwickelt werden.

1.2.2 Stand der Technik

Entsprechend der genannten Zielsetzung wird im Folgenden der Stand der Technik hinsichtlich lichtempfindlicher organischer Bauelemente, Polymermischungen sowie der Modellierung von OFETs dargestellt.

Lichtempfindliche organische Bauelemente

Die Entwicklungen auf dem Gebiet der lichtempfindlichen organischen Bauelemente lassen sich in die Arbeitsrichtungen organische Solarzellen und organische Fotosensoren unter-

teilen. Auf dem Gebiet der organischen Solarzellen sind hauptsächlich die Übersichtsartikel [14, 15, 16] erwähnenswert, während sich die Gruppe der organischen Fotosensoren zweckmässig in drei Untergruppen einteilen lässt:

- organische Fotowiderstände,
- Fotodioden und
- Fototransistoren.

Das Interesse innerhalb dieser drei Untergruppen richtet sich im Wesentlichen auf die Herstellung und Charakterisierung von organischen Fotowiderständen und Fotodioden [17, 18]. Die Grundlagenforschung auf dem Gebiet der organischen Fototransistoren wurde demgegenüber eher vernachlässigt. Nennenswert sind folgenden Publikationen:

- die Herstellung eines organischen Fototransistors mit einem Heteroübergang durch Zukawa et al. [19];
- Untersuchungen der Reaktionen von polymeren OFETs mit Licht von Narayan et. al. [20];
- die detaillierte Charakterisierung von Fototransistoren mit dem Halbleiter Poly(9,9-dioctylfluoren-co-bithiophen) (F8T2) durch Hamilton et al. [21].

Polymermischungen

Polymere lassen sich physikalisch und strukturell durch Mischungen verändern. Mischungspartner können niedermolekulare Verbindungen, Nanopartikel oder Polymere sein [22]. Die Gruppe der niedermolekularen Verbindungen, insbesondere Farbstoffe, kommt häufig in organischen Solarzellen und organischen LEDs zum Einsatz. Sie dienen zur Farbkonversion [23], zur Emission von Phosphoreszenzen [24] oder zur Steigerung des Wirkungsgrades in organischen Solarzellen [25]. In lichtempfindlichen, organischen Elektronikbauteilen wurden Farbstoffe zur Sensibilisierung bei bestimmten Wellenlängen von halbleitenden Schichten verwendet [26, 27]. Der Nachweis der Funktionsfähigkeit polymerer Halbleiter in Fototransistoren, die auf bestimmte Wellenlängen ansprechen, wurde bisher nicht erbracht.

Modellierung organischer Transistoren

Hinter den bestehenden Modellen für organische Transistoren stehen verschiedene Vorstellungen über die Mechanismen des Ladungstransportes, die von den betreffenden Autoren als „variable range hopping (VRH)“ [28], als „multiple trapping and thermal release (MTTR)“ [29] oder als sogenannter bandähnlicher Transport [30] definiert werden. Ausgehend von diesen Konzepten, wurden verschiedene Modelle für OFETs entwickelt. Zu diesen gehören, um nur einige zu nennen:

- das MTTR-Modell für OFETs mit Halbleitern, bestehend aus kleinen Molekülen [31];
- das VRH-Modell für OFETs mit polymeren Halbleitern [32];
- ein Perkolationsmodell mit modulierter Ladungsträgerbeweglichkeit in Verbindung mit Verarmungseffekten [33].

1.3 Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit ist in fünf Kapitel gegliedert: Nach der Definition der Aufgabenstellung und der Darstellung des Standes der Technik in Kapitel 1 werden in Kapitel 2 die Grundlagen der Arbeit erläutert. Kapitel 3 spezifiziert die Herstellungsverfahren sowie die Charakterisierung der hergestellten Bauteile. Eine Beschreibung der Modellierung der zuvor gewonnenen Messergebnisse folgt in Kapitel 4. Den Abschluss mit einer Zusammenfassung sowie einem Ausblick auf offene Fragestellungen bildet Kapitel 5.

Grundlagen

Die Besonderheiten beim Ladungstransport in organischen Halbleitern sowie die Wechselwirkung zwischen diesen Halbleitern und Licht sind ein wesentlicher Schwerpunkt dieses Kapitels. Dabei wird auf die Analogien zwischen dem Bändermodell anorganischer Halbleiter und den bandähnlichen Strukturen organischer Halbleiter verwiesen. Abschließend folgt eine Beschreibung des organischen Halbleiters P3HT sowie der verwendeten Farbstoffe.

2.1 Molekülorbitaltheorie und Bändermodell

Die Erklärung, wie in organischen Materialien zwei Energiebänder mit einem bestimmten energetischen Abstand – ähnlich dem Valenzband und dem Leitungsband in anorganischen Festkörpern – entstehen können, liegt im atomaren Aufbau des Kohlenstoffes begründet: Kohlenstoff, in Gestalt des am häufigsten auftretenden Isotops, besitzt sechs Elektronen. Nach dem Schalenmodell nimmt die innere $1s$ -Schale zunächst zwei Elektronen auf. Das nächste höhere Niveau, das $2s$ -Niveau in der zweiten Schale, nimmt ebenfalls zwei Elektronen auf, und die letzten zwei verbleibenden Elektronen werden auf das $2p_x$ - und auf das $2p_y$ -Orbital aufgeteilt. Bringt man diese Aufteilung mit der sogenannten kovalenten oder Elektronenpaarbindung in Zusammenhang, steht zu erwarten, dass Kohlenstoff, aufgrund der einzelnen Besetzung der beiden äußeren p -Orbitale, zwei kovalente Bindungen ausbildet. Allerdings lässt sich feststellen, dass Kohlenstoff zumeist vier kovalente Bindungen besitzt. Diese Abweichung wird durch die Ausbildung von sogenannten Hybridorbitalen erklärt. Hybridorbitale des Kohlenstoffes entstehen, indem zunächst ein Elektron des $2s$ -Orbitals in das noch nicht besetzte $2p_z$ -Orbital „gehoben“ wird [34]. Im nächsten

Schritt verbindet sich nun das verbleibende $2s$ -Elektron mit

- entweder drei $2p$ -Orbitalen zu drei sp^3 -Hybridorbitalen,
- oder zwei $2p$ -Orbitalen zu zwei sp^2 -Hybridorbitalen,
- oder einem $2p$ -Orbital zu einem sp -Hybridorbital.

Da die Hybridisierung zu sp^3 -Hybridorbitalen bzw. zu sp -Hybridorbitalen für die in dieser Arbeit verwendeten Materialien nur von nachgeordneter Bedeutung ist, wird lediglich die sp^2 -Hybridisierung beschrieben. Eine Darstellung der sp^3 - bzw. sp -Hybridisierung findet sich in [35].

Die Hybridisierung und somit das Verschmelzen von energetisch unterschiedlichen zu energetisch gleichwertigen Orbitalen führt im Falle der sp^2 -Hybridisierung zu der Entstehung von drei kegelförmigen Orbitalen, die in einer Ebene, in einem Winkel von jeweils 120° , angeordnet sind. Hinzu kommt ein weiteres p -Orbital, das senkrecht zu dieser aufgespannten Ebene steht (Abb. 2.1). Stellt man sich ein Molekül vor, bei dem zwei der drei sp^2 -Hybridorbitale eine σ -Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen bilden, so ist leicht nachzuvollziehen, dass sich die jeweiligen p -Orbitale ebenfalls überlappen und so auch eine Bindung erzeugen. Diese zusätzliche Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung wird, den beteiligten Orbitalen folgend, als π -Bindung bezeichnet. Im Gegensatz zu der zuvor genannten σ -Bindung handelt es sich bei der π -Bindung um eine vergleichsweise schwächere Bindung, bei der die beteiligten Orbitale zudem stärker delokalisiert sind. Das bedeutet, dass diese Orbitale zwar eine größere räumliche Ausdehnung besitzen, aber weiter vom Atomkern entfernt sind als ein σ -Orbital. Aufgrund der Kombination der π -Bindung und der σ -Bindung liegt eine Doppelbindung vor.

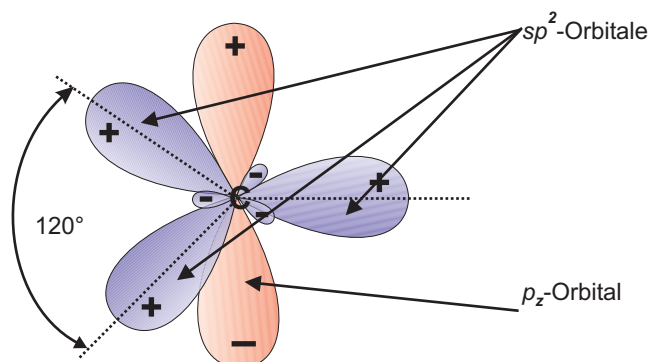


Abb. 2.1. Hybridisierung im Kohlenstoffatom zu drei sp^2 -Hybridorbitalen.

Um nun weiterhin aus den zuvor beschriebenen Orbitalen eine Analogie zu dem Bändermodell für anorganische Materialien zu bilden, ist es zielführend, vorher die Bildung eines Benzolringes – als wichtigster und vielseitigster Bestandteil in der organischen Chemie und auch der leitfähigen organischen Materialien – zu betrachten. Wie bereits beschrieben, ordnen sich sp^2 -Hybridorbitale in einer Ebene mit einem Winkel von 120° zueinander an. Aufgrund der daraus resultierenden σ -Bindungen lässt sich aus sechs Kohlenstoffatomen ein gleichseitiges Sechseck anordnen. Auf diese Weise entsteht ein Benzolring. Dabei verwendet jedes Kohlenstoffatom zwei σ -Bindungen, resultierend aus zwei sp^2 -Hybridorbitalen, um sich an seinen jeweiligen Nachbarn zu binden. Das verbleibende sp^2 -Hybridorbital bindet nach außen hin jeweils ein Wasserstoffatom an den Benzolring. Die p -Orbitale überlagern sich ihrerseits zu einem bindenden π -Molekülorbital und einem antibindenden π^* -Molekülorbital [35]; diese sind in Abb. 2.1 mit einem ‚+‘ als bindend bzw. als antibindend mit einem ‚-‘ gekennzeichnet. Einen solchen Molekülaufbau, bei dem sich Doppelbindungen – bestehend aus σ - und π -Bindungen – mit einzelnen σ -Bindungen abwechseln, bezeichnet man als konjugierten Aufbau.

Aus quantenmechanischer Sicht lassen sich die Elektronen, die bei der π -Molekülorbitalbindung beteiligt sind, aufgrund der Delokalisierung nicht exakt einem Atom zuordnen. Vielmehr bildet sich eine „Elektronenwolke“, die sich über das gesamte Molekül erstreckt. Demzufolge lässt sich auch nicht mehr zuordnen, bei welchen Atomen sich Doppelbindungen mit Einzelbindungen abwechseln.

Die Besetzung der zuvor beschriebenen Orbitale mit Elektronen beginnt mit dem energetisch niedrigsten Orbital, um dann energetisch höhere anzufüllen. Im Falle von konjugierten Molekülen sind das die delokalisierten π -Orbitale. Das energetisch höchste von einem Elektronenpaar besetzte Orbital wird als HOMO (*engl.* highest occupied molecular orbital) und das energetisch tiefste unbesetzte als LUMO (*engl.* lowest unoccupied molecular orbital) bezeichnet. In Anlehnung des höchsten besetzten Orbitals an das Valenzband und des niedrigsten unbesetzten Orbitals an das Leitungsband lässt sich sofort die Analogie zu anorganischen Halbleitern herstellen. Aus dieser Analogie heraus wird der Energieabstand zwischen HOMO und LUMO auch als Bandabstand organischer Verbindungen bezeichnet.

2.2 Ladungsträger in organischen Materialien

Grundsätzlich gilt für jedes organische oder anorganische Halbleitermaterial, welches Ladungen transportiert oder auch Licht emittiert, dass es sich nicht im energetischen Grundzustand befindet. Demnach wird ein Stromfluss oder eine Lichtemission in einem Halbleiter durch Ladungsträger hervorgerufen, die sich zum einen in einem energetisch angeregten Zustand befinden und die zum anderen beweglich sind. Um nun diese Mechanismen für organische Materialien darzustellen, wird im Folgenden beschrieben, welche Ladungsträger in organischen Halbleitern angeregt werden können und welche Arten von Transport dabei möglich sind.

2.2.1 Polaronen

Die Ladungsträger, die maßgeblich einen Stromfluss in organischen Halbleitern ermöglichen, sind die sogenannten Polaronen. Polaronen entstehen wie folgt [36]: Sobald ein organisches Molekül durch äußere Anregung – meist durch ein elektrisches Feld – ionisiert wird, entsteht aus dem angeregten Molekül ein Radikal. Im Falle von negativen, entfernten Ladungen entsteht dabei ein radikales Kation; ein radikales Anion entsteht bei positiven entfernten Ladungen. Auf die Veränderung der Anzahl der Ladungsträger reagiert das Molekül mit einer Änderung seiner Bindungslängen und -winkel. Durch diese Änderungen folgt eine Neupositionierung einer gewissen Anzahl von Atomverbänden und der zugehörigen Molekülorbitale. Eine derartige Neupositionierung, mit der das Radikal eine energetisch günstigere Lage einnimmt und die als Relaxation bezeichnet wird, ist in Abb. 2.2 für eine Thiophenkette dargestellt.

Das entstandene radikale Ion wird als Polaron bezeichnet. Diese Polaronen sind allerdings nicht delokalisiert, sondern an eine bestimmte räumliche Position innerhalb des Moleküls gebunden. Aufgrund dieser festen Bindung des Ladungsträgers an das Molekül und der Relaxation des Moleküls wird insgesamt weniger Energie für die Entfernung eines Elektrons benötigt, als die energetische Lage des HOMO es bedingen würde. Umgekehrt ist der Energiegewinn durch Aufnahme eines Elektrons größer, als die energetische Lage des LUMO es vermuten lassen würde. Da sich diese Energiebeträge auf das Einbringen oder das Entfernen eines Ladungsträgers im Molekülverband beziehen, werden diese Energien als Ionisationspotenzial bzw. als Elektronenaffinität bezeichnet [37]. Für eine weiterführende Darstellung von Polaronen, u. a. auch Bipolaronen, wird auf [38] verwiesen.

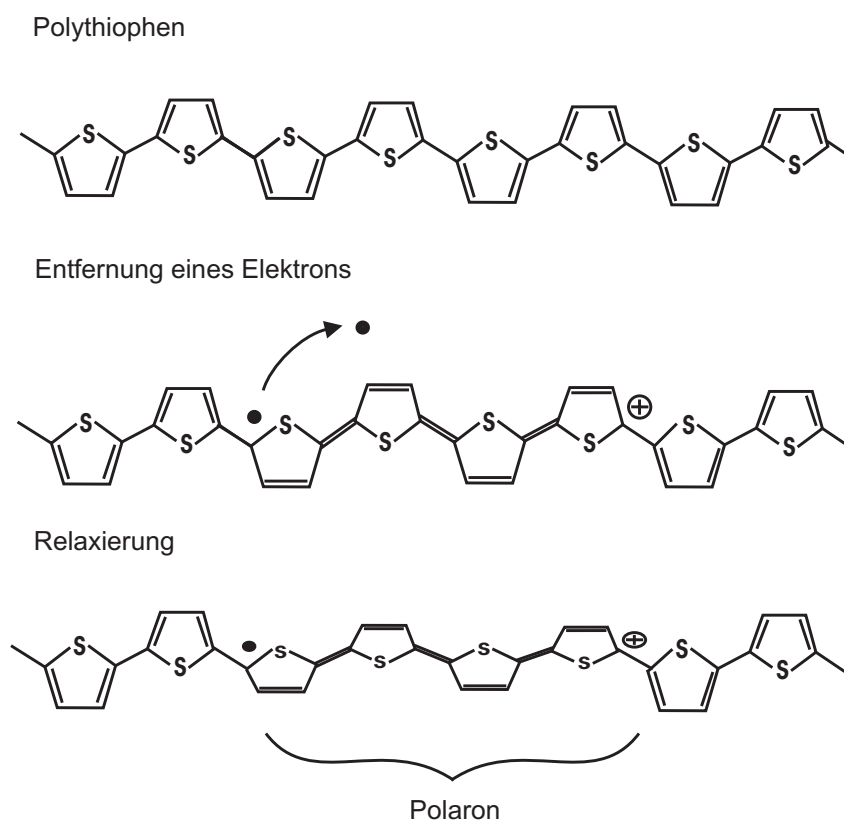


Abb. 2.2. Durch Oxidation wird ein Elektron (\bullet) aus einer Thiophenkette entfernt, und es entsteht ein Polaron. Zudem verändern sich aufgrund der veränderten Gesamtladung die Bindungslängen und -winkel eines Kettensegmentes (Relaxation).

2.2.2 Exzitonen

Abgesehen von Polaronen gehören Exzitonen ebenfalls zu den wichtigen Anregungen und somit zu Ladungsträgern in organischen Halbleitern. Im Gegensatz zum Polaron entspricht dieses Quasiteilchen einem Elektron, das aufgrund einer äußeren Anregung vom HOMO in das LUMO gehoben wird, anstatt gänzlich aus dem Atomverband entfernt zu werden. Eine typische Anregung ist die Absorption von Photonen, wobei aber ein Exziton auch durch die Kombination von einem Elektron- und einem Lochpolaron entstehen kann. Bei der Bildung von Exzitonen gelangen Elektronen in das LUMO, das zumeist eine antibindende Auswirkung auf das Molekül hat [35]. Durch diese destabilisierende Wirkung erfolgt, wie zuvor bei den Polaronen, eine Anpassung der Molekülstruktur, mit der das Molekül wieder ein Energieminimum einnimmt. Abbildung 2.3 zeigt eine solche Umstrukturierung bei der Bildung eines Exzitons.

Wie in dieser Abbildung dargestellt, beträgt die Ausdehnung dieses Quasiteilchens zumeist nur wenige Moleküleinheiten oder, in absoluten Abständen ausgedrückt, etwa einige Nanometer. Aufgrund dieser Abmessungen besitzt das Exziton intramolekulare

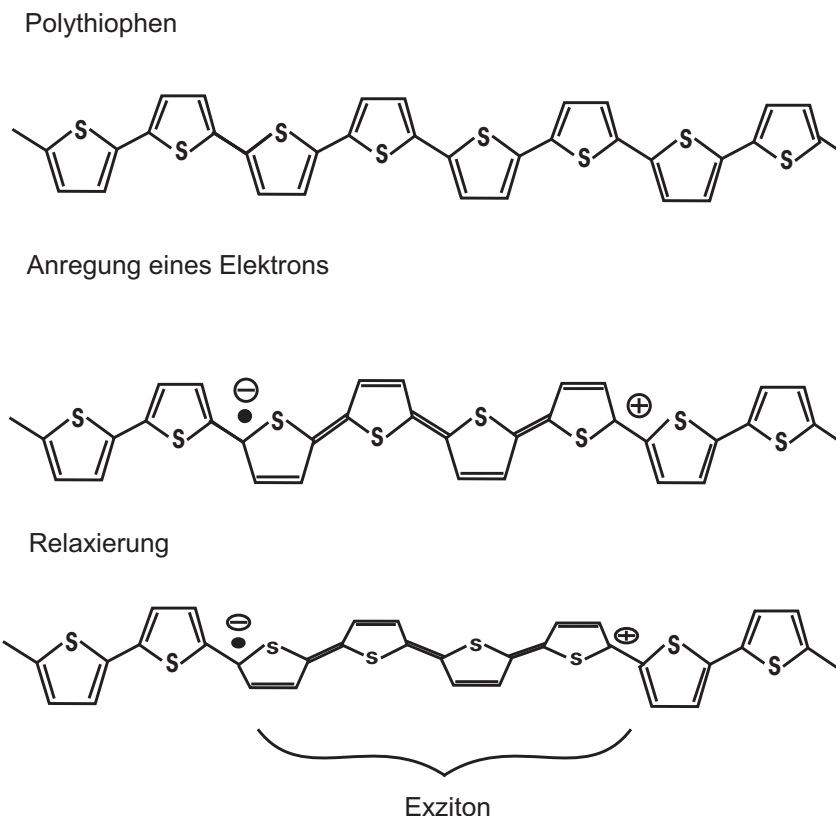


Abb. 2.3. Durch äußere Anregung wird ein Elektron (\ominus) aus dem HOMO in das LUMO gehoben. Auf der dargestellten Thiophenkette entsteht ein Exziton, das, wie bei einem Polaron, zu einer Molekülrelaxation führt.

oder eindimensionalen Charakter. Weiterhin ist es zunächst an einen Molekülverband gebunden und nicht frei über dem Molekül delokalisiert [39]. Ebenfalls wie bei der Entstehung von Polaronen kommt es durch die molekulare Umstrukturierung, der Relaxation, zu einer Verschiebung der energetischen Zustände. Diese Verschiebung wird durch die Anziehung zwischen Elektron und Loch noch verstärkt, sodass der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und den Zuständen des Exzitons sogar geringer als der zuvor erläuterte Unterschied zwischen Ionisationspotenzial und Elektronenaffinität ist. Wie oben dargelegt, ist diese Differenz wiederum geringer als der HOMO-LUMO-Abstand. Die Differenz zwischen der Anregungsenergie von Exzitonen und der Energie zwischen Ionisationspotenzial und Elektronenaffinität wird als Exzitonenbindungsenergie W_b bezeichnet. Typischerweise liegen diese Bindungsenergien zwischen 0,2 und 0,5 eV [38, 39].

Vergleicht man nun die drei genannten Energiedifferenzen, erkennt man eine Mehrdeutigkeit hinsichtlich des sogenannten Bandabstandes der organischen Halbleiter.

Neben

- dem HOMO und LUMO, der Entsprechung zum Valenz- und Leitungsband,

kommen

- das Ionisationspotenzial (W_p) und die Elektronenaffinität (W_a)
- oder die Differenz zwischen Ionisationspotenzial und Elektronenaffinität abzüglich der Exzitonenbindungsenergie $(W_p - W_a) - W_b$

hinzu.

2.2.3 Singulett- und Triplettexzitonen

Wie bereits gezeigt, lässt sich ein Exziton beschreiben als eine Ladungsträgeranordnung, bestehend aus zwei Ladungsträgern: Ein Elektron befindet sich als angeregter Ladungsträger im LUMO, während sich das zugehörige Loch im Grundzustand, dem HOMO, befindet. Diesem Quasiteilchen kann, ebenfalls wie einem einzelnen Elektron, ein Spin zugeordnet werden. Der Spin resultiert aus den einzelnen Spins des beteiligten Elektrons und des Lochs, wobei sich der Gesamtspin dieses Systems entweder zu $S = 0$ oder zu $S = 1$ zusammensetzt. Die einzelnen Kombinationen sind detailliert in [40] dargestellt, wobei Exzitonen mit einem resultierenden Spin $S = 0$ als Singulettexzitonen und mit einem Spin $S = 1$ als Triplettexzitonen bezeichnet werden. Diese Unterscheidung anhand des Gesamtspins gewinnt noch einmal an Bedeutung, wenn die Wechselwirkung von organischen Halbleitern und Licht in Abschnitt 2.4 dargelegt wird. Die zuvor genannten Ladungsträger mit ihren Spins sowie die zugehörigen Energieniveaus sind noch einmal in Abb. 2.4 dargestellt.

2.3 Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern

Zur Beschreibung der Mechanismen, die den Transport von Ladungsträgern in organischen Materialien bzw. in Polymeren ermöglichen, ist es notwendig, zwischen einem mikroskopischen und einem makroskopischen Ladungstransport zu unterscheiden [41]. Der mikroskopische Ladungstransport beschreibt die Bewegungen von Ladungsträgern entlang einer Polymerkette, wohingegen der makroskopische Ladungstransport den Transport von Ladungen zwischen den einzelnen Polymerketten bezeichnet.

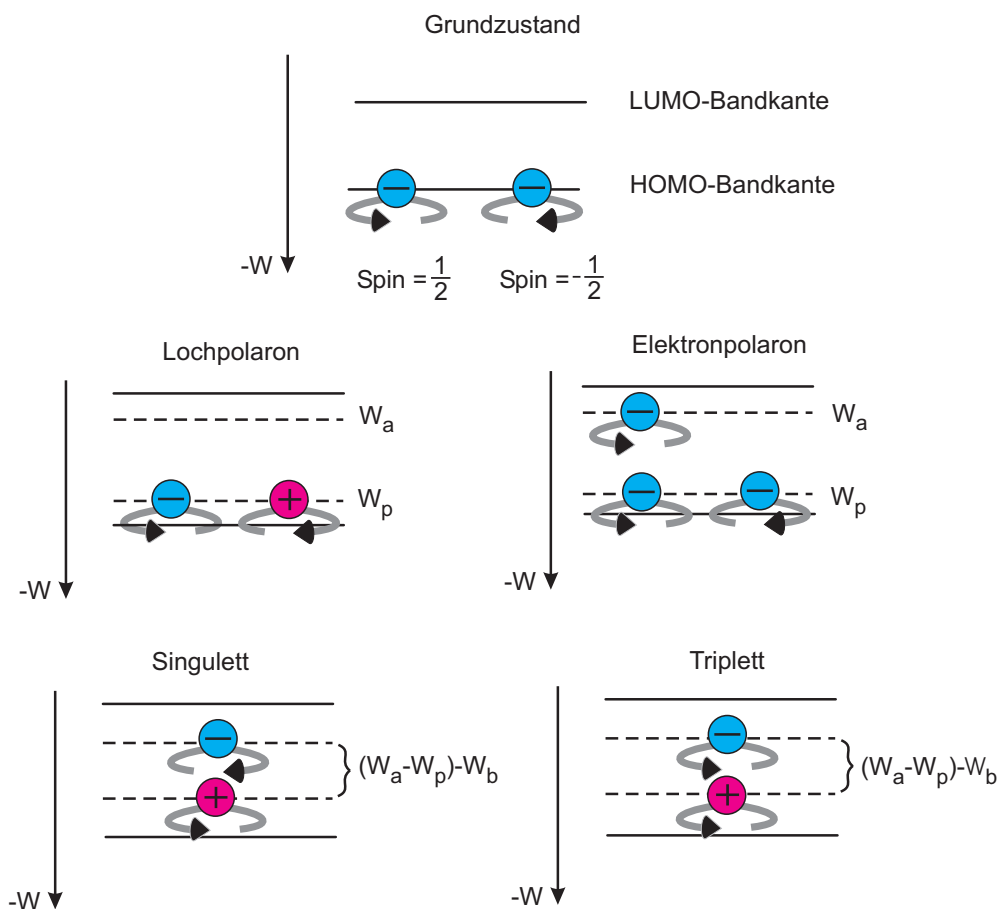


Abb. 2.4. Darstellung der unterschiedlichen Polaronen und Exzitonen mit den zugehörigen Energiediagrammen.

2.3.1 Mikroskopischer Ladungstransport

Für den Ladungstransport entlang einer Polymerkette sind grundsätzlich zwei Transportmechanismen vorstellbar: Zum einen kann ein Ladungsträgertransport aufgrund einer freien Verschiebbarkeit der zuvor beschriebenen Quasiteilchen entlang der Polymerkette erfolgen – ähnlich wie die Bandleitung in einem Elektronengas. Ein solcher Transport kann ohne Energieverlust durchgeführt werden, solange die betreffende Kette ideal, das heißt ohne Defekte, aufgebaut ist. In realen Systemen wird dieser Transport jedoch sowohl durch Defekte als auch durch elektrostatische Wechselwirkungen behindert. Ist eine freie Verschiebung nicht mehr möglich, so kann der Ladungstransport durch Hüpfen (*engl.* Hopping) zwischen den angeregten Zuständen entlang der Polymerkette vonstattengehen (Abb. 2.5).

In Abhängigkeit der bei dem Transport beteiligten Ladungsträger kann dieser Hopping-Transport direkt zwischen den Quasiteilchen oder in Kombination mit den Defektzuständen ablaufen. Mit wachsender Dotierung nimmt die Wechselwirkung zwischen den

Defektzuständen auf den Ketten zu, sodass eine Bildung von Bändern in Betracht zu ziehen ist. Da in der vorliegenden Arbeit der polymere Halbleiter Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) verwendet wird, der nicht durch Einbringen zusätzlicher Ladungsträger dotiert worden ist, können die Ausbildung von Bändern und damit ein Bandtransport vernachlässigt werden [41].

2.3.2 Makroskopischer Ladungstransport

In [42, 43] werden Hinweise genannt, die darauf hindeuten, dass die mikroskopische Leitfähigkeit deutlich größer ist als die makroskopische Leitfähigkeit. Dieser Unterschied wird mit der Struktur der leitfähigen Polymere erklärt. Bei diesen Polymeren handelt es sich um amorphe oder zumindest um amorphe, teilkristalline Materialien. Aufgrund dieser makroskopischen Unordnung, die im direkten Gegensatz zu den wohlgeordneten Polymerketten steht, wird der makroskopische Ladungstransport beeinträchtigt. Diese Beeinträchtigung schlägt sich in der Verminderung der Gesamtleitfähigkeit nieder. Der Ladungstransport zwischen den Polymerketten (Abb. 2.5) wird häufig im Rahmen von drei verschiedenen Modellen diskutiert. Es sind

- das Bändermodell,
- das Hüpfmodell und
- das Tunnelmodell.

Für diese drei Modelle gibt es unterschiedliche theoretische Beschreibungen, deren Gültigkeit vor allem von dem betrachteten Material abhängt. In dieser Arbeit wird nur auf das Hüpf- und das Tunnelmodell eingegangen, da, wie bereits erwähnt, das Bändermodell keine Anwendung findet. Vielmehr wird sogar postuliert, dass sich zwischen Polymerketten überhaupt keine delokalisierten Leitungsbänder ausbilden können [44].

2.3.3 Hüpfmodell und Tunnelmodell

Wie bei der vorangegangenen Beschreibung der Ladungsträger aufgezeigt, sind die Ladungsträger an einen festen Platz in der Polymerkette gebunden. Dieses Phänomen resultiert aus der Tatsache, dass der Ladungsträger die umgebenden Monomereinheiten polarisiert, sodass dieser Polymerkettenteil in eine neue energetische Gleichgewichtslage

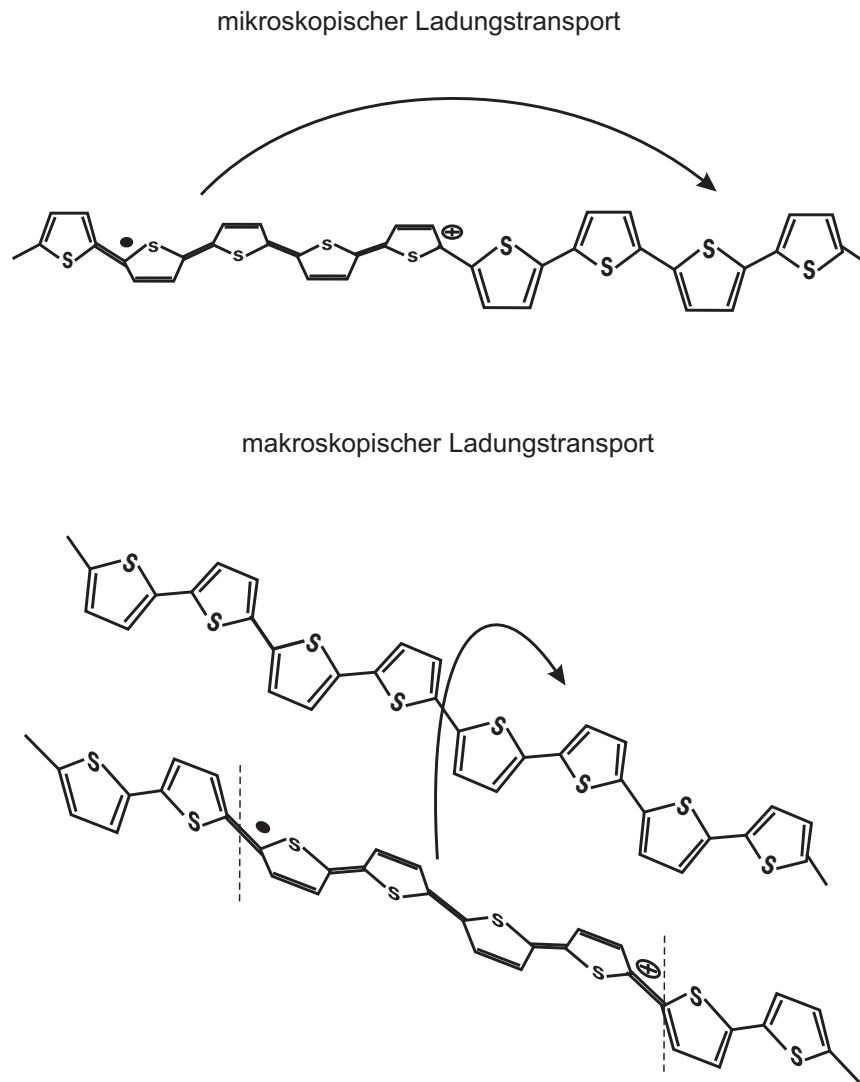


Abb. 2.5. Mikroskopischer und makroskopischer Ladungstransport in Polymeren.

relaxiert (s. Abschnitt 2.2). Dabei entsteht eine Potenzialmulde, die den Ladungsträger festhält. Um nun zur nächsten Polymerkette zu gelangen, muss eine Potenzialbarriere überwunden werden. Die Höhe der Barriere hängt von der Überlappung der beteiligten Molekülorbitale ab. Je größer die Überlappung, desto niedriger ist die Barriere. Beim Hüpfprozess wird der Ladungsträger in einen Zustand angeregt, der energetisch oberhalb der Potenzialmulde liegt, und hüpft von dort aus auf den nächsten Platz. Im Tunnelmodell wechselt der Ladungsträger von einem in den nächsten Potenzialtopf, indem die Potenzialbarriere durchtunnelt anstatt übersprungen wird. Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt einerseits von der Potenzialbarriere und andererseits von der Masse und der Energie des tunnelnden Teilchens ab, wobei die Energie durch Anregung weiter erhöht werden kann. So nimmt die Tunnelwahrscheinlichkeit mit wachsender Breite des Potentialberges sehr schnell ab [45]. Im Vergleich zum Hopping-Modell benötigt der Tunnelprozess

eine geringere thermische Energie. Daher überwiegt der Anteil der Tunnelprozesse bei niedrigeren Temperaturen, während bei höheren Temperaturen die Hopping-Prozesse dominieren [41].

Beide Modelle führen zu einem sehr ähnlichen Verhalten des Ladungstransports in organischen Festkörpern. Aus diesem Grund wird das Tunnelmodell häufig nicht als eigenständiges Modell behandelt, sondern als Ergänzung des Hüpfmodells betrachtet. Eine der wichtigsten Gemeinsamkeiten beider Modelle ist die Tatsache, dass der Transport thermisch aktiviert ist und eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aufweist. Für tiefe Temperaturen verschwindet er [41, 44, 45].

Der Oberbegriff für beide Modelle ist dabei Hüpfleitung. Auf Verfeinerungen der Modelle, wie etwa das „nearest neighbour hopping“ [46] oder das „variable range hopping“ [47] wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen.

2.3.4 Fallenzustände

Bisher unerwähnt geblieben, obwohl sie einen wesentlichen Einfluss auf den Ladungstransport besitzen, sind die sogenannten Haftstellen oder Fallenzustände (*engl.* Traps) [48]. Diese Fallenzustände entstehen, ähnlich wie in anorganischen Halbleitern, durch strukturelle Defekte oder durch chemische Verunreinigungen. Die Defekte sorgen dafür, dass sich Energiezustände ausbilden, deren energetische Lage sich zwischen HOMO und LUMO des organischen Halbleiters befindet. Die Moleküle, die den strukturellen Defekt oder die Verunreinigung hervorrufen, werden als Fallenmoleküle bezeichnet. Man unterscheidet zwischen Elektronenfallen (Zustände energetisch nahe unterhalb des LUMO des organischen Halbleiters) und Lochfallen (Zustände energetisch nahe oberhalb des HOMO), die schematisch im Energiediagramm in Abb. 2.6 dargestellt sind. In diesem Diagramm bezeichnet $W_{T,Loch}$ die energetische Fallentiefe der Lochfalle und $W_{T,Elektron}$ die energetische Fallentiefe bezogen auf das jeweilige Molekülorbital.

Ladungsträger, die während des Ladungstransportes auf einen solchen Fallenzustand hüpfen, benötigen für einen erneuten Wechsel auf das HOMO respektive LUMO eines Nachbarmoleküls zusätzliche Energie. Diese Ladungsträger sind somit auf dem Fallenmolekül gefangen oder „getrappt“. Entsprechend der energetischen Lage W_T der Fallenzustände und somit der Energie, die ein gefangener Ladungsträger benötigt, um wieder befreit zu werden, unterscheidet man flache und tiefe Fallen [49].

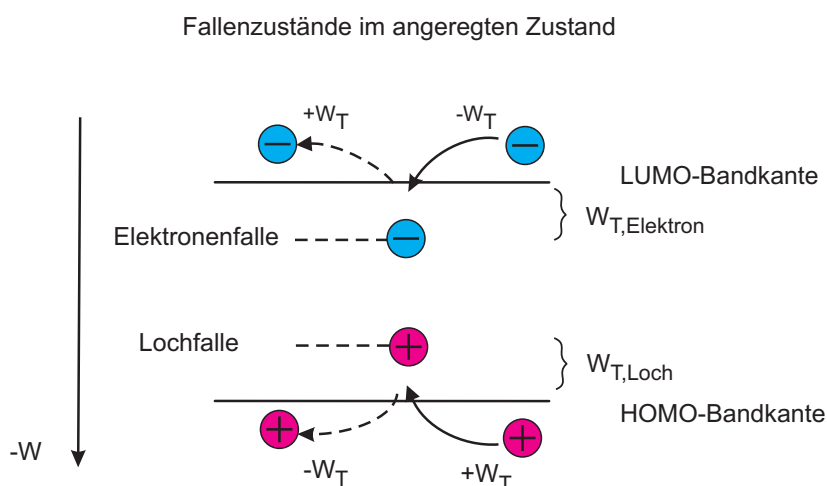


Abb. 2.6. Energieniveauschema einer Loch- und einer Elektronenfalle.

2.4 Wechselwirkung organischer Halbleiter mit Licht

In einer stark vereinfachten Betrachtung lässt sich die Wechselwirkung von organischen Materialien mit Licht wie folgt beschreiben: Ein Photon wird von einem organischen Molekül absorbiert und erzeugt ein Exziton auf diesem Molekül. Unter bestimmten Umständen und mit gewissen Zwischenschritten, die noch näher zu beschreiben sein werden, ist die Absorption reversibel. Dabei fällt der angeregte Ladungsträger zurück vom LUMO auf das HOMO, wobei er ein Photon emittiert. Ist dieser Vorgang auf ein Singulettexziton zurückzuführen, handelt es sich um Fluoreszenz, wohingegen bei der Phosphoreszenz ein Triplettexziton beteiligt ist. Da Exzitonen nicht nur durch eingestrahelte Photonen, sondern auch durch äußere elektrische Anregung entstehen können, lassen sich über diese Form der Anregung auch auf elektrischem Wege Photonen erzeugen. Dieser Vorgang wird als Elektrolumineszenz bezeichnet.

2.4.1 Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Unter dem Begriff Fluoreszenz versteht man den Übergang eines elektronisch angeregten Systems in einen Zustand niedrigerer Energie durch spontane Emission. Um diesen Begriff auf organische Materialien anwenden zu können, muss die Fluoreszenz basierend auf Molekülorbitalen erklärt werden. Zur Veranschaulichung wird die schematische Darstellung in Abb. 2.7 herangezogen. In diesem Diagramm sind die Verläufe der potenziellen Energie einer chemischen Bindung in Abhängigkeit zur Bindungslänge aufgetragen. Der untere Verlauf entspricht dem Grundzustand und der obere Verlauf dem ersten angeregten Zustand. Weiterhin ist zu sehen, dass die Bindungslänge im angeregten

Zustand größer ist, da durch die Anregung antibindende π -Orbitale besetzt werden. Die horizontalen Linien über den beiden Verläufen repräsentieren sogenannte vibronische Zustände der jeweiligen Bindungen. Diese Zustände liegen energetisch gesehen höher als die eigentliche Bindung. Vibronische Zustände entstehen, wenn die Bindungslängen nicht konstant sind, sondern um eine mittlere Gleichgewichtslage oszillieren. Sie sind quantisiert, wobei der Energieunterschied zwischen den einzelnen Zuständen etwa 0,1 eV beträgt.

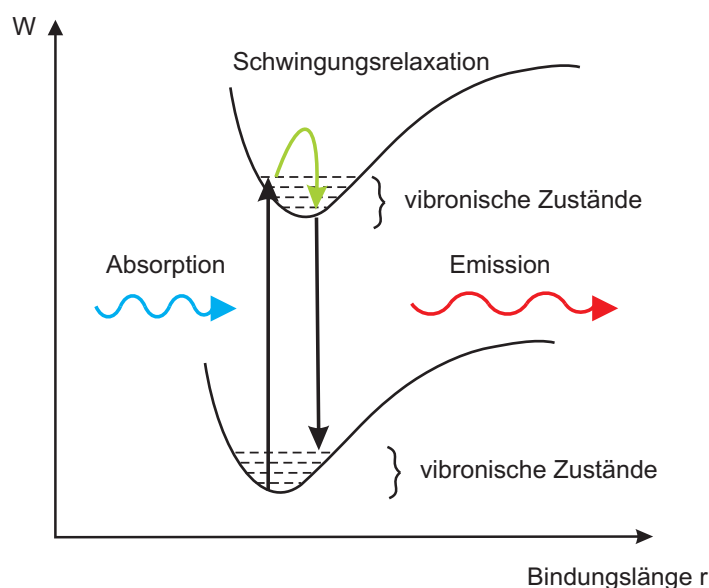


Abb. 2.7. Absorptions- und Emissionsvorgänge zwischen verschiedenen Energieniveaus in organischen Materialien.

Bei Raumtemperatur befinden sich Ladungsträger, die zu einer Bindung gehören, im niedrigsten vibronischen Zustand des Grundzustandes. Durch Absorption eines Photons gelangt dieser Ladungsträger auf ein energetisch höheres Niveau. Je nach Energie des absorbierten Photons kommen dabei nicht nur der eigentliche angeregte Zustand, sondern auch entsprechende vibronische Zustände infrage. Dieser Absorptionsprozess wird durch das Frank-Condon-Prinzip bestimmt: Da die Atomkerne eines Moleküls eine um mehrere Größenordnungen höhere Masse besitzen als die Elektronenhülle, finden während eines Anregungsprozesses rein elektronische Übergänge deutlich schneller statt, als Übergänge, die durch eine Umpositionierung der Atomkerne erreicht werden. Aufgrund dieser Umstrukturierung der Elektronenhülle sind die Strahlungsübergänge im Energie-Abstands-Diagramm in Abb. 2.7 als senkrechte Linien dargestellt. Welcher Schwingungszustand in der Anregung mit welcher Wahrscheinlichkeit erreicht wird,

hängt von den sogenannten Frank-Condon-Faktoren der entsprechenden Übergänge ab [50]. Je stärker die Bindungslängen der unterschiedlichen Zustände übereinstimmen, desto größer ist der zugehörige Frank-Condon-Faktor und umso wahrscheinlicher ist der zugehörige Übergang bzw. die Absorption.

Da sich aber, wie in den vorangegangenen Abschnitten dargestellt, die Bindungslänge im angeregten Zustand durch die Besetzung von antibindenden Orbitalen verändert, sind auch Übergänge zu anderen bzw. höheren vibronischen Zuständen möglich. Demzufolge findet eine Absorption statt, indem ein Übergang vom Grundzustand zu einem vibronischen Zustand innerhalb des angeregten Zustandes vollzogen wird, der am ehesten der Bindungslänge im Grundzustand entspricht [50].

Sind durch äußere Anregung vibronische Zustände besetzt, kommt es häufig zu einem schnellen strahlungsfreien Übergang von höheren vibronischen Zuständen zum energetisch niedrigsten vibronischen Zustand. Dieser Übergang wird als interne Konversion bezeichnet. Vom niedrigsten vibronischen Zustand erfolgt dann der Übergang zu verschiedenen vibronischen Zuständen im Grundzustand unter Aussendung eines Photons. Bei bestimmten organischen Verbindungen, wie etwa Perylen, lassen sich diese vibronischen Zustände direkt aus dem Absorptions- bzw. Emissionsspektrum ablesen. Aufgrund der zuvor gemachten Ausführungen steht zu erwarten, dass die Spektren der Absorption und der Emission zueinander spiegelsymmetrisch verlaufen. In vielen Fällen jedoch ist das Emissionsmaximum zu längeren Wellenlängen bzw. zu niedrigeren Energien hin verschoben. Dieses Verhalten ist bekannt als Stokes-Verschiebung und resultiert aus der Wechselwirkung der Moleküle mit ihrer Umgebung, wobei die Moleküle ihre Anregungsenergie teilweise oder ganz an ihre Umgebung abführen [51]. Nichtsdestoweniger geben Absorptions- und Emissionsspektrum Auskunft über den optischen Bandabstand. Stellt man beide Spektren in einem gemeinsamen Diagramm dar und normiert auf das jeweilige Maximum, lässt sich aus dem Beginn der Absorptionskurve bzw. dem Schnittpunkt zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum der optische Bandabstand errechnen. Falls keine Stokes-Verschiebung vorliegt, befindet sich der Schnittpunkt beim Maximum des Absorptions- und des Emissionsspektrums.

Wird Licht absorbiert, folgt zunächst die Bildung von Singulettexzitonen, die aber auch aufgrund von verschiedenen Prozessen durch eine Spinänderung in Triplettexzitonen umgewandelt werden können. Eine eingehende Darstellung dieser Prozesse findet sich in [38, 52]. Fasst man die zuvor beschriebenen Mechanismen zusammen, lässt sich

Fluoreszenz in organischen Molekülen erklären als der Zerfall eines Singulettts unter spontaner Emission eines Fotons.

Eine weitere Form der Lumineszenz ist die Phosphoreszenz. Da gemäß [53] nur bedingt Triplettts durch Absorption generiert werden, soll die Phosphoreszenz hier nur der Vollständigkeit halber skizziert werden. Im Gegensatz zur Fluoreszenz, die nach dem Ende der Bestrahlung rasch abklingt, kommt es bei der Phosphoreszenz zu einem Nachleuchten. Dieses Phänomen basiert auf strahlendem Zerfall von Triplettexzitonen. Ebenso wie die Singulettexzitonen sind die Triplettexzitonen bestrebt, ihre Energie in Form von Photonen an ihre Umgebung abzugeben. Allerdings können Triplettexzitonen nicht fluoreszieren, da sie in ihrem angeregten Zustand aufgrund ihres Spins „gefangen“ sind [40]. Eine Energieabgabe kann demnach nur erfolgen, indem das Triplett in ein Singulett überführt wird. Dieser Interkombinationsprozess ist im Grunde genommen durch die Spinumkehr nicht möglich, da es sich um einen „verbotenen“ Übergang handelt. Das bedeutet jedoch nicht das dieser Übergang unmöglich ist, sondern lediglich um Größenordnungen unwahrscheinlicher. Somit bedingt diese Form des Übergangs die schwache Strahlung, welche das für die Phosphoreszenz typische Nachleuchten erzeugt.

2.4.2 Indirekte Anregung von Exzitonen

In den vorherigen Abschnitten wurden sowohl die Ladungsträger organischer Materialien als auch die zugrunde liegenden Transportmechanismen sowie die Wechselwirkung mit Licht dargestellt. Um diese Ausführungen zu vervollständigen, ist es angebracht, weitere Möglichkeiten, die zu einer Erzeugung oder Anregung von Exzitonen führen, aufzuzeigen. Neben den direkten Mechanismen, zu denen u. a. die optische Anregung bzw. die Anregung durch hoch energetische Strahlung sowie die thermische bzw. chemische Anregung gehören, ist es die sogenannte indirekte Anregung, der in dieser Arbeit besondere Bedeutung zukommt.

Der Begriff der indirekten Anregung bezieht sich insbesondere auf Materialgemische, bei denen zumindest ein Mischungspartner aus einem organischen Material besteht [22]. Wird in einem solchen Materialgemisch durch eine beliebige Form der Anregung ein Exziton erzeugt, kann es grundsätzlich am Übergang zwischen zwei Materialien

- in ein Elektron und ein Loch auf den unterschiedlichen Materialien dissoziieren (Ladungstransfer),

- auf das Material mit dem geringsten Bandabstand wechseln (Energietransfer) oder
- nicht strahlend rekombinieren.

Es gibt je nach Materialgemisch Hinweise für einen Ladungs- [54] oder einen Energietransfer [55]. Das Kriterium, unter welchen Bedingungen welcher Transfer zum Tragen kommt, ist in den Bandabständen der jeweiligen Mischungspartner zu finden. Ein geringer Unterschied zwischen den Bandabständen führt zu einem Ladungstransfer, während ein großer Unterschied einen Energietransfer bedingt [56].

Die Grundlage für einen Energietransfer von einem Material mit einem großen Bandabstand zu einem Material mit einem geringen Bandabstand bildet der Energieaustausch nach Förster bzw. Dexter [57], wobei Dipole der verschiedenen Materialien miteinander interagieren. Ein solcher Energietransfer ist möglich, wenn

- eine homogene Mischung der beteiligten Materialien vorliegt und
- der HOMO-LUMO-Bandabstand des abgebenden Materials größer als der des aufnehmenden Materials ist [22].

Neben dem Ladungs- und dem Energietransfer ist ebenfalls ein Transport von Exzitonen möglich. Obwohl diese Ladungsträger im Molekülverband lokalisiert sind, können Diffusionsprozesse einen Transfer von Exzitonen über eine große Anzahl von Molekülen ermöglichen [57].

2.5 Verwendete Materialien

2.5.1 Halbleiter Poly(3-hexylthiophen)2,5-diyl

Das Material, dem die zentrale Rolle innerhalb der vorliegenden Arbeit zukommt, ist der organische Halbleiter Poly(3-hexylthiophen)2,5-diyl – kurz P3HT. Dieser organische bzw. polymere Halbleiter gehört zu der in der organischen Elektronik häufig verwendeten Gruppe der Thiophene [58]. Innerhalb dieser Gruppe nehmen die Poly(alkylthiophene) und insbesondere P3HT einen hohen Stellenwert ein; denn P3HT ist ein häufig verwendeter und intensiv erforschter Polymerhalbleiter [59]. Abbildung 2.8 zeigt die Struktur von P3HT – bestehend aus einzelnen Hexylthiophenmonomeren, die einen Polymerverbund

bilden.

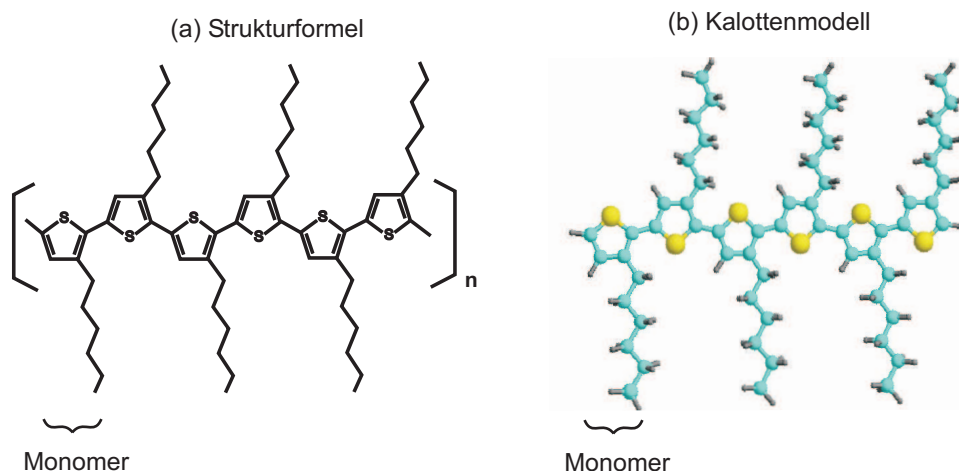


Abb. 2.8. Strukturformel (a) und Kalottenmodell (b) von Poly(3-hexylthiophen)2,5-diyl.

In Abschnitt 2.1 wurde bereits dargelegt, dass ein Ladungstransport in organischen Materialien möglich ist, wenn das Material über ein konjugiertes π -Elektronensystem, wie etwa Benzol, verfügt. Dazu müssen alle Atome des Rings sp^2 -hybridisiert sein.

Im Falle eines Thiophenmoleküls ist ein Schwefelatom in einem Ring mit vier weiteren Kohlenstoffatomen verbunden. In dieser Anordnung verfügt das Schwefelatom über zwei freie Elektronenpaare (Abb. 2.9). Eines dieser Paare ist über den Ring delokalisiert, wodurch der Fünfring insgesamt sechs π -Elektronen besitzt. Somit werden zwei Elektronen dem π -System der Kohlenstoffanordnung zugeordnet, und das konjugierte π -Elektronensystem bleibt erhalten. Das zweite freie Elektronenpaar befindet sich im sp^2 -Orbital (Abb. 2.9). Aufgrund dieser Elektronenkonfiguration lässt sich das Schwefelatom im Thiophenmolekül leicht oxidieren [34].

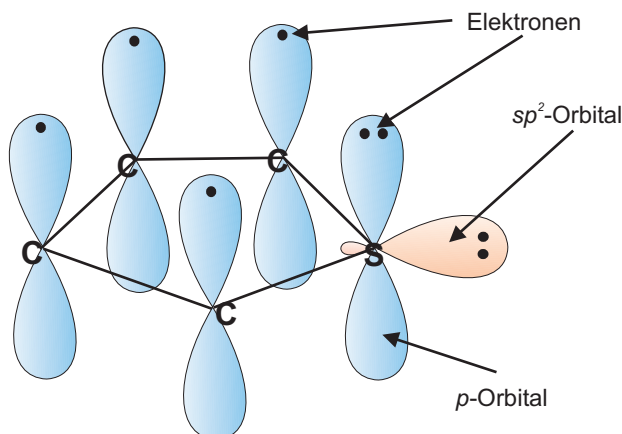


Abb. 2.9. Molekülorbitaldarstellung von Thiophen.

Neben den Thiophenmonomeren verfügt P3HT über eine Hexylgruppe an der dritten Position, mit der erst eine Löslichkeit des Polymers ermöglicht wird; grundsätzlich gilt: Je länger diese Alkylgruppe der Polyalkylthiophene ist, desto besser ist die Löslichkeit. Demgegenüber nimmt aber die Wahrscheinlichkeit für einen Ladungstransport zwischen den Polymerketten bei längeren Alkylgruppen ab, so dass die Ladungsträgerbeweglichkeit reduziert wird. P3HT stellt in seiner Konfiguration einen guten Kompromiss zwischen Ladungsträgerbeweglichkeit und Löslichkeit dar.

Wie ebenfalls in Abb. 2.8 dargestellt, verbinden sich die einzelnen Monomereinheiten spiegelverkehrt zueinander. Man bezeichnet diese Art der Anordnung auch „Kopf-Schwanz-Kopf-Schwanz-Anordnung“ (*engl.* Head-to-Tail-Head-to-Tail-Coupling). Alle weiteren Anordnungskombinationen sind ebenfalls möglich [60]. Die strukturelle Homogenität, mit der sich diese Anordnung über die Polymerkette erstreckt, wird als Regioregularität bezeichnet. Nicht nur in Bezug auf die Anordnung der einzelnen Polymerketten ist die Regioregularität wichtig, sondern auch für die Anordnung in größeren Verbänden. P3HT mit einer Regioregularität von mehr als 80 % zeigt einen teilkristallinen Aufbau, während es sich bei einer Regioregularität unter 50 % immer amorph anordnet [61].

Wie zuvor im Abschnitt 2.3.4 über Fallenzustände geschildert, wird die Gesamtleitfähigkeit durch strukturelle Abweichungen in den Polymerketten geschmälert. Demnach ist eine hohe Regioregularität, die hauptsächlich durch die angewandte Synthese bestimmt wird [62], für eine hohe Leitfähigkeit anzustreben. Neben der Regioregularität beeinflussen die makroskopische Anordnung und somit die Morphologie der Materialschichten die elektrischen Eigenschaften [63]. Zu den Faktoren, die eine Morphologie maßgeblich beeinflussen, gehören neben der Methode und den Bedingungen während des Abscheidens, die Dicke der Materialschicht und daher auch das Dispersionsmittel bzw. die Konzentration der Dispersion. Es liegt eine größtmögliche Ladungsträgerbeweglichkeit vor, wenn

- eine *Kopf-Schwanz-Kopf-Schwanz-Anordnung*
- mit einer *hohen Regioregularität* vorliegt,
- bei einer *großen Kettenlänge*,
- und durch den *Prozess der Materialabscheidung* eine dünne Materialschicht
- mit einer vorwiegend *planaren Anordnung* erreicht wird.

Materialeigenschaften

Regioregulares P3HT besitzt eine maximale Absorption bei ungefähr 450 nm in Chloroform und als Festkörper etwa bei 550 nm¹ (Abb. 2.10). In dünnen Schichten erscheint es rötlich transparent mit Bronzeschimmer, wobei P3HT in stark verdünnter Lösung oder in geschmolzener Form eine orange Färbung besitzt.

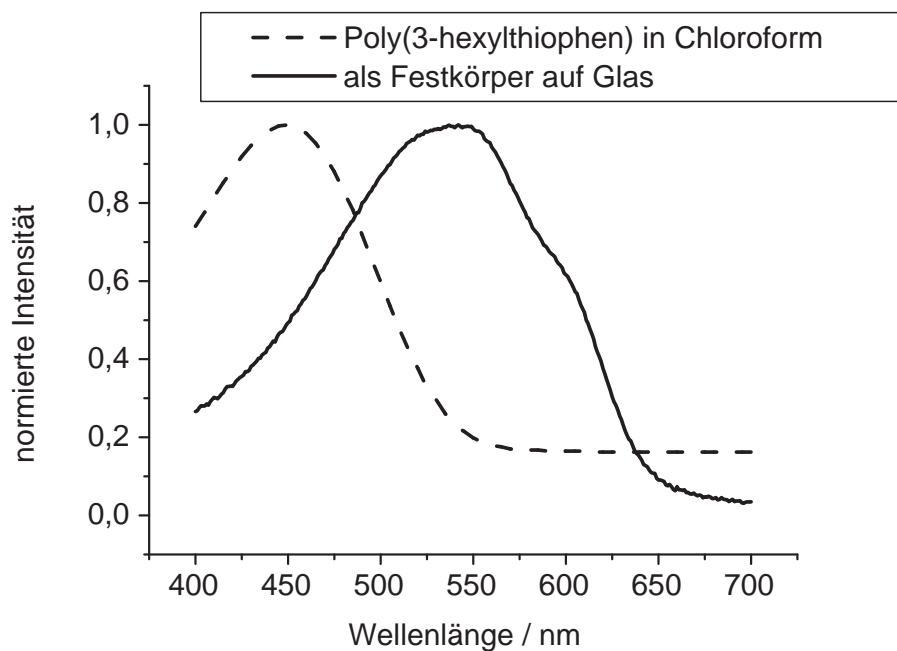


Abb. 2.10. Absorptionsspektrum von P3HT in Chloroform und als Feststoff.

Eine Dotierung von P3HT kann durch elektrochemische Oxidation, durch Eindiffusion aus der Gasphase oder im dispergierten Zustand mittels Beimischungen von Dopanten zum Polymer erfolgen. Aus der zuvor erwähnten leichten Oxidation des Schwefels im Thiophen ist das Material empfindlich gegen Luftsauerstoff und Wasserdampf. Weitere wichtige Materialeigenschaften sind mit den zugehörigen Literaturangaben in Tab. 2.1 zusammengefasst.

¹ Beide Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrofotometer gemessen und stimmen mit Werten aus der Literatur überein [64]

Lösungsmittel	Chloroform, Xylol, Tetrahydrofuran, Chlorbenzen [65]
Kettenlänge	ca. 154 Monomereinheiten [65]
Schmelzpunkt	226°C [66]
Kristallisationstemperatur	197°C [66]
Bandabstand	1,9 eV (optisch)[65], 1,7 eV (elektrochemisch) [67]
HOMO	-5,2 eV (elektrochemisch) [67]
LUMO	-3,53 eV (elektrochemisch) [67]
Ionisationspotenzial	+1,12 eV (gegen Ag/AgCl) [67]
Elektronenaffinität	-0,85 eV (gegen Ag/AgCl) [67]
Ladungsträgerbeweglichkeit	$0,1 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [68] bis $4,0 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [69]
Leitfähigkeit	$29,4 \text{S cm}^{-1}$ [70]

Tab. 2.1. Ausgewählte physikalische Eigenschaften von Poly(3-hexylthiophen).

2.5.2 Laserfarbstoffe und Polymermischungen

Um das elektrische Verhalten des Halbleiters P3HT in Abhängigkeit von bestimmten Lichtwellenlängen zu verändern, wurde der Halbleiter mit den Laserfarbstoffen

- Cumarin 6,
- Nil Rot und
- Oxazin 1

gemischt. Materialien, die sich als Laserfarbstoffe eignen, zeichnen sich durch ein ausgeprägtes Absorptionsband im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums aus. Diese Eigenschaft findet sich bei organischen Materialien, die über ein ausgedehntes π -System verfügen. Als Moleküle mit einem ausgedehnten konjugierten π -System bezeichnet man Verbindungen, die über mehr als zwei konjugierte Doppelbindungen verfügen, wobei zyklisch konjugierte Systeme Sonderfälle dieser Bindungsart darstellen [34]. Bei den verwendeten Farbstoffen handelt es sich um ein Cumarinderivat, nämlich Cumarin 6, und zwei Oxazinverbindungen, Nil Rot und Oxazin 1. Alle Verbindungen verfügen, wie aus Abb. 2.11 ersichtlich, über ein ausgedehntes konjugiertes π -System und sind als Laserfarbstoff gut erforscht [71].

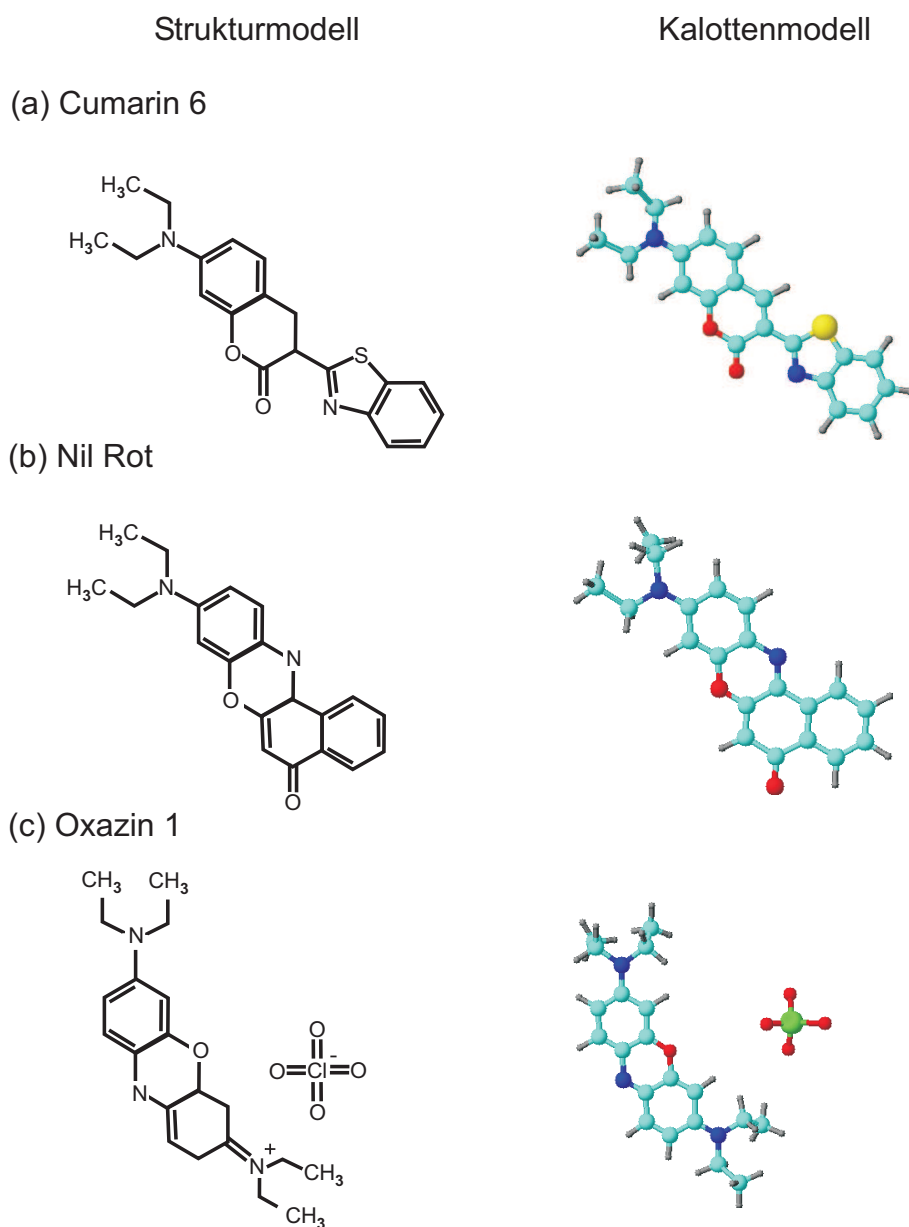


Abb. 2.11. Struktur- und Kalottenmodelle der Farbstoffe Cumarin 6 (a), Nil Rot (b) und Oxazin 1(c).

Allerdings kann bei einem Vorliegen dieser Bindungseigenschaft nicht sofort auf eine ausgeprägte Absorption geschlossen werden. Vielmehr sind über die molekulare Struktur noch quantenmechanische Besonderheiten zu beachten, die detailliert in [53, 71] dargelegt sind.

Die Maxima der gemessenen Absorptionsspektren in Abb. 2.12 korrespondieren mit den entsprechenden Literaturwerten. Neben der Absorption sind für die Mechanismen des Ladungstransfers in Polymermischungen das Ionisationspotenzial sowie die Elektronenaffinität wichtig. Die Bestimmung dieser Energien beruht auf Messungen der zyklischen Voltamogramme und wurde für Nil Rot und Oxazin 1 der Literatur entnommen. Im Falle

von Oxazin 1 wurden sie am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen für diese Arbeit gemessen. Die Werte finden sich Tab. 2.2.

Das Verhalten der Farbstoffe Cumarin 6 und Nil Rot zur Farbkonversion in OLEDs, als Beimischungen zu Polymeren, sind an anderer Stelle [72, 73] untersucht worden.

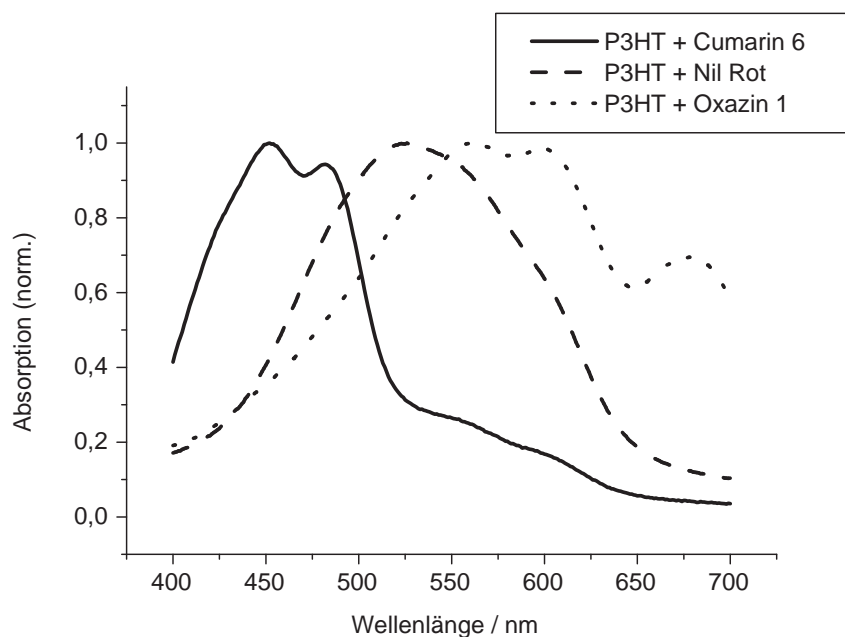


Abb. 2.12. Absorptionsspektrum der Farbstoffe Cumarin 6, Nil Rot und Oxazin 1 als Feststoffe.

Material	opt. Bandabstand / eV	HOMO / eV	LUMO / eV
Cumarin 6	2,46 [72]	-5,39 [72]	-2,93 [72]
Nil Rot	2,17 (aus Abb. 2.12)	-5,3 [72]	-3,49 [72]
Oxazin 1	1,85 (aus Abb. 2.12)	-5,68	-4,18

Tab. 2.2. Optischer Bandabstand sowie HOMO- und LUMO-Energieniveaus der verwendeten Farbstoffe.

Herstellung und Charakterisierung organischer Feldeffekttransistoren

Das folgende Kapitel gliedert sich in zwei Teile: In Abschnitt 3.1 werden die zur Herstellung von wellenlängenselektiven organischen Feldeffekttransistoren notwendigen Prozessschritte erläutert. Eine Charakterisierung der wellenlängenselektiven Transistoren schließt sich in Abschnitt 3.2 an.

3.1 Abscheidung und Strukturierung von Materialschichten

3.1.1 Schleuderbeschichtung

Das Verfahren der Schleuderbeschichtung (*engl.* spin-coating) in Abb. 3.1 ist das am weitesten verbreitete Verfahren zum Herstellen von sehr dünnen, gleichmäßigen Materialschichten aus einer Lösung bzw. einer Dispersion. Bei diesem Abscheidungsverfahren wird die Dispersion auf ein Substrat getropft (*engl.* deposition oder dispense, Abb. 3.1 (a)), das auf einem Drehteller befestigt ist. Dieser Drehteller kann mit Umdrehungszahlen von einigen Hundert bis zu einigen Tausend Umdrehungen pro Minute rotieren.

Durch die Rotation und die damit verbundenen Fliehkräfte wird zunächst überschüssiges Material von der Substratoberfläche weggeschleudert (Abb. 3.1 (b)). Dieser Teilschritt heißt im Englischen ‚thinning‘ oder ‚spreading‘ und erfolgt normalerweise bei niedrigen Drehzahlen. Das Quellmaterial, welches hingegen auf der Substratoberfläche haften bleibt, bildet eine dünne, noch flüssige Materialschicht. Indem das Dispersionsmittel aus der Materialschicht verdunstet, verringert sich gleichermaßen die Viskosität des Materials. In dieser Trocknungsphase (*engl.* drying) (Abb. 3.1 (c)), bildet sich der eigentliche Materialfilm aus; je nach Flüchtigkeit des Dispersionsmittels ist die Trocknungsphase nach Beendigung der Rotation aber noch nicht abgeschlossen. Um sicherzustellen, dass sich sämtliche Lösungsmittelreste aus dem Materialfilm verflüchtigen, folgt zumeist nach

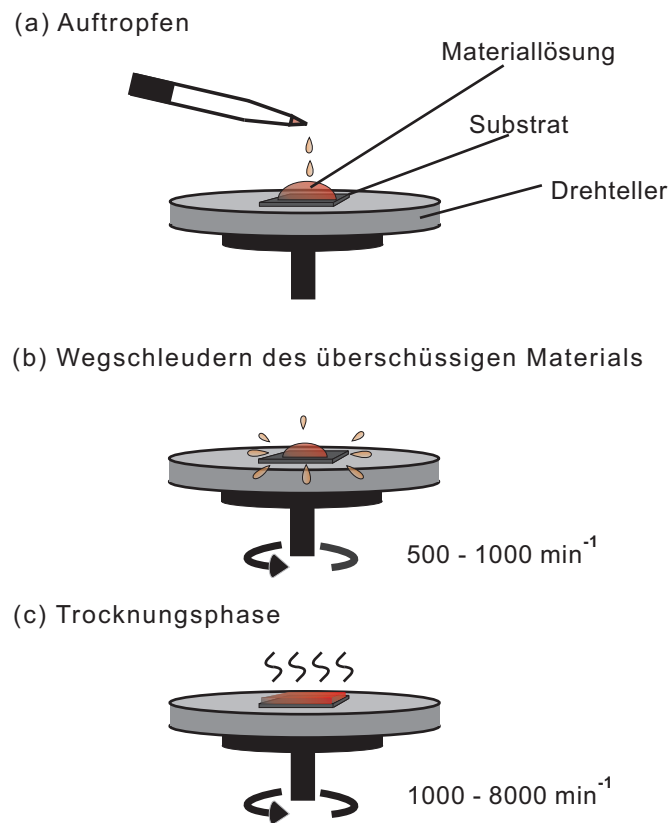


Abb. 3.1. Darstellung der verschiedenen Phasen der Schleuderbeschichtung.

der eigentlichen Beschichtung eine Wärmebehandlung des beschichteten Substrates auf Heizplatten oder in Vakuumöfen.

Die Dicke der erzeugten Materialschicht wird zum einen durch die Parameter der Schleuderbeschichtung, wie etwa Drehzahl, Beschleunigung und Dauer, und zum anderen durch die Viskosität des Lösungsmittels bzw. der Dispersion bestimmt [74].

3.1.2 Abscheiden aus der Dampfphase

Das Aufdampfen von Material im Vakuum ist eine Beschichtungstechnik, mit der, je nach Ausführung, die unterschiedlichsten Materialien abgeschieden werden können. Die verschiedenen Ausführungen basieren allerdings auf dem gleichen Grundprinzip: In einer evakuierten Vakuumkammer befindet sich ein zu beschichtendes Substrat, unter dem ein Schmelztiegel angebracht ist. Dieser Schmelztiegel besteht in der Regel aus Keramik oder Wolfram, sodass hohe Temperaturen erzeugt werden können, ohne den Tiegel selbst zu beschädigen. Im Tiegel befindet sich das Beschichtungs- oder Quellmaterial, das während des Verdampfungsprozesses aufgeheizt wird, bis es verdampft und die evakuierte Kammer durchquert. Das Material kondensiert am Substrat und formt so eine dünne

Schicht (Abb. 3.2).

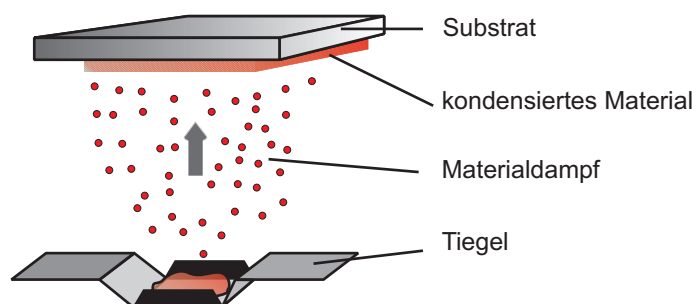


Abb. 3.2. Schematische Darstellung der Materialabscheidung aus der Dampfphase.

Bei diesem Prozess wird der Tiegel entweder durch einen fokussierten Elektronenstrahl erhitzt (Elektronenstrahlverdampfung) oder von Strom durchflossen und auf diesem Wege erhitzt (thermisches Verdampfen) [75].

3.1.3 Prozessablauf zur Herstellung der OFETs

Auf einen stark n-dotierten Siliziumwafer mit einer Siliziumdioxidschicht ($d_{ox} = 300\text{nm}$) als Isolator werden im ersten Schritt ‚Source‘ und ‚Drain‘ aus Gold aufgebracht. Dieser Prozessschritt erfolgt durch Elektronenstrahlverdampfung von 10 nm Chrom und nachfolgend 60 nm Gold auf die Oxidschicht, wobei die Kontakte mittels Schattenmasken eine Struktur erhalten. Der zweite Prozessschritt, die Schleuderbeschichtung des Halbleiters, wird in einer inerten Stickstoffatmosphäre ($\text{O}_2 < 1\text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 1\text{ ppm}$) durchgeführt. Dazu wird das Halbleitermaterial in Chloroform dispergiert und durch einen Spritzenfilter (PTFE, Porengröße $0,2\ \mu\text{m}$) auf die Source- und Drain-Kontakte aufgetropft und danach der Drehteller in Rotation versetzt. Dabei wird die überschüssige Dispersion für die Dauer von drei Sekunden bei 500 Umdrehungen pro Minute weggeschleudert. Für die anschließende Trocknungsphase rotiert der Drehteller für 15 Sekunden bei 2000 Umdrehungen pro Minute. Nach einer Wärmebehandlung von 16 Stunden bei 80°C (s. Anhang B) sind die Transistoren fertiggestellt. Abbildung 3.3 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten OFETs; die geometrischen Abmessungen des Kanals betragen für alle Proben $l = 26\ \mu\text{m}$, $w = 1,5\ \text{mm}$.

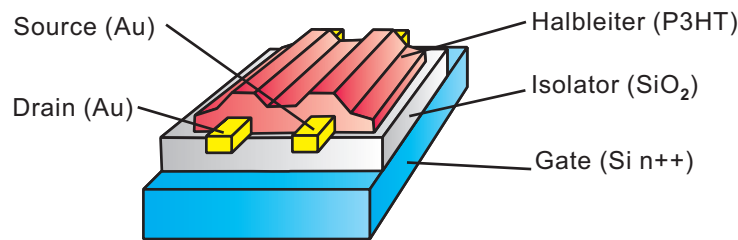


Abb. 3.3. Schematischer Aufbau der verwendeten OFETs.

3.2 Charakterisierung wellenlängenselektiver organischer Feldeffekttransistoren

Dieser Abschnitt beschreibt die Verfahren zur Charakterisierung der hergestellten OFETs. Die OFETs verwenden als Halbleiter P3HT, welches mit den in Abschnitt 2.5.2 erwähnten Farbstoffen dotiert worden ist. In diesen Transistoren fließt in Abhängigkeit der Farbstoffdotierung ein unterschiedlicher Drain-Strom, bei festgelegten Spannungen U_{DS} und U_{GS} , sobald sie mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge bestrahlt werden. Somit zeigen diese Bauteile ein wellenlängenselektives Verhalten.

3.2.1 Parameter zur Charakterisierung

Zur Charakterisierung der wellenlängenselektiven OFETs werden die Transistoren mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlängen und verschiedenen Beleuchtungsstärken bestrahlt. Die Aufzeichnung der Ausgangs- und Transferkennlinienfelder erfolgt mit dem Parameteranalysator HP 4156C (Einstellungen bzw. die Schrittweiten s. Anhang A).

Aus den Kennlinienfeldern werden Parameter extrahiert, welche die Transistor- und die Sensoreigenschaften kennzeichnen. Zu den **Transistorparameter** gehören

- die *Ladungsträgerbeweglichkeit* μ ,
- die *Einsatzspannung* U_{th}
- und die Stärke des Drain-Stromes in *eingeschaltetem Zustand* I_{ON} bzw. im *ausgeschalteten Zustand* I_{OFF} .

Der Empfehlung des IEEE in der Messvorschrift IEEE 1620 [76] folgend, werden die Parameter μ und U_{th} aus dem Transferkennlinienfeld wie folgt extrahiert: Für $U_{DS} = -80$ V

wird die Quadratwurzel aus dem Drain-Strom $\sqrt{I_D}$ über der Gate-Spannung aufgetragen. Dieser Verlauf wird anschließend durch eine Gerade angenähert. Aus der Steigung dieser Geraden folgt der Parameter μ ; der Parameter U_{th} entspricht der Nullstelle der Geraden. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass μ und U_{th} nicht mit den Transistorparametern der MOS-FET-Theorie gleichzusetzen sind, da diesen Parametern grundsätzlich andere physikalische Vorgänge zugrunde liegen und daher die Silizium-MOS-FET Gleichungen nicht gelten. Dennoch werden aufgrund der Ähnlichkeit der Transistorkennlinien von MOS-FETs und OFETs diese Größen für OFETs häufig synonym verwendet. Um eine Abgrenzung deutlich zu machen, wird im Folgenden nicht von der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Einsatzspannung, sondern von den Parametern μ und U_{th} gesprochen. Abweichend von der genannten IEEE Messvorschrift erfolgt die Messung der Ströme I_{OFF} bzw. I_{ON} bei angelegten Spannungen von $U_{GS} = 0$ V bzw. $U_{GS} = -80$ V für jeweils $U_{DS} = -80$ V.

Als **Sensorparameter** werden das spektrale Verhalten $I_D(\lambda)$, die relative Fotoempfindlichkeit $S_{rel}(\lambda)$ und die Fotoempfindlichkeit S_λ definiert:

- Das *spektrale Verhalten* $I_D(\lambda)$ beschreibt die Stärke des Drain-Stromes bei Beleuchtung in Abhängigkeit der eingestrahlten Wellenlänge.
- Bezieht man das spektrale Verhalten $I_D(\lambda)$ auf den Drain-Strom I_D , der ohne Beleuchtung fließt, erhält man die *relative Fotoempfindlichkeit* $S_{rel}(\lambda)$:

$$S_{rel}(\lambda) = \frac{I_D(\lambda)}{I_D}. \quad (3.1)$$

- Um eine Aussage über den Stromfluss im Transistor in Bezug auf die eingestrahlte Lichtleistung zu erhalten, wird die *Fotoempfindlichkeit* S_λ wie folgt festgelegt:

$$S_\lambda = \frac{I_D(\lambda) - I_D}{AE}. \quad (3.2)$$

Dabei sind A als die elektrisch relevante Fläche, Kanallänge \times Kanalweite, und E als Lichtintensität definiert.

3.2.2 Charakterisierung von Transistoren mit undotiertem P3HT

Zur Untersuchung und anschließenden Bestimmung der Sensoreigenschaften von farbstoffdotiertem P3HT ist es unerlässlich, zunächst die gleichen Untersuchungen an undotiertem P3HT vorzunehmen. Betrachtet man rein qualitativ die Auswirkung der Lichteinstrahlung auf einen Transistor mit undotiertem P3HT, zeigt der Vergleich der Kennlinien in Abb. 3.4, dass der Drain-Strom absolut bei Beleuchtung zunimmt.

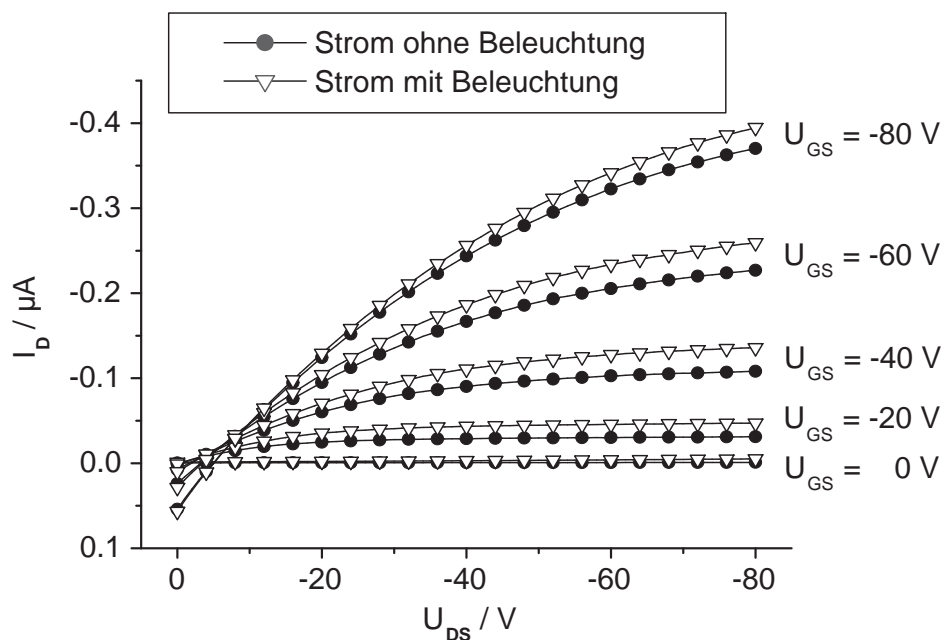


Abb. 3.4. Vergleich der Ausgangskennlinien eines P3HT-Transistors ohne Beleuchtung und bei Beleuchtung mit einer Intensität von $E = 0,17 \text{ mW cm}^{-2}$ bei einer Wellenlänge von 400 nm.

Zur Bestimmung der *Sensorparameter* wird zunächst die relative Fotoempfindlichkeit $S_{rel}(\lambda)$ in Abhängigkeit der angelegten Gate-Spannung U_{GS} , bei einer Intensität von $E = 0,17 \text{ mW cm}^{-2}$, aufgetragen. Es zeigt sich, dass die relative Fotoempfindlichkeit $S_{rel}(\lambda)$ geringer wird, je größer der Betrag der Gate-Spannung ist (Abb. 3.5). Aus einer Analogie zwischen Lichteinfluss und der Steuerwirkung der Gate-Elektrode lässt sich der Einfluss des eingestrahlt Lichtes als zusätzlicher virtueller Gate-Anschluss [21, 77] veranschaulichen, der die Ladungsträgerkonzentration im Halbleiter bzw. im leitfähigen Kanal steuert.

Entwickelt man diese Modellvorstellung der zwei Gate-Anschlüsse weiter, ist leicht einzusehen, dass die Wirkung eines Anschlusses größer ist, je weniger die andere Elektrode

angesteuert wird; denn es verringert sich die relative Zunahme der Ladungsträger, bedingt durch den Lichteinfluss, falls sich bereits eine große Anzahl von Ladungsträgern, gesteuert durch die Gate-Spannung, in der Anreicherungsschicht befindet. Demzufolge ist der Lichteinfluss auf den Transistor am stärksten, wenn der elektrische Gate-Anschluss mit einer positiven Spannung oberhalb der Einsatzspannung betrieben wird und der Transistor somit elektrisch abgeschaltet ist.

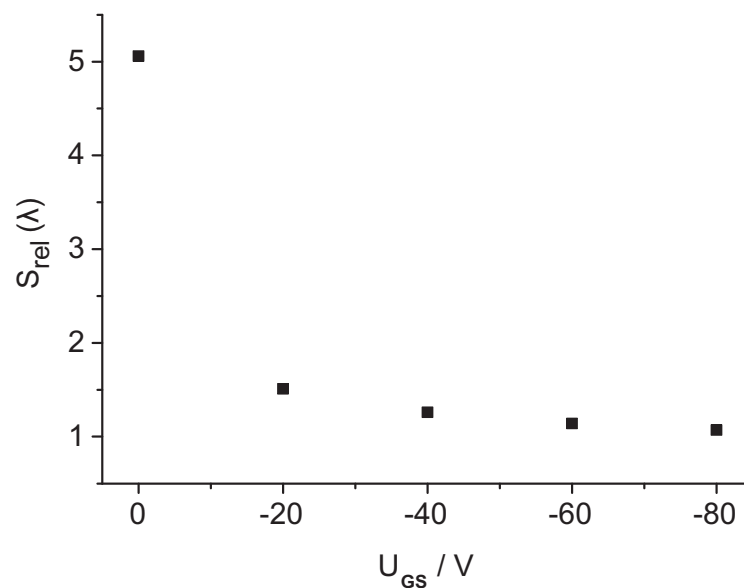


Abb. 3.5. Relative Fotoempfindlichkeit in Abhängigkeit der angelegten Gate-Spannung bei einer Wellenlänge von 400 nm, Intensität $E = 0,17 \text{ mW cm}^{-2}$.

Hinsichtlich einer praktischen Anwendung für einen p-Kanal FET ist ein Arbeitspunkt im Sättigungsbereich mit einer geringen negativen Gate-Spannung wünschenswert und für einen ausgeprägten Lichteinfluss gleichermaßen signifikant. So wird für die weiteren Untersuchungen ein Arbeitspunkt von $U_{GS} = -10 \text{ V}$ und $U_{DS} = -30 \text{ V}$ gewählt. Trägt man, ausgehend von dem genannten Arbeitspunkt, das spektrale Verhalten $I_D(\lambda)$ auf, ergibt sich der in Abb. 3.6 gezeigte Verlauf mit einem absinkenden Strom ab $\lambda = 400 \text{ nm}$. Die Fotoempfindlichkeiten S_λ bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ (stärkster Strom im betrachteten Wellenlängenbereich) sind in Abb. 3.7 für verschiedene Intensitäten wiedergegeben.

Zur Bestimmung der *Transistorparameter*, bezogen auf die Lichtintensität, wird die Transferkennlinie für $U_{DS} = -10 \text{ V}$ bei verschiedenen Beleuchtungsstärken sowie bei einer Wellenlänge von 400 nm gemessen und die genannten spezifischen Parameter werden extrahiert; die Beleuchtung erfolgt mit einer Intensität von $E = 0 \text{ mW cm}^{-2}$ bis hin zu einer Intensität von bis zu $E = 0,17 \text{ mW cm}^{-2}$. Die resultierenden Transistorparameter μ , U_{th} ,

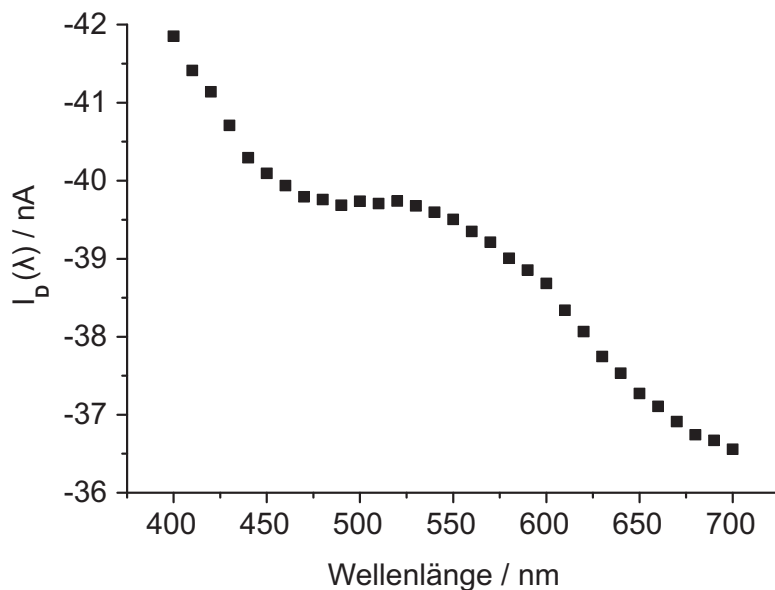


Abb. 3.6. Spektrales Verhalten des undotierten Halbleiters P3HT bei einer Intensität von $E = 0,17 \text{ mW cm}^{-2}$.

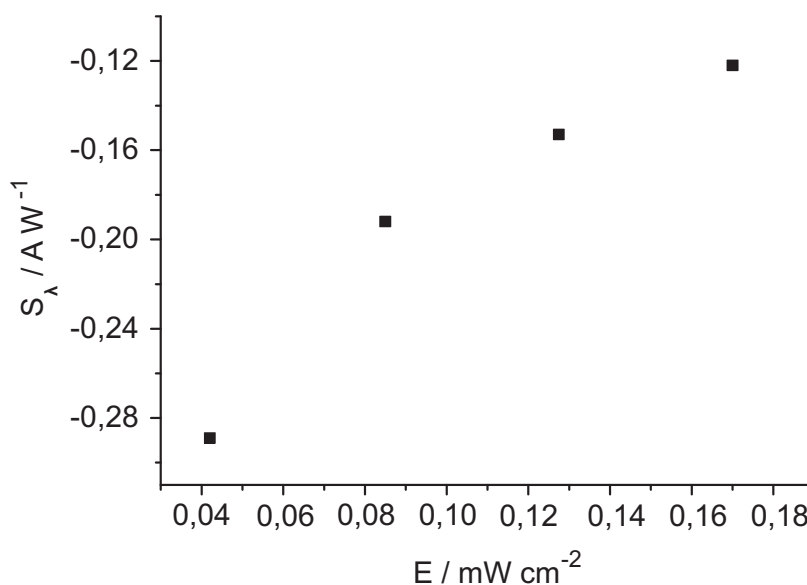


Abb. 3.7. Fotoempfindlichkeit des undotierten Halbleiters P3HT bei einer Transistorfläche von $A = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-2}$ und einer Wellenlänge von $\lambda = 400 \text{ nm}$.

I_{ON} und I_{OFF} sind in Abb. 3.8 gezeigt. Es zeigt sich, dass die Ströme in eingeschaltetem und ausgeschaltetem Zustand mit zunehmender Beleuchtungsstärke aufgrund der Fotogenerierung von Ladungsträgern absolut zunehmen (Abb. 3.8 (c),(d)). Analog verschiebt sich der Parameter U_{th} zu positiveren Werten (Abb. 3.8 (b)). Der Parameter μ verringert sich mit steigender Intensität (Abb. 3.8 (a)). Somit lässt sich eine alleinige Beeinflussung des Halbleiters durch Erwärmung bei einer Intensitätserhöhung ausschließen, da die Beweglichkeit in konjugierten Polymerhalbleitern mit steigender Temperatur zunehmen würde [28, 78].

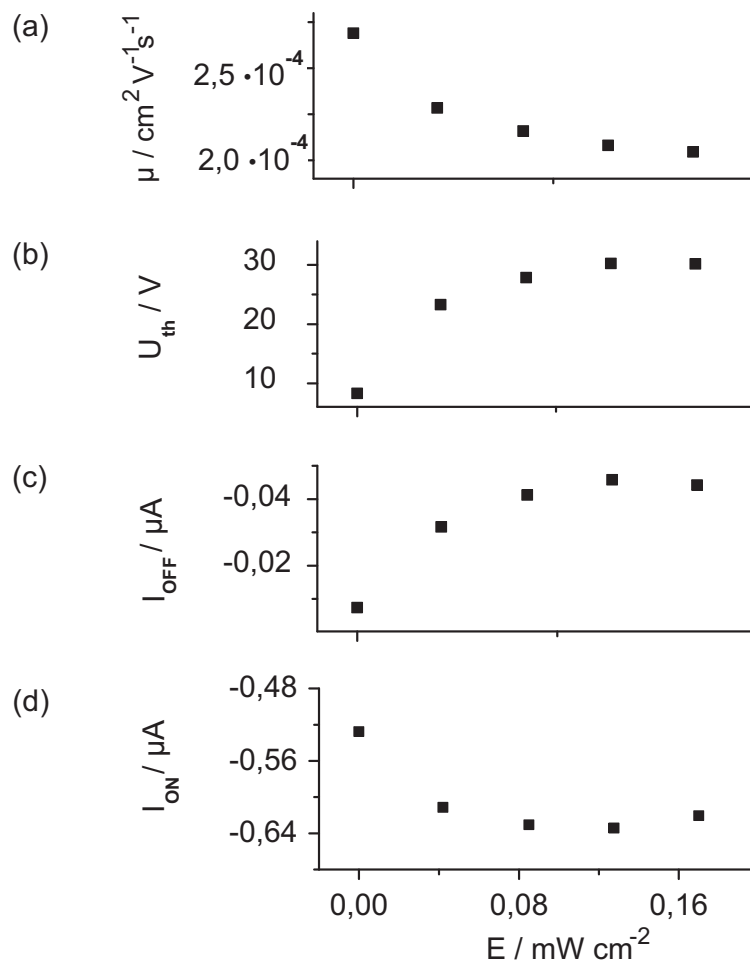


Abb. 3.8. Transistorparameter bei verschiedenen Beleuchtungsstärken.

3.2.3 Charakterisierung von Transistoren mit farbstoffdotiertem P3HT

Nachdem die eingehende Untersuchung von undotiertem P3HT unter monochromatischem Lichteinfluss durchgeführt wurde, folgt eine Auflistung der Kenngrößen von OFETs, die den Halbleiter P3HT verwenden, welcher mit den Farbstoffen Cumarin 6, Nil Rot und Oxazin 1 dotiert worden ist. Für jede Halbleiter-Farbstoff-Mischung ist zunächst die Eignung für die Verwendung in einem fotoempfindlichen elektronischen Bauteil zu prüfen, indem die Zunahme der Stromstärke durch Beleuchtung ermittelt wird. Dazu wird Licht mit einer Wellenlänge verwendet, bei der das Absorptionsspektrum der Halbleitermischungen ein Maximum aufweist (s. Abschnitt 2.5.2). Ausgehend von diesen Ergebnissen wird das spektrale Verhalten $I_D(\lambda)$ für verschiedene Mischungsverhältnisse von P3HT und den Laserfarbstoffen untersucht. Bei der Konzentration mit dem stärksten wellenlängenselektiven Verhalten werden dann die weiteren Parameter bestimmt. Vergleichende Darstellungen der Ausgangskennlinien, jeweils mit und ohne Beleuchtung, sind in den Abb. 3.9 bis 3.11 gezeigt.

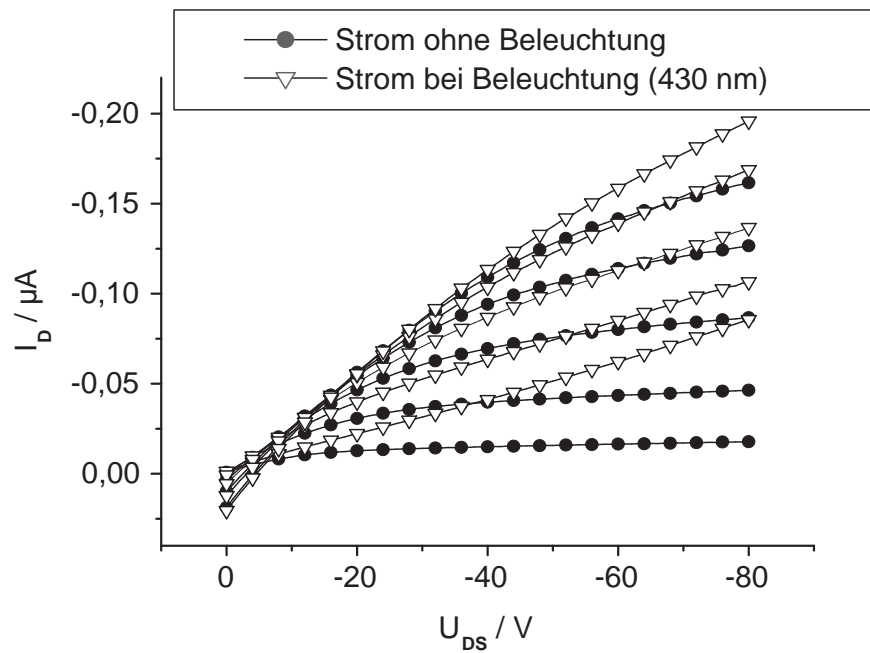


Abb. 3.9. Vergleich der Ausgangskennlinienfelder eines Transistors mit P3HT und Cumarin 6 mit und ohne Beleuchtung.

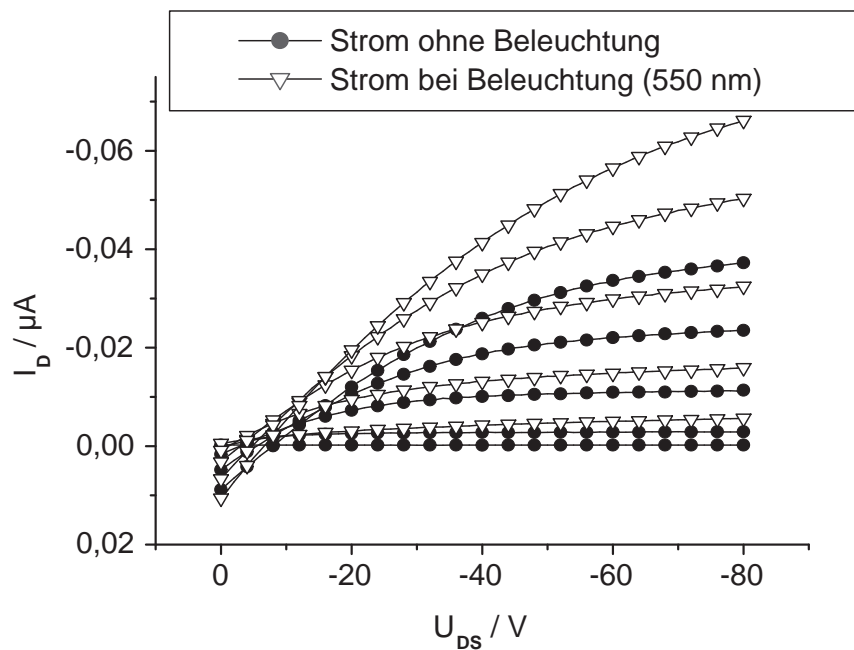


Abb. 3.10. Vergleich der Ausgangskennlinienfelder eines Transistors mit P3HT und Nil Rot mit und ohne Beleuchtung.

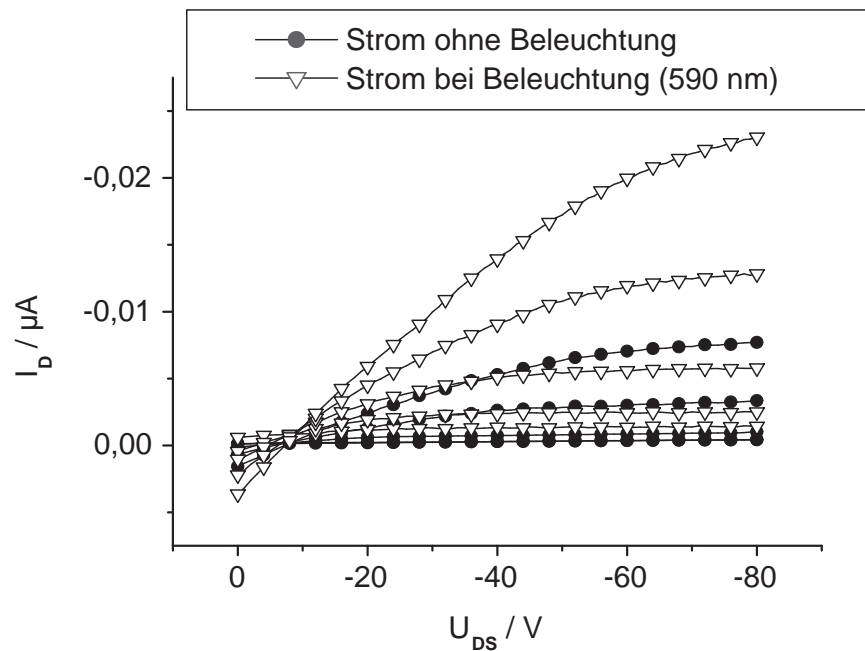


Abb. 3.11. Vergleich der Ausgangskennlinienfelder eines Transistors mit P3HT und Oxazin 1 mit und ohne Beleuchtung.

Ebenso wie im Falle von undotiertem P3HT ist die relative Fotoempfindlichkeit $S_{rel}(\lambda)$ für kleine Gate-Spannungen bei einer Intensität von $E = 0,17 \text{ mW cm}^{-2}$ jeweils größer als für höhere Gate-Spannungen (s. Tab. 3.1). Zudem ist aus diesen Ausgangskennlinien ersichtlich, dass sich je nach Farbstoff die absoluten Stromstärken der Drain-Ströme im Vergleich zu undotiertem P3HT (Abb. 3.4) vermindern.

Farbstoff	Wellenlänge	$S_{rel}(\lambda), U_{GS} = 0 \text{ V}$	$S_{rel}(\lambda), U_{GS} = -20 \text{ V}$	$S_{rel}(\lambda), U_{GS} = -40 \text{ V}$
Cumarin 6	$\lambda = 430 \text{ nm}$	4,8	2,3	1,6
Nil Rot	$\lambda = 550 \text{ nm}$	27,4	5,5	2,7
Oxazin 1	$\lambda = 590 \text{ nm}$	7,6	5,9	5,7

Tab. 3.1. Relative Fotoempfindlichkeiten für unterschiedliche Gate-Spannungen bei einer Intensität von $E = 0,17 \text{ mW cm}^{-2}$

Mit dem zuvor festgelegten Arbeitspunkt von $U_{GS} = -10 \text{ V}$ und $U_{DS} = -30 \text{ V}$ wird das spektrale Verhalten $I_D(\lambda)$, in Abhängigkeit von der Konzentration, bestimmt. Zum Vergleich der Messwerte wird jeweils auf den stärksten Drain-Strom normiert (Abb. 3.12 - 3.14). In den Darstellungen des auf den Maximalwert normierten spektralen Verhaltens

aus Abb. 3.12 bis 3.14 sieht man, dass das spektrale Verhalten für ein Mischungsverhältnis von 50 % für alle Farbstoff-Halbleiter-Mischungen die größte Dynamik aufweist. Daher beziehen sich die weiteren Betrachtungen auf dieses Mischungsverhältnis. Die zugehörigen relativen Fotoempfindlichkeiten $S_{rel}(\lambda)$ sowie die Fotoempfindlichkeit S_λ sind in den nachfolgenden Abb. 3.15 und 3.16 dargestellt.

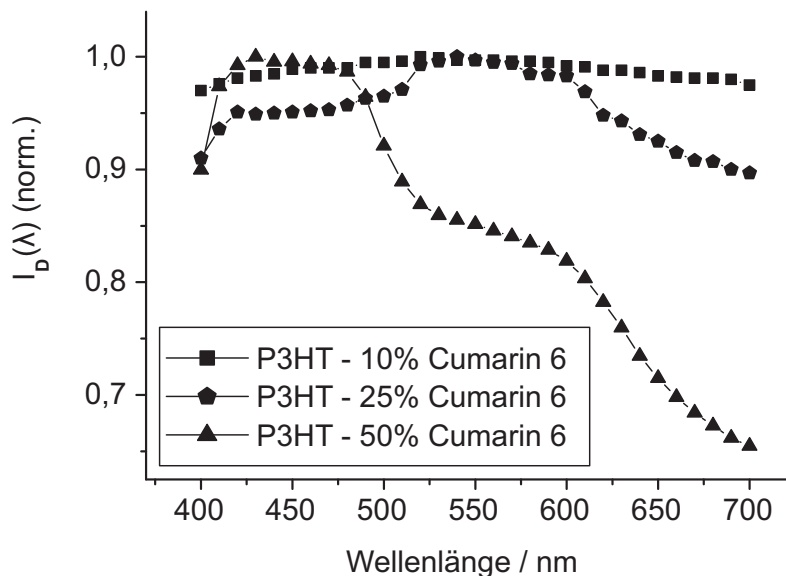


Abb. 3.12. Normiertes spektrales Verhalten des Halbleiters P3HT gemischt mit Cumarin 6 bei einer Intensität von $E = 0,17 \text{ mW cm}^{-2}$.

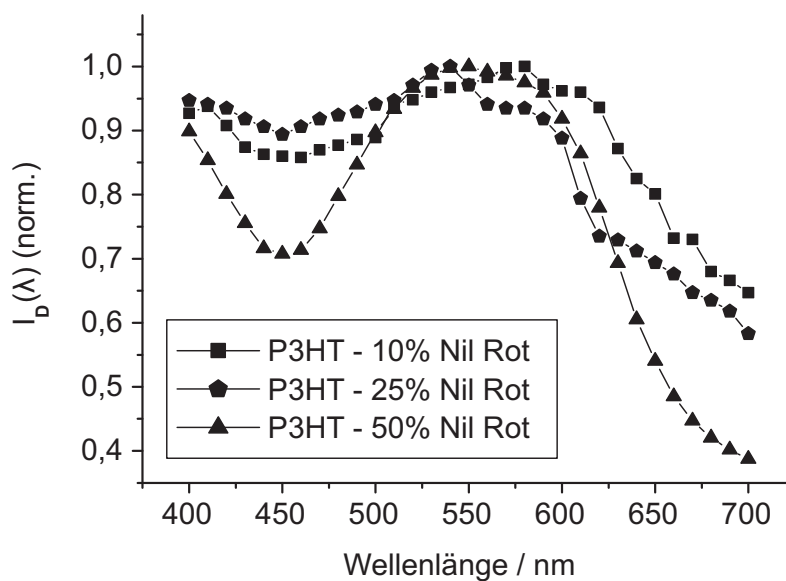


Abb. 3.13. Normiertes spektrales Verhalten des Halbleiters P3HT gemischt mit Nil Rot bei einer Intensität von $E = 0,17 \text{ mW cm}^{-2}$.

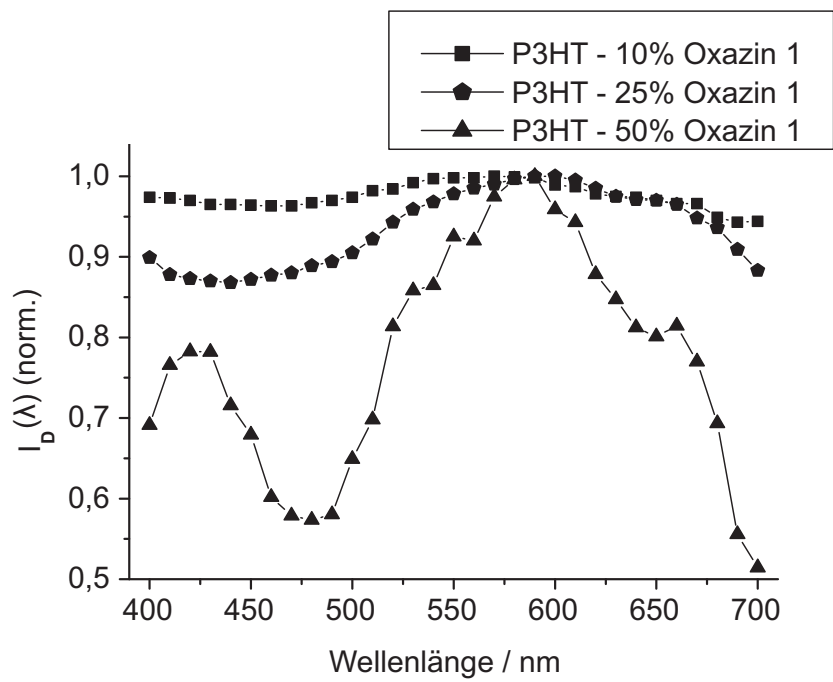


Abb. 3.14. Normiertes spektrales Verhalten des Halbleiters P3HT gemischt mit Oxazin 1 bei einer Intensität von $E = 0,17 \text{ mW cm}^{-2}$.

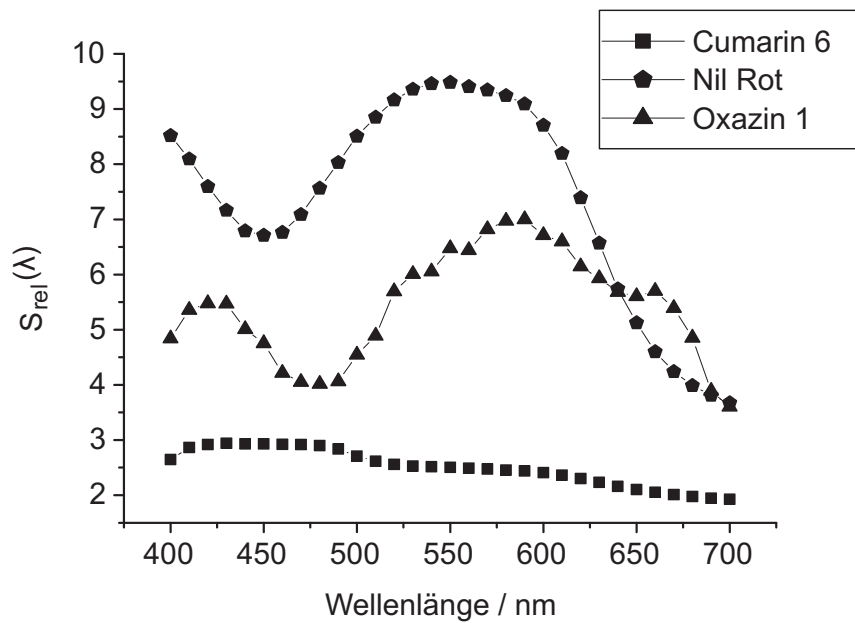


Abb. 3.15. Relative Fotoempfindlichkeiten des Halbleiters P3HT mit 50 % Farbstoffdotierung bei einer Intensität von $E = 0,17 \text{ mW cm}^{-2}$.

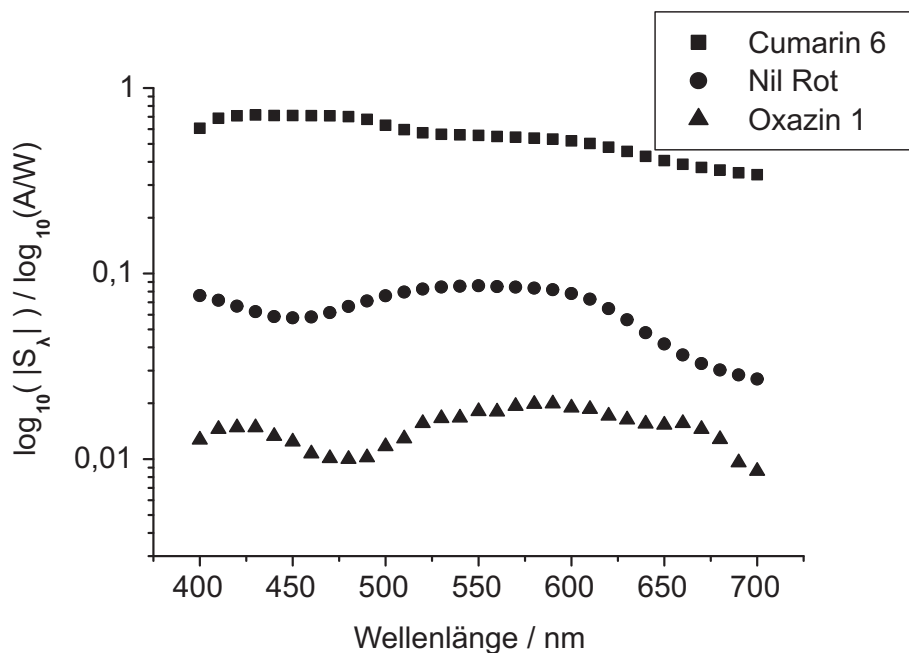


Abb. 3.16. Fotoempfindlichkeiten des Halbleiter P3HT mit 50 % Farbstoffdotierung bei einer Intensität von $E = 0,17 \text{ mW cm}^{-2}$.

Der Vergleich der Fotoempfindlichkeit aus der vorhergehenden logarithmischen Darstellung in Abb. 3.16 wird noch zur Bewertung der Ergebnisse am Ende diesen Abschnittes benötigt.

Um den Vergleich mit undotiertem P3HT durchführen zu können, bietet sich eine Darstellung der Drain-Ströme für jedes Halbleitermaterial an, in welcher auf den jeweiligen maximalen Drain-Strom normiert wird (Abb. 3.17). Aus dieser Darstellung lässt sich entnehmen, dass eine Farbstoffdotierung im Vergleich zu undotiertem P3HT eine Verstärkung des wellenlängenselektiven Verhaltens bewirkt. Untersucht man noch einmal die Veränderung der **Transistorparameter** μ und U_{th} sowie von I_D bei Veränderung der Intensität (Abb. 3.18 bis 3.21), zeigt sich anhand der Ströme sowie von U_{th} , dass sich bei der Einstrahlung von Licht die Ladungsträgerdichte im Halbleiter mit steigender Intensität erhöht. Das Verhalten des Parameters μ – Abnahme mit zunehmender Intensität – wird in [21] mit raumladungsbegrenztem Ladungsträgertransport erklärt.

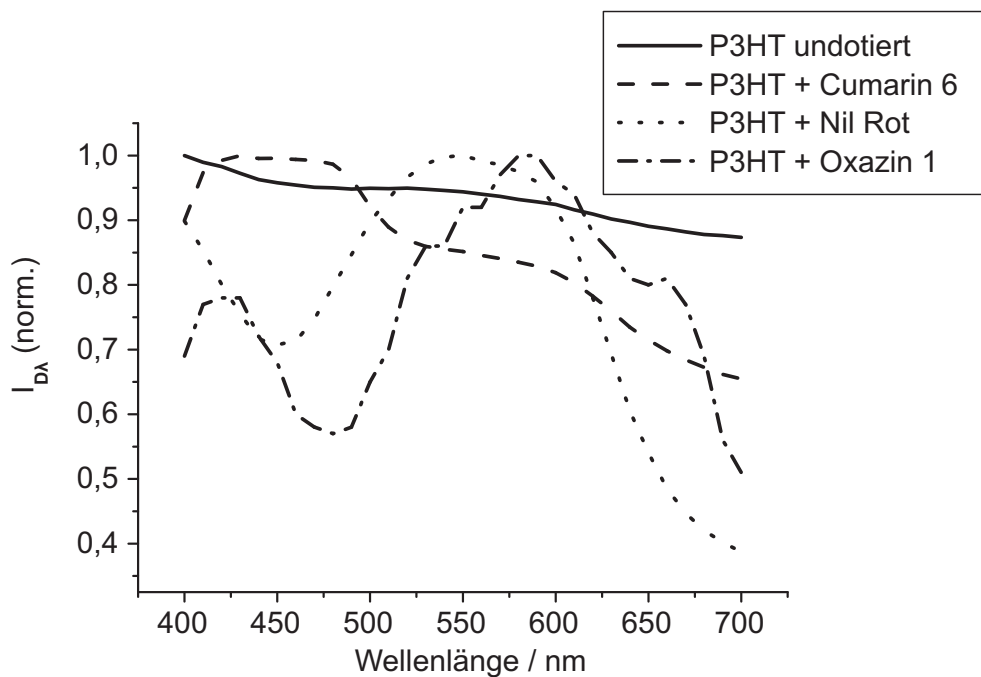


Abb. 3.17. Vergleich des wellenlängenselektiven Verhaltens zwischen undotiertem und farbstoffdotiertem P3HT, für jeweils 50% Mischungsverhältnis und bei einer Intensität von $E = 0,17 \text{ mW cm}^{-2}$.

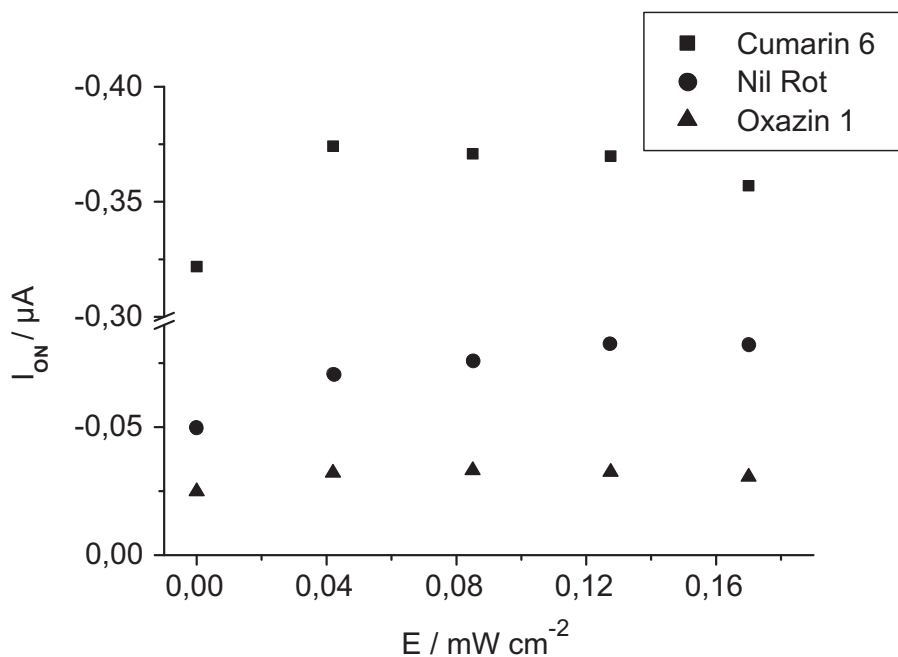


Abb. 3.18. Drain-Strom im eingeschalteten Zustand bei unterschiedlichen Beleuchtungsstärken.

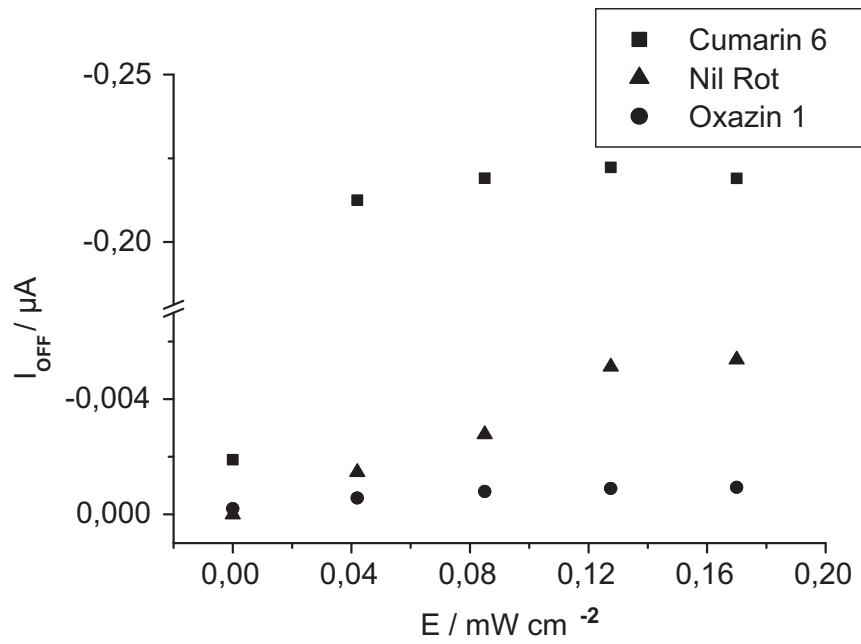


Abb. 3.19. Drain-Strom im ausgeschalteten Zustand bei unterschiedlichen Beleuchtungsstärken.

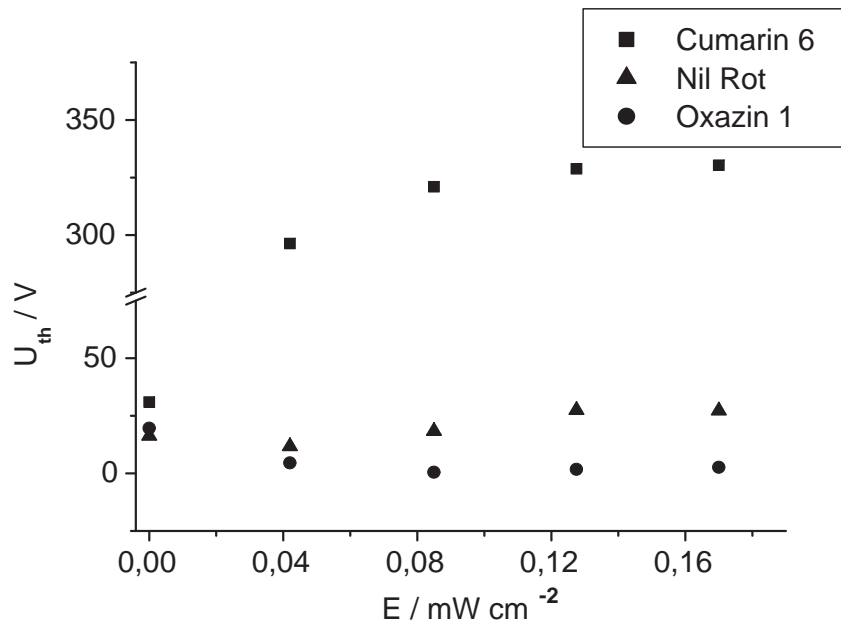


Abb. 3.20. Parameter U_{th} bei unterschiedlichen Beleuchtungsstärken.

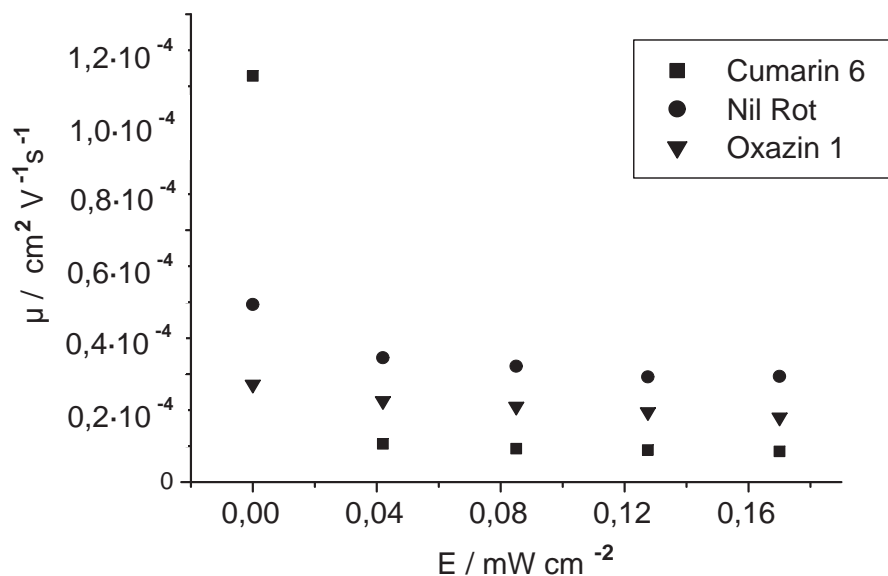


Abb. 3.21. Parameter μ bei unterschiedlichen Beleuchtungsstärken.

Als Zwischenergebnis lässt sich festhalten:

1. Der Drain-Strom von Transistoren mit undotiertem P3HT nimmt im untersuchten Wellenlängenbereich von $I_{D,max}$ bei 400 nm auf $0,9 I_{D,max}$ ab. Im Gegensatz dazu befinden sich die Maximalwerte des Drain-Stromes für farbstoffdotierte Halbleiter bei 450 nm für Cumarin 6, bei 550 nm für Nil Rot und bei 590 nm für Oxazin 1. Das Verhältnis zwischen dem minimalen und maximalen normierten Drain-Strom beträgt 0,35 für Cumarin 6, 0,6 für Nil Rot und 0,5 für Oxazin 1. Dabei entsprechen die Verläufe der normierten Ströme den in Abschnitt 2.5.2 gezeigten Feststoffabsorptionskurven der Polymermischungen. Somit ist das Ziel, die Herstellung von wellenlängenselektiven organischen Feldeffekttransistoren, erreicht.
2. Hinsichtlich der absoluten Drain-Ströme vermindert sich die Stromstärke je nach Farbstoff und Dotierungsgrad. Im Vergleich mit früheren Untersuchungen [79, 80], in denen die spektrale Fotoempfindlichkeit für die untersuchten organischen Fototransistoren mit $0,1$ bis $0,5 \text{ A W}^{-1}$ angegeben worden ist, ist die spektrale Fotoempfindlichkeit der hier untersuchten Transistoren mit Cumarin 6 mit $0,7 \text{ A W}^{-1}$ jedoch deutlich besser (s. Abb. 3.16).

3. Aufgrund der angewendeten Herstellungsverfahren, insbesondere der Schleuderbeschichtung mit den Polymermischungen, stehen kostengünstige Bauelemente zur Verfügung.
4. Die wellenlängenselektiven Transistoren können als Sensoren in Anwendungen eingesetzt werden, bei denen verschiedene Farben detektiert werden sollen.

3.2.4 Physikalische Deutung der Wellenlängenselektivität

Die signifikante Zunahme des Drain-Stromes bei Beleuchtung lässt sich auf eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte bzw. durch Fotogeneration von Ladungsträgern im Halbleitermaterial zurückführen; denn eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte ist gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Leitfähigkeit des Kanals und führt somit zu einem größeren Stromfluss. Zu den Prozessen, die infrage kommen, gehören [21]:

1. Bildung von Exzitonen und anschließende Trennung in Elektron und Defekt-Elektron;
2. direkte Band-zu-Band-Anregung von Ladungsträgern;
3. Fotoinjektion von Ladungsträgern an den Metall-Halbleiter-Übergängen der Source- bzw. Drain-Elektroden;
4. Befreiung von Ladungsträgern aus Fallenzuständen.

Obwohl alle Prozesse möglich sind, stellt die Erzeugung von Exzitonen in organischen Feldeffekttransistoren den wahrscheinlichsten Prozess dar [21]. Bei diesem Prozess werden Photonen im Halbleiter absorbiert und erzeugen dabei ein gebundenes Elektronen-Loch-Paar (s. Abschnitt 2.2.2). Dieses Exziton diffundiert zu einer Dissoziationsmöglichkeit, die aus einem Strukturdefekt, einer Verunreinigung oder einem Ladungsträger bestehen kann, und dissoziiert anschließend in ein Elektron und ein Loch. Unter dem Einfluss des angelegten elektrischen Feldes, bedingt durch die Drain-Source-Spannung, bewegen sich dann das Elektron und das Loch in entgegengesetzte Richtungen. Arbeitet der Transistor in der Akkumulation, ist die relative Erhöhung des Drain-Stromes durch die Beleuchtung kleiner als die Steuerwirkung der Gate-Spannung; denn bei den verwendeten Lichtintensitäten liefert die Fotogeneration von Ladungsträgern nur einen geringen Beitrag.

Richtet man nun den Blick auf das Zusammenspiel der Farbstoffe mit dem Halbleiter,

muss die vorherige Erklärung weiter gefasst werden: Dass die spektrale Empfindlichkeit stark mit den Absorptionsspektren der Farbstoffe korreliert, deutet auf die Erzeugung von Exzitonen auf den Farbstoffmolekülen hin. Um zu einer Erhöhung des Stromes im Transistor beizutragen, müssen diese Exzitonen vom Farbstoff, dem Dopanten, auf den Halbleiter überwechseln. Dieser Ladungstransfer kann, wie bereits in Abschnitt 2.4.2 geschildert,

- durch einen direkten Ladungstransfer,
- durch einen Energietransfer oder
- durch eine Diffusion der Exzitonen

vollzogen werden. Sowohl ein Ladungstransfer als auch ein Energietransfer vom Farbstoff zur Polymerkette innerhalb der homogenen Polymischung (s. Abschnitt 2.4.2) sind möglich, wenn der optische Bandabstand sowie die HOMO-LUMO-Energieniveaus des Polymerhalbleiters energetisch niedriger liegen als die entsprechenden Niveaus der Farbstoffe [22]. Aus dem Energiediagramm in Abb. 3.22 lässt sich ablesen, dass die Bedingungen für eine Ladungs- bzw. Energieübertragung für Cumarin 6 und Nil Rot, jedoch nicht für Oxazin 1 erfüllt werden. Das bedeutet, dass ein Ladungstransfer im Falle von Oxazin 1 nur durch Diffusion der Exzitonen stattfinden kann.

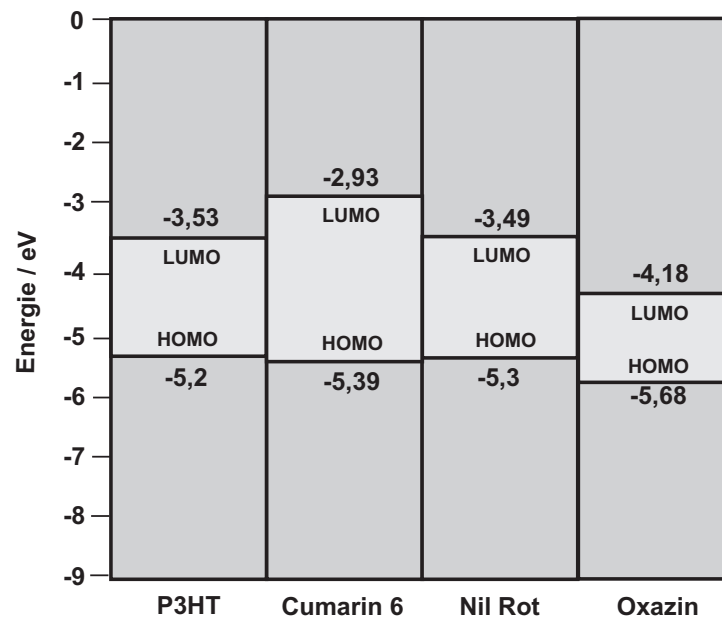


Abb. 3.22. Energiediagramm der HOMO-LUMO-Niveaus von P3HT und den Farbstoffen.

Abweichungen der spektralen Antworten der Transistoren von den Absorptionsspektren lassen sich auf die in Abschnitt 2.4.1 erläuterten Phänomene der internen Konversion bzw. auf die Stokes-Verschiebung zurückführen.

Weiterhin ist nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit, zu ergründen, welche Energieniveaus (s. Abschnitt 2.2.2) nun tatsächlich an der Energieübertragung beteiligt sind [67]. Hierzu müssen andere Mess- und Untersuchungsverfahren herangezogen werden.

Modellierung des elektrischen Verhaltens

Im diesem Kapitel wird ein Modell entwickelt, das eine einfache Modellierung des elektrischen Verhaltens der wellenlängenselektiven OFETs ermöglicht. Das Modell basiert auf den bekannten Shockley-Gleichungen, die durch zusätzliche bzw. additive Parameter modifiziert werden.

4.1 Elektrisches Verhalten eines OFETs

Bisher werden zur Beschreibung des elektrischen Verhaltens organischer Feldeffekttransistoren hauptsächlich Shockley-Gleichungen herangezogen. Diese wurden zwar für die Beschreibung von Si-MOS-FETs abgeleitet, zeigen aber dennoch eine prinzipielle Übereinstimmung mit dem elektrischen Verhalten von OFETs. Zudem lassen sich analytische OFET-Beschreibungen [31, 81] auf die Shockley-Gleichungen zurückführen. Für eine ausführliche Herleitung dieser Beziehungen wird auf [82] verwiesen; eingehende Darstellungen der MOS-FET-Theorien finden sich in [83, 84].

Die Gleichung für einen p-Kanal-FET im Widerstandsbereich, d. h. für $|U_{GS}| > |U_{th}|$ und $|U_{GS} - U_{th}| > |U_{DS}|$, lautet

$$I_D = -\mu \frac{w}{l} C'_{ox} \left[(U_{GS} - U_{th}) U_{DS} - \frac{U_{DS}^2}{2} \right]. \quad (4.1)$$

Im Sättigungsbereich, d. h. für $|U_{GS}| > |U_{th}|$ und $|U_{GS} - U_{th}| \leq |U_{DS}|$, gilt die Beziehung

$$I_D = -\mu \frac{w}{2l} C'_{ox} [U_{GS} - U_{th}]^2. \quad (4.2)$$

Neben der flächenbezogenen Oxidkapazität C'_{ox} und der Transistorgeometrie (Kanal­länge l und Kanalweite w) verwenden diese Gleichungen die Einsatzspannung U_{th} und die

Ladungsträgerbeweglichkeit μ als Parameter, um den Verlauf der Transistorkennlinien nachzubilden.

Bei der Nennung von Transistorparametern in Abschnitt 3.2.1 wurde bereits erwähnt, dass die Einsatzspannung U_{th} und die Ladungsträgerbeweglichkeit μ , aufgrund physikalischer Unterschiede nicht mit den Parametern der MOS-FET-Theorie gleichzusetzen sind, obwohl sie synonym verwendet werden. Im Falle der OFETs lässt sich die Einsatzspannung als die Gate-Spannung begreifen, bei der alle Fallenzustände (s. Abschnitt 2.3.4) im Halbleitermaterial gefüllt sind und ab der ein nennenswerter Drain-Strom gemessen werden kann [81]. Die Ladungsträgerbeweglichkeit in (4.1) und (4.2) wird u. a. von den in Abschnitt 2.3 beschriebenen Mechanismen und den in Abschnitt 2.5.1 geschilderten Einflüssen auf die Schichtmorphologie bestimmt. Um den Unterschied zu verdeutlichen, wird, wie ebenfalls zuvor gesagt, von den Parametern μ und U_{th} gesprochen und nicht von der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Einsatzspannung.

Wendet man (4.1) und (4.2) zur Beschreibung des Drain-Stromes eines OFETs an, zeigt sich, dass die gemessenen Kurvenverläufe mit den nach Shockley berechneten nicht übereinstimmen (Abb. 4.1).

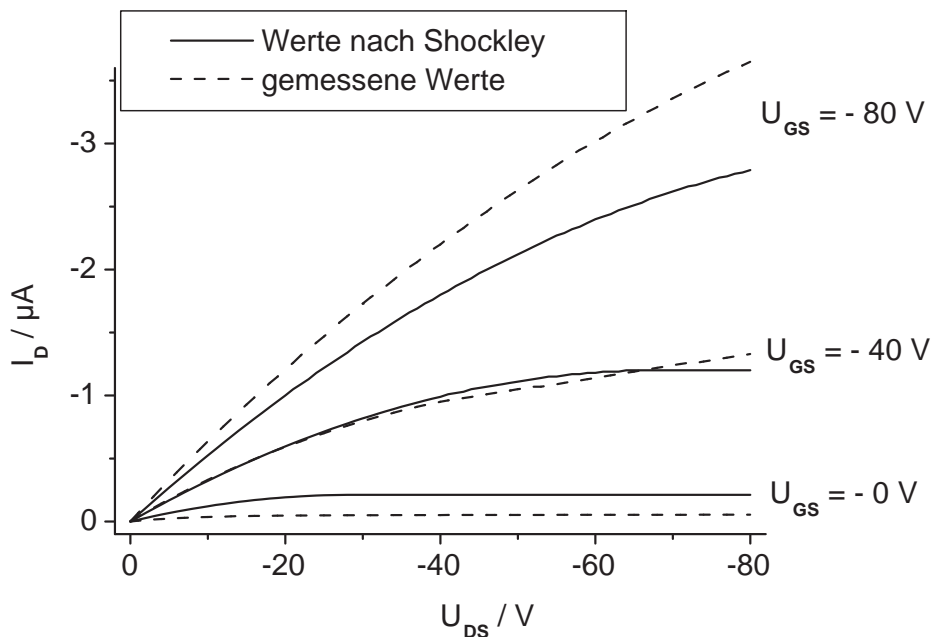


Abb. 4.1. Vergleich der Kennlinien, errechnet nach den Shockley-Gleichungen und den gemessenen Kennlinien eines realen OFETs.

Die für die OFETs typischen Abweichungen zwischen den nach (4.1) und (4.2) berechneten und den gemessenen Kurvenverläufen sind

- der Anstieg des Drain-Stromes I_D mit der Drain-Source-Spannung U_{DS} im Sättigungsbereich, ohne durch Kurzkanaleffekte beschreibbar zu sein und
- eine nichtquadratische Zunahme des Drain-Stromes I_D in Abhängigkeit der Gate-Spannung U_{GS} [85].

Bisher verwendete OFET-Modelle, die zum Teil in Abschnitt 1.2 aufgezählt wurden, verwenden häufig komplizierte physikalische Ansätze [33] oder bilden die gemessenen Transistorkennlinien nur bedingt nach [86].

In den folgenden Abschnitten wird ein einfaches und genaues Kompaktmodell entwickelt, das auf den Shockley-Gleichungen basiert und mit wenig Aufwand als PSPice-Modell implementiert werden kann. Dazu wird die nicht quadratische Zunahme des Drain-Stromes I_D durch eine Spannungsabhängigkeit des Parameters μ modelliert. Der Anstieg des Stromes im Sättigungsbereich wird durch Hinzuschaltung eines ebenfalls spannungsabhängigen Parallelwiderstandes nachgebildet.

4.2 Ableitung des Transistormodells

In einer Ersatzschaltung lässt sich die Stromzunahme des Drain-Stromes im Sättigungsbereich durch die Parallelschaltung eines Widerstandes bzw. eines Leitwertes G_{par} zu den Anschlussklemmen Drain und Source des Transistors realisieren, wobei der Leitwert von der angelegten Spannung U_{GS} abhängt. Der durch diesen Leitwert hervorgerufene Strom ergibt sich dann zu

$$I_D'' = G_{par}(U_{GS}) U_{DS}. \quad (4.3)$$

Zur Bestimmung der Spannungsabhängigkeit ermittelt man die Größe des Leitwertes aus den Steigungen der Ausgangskennlinien (dI_D/dU_{DS}) in Sättigung, wie in Abb. 4.2 für das nach 4.1 gemessene Ausgangskennlinienfeld gezeigt ist. Der Verlauf lässt sich mit

$$\frac{dI_D}{dU_{DS}}(U_{GS}) = G_0 e^{\frac{-U_{GS}}{U_{G0}}}, \quad (4.4)$$

annähern, wobei G_0 und U_{G0} zusätzliche Transistorparameter darstellen.

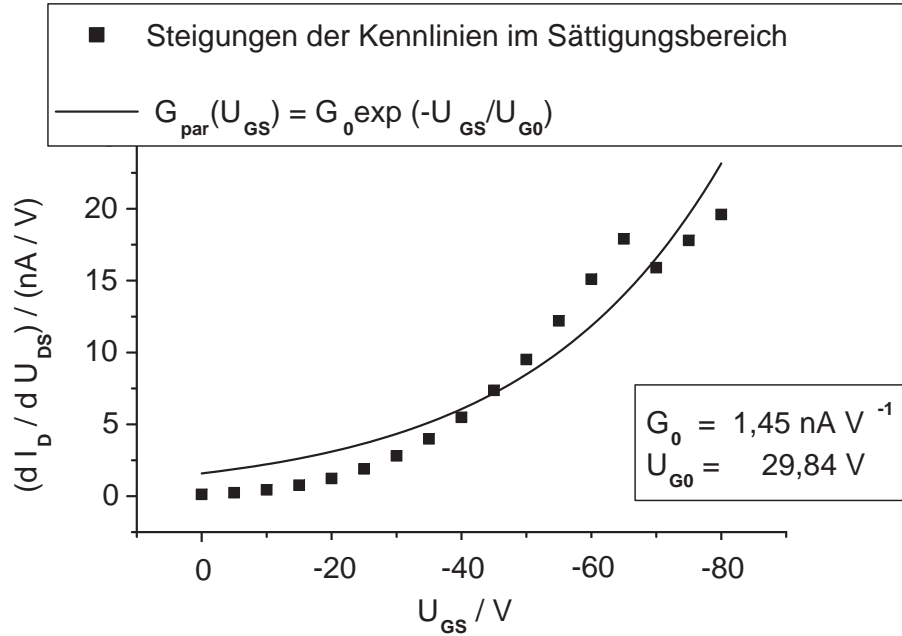


Abb. 4.2. Steigungen der Kennlinien im Sättigungsbereich, abhängig von der Gatespannung.

Mit dem zusätzlichen Term lauten die modifizierten Shockley-Gleichungen:

$$I_D = -\mu \frac{w}{l} C'_{ox} \left[(U_{GS} - U_{th}) - \frac{U_{DS}^2}{2} \right] - \underbrace{U_{DS} G_0 e^{-\frac{U_{GS}}{U_{G0}}}}_{\text{Paralleleitwert}} \quad (4.5)$$

im Widerstandsbereich und

$$I_D = -\mu \frac{w}{2l} C'_{ox} [U_{GS} - U_{th}]^2 - \underbrace{U_{DS} G_0 e^{-\frac{U_{GS}}{U_{G0}}}}_{\text{Paralleleitwert}} \quad (4.6)$$

im Sättigungsbereich. Um die nicht-quadratische Zunahme des Drain-Stromes beschreiben zu können, wird μ für jede Ausgangskennlinie, d.h. für jede Spannung U_{GS} so bestimmt, dass die simulierten Kurven mit den gemessenen möglichst gut übereinstimmen. Die extrahierten Werte $\mu(U_{GS})$ für das Beispiel nach Abb. 4.1 sind in Abb. 4.3 dargestellt.

Der Verlauf $\mu(U_{GS})$ lässt sich mit

$$\mu(U_{GS}) = \mu_0 - \mu_1 e^{\frac{U_{GS}}{U_{\mu 0}}} \quad (4.7)$$

anpassen. In dieser Gleichung stehen die Größen μ_0 , μ_1 und $U_{\mu 0}$ für zusätzliche Transistorparameter. Der exponentielle Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit bis zu dem maximalen Wert μ_0 , der eine Grenzbeweglichkeit darstellt, wird ebenfalls in [10] beschrieben.

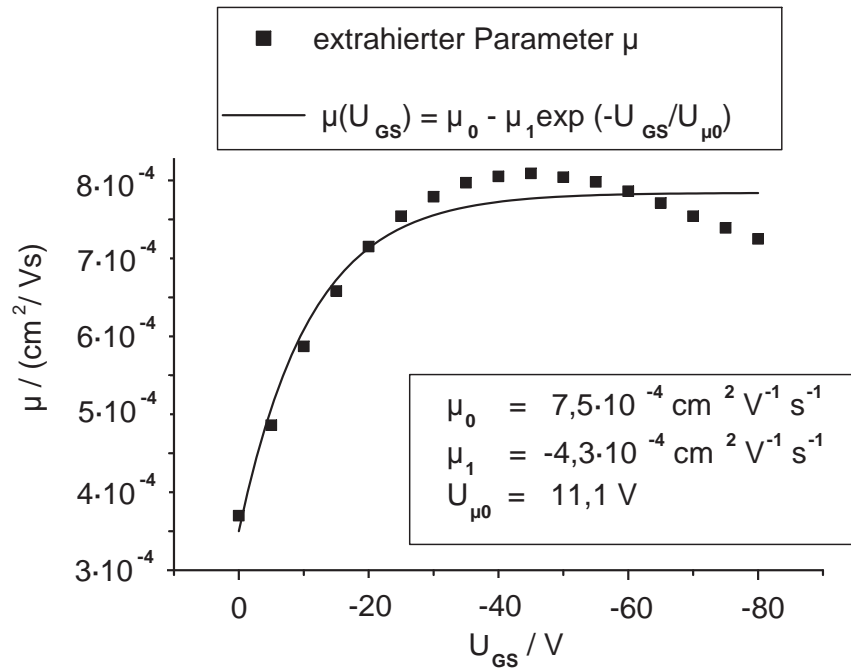


Abb. 4.3. Ladungsträgerbeweglichkeiten in Abhängigkeit von der Gatespannung.

Mit den abgeleiteten Beziehungen stehen somit modifizierte Shockley-Gleichungen zur Beschreibung des elektrischen Verhaltens eines OFETs mit P3HT zur Verfügung. Fasst man (4.5), (4.6) und (4.7) zusammen, folgen im Widerstandsbereich

$$I_D = - \underbrace{(\mu_0 - \mu_1 e^{\frac{U_{GS}}{U_{\mu 0}}})}_{\text{Modulation von } \mu} \frac{w}{l} C'_{ox} \left[(U_{GS} - U_{th}) - \frac{U_{DS}^2}{2} \right] - \underbrace{U_{DS} G_0 e^{\frac{-U_{GS}}{U_{G0}}}}_{\text{Paralleleitwert}} \quad \text{und} \quad (4.8)$$

$$I_D = - \underbrace{(\mu_0 - \mu_1 e^{\frac{U_{GS}}{U_{\mu 0}}})}_{\text{Modulation von } \mu} \frac{w}{2l} C'_{ox} [U_{GS} - U_{th}]^2 - \underbrace{U_{DS} G_0 e^{\frac{-U_{GS}}{U_{G0}}}}_{\text{Paralleleitwert}} \quad (4.9)$$

im Sättigungsbereich als modifizierte Transistorgleichungen, die gegenüber den ursprünglich Gleichungen vier zusätzliche Parameter beinhalten. Eine vergleichende Darstellung des gemessenen und des gemäß der abgeleiteten Beziehungen berechneten Ausgangskennlinienfeld findet sich in Abb. 4.4.

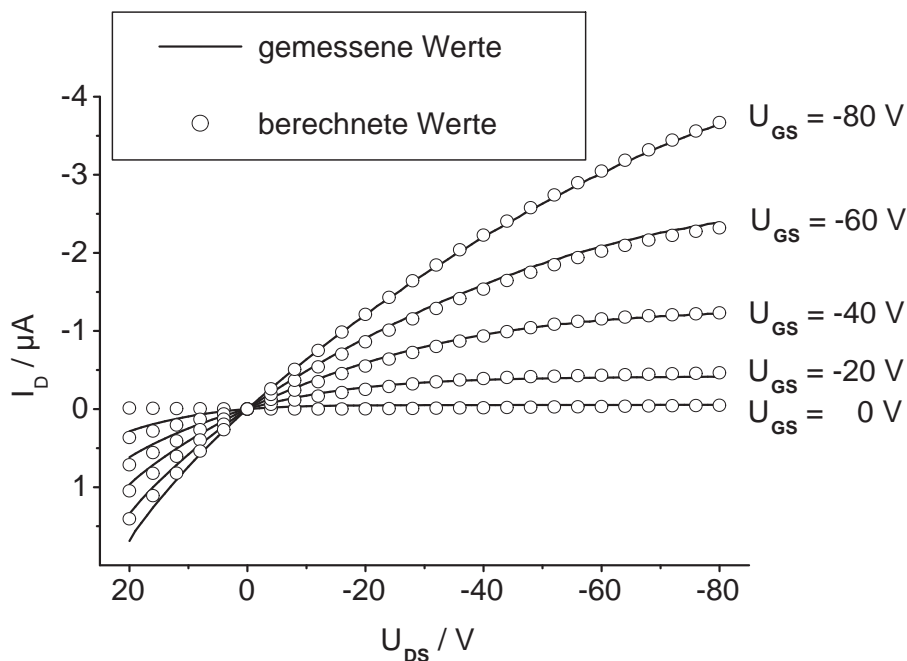


Abb. 4.4. Vergleich der Mess- und Modelldaten.

4.3 Anwendung des Transistormodells auf wellenlängenselektive OFETs

Mit den entwickelten Rechenmodellen lassen sich ebenfalls wellenlängenselektive Transistoren modellieren. Dazu müssen lediglich die Modellparameter zusätzlich für den Fall bestimmt werden, dass der Transistor beleuchtet wird. Die Parameter für diesen Transistor ohne Lichteinfluss sind in Tab. 4.1 angegeben.

Parameter	Wert	Einheit
U_{th}	16,0	V
μ_0	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
μ_1	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
$U_{\mu 0}$	27,9	V
G_0	1,0	S
U_{G0}	49,7	V

Tab. 4.1. Parameter des Transistors mit P3HT-Cumarin-6 ohne Beleuchtung.

Bei einer Intensität von $E = 0,17 \text{ mW cm}^{-2}$ verändern sich die Parameter, wie in Tab. 4.2 dargestellt.

Parameter	Wert	Einheit
U_{th}	58,0	V
μ_0	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
μ_1	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
$U_{\mu 0}$	27,9	V
G_0	1,0	S
U_{G0}	49,7	V

Tab. 4.2. Parameter des Transistors mit P3HT-Cumarin 6 bei Beleuchtung.

In beiden Anwendungsfällen stimmen gemessene und berechnete Werte völlig überein. Durch den Lichteinfluss ändern sich die Parameter U_{th} , μ_0 und μ_1 , wobei die Änderungen von μ_0 und μ_1 vernachlässigbar sind. Deshalb kann der Einfluss der Lichtintensität einfach durch die Anpassung des Parameters U_{th} modelliert werden. Der Einfluss der Lichtwellenlänge auf die Shockley-Gleichungen hingegen berührt nur die Parameter μ_0 und μ_1 . Abbildung 4.7 zeigt den interpolierten Kurvenverlauf von μ_0 und μ_1 .

Als Beispiel werden die gemessenen und die modellierten Kennlinien eines Cumarin-6-P3HT-Transistors (Mischungsverhältnis 1:1) in Abb. 4.5 ohne Lichteinfluss und in Abb. 4.6 bei einer Lichtintensität von $E = 0,17 \text{ mW cm}^{-2}$ verglichen.

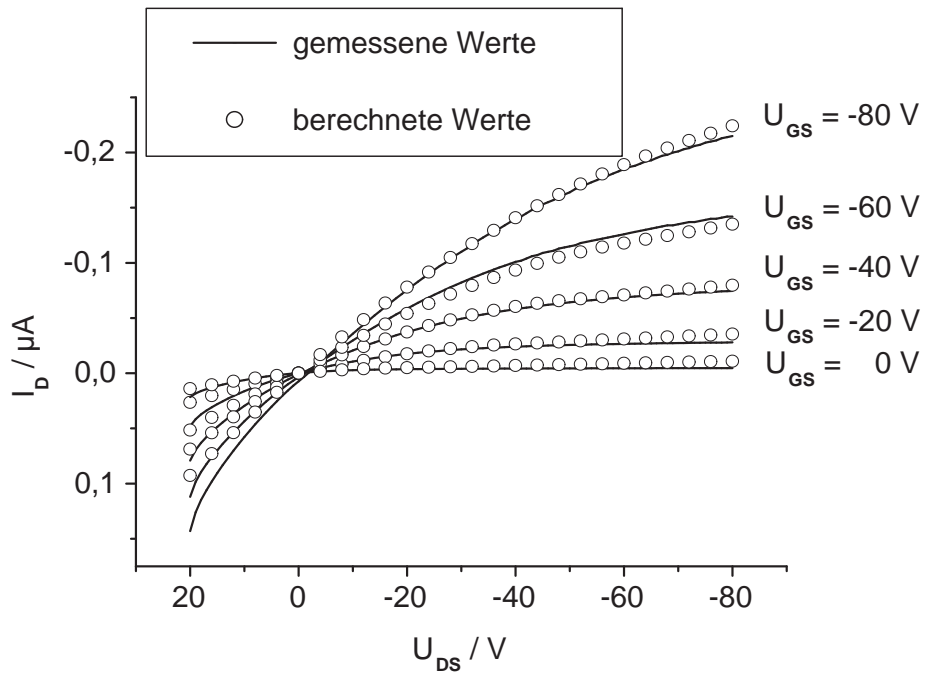


Abb. 4.5. Vergleich der Mess- und Modelldaten eines Cumarin-6-Transistors ohne Beleuchtung.

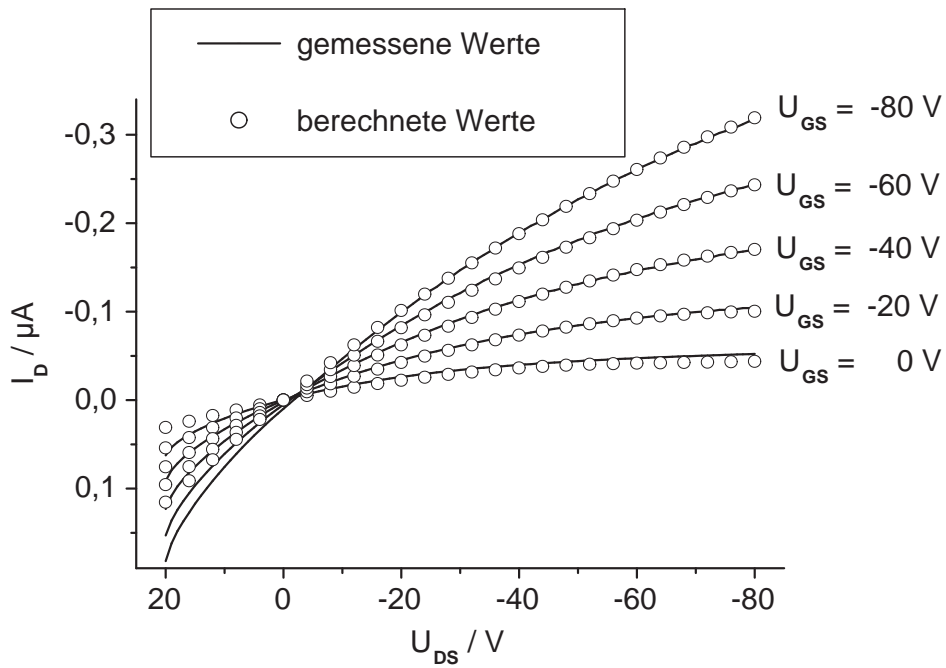


Abb. 4.6. Vergleich der Mess- und Modelldaten eines Cumarin-6-Transistors bei einer Lichtintensität $E = 0,17 \text{ mW cm}^{-2}$.

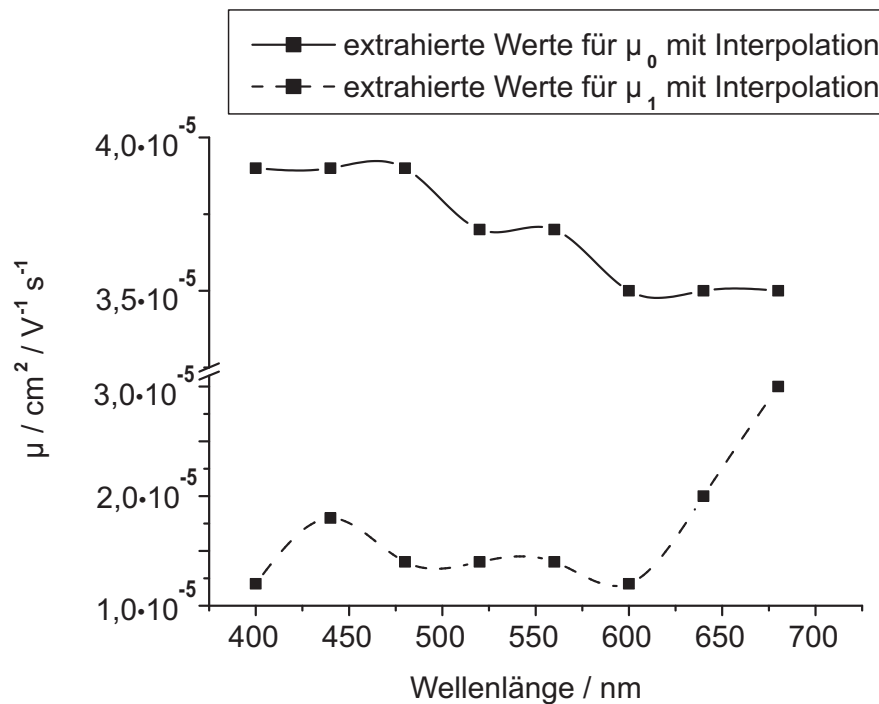


Abb. 4.7. Verlauf der Parameter μ_0 und μ_1 in Abhängigkeit der Wellenlänge mit interpoliertem Verlauf.

Als Ergebnisse der Modellierung der elektrischen Eigenschaften von farbstoffdotierten OFETs bei Beleuchtung mit monochromatischem Licht lassen sich festhalten:

1. Der Parallelleitwert G_{par} wird durch Lichteinwirkung nicht beeinflusst. Er lässt sich als Grundleitfähigkeit des Halbleitermaterials interpretieren.
2. Die Stromzunahme durch die Fotogeneration von Ladungsträgern verschiebt den Parameter U_{th} zu positiven Werten und sorgt damit in den Modellgleichungen für eine Erhöhung des Drain-Stromes.
3. Die Variierung der Wellenlänge des Lichtes führt zu einer Veränderung der Parameter μ_0 und μ_1 .

4.4 PSpice-Modell

Die modifizierten Shockley-Gleichungen lassen sich in ein einfaches PSpice-Kompaktmodell überführen. Zu diesem Zweck werden spannungsgesteuerte Stromquellen (*engl.* voltage controlled current source – kurz VCCS) verwendet, mit denen die Modulationen der Parameter μ sowie G_{par} nachgebildet werden können (Abb. 4.8).

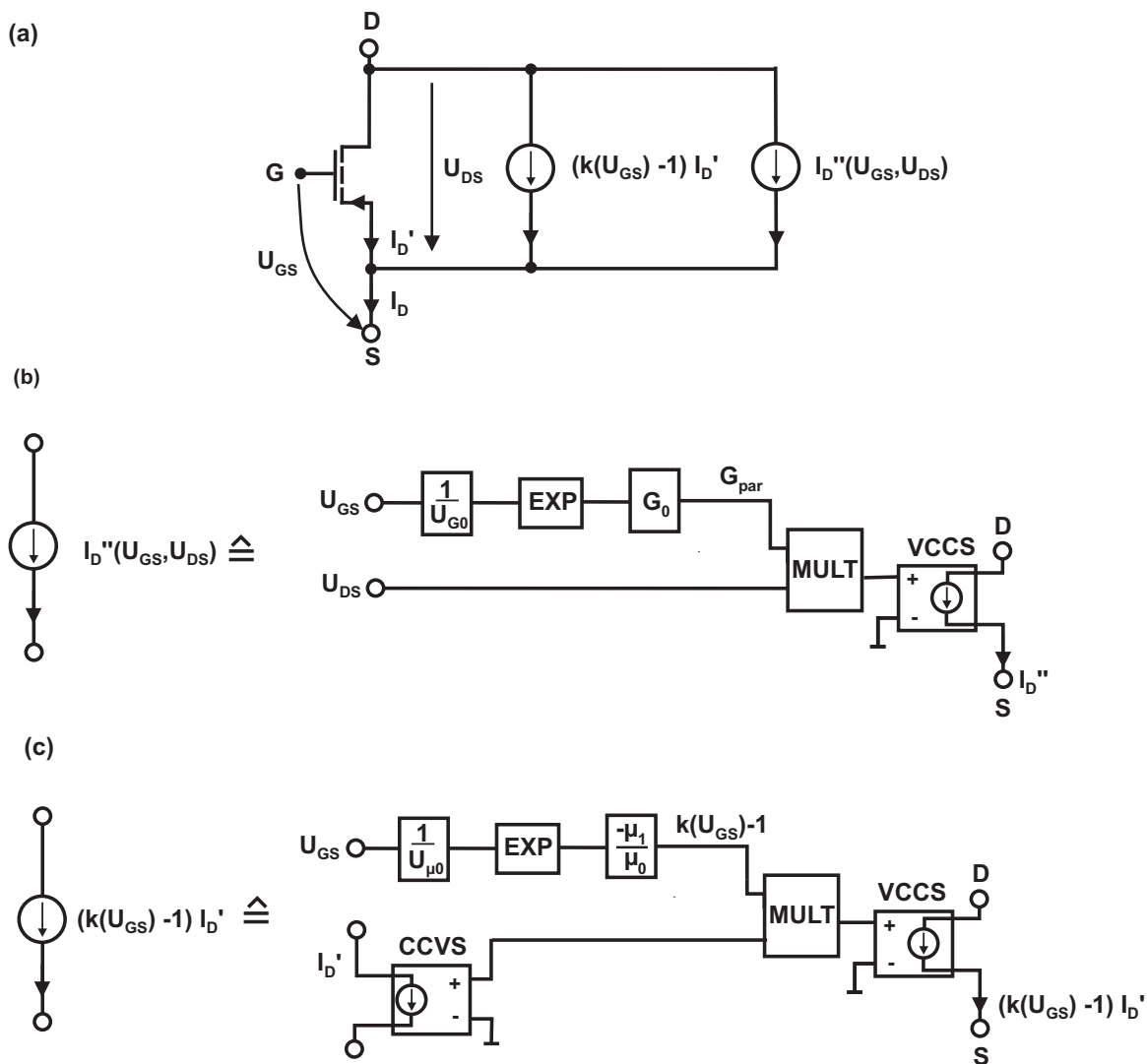


Abb. 4.8. Ersatzschaltbild eines OFETs.

Der spannungsmodulierte Paralleleitwert G_{par} wird durch einen Multiplizierer realisiert, der den Strom I_D'' mit der Spannung U_{DS} gemäß

$$I_D'' = G_{par} U_{DS} \quad \text{mit} \quad G_{par}(U_{GS}) = G_0 e^{\frac{-U_{GS}}{U_{G0}}} \quad (4.10)$$

verknüpft. Das zugehörige Ersatzschaltbild der gesteuerten Stromquelle findet sich in Abb. 4.8(b). Der Einfluss von $\mu(U_{GS})$ auf den Drain-Strom I_D lässt sich ebenfalls durch eine spannungsgesteuerte Stromquelle darstellen. Der verwendete Ansatz für I_D lautet

$$I_D = k(U_{GS}) I_D' \quad \text{mit} \quad k = 1 - \frac{\mu_1(U_{GS})}{\mu_0}. \quad (4.11)$$

Dabei bezeichnet I'_D den Strom ohne den Einfluss von $\mu(U_{GS})$ und k die nichtlineare Abhängigkeit des Drain-Stromes I_D von U_{GS} . Daraus folgt

$$I_D = I'_D + [k(U_{GS}) - 1] I'_D \quad \text{mit} \quad k = 1 - \frac{\mu_1 e^{\frac{-U_{GS}}{U_{G0}}}}{\mu_0}. \quad (4.12)$$

In (4.12) identifiziert der zweite Term auf der rechten Seite $[k(U_{GS}) - 1] I'_D$ den Einfluss der Modulation von μ auf den Gesamtstrom. Dieser additive Stromanteil wird modelliert durch das Ersatzschaltbild in Abb. 4.8 (c). Das zugehörige PSpice-Kompaktmodell findet sich in Anhang C.

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung, Charakterisierung und Modellierung von organischen Feldeffekttransistoren mit wellenlängenselektiven Eigenschaften. Die Tatsache, dass Farbstoffdotierungen in Polymeren die Wechselwirkung mit Licht bestimmter Wellenlängen verstärken, war die Grundlage für das Konzept dieser Untersuchungen. Bei dem neuartigen Experimentalansatz wurde der Ladungsträgertransfer vom Dopanten zum Polymer gezielt eingesetzt. Bisher wurde üblicherweise der umgekehrte Transfer zur Farbkonversion in OLEDs genutzt.

Bei den Experimenten wurde der organische Halbleiter P3HT mit den Farbstoffen Cumarin 6, Nil Rot und Oxazin 1 dotiert, wodurch das gewünschte wellenlängenselektive Verhalten des Probenmaterials erreicht wurde. Die Fotoempfindlichkeit dieser Produkte ist mit anderen organischen Fototransistoren vergleichbar. Teilweise waren die Fotoempfindlichkeiten sogar höher als bei Fototransistoren mit undotierten Halbleitern (s. [21, 20]).

Ein mathematischer Zusammenhang wurde in Anlehnung an die Shockley Gleichungen zur Beschreibung der organischen Transistoren entwickelt, der den Stromfluss in Abhängigkeit der Lichtwellenlängen und der Lichtintensität quantifiziert. In den Gleichungen für die organischen Transistoren stecken nur sechs Parameter. Deshalb lassen sich diese Gleichungen mit geringem Aufwand in den PSpice-Schaltungssimulator als Rechenmodell übertragen.

Nachdem der Nachweis für die Wellenlängenselektivität des farbstoffdotierten, organischen Halbleiters P3HT erbracht wurde, stehen als weiterführende Arbeiten für die untersuchten Fototransistoren an:

- Verwendung weiterer Halbleiter, wie etwa F8T2;
- Veränderung der Dotierung mit anderen Farbstoffen, z.B. Rhodamine oder Zyanine;
- Ersetzen der anorganischen Materialien in den Transistoren durch Polymere, wie etwa des Gatedielektrikums Siliziumdioxid durch Benzozyklobuten, bis hin zum vollorganischen Fototransistor;
- Ausdehnung der Untersuchung auf verschiedene Transistorstrukturen (Top-Gate, Bottom-Gate, OFET mit vertikalem Kanal)

Zudem ist der Transportmechanismus der Ladungsträger vom Farbstoff zum Polymer nicht abschließend geklärt. Um diese Vorgänge besser zu verstehen, bieten sich Experimente mit der THz-Spektroskopie an.

A

Messungen der OFET-Kennlinien gem. IEEE 1620

A.1 Grundsätze

- Messung erst, nachdem Analyzer 30 Minuten in Betrieb
- Messung erst, nachdem Elektroden und Messköpfe für zehn Minuten verbunden gewesen sind
- anschließende Kalibrierung
- immer zwei Messungen ON – OFF, OFF – ON (double)
- minimale ‚DELAY-TIME‘ 100 ms

A.2 Parameterextraktion

- Transferkennlinie $I_D = f(U_{GS}) - \mu, U_{th}$ und sonstige Modellparameter
- Ausgangskennlinie $I_D = f(U_{DS}) -$ Sättigung, elektrisches (FET-artiges) Verhalten und sonstige Modellparameter
- Leckstrommessungen $I_L = f(U_{GS} = U_{DS}) -$ Leckstrom

A.3 Einstellungen des Agilent 4156C

Messung	U _{DS} START	U _{DS} STOP	U _{DS} SCHRITT	U _{GS} START	U _{GS} STOP	U _{GS} SCHRITT	Bem.
$I_D = f(U_{GS})$	+20	-80	-5	+20	-80	-10	double
$I_D = f(U_{DS})$	+20	-80	-1	+20	-80	-5	double

Thermische Nachbehandlung

Ein wichtiger Schritt während der Herstellung von organischen Dünnschichttransistoren ist eine thermische Nachbehandlung, die nach dem eigentlichen Abscheidungsprozess – der Schleuderbeschichtung – durchgeführt wird. Obwohl dieser Schritt häufig in Veröffentlichungen erwähnt wird, ist er bis jetzt nur in [87] systematisch untersucht worden. Eine thermische Nachbehandlung von P3HT-Schichten verbessert die Anordnung der Thiophenkettens und sorgt gleichwohl für eine Entfernung von Wasser, Sauerstoff und Lösungsmittelresten aus dem Materialverband. Im Abschnitt 2.5.1 wurden sowohl die Dotierungsmechanismen als auch die möglichen Auswirkungen der Kettenanordnungen von P3HT hinsichtlich der Leitfähigkeit diskutiert. Werden bei der Herstellung Lösungsmittel mit einem niedrigen Siedepunkt (z. B. Chloroform mit einer Siedetemperatur von 61,2 °C [88]) verwendet, so lassen sich für eine thermische Nachbehandlung drei verschiedene Temperaturbereiche festlegen, die sich unterschiedlich auf das elektrische Verhalten von P3HT-Transistoren auswirken:

1. Bei einer thermischen Nachbehandlung in einem Temperaturbereich von 70 - 100 °C werden Lösungsmittelreste aus dem Verband der Thiophenkettens entfernt. Auf diese Weise vermindern sich strukturelle Defekte, und die elektrischen Eigenschaften verbessern sich [87].
2. Durch eine länger dauernde Behandlung des Halbleiters P3HT mit Temperaturen erfolgt ein Abbau der Sauerstoffdopanten. Diese Verringerung der Dotierungsdichte wirkt sich auf die Eigenschaften des Halbleitermaterials aus, indem vor allem die Ladungsträgerbeweglichkeit reduziert wird [89, 78].
3. Ab einer Temperatur von etwa 150 °C kommt es zu einer Strukturänderung innerhalb der Thiophenkettens. Wie bereits in Abschnitt 2.5.1 erwähnt, ist eine planare Ausrichtung der einzelnen Ketten günstig für den Transport von La-

dungsträgern. Kommt es nun temperaturbedingt zu einer Torsion von Kettenabschnitten verringert sich die Konjugationslänge, und der Bandabstand erhöht sich. Somit verschlechtern sich auch die elektrischen Eigenschaften der halbleitenden Materialschicht.

Um für das in dieser Arbeit verwendete Halbleitermaterial P3HT der Firma Merck mit der Losbezeichnung 04/FA/018-15 diese Effekte nachweisen zu können, wurden Transistoren hergestellt, die bei

- 90 °C für 10 Minuten,
- 80 °C für 16 Stunden und
- bei 150 °C für 4 Stunden

nachbehandelt wurden. Diese Werte wurden als Beispiel für zwei moderate Temperaturen mit unterschiedlichen Einwirkzeiten sowie eine hohe Temperatur mit mittlerer Einwirkzeit verwendet. Ermittelt man in Abhängigkeit der verschiedenen Nachbehandlungen als Kenngrößen Ladungsträgerbeweglichkeit, On-Off-Verhältnis sowie den Maximalstrom im Arbeitspunkt von $U_{GS} = -80 \text{ V}$ und $U_{DS} = -80 \text{ V}$ ergeben sich die Zusammenhänge wie gezeigt in Abb. B.1 bis B.3 (Mittelwerte über je 12 OFETs).

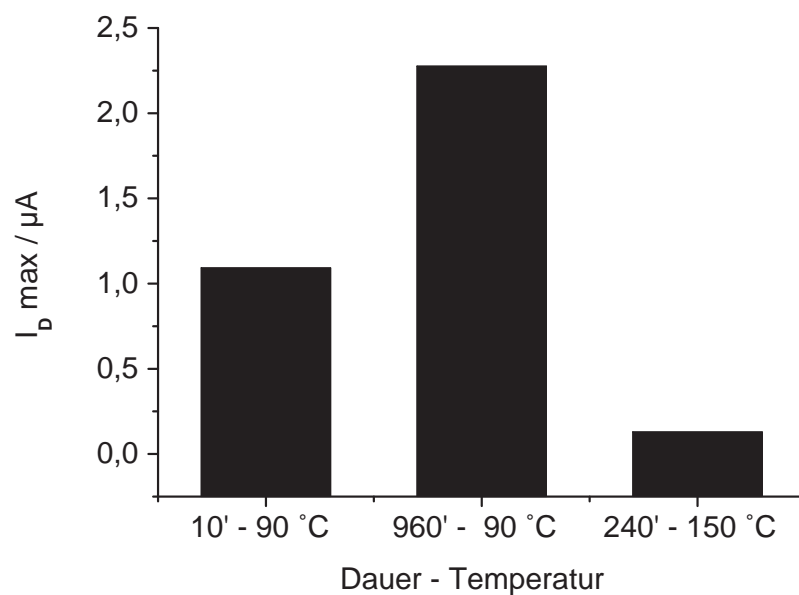


Abb. B.1. Maximaler Drain-Strom in Abhängigkeit der Temperatur und Dauer der thermischen Nachbehandlung.

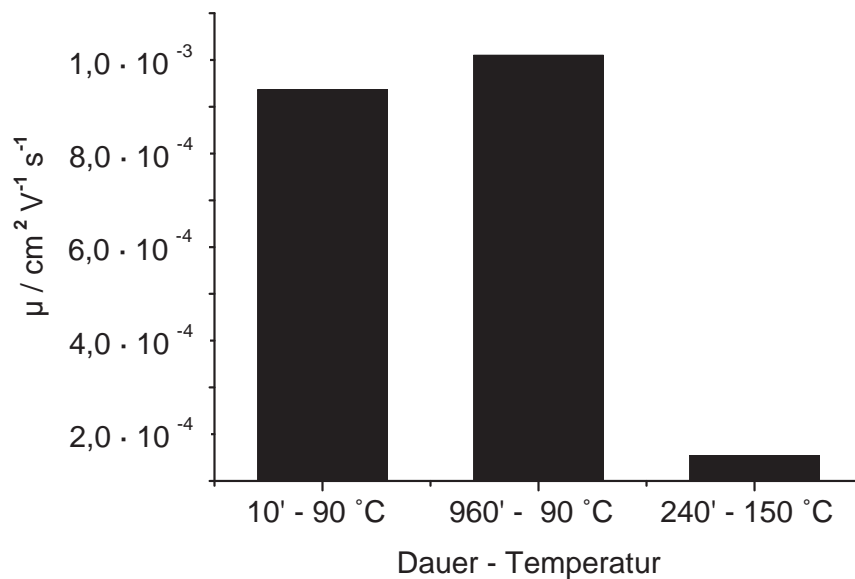


Abb. B.2. μ in Abhängigkeit der Temperatur und Dauer der thermischen Nachbehandlung.

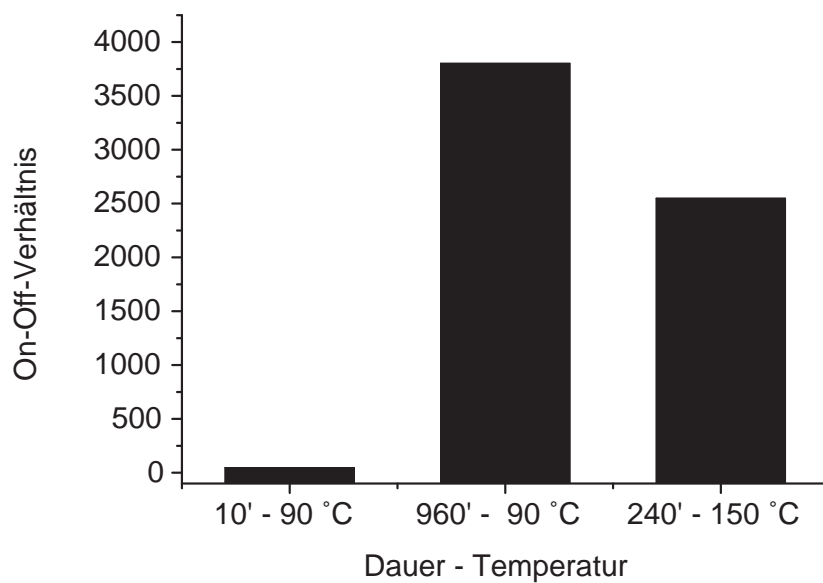


Abb. B.3. On-Off-Verhältnis in Abhängigkeit der Temperatur und Dauer der thermischen Nachbehandlung.

Geht man von einer moderaten Temperatur mit einer kurzen Einwirkdauer (90 °C, 10') aus, erhält man bei einer niedrigeren Temperatur mit deutlich höherer Behandlungszeit bessere elektrische Eigenschaften. Diese Ergebnisse stehen nicht im Widerspruch zu [87], wenn man in Betracht zieht, dass sowohl die Lagerung als auch die Verarbeitung von P3HT in einer inerten Atmosphäre vonstattengehen. Bei einer höheren Temperatur mit mittlerer Zeit verschlechtern sich die Kenngrößen. Diese Ergebnisse stehen ebenfalls in Einklang mit [87].

C

Sub-circuit des PSpice-Modells

```
SUBCKT OFET D G S PARAMS: Vmu0=0.09 mu1=-0.573 Vg0=-0.0331 G0=1.45e-9
.model pmos PMOS
+VTO = 15.0
+KP = 8.63e-12
+TOX = 300e-9
+LAMBDA = 0.00
E_mu1 $N_0002 0 VALUE {mu1 * V($N_0001)}
E_Vmu $N_0001 0 VALUE {EXP(V($N_0003))}
E_Vmu0 $N_0003 0 VALUE {Vmu0 * V(G)}
E_Vg0 $N_0004 0 VALUE {Vg0 * V(G)}
E_Vg $N_0005 0 VALUE {EXP(V($N_0004))}
E_G0 $N_0006 0 VALUE {G0 * V($N_0005)}
M_pMOS $N_0007 G S S pmos
+ L=26u
+ W=1500u
E_MultMob $N_0010 0 VALUE {V($N_0008,0)*V($N_0002,0)}
H_CurrVoltConvMob $N_0008 0 VH_CurrVoltConvMob 1
VH_CurrVoltConvMob D $N_0007 0V
G_G8 D S $N_0010 0 1
G_VoltCurrConvGpar S D 0 $N_0009 1
E_MultGpar 0 $N_0009 VALUE {V(D,0)*V(0,$N_0006)}
.ENDS OFET
```

Tab. C.1. PSpice Sub-Circuit für einen OFET

D

Auflistung der veröffentlichten Arbeiten

F. A. Yildirim, C. Ucurum, R. R. Schlieve, W. Bauhofer, R. M. Meixner, H. Goebel, W. Krautschneider

Spin-Cast Composite Gate Insulation for Low Driving Voltages and Memory Effect in Organic Field-Effect Transistors

Applied Physics Letters 90, 2007, 083501

R. M. Meixner, R. Wille, P. Schertling, H. Göbel, H. Harde, K.-H. Steglich, F.A. Yildirim, W. Bauhofer, W. Krautschneider

Bottom Gate Organic Field Effect Transistors Made by Laser Structuring

Organic Electronics 7(6), 2006

R. M. Meixner, H. Göbel, F. A. Yildirim, W. Bauhofer, W. Krautschneider
Wavelength-Selective Organic Field-Effect Phototransistors Based on Dye-Doped Poly-3-hexylthiophene

Applied Physics Letters 89, 2006, 092110

Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology 14

F.A.Yildirim, R. M. Meixner, W. Bauhofer, H.Göbel, W.Krautschneider

Polymer Gate Dielectrics for High Performance Organic Field-Effect Transistors

MRS Spring Meeting San Francisco, CA, USA, April 2006

R. M. Meixner, A. Meyer

Durchbruch in der Massenfertigung von integrierten organischen Schaltungen

aktu-Artikel c't 22/05

R. M. Meixner, F.A. Yildirim, R.R. Schlieve, H. Göbel, W. Bauhofer, W. Kraut-
schneider

Low-Temperature Process for Manufacturing All Polymer Thin-Film Transistors

5th International IEEE Conference on Adhesives and Polymers, Polytronic 2005,
Wroclaw, Poland

H. Qiu, R. M. Meixner, H. Göbel, W. Klix, R. Stenzel

A Simple Method to Simulate Polymer Field-Effect Transistors

5th International IEEE Conference on Adhesives and Polymers, Polytronic 2005,
Wroclaw, Poland

R. M. Meixner, F.A. Yildirim, R.R. Schlieve, H. Göbel, W. Bauhofer, W. Kraut-
schneider

Precursor studies for a simple method to setup an all-polymer thin-film-transistor

Proc. of Int. Symposium, Technologies for Polymer Electronics, TPE04

R. M. Meixner, H. Göbel

Elektronische Schaltungen aus Plastik

Uniforschung 2004, ISSN 0940-8061

E

Lebenslauf

Ronald M. Meixner

geboren am 29. September 1972
in Aachen
Staatsangehörigkeit deutsch
Familienstand verheiratet, ein Kind

Ausbildung

1992 Allgemeine Hochschulreife, erworben am Pius-Gymnasium, Aachen
1999 Diplom-Ingenieur, verliehen durch die Universität der Bundeswehr Hamburg,
 Fachbereich Elektrotechnik
2004 Kommandantenzeugnis für Schnellboote, erteilt durch den Befehlshaber der
 deutschen Flotte

Berufliche Erfahrungen und Tätigkeiten

1992 Eintritt in die Deutsche Marine und Ausbildung zum Fernmeldebetriebsmaat
 für U-Boote
1994 Übernahme zum Offizieranwärter
1995 Beginn des Studiums der Elektrotechnik an der Universität der
 Bundeswehr Hamburg
1999 Beginn der Ausbildung zum Bootseinsatzoffizier für Schnellboote
2000 Verwendung als Bootseinsatzoffizier und später als Marineführungsdienstoffizier
 auf Schnellbooten des 2. Schnellbootgeschwaders
2003 Beginn der Verwendung als wissenschaftlicher Mitarbeiteroffizier an der Professur
 für Elektronik der Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg
2007 Teilnehmer des B-Lehrgangs Operationsdienst

Literatur

- [1] CHIANG, C.K. ; C.R. FINCHER, Jr. ; PARK, Y.W. ; HEEGER, A.J. ; SHIRAKAWA, H. ; LOUIS, E.J. ; GAU, S.C. ; MACDIARMID, A.G.: Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. In: *Physical Review Letters* 39 (1977), Nr. 17, S. 1098–1101
- [2] KÖNIGSBERGER, J. ; SCHILLING, K.: On Electrical Conductivity in Fixed Elements and Compounds I Minimum Resistance, Testing on Electron Behaviour, Use of Dissociation Formulae. In: *Annalen der Physik* 32 (1910), Nr. 6, S. 179–230
- [3] VOLMER, M.: The Different Photoelectrical Occurrences on Anthracene, their Connections to Each Other, to Fluorescence and Dianthracene Formation. In: *Annalen der Physik* 40 (1913), Nr. 4, S. 775–796
- [4] POPE, M. ; KALLMANN, H.P. ; MAGNATE, P.: Electroluminescence in Organic Crystals. In: *The Journal of Chemical Physics* 38 (1963), S. 2042–2045
- [5] TSUMURA, A. ; KOEZUKA, H. ; ANDO, T.: Macromolecular Electronic Device: Field-effect Transistor with a Polythiophene Thin Film. In: *Applied Physics Letters* 49 (1986), Nr. 18, S. 1210–1212
- [6] TANG, C.W.: Two-layer Organic Photovoltaic Cell. In: *Applied Physics Letters* 48 (1986), Nr. 2, S. 183–185
- [7] BURROUGHS, J.H. ; JONES, C.A. ; FRIEND, R.H.: New Semiconductor Device Physics in Polymer Diodes and Transistors. In: *Nature* 335 (1988), S. 137–141
- [8] SHAW, J.M. ; SEIDLER, P.F.: Organic Electronics: Introduction. In: *IBM Journal of Research and Development* 45 (2001), Nr. 1, S. 3–9
- [9] BOCK, K.: Towards a Cost-Efficient Heterointegration Platform for Multi-Functional Systems? In: *IEEE Polytronic 2005 Conference*, 2005, S. 228–232
- [10] DIMITRAKOPOULOS, C.D. ; MASCARO, D.J.: Organic Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances. In: *IBM Journal of Research and Development* 45 (2001), Nr. 1, S. 11–28
- [11] IDTECHEX: *Organic Electronics Forecasts, Players, and Opportunities, Report*. Report, 2006
- [12] MEIXNER, R. ; GÖBEL, H. ; YILDIRIM, F. A. ; BAUHOFFER, W. ; KRAUTSCHNEIDER, W.: Wavelength-Selective Organic Field-Effect Phototransistors Based on Dye-Doped Poly-3-hexylthiophene. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), S. 092110–1 – 092110–4
- [13] MEIXNER, R. ; GÖBEL, H. ; YILDIRIM, F. A. ; BAUHOFFER, W. ; KRAUTSCHNEIDER, W.: Wavelength-Selective Organic Field-Effect Phototransistors Based on Dye-Doped Poly-3-hexylthiophene. In: *Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology* 14 (2006), Nr. 11, S. 092110–1 – 092110–4

- [14] PEUMANN, P. ; YAKIMOV, A. ; FORREST, S.R.: Small Molecular Weight Organic Thin Film Transistor and Solar cells. In: *Journal of Applied Physics - Applied Physics Reviews - focused Reviews* 93 (2003), Nr. 7, S. 3693–3723
- [15] HALLS, J.J.M. ; FRIEND, R.H.: Organic Photovoltaic Devices. In: ARCHER, M. D. (Hrsg.) ; HILLS, R. D. (Hrsg.): *Clean Electricity from Photovoltaics*. London : Imperial College Press, 2000, S. 377–445
- [16] HOPPE, H. ; SARICIFTCI, N.S.: Organic Solar Cells: An Overview. In: *Journal of Material Science* 19 (2004), Nr. 7, S. 1924–1945
- [17] FORREST, S.R.: Active Optoelectronics Using Thin-Film Organic Semiconductors. In: *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 6 (2000), Nr. 6, S. 1072–1083
- [18] NATALI, D. ; SAMPIETRO, M.: Detectors Based on Organic Materials: Status and Perspectives. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 512 (2003), S. 419–426
- [19] ZUKAWA, T. ; NAKA, S. ; OKADA, H. ; ONNAGAWA, H.: Organic Heterojunction Phototransistor. In: *Journal of Applied Physics* 91 (2002), Nr. 3, S. 1171–1174
- [20] NARAYAN, K.S. ; KUMAR, N.: Light Responsive Polymer Field-Effect Transistor. In: *Applied Physics Letters* 79 (2002), Nr. 12, S. 1891–1893
- [21] HAMILTON, M.C. ; KANICKI, J.: Organic Polymer Thin-Film Transistor Photosensors. In: *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 10 (2004), Nr. 4, S. 840–848
- [22] MOONS, E.: Conjugated Polymer Blends: Linking Film Morphology to Performance of Light Emitting Diodes and Photodiodes. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002), S. 12235–12260
- [23] SAINOVA, D. ; MITEVA, T. ; NOTHOFFER, H.G. ; FUJIKAWA, H. ; GLOWACKI, I. ; ULANSKI, J. ; SCHERF, U. ; NEHER, D.: Control of Color and Efficiency of Light-Emitting Diodes Based on Polyfluorenes Blended with Hole-Transporting Molecules. In: *Applied Physics Letters* 76 (2000), Nr. 12, S. 1810–1812
- [24] CLEAVE, V. ; YAHIOGLU, G. ; BARNY, P.L. ; FRIEND, R.H. ; TESSLER, N.: Harvesting Singlet and Triplet Energy in Polymer LEDs. In: *Advanced Materials* 11 (1999), Nr. 4, S. 285–288
- [25] BERGREN, M. ; DODABALAPUR, A. ; SLUSHER, R.E. ; BAO, Z.: Light Amplification on Organic Thin Films Using Cascade Energy Transfer. In: *Nature* 389 (1997), S. 466–469
- [26] GERISCHER, H.: Electrochemical Techniques for the Study of Photosensitization. In: *Photochemistry and Photobiology* 16 (1972), S. 285–288
- [27] AIHARA, S. ; HIRANO, Y. ; TAJIMA, T. ; TANIOKA, K. ; ABE, A. ; SAITO, N. ; KAMATA, N. ; TERUNUMA, D.: Wavelength Selectivities of Organic Photoconductive Films: Dye-doped Polysilanes and Zinc Phthalocyanine/Tris-8-hydroxyquinoline Aluminum Double Layer. In: *Applied Physics Letters* 82 (2003), Nr. 4, S. 511–513
- [28] VISSENBERG, M.C.J.M. ; MATTERS, M.: Theory of the Field-Effect Mobility in Amorphous Organic Transistors. In: *Physical Review B* 57 (1998), Nr. 20, S. 12964–12967
- [29] HOROWITZ, G. ; HAJLAOUI, M.E. ; HAJLAOUI, R.: Temperature and Gate Voltage Dependence of Hole Mobility in Polycrystalline Oligothiophene Thin Film Transistors. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), Nr. 9, S. 4456–4463
- [30] KARL, N.: Charge Carrier Transport in Organic Semiconductors. In: *Physical Review B* 133-134 (2003), S. 649–657

- [31] HOROWITZ, G. ; HAJLAOUI, R. ; BOUCHRIHA, H. ; BOURGUIGA, R. ; HAJLAOUI, M.: The Concept of „Threshold Voltage“ in Organic Field-Effect Transistors. In: *Advanced Materials* 10 (1998), Nr. 12, S. 923–927
- [32] MEIJER, E.J. ; LEEUW, D.M. D. ; SETAYESH, S. ; VEENENDAAL, E. V. ; HUISMAN, B.-H. ; BLOM, P.W.M. ; HUMMELEN, J.C. ; SCHERF, U. ; KLAPWIJK, T.M.: Solution-Processed Ambipolar Organic Field-Effect Transistors and Inverters. In: *Nature Materials* 2 (2003), Nr. 10, S. 678–682
- [33] SCHLIEWE, R.R. ; YILDIRIM, F.A. ; EMDEN, W. von ; WITTE, R. ; BAUHOFFER, W. ; KRAUTSCHNEIDER, W.: Static Model for Organic Field-Effect Transistors Including both Gate-Voltage-Dependent Mobility and Depletion Effect. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), S. 233514–1 –233514–3
- [34] VOLLHARDT, K.P.C.: *Organische Chemie*. Erste Auflage. Weinheim u.a. : VCH, 1990
- [35] MORTIMER, C.E. ; MÜLLER, U.: *Chemie. Das Basiswissen der Chemie*. Achte Auflage. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 2003
- [36] HOROWITZ, G.: Physics of Organic Field-Effect-Transistors. In: HADZIOANNOU, G. (Hrsg.) ; HUTTEN, P.F van (Hrsg.): *Semiconducting Polymers*. Weinheim : Wiley-VCH, 2000, S. 463–514
- [37] SCHEINERT, S. ; PAASCH, G.: Fabrication and Analysis of Polymer Field-effect-Transistors. In: BRÜTTING, W. (Hrsg.): *Physics of Organic Semiconductors*. Weinheim : Wiley-VCH, 2005, S. 343–392
- [38] CONWELL, E.M.: Physics of Organic Semiconductors. In: FARCHIONI, R. (Hrsg.) ; GROSSO, G. (Hrsg.): *Organic Electronic Materials-Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids*. Berlin u.a. : Springer-Verlag, 2001, S. 127–180
- [39] WRIGHT, J.D.: *Molecular Crystals*. Zweite Auflage. Oxford : Oxford University Press, 1995
- [40] KAO, K.C. ; HWANG, W.: *Electrical Transport in Solids : With particular Reference to Organic Semiconductors*. Zweite Auflage. Oxford u.a. : Pergamon Press, 1995
- [41] NAARMANN, H.: Elektrisch leitfähige organische Materialien. In: SCHAUMBURG, H. (Hrsg.): *Polymere*. Stuttgart : Teubner, 1997, S. 385–443
- [42] BÄTZ, P. ; SCHMEISSER, D. ; GÖPEL, W.: Polaron-Induced Metallic Polypyrrole. In: *Solid State Communications* 74 (1990), Nr. 6, S. 461–464
- [43] PARK, Y.W. ; HAN, W.K. ; CHOI, C.H.: Polaron-Induced Metallic Polypyrrole. In: *Physical Review B* 30 (1984), Nr. 10, S. 5847–5851
- [44] GEBHARDT, V.: *Neuartige organische und anorganische-nanokristalline Halbleitersysteme für Elektrolumineszenz-Anwendungen*. Bayreuth, Universität Bayreuth, Diss., 1999
- [45] BATZER, H.: *Polymere Werkstoffe - Band I Chemie und Physik*. Erste Auflage. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 1985
- [46] STONEHAM, A.M. ; RAMOS, M.M.D.: Mesoscopic Modelling of Conducting and Semiconducting Polymers. In: *Journal of Physics: Condensed Matters* 13 (2001), S. 2411–2424
- [47] BATZER, H. ; DAVIES, E.A.: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Erste Auflage. Oxford : Clarendon Press, 1971
- [48] MALM, N. von: *Ladungsträgerfallen in amorphen organischen Halbleitern*. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2003
- [49] PODZOROV, V. ; MENARD, E. ; ROGERS, J.A. ; GERSHENSON, M.E.: Hall Effect in the Accumulation Layers on the Surface of Organic Semiconductors. In: *Physical Review Letters* 95 (2005), S. 22660–1–22660–4

- [50] ATKINS, P.W. ; HÖPFNER, A. (Hrsg.): *Physical Chemistry*. Dritte, korr. Auflage, Erster Nachdruck. Weinheim : Wiley-VCH, 2004
- [51] GERTHSEN, C. ; VOGEL, H.: *Physik*. 18. Auflage. Berlin u.a. : Springer, 1995
- [52] WOHLGENANT, G.: Polarons in π -conjugated Semiconductors: Absorption Spectroscopy and Spin-dependant Recombination. In: BRÜTTING, W. (Hrsg.): *Physics of Organic Semiconductors*. Weinheim : Wiley-VCH, 2005, S. 343–392
- [53] SCHÄFER, F.P.: Principles of Dye Laser Operation. In: SCHÄFER, F. P. (Hrsg.): *Dye Lasers*. Dritte Auflage. Berlin u.a. : Springer-Verlag, 1990, S. 1–89
- [54] HALLS, J.J.M. ; WALSH, C.A. ; GREENHAM, N.C. ; MARSEGLIA, E.A. ; FRIEND, R.H. ; MORATTI, S.C. ; HOLMES, A.B.: Efficient Photodiodes from Interpenetrating Polymer Networks. In: *Nature* 376 (1995), S. 498–500
- [55] GREENHAM, N.C. ; MORATTI, S.C. ; BRADLEY, D.D.C. ; FRIEND, R.H. ; HOLMES, A.B.: Efficient Light-Emitting Diodes Based on Polymers with High Electron Affinities. In: *Nature* 365 (1993), S. 628–630
- [56] HALLS, J.J.M. ; CORNIL, J. ; SANTOS, D.A. dos ; SILBEY, R. ; HWANG, D.-H. ; HOLMES, A.B. ; BRÉDAS, J.L. ; FRIEND, R.H.: Charge- and Energy-transfer Processes at Polymer/Polymer Interfaces: A Joint Experimental and Theoretical Study. In: *Physical Review B* 60 (1999), S. 5721 – 5727
- [57] BULOVIC, V. ; BALDO, M.A. ; FORREST, S.R.: Excitons and Energy Transfer in Doped Luminescent Molecular Organic Materials. In: FARCHIONI, R. (Hrsg.) ; GROSSO, G. (Hrsg.): *Organic Electronic Materials-Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids*. Berlin u.a. : Springer-Verlag, 2001, S. 127–180
- [58] SCHOPF, G. ; KOSSMEHL, G.: *Polythiophenes-Electrically Conductive Polymers*. Erste Auflage. Berlin u.a. : Springer, 1997
- [59] MCCULLOUGH, R.D. ; EWBANK, P.C.: Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophene) and its Derivatives. In: SCHAUMBURG, H. (Hrsg.): *Handbook of Conducting Polymers*. Zweite Auflage. New York : Dekker, 1998, S. 225–258
- [60] MCCULLOUGH, R.D. ; LOWE, R.D. ; JAYARAMAN, M. ; ANDERSON, D.L.: Design, Synthesis, and Control of Conducting Polymer Architectures: Structurally Homogeneous Poly(3-alkylthiophenes). In: *The Journal of Organic Chemistry* 58 (1993), S. 904 – 912
- [61] MAO, H. ; XU, B. ; HOLDCROFT, S.: Synthesis and Structure-Property Relationships of Regioirregular Poly(3-hexylthiophenes). In: *Macromolecules* 26 (1993), S. 1163 – 1169
- [62] WEI, Y. ; TIAN, J.: λ A Gel-Permeation Chromatography Study of Electrochemically Synthesized Poly(3-alkylthiophenes). In: *Polymer* 33 (1992), S. 4872 – 4874
- [63] CHEN, S.A. ; NI, J.M.: Structure/Properties of the Conjugated Conductive Polymers. 3. Copolymers of 3-alkylthiophenes. In: *Macromolecules* 26 (1993), S. 3230–3231
- [64] SHROTRIYA, V. ; OUYANG, J. ; TSENG, R.J. ; LI, G. ; YANG, Y.: Absorption Spectra Modification in Poly(3-hexylthiophene): Methanofullerene Blend Thin Films. In: *Chemical Physical Letters* 411 (2005), S. 138–143
- [65] CHEN, T. ; WU, X. ; RIEKE, R.D.: Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties. In: *Journal of the American Chemical Society* 117 (1995), S. 233–244

- [66] WITTE, R.: *Experimentelle Methoden zur Charakterisierung des Polymer rr-P3HT*. Technische Universität Hamburg Harburg - Arbeitsbereich Materialien der Elektrotechnik und Optik, Studienarbeit - unveröffentlicht, 2003
- [67] AL-IBRAHIM, M. ; ROTH, H.-K. ; SCHROEDNER, M. ; KONKIN, A. ; ZHOKHAVETS, U. ; GOBSCH, G. ; SCHARFF, P. ; SENSFUSS, S.: The Influence of the Optoelectronic Properties of Poly(3-alkylthiophenes) on the Device Parameters in Flexible Polymer Solar Cells. In: *Organic Electronics* 6 (2005), Nr. 2, S. 65–77
- [68] SIRRINGHAUS, H. ; TESSLER, N. ; FRIEND, R.H.: Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers. In: *Science* 280 (1998), Nr. 5370, S. 1741–1744
- [69] ASSADI, A. ; SVENSON, C. ; WILLANDER, M. ; INGANÄS, O.: Field Effect Mobility of Poly(3-hexylthiophene). In: *Applied Physics Letters* 53 (1988), Nr. 195, S. 195–197
- [70] WANG, S. ; TAKAHASHI, H. ; YOSHINO, K. ; TANAKA, K. ; YAMABE, T.: Dependence of Poly(3-alkylthiophene) Film Properties on Electrochemical Polymerization Conditions and Alkyl Chain Length. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 29 (1990), S. 772–775
- [71] DREXHAGE, K.H.: Structure and Properties of Laser Dyes. In: SCHÄFER, F. P. (Hrsg.): *Dye Lasers*. Dritte Auflage. Berlin u.a. : Springer-Verlag, 1990, S. 155–200
- [72] WU, C.-C ; STURM, J.C. ; REGISTER, R.A. ; TIAN, J. ; DANA, E.P. ; THOMPSON, M.E.: Efficient Organic Electroluminescent Devices Using Single-Layer Doped Polymer Thin Films with Bipolar Carrier Transport Abilities. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 44 (1997), Nr. 8, S. 1269–1281
- [73] PSCHENITZKA, F. ; STURM, J.C.: Excitation Mechanisms in Dye-Doped Organic Light-Emitting Devices. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), Nr. 26, S. 4354–4356
- [74] LARSON, R.G. ; REHG, T.J. ; KISTLER, S.F. (Hrsg.) ; SCHWEIZER, P. M. (Hrsg.): *Spin Coating*. Erste Auflage. New York u.a. : Chapman and Hall, 1997
- [75] MAHAN, J.E.: *Physical Vapor Deposition of Thin Films*. Erste Auflage. New York : Wiley, 2000
- [76] *IEEE 1620 - Standard Test Method for the Characterization of Organic Transistors and Materials*. : *IEEE 1620 - Standard Test Method for the Characterization of Organic Transistors and Materials*. Erste Auflage. New York, 2004
- [77] NOH, Y.-Y. ; KIM, D.-Y.: Highly Sensitive Thin-Film Organic Phototransistors: Effect of Wavelength of Light Source on Device Performance. In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), S. 0745505–1 – 0745505–7
- [78] BROWN, A.R. ; JARRETT, C.P. ; LEEUW, D.M. de ; MATTERS, M.: Field-Effect Transistors Made from Solution-Processed Organic Semiconductors. In: *Synthetic Metals* 88 (2003), Nr. 37, S. 37–55
- [79] GAO, J. ; HIDE, F. ; WANG, H.: Efficient Photodetectors and Photovoltaic Cells from Composites of Fullerenes and Conjugated Polymers: Photoinduced Electron Transfer. In: *Synthetic Metals* 84 (1997), Nr. 1-3, S. 979–980
- [80] YU, G. ; CAO, Y. ; WANG, J. ; MCELVAIN, J. ; HEEGER, J.: High Sensitivity Polymer Photosensors for Image Sensing Applications. In: *Synthetic Metals* 102 (1999), Nr. 1, S. 904–907
- [81] HOROWITZ, G. ; DELANNOY, P.: An Analytical Model for Organic-Based Thin-Film Transistors. In: *Journal of Applied Physics* 70 (1991), Nr. 1, S. 469–475
- [82] GÖBEL, H.: *Einführung in die Halbleiter-Schaltungstechnik*. Erste Auflage. Berlin u.a. : Springer-Verlag, 2005
- [83] SZE, S.M.: *Physics of Semiconductor Devices*. Zweite Auflage. New York u.a. : Wiley, 1981

- [84] TSIVIDIS, Y.: *The MOS-Transistor-Operation and Modelling*. Zweite Auflage. McGraw-Hill : New York u.a., 1999
- [85] H. SIRRINGHAUS, T. K. ; FRIEND, R.H. ; SHIMODA, T. ; INBASEKARAN, M. ; WU, W. ; WOO, E.P.: High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits. In: *Science* 290 (2000), Nr. 5499, S. 2123–2126
- [86] PAASCH, G. ; SCHEINERT, S. ; TECKLENBURG, R.: Theory and Modeling of Organic Field Effect Transistors. In: *Proceedings of 27th European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC '97)* Bd. 1, 1997, S. 636–639
- [87] MATIS, B.A. ; CHANG, P.C. ; SUBRAMANIAN, V.: Effects of Thermal Cycling on Performance of Poly(3-hexylthiophene) Transistors. In: *Materials Research Society Proceedings* Bd. 771, 2003, S. L10.35.1–L10.35.6
- [88] R.J. LEWIS, Sr.: *Hazardous Chemicals Desk Reference*. Fünfte Auflage. New York u.a. : Wiley, 2002
- [89] VATERLEIN, C. ; ZIEGLER, B. ; GEBAUER, W. ; NEUREITER, H. ; STOLDT, M. ; WEAVER, M.: Electrical Conductivity and Oxygen Doping of Vapour-Deposited Oligothiophene Films. In: *Synthetic Metals* 76 (1996), Nr. 1, S. 133–136