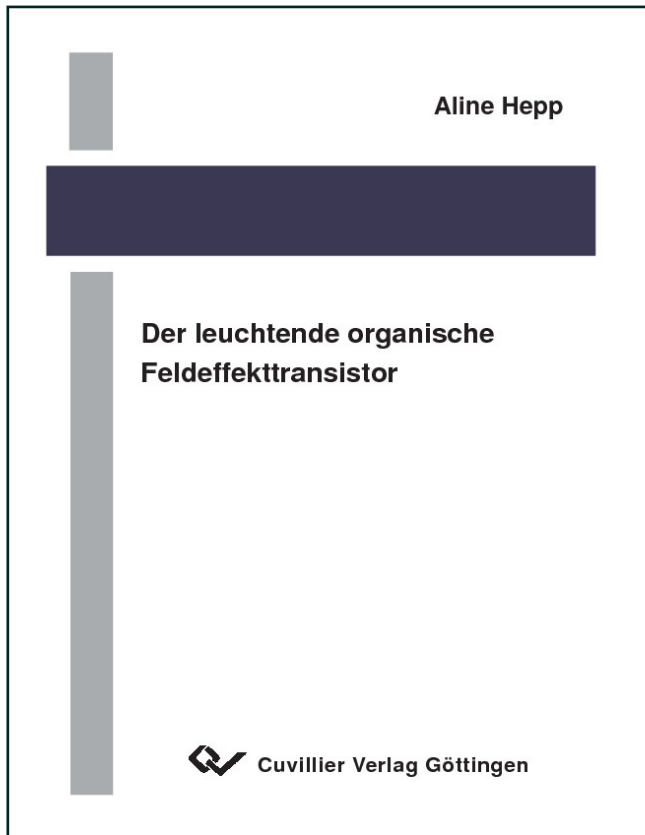




Aline Hepp (Autor)

Der leuchtende organische Feldeffekttransistor



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2396>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Kapitel 1

Einleitung

Mit der Entdeckung der Elektrolumineszenz an organischen Einkristallen im Jahre 1963 [PKM63] wurde der Grundstein gelegt für die Entwicklung organischer Leuchtdioden (engl.: organic light emitting diode, OLED) auf Dünnschichtbasis [TVS87], [BBB90]. Mittlerweile stellen OLED-Displays eine ernst zu nehmende Konkurrenz zu den bislang etablierten Flüssigkristallbildschirmen (engl.: liquid crystal display, LCD) dar und werden bereits in ersten kommerziellen Produkten eingesetzt. Zwar kommen sie momentan noch bevorzugt im Niedrigkostenbereich zum Einsatz, z.B. für monochrome Displays in Mobiltelefonen (Motorola, SAMSUNG), langfristig aber ist die Herstellung von vollfarbigen Aktiv-Matrix (AM) Displays zum Einsatz in Flachbildschirmen für TV- oder Notebook-Anwendung anvisiert. Neben vielen Prototypen konnte auch in diesem Bereich mit einem Kameradisplays (Kodak EasyShare LS633, Digitalkamera) bereits ein erstes Produkt am Markt etabliert werden. Vorteile der OLEDs gegenüber den LCDs sind die Lambertsche Abstrahlcharakteristik, die einen größeren Betrachtungswinkel zulässt, und die kostengünstigere und großflächig mögliche Herstellung.

Nahezu gleichzeitig mit den OLEDs wurden auch erste organische Feldeffekttransistoren (engl.: organic field effect transistor, OFET) auf polymerer und molekularer Basis entwickelt [EKN83], [TKA86], [MGA87], [GHF89]. Deren Einsatzmöglichkeiten liegen unter anderem im Bereich der sogenannten „low-cost“ Elektronik, wie z.B. in Schaltkreisen für Funk-Etiketten (engl.: radio frequency identification tags, RFID-Tags). Die flexibel herstellbaren RFID-Tags stellen vor allem für die Verpackungsindustrie eine interessante Alternative zu herkömmlichen Barcodes und Diebstahlsicherungen dar. Es lassen sich in ihnen deutlich mehr Informationen speichern und außerdem der Weg eines Produktes vom Hersteller bis zum Endverbraucher nachvollziehen.

Ein weiteres Anwendungsgebiet der OFETs ist der Einsatz als Schaltelement für vollständig organische Aktiv-Matrix Displays. In Kombination mit OLED-Leuchtelementen ließen sich so flache und flexible Displays (unter Verwendung von Folien als Trägermaterial) herstellen. Momentan erfolgt die Ansteuerung organischer Aktiv-Matrix Displays allerdings noch über anorganische Dünnschichttransistoren (engl.: *thin film transistor*, TFT) aus polykristallinem oder amorphem Silizium, so dass für die Herstellung des gesamten Displays weiterhin teure und aufwendige Prozesse der anorganischen Halbleitertechnik genutzt werden müssen.

Um sich gegen die herkömmliche Si-Elektronik durchsetzen zu können, reicht der Kostenvorteil alleine nicht aus. Die Leistungen der OFETs müssen mit denen der anorganischen TFTs vergleichbar sein. So ist es mittlerweile zwar möglich, organische Feldeffekttransistoren mit Ladungsträgerbeweglichkeiten in der gleichen Größenordnung wie die amorpher Si-TFTs herzustellen (bis zu einigen cm^2/Vs [DiM02]), für den Einsatz in AM Displays ergeben sich jedoch weitere Anforderungen, wie z.B. ein hoher Strukturierungsgrad des Displays. Dies konnte bisher unter Verwendung von organischen Materialien nur eingeschränkt realisiert werden [STF98].

Der organische lichtemittierende (Feldeffekt-) Transistor (engl.: *organic light-emitting (field-effect) transistor*, OLET) kombiniert Schalt- und Leuchtelement in einem Bauteil, so das nicht nur ein Arbeitsschritt bei der Produktion wegfällt, sondern auch der Strukturierungsgrad des Displays wesentlich vereinfacht würde.

Die Einsatzmöglichkeiten des OLET sind jedoch nicht nur auf die Display-Anwendung als integriertes Schalt- und Leuchtelement beschränkt. Ebenso ließe sich der OLET auch als elektrooptischer Wandler einsetzen, der bei einem elektrischen Eingangssignal ein optisches und gleichzeitig auch das invertierte optische Signal ausgibt, da sich die Emissionszone nur über einen Teil des Transistorkanals erstreckt. Ein weiterer Vorteil des OLET gegenüber den OLEDs liegt darin, dass über die steuernde Gate-Elektrode kein Strom fließt, so dass das Licht verlustfrei - und unter Umständen auch durch eine transparente Gate-Elektrode hindurch - ausgekoppelt werden kann. Bei den OLEDs dagegen treten durch den Flächenwiderstand der Strom führenden ITO-Elektrode merkliche Strom- und damit auch Leuchtverluste auf.

Abgesehen von diesen Anwendungsmöglichkeiten schafft der OLET außerdem die Basis für einen elektrisch betriebenen organischen Dünnschicht-Laser, indem zusätzlich Resonator-Strukturen in den Bereich der Emissionszone eingebracht werden. Bisher konnten ausschließlich optisch gepumpte organische Halbleiterlaser hergestellt werden, die häufig in

Analogie zur OLED in einem vertikalen Aufbau realisiert wurden [KBB97], [KPB00]. Diese Struktur birgt jedoch alleine aufgrund der Nähe der Emissionszone zu den metallischen Kontakten den Nachteil, dass hohe Verluste durch Lumineszenzlöschen auftreten. Im OLET-Aufbau ergibt sich neben der viel größeren räumlichen Distanz zwischen Emissionszone und den Kontakten noch der weitere Vorteil, dass Ladungsträgerinjektion und -transport nicht in dem Bereiche stattfinden, in dem die Lichtverstärkung stattfindet. Somit wird weiteren Verlusten durch ladungsinduzierte Absorption entgegen gewirkt. Elektrisch gepumpte organische Halbleiterlaser könnten z.B. zur optischen Datenspeicherung oder in Laserdruckern kostengünstig eingesetzt werden.

Wesentliche Voraussetzung für die Realisierung eines lichtemittierenden organischen Feldeffekttransistors ist die Ambipolarität, d.h. der Strom des Transistors wird sowohl von Elektronen als auch von Löchern getragen. Dazu ist ein Material nötig, das Elektrolumineszenz im sichtbaren Spektralbereich zeigt, sowie gute Loch- und Elektronenbeweglichkeiten aufweist. Der ambipolare Transport stellt hierbei die größte Hürde dar, denn die bisher bekannten organischen Halbleitermaterialien zeichnen sich durch stark unterschiedliche Beweglichkeiten für Elektronen und Löcher aus, die sich i.d.R. um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Aufgrund der deutlich größeren Beweglichkeit einer Sorte Ladungsträger spricht man deshalb auch von reinen Elektronen- oder Lochleitern und folglich auch von unipolaren OFETs.

Erst vor kurzem konnten erste ambipolar operierende OFETs realisiert werden. Sie basieren auf Heterostrukturen, bei der zwei Schichten von unipolaren Materialien miteinander kombiniert werden [DKT96], [RGK04]. Diese Lösung hat nicht nur den Nachteil, dass sie prozesstechnisch sehr viel schwieriger zu realisieren ist als ein herkömmlicher OFET, sondern führt auch dazu, dass die beiden Ladungsträger in räumlich verschiedenen Bereichen des Bauteils transportiert werden und so sprichwörtlich aneinander vorbeilaufen. Damit wird allerdings die Rekombinationswahrscheinlichkeit und folglich auch die Emission von Licht deutlich herabgesetzt. Erzeugt man die Heterostruktur nicht im Schichtaufbau, sondern in Form eines Blends, d.h. der räumlichen Durchmischung beider Materialien [MDS03], [RKR04], so zeigt der OFET ebenfalls ambipolares Verhalten. C. Rost et al. [RKR04] konnten bei einem solchen, durch Co-Verdampfen beider Materialien hergestellten Bauteil nicht nur Ambipolarität, sondern auch ein schwaches Leuchten zeigen. Die Ausbeute der strahlenden Rekombination ist sehr gering, da Elektronen und Löcher nach wie vor getrennt voneinander in den verschiedenen Materialien transportiert werden. Um eine maximale Lumineszenzausbeute zu erreichen, muss der ambipolare Transistor mit einem Material hergestellt werden, dass beide Ladungsträger transportieren kann, d.h. annähernd gleiche Elektronen- wie Lochbeweglichkeiten aufweist.

Aufgrund der vorhergehend beschriebenen Schwierigkeiten bei der Realisierung leuchtender organischer Feldeffekttransistoren, gab es in der Vergangenheit einige Bemühungen, den OLET auf anderem Wege herzustellen. Gerade im Hinblick auf die Displayanwendung konnten gute Erfolge mit vertikal aufgebauten Transistoren nach dem Funktionsprinzip der Triode (Röhrenverstärker) erzielt werden (engl.: static induction transistor, SIT). Bei diesem Aufbau wird eine OLED mit einer zusätzliche Steuerelektrode in Form eines Gitters innerhalb der organischen Schicht versehen. Durch Anlegen einer Spannung an diese Elektrode kann die Leuchtintensität des Bauteils gesteuert werden. Ein schnelles Schaltverhalten ist dadurch zwar gegeben, die Nachteile des vertikalen Aufbaus hinsichtlich der Lichtverstärkung für Laseranwendungen wie z.B. das Lumineszenzlöschen an den Kontakten existieren jedoch nach wie vor. Außerdem liegen die Betriebsspannungen mit 40 V in einer Größenordnung, die für kommerzielle Anwendungen nicht interessant ist.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden demnach unter der Maßgabe durchgeführt, einen leuchtenden organischen Feldeffekttransistor in lateralem Aufbau herzustellen, um damit nicht nur eine Basis für verschiedenartige optoelektronische Bauteile zu schaffen, sondern auch für die Herstellung eines organischen Halbleiterlasers.

Die hierbei erzielten Ergebnisse werden entsprechend nachstehender Gliederung präsentiert. In Kapitel 2 werden zunächst die für das Verständnis der Funktionsweise organischer Halbleiterbauelemente nötigen Grundlagen erläutert, gefolgt von den in Kapitel 3 vorgestellten Präparations- und Charakterisierungsmethoden. In Kapitel 4 wird nochmals auf die Kriterien der Materialauswahl eingegangen und erste Experimente an OLEDs werden vorgestellt. Der leuchtende organische Feldeffekttransistor wird in Kapitel 5 vorgestellt und diskutiert. Kapitel 6 beinhaltet die Ergebnisse von Untersuchungen der Metall/Organik-Grenzfläche, die im Hinblick auf das Injektionsverhalten von Interesse sind, und in Kapitel 7 werden schließlich Experimente vorgestellt, durch die Einfluss auf die Transporteigenschaften des Tetracen genommen wurde. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse wird in Kapitel 8 gegeben.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der organischen Halbleiter (OHL) erörtert, wobei die typischen Materialeigenschaften besonders im Hinblick auf ihre Unterschiede zu den klassischen anorganischen Halbleitern diskutiert werden. Anschließend wird ein kurzer Überblick über die Funktionsweise von organischen Leuchtdioden und Feldeffekttransistoren gegeben.

2.1 Organische Halbleiter

Die organischen Halbleiter werden üblicherweise in zwei Gruppen unterteilt, die sogenannten kleinen Moleküle und die Polymere, welche sich im Wesentlichen durch ihre Verarbeitbarkeit unterscheiden. So werden die Polymere in der Regel aus Lösung (durch Aufschleudern, engl.: spin coating, oder Tintenstrahldrucken) verarbeitet, während bei den kleinen Molekülen PVD-Prozesse (engl.: physical vapor deposition), wie z.B. thermisches Verdampfen zur Anwendung kommen. Für die in dieser Arbeit präsentierten Experimente kamen ausschließlich kleine Moleküle zum Einsatz, weshalb die Polymere hier nicht explizit behandelt werden.

Aufgrund ihrer geringen intrinsischen Leitfähigkeit ($< 10^{-10} \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) werden die organischen Halbleiter üblicherweise auch zu den Isolatoren gezählt. Geringe Ladungsträgerbeweglichkeiten ($< 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), sowie geringe intrinsische Ladungsträgerkonzentrationen ($< 10^5 \text{ cm}^{-3}$ in Einkristallen¹) bedingen die schlechten Leitungseigenschaften. Erst wenn durch Injektion oder optische Anregung zusätzliche freie Ladungsträger erzeugt werden, fließt ein messbarer Strom.

Wichtigstes Merkmal der OHL ist das konjugierte π -System, das für viele Eigenschaften, wie z.B. die Bandlücke in der Größenordnung von 1 bis 3 eV, und somit auch für die

¹ In unreinen, ungeordneten Systemen können jedoch auch Ladungsträgerkonzentrationen von bis zu 10^{13} cm^{-3} auftreten, die damit durchaus in der Größenordnung von undotierten anorganischen Halbleitern liegen.

Klassifizierung als Halbleiter verantwortlich ist. Es besteht aus sich abwechselnden C-C Doppel- und Einfachbindungen. Die mit einem Elektron besetzten p_z -Orbitale der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome spalten im Molekülverbund zum bindenden π - und antibindenden π^* -Molekülorbital auf, wobei das bindende π -Orbital vollständig mit den vorhandenen p_z -Elektronen besetzt wird. Man unterscheidet also zwischen höchstem besetztem Molekülorbital (engl.: highest occupied molecular orbital, HOMO) und niedrigstem unbesetztem Molekülorbital (engl.: lowest unoccupied molecular orbital, LUMO). Diese beiden Grenzorbitale sind durch die Energielücke E_g voneinander getrennt.

Oft werden HOMO und LUMO in Analogie zu den anorganischen Halbleitern auch als Valenz- und Leitungsband bezeichnet. Dies ist für viele Überlegungen zwar hilfreich, allerdings nicht korrekt. Denn anorganische Halbleiter liegen in der Regel als (ein)kristalline Festkörper vor, deren Atome kovalent gebunden sind und somit stark miteinander wechselwirken. Dadurch kommt es zur Ausbildung von Energiebändern, innerhalb derer sich die Ladungsträger quasi frei bewegen können. Die Elektronenzustände innerhalb dieser Bänder sind delokalisiert. Bei organischen Molekülkristallen sind die einzelnen Moleküle innerhalb des Kristallverbundes jedoch nur durch relativ schwache Van-der-Waals Wechselwirkung aneinander gebunden, so dass sich nur sehr schmale Bänder (≤ 0.1 eV) ausbilden können. Innerhalb dieser können sich die Ladungsträger jedoch nicht frei durch den Festkörper bewegen, da sie an thermischen Gitterschwingungen gestreut und im Wesentlichen auf ein einzelnes Molekül lokalisiert werden. Erst bei sehr niedrigen Temperaturen ($\ll 100$ K) und folglich sehr geringer Phononenzahl tritt Bandleitung delokalierter Ladungsträger in organischen Molekülkristallen auf [SiC94].

Aus prozesstechnischen Gründen werden für die Anwendung in Bauteilen in der Regel jedoch keine kristallinen Festkörper, sondern amorphe bzw. polykristalline dünne Schichten verwendet. In diesem Fall kommt es gar nicht erst zur Entstehung von Energiebändern. Die Ladungsträger können sich nicht über den gesamten Festkörper ausdehnen, sondern sind auf einem Molekül, oder einem Kristalliten lokalisiert. Die Zustandsdichte (engl.: density of states, DOS) in amorphen oder polykristallinen organischen Halbleitern wird deshalb gemäß Gl. (1) durch eine Gaußverteilung vieler diskreter Zustände beschrieben, die sich in der molekularen Unordnung des Festkörpers begründet.

$$DOS = \frac{N_{eff}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \cdot e^{-\frac{E_0^2}{2\sigma^2}} \quad (1)$$

N_{eff} beschreibt dabei die Moleküldichte im Festkörper. Durch die Standardabweichung σ wird die Verbreiterung der DOS aufgrund der räumlich Unordnung beschrieben. Sie beträgt für fast alle Materialien 0,1 eV.

Zusätzlich zu dieser energetischen Streuung der Zustände (auch „diagonal disorder“ genannt), die von unterschiedlicher Polarisierung durch die variierende Umgebung hervorgerufen wird, hat die räumliche Unordnung der einzelnen Moleküle im Festkörper auch Einfluss auf die Stärke der Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Molekülen. Da diese Wechselwirkung generell jedoch sehr schwach ist (typische Van-der-Waals-Energien liegen bei ca. 0,1 eV), ist die Störung durch räumliche Unordnung, die sogenannte „off-diagonal disorder“ vernachlässigbar gering im Vergleich zu der durch unterschiedliche Polarisierung hervorgerufenen diagonal disorder [Bäs81].

Die Transportzustände im organischen Halbleiter kommen demnach nicht wie im Fall des anorganischen Halbleiters durch Aufspalten von diskreten Atomniveaus zustande, sondern sie stellen vielmehr die lokalisierten Molekülorbitale dar. Somit entsprechen sie in physikalischer Hinsicht nicht den Leitungs- bzw. Valenzbändern eines kovalenten Kristalls. Aus diesem Grund kann die Energielücke zwischen den Transportzuständen auch nicht durch optische Absorption bestimmt werden. Der optische Anregungsprozess, wie er in Abbildung 2.1 a) dargestellt ist, erfolgt immer auf einzelnen Molekülen, und erst nach einer darauf folgenden Autoionisation finden sich die Ladungsträger auf entsprechenden Energieniveaus des Festkörpers ein.

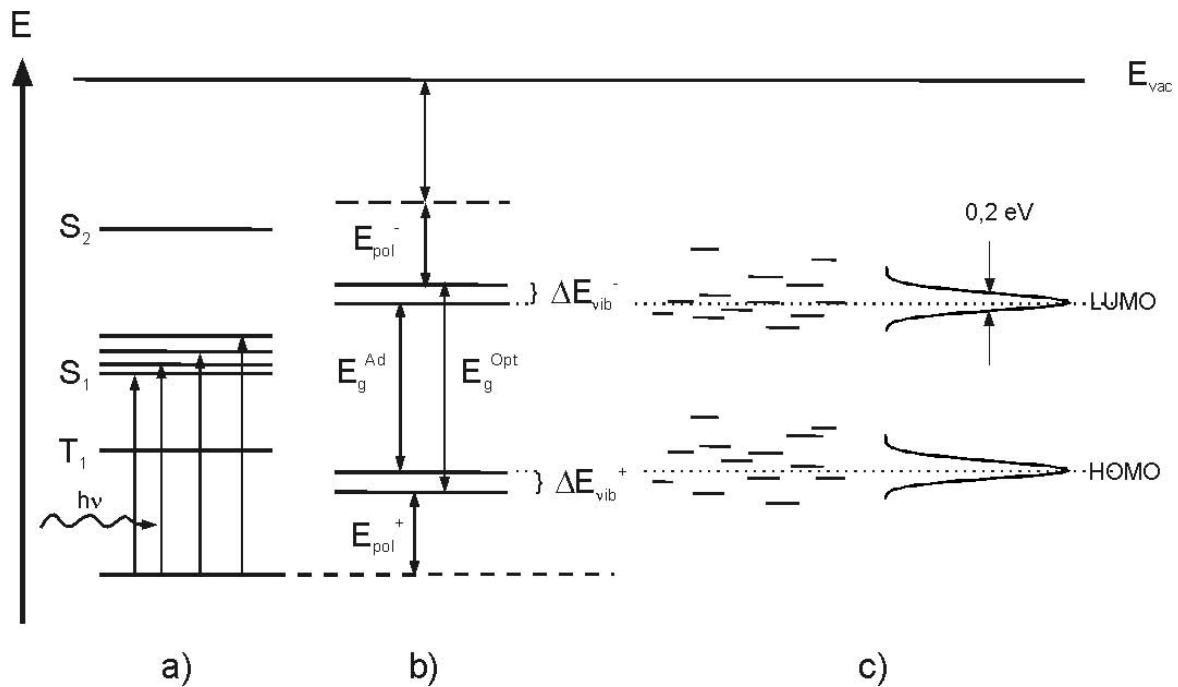


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Energiezustände a) im Molekül, b) im ionisierten Molekülkristall und c) im amorphen/polykristallinen Festkörper. Im ungeordneten Festkörper liegen die diskreten Energieniveaus gaußverteilt mit einer relativen Breite der DOS von etwa 0,2 eV vor. E_{pol}^+ und E_{pol}^- beschreibt die Polarisationsenergien für Löcher bzw. Elektronen, E_g^{Ad} und E_g^{Opt} die adiabatische und optische Energielücke. ΔE_{vib} entspricht der Relaxationsenergie (angegeben jeweils für Elektronen und Löcher).

Es entstehen polarisierte Zustände im Molekülkristall, wie sie in Abbildung 2.1. b) dargestellt sind. Abbildung 2.1 c) zeigt schließlich die Gaußverteilung dieser Zustände im amorphen bzw. polykristallinen Festkörper. Mit der Energielücke zwischen HOMO und LUMO ist somit die adiabatische Energielücke E_g^{Ad} gleichzusetzen², welche die vollständig relaxierten Zustände im ionisierten Molekülkristall beschreibt und dabei auch die vibronische Relaxation des Moleküls nach dem Aufbringen oder Entfernen eines Elektrons mit einbezieht. Im Gegensatz dazu beschreibt die sogenannte optische Energielücke E_g^{Opt} die Zustände im ionisierten, also bereits elektronisch polarisierten, aber noch nicht vibronisch relaxierten Molekül [SiC94].

Für den Fall, dass sich zwei Ladungsträger auf einem Molekül treffen und ein Elektron-Loch-Paar bilden, kommt es zu einer weiteren Energieabsenkung. Da diese Zustände jedoch für den in dieser Arbeit vorrangig untersuchten Transport einzelner Ladungsträger nicht von Interesse sind, wird hierauf nicht weiter eingegangen.

² Die Bezeichnung für optische und adiabatische Energielücke wurden von Silinsh/Cápek [SiC94] übernommen, obwohl die Namensgebung den tatsächlichen physikalischen Verhältnissen widerspricht.

Abgesehen von den Ausläufern der Zustandsdichteverteilung, die weit in die Energielücke hinein ragen können, verursachen Verunreinigungen oder strukturelle Störungen Zustände innerhalb der Energielücke zwischen HOMO und LUMO. Diese Haftstellen oder Fallenzustände werden bevorzugt von Ladungsträgern besetzt, die daraufhin nicht mehr am Ladungstransport teilnehmen können.

2.2 Organische Leuchtdioden

Organische Leuchtdioden bestehen aus einer oder mehreren dünnen Schichten des organischen Halbleiters, die zwischen zwei elektrische Kontakte eingebracht sind. Damit das emittierte Licht ausgekoppelt werden kann, muss mindestens eine der Kontaktflächen transparent im Spektralbereich des sichtbaren Lichtes sein. Hier hat sich insbesondere das Indium-Zinn-Oxid (engl.: indium tin oxide, ITO) durchgesetzt, ein dotierter anorganischer Halbleiter mit hoher Leitfähigkeit ($10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), der als transparentes Anodenmaterial fungiert. Als Kathode, d.h. Elektronen injizierender Kontakt, dienen dünne Schichten aus (Erdalkali-)Metallen. Hierbei richtet sich die Wahl des Metalles zum einen nach einer möglichst guten Anpassung der Austrittsarbeit an das LUMO-Niveau des jeweiligen OHL (dieses liegt im allgemeinen zwischen -2.5 und -3.5 eV) und zum anderen nach der chemischen Beständigkeit des Metalles. Beide Eigenschaften verhalten sich gegenläufig, d.h. je geringer die Austrittsarbeit des Metalles und je besser die Anpassung an das LUMO des organischen Halbleiters ist, umso reaktiver ist das Metall. Bei der Wahl des geeigneten Kontaktmaterials muss somit immer ein Kompromiss eingegangen werden.

Bei Betrieb der OLED kommt es zur Injektion von Elektronen und Defektelektronen, sogenannter Löcher, in den organischen Halbleiter. Die Ladungsträger bewegen sich im elektrischen Feld aufeinander zu und bilden Elektron-Loch-Paare (Exzitonen), die idealerweise strahlend zerfallen. Die für den Betrieb der OLED wesentlichen Vorgänge sind folglich die **Ladungsträgerinjektion**, der **Transport** und die **Rekombination**, die im folgenden beschrieben werden (siehe hierzu auch Abb. 2.2).