



TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ

Fakultät Naturwissenschaften

Professur Theoretische Physik – Simulation neuer Materialien

Diplomarbeit

Simulation von Hoppingtransport in ungeordneten Systemen
Das organische Halbleitermaterial Kupferphthalocyanine

Cornelius Fuchs

Chemnitz, den 24. August 2011

Prüfer: Prof. Dr. Angela Thränhardt

Prof. Dr. Georgeta Salvan

Betreuer: Prof. Dr. Angela Thränhardt

Fuchs, Cornelius

Simulation von Hoppingtransport in ungeordneten Systemen

Diplomarbeit, Fakultät Naturwissenschaften

Technische Universität Chemnitz, August 2011

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Vorbetrachtungen	5
2.1	Experimentelle Gegebenheiten und deren Grundlagen	5
2.1.1	Das Material Kupferphthalocyanin	5
2.1.2	Messung und Erzeugung von QT-Spektren	6
2.1.3	Experimentelle Gegebenheiten	10
	<i>I-V</i> -Kennlinien	10
	QT-Spektren	13
2.2	Theoretische Vorbetrachtungen	18
2.2.1	Physikalische Charakterisierung der im Experiment verwendeten Proben	18
2.2.2	Leitungsmechanismen in ungeordneten organischen Halbleitern	23
	Die Übergangsratengleichung des Hüpfleitungsmechanismus	23
	Das Gaußsche Unordnungsmodell	27
2.2.3	Weitere Leitungsmechanismen für ungeordnete organische Systeme	30
2.2.4	Das Vielteilchenproblem	34
2.3	Ausführungen zum Simulationsprogramm	35
2.3.1	Strukturierung und Funktionsweise	35
2.3.2	Erläuterungen zur Simulationsdurchführung	40
3	Analyse der Simulationsrechnungen	42
3.1	Überprüfung des Hüpfleitungsalgorithmuses für Gaußsche Unordnung	42
3.2	Simulierte QT-Spektren	48
3.2.1	Überprüfung der Auswertung	48
3.2.2	Verhalten der Spektren gegenüber Modellparametern, elektrischem Feld und Temperatur für Gaußsche Unordnung	52
3.3	Simulationsergebnisse für exponentielle diagonale Unordnung	62
3.4	Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und experimentellen Referenzen	68
4	Erweiterung des Modells	75
5	Simulationsergebnisse mit Kontakteffekten	85

5.1	Simulierte I - V -Kennlinien	86
5.2	Simulierte QT-Spektren	96
5.3	Vergleich zwischen Simulation und Experiment	100
6	Zusammenfassung und Ausblick	103
	Literaturverzeichnis	106

1 Einleitung und Motivation

Diese Arbeit befasst sich mit Simulationsuntersuchungen bezüglich der Transporteigenschaften ungeordneter Halbleiter als Material an sich und im Verbund mit Metallen. Es sollte dabei untersucht werden, ob mittels geeigneter Modelle elektrische Eigenschaften realer Proben erzeugt werden können. Diese Arbeit orientiert sich an organischen ungeordneten Halbleitern.

Das Gebiet der organischen Halbleiter und deren Anwendungen ist von besonderem Interesse. Mit der Entdeckung einer hohen Leitfähigkeit bestimmter Polymermoleküle, welche die Größenordnung der Leitfähigkeit von Kupfer erreicht, wurde durch A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid und H. Shirakawa 1977 [1] die Welt der organischen Elektronik revolutioniert [2]. Seit dieser Zeit verstärkte sich das wissenschaftliche Interesse, die Physik organischer Substanzen besser zu verstehen (vgl. Abbildung 1.2 a)).

Erst im letzten Jahrzehnt des vergangenen Jahrhunderts entwickelte sich zunehmendes wirtschaftliches Interesse an organischen Halbleiterbauteilen. Dieser Zeitverzug erklärt sich dadurch, dass für eine kommerzielle Nutzung einer physikalischen Anwendung zunächst Märkte erschlossen und Produktionsvoraussetzungen geschaffen werden müssen.¹ Der Markt für Anwendungen organischer Halbleiter wird sich nach Prognosen [4,5] in den nächsten 5 bis 10 Jahren vervielfachen. Abbildung 1.1 a) zeigt das geschätzte wirtschaftliche Volumen für organische Halbleiteranwendungen in den Jahren 2005 und 2015 [4]. Die geschätzte Entwicklung der Anteile am Marktvolumen der verschiedenen Produktionszweige der organischen Halbleiterindustrie sind in Abbildung 1.1 b) für die Jahre 2005 und 2020 dargestellt [4]. Vom selben Autor existieren Schätzungen, wonach das Weltmarktvolumen bis 2027 eine weitere Größenordnung gewinnt.² Dieses enorme wirtschaftliche Interesse an industriellen Anwendungen von organischen Halbleiterbauteilen fördert wiederum das wissenschaftliche Interesse an der Erschließung neuer Anwendungsmöglichkeiten für organische Halbleiter (siehe Abbildung 1.2 a)). Dies zeigt sich auch aus der Abbildung 1.1 b). Standen noch im Jahr 2005 vor allem die Lumineszenzeigenschaften organischer Materialien im Vordergrund der Entwicklung und Untersuchung, so zeigt der Trend, dass vor allem auch andere Entwicklungszweige in der organischen Halbleiterbranche wachsen werden. Die Transporteigenschaften organischer Halbleiter sind für die anwendungsorientierte Physik von besonderer Bedeutung [6]. Die Entwicklung von OLEDs (engl.: *organic light emitting diode*, deutsch: organische Leuchtdiode), OFETs (engl.:

¹Näheres wird durch Neuvo und Ylönen in [3] ausgeführt

²Dies wird in [3] Kapitel 1.3 bestätigt.

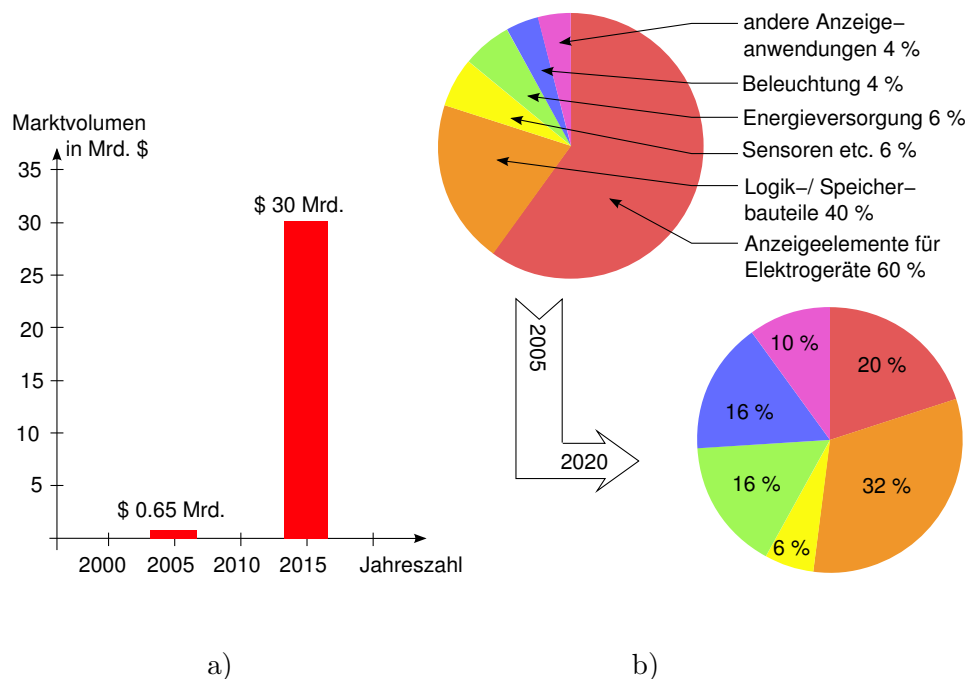
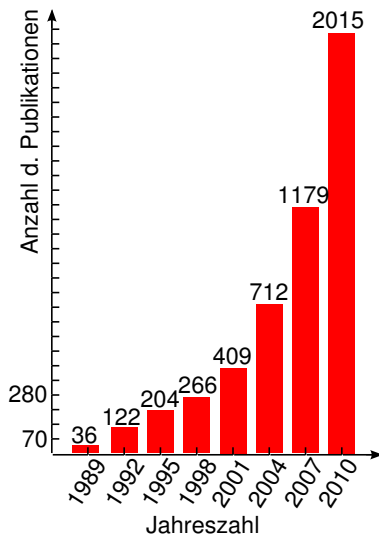


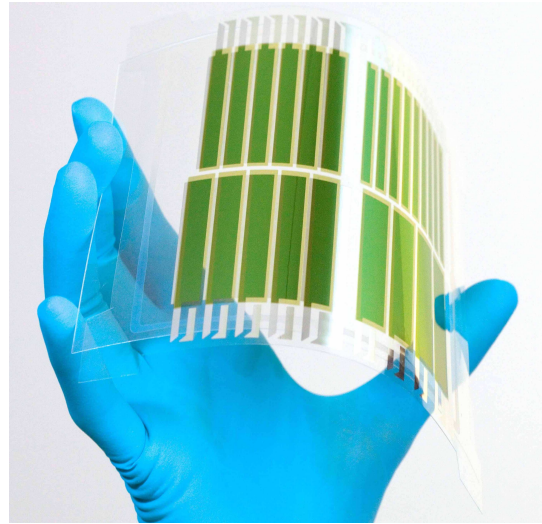
Abbildung 1.1: a) Darstellung der Entwicklung des globalen Marktvolumens der organischen Halbleiterindustrie in Mrd. US-\$. b) Darstellung der Entwicklung der Anteile am Marktvolumen verschiedener Produktionszweige. Werte und Abbildung nach [4]

organic field-effect transistor, deutsch: organischer Feldeffekttransistor) und OPVCs (engl.: organic photovoltaic cell, deutsch: organische Solarzelle, auch OSOL) benötigt die Kenntnisse über die vorhandenen Transportmechanismen, bzw. Kenntnisse darüber optimieren die experimentelle Forschung nach neuen Anwendungen.

Mit der Entwicklung von druckbaren Schaltungen mittels organischer Halbleitermaterialien (engl. sog. printable devices/circuits), bzw. der Nutzung von flexiblen Substratmaterialien, wie zum Beispiel Kunststoffen (siehe Abbildung 1.2 b), rückt die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften immer mehr ins Blickfeld. Der Einsatz solcher Substratmaterialien wird nur durch die i. A. niedrige Verarbeitungstemperatur von organischen Halbleitermaterialien möglich. Diese flexiblen Schaltungen haben die großen Vorteile, dass sie sehr viel kosteneffizienter produziert werden können als Bauteile auf festem Substrat. Da die meisten Beschichtungsverfahren nach wie vor Vakuum benötigen wird die Herstellung einer großen Anzahl von Bauteilen zu vernünftigen Konditionen möglich. Die auf Rollen aufgerollten Bauteile können von Prozesskammer (Vakuumkammer) zu Prozesskammer transportiert werden. Daher können mehr Bauteile pro Transport produziert werden. Des Weiteren sind die Anwendungsmöglichkeiten flexibler Bauteile vielseitiger als die funktioneller Struk-



a)



b)

Abbildung 1.2: a) Darstellung der Anzahl der Publikationen, welche sich mit organischen Halbleitermaterialien befassen, [8] b) Solarzelle auf flexiblem Substrat, aus [9]

turen auf festen Substraten. So profitieren vor allem flexible Solarzellen, siehe Abbildung 1.2 b), von der Gewichtsreduzierung gegenüber unflexiblen Solarzellen auf herkömmlichen Glassubstraten. Die flexiblen Substrate lassen es auch zu, dass Solarzellen auf Flächen aufgebracht werden können, welche eine Krümmung aufweisen, und auch nach der Bestückung mit Solarzellen noch aufweisen sollen. Organische Halbleiterleuchtdioden ermöglichen in Verbindung mit organischen TFTs (engl. thin film transistor, zu dt. Dünnschichttransistoren) die Herstellung flexibler Anzeigeelemente.

Das Herstellen von geordneten organischen Dünnschichtsystemen, speziell auf flexiblen Untergründen ist kaum technisch umsetzbar [7]. Dadurch sind die Eigenschaft amorpher bzw. schwach geordneter Dünnschichtsysteme von Interesse.

Simulationsexperimente spielen in der theoretischen Physik eine wichtige Rolle. Sie ermöglichen es, in Abstimmung mit Experimenten, kostspielige Messreihen durch technisch einfacher zu realisierende und dadurch kostengünstigere sowie ressourcenschonendere Wege zu ergänzen und zu prognostizieren. Während meiner Diplomarbeit wurde ein Programm angefertigt, welches in der Lage ist, elektrische Parameter amorpher dünnschichtiger organischer Halbleiterstrukturen zu quantifizieren. Dabei wurde eine Hüpfleitungssimulation nach [10, 11] umgesetzt. Das Hüpfleitungsmodell wurde bereits auf organische amorphe Halbleiterstrukturen angewandt und von verschiedenen Gruppen auf seine Funktionalität geprüft [10, 12–15]. Simuliert werden

dabei die elektrische Leitfähigkeit des System und Ladungstransientenspektren. Die elektrische Leitfähigkeit (auch Beweglichkeit genannt, engl. conductivity oder mobility) ist ein Maß für den elektrischen Widerstand einer Struktur und damit verbundene, im Bauteil umgesetzte, Verlustleistung. Mit Ladungstransientenspektren können Unordnungseffekte und das daraus veränderte elektrische Schaltverhalten charakterisiert werden. Diese Charakterisierung lässt ebenfalls Rückschlüsse auf den elektrischen Widerstand zu [16, 17]. Für beide Charakterisierungen liegen experimentelle Referenzen vor [18, 19]. Es soll untersucht werden, ob mit Hilfe des Hüpfleitungsmodells experimentell ermittelte Eigenschaften reproduziert werden können.

Daher werden zunächst in Kapitel 2 experimentelle Ergebnisse und deren Grundlagen diskutiert. Im Abschnitt 2.2 wird anschließend auf die theoretischen Voraussetzungen für das Simulationsprogramm eingegangen. Die Umsetzung dieser theoretischen Betrachtungen in einem Simulationsprogramm wird in Abschnitt 2.3 diskutiert. Darauf folgend werden in Kapitel 3 Simulationsergebnisse dargestellt. An dieser Stelle werden die theoretischen Abhängigkeiten der Ergebnisse bezüglich der Modellparameter diskutiert. Diese Abhängigkeiten werden im Anschluss untersucht. Am Ende des Kapitels 3 befindet sich ein kurzer Vergleich zwischen Experiment und Simulation. Es folgt eine Erweiterung des ursprünglichen Modells und deren theoretische Modellierung in Kapitel 4. Die daraus resultierenden Veränderungen werden in Kapitel 5 gezeigt. Analog zu Kapitel 3 wird dabei ein Vergleich zwischen experimentellen Messungen, aus Abschnitt 2.1.3, und Simulationsergebnissen vorgenommen. Am Schluss der Arbeit befindet sich in Kapitel 6 eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick für weitere Untersuchungen. Der Ausblick bezieht sich dabei sowohl auf die theoretische Vertiefung und die Durchführung weiterer Simulationen, als auch auf Experimente, welche die Parameterbestimmung in den Simulationsrechnungen besonders begünstigen würden.

2 Vorbetrachtungen

2.1 Experimentelle Gegebenheiten und deren Grundlagen

In dieser Arbeit wird der Versuch unternommen, experimentelle Daten durch geeignete Simulationen nachzubilden. Es handelt sich dabei um gemessene QT-Spektren (engl. charge transient spectroscopy, kurz QTS, zu dt. Ladungstransientenspektroskopie) und I - V -Kennlinien (Strom-Spannungskennlinien) an amorphen organischen Halbleiterschichten. Daher soll zu Beginn ein kurzer Abriss über das Experiment der Ladungstransientenspektroskopie [19] gegeben und dessen theoretische Grundlagen erläutert werden. Nachfolgend wird ein Überblick über die experimentell ermittelten Gegebenheiten [19], als Voraussetzung für die Konstituierung des Simulationsprogrammes, dargestellt. Das QTS-Messverfahren wurde auch von anderen Gruppen genutzt um organische Halbleiter zu charakterisieren [16, 17, 20–23]. Die Erkenntnisse aus diesen Quellen sollen in die spätere Auswertung einfließen, aber im Einzelnen nicht näher erörtert werden.

Die Messverfahren für die Bestimmung einer I - V -Kennlinie werden nicht näher erläutert, da es sich um einfache Messungen des elektrischen Stromes in Abhängigkeit von der angelegten Spannung handelt. Dabei wurde der Dunkelstrom gemessen, was bedeutet, dass während der Messung kein Licht zusätzliche Ladungen in der Probe erzeugen konnte.

2.1.1 Das Material Kupferphthalocyanin

Das Material Kupferphthalocyanin (kurz CuPc, engl. Copper-Phthalocyanine, Summenformel $C_{32}H_{18}N_8Cu$) wird auf seine Eigenschaften als organischer Halbleiter seit 1948 untersucht [24]. Die erste Synthese von Kupferphthalocyanin wurde 1927 im Fachmagazin *Helvetica Chimica Acta* von H. de Diesbach und E. von der Weid¹ erwähnt, während die erste Beschreibung der Eigenschaften von CuPc schon 1907 durch A. Braun und J. Tcherniac² erfolgte. Kupferphthalocyanin gehört zu der Gruppe der Phthalocyanine. Das zentrale Kupferatom stabilisiert den gesamten Phthalocyanin-komplex gegen Reduktion. Später wurde CuPc vor allem als industrieller Farbstoff (engl. dye) verwendet. Es ist sehr billig herzustellen, sehr stabil und ungiftig und erlangte dadurch wirtschaftlichen Nutzen. Auch heute noch findet Kupferphthalocya-

¹H. de Diesbach, E. von der Weid, *Helvetica Chimica Acta*, 1927, Auflage 10, 886

²A. Braun, J. Tcherniac, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1907, Auflage 40, 2709

nin in Farbstoffen, Lacken und in Kompaktdiskettenrohlingen (engl. CD-R) seinen Nutzen.

Kupferphthalocyanin stellt eine Besonderheit als organischer Halbleiter dar. Es benötigt keine Wärmebehandlung, um eine halbleitende Charakteristik auszubilden. Da die Halbleitereigenschaft von Kupferphthalocyanin thermisch und chemisch stabil ist [25], ist Kupferphthalocyanin ein Stoff von hohem Interesse. Heutzutage ist CuPc in der Elektro- und Halbleiterindustrie vor allem als Dünnschichtmaterial sehr interessant und besitzt ein vielfältiges Einsatzgebiet.

Zum Beispiel wird CuPc als Lichtabsorber in Solarzellen genutzt, da es eine starke Absorption im langwelligen sichtbaren Spektrum besitzt und gut zu verarbeiten ist [17]. Da Kupferphthalocyanin aus vier gleichartigen Molekülkomplexen besteht (siehe Abb. 2.1), kann man durch Anhängen funktionaler Gruppen, wie beispielsweise Hydrocarbonate, an diese Komplexe, das Molekül für Rotationsbeschichtung verwenden [27]. Des weiteren wird CuPc zur Herstellung organischer Phototransistoren und organische Feldeffekttransistoren [28], Photosensoren im NIR-UV Spektralbereich³ [29], organischer Displays [30], Gassensoren [27] und OLEDs [16, 31] verwendet.

In der Abbildung 2.1 ist die Strukturformel des Kupferphthalocyanins mit dem zentralen Kupferatom zu sehen. Dieses Molekül wurde bereits mehrfach vermessen und der Durchmesser der planaren Struktur wurde mit 1,4 nm beziffert [32, 33]. In der Umsetzung der Simulation wird dieser Durchmesser als Größe für das Molekül genutzt.

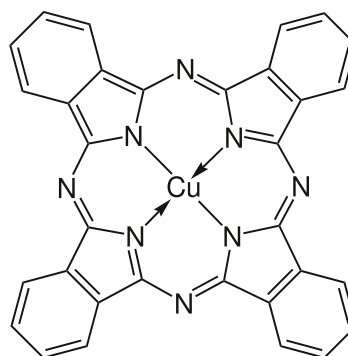


Abbildung 2.1: Strukturformel eines Kupferphthalocyaninmoleküls, von [26]

2.1.2 Messung und Erzeugung von QT-Spektren

Die experimentellen Daten aus [19] sind Ergebnisse von Ladungstransientenspektroskopiemessungen. In diesem Abschnitt soll kurz erläutert werden, wie diese Daten gemessen werden, welche Voraussetzungen dafür nötig sind und was die gemessenen Daten aussagen.

Die Ladungstransientenspektroskopie wurde in ihrer ursprünglichen Form von Farmer *et al.* [34] als Messmethode eingeführt. Grundsätzlich ist die QTS eine Verbesserung der DLTS (engl. deep level transient spectroscopy, tiefe Störstellentransien-

³NIR-UV ist eine Abkürzung und bedeutet nahinfrarot bis ultraviolett. Es umschließt also elektromagnetische Strahlung von ca. 1400 nm Wellenlänge bis 100 nm.

tenspektroskopie) welche von D.V. Lang [35] entwickelt wurde. Die DLTS ist eine Möglichkeit, tiefe Störstellen (Defekte) in Halbleitern zu charakterisieren, indem man einen Schottkykontakt zwischen einem Metall und dem zu charakterisierenden Halbleiter auf bestimmte Weise vermisst. Dazu wird an einen Schottkykontakt zwischen Halbleiter und einem Metall zunächst eine Sperrspannung U_0 angelegt und danach eine kurze Zeit t_p ⁴ eine Pulsspannung U_p geschaltet. Die Sperrspannung vergrößert nun die Raumladungszone der Schottkydiode. Dadurch verändert sich die Kapazität der Raumladungszone. Es stellt sich ein Kapazitätswert C_0 in der Sättigung ein. Die Pulsspannung verkleinert die Raumladungszone kurzzeitig, da die Spannung U_p eine Anhebung des Fermi-niveaus auf der Halbleiterseite bewirkt [36]. Die Kapazität der Raumladungszone ändert sich auf einen Wert C_p . Während der Pulszeit können daher vorher unbesetzte Defektniveaus besetzt werden. Nach der Pulszeit t_p relaxieren die Ladungen aus den zuvor angeregten Defektniveaus über thermische Emission in das Leitungsband des Halbleiters. Die Raumladungsweite ist bedingt durch die Ladungen in den Defektniveaus größer als vor dem Puls und dadurch ist die Kapazität C_p der Raumladungszone kleiner und relaxiert ebenfalls zum Wert C_0 zurück. Über die zeitliche Veränderung der Kapazität⁵ bei solchen Vorgängen bei verschiedenen Temperaturen werden nun verschiedene Parameter wie die Aktivierungsenergie der Defektzustände und deren Konzentration zugänglich. Diese ursprüngliche Methode wurde durch C. R. Crowell and S. Alipanahi weiterentwickelt [37]. In ihrer Arbeit untersuchten sie das Verhalten der Messkurven bei Anwendung bestimmter Filterfunktionen und stellten fest, dass man durch die Anwendung bestimmter Korrelationsfilter auf das Messsignal auftretende Leckströme kompensiert und so das Messsystem weiter verfeinern kann.

Nun hat die DLTS das Defizit, dass man mit ihr nur Proben vermessen kann, welche während des Messprozesses ihre Kapazität ändern. Dies ist bei genügend stark verunreinigten anorganischen Halbleitern der Fall, wie bereits erläutert. Bei organischen Halbleitermaterialien ist der Sachverhalt komplizierter. Wie in der Arbeit von Takshi [38] (Kapitel 4.3) erläutert wird, gibt es zwar eine Verarmungszone für dünne organische Halbleiterstrukturen, diese kann ihre Kapazität jedoch nicht ändern, da sich die Zone der Majoritätsladungsträgerverarmung über den gesamten Halbleiter erstreckt. Diese Aussagen werden durch Messungen von Kim *et al.* [39] an Phthalocyaninen für Probendicken bis $\sim 1 \mu\text{m}$ bestätigt.

Durch die neue Messmethode von Farmer ist man nun nicht mehr auf eine Kapazitätsänderung angewiesen, da man den auftretenden Strom integriert und eine Ladungstransiente $Q(t)$ erhält. So können auch Signale von organischen Halbleitern

⁴Diese Zeit wird üblicherweise die Pulszeit genannt.

⁵daher auch die Bezeichnung mit Transientenspektroskopie. Transiente, vom lat. transire, zu dt. vorbei-/durchgehen, beschreibt die zeitliche Veränderung einer Messgröße/ eines Zustandes. Spektroskopie, vom lat. spectrum, zu dt. Bild, Erscheinung, bezeichnet die Verbildlichung bzw. Messung dieser Wirkung.

gemessen werden. Eine weitere Erweiterung des Messprozesses um die DLTS/QTS entwickelte Mego [40] mit der Einführung der statischen Messung der Kapazitäts-Spannungs-Messung des Kontaktes. Mit diesen Erkenntnissen wurde von Thurzo, Grendel und Gmucová [41, 42] ein integriertes Messsystem entwickelt. Dieses ist in der Lage, die gefilterte Ladungstransiente direkt zu messen. Durch Thurzo und Gmucová wurde eine Formel für die gefilterte Ladungstransiente aufgestellt, welche in einer integrierten Schaltung direkt analog umgesetzt wurde [42]

$$\Delta Q(t) = Q(t) + a \cdot Q(2t) + b \cdot Q(4t). \quad (2.1)$$

Thurzo und Gmucová schlagen in Anlehnung an [37] die Werte $a_{\text{ref}} = -3/2$ und $b_{\text{ref}} = 1/2$ vor, um der Filterfunktion die Funktion eines Korrelationsfilters zweiter Ordnung eines, sog. zweistufigen Boxcarfilters⁶ [19], zu geben, welcher in der Lage ist die Zeitkonstanten τ_i des Prozesses

$$Q(t) = \sum_i Q_0, i e^{-t/\tau_i} \quad (2.2)$$

zu ermitteln, in dem bei $t = \tau_i$ ein Maximum mit positivem Funktionswert (für positives Vorzeichen von τ_i) bzw. Minimum mit negativem Funktionswert (für negative Vorzeichen von τ_i) auftritt. Zwischen der Amplitude des auftretenden Extremums und der Intensität Q_0, i gilt die Relation $\Delta Q(\tau_i) = cQ_0, i$ wobei c ein Näherungsfaktor ist [19]. Aufgrund dieser Eigenschaften wird Gl. (2.1) im Folgenden als Filterfunktion bezeichnet.

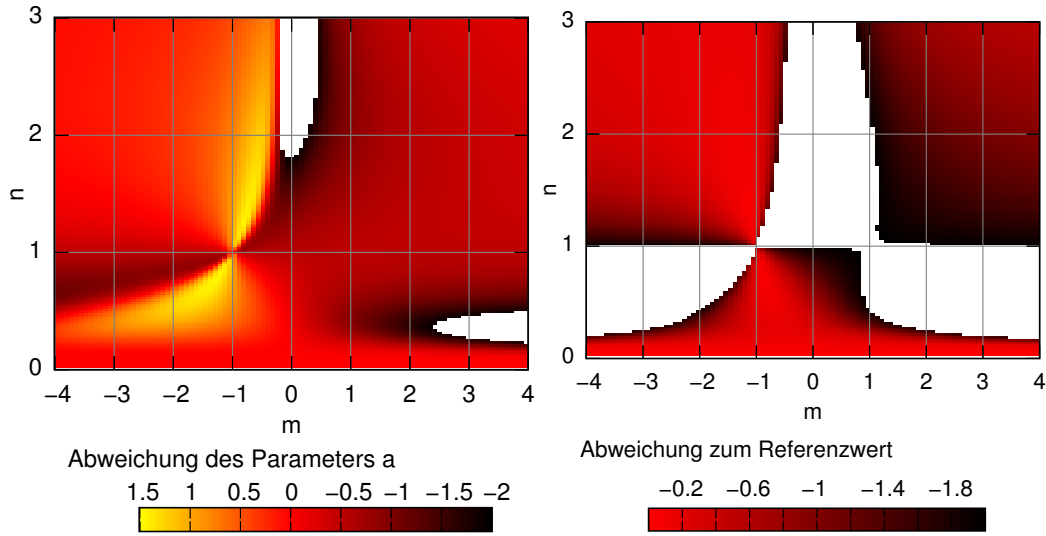
Da auch a und b lediglich Näherungswerte sind und einen Kompromiss zwischen Auflösbarkeit und Intensität der Extrema darstellen, wurde in Abbildung 2.2 geprüft, wie gut der Filter zwei Prozesse auflösen kann. Es wurden dazu zwei Ladekurven angesetzt, welche in der Summe die Form

$$Q(t) = Q_0 e^{-t/\tau} + mQ_0 e^{-t/(n\tau)} \quad (2.3)$$

haben. Nun wurden m und n variiert und dabei die Differenz von a und b zu ihren Referenzwerten bestimmt, unter der Bedingung, dass die Funktion bei τ und $n\tau$ Extremstellen besitzt. Man erkennt, dass für $m = 0$, ein Verschwinden des zweiten Prozesses, Übereinstimmung der Werte a und b zu ihren Referenzen auftritt.

⁶zweistufiger Boxcarfilter, abgeleitet von Boxcarfunktion, nach engl. boxcar \leftrightarrow dt. Güterwaggon.

Die Boxcarfunktion ist eine Funktion welche über ein Intervall (a, b) den Funktionswert Eins besitzt und sonst Null. Der Filter trägt diesen Namen, da er Messwerte in einem bestimmten Intervall positiv wichtet und in einem weiteren Intervall negativ wichtet. Daher stellt die Funktion eine Autokorrelationsfunktion zweiten Grades des Messsignals dar, nach der Def. $\phi_n(t_1, \dots, t_n) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)f(t+t_1)\dots f(t+t_n)dt$ aus J. Y. Hayase „Properties of second-order correlation functions“, Technical Report 330 Mai 17, 1957; mit $n = 2$, $t_1 = 2t$ und $t_2 = 4t$.



a) relative Abweichung für Parameter a b) relative Abweichung für Parameter b

Abbildung 2.2: Überprüfung der Filterfunktion aus Gl. (2.1) für eine Referenzfunktion wie Gl. (2.3). Die Abweichung der Parameter a und b von den Referenzwerten $a_{\text{ref}} = -3/2$ und $b_{\text{ref}} = 1/2$ [16] ist dabei in a) bzw. b) dargestellt. Man erkennt gute Übereinstimmung wenn die an der Gesamtladung $Q(t)$ beteiligten Prozesse genügend voneinander verschiedene Parametersätze $(Q_{0,i}, \tau_i)$ besitzen.

Die farbliche Abstufung wurde für a , siehe Abbildung 2.2 a), so gewählt, dass ein Wertebereich von a von $[a_{\text{ref}} - 2.0, a_{\text{ref}} + 1.5]$ zugelassen wurde, also eine relativer Fehler von ca. 100 %. In diesem Intervall deckt man einen großen Parameterbereich (n, m) für verschiedene a ab. Dies ist für b nicht der Fall, siehe Abbildung 2.2 b). Hier musste ein Wertebereich $[b_{\text{ref}} - 2.0, a_{\text{ref}}]$ zugelassen werden, was einem sehr viel größeren relativen Fehler als für a entspricht, um einen ähnlich großen Bereich an möglichen Parametern (n, m) abdecken zu können. Zusammenfassend kann also bemerkt werden, dass der Filter gut für sehr unterschiedliche $(Q_{0,i}, \tau_i)$ funktioniert. Für das spezielle Verhältnis $\tau_a \approx 0.5 \tau_b$ ist der Filter besonders schlecht. Ebenso ist der Filter ungeeignet für $m \approx 1$ und $n \approx 1$ – für gering voneinander abweichende $(Q_{0,i}, \tau_i)$ der Gesamtladung $Q(t) = \sum_i Q_{0,i} \exp(-t/\tau_i)$.

2.1.3 Experimentelle Gegebenheiten

I-V-Kennlinien

In diesem Abschnitt sollen *I-V*-Kennlinien⁷ von verschiedenen Referenzen aufgezeigt werden, um einen später folgenden Vergleich zwischen den experimentellen Befunden und simulierten Kurven zu vereinfachen. Dabei werden vier Beispielkurven gezeigt. Gemeinsamkeiten und Unterschiede der einzelnen Kurven werden in Bezug auf die experimentellen Voraussetzungen diskutiert.

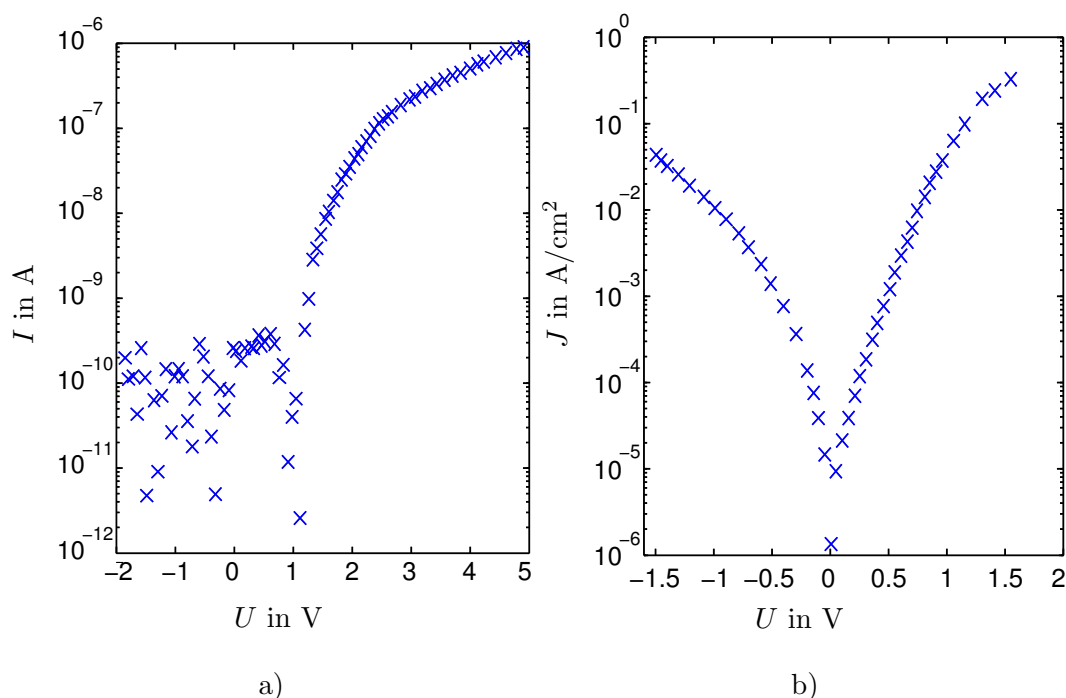


Abbildung 2.3: *I-V*-Kennlinien aus den Referenzen [19] a) und [18] b). In b) ist statt der Stromstärke I die Stromdichte J dargestellt. Dies ändert an der prinzipiellen Aussage nichts, da Strom und Stromdichte zueinander proportional sind.

Abbildung 2.3 a) zeigt eine gemessene *I-V*-Kennlinie aus [19] für ITO/CuPc/Al. Die Kennlinie aus Abbildung 2.3 b) zeigt eine Reproduktion aus [18] für den Aufbau

⁷Die Bezeichnung mit *I-V*-Kennlinie wird der Konsistenz zur englisch sprachlichen Literatur halber fortgesetzt, obwohl die Spannung in dieser Arbeit mit U und nicht V bezeichnet wird. In einigen Quellen [18,43,44] wird außerdem nicht der elektrische Strom, sondern die elektrische Stromdichte J , gemessen. Die Unterscheidung zwischen Strom und Stromdichte entsteht allerdings nur durch die Normierung des Stromes mit der Querschnittsfläche des Leiters. So gesehen ist die Stromdichte J die günstigere Größe. An der Abhängigkeit von der Spannung ändert sich jedoch zwischen Strom und Stromdichte nichts.

n^+ -Si/CuPc/Al. Beide Arbeiten sind an der Technischen Universität Chemnitz in der Professur Halbleiterphysik entstanden. Die Probenpräparation beider Arbeiten ist im wesentlichen gleich und wird im nächsten Abschnitt erläutert (siehe Abbildung 2.6). Der Unterschied besteht darin, dass bei [19] ITO⁸ als Kontakt zum CuPc verwendet wird und in [18] n^+ -Si⁹. Jedoch sollten beide Stoffe ähnliche Charakteristiken bzgl. der Ladungsträgerinjektion in das CuPc zeigen, siehe Abschnitt 2.2.1. Die Dicke der Kupferphthalocyaninschicht betrug für Abb. 2.3 a) ca. 130 nm, für Abb. 2.3 b) ca. 260 nm. Die beiden Abbildungen 2.3 a) und b) zeigen sehr unterschiedliches Verhalten der Stromstärke bzw. Stromdichte bzgl. der Spannung. Zum einen existiert kein interpretierbares Ergebnis in Sperrrichtung in Abb. 2.3 a), wohl aber in b). Die Sperrstromdichte für Spannungen $U > 0.5$ V ist hier niedriger als die Stromdichte in Durchlassrichtung, für kleinere Spannungen lässt sich dies nicht genau unterscheiden. Für Spannungen $U > 1$ V erreicht der Größenunterschied der Stromdichten ca. 1 Größenordnung. In beiden Abbildungen ist eine s-Form der Kurven in Durchlassrichtung andeutungsweise erkennbar. In Abb. 2.3 a) ist diese Form durch das Rauschen unterbrochen und daher nicht sicher erkennbar. Aus Abb. 2.3 b) ist dieser Verlauf durch die Skalierung des Bildes auch nicht deutlich, doch zeigt Abb. 2.5 a) diesen Verlauf nochmals im Detail.

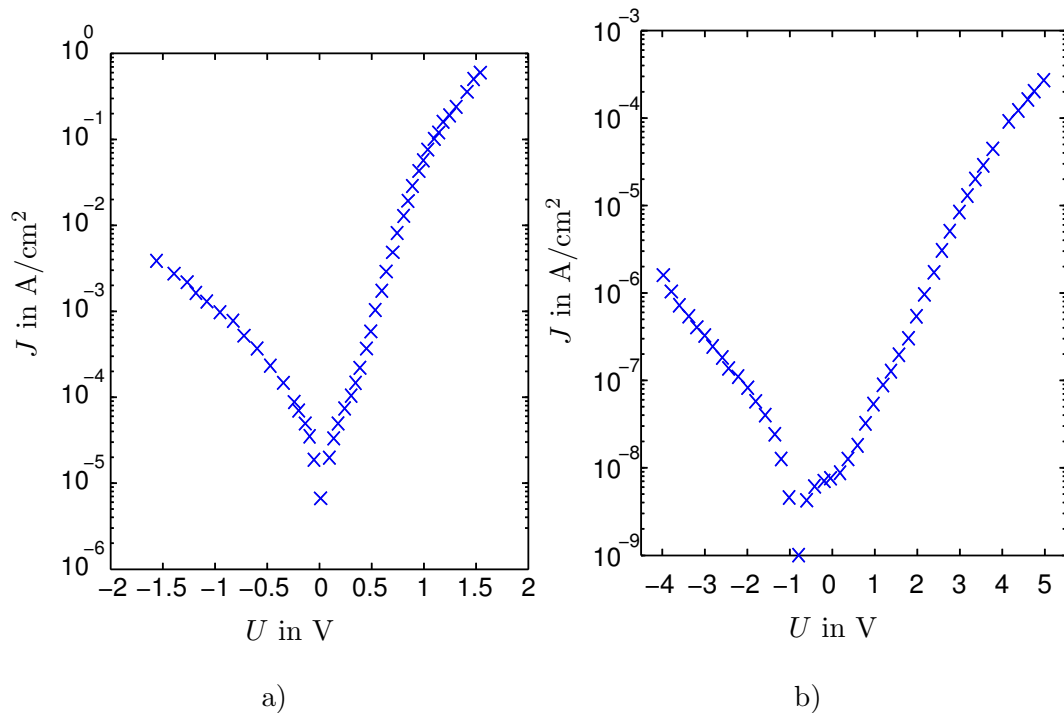
Die Abbildungen 2.4 a) und b) zeigen J - V -Kennlinien für ITO/CuPc/Al-Schottkydioden für die CuPc-Schichtdicken 100 nm (Abb. 2.4 a) und 64 nm (Abb. 2.4 b). Auch diese beiden Abbildungen unterscheiden sich stark voneinander. Zunächst stellt man fest, dass für nahezu identische Probendicken, die Stromdichten erheblich verschieden sind. Vergleicht man weiter die experimentellen Voraussetzungen aus [43] und [44], so stellt man fest, dass der Verarbeitungsdruck und die in-Situ-Messung ebenfalls gleich sind. Lediglich die Aufdampfraten bewegen sich bei [43] im Bereich von 1–2 Å/s, bei [44] hingegen bei 2–3 Å/s. Beide Abbildungen zeigen eine Stromdichte in Sperrrichtung und die charakteristische s-Form der Kurven in Durchlassrichtung. In Abbildung 2.4 b) findet sich diese s-Form auch in Sperrrichtung. Im Vergleich von Abb. 2.3 b) und Abb. 2.4 a) fällt außerdem auf, dass die Sperrstromdichten im Vergleich zur Durchlassrichtung, in Abb. 2.4 b) wesentlich kleiner sind.

Zum Ende dieses Abschnitts soll noch einmal die charakteristische s-Form der Kurven diskutiert werden, da sich dieser Verlauf in allen Abbildungen zeigt. Für [18] und [44] wurde dafür in Abbildung 2.5 a) und b) der Teil der J - V -Kennlinie für positive Spannungen U über der Wurzel der Spannung aufgetragen.

In beiden Abbildungen erkennt man einen geraden Verlauf (mit angelegten Geraden verdeutlicht) für einen bestimmten Spannungsbereich. Diese Spannungsbereiche und die Anstiege der angelegten Geraden sind für beide Abbildungen unterschiedlich.

⁸ITO wird als Abkürzung für Indiumzinnoxid verwendet. Weitere Erläuterungen folgen im nächsten Abschnitt

⁹ n^+ -Si steht für stark n-dotiertes Silizium. Dies bedeutet, dass Elektronen die Majoritätsladungsträger sind.

Abbildung 2.4: I - V -Kennlinien aus den Referenzen [43] a) und [44] b).

Die Erklärung, welche Ref. [18] für Abb. 2.5 a) und Ref. [44] für Abb. 2.5 b) geben sind allerdings gleich. Beide Kurven zeigen zunächst ein ohmsches Verhalten (unterhalb der Geraden). Oberhalb der Geraden zeigen die Kennlinien ein durch einen raumladungsbegrenzten Strom¹⁰ charakterisiertes Verhalten. Dadurch kommt eine Abweichung von der Geraden $J \propto \sqrt{U}$ zustande. Die Gerade zeigt ein Poole-Frenkel-Verhalten¹¹ des Stromes/der Stromdichte an. Dieser Bereich wird üblicherweise mit dem Hüpfleitungsmodell erklärt.

Da in dieser Arbeit nur der Probenaufbau aus [19] realisiert wurde, wird primär diese Kennlinie zum Vergleich zwischen Simulation und Experiment benutzt. Die charakteristischen Eigenschaften der anderen Referenzen sollen aber auch mit in die

¹⁰Der raumladungsbegrenzte Strom wird üblicherweise mit SCLC, aus dem Englischen space charge limited current, bezeichnet.

¹¹Als Poole-Frenkel-Verhalten wird das Verhalten $\mu \propto \sqrt{F}$ bezeichnet, nach dem Poole-Frenkel-Effekt, Y. Frenkel und H. H. Poole 1938, welcher die Leitfähigkeit von elektrischen Isolatoren bei hohen Feldstärken durch Transport mittels lokalisierter Zustände beschreibt. Formal besteht zwar die selbe Abhängigkeit zw. μ und F wie bei der Hüpfleitung, doch sind die physikalischen Effekte andere. Dennoch hat sich diese Bezeichnung in Publikationen etabliert und soll auch hier der Konsistenz halber fortgesetzt werden.

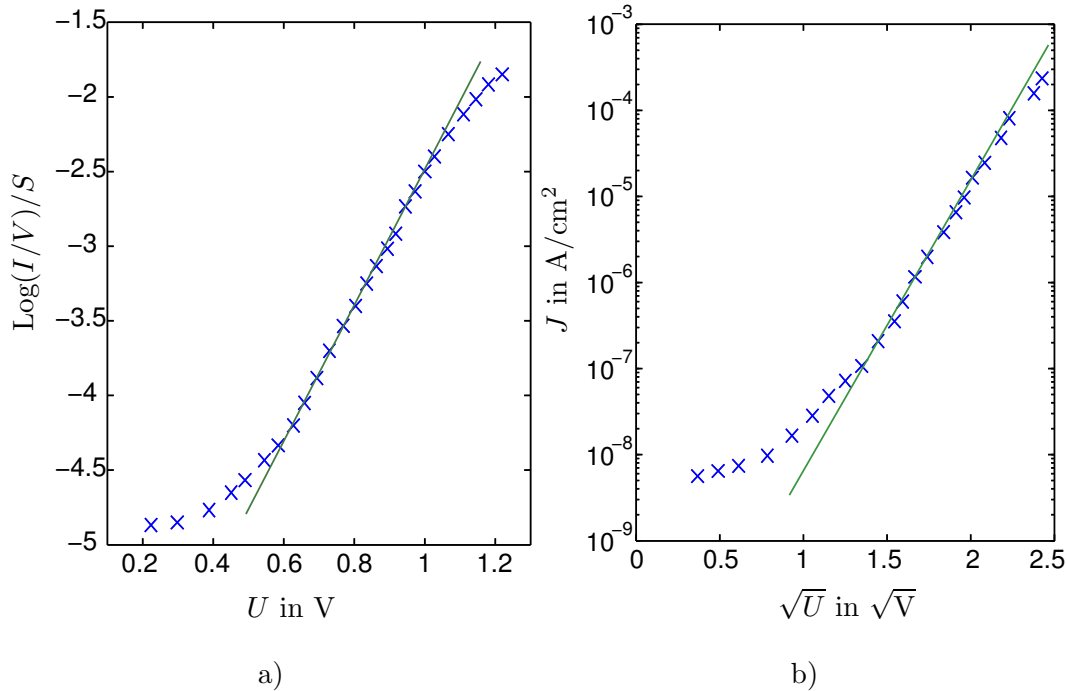


Abbildung 2.5: I - V -Kennlinien aus den Referenzen [18] a) und [44] b) für den Bereich der Poole-Frenkel-Abhängigkeit. In Abbildung a) ist direkt das Produkt aus Ladungsträgerdichte und Mobilität abgetragen, da I/U durch die Querschnittsfläche S dividiert wurde. Die Achse U ist hierbei auch in einer \sqrt{U} -Abhängigkeit skaliert.

Diskussion einfließen, gerade da für Abbildung 2.3 a) ein Anlegen einer Poole-Frenkel-Geraden nicht möglich war.

QT-Spektren

Probenpräparation Im Experiment wird die Probe aus Kupferphthalocyanin als Dünnschicht hergestellt, welches von einer Seite mit Metall (Aluminium) und von der anderen Seite mit Indiumzinnoxid (kurz ITO, aus engl. indium tin oxide) bzw. n-Silizium kontaktiert ist. Die Kontakte dienen dabei dazu, bestimmte Ladungsträgerarten zu injizieren [45]. Welche Ladungsträger an welchem Kontakt injiziert werden und wie die energetischen Eigenschaften von HOMO¹² und LUMO¹³ des Kupferphthalocyanin am Metall- und ITO-Kontakt sind, wird in einem späteren Abschnitt diskutiert. Die Abbildung 2.6 zeigt den schematischen Aufbau der Kupferph-

¹²Abk. für höchstes mit Elektronen besetztes Orbital, engl. highest occupied molecular orbital

¹³Abk. für niedrigstes unbesetztes Orbital, engl. highest unoccupied molecular orbital

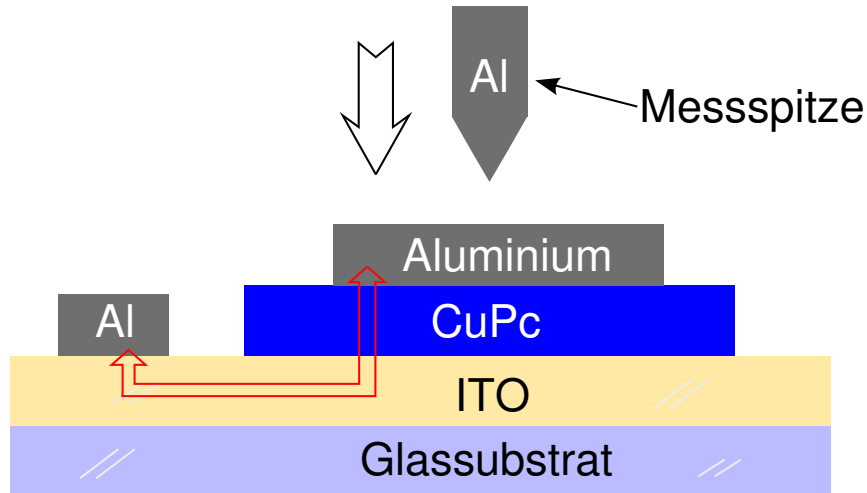


Abbildung 2.6: Darstellung des schematischen Aufbaus der Probe zur Messung von QT-Spektren aus [19]. Der rote Pfeil deutet den Pfad der Ladungsträger an, wie er gewünscht wurde, wenn an die Kontakte eine elektrische Spannung angelegt wurde. Der schwarze Pfeil deutet an, dass die Messspitze zum Kontaktieren des oberen Kontaktes abgesenkt werden musste.

thalocyaninprobe, an welchem die QT-Spektren vermessen wurden. In dem in [19] durchgeführten Experimenten wurden Proben verwendet, bei denen zunächst ein mit ITO bzw. n^+ -Silizium beschichtetes Glassubstrat mit CuPc bedampft wurde. Dieser Vorgang erfolgte im Vakuum unter einem Druck von $p_{\text{ITO}} = 10^{-6}$ mbar für ITO-Substrate bzw. $p_{n^+-\text{Si}} = 10^{-8}$ mbar für n^+ -Siliziumsubstrate. Nachfolgend wurden die Aluminiumkontakte durch eine Lochschablone aufgedampft. Die Dicke der CuPc-Schicht wird dabei mit 130 nm angegeben. Die erzeugte Schicht besitzt eine Rauheit von 13 nm [19]. Bei einer Molekülgröße von ca. 1.4 nm entspricht das ca. 10 Molekülen Höhenunterschied und deutet daher auf Unordnung während des Wachstums der CuPc-Schicht hin. Der rote Pfeil in Abbildung 2.6 deutet den Stromfluss bei angelegter Spannung an. Es wurde angenommen, dass der Strom über die komplette Kontaktfläche fließt. Der schwarze Pfeil deutet an, dass zur Kontaktierung des CuPc/Al Kontaktes eine Aluminiumspitze auf die Probe abgesenkt wurde. Da dieses Absenken manuell erfolgte, ist es nicht unwahrscheinlich, dass bei diesem Vorgang die Aluminiumspitze die Probe durchstochen, bzw. tiefer in die Probe eingedrungen ist als bis in die erste Aluminiumschicht, da diese lediglich eine Dicke von weniger als 100 nm aufweist. Die absolute Dicke der organischen Halbleiterschicht, durch welche tatsächlich Strom floss, konnte also zwischen 130 nm und 0 nm variieren. Dies sollte als Fehlerquelle berücksichtigt werden, da die Ausführungen in [19] zu Abbildung 2.3 a) im Vergleich zu Abbildungen aus [18] (Abb. 2.3 b)) für reine Al/ n -Si-Proben ein kom-

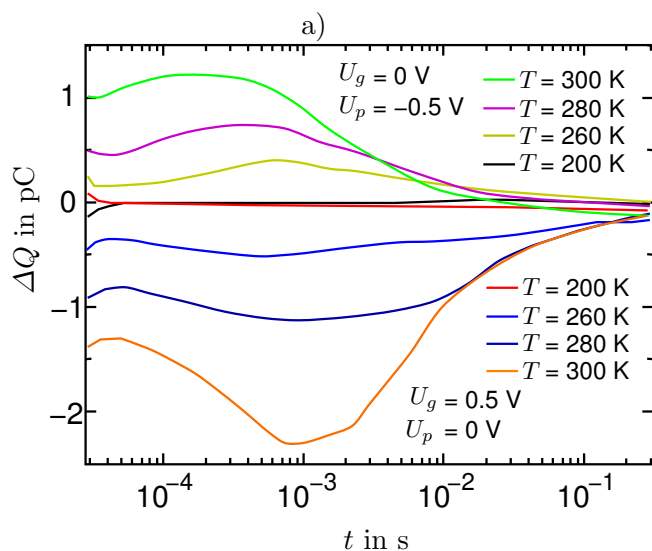
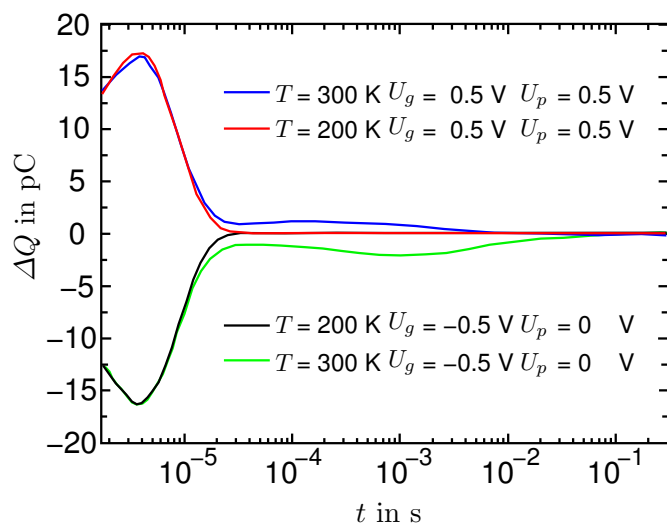
plettes Durchstoßen der Probe nahelegen.

Messdurchführung Während des Messprozesses wird zunächst, von einer Grundspannung $U_g = 0$ V ausgehend, eine Pulsspannung $U_p = \pm 0.5$ V eine Zeit t_p lang an die Probe angelegt. Anschließend wird auf U_g zurückgeschaltet und über einen Verstärker und Integrator die Ladungstransiente der Probe gemessen. Diese Transiente ist im einfachsten Sinne entweder eine Lade- oder Entladekurve der Probe, je nachdem ob $U_g - U_p$ eine Spannung in Durchlassrichtung oder eine Sperrspannung ergibt. Es ist zu beachten, dass die theoretischen Vorbetrachtungen aus [34, 35, 37, 40–42] stets forderten, dass die Pulszeit t_p stets *wesentlich größer* sein sollte als die zu messenden Zeitkonstanten τ . Zwar waren die theoretischen Betrachtungen in diesen Referenzen stets für Defektstellen in anorganischen Halbleitern durchgeführt aber wie [23] zeigt, ist diese Forderung auch für organische Halbleiter von großer Wichtigkeit.

Messergebnisse und deren Auswertung In den Abbildungen 2.7 a) und 2.7 b) sind QTS Spektren aus [19] dargestellt. Dabei ist Abbildung 2.7 b) lediglich eine Detailansicht von 2.7 a). Diese Spektren sollten als Vorlage für die Simulationen dienen. Man erkennt in den Abbildungen je zwei Extrema pro Transiente. Beide Extrema bedürfen einer Diskussion. Aus Abbildung 2.7 a) wird deutlich, dass die Extrema bei $t \approx 10^{-6}$ s unabhängig von der Temperatur sind. Dies ist atypisch, da die Extrema bei $t \approx 10^{-3}$ s eine Abhängigkeit zeigen.

Wie die Abbildung 2.8 zeigt, sind die ersten Extrema wohl nur als Artefakte zu werten, welche durch den im Aufbau verwendeten Integrator zu Stande kommen. In der Abbildung sind QT-Spektren zu sehen die an RC-Gliedern aufgenommen wurden. Diese RC-Glieder weisen eine bestimmte Entladezeit τ auf. Für $\tau < 10^{-5}$ s ist stets ein Extremum bei $t = 10^{-6}$ s sichtbar. Da das erste Extremum aus Abbildung 2.7 a) unabhängig von Prozessparametern ist und stets auftritt, ist dieses wohl ein Extremum welches vom Aufbau des Experiments abhängt.

Die weiteren Extrema aus Abbildung 2.7 b) zeigen zwar eine Abhängigkeit von der Temperatur und scheinen daher wirklich Extrema zu sein welche ihren Ursprung in Unordnungseffekten haben, doch wird eine Anpassung von simulierten Kurven an diese experimentellen Werte schwierig, da es mehrere Parameter (u.a. die Pulszeit t_p) gibt, welche die Position des Extremums und die Form des gesamten Spektrums beeinflussen [23], und nicht zu allen offenen Parametern experimentelle Referenzen vorliegen.



b)

Abbildung 2.7: Experimentell bestimmte QT-Spektren an Kupferphthalocyaninproben, aus [19]. Die Abbildung a) zeigt dabei eine Übersicht von $t = 10^{-6}$ s bis $t = 10^0$ s. Um eine genauere Auswertung des zweiten, kleineren Extremums zu ermöglichen, wurde in b) eine Detaildarstellung der Spektren von $t \approx 10^{-5}$ s bis $t \approx 10^0$ s durchgeführt. Dabei sind auch mehrere in b) dargestellte Kurven der Übersichtlichkeit halber in a) ausgeblendet. Die Forderung $t_p \gg \tau$ wurde bei diesen Messungen nicht beachtet.

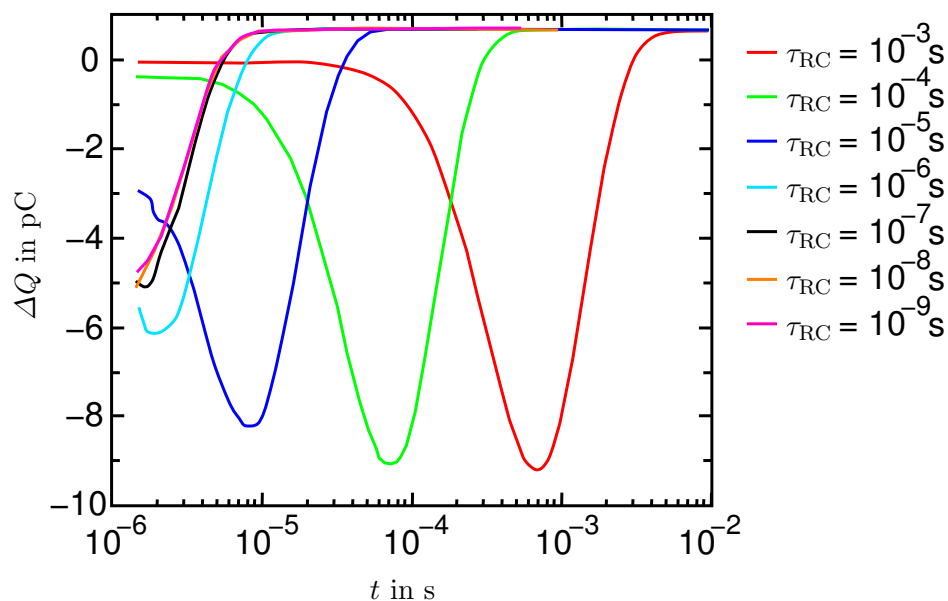


Abbildung 2.8: Experimentelle Untersuchung der Messapparatur aus [19] mittels Normbauteilen (bisher noch nicht veröffentlicht). Es wurden QT-Spektren von verschiedenen RC-Gliedern aufgenommen. Man erkennt, dass für Entladezeiten $\tau < 10^{-5}$ s stets ein Extremum bei $t = 10^{-6}$ s sichtbar ist.

Zusammenfassend kann bemerkt werden, dass aus [19] folgendes Verhalten der ermittelten Zeitkonstanten τ bezüglich der experimentellen Größen U_p , t_p und T festgestellt werden kann:

- Die ermittelten Zeitkonstanten zeigen eine arrheniusförmige Temperaturabhängigkeit¹⁴ (mit Ausnahme der in Abb. 2.7 b) gezeigten Messreihe mit positiver Pulsspannung)
- Eine Feldabhängigkeit (bzw. Pulsspannungsabhängigkeit) wurde nur insoweit geprüft, als dass, das Vorzeichen der Pulsspannung umgekehrt wurde, eine hier nicht aufgeführte Abbildung aus [19] für eine Probe aus Aluminium/CuPc/Silizium zeigte symmetrisches Verhalten bezüglich des Vorzeichens der Pulsspannung. Diese Abweichung zu Abb. 2.7 b) ist nicht unmittelbar erklärlich.

¹⁴arrheniusförmige Temperaturabhängigkeit: Ursprünglich für die Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionsraten k von S. Arrhenius aufgestellt und erklärt, beschreibt es den Sachverhalt $k = A \cdot \exp(-E_a/(k_B T))$, und wird hier wg. der gleichen Abhängigkeit, wie auch in [19], als Begriff benutzt.

2.2 Theoretische Vorbetrachtungen

Seit Mitte der 40er Jahre des 20. Jahrhunderts ist die Untersuchung organischer Stoffe bezüglich ihres Leitungsverhaltens von Bedeutung. Von fundamentalem Interesse ist die Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit μ der Bauteile, welche sich nach Gl. (2.4) [12, 46] ergibt.

$$\mu = \frac{|\vec{v}_D|}{|\vec{F}|} \quad (2.4)$$

In dieser Gleichung steht $|\vec{v}_D|$ für den Betrag der Driftgeschwindigkeit und $|\vec{F}|$ für den Betrag des elektrischen Feldes. Dabei stellte sich vor allem die Frage nach der Art des Leitungsmechanismus, um Vorhersagen über das Verhalten der Leitfähigkeit oder den Ablauf chemischer Reaktionen durchführen zu können. In diesem Abschnitt soll ein kurzer zeitlicher Abriss zur Entwicklung der heute gültigen Kenntnisse gegeben werden. Im Besonderen wird dabei auf das Hüpfleitungsmodell (engl. Hopping) eingegangen. Zum Schluss sollen numerische Aspekte der Simulationsrechnungen diskutiert werden.

2.2.1 Physikalische Charakterisierung der im Experiment verwendeten Proben

Im Experiment werden, wie oben erwähnt, Proben aus ITO bzw. n^+ -Silizium (stark n -dotiertem Silizium), CuPc und Aluminium erstellt. Diese, ohne größeren Aufwand herstellbaren Proben, wurden schon seit einiger Zeit auf ihre Eigenschaften als photoelektrisches Bauteil (Solarzelle) untersucht [47]. Jedoch wurde ein sehr kleiner Wirkungsgrad von lediglich 0,6 % festgestellt. Eine Verbesserung der Leitungseigenschaften und des Absorptionsvermögens eines solchen Bauteils ist daher erforschenswert. Die Verwendung des Aufbaus als Solarzelle erklärt auch die Verwendung von ITO, da ITO zu den transparenten und leitfähigen Oxiden zählt (Abk. TCO, aus engl. transparent conducting oxide) [48] und somit als für sichtbares Licht transparente Elektrode genutzt werden kann. Dabei entsteht allerdings ein Konflikt zwischen Leitfähigkeit der Elektrode und Transparenz¹⁵ [49, 50]. Dieser macht eine Verbesserung der Leitungseigenschaften des CuPcs bzw. der Kontakte zwischen CuPc, ITO und Aluminium nötig, um die gesamte Effizienz zu steigern. Bei der Verarbeitung der Materialien sind die resultierenden Eigenschaften des Bauteils abhängig von mehreren Faktoren:

¹⁵Durch Einsetzen der Beziehung $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ in die Maxwellgleichungen, mit σ als elektrischer Leitfähigkeit, ergibt sich die Telegraphengleichung für elektrisch leitfähige Medien $\nabla^2 \vec{E} = \frac{\epsilon_r}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$, deren Lösung gedämpfte elektromagnetische Wellen darstellen. Aus der Dispersionsrelation für die Wellenzahlvektoren der Wellenfunktion ergibt sich der lineare Zusammenhang zwischen Absorptionsindex $\alpha' \propto \sigma$. Wird also die Leitfähigkeit eines Medium erhöht, so ergibt sich immer eine höhere Absorption elektromagnetischer Wellen im Medium.

1. Reihenfolge der Verarbeitung der Materialien [51], Kapitel 4
2. Schichtdicken der erzeugten Schichten [30, 51–53]
3. Umgebungsbedingungen wie Substrattemperatur, Druck oder die Art des verwendeten Schutzgases [53–55]
4. Art des verwendeten Metalls (andere als Al) [56]
5. Oberflächenrauheit der Oberflächen, da in sehr rauen Proben die später aufgebrauchten Metallatome die Elektronen aus dem CuPc in Mulden besser binden können. [18]

Diese Aufzählung ist dabei nicht komplett, sondern soll nur als Orientierung dienen. Die genannten Aspekte sollten betrachtet werden, um die Eigenschaften von CuPc bei der Verarbeitung einschätzen zu können. Die Anpassung von Experiment und theoretischem Modell kann dadurch erleichtert werden.

Die Verarbeitungsbedingungen, im Speziellen die Reihenfolge der aufgebrauchten Materialien in [19] bedeuten, dass bei einer Schichtdicke des CuPc von weniger als 2 μm die CuPc Moleküle vorrangig parallel zur Oberflächennormalen des ITO ausgerichtet aufwachsen [57] und diese Struktur auch bis zum Aluminium erhalten geblieben sein sollte [51]. Dem widerspricht allerdings die hohe Oberflächenrauigkeit der Probe, welche eine amorphe Struktur der Moleküle oder zumindest eine starke Störung der Ordnung andeutet. In [58] wurde festgestellt, dass bei normalem Aufwachsen und einer Schichtdicke von ~ 200 nm eine Mischung von ca. 10 nm großen, unterschiedlich ausgerichteten Kristalliten und einzelnen Molekülen vorliegt. Die Modellierung dieser Situation wird im Abschnitt 2.3.1 beschrieben, wobei die Voraussetzungen einer eher ungeordneten Probe entsprechen.

In Abbildung 2.9 ist das schematische Bändermodell für die einzelnen Komponenten des Aufbaus gezeigt. Das Wort „Bänder“ hat, wie später noch erläutert wird, für CuPc eine gesonderte Bedeutung und hebt sich von den in Halbleitern üblichen Bändern an dieser Stelle ab. Auf die explizite Darstellung des Sachverhaltes für n^+ -Silizium anstelle von ITO wird an dieser Stelle verzichtet. Bei beiden Stoffen liegt das chemische Potential innerhalb eines Bandes. Daher ist Leitung möglich. Aus diesem Grund ist die Austrittsarbeit von diesem chemischen Potential in Abb. 2.9 eingetragen. Bei hochdotierten Stoffen wie n^+ -Silizium ist dieser Sachverhalt plausibel, bei ITO hingegen ist dies nicht ohne weiteres begründbar, da Indiumzinnoxid zunächst eine große Energielücke von 4 eV zwischen Valenz- und Leitungsband zeigt, in der sich das chemische Potential befindet. Bringt man nun aber Zinn in den Werkstoff ein, so bilden sich drei zusätzliche s-artige Bänder aus [63], wobei das chemische Potential in einem dieser Bänder liegt [64]. Dadurch ist eine metallartige Leitung möglich [65]. Bei der Quantifizierung der energetischen Lage des HOMO und des LUMO von CuPc stellt man fest, dass sich die Werte, welche man in der Literatur

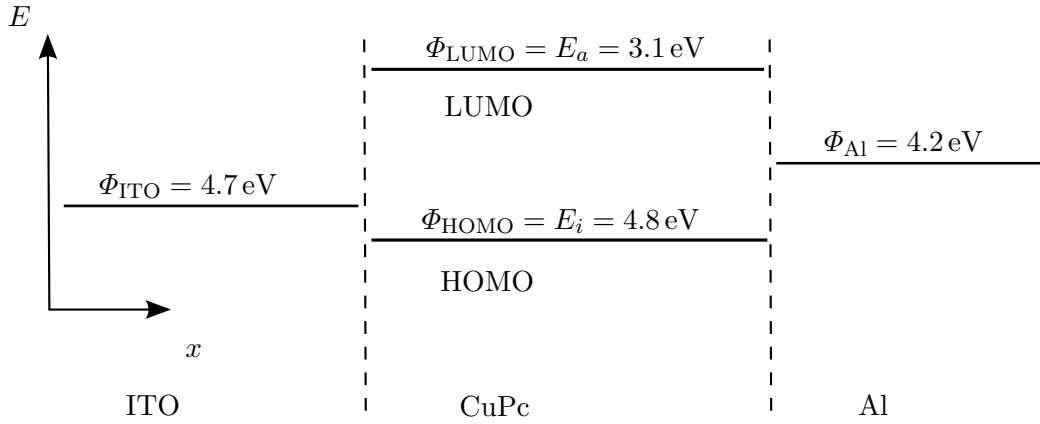


Abbildung 2.9: Energieschema zum Aufbau von ITO/CuPc/Al. Die Darstellung zeigt den Sachverhalt vor der Kontaktierung. Die Energiewerte für die Austrittsarbeit vom ITO und die Energien des HOMO und des LUMO von CuPc stammen aus [59] und decken sich mit den Angaben aus [19]. Es ist zu bemerken, dass die Austrittsarbeit von ITO sehr von den Verarbeitungsbedingungen abhängt [60, 61]. Daher kann sie zwischen 4.3 eV bis 5.1 eV variieren [62]. Die Angaben zur Austrittsarbeit von Aluminium wurden aus [19] übernommen und gegengeprüft [60].

findet [55, 66], von denen in Abb. 2.9 unterscheiden. Eine Untersuchung durch eine Arbeitsgruppe um Castellani schaffte in dieser Hinsicht Klarheit [67], da sich zeigt, dass die Ausrichtung der CuPc Moleküle bezüglich der ITO Schicht eine wichtige Rolle spielt. Die in Abb. 2.9 angegebenen Werte für $\Phi_{\text{HOMO}} = E_i = 4.8 \text{ eV}$ und $\Phi_{\text{LUMO}} = E_a = 3.1 \text{ eV}$ entsprechen daher denen, welche man für eine Ausrichtung der CuPc Moleküle parallel zur Normalen der ITO Kontaktebene ermittelt hat, wie es auch in diesem Fall vorliegt [51, 67]. Beim Kontaktieren des CuPc mit ITO bzw. n^+ -Silizium und Aluminium gleichen sich die chemischen Potentiale der Stoffe an. Einer Arbeitsgruppe um Rajaputra gelang es durch Messung der Leerlaufspannung, die Lage des Fermi-niveaus im CuPc bei Kontakt mit Aluminium zu bestimmen [52]. Bei einer Probendicke von 140 nm CuPc befindet sich das chemische Potential des Aluminiums 0.16 eV über dem HOMO des CuPc. Dieser Wert sinkt mit Verkleinerung der Schichtdicke des CuPc. Diese Erkenntnis deckt sich mit Aussagen, welche von Antohe und Zeng [47, 66] gemacht wurden, dass CuPc ein Defektelektronenleiter ist. Der Übergang zwischen ITO bzw. n^+ -Silizium und CuPc wird zudem als Übergang beschrieben, der dazu geeignet ist, Defektelektronen zu injizieren, und ohmsches Kontaktverhalten zeigt [68]. Der Kontakt zum Aluminium wird hingegen als Schottkykontakt beschrieben, ein Kontakt, welcher eine Sperr- und eine Durchlassrichtung besitzt. Dieses Schottkydiodenverhalten wurde für den Aufbau ITO/CuPc/Al durch

mehrere Arbeitsgruppen nachgewiesen [19, 43, 44], siehe Abschnitt 2.1.3.

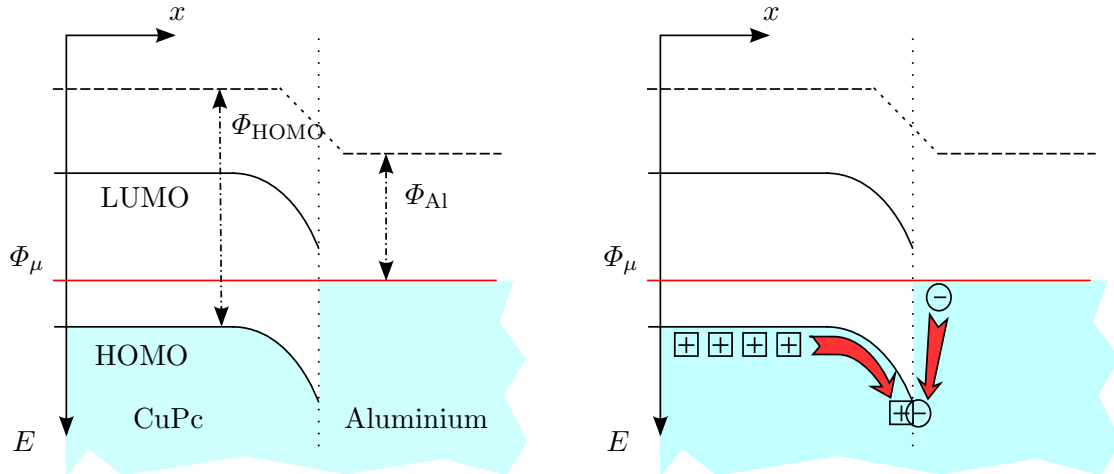


Abbildung 2.10: Nähere schematische Darstellung des Kontaktes CuPc/Al, nach H. Föll [69], für den Fall, dass CuPc als einfacher p-Halbleiter gesehen würde. Φ_μ bezeichnet das chemische Potential des Systems. Die Abbildung verdeutlicht gut, warum der Kontakt CuPc in einer sehr einfachen Weise als Schottkykontakt gedeutet werden kann. In der rechten Abbildung sind die Ströme dargestellt, die ohne äußeres Feld fließen und so den Kontakt in das thermodynamische Gleichgewicht überführen.

Die Abbildung 2.10 zeigt in einfacher Weise, warum der Übergang CuPc/Al Schottkykontaktverhalten zeigt. Dabei wurde die Annahme gemacht, dass CuPc ein einfacher p-Halbleiter sei. Dies trifft natürlich nur sehr eingeschränkt auf den organischen Halbleiter CuPc zu. Trotzdem kann man prinzipielle Aussagen über den Kontakt ausführen. In der Abbildung wurde deutlich gemacht, dass Elektronen (in der Abbildung mit Kreisen und „-“ dargestellt) aus dem Metall in das Valenzband des Halbleiters injiziert werden. Dies kann auch in anderer Richtung gedeutet werden. Dann werden Defektelektronen (in der Abbildung mit Kästchen und „+“ dargestellt) aus dem Valenzband in das Metall injiziert [69]. Daher nimmt die Defektelektronendichte lokal im Halbleiter ab und es baut sich eine Barriere auf. Es findet eine Bandverbiegung statt, verursacht durch das steigende Feld der lokalisierten Dotierungsladungen. Für weiteren Transport muss diese Barriere zunächst überwunden werden. In einem reinen p-Halbleiter würde daher eine Raumladungszone, die in diesem Fall sog. Schottkyverarmungszone (enlg. Schottky depletion layer), entstehen. Daher bildet sich eine Sperr- und eine Durchlassrichtung [70]. Die Durchlassrichtung wird durch eine positive Spannung U am CuPc bzw. ITO erzeugt, da sich dadurch das CuPc auf der Energieachse in Abb. 2.10 absenkt und daher die Barriere für einen Defektelektronenstrom in Richtung Aluminium kleiner wird. Der entgegengesetzte Effekt tritt ein,

wenn man an der Aluminiumseite eine positive Spannung U anlegt. Dadurch vergrößert sich die Schottkyverarmungszone.

Es bleibt nun noch zu klären, ob in einem organischen Halbleiter wie CuPc eine solche Bandverbiegung überhaupt stattfindet – ob es sich überhaupt um eine Bandverbiegung handelt. Im folgenden Abschnitt wird sich zeigen, dass in CuPc keine echten Bänder existieren, sondern vielmehr eine Ansammlung von lokalisierten Zuständen um das energetische HOMO- bzw. LUMO-Niveau. Die wahren Verhältnisse in einem organischen Halbleiter unterscheiden sich von diesen theoretischen Überlegungen zu anorganischen p-dotierten Halbleitern. Bringt man einen organischen Stoff in Verbindung mit einem Metall, so bildet sich eine Potentialbarriere. Diese kommt nicht alleine durch Bandverbiegung zustande [71]. Diese ist bereits in [52] angedeutet. Diese Barriere hat mehrere Ursachen, welche unter dem Begriff Grenzschichtdipoleffekte (engl. interface dipole) zusammengefasst werden. Diese Dipoleffekte haben sehr verschiedene Ursachen und daher ist der sprachliche Gebrauch des Wortes „Dipol“ nicht immer korrekt [72, 73]. Diese Dipoleffekte kann man grundsätzlich in einen Anteil aufteilen, welcher durch Chemisorption und einen Anteil welcher durch Physisorption entsteht. Chemisorption beschreibt die chemische Verbindung zwischen CuPc und Aluminium, und die daraus resultierende chemische Veränderung von CuPc bzw. Aluminium [74]. Mit Physisorption beschreibt man die Veränderung der Zustandsdichte, welche in den Randbereichen des Metalls durch den Kontakt zum Halbleiter erfolgt [75, 76]. Bei der Physisorption findet i. A. kein Ladungsaustausch statt. Die Barrierehöhe für einen Defektelektronenstrom zwischen CuPc und Aluminium wurde experimentell auf eine Höhe von 1.2 eV bestimmt [52, 77]. Dies entspricht einer sehr hohen Barriere. Allerdings ist die Breite der Barriere sehr schmal (~ 2 nm) [57, 78], so dass ein Tunneln von Ladungsträgern möglich ist. Dieser Wert von 1.2 eV, als Barrierehöhe für die Injektion von Defektelektronen vom Aluminium in das CuPc, wird durch [79, 80] bestätigt. Aussagen aus [67] weisen darauf hin, dass die energetische Barriere für eine Elektronenemission vom Aluminium in das CuPc eine Barriere von ~ 1.2 eV aufweist. Daher wäre der Transport von Defektelektronen von CuPc in das Aluminium der wesentliche Ladungstransportprozess. Demnach müsste die Barrierehöhe für einen Defektelektronentransport kleiner als 1.2 eV sein, damit Defektelektronentransport bevorzugt würde.

Nachdem die Verhältnisse am Kontakt CuPc/Al analysiert wurden, soll noch kurz etwas zu den energetischen Verhältnissen am Kontakt ITO/CuPc bzw. n^+ -Si/CuPc vermerkt werden. Da schon in den ersten Erwähnungen einer Struktur ITO/CuPc/Al der Kontakt ITO/CuPc als ohmscher Kontakt identifiziert wurde, kann eine mögliche energetische Barriere für den Defektelektronentransport nicht in der Größenordnung der Höhe der Barriere des CuPc/Al Kontaktes liegen. Dies wird durch Aussagen aus [67] bestätigt. Darin wird eine Barriere für die Defektelektroneninjektion von ITO in CuPc von $\Delta_h = 0 \dots 0.2$ eV angegeben. Diese Werte gelten für plasmagereinigte und nassgereinigte ITO Proben. Dabei wird vorausgesetzt, dass sich die CuPc Moleküle

vorwiegend parallel zur Normalen der ITO-Kontaktebene ausrichten. Dies sollte bei der vorliegenden Probe der Fall gewesen sein.

2.2.2 Leitungsmechanismen in ungeordneten organischen Halbleitern

Die Übergangsratengleichung des Hüpfleitungsmechanismus

Bereits 1946 stellte Szent-Györgyi fest, dass es notwendig sei, in organischen Komplexen die Elektronen der vorhandenen π -Bindungen nicht als einzelne Teilchen zu sehen. Die Wechselwirkung der Ladungsträger miteinander muss berücksichtigt werden. Dies führt zu kollektiven Eigenschaften [81]. Diese Erkenntnisse wurden von Bayliss [82] aufgegriffen und derart erweitert, dass er für die π -Elektronen eines organischen Moleküls ein einfaches „metall“-artiges Modell annahm. Weiterhin kam er zu dem Schluss, dass mit einer Erweiterung dieses einfachen Modells hin zu einem „halbleiter“-artigen Modell und einem zusätzlichen Transportmechanismus für den Intermolekularen Transport, ein Modell aufgestellt werden könnte, welches photoelektrische Eigenschaften erklären könnte. Diese Betrachtungsweise wurde schrittweise für dotierte, verunreinigte oder nicht polymerartige Proben revidiert [11, 83].

Für verunreinigte oder dotierte Proben anorganischer Halbleiter existierte eine ähnliche Diskussion. Daher wurde für anorganische Halbleiter ein Leitungsmechanismus vorgeschlagen, bei welchem sich die Ladungsträger im Festkörper auf lokalisierten Zuständen befinden. Diese Zustände entstehen durch Defekte, vorhandene Ionen oder Deformationen [84–86]. Ladungsträger können sich von einem Zustand zum nächsten bewegen [87–89]. In [89] wird von Miller und Abrahams für diesen Bewegungsmechanismus das sogenannte Hüpfen (engl. Hopping), welches einem einphononassistierten Tunnelprozess entspricht, vorgeschlagen.

Ausgehend vom Ansatz für eine lokalisierte Wellenfunktion im schwach gestörten Gitter

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^n \alpha_p F_p(\mathbf{r}) \phi_p(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

errechneten Miller und Abrahams [89] für die Übergangswahrscheinlichkeit U_{ij} eines Ladungsträgers von einem lokalisierten Zustand i zu einem anderen j unter Aufnahme eines Phonons folgenden Ausdruck

$$U_{ij} = \frac{E_1^2}{\pi \rho_0 s^5 \hbar^4} W^2 |\Delta| n_q. \quad (2.6)$$

Dabei steht $\phi_p(\mathbf{r})$ in Gl.(2.5) für die Blochwellenfunktion des p -ten Leitungsbandes des Festkörpers. Die Variable α_p ist der Koeffizient für den p -ten Zustand der Summe über alle Bänder p . Mit $F_p(\mathbf{r})$

$$F_p(\mathbf{r}) = (\pi a^2 b)^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{-((x^2+y^2)/a^2+z^2/b^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.7)$$

wird eine einhüllende wasserstoffartige Funktion beschrieben. Hierbei stehen a und b für die Ellipsenachsen¹⁶ der s-artigen Wellenfunktion.

Die Gleichung (2.6) ist im wesentlichen die Integration von Fermis Goldener Regel über den gesamten k -Raum der Phononen.¹⁷ Fermis Goldene Regel beschreibt die Übergangsrate eines Zustands in einen anderen bei Beeinflussung des Systems durch einen Störhamiltonian. Der gestörte Hamiltonian dieses Problems ergibt sich dabei durch die Einbeziehung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung als Störung. In Gleichung (2.6) stehen ρ_0 , s , n_q und E_1 für die Dichte der Defekte/Lokalisierungszentren, die longitudinale Schallgeschwindigkeit, die Ladungsträgerdichte und die Deformationskonstante. Dabei hat die Deformationskonstante die Bedeutung der Energie, welche durch die Bewegung des Ladungsträgers von seinem Ausgangszustand i hin zum ionisierten Endzustand j durch Deformation im Festkörper entsteht. Die Konstanten π und \hbar bezeichnen die Kreiszahl und das reduzierte plancksche Wirkungsquantum. Es verbleiben zwei Variablen – Δ und W . Die erste Variable beschreibt den energetischen Gewinn des Systems bezüglich des Coulombfeldes der nächsten unbesetzten Störstelle a durch

$$\Delta = (\psi_i, V_a \psi_i) - (\psi_j, V_a \psi_j). \quad (2.8)$$

Dabei steht V_a für das Potential der Störstelle a . Die Schreibweise (ψ_i, ψ_j) steht für das Skalarprodukt zweier Zustände miteinander. Dieser Term kann durch $\Delta = E_i - E_j$ abgeschätzt werden [89]. Die Variable W wird als Resonanzenergie des räumlichen Überlapps der Zustände ψ_i und ψ_j sowie der Wechselwirkung des Zustandes i mit dem Coulombpotential der Zustände j und i interpretiert. Diese lässt sich durch die Operatoren L , J und S ausdrücken. Der Operator L beschreibt die Wechselwirkung der lokalisierten Wellenfunktion des Zustandes j mit dem Coulombpotential des Zustandes i . Der quantenmechanische Operator J quantifiziert die Wechselwirkung der Wellenfunktion des Zustandes i mit dem Coulombpotential des Zustandes j . Der dritte Operator S drückt das Überlappungsintegral der Zustände j und i aus. Die Resonanzenergie lässt sich dann mit

$$W = L - SJ = -(\psi_i, [e^2/(4\pi\epsilon_0\mathbf{r}_i)]\psi_j) + (\psi_i, \psi_j)(\psi_i, [e^2/(4\pi\epsilon_0\mathbf{r}_j)]\psi_i), \quad (2.9)$$

beschreiben. Dabei steht e für die Elementarladung und ϵ_0 für die dielektrische Konstante. Durch Miller und Abrahams wird für den Erwartungswert der Winkelverteilung der Resonanzenergie $\langle |W|^2 \rangle$ folgender Ausdruck formuliert

$$\langle |W|^2 \rangle = \left(\frac{2e^2}{3 \cdot 4\pi\epsilon_0 a^2} \right)^2 \frac{1}{n} \left(\frac{\pi a}{4\kappa R} \right)^{\frac{1}{2}} R^2 e^{-\frac{2R}{a}}. \quad (2.10)$$

¹⁶Eine Herleitung der Gl. (2.5) für lokalisierte Defektzustände durch Luttinger und Kohn findet sich in [90, 91]

¹⁷Näheres in [92] Kapitel 4.1 bis 4.3.

Dieser Ausdruck beschreibt den nicht isotropen Sachverhalt, welcher durch Gl. (2.7) erzeugt wird. In Gl. (2.10) bezeichnet n die Anzahl der Minima der Blochwellenfunktion von i bzw. j , da es sein kann, dass i oder j nicht Grundzustände sind. Die Variable κ beschreibt das Verhältnis der beiden Hauptachsen der einhüllenden wasserstoffartigen Wellenfunktion $\kappa = (a/b)^2 - 1$. Für den isotropen Fall wird der Term $\sqrt{\left(\frac{\pi a}{4\alpha R}\right)}$ zu Eins und es gilt $R = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = R_p = a(x_{ij}^2/a^2 + y_{ij}^2/a^2 + z_{ij}^2/b^2)^{\frac{1}{2}}$, wobei $x_{ij} = x_i - x_j$ usw., da für diesen Fall $a = b$ gilt. Für den Fall des thermischen Gleichgewichts zeigt sich, dass die Raten $U_{i(\chi),j(\beta)}$ und $U_{j(\beta),i(\chi)}$ nicht gleich sind. Es ergibt sich die Bedingung

$$U_{i(\chi),j(\beta)} e^{\frac{E_{j,\beta}}{k_B T}} = U_{j(\beta),i(\chi)} e^{\frac{E_{i,\chi}}{k_B T}}, \quad (2.11)$$

da die Übergänge im thermodynamischen Gleichgewicht symmetrisch sein müssen. In dieser Gleichung stehen χ und β für die Quantenzahlen der Subzustände, da in [89] an dieser Stelle die Herleitung auf angeregte gebundene Zustände ausgedehnt wird.

Aus Gleichung (2.6), (2.10) und (2.11) erhält man nun unter der Voraussetzung $\langle E_j - E_i \rangle \ll 2k_B T$ [93], wobei $\langle E_j - E_i \rangle$ den Erwartungswert der Verteilung bezeichnet, die Ratengleichung, wie sie in [10, 94, 95] aufgeführt und verwendet wird.

$$\Gamma_{ij} = \nu_0 e^{-\frac{R_{ij}}{\alpha}} \cdot \begin{cases} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} & \text{für } \Delta E > 0, \\ 1 & \text{für } \Delta E < 0. \end{cases} \quad (2.12)$$

In Gl. (2.12) steht $\Delta E = E_i - E_j - q\vec{F}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ für den energetischen Abstand zweier lokalisierter Zustände, α für die Lokalisierungslänge und ν_0 beschreibt die Phononenfrequenz des Festkörpers (auch engl. bezeichnet mit attempt-to-escape-frequency). Es ist zu beachten, dass diese Formel nur für $R_{ij} \gg \alpha$ gilt, da ein Faktor $(R_{ij}/\alpha)^2$ gegenüber $\exp(-2r_{ij}/\alpha)$ (siehe Gl. 2.10) vernachlässigt wurde. Die Anwendung von Γ_{ij} auf ungeordnete Systeme ist eine Erweiterung der Näherungen die zu Gl. (2.12) führen, da die eigentliche Herleitung von Miller und Abrahams in ihren Grundzügen und Voraussetzungen (siehe [90, 91]) nur für leicht gestörte kristalline Systeme galt. Später konnte durch Thouless gezeigt werden, dass, solange die Lokalisierung der Zustände der eines Wasserstoffgrundzustandes gleicht (Wellenfunktion fällt mit $\exp(-\xi \mathbf{r})$ ab), die Herleitung von Miller und Abrahams auch für ungeordnete Systeme gilt [96]. Die Voraussetzung, dass $\langle E_j - E_i \rangle \ll 2k_B T$ gelten muss, um die linearen Terme vernachlässigen zu können, impliziert zugleich, dass die benutzten elektrischen Felder nicht zu groß sein dürfen, da sie im einfachsten Fall über $E_i = E_{i,X} + qx_i F$ den wesentlichen Beitrag für die Differenz des Erwartungswertes liefern.

Um weitere analytische Vorhersagen, speziell über den Strom eines solchen Systems machen zu können, betrachtet man nun den Festkörper und die darin enthaltenen Positionen für mögliche lokalisierten Zustände als Widerstandsnetzwerk. So erfolgte

es auch in [89,97]. Für den Fall des thermischen Gleichgewichts können mit Hilfe der Kirchhoff'schen Gesetze folgende Gleichungen aufgestellt werden:

$$\sum_{\chi, i(\neq j)} V_{i(\chi),j(\beta)} / Z_{i(\chi),j(\beta)} = 0, \quad (2.13)$$

was der ersten Kirchhoff'schen Regel entspricht, und

$$j = \sum_{\chi, \beta} \sum_{i>S, j<S} \frac{V_{i(\chi),j(\beta)}}{Z_{i(\chi),j(\beta)}}, \quad (2.14)$$

entspricht der zweiten Kirchhoff'schen Regel. Dabei ist $Z_{i(\chi),j(\beta)}$ der Widerstand zwischen den Zuständen i und j welcher durch

$$Z_{i(\chi),j(\beta)} = S \left[1 + \sum_{\gamma} e^{\frac{-E_j\gamma + \zeta}{k_B T}} \right] \left[1 + \sum_{\gamma} e^{\frac{-E_i\gamma + \zeta}{k_B T}} \right] e^{\frac{E_i\chi - \zeta}{k_B T}} \left[\frac{e^2 U_{i(\chi),j(\beta)}}{k_B T} \right]^{-1}, \quad (2.15)$$

gegeben ist. Hierbei ist S die Fläche durch welche der Strom fließt, ζ das chemische Potential des Systems und γ steht, wie χ und β für die Quantenzahl des Subzustandes der lokalisierten Wellenfunktionen i und j . Die Variable $V_{i(\chi),j(\beta)}$ beschreibt die Spannung, welche über dem Widerstand abfällt

$$V_{i(\chi),j(\beta)} = \epsilon_{i\beta} - \epsilon_{j\chi} - E_{j\beta} + E_{i\chi} + eF(x_j - x_i), \quad (2.16)$$

wobei F die elektrische Feldstärke ist. In [97] wurde die Näherung verwendet, dass für die lokalisierten Zustände i und j nur die Grundzustände erlaubt sind. Die Summationen über χ, β und γ entfallen in diesem Fall und $\epsilon_{i\beta}$ respektive $\epsilon_{j\chi}$ sind Null. Man erhält für diesen Fall die Relation

$$Z_{ij} \propto (U_{ij} f_i (1 - f_j))^{-1}. \quad (2.17)$$

In dieser Gleichung steht $f_{i,j}$ für die Wahrscheinlichkeit, dass der Zustand i bzw. j von einem Ladungsträger okkupiert ist. Diese Wahrscheinlichkeiten f_i sind über die Mastergleichung dieses Systems zugänglich

$$\frac{df_i}{dt} = \sum_j [U_{i,j} f_j(t) - U_{j,i} f_i(t)]. \quad (2.18)$$

Es ist nun möglich mithilfe der Rate aus Gl. (2.12) über mehrere Wege Vorhersagen über das Verhalten eines, in geeigneter Weise präparierten, Systems zu tätigen. Zum einen kann man theoretische Betrachtungen mit Hilfe von zeitlich kontinuierlichen brownischen Bewegungen¹⁸ durchführen, wie es in [98,99] gemacht wurde. Dabei stellt

¹⁸Die Englische Bezeichnung lautet „continous time random walk“, daher wird in der Fachliteratur meist kurz mit CTRW abgekürzt.

man unter anderem fest, dass aufgrund der fehlenden Gleichheit von $U_{i(\chi),j(\beta)}$ und $U_{j(\beta),i(\chi)}$ im thermischen Gleichgewicht der Transportprozess eines Ladungspaketes ein dispersiver Prozess ist. Die zweite Möglichkeit besteht darin, die Übergangsraten aus Gl. (2.12) in eine Monte-Carlo Simulation einzubinden [10, 95, 100]. Dies wurde hier durchgeführt. Dabei ist es notwendig die Energien E_i der lokalisierten Zustände zu bestimmen, bzw. die Verteilung dieser Energien zu wissen. Ein dritter Ansatz wurde von einer Arbeitsgruppe um Baranovskii durchgeführt [101]. Darin werden mit dem Ratenmodell von Miller und Abrahams über Perkolationsstheorie¹⁹ an einem Widerstandsnetzwerk Aussagen über die Leitfähigkeit und Thermokraft von organischen Halbleitern getätigt. Dieser Perkolationsansatz wurde von Ambegaokar *et al.* [102] für anorganische amorphe Systeme entwickelt. Die Gruppe um Baranovskii kommt dabei zu dem Schluss, dass Aussagen möglich sind und für tiefe Temperaturen mit den Aussagen des zweiten und ersten Ansatzes übereinstimmen. Auch für diesen dritten Weg ist es notwendig, Voraussetzungen über die Verteilung der Energien der lokalisierten Zustände zu treffen. Ein Zugang dazu wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

Das Gaußsche Unordnungsmodell

Das sogenannte Gaußsche Unordnungsmodell²⁰ [10, 95] gibt eine mögliche Verteilung der Energien E_i der lokalisierten Zustände im amorphen an. Das Modell wurde ursprünglich von Silinsh entwickelt [103], um Aussagen über die energetische Verteilung der quasi-kontinuierlichen Fallenverteilungen in organischen Kristallen um das LUMO und HOMO tätigen zu können.

Bässler erklärte die Anwendbarkeit der Ratengleichung (2.12) damit, dass Moleküle im Festkörper nur durch die verhältnismäßig schwache van-der-Waals-Wechselwirkung²¹ gebunden sind. In einem perfekten organischen Halbleiterkristall liegt allerdings Bandleitung als Leitungsmechanismus vor. Mit steigender Temperatur werden immer mehr Phononen im Festkörper angeregt. Dies führt zu einer vermehrten Streuung von Ladungsträgern beim Transport. Daraus resultiert eine Verminderung der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur für organische Bandhalbleiter. Dieser Verringerung der Leitfähigkeit in geordneten organischen Halbleitersystemen wirkt

¹⁹Perkolationsstheorie, vom lat. *percolare* \leftrightarrow dt. durchsickern (lassen), ist eine mathematische Beschreibung einer Klasse von Problemen. Diese Probleme haben alle die Fragestellung: Ab wann kann ein Teilchen eine gegebene Struktur durchdringen, bei welcher Raumpunkte in bestimmter Weise angeordnet, aber zufällig mit einander verbunden sind? (Frage nach der sog. Perkolationschwelle) Für das Hüpfleitungsproblem stellt die zufällige Verbindung die Übergangsrategleichung dar und die Raumpunkte die vier Koordinaten der lokalisierten Zustände (Ort und Energie). Näheres in [92] Kapitel 4.8

²⁰Im Engl. „Gaussian Disorder Model“, daher wird dieses Modell oft mit GDM abgekürzt.

²¹Die van-der-Waals-Wechselwirkung ist eine Wechselwirkung welche relativ schwach ist. Sie tritt zwischen Atomen oder Molekülen als nichtkovalente Wechselwirkung auf. D. h. es findet kein Ladungsaustausch statt. Sie ist nach dem niederländischen Physiker Johannes Diderik van der Waals benannt, der diese Wechselwirkung 1873 in seiner Dissertation beschrieb.

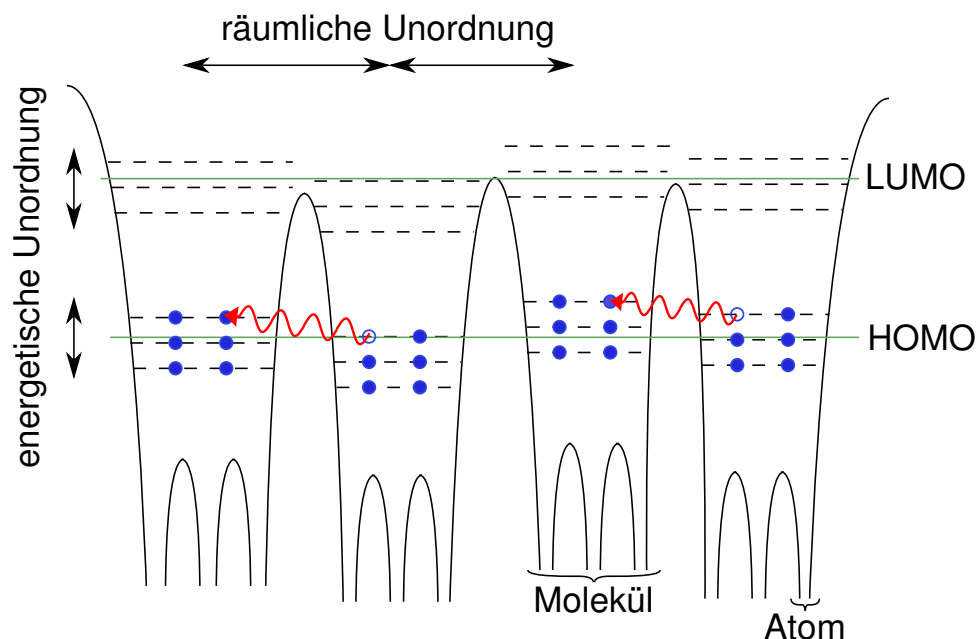


Abbildung 2.11: Skizzierte Darstellung der energetischen Lage der Elektronenzustände in einem molekularen amorphen Festkörper. Nach [18]

eine Vergrößerung der Leitfähigkeit entgegen. Diese Vergrößerung hat ihren Ursprung in den vorhandenen Verunreinigungen in der Probe und den darauf resultierenden Fallenzuständen. Eine Anregung von Ladungsträgern aus diesen Fallenzuständen wird mit steigender Temperatur wahrscheinlicher und daher wird der Transport begünstigt. Diese Verunreinigungseffekte können den Bandtransport überlagern [104].

Es ist nun möglich, dass aufgrund von Unordnung und bei genügend hohen Temperaturen der Energiegewinn der Ladungsträger durch Delokalisierung kleiner ist als der durch Lokalisierung. Die Ladungsträger werden sich dann auf den Molekülen lokalisieren. Aufgrund der Unordnung der Moleküle kommt es dann zu einer gaußschen Verteilung der HOMO bzw. LUMO Energien der einzelnen Moleküle [10, 104]. Die einzelnen HOMO und LUMO Zustände bilden nach Bässler ein System lokalisierter Zustände, welches die Anwendung von Gl. (2.12) erlaubt. Abbildung 2.11 zeigt schematisch den vorausgesetzten Sachverhalt für Hüpfleitung. Die Ladungen befinden sich in den Molekülorbitalen, haben aber aufgrund der örtlichen Unordnung nur eine geringe Ausdehnung über das Molekül hinaus. Die einzelnen Molekülorbitale sind ebenfalls aufgrund von Unordnungseffekten energetisch gegeneinander verschoben. Durch Verunreinigung und Defekte sind nicht alle möglichen Zustände besetzt. Diese Defektelektronen im HOMO können nach Bässler unter Absorption eines Phonons von einem Molekül zum anderen tunneln. Die kontroverse historische Diskussion, ob

nun Bandleitungseigenschaften die Beweglichkeit dominieren oder Lokalisierungseffekte, rührt vor allem daher, dass die Unordnung (energetisch und räumlich) eine gewisse Schwelle, die Mobilitätskante, überschreiten muss, damit die Leitungseigenschaften von einer Bandleitung zu einer Hüpfleitung bzw. anderen Transportmechanismen übergehen. In der Abbildung 2.11 ist dies angedeutet, da sich die obersten Molekülorbitale über den energetischen Barrieren zwischen den Molekülen befinden und somit ein delokalisiertes Verhalten soweit angeregter Elektronen möglich wäre. Es wird schon hier deutlich, dass Transporteigenschaften komplexer Systeme nicht vollständig mit einem einzigen Modell beschrieben werden können und einzelne experimentelle Befunde zu einem Material immer sehr abhängig von der jeweiligen Präparationsweise der Probe sind.

Das Modell von Bässler gründet sich vor allem auf zwei Aussagen, welche experimentell beobachtet werden können:

1. das Gaußsche Profil des Absorptionsbandes
2. der Fakt, dass die Polarisationsenergien der lokalisierten Zustände, welche von vielen Systemgrößen abhängen, welche ihrerseits zufällig streuen, nach dem Gesetz der großen Zahlen einer Normalverteilung folgen muss.

Nimmt man außerdem noch an, dass die Energien E_i der lokalisierten Zustände nicht mit denen benachbarter Zustände korrelieren, so kann man eine Gaußsche Verbreiterung der Energieniveaus E_i annehmen

$$\varrho(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_E^2}} e^{-\frac{\epsilon^2}{2\sigma_E^2}}. \quad (2.19)$$

Die Annahme der Unkorreliertheit der Energien E_i ist zumindest für reale Proben erfüllt, da ein Ladungsträger hier sehr viele lokalisierte Zustände passiert und typische strukturelle Korrelationslängen nur wenige intermolekulare Abstände betragen.

Lässt man einen Ladungsträger in einer Gaußschen Energieverteilung nach Gl. (2.12) hüpfen, so kann man den Energiewert berechnen, welchen der Zustand besitzt für $t \rightarrow \infty$, mit t als Zeit [105]

$$\langle E_\infty \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle E \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} E \varrho(\epsilon = E) \exp(-E/(k_B T)) dE}{\int_{-\infty}^{\infty} \varrho(\epsilon = E) \exp(-E/(k_B T)) dE} = \frac{-\sigma_E^2}{k_B T} = -\sigma_E \tilde{\sigma}_E, \quad (2.20)$$

mit $\tilde{\sigma}_E = \frac{\sigma_E}{k_B T}$. Aus diesem Gleichgewichtswert lässt sich nun die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit μ abschätzen [105], was hier aber nicht ausgeführt werden soll. Erreicht ein Ladungsträger während des Transports durch das Material den

Gleichgewichtswert $\langle E_\infty \rangle$, so muss er, um zum nächsten lokalisierten Zustand springen zu können, eine Barriere der mittleren Höhe $\overline{\Delta E} = \sigma_E \tilde{\sigma}_E = \sigma_E^2 / (k_B T)$ überwinden. Die Aktivierungsenergie besitzt daher selbst eine Temperaturabhängigkeit, was dafür sorgt, dass die Beweglichkeit μ kein Arrheniusverhalten mehr zeigt, sondern eine Abhängigkeit $\log \mu \propto T^{-2}$ zur Folge hat [105]. Dieses Verhalten wird in [10] bestätigt.

Nimmt man Gl. (2.19) und Gl. (2.12) als Grundlage eines Modells, so setzt man voraus, dass die Elektron-Phonon-Kopplung so schwach ist, dass polaronische Effekte vernachlässigt werden können. Wie diese berücksichtigt werden können, wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

Des Weiteren ist zu beachten, dass das zu untersuchende Material CuPc kein Gaußsches Absorptionsbandprofil zeigt und auch die Zustandsdichte wohl keiner rein Gaußschen Verteilung entspricht [106, 107]. Daher wurde die Implementierung einer exponentiellen Verteilung für E_i durchgeführt.

2.2.3 Weitere Leitungsmechanismen für ungeordnete organische Systeme

An dieser Stelle soll auf weitere Transportmechanismen eingegangen werden, welche Eigenschaften von Leitung in amorphen organischen Halbleitersystemen wiedergeben können. Die Methode der zeitlich kontinuierlichen Brownschen Bewegung soll, weil es bereits erwähnt wurde, hier ausgelassen werden. Diese alternativen Ansätze sollen vor allem dazu dienen weitere Entwicklungsmöglichkeiten des Monte-Carlo Simulationsprogrammes aufzuzeigen, bzw. die Möglichkeit bieten, Ergebnisse aus anderen Modellen in die Simulationsvoraussetzungen einfließen zu lassen, um Grenzen der Simulation besser abschätzen zu können oder Ergebnisse gezielter diskutieren zu können. Dieser kurze Abriss stellt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da es noch viele weitere Modelle, Erweiterungen und Anwendungen der vorgestellten Modelle gibt [11]. Die Auswahl erfolgte unter der Beachtung, dass es zu allen vorgestellten Ansätzen Referenzen²² gibt, welche Leitungseigenschaften von Kupferphthalocyanin oder anderen organischen Halbleitern mit einem dieser Modelle beschreiben.

Das Polaronmodell Das Modell wurde zunächst für die Erklärung von Leitungsphänomenen anorganischer gestörter Kristalle entwickelt [85] und später auf molekulare Kristalle [108] und leitfähige (konjugierte) Polymere angewandt [109, 110]. Im Gegensatz zu den Ausführungen von Bässler wird in diesem Modell dem polaronischen Beitrag zur Energieabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit der Übergangsraten gedacht, da in den betrachteten Systemen die polaronische Kopplung zwischen Phonon und Ladung nicht vernachlässigt werden kann [104].

²²Die Quellen befinden sich in den jeweiligen Absätzen.

R. A. Marcus formulierte bereits 1956 eine Theorie zum Elektronenaustausch bei chemischen Reaktionen, welche eine Übergangsrate für einen solchen Transportprozess lieferte [111, 112]. Danach kann die Übergangsrate vereinfacht formuliert werden als [12, 15, 93]

$$\Gamma_{ij} = \frac{2\pi |J_{ij}|^2}{\hbar} (4\pi\lambda k_B T)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{(\Delta E + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}}, \quad (2.21)$$

wobei in dieser Gleichung J_{ij} für das Transferintegral zwischen den Zuständen i und j steht und λ ein Maß für den Abstand der Reaktionskoordinaten²³ der Zustände i und j sowie die Krümmung der Systemenergie in Abhängigkeit der Reaktionskoordinate ist. Der Unterschied in der Temperaturabhängigkeit ergibt sich aus dem Vorfaktor $(k_B T)^{-\frac{1}{2}}$. Es ist ersichtlich, dass der numerische Aufwand für eine Behandlung dieser Übergangsrate wesentlich höher ist, als der für den einfachen Fall aus Gl. (2.12), da hier für jede Rate λ und J_{ij} bestimmt werden müssen. Die polaronische Natur des Ladungstransportes scheint bisher nur für wenige Sachverhalte völlig zuzutreffen und ist daher noch umstritten, vielmehr wird davon ausgegangen, dass der wahre Transport eine Überlagerung von Unordnungseffekten und Polaronen ist [93].

Variable-Range-Hopping Der Formalismus des Variable-Range-Hoppings (kurz VRH) wurde 1969 von N. F. Mott vorgeschlagen um die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von amorphen Germanium zu erklären [113]. Variable-Range kommt aus dem Englischen und bedeutet variabler Abstand. Dabei ist aber kein Abstand im örtlichen Sinne gemeint. Mott führt in seinen Betrachtungen eine neue Variable ein, welche den energetischen Abstand zweier lokalisierter Zustände und deren örtlichen Abstand zu einem vierdimensionalen Abstand vereint. Dieser vierdimensionale Abstand ist mit „range“ gemeint und beschreibt, für lokalisierte Zustände in einem amorphen organischen Halbleiter, eine Gaußsch verteilte Zufallsvariable. Diese Herangehensweise ist in soweit gerechtfertigt, als dass für ein wirklich amorphes System der Abstand zweier lokalisierter Zustände und deren Energien zwei Zufallsvariablen darstellen, welche unabhängig voneinander sind [114]. Die Gesetzmäßigkeit

$$\rho \propto e^{-\left(\frac{T_{\text{eff}}}{T}\right)^{\frac{1}{4}}}, \quad (2.22)$$

in welcher T_{eff} eine Konstante und T die Temperatur ist, spiegelt das Verhalten von amorphem Germanium sehr gut wider [113] und lässt sich mit folgenden Betrachtungen plausibilisieren.

²³Das Konzept der Reaktionskoordinate kommt aus der Quantenchemie. Dabei beschreibt man den energetischen Verlauf eines Prozesses über nur einer Koordinate, der Reaktionskoordinate. Diese Koordinate muss keine räumliche Koordinate sein. In diesem Fall beschreibt es den Zustand der beiden Reaktionsmoleküle vor, während und nach dem Elektronenaustausch. Die nähere Erläuterung für den Hüpfleitungsfall führt Kwiatkowski in [15] aus.

Betrachtet man zwei lokalisierte Zustände 1 und 2 so ergibt sich die Rate, welche den Transport einer Ladung von 1 nach 2 unter Absorption eines Phonons widerspiegelt zu [115]

$$\frac{1}{Z_{12}} = \nu_0 e^{-2R/\alpha} f_1 (1 - f_2) n(\Delta E),$$

wenn man für $f_i = \frac{1}{\exp([E_i - \mu_i]/k_B T) + 1}$ die Fermiverteilung der Elektronen ansetzt und $n(\Delta E)$ die Boseverteilung der Phononen darstellt. Die Rate für den umgekehrten Prozess, einen Sprung von 2 nach 1 unter Emission eines Phonons, lautet dann

$$\frac{1}{Z_{21}} = \nu_0 e^{-2R/\alpha} f_2 (1 - f_1) (n(\Delta E) + 1).$$

Der resultierende Strom ergibt sich nach Entwicklung in erster Ordnung nach $\mu_1 - \mu_2$ zu

$$I = \frac{eR\nu_0}{k_B T} (\mu_1 - \mu_2) \left\{ e^{-\Delta E/k_B T} e^{-2R/\alpha} \right\}.$$

Setzt man für die Potentialdifferenz $\mu_1 - \mu_2$ die angelegte Spannung und Ladung an, erhält man für die Leitfähigkeit μ den Ausdruck

$$\mu = \frac{e^2 R \nu_0}{k_B T} \left\{ e^{-\Delta E/k_B T} e^{-2R/\alpha} \right\}. \quad (2.23)$$

Der linke Exponentialterm der geschweiften Klammer bevorzugt nun sehr große Sprünge in ΔE , wohingegen der rechte Exponentialterm möglichst kleine Sprünge in R für eine optimale Leitfähigkeit G erfordert. Setzt man für ΔE die typische Konstante Zustandsverteilung innerhalb der Fermikugel des amorphen Systems an [113] erhält man einen Ausdruck $R(T)$, welcher die geschweifte Klammer in Gleichung (2.23) maximiert und damit zum Mott-Gesetz aus Gl. (2.22) führt. Dieses Gesetz ist für sehr viele amorphe Halbleiter oder dotierten Halbleiter bei tiefen Temperaturen gut erfüllt. Das VRH wird für die Charakterisierung organischer Halbleiter erfolgreich verwendet [116].

Multiple Trapping and Release Dieser Mechanismus wurde von Schmidlin et al. vorgeschlagen [117]. Der wichtigste Unterschied zu anderen Hüpfleitungsprozessen ist der, dass die Existenz eines Leitungsbandes angenommen wird. Unterhalb dieses Leitungsbandes werden lokalisierte Zustände vorausgesetzt. Die Ladungsträger werden dabei aber nicht von lokalisiertem Zustand zu lokalisiertem Zustand transportiert, sondern sie werden nach jedem Aufenthalt in einem lokalisierten Zustand wieder in das Leitungsband emittiert [118]. Daher resultiert der Name, dessen deutsche Übersetzung soviel wie „mehrfaches Einfangen und Emittieren“ bedeutet.

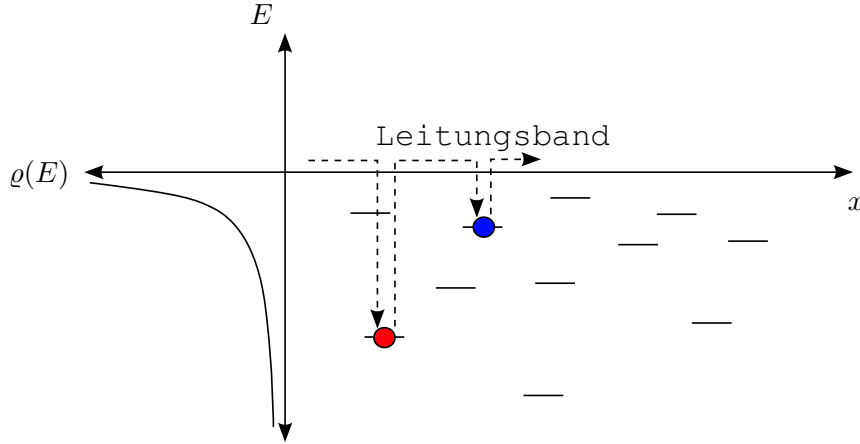


Abbildung 2.12: Skizze zum Multiple Trapping and Release Prozess. Die Variable ρ bezeichnet die Zustandsdichte unterhalb des Leitungsbandes, x die Ausdehnung der Probe und E die Energie. Die gestrichelten Linien zeigen den Transportprozess eines Ladungsträgers durch die Probe. Dabei ist mit Rot der lokalisierte Zustand gekennzeichnet von welchem der Ladungsträger gerade kommt und der Zustand auf dem sich der Ladungsträger gerade befindet ist Blau eingefärbt (nach [118]).

In Abbildung 2.12 ist schematisch der Transport eines Ladungsträgers durch eine Probe in der Modellvorstellung des multiplen Einfangens und Emittierens dargestellt. Der Ladungsträger wird nach jedem Einfangen zunächst wieder an das Leitungsband emittiert. Bei dieser Annahme liegt auch gleichzeitig der größte Kritikpunkt dieses Modells, da eine bandartige Struktur in amorphen Substanzen nicht vorhanden ist, sondern lediglich lokalisierte Zustände existieren.

Mathematisch lässt sich nun ein Paar von Ratengleichungen für die Ladungsträgerdichten p_i der lokalisierten Zustände i und die Ladungsträgerdichte im Leitungsband p aufstellen [118]

$$\frac{\partial p}{\partial t} = g + \sum_i p_i r_i - p \sum_i w_i - \frac{\partial p}{\partial x} \mu_0 F \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = p w_i - p_i r_i \quad \text{Ladungserhaltung.} \quad (2.25)$$

In diesen Gleichungen bezeichnen r_i und w_i die Raten mit denen eine thermische Anregung aus den lokalisierten Zuständen bzw. eine Emission in lokalisierte Zustände stattfindet. Mit g ist die Generationsrate von Ladungsträgern bezeichnet. Im einfachsten Fall eines Flugzeitmessungsexperimentes (engl. Time-of-Flight, kurz ToF) kann g mit $\delta(t - t_0) \delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$ abgeschätzt werden und hat somit nur zu einer bestimmten

Zeit und an einem bestimmten Ort einen Beitrag. Berücksichtigt man nun, dass unendlich tiefe lokalisierte Zustände in $\varrho(E)$ physikalisch nicht sinnvoll sind und lässt daher nur Zustände bis zu einer gewissen Energie \tilde{E} zu, wurde durch Domes [119] der Zusammenhang

$$\mu(F, T) = \mu_0 \exp\left(-\frac{\tilde{E} - \beta\sqrt{F}}{k_B T_{\text{eff}}}\right), \quad \frac{1}{T_{\text{eff}}} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}, \quad (2.26)$$

für die Beweglichkeit formuliert, welches dem von Gill empirisch gefundenen Sachverhalt für amorphe Trinitrofluorenon und amorphe Poly-N-vinylcarbazol (organische Molekülkomplexe) entspricht [120]. Dies unterscheidet sich vom Zusammenhang von $\mu(T)$ für das Gaußsche Unordnungmodell, doch wurde festgestellt, dass für zunehmende polaronische Effekte beide Modelle nicht mehr voneinander zu unterscheiden sind [121]. Das Konzept des vielfachen Einfangens stellt ein Äquivalenzkonzept zum Hüpfleitungsmodell dar, welches physikalisch verschieden, aber in den Auswirkungen sehr ähnlich ist [122].

2.2.4 Das Vielteilchenproblem

Um das Leitungsproblem eines realen organischen Halbleitern exakt beschreiben zu können, darf man sich nicht nur auf die Beschreibung eines Teilchens beschränken. Gerade bei hohen Spannungen zeigen sich, wie durch viele experimentelle Befunde bestätigt [18, 43, 44, 123, 124], an organischen Halbleiterbauteilen strombegrenzende Effekte. Diese werden üblicherweise durch die im Material vorhandenen Ladungen erklärt. Daher erhält der daraus resultierenden Strom die Bezeichnung: „raumladungsbegrenzter Strom“.

Durch die Coulombwechselwirkung der Ladungsträger im Festkörper verändern sich die Zustandsenergien E_i wenn ein Zustand besetzt wird. Ebenfalls wurde während der Herleitung für Gl. (2.12) bereits die Annahme gemacht, dass die Coulombwechselwirkung der Ladungsträger gegenüber der thermischen Anregung vernachlässigt wird. Somit wäre die Ratengleichung für Vielteilchenprozesse nicht mehr anwendbar.

Die Berücksichtigung mehrerer Teilchen im Rahmen der Monte-Carlo Simulation gestaltet sich äußerst aufwändig. Selbst wenn man so niedrige Ladungsträgerdichten voraussetzt, dass die Coulombwechselwirkung der Ladungsträger unter sich vernachlässigt werden kann [15], müsste das Hüpfen der Ladungsträger und die Kalkulation der Übergangsraten synchronisiert werden, weil sich durch das Hüpfen die Zustandsenergien und damit die Übergangsraten, ändern. Bei einer Synchronisation würde man aber grundsätzlich willkürlich Prioritäten setzen.²⁴ Die Parallelisierung einer

²⁴Man würde entweder das Hüpfen eines Ladungsträgers zuerst durchführen und dann die Kalkulation aller anderen Raten durchführen oder umgekehrt, für beide Versionen würden sich aber nach Abschnitt 2.2.2 andere Verweildauern ergeben.

solchen Simulation scheint noch sehr viel aufwändiger, aber auch notwendig, da mit jedem Ladungsträger so viele Raten berechnet werden müssen, wie lokalisierte Zustände existieren.

Da die Ladungsträgerdichten in undotierten organischen Halbleitermaterialien aber sehr gering sind [11, 123], werden Vielteilcheneffekte zunächst nicht berücksichtigt.

2.3 Ausführungen zum Simulationsprogramm

In diesem Abschnitt sollen die Beweggründe zur Erstellung eines Programmes, welches Leitungsprozesse in amorphen organischen Halbleitern anhand von Hüpfleitungsprozessen [93] simulieren sollte, erläutert werden. Dabei wird nicht auf den speziellen Quellcode eingegangen, sondern vielmehr auf die Umsetzung der durch das Experiment gegebenen Sachverhalte.

2.3.1 Strukturierung und Funktionsweise

Die Abbildung 2.13 verdeutlicht die Funktionsweise des Programms für einen einzelnen Ladungsträger. Das Zustandekommen dieser Abbildung wird im Folgenden erläutert. Im Programm sollen die Eigenschaften einer amorphen organischen Halbleiterschicht als Modell erzeugt werden und anschließend in diesem Modell Hüpfleitungstransport von Teilchen durchgeführt werden. Im folgenden werden nun die Annahmen, die für die Erstellung des Modells gemacht wurden, und deren Begründung zum realen Sachverhalt, am Ablauf des Programms erläutert. Dabei sollen bereits kritische Anmerkungen zum Modell bemerkt werden.

Als erstes wird eine quaderförmige Box mit den Maßen x_0 , y_0 und z_0 erstellt. Da im Experiment die Probe einem sehr flachen Zylinder entspricht, wird x_0 als Höhe des Zylinders gesetzt und in y - und in z -Richtung periodische Randbedingungen angesetzt. Daher können y_0 und z_0 so bemessen werden, dass man eine angemessene Zahl von Molekülen in der Box unterbringen kann, welche sich später auch numerisch verarbeiten lässt. Mit den periodischen Randbedingungen verhindert man das Auftreten von Randeffekten in diese Raumrichtungen. Dies ist in y - und z -Richtung eine gute Näherung, da diese Kanten auch real nicht zu den im Experiment bestimmten Transporteigenschaften beitragen und die Abmessungen in y - und z -Richtung für den Realfall sehr viel größer als die Abmessung in x -Richtung sind. Die Flächen $x = 0$ und $x = x_0$ dienen als Kontakte.

Aus der Abbildung 2.1 wird ersichtlich, dass es sich bei CuPc nicht um ein Polymer handelt, sondern CuPc eine planare Gestalt besitzt. Diese Moleküle werden als amorph verteilt angenommen. Die Umsetzung erfolgt im Modell durch die räumliche *Gleichverteilung*. Dies bezeichnet man in der Hüpfleitungstheorie mit *nichtdiagonaler*

*Unordnung*²⁵. Die räumliche Gleichverteilung der Moleküle wird durch gleichverteilte zufällige Verteilung in allen drei Raumkoordinaten jedes Moleküls in der Box erreicht. Diese amorphe Anordnung ist für sehr dünne Proben gerechtfertigt, je dicker allerdings die Proben werden, desto mehr spielt das Auftreten von Kleinstkristalliten, wie in [58] beschrieben, eine Rolle, da diese die Ausdehnung und die Anzahl der Lokalisierung beeinträchtigen.

Außerdem wird eine *Gleichverteilung* der Orientierung vorausgesetzt. Dies bedeutet, dass wenn man den Normalen der Molekülebenen Vektoren zuweisen würde, diese Vektoren keine Vorzugsrichtung aufweisen würden. Für das Modell bedeutet dies, dass die Moleküle eine *punktförmige Gestalt* anstatt ihrer planaren aufweisen sollen. Diese Annahmen ermöglichen es die Übergangsraten für ein Elektron von einem zum anderen Molekül über Gl.(2.12) zu berechnen. Dazu muss noch bemerkt werden, dass die Moleküle in der Simulation kein explizites Volumen besitzen. Lediglich die Lokalisierungslänge ist ein Maß für die Ausdehnung eines Moleküls. Daher kann es dazu kommen, dass zwei Moleküle äußerst dicht beieinander sind (viel dichter als im Realfall möglich). Im Mittel über die große Anzahl der Moleküle sollten sich jedoch Effekte von sehr großen und sehr kleinen Abständen ausgleichen.

Die Energieverteilung der Moleküle, die *diagonale Unordnung*, soll, wie bereits im theoretischen Kapitel diskutiert, einer Gaußverteilung mit einer Breite von σ_E , bzw. einer exponentiellen Zufallsverteilung der Breite λ_E , entsprechen.

²⁵In der einschlägigen Literatur nach dem engl. Begriff mit „off-diagonal disorder“ bezeichnet.

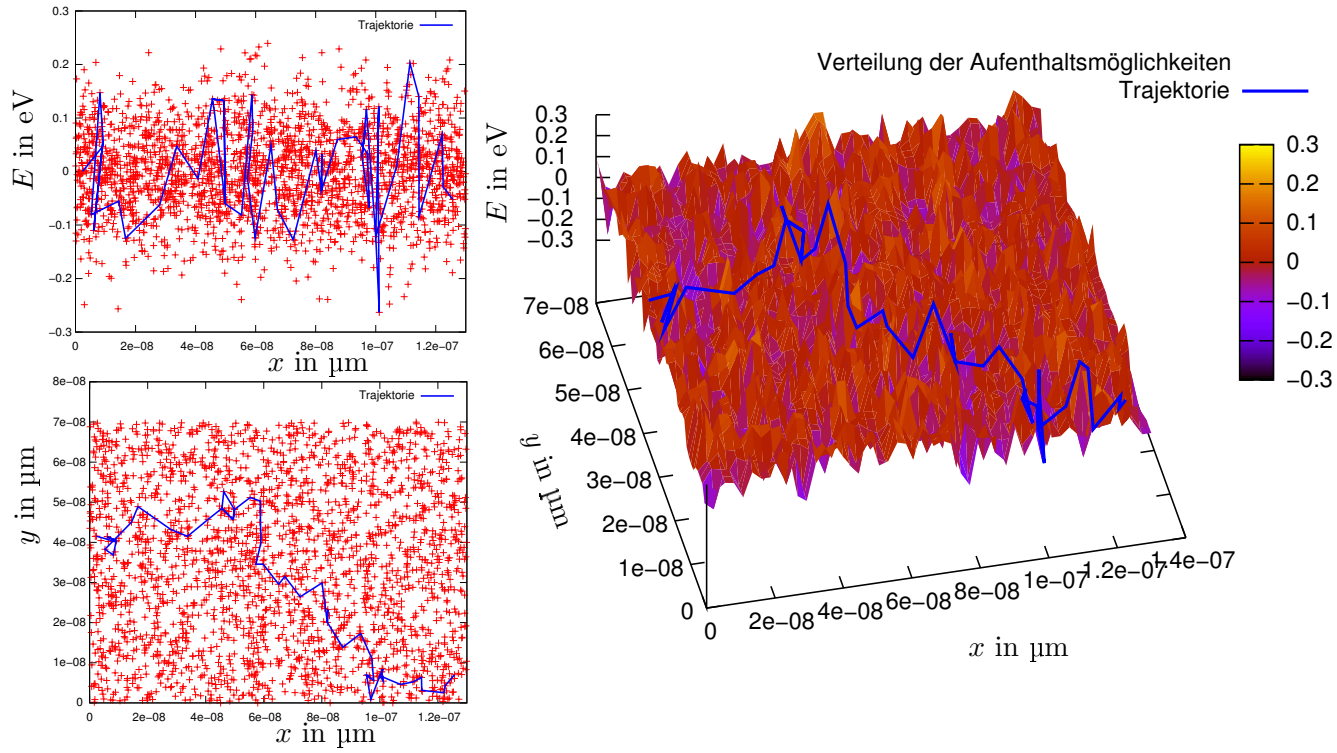


Abbildung 2.13: Veranschaulichung der Wirkungsweise des Programms. Links oben ist der Hüpfleitungsprozess auf energetischer Skala dargestellt, während links unten das Hüpfen in zwei Raumdimensionen dargestellt ist. Die Überlagerung des energetischen Hüpfens mit der räumlichen Verteilung der Aufenthaltsmöglichkeiten ist rechts zu sehen.

Die Annahme über die Punktgestalt der Moleküle ist eine sehr grobe Verallgemeinerung. Allerdings wäre der nächste Schritt zum realen Sachverhalt, den Molekülen eine Ellipsoid- bzw. Kugelgestalt zu geben. Dies würde aber einen hohen Aufwand bei der Erzeugung der Box bedeuten, und da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen auch im Molekül nicht konstant ist und bereits beim einfachen Kastenmodell ein Abfall der Aufenthaltswahrscheinlichkeit zum Rand hin auftritt, wird dieser Schritt nicht realisiert. Ein weiterer negativer Aspekt dieser Annahme ist, dass zunächst nicht ohne weiteres der reale Verlauf der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen des Moleküls verarbeitet werden kann. Dies bedeutet, dass die Verteilung des Überlappungsparameters α als isotrop angenommen wird (Vernachlässigung der Raumwinkelabhängigkeit des Überlapps). Erweiterungen bzw. andere Umsetzungen der nicht diagonalen Unordnung sind in [10, 46, 100, 125] beschrieben, wurden aber nicht umgesetzt. Das elektrische Feld wird in positive x -Richtung angelegt, was keine Einschränkung zum realen Sachverhalt darstellt.

Nachdem die virtuelle Box nach obigen Vorgaben erstellt und mit den möglichen Aufenthaltsorten (Molekülen) gefüllt wurde, wird ein Ladungsträger nach einer spezifizierten vorgegebenen Startverteilung $p(x)$ injiziert. Die möglichen Startverteilungen sind dabei:

- Gleichverteilung der Ladungsträger über die Aufenthaltsmöglichkeiten (S1), $p(x) = \text{const.}$
- Start aller Ladungsträger von $x = 0$ (S2)
- Start aller Ladungsträger in einem Intervall $x_1 \leq x \leq x_2$, wobei innerhalb des Intervalls eine Gleichverteilung herrscht (S3)
- Start aller Ladungsträger aus zwei Intervallen, in welchen jeweils Gleichverteilung vorliegt (S4)
- Start der Ladungsträger mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(x) = p_0 e^{\frac{-x}{\sigma_x}}$ (S5)
- Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(x) = p_0 e^{\frac{x-x_0}{\sigma_x}}$ als Startverteilung (S6)
- Kombination der beiden letzten Verteilungen zu $p(x) = p_0 e^{\frac{-x}{\sigma_{x1}}} + p_0 p_1 e^{\frac{x-x_0}{\sigma_{x1}\sigma_{x2}}}$ (S7)

Die Implementierung der Startverteilungen war erforderlich, da die genaue Verteilung der Ladungen nach dem Pumpen nicht bekannt war und somit eine Variabilität gegeben werden sollte um auch die Akkumulation von Ladungen an den Kontaktflächen modellieren zu können [45].

Anschließend werden für den Ladungsträger die Übergangsraten zu den unbesetzten lokalisierten Zuständen nach Gl. (2.12) berechnet. Im Anschluss werden die n größten Raten summiert und zu Wahrscheinlichkeiten p_{ij} renormiert.

$$p_{ij} = \frac{\Gamma_{ij}}{\sum_{j=0}^n \Gamma_{ij}} \quad (2.27)$$

Eine zwischen (0,1) gleichverteilte Zufallszahl p entscheidet, zu welchem lokalisierten Zustand gesprungen wird nach

$$\sum_{j=0}^{l-1} p_{ij} \leq p < \sum_{j=0}^l p_{ij}, \quad (2.28)$$

wobei l der Index des Zielzustandes ist [10]. Die Wahrscheinlichkeiten p_{ij} sind dabei aufsteigend geordnet, so dass zuerst die kleinsten Wahrscheinlichkeiten berücksichtigt werden. Dies ist aus numerischen Gründen sinnvoll. Addiert man andernfalls sehr kleine Wahrscheinlichkeiten auf sehr große Wahrscheinlichkeiten, geht Genauigkeit aufgrund der endlichen Zahl von Nachkommastellen einer numerischen Variable verloren. Die Beschränkung auf n Zustände ist numerisch und laufzeittechnisch sinnvoll, da die Übergangswahrscheinlichkeiten exponentiell mit dem Abstand und der Energiedifferenz abnehmen und so die Anzahl der Rechenoperationen an einer sinnvollen Stelle stark reduziert werden kann. Der Wert n wurde in allen Simulationen auf 64 gesetzt, um ausreichend viele Zustände zu berücksichtigen.

Die Verweildauer auf der Aufenthaltsmöglichkeit wird daraufhin, wie in [126] hergeleitet und in [10, 127] bereits auf ein solches Problem angewandt mit

$$t_i = \frac{T}{\sum_{j=0, j \neq i}^N \Gamma_{ij}} \quad (2.29)$$

berechnet. Dabei wird T einer exponentiellen Zufallsverteilung mit konstanter Breite für alle Sprungprozesse entnommen. Die Gesamtzeit t des Durchhüpfens der Probe ergibt sich aus der Summe aller Verweilzeiten t_i . Ein weiterer Ansatz zur Berechnung der Verweildauer wird in [15] gegeben, wobei dieser Ansatz ein stochastisches Gedächtnis berücksichtigt, sonst aber dem hier angewendeten gleicht.

Der Vorgang des Hüpfens wird solange wiederholt, bis der Ladungsträger am Kontakt bei $x = x_0$ angelangt. Die Rekombination an diesem Kontakt wird über die Rate $\Gamma_{\text{Kon.}} = \nu_0 \exp(-2.0(x_0 - x_i)/\alpha)$ bestimmt und normal mit allen anderen Raten verrechnet. Der komplette Hüpfleitungsvorgang wird für N Ladungsträger wiederholt.

Für alle Ladungsträger wird die zurückgelegte Wegstrecke s je nach Startverteilung, entweder durch $x_0 - x_{\text{Injektion}}$ bestimmt, wobei $x_{\text{Injektion}}$ die Einstiegsordinate bezeichnet, oder für Startverteilung S2 auf $s = x_0$ gesetzt. Der Erwartungswert

der benötigten Zeit bzw. der Driftgeschwindigkeiten wird durch einen für das Ensemble von Transientzeiten bzw. Driftgeschwindigkeiten geeignet gewählten Schätzer ersetzt [15] (Je nach Streustärke der Ensembles wurde der Median oder der arithmetische Mittelwert genutzt). Fehler wurden durch die Standardabweichung der jeweiligen Größe, definiert durch

$$\Delta x = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} \quad (2.30)$$

bestimmt. Wobei der Schätzer für den Erwartungswert $\langle x \rangle$ der für die quadratischen Abweichung $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$ gleich sind.

2.3.2 Erläuterungen zur Simulationsdurchführung

Nachdem grundlegende Modellaspekte erörtert wurden, soll nun der Prozessablauf näher beschrieben werden. Um diese Ausführungen zu verbildlichen, wurde der Ablauf, welcher nötig war um einen Simulationspunkt zu erhalten, in Abbildung 2.14 dargestellt.

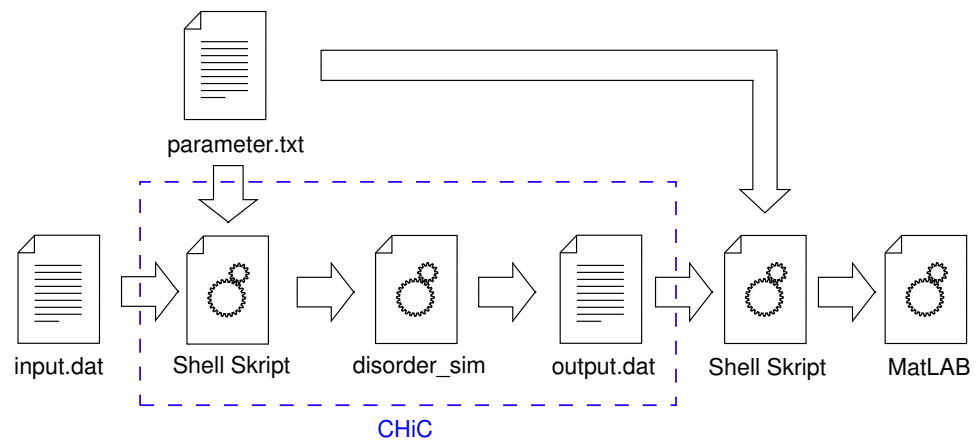


Abbildung 2.14: Vereinfachte Darstellung des Ablauf zur Simulation eines Messpunktes.

Zunächst liegen dem Ablauf zwei Eingabedateien zu Grunde. Eine Datei, in der Abbildung „Parameter.txt“, enthält die Parametersätze (F , T , σ_E , etc.) welche simuliert werden sollen. Die andere Datei „input.dat“ enthält die Daten eines Parametersatzes. Ein Shellskript verarbeitet jeden Parametersatz zu einer Eingabedatei „input.dat“ und startet für jeden Satz eine eigene Anwendung der Simulation. Die Simulation verarbeitet während des Ablaufs die Eingabedatei „input.dat“ und speichert Ergebnisse in eine Ausgabedatei. Dabei wird geprüft ob eventuell Daten zu dieser Konfiguration bekannt sind. Sind die Eingabeparameter neu, bzw. sind zu wenig Datensätze vorhanden, startet das Programm die Simulation, andernfalls

erfolgt die Datenverarbeitung innerhalb des Programmes und die Erstellung der Ausgabedateien.

Die Simulation erfolgte auf dem Hochgeschwindigkeitscluster der TU-Chemnitz, in Abbildung 2.14 mit CHiC gekennzeichnet (kurz für engl. Chemnitzer High-Performance Linux Cluster). Als Ausgabewerte entstanden die Hüpfzeit t , die Hüpfstrecke s und das Vorzeichen der Ladung, welches dafür dient, den Kontakt zu identifizieren, an welchem die Ladung rekombiniert ist. Ein weiteres Shellskript überträgt die Ausgabedateien anschließend vom CHiC auf den Arbeitsplatzrechner und erstellt ein Auswerteskript für MatLAB, für die Erstellung der μ - F -Kennlinien, QT-Spektren und deren Fehleranalysen. Die Mobilität wird durch Gl. (2.4) aus der Wegstrecke s , der Hüpfzeit t ($v_D = s/t$) und F ermittelt. Zur Ermittlung des Erwartungswertes wird, wie oben erläutert, ein geeigneter Schätzer gewählt. Die Fehler der Mobilität werden über Gl. (2.30) berechnet. Zur Anfertigung der Spektren wird ein Histogramm der Zeiten t erstellt. Jede Zeit t erhält eine positive bzw. negative Ladung, je nach ermitteltem Vorzeichen. Aus diesem Histogramm wird die Ladung $Q(t)$ durch Summation gewonnen. Die Anwendung der Filterfunktion Gl. (2.1) auf die Ladung $Q(t)$ ergibt das Ladungstransientenspektrum.

3 Analyse der Simulationsrechnungen

Im nachfolgenden Abschnitt sollen die Ergebnisse der Simulationen dargestellt werden. Dazu wird zunächst das Programm, welches in Abschnitt 2.3 erläutert wird, auf korrekte Funktionsweise überprüft. Dafür werden Kennlinien der Beweglichkeit $\mu(F)$ für Gaußsche Unordnung erzeugt und deren Eigenschaften bezüglich des Hüpfleitungsmodells untersucht. Danach werden simulierte QT-Spektren, vgl. Abschnitt 2.1.3, aufgezeigt. Danach erfolgt die Diskussion der erzeugten Daten mit Referenzdaten, bzw. den Daten der experimentellen QTS.

3.1 Überprüfung des Hüpfleitungsalgorithmuses für Gaußsche Unordnung

Leitungsvorgänge in amorphen organischen Halbleitern zu modellieren wurde, wie bereits durch mehrere Arbeitsgruppen, mit verschiedenen Zielen durchgeführt. Besonders hervorzuheben ist hierbei wohl die Arbeit von H. Bässler [10, 95] auf dem Gebiet der Monte-Carlo Simulationen bezüglich des Transportes von Ladungen in ungeordneten Systemen. In der eben genannten Arbeit werden Aussagen zur Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom elektrischen Feld und der energetischen Breite σ_E der Verteilungsfunktion der diagonalen Unordnung aufgestellt. Sie sollen hier als Literaturreferenz dienen.

Den Simulationen liegen folgende Parameter¹ zu Grunde:

- Ausdehnung der Box: $x_0 = 130 \cdot 10^{-9}$ m, $y_0 = 70 \cdot 10^{-9}$ m und $z_0 = 70 \cdot 10^{-9}$ m, wobei in y - und z -Richtung periodische Randbedingungen angenommen wurden
- Anzahl der lokalisierten Zustände: $n = 232000$, was einem mittleren Abstand von $a = 1.4$ nm entspricht
- Phononenfrequenz $\nu_0 = 10^{12}$ s⁻¹
- Anzahl der Realisierungen (Ladungsträger) $N = 300000$
- Lokalisierungslänge α bzw. Eingabeparameter $\tilde{\alpha} = 0.125$, entspricht einem Überlapp von ca. 5 % der Molekülgröße²

¹Die Bedeutung der Parameter wurde in Abschnitt 2.2 erläutert.

²Insofern nicht als Parameter variiert

- Art der energetischen Unordnung: Gaußsche Zustandsdichte mit der Breite $\sigma_E = 80 \text{ meV}$ ¹
- Temperatur $T = 300 \text{ K}$ ¹
- zeitkonstantes elektrisches Feld in positiver x -Richtung mit $F = 5 \cdot 10^6 \text{ V/m}$, was einer angelegten Spannung von 0.5 V entspricht ¹
- Gaußsche bzw. exponentielle Unordnung von $\sigma_E = 0.08 \text{ eV} \approx 3.5k_B T$ ($T = 300 \text{ K}$) [30] bzw. $\lambda_E = 0.11 \text{ eV} \approx 4k_B T$ ($T = 300 \text{ K}$) [106] ¹

Auf die Darstellung und Diskussion von Fehlern wurde in diesem Kapitel noch verzichtet, da die Fehler bei diesen Simulationen aufgrund der sehr großen Stichprobe nur sehr klein waren und daher bei einer Darstellung von Fehlerbalken die Anschaulichkeit der Graphen unnötig kompromittiert würde. In Abbildung 3.1 ist die Abhängigkeit der Mobilität μ vom elektrischen Feld F für die Startverteilungen S1 und S2 dargestellt. Startverteilung S1 bedeutet dabei, dass der erste lokalisierte Zustand für jeden Ladungsträger zufällig aus allen Ladungsträgern ermittelt wird. Im Gegensatz dazu wird bei Startverteilung S2 der erste lokalisierte Zustand der Ladungsträger über ein Hüpfen vom Kontakt $x = 0$ errechnet. Näheres dazu wird in Abschnitt 2.3 erläutert. Zusätzlich sind für die Startverteilungen die Proportionalitätsgeraden für $\mu \propto \sqrt{F}$ eingetragen. Die Berechnung des Erwartungswertes der Geschwindigkeit (siehe Abschnitt 2.3.2), welche nach Gl. (2.4) benötigt wird, erfolgt dabei nicht über die Bildung des arithmetischen Mittels der einzelnen Geschwindigkeiten, wie in [10], sondern ergab sich aus dem Median der Geschwindigkeitsverteilungen. Diese Abschätzung musste durchgeführt werden, da die Geschwindigkeitsverteilungen sehr breit streuten. Die, im Besonderen für α , willkürliche Festlegung spielt dabei hier nur bedingt eine Rolle, da lediglich die Form und nicht die absoluten Werte der Kurven $\mu(F)$ aus [10] reproduziert werden sollten. Da in [10] andere Unordnungsparameter für die Simulation verwendet wurden, ist auch eine Darstellung der Werte aus dieser Referenz in Abb. 3.1 nicht sinnvoll. Im Vergleich zwischen Abb. 3.1 und Abb. 7 aus [10] erkennt man qualitative Übereinstimmung der Form der Kurven $\mu(F)$, so dass die Aussage bestätigt wird, dass Hüpfleitung simuliert wurde. Doch fällt eine Abweichung der absoluten Werte untereinander bzgl. der Startverteilungen auf, sowie eine Abweichung der relativen Differenz zwischen den Startverteilungen, welche im unteren rechten Bereich von Abbildung 3.1 dargestellt ist. Die absoluten Beweglichkeiten für die Startverteilung S1 sind bei gleicher Feldstärke stets größer als die der Startverteilung S2. Der Unterschied zwischen den Ergebnisse für S1 und S2 ist zum einen dadurch zu begründen, dass bei Anwendung der Startverteilung S2 lediglich Ladungen gezählt werden, welche zum Kontakt $x = x_0$ gelangen. Ladungen mit der Startverteilung S1 werden auch am Kontakt $x = 0$ gezählt (mit negativem Vorzeichen). Dies sorgt aber dafür, dass Ladungen, welche nahe $x = 0$ starten, die Probe

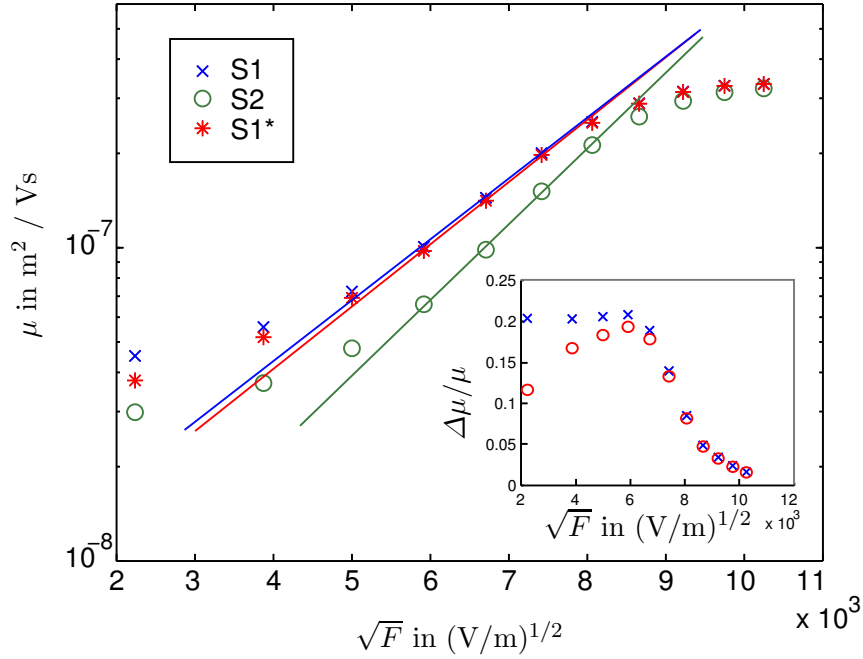


Abbildung 3.1: Darstellung von μ über \sqrt{F} mit F als elektrische Feldstärke. Die typische Form der Kurve ist auch in der Arbeit von Bässler [10] sowie in Ref. [11] zu finden. Der kleine Graph zeigt die relative Abweichung der Simulationenpunkte der Startverteilungen S1 und S2 voneinander (Kreuze) und die relative Abweichung der modifizierten Auswertung der Startverteilung S1 und der Verteilung S2 (rote Kreise). Die Bedeutung der Startverteilungen wird in Abschnitt 2.3 erläutert. Es tritt nicht nur eine Abweichung der Absolutwerte auf, sondern die beiden Startverteilungen erzeugen unterschiedliche Verhalten $\mu(F)$.

nicht zwangsläufig bis $x = x_0$ durchlaufen und somit höhere Mobilitäten aufweisen. Um diesen Effekt zu kompensieren, wurden die Daten der Startverteilung S1 nochmals ausgewertet, wobei nur Teilchen, welche zum Kontakt $x = x_0$ gesprungen sind, gezählt wurden. Diese Auswertung ist in Abbildung 3.1 mit S1* gekennzeichnet. Man erkennt, dass der relative Unterschied zu den Werten der Verteilung S2 (rote Kreise im kleinen Graph von Abb. 3.1) stets kleiner ist als der Unterschied von S1 zu S2 (Kreuze im kleinen Graph von Abb. 3.1). Der relative Unterschied zwischen den Startverteilungen verschwindet für hohe Feldstärken, da mit zunehmender Feldstärke Sprünge zum Kontakt $x = 0$ immer unwahrscheinlicher werden und somit keine Rolle mehr spielen. Eine Möglichkeit wäre, Mobilitäten bei jedem Sprung zu bestimmen. Dies wurde aber bisher noch nicht umgesetzt. Außerdem existiert noch der Ansatz, die Mobilität über die Diffusion eines Ladungspaketes bis zu einer bestimmten Zeit t_0

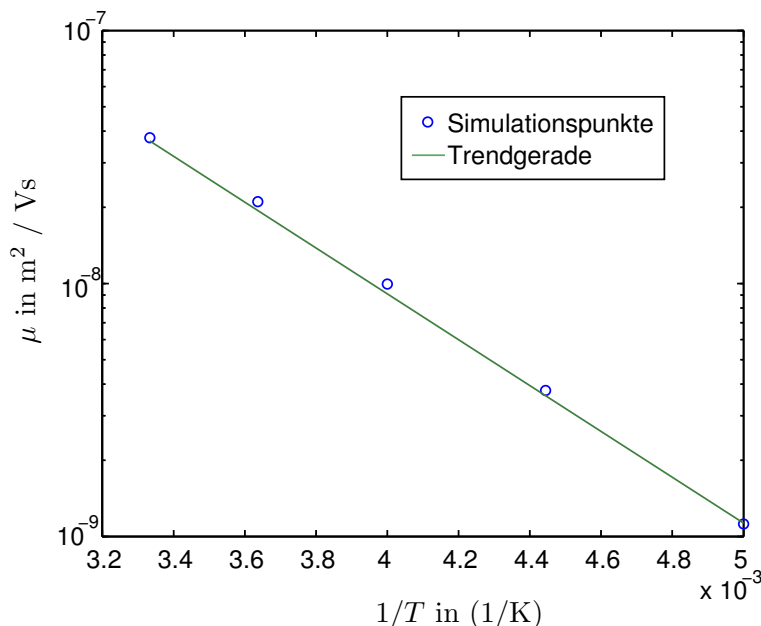


Abbildung 3.2: Darstellung von μ über $1/T$ für die Startverteilung S1. Die Kurvenform entspricht jener in [10] für $\mu(1/T)$.

zu bestimmen [128]. Da aber die Probe vom Modell her in x -Richtung begrenzt ist, wurde dieser Weg ebenfalls nicht umgesetzt. Eine weitere Begründung der Unterschiede der Mobilitäten der Startverteilung S1* zu denen von S2 liegt in der Benutzung des Medians der Geschwindigkeitsverteilung zur Schätzung des Erwartungswertes. Dieser ist zwar robuster gegenüber stark abweichenden Werten als der arithmetische Mittelwert, doch ist er an sich ein schlechterer Schätzer des Erwartungswertes. Das macht sich bei der Startverteilung S1* mehr bemerkbar als bei der Verteilung S2, da im Fall von S1* zwei „Zufallsgrößen“ (Wegstrecke s und Flugzeit t , vergleiche Gl. (2.4)), welche beide streuen, Einfluss auf die Berechnung der Mobilität nehmen (vergleiche Abschnitt 2.3.2). Dieser Einfluss der Zufallsgrößen verschwindet mit zunehmendem Feld, da die Werte immer weniger streuen, was wiederum den Verlauf der Kurven S1 und S1* bei hohen Feldstärken plausibel macht. Auch das Temperaturverhalten der Leitfähigkeit (Abb. 3.2 und Abb. 3.3) entspricht dem Verhalten $\mu(T)$ aus [10], was ebenfalls für die Güte des Programms spricht. Man erkennt Abweichungen der Werte für große Temperaturen für die Darstellung $\mu(1/T)$ nur schlecht. Eine Darstellung über $1/T^2$ zeigt ebenfalls gute Übereinstimmung. Doch zeigt sich, dass der Fit mit $A \cdot x + B$ in Abb. 3.3 für das Verhalten $\mu(1/T^2)$ besser als in Abb. 3.2 für $\mu(1/T)$ passt. Der relative Fehler der Parameter A und B beträgt in Abb. 3.3 nur $\Delta A/A = 2.2\%$ bzw. $\Delta B/B = 0.7\%$. Die Summe der quadrierten Residuen beträgt

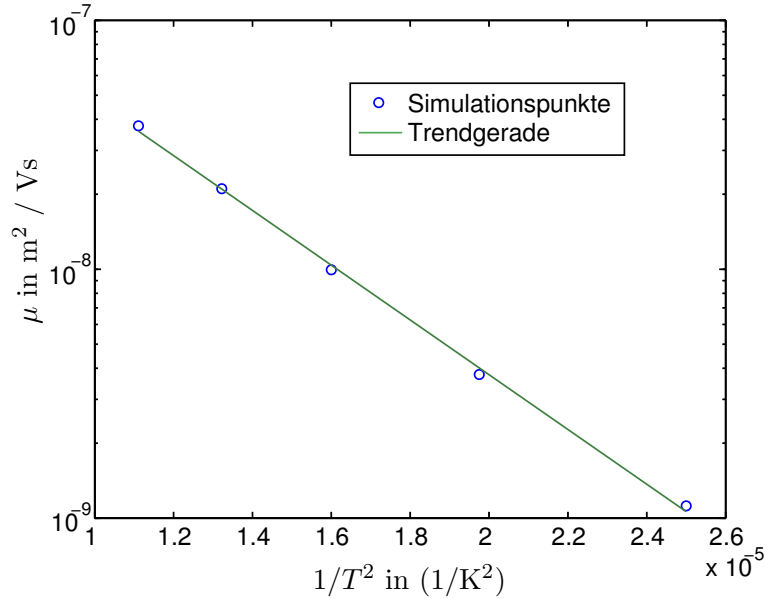


Abbildung 3.3: Darstellung der Beweglichkeit μ über $1/T^2$ für die Startverteilung S1. Die Kurvenform entspricht jener in [10] für $\mu(1/T^2)$.

für den Fit in Abb. 3.3 $s = 0.0110$, wohingegen der relative Fehler der Parameter in Abb. 3.2 $\Delta A/A = 2.2\%$ und $\Delta B/B = 1.9\%$ beträgt und die Summe der quadrierten Residuen $s = 0.0115$ groß ist. Da das Hüpfleitungsmodell, wie es in [10] verwendet wird, wie bereits erläutert, die Modellvorstellung eines phononassistierten Tunnelprozesses widerspiegelt, ist es logisch, dass mit zunehmender Phononenzahl Tunnelprozesse immer wahrscheinlicher werden und dadurch die Mobilität der Ladungsträger zunimmt.

Durch Abbildung 3.4 zeigt sich, dass auch eine Übereinstimmung der Vorhersagen bezüglich des Unordnungsparameters σ_E , wie es in Ref. [10] angegeben ist, auftritt. In Abbildung 3.4 wurde die Mobilität logarithmisch über der quadrierten Energieverbreiterung σ_E aufgetragen. Die theoretischen Betrachtungen aus [10] sagen für diesen Fall den Verlauf einer Geraden voraus. Dieser Verlauf tritt, mit Einschränkungen, auch in der hier durchgeführten Simulation auf. Dabei zeigt sich wieder, dass die Werte der Startverteilung S2, durch das eliminieren einer Zufallsgröße, eine bessere Qualität erreichen. Für kleine Verbreiterungen σ_E liegen die Werte aller Startverteilungen eng beieinander. Mit zunehmender Verbreiterung streuen insbesondere die Werte für die Flugzeit mehr, was in Kombination mit der zufälligen Strecke von Startverteilung S1 und S1* zu stärker abweichenden Werten führt. Dass die Mobilitäten für die Startverteilung S1 wieder stets über denen der beiden anderen Verteilungen liegen, ist nicht verwunderlich, da hier wieder Rekombination mit dem Kontakt $x = 0$

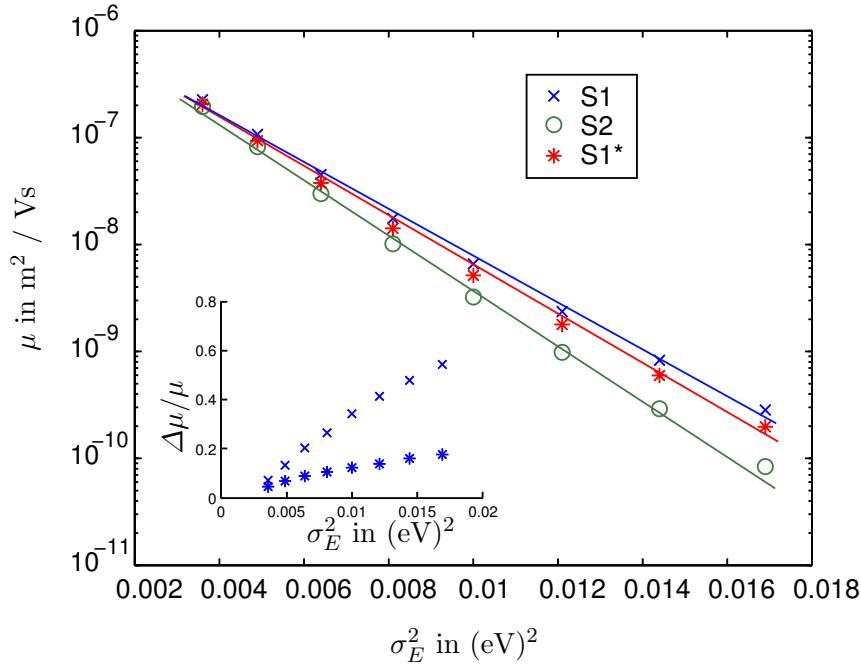


Abbildung 3.4: Darstellung von μ über σ_E^2 . Der Zusammenhang $\log \mu \propto \mu'_0 \sigma_E^2$ ist deutlich für alle Startverteilungen zu erkennen.

zugelassen wurde.

Am Ende dieses Abschnitts soll nun noch der verbleibende Parameter α bzw. sein Modellparameter $\tilde{\alpha}$ diskutiert werden. Dabei sind α und $\tilde{\alpha}$ über folgende Relation miteinander verknüpft:

$$\alpha = \sqrt[d]{\frac{x_0 y_0 z_0 \tilde{\alpha}}{N}}, \quad (3.1)$$

wobei d die Dimension der Probengeometrie angibt (hier $d = 3$) und N für die Anzahl der Aufenthaltsmöglichkeiten steht. Für niedrigere Dimensionen als $d = 3$ wird entsprechend z_0 bzw. z_0 und y_0 auf 1 gesetzt (in Betrag und Dimension). Der Eingabeparameter $\tilde{\alpha}$ spiegelt also eine Bedeckungsdichte der lokalisierten Zustände gegenüber dem verfügbaren Platz wider. Die Abbildung 3.5 zeigt die aus der Simulation berechneten Beweglichkeiten μ in Abhängigkeit dieses Eingangsparmeters.

Aus Abbildung 3.5 kann man den Zusammenhang $\mu(\tilde{\alpha})$ erkennen. Das Verhalten der Beweglichkeit gegenüber dem Lokalisierungsparameter wird klar, wenn man sich überlegt, dass die Beweglichkeit μ über Gl. (2.4) berechnet wird. Setzt man für den Erwartungswert der Zeit den Erwartungswert von Gl. (2.29) ein, so ergibt sich

$$\mu \propto \frac{1}{\langle t \rangle} \propto \Gamma_i \rightarrow \log \mu \propto -\frac{1}{\alpha} \rightarrow \log \mu \propto -\frac{1}{\sqrt[d]{\tilde{\alpha}}}. \quad (3.2)$$

Dieser Verlauf zeigt sich in Abbildung 3.5 als sehr gut über den gesamten aufgelösten Bereich von $\tilde{\alpha}$ und bestätigt damit noch einmal sehr gut die Funktionalität des Simulationsprogramms bezüglich des Hüpfleitungsalgorithmuses.

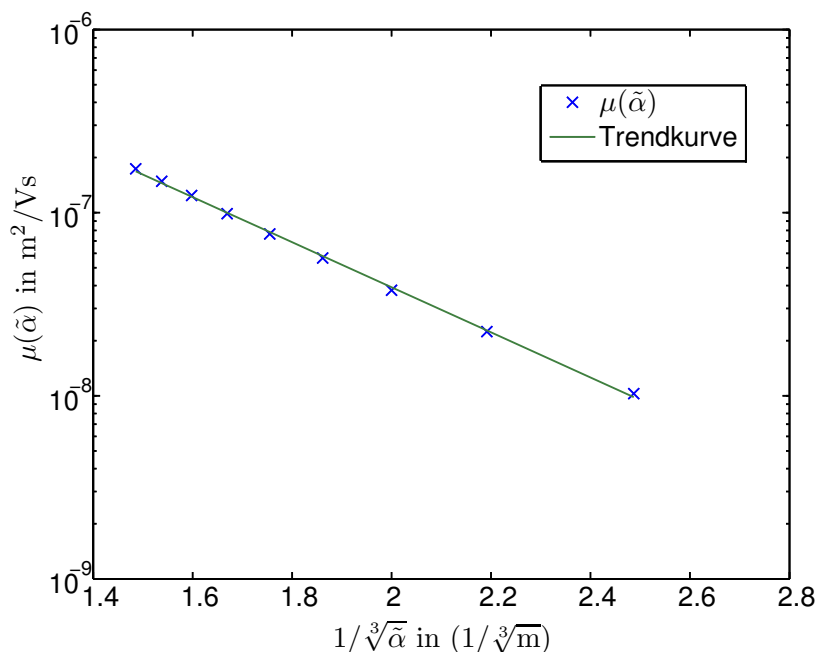


Abbildung 3.5: Darstellung von μ über $1/\sqrt[3]{\tilde{\alpha}}$. Die Übereinstimmung der Trendgeraden mit den durch Monte-Carlo Simulationen gewonnenen Werten ist über den gesamten aufgelösten Bereich sehr gut.

3.2 Simulierte QT-Spektren

Dieser Abschnitt soll die QT-Spektren, vlg. Abschnitt 2.1.3, erläutern, welche mit dem Simulationsprogramm erstellt wurden. Dabei wird zuerst auf die Funktionalität der Filterfunktion, vergleiche Gl. (2.1), auf einen stochastisch erzeugten Normpeak überprüft. Im Anschluss werden, nach dem Hüpfleitungsmodell, vergleiche Abschnitt 2.2, simulierte, QT-Spektren gezeigt.

3.2.1 Überprüfung der Auswertung

Um das Programm und die Auswertung (siehe Abschnitt 2.3) auf Funktionalität zu prüfen, wurde als erstes, ähnlich der experimentellen Herangehensweise (siehe [19] Abschnitt 3.6.1), ein Normpeak erzeugt (Abb. 3.6). Dazu wurden zufallsverteilte Zeiten

nach Gl. (3.3) als Flugzeiten errechnet und aus diesen ein QT-Spektrum errechnet.

$$t = -\tau \cdot \log(1 - X) = -\tau \cdot \log \hat{X} \quad (3.3)$$

Wobei X hier für eine gleichverteilte Zufallszahl zwischen (0,1) steht, und demnach \hat{X} ebenfalls lediglich eine (0,1) gleichverteilte Zufallsgröße ist. Die Zerfallszeit τ wurde hier auf $1 \cdot 10^{-3}$ s gesetzt. Jeder Zeit wird eine einzelne Ladung zugewiesen, so dass ein Strom $I(t) = \sum_i q\delta(t - t_i)$ entsteht, mit $\delta(t)$ als Distribution mit den Eigenschaften $\delta(t) = 0$ für $t \neq t_i$ und $\delta(t) = 1$ für $t = t_i$. Daraus ergibt sich die summierte Ladung $Q(t) = \sum_i q\theta(t - t_i)$, wobei $\theta(t)$ die Eigenschaft besitzt $\theta(t) = 0$ für $t < t_i$ und $\theta(t) = 1$ für $t \geq t_i$. Da diese Zeiten einem vorgegebenen Prozess der Form $Q(t) = Q_0(1 - e^{-t/\tau})$ mit bekanntem τ entsprachen, sollte ein einzelner Peak bei $t = \tau$ für genügend viele Zufallszahlen zu sehen sein.

Die Abbildung 3.6 zeigt drei Graphen. Im oberen ist der normierte Strom $I(t)/Q_{\text{Gesamt}}$ ³ über der Zeit dargestellt. Der mittlere Graph zeigt die normierte Ladung $Q(t)/Q_0$. Im unteren Bild ist das durch die Filterfunktion gewonnene QT-Spektrum zu sehen. Man erkennt in Abb. 3.6 ein Minimum im Verlauf des QT-Signals $\Delta Q(t)/Q_0$ bei $t = \tau$. Dies zeigt mit obigen Aussagen, dass die Filterfunktion für einen Normpeak ein brauchbares Ergebnis liefert. Das Ergebnis ist nicht optimal, da das Minimum nicht glatt ist, sondern Nebenstrukturen aufweist. Diese Strukturen haben ihren Ursprung im Rauschen der Ausgangsdaten $I(t)$ (in der Abbildung mit *current*, engl. Strom bezeichnet). Das Rauschen sorgt dafür, dass nicht nur ein vorgegebenes $Q(t)$ existiert, sondern andere Funktionen $Q_i(t)$ mit Zerfallszeiten τ_i , welche geringfügig von der vorgegebenen Zerfallszeit τ abweichen. Diese τ_i können aber nicht vollständig aufgelöst werden, sondern bilden die erwähnte Nebenstruktur. Auch ist zu beachten, dass sich im QT-Spektrum kein Maximum ausbildet, sondern ein Minimum. Dies kommt dadurch, dass in der Simulation die Ladekurven einer virtuellen Kapazität am Kontakt $x = x_0$ ermittelt wurden und keine Entladekurven. Daher kann man Minima mit negativen Funktionswerten $\Delta Q(t_{\min})$ Zeitkonstanten von Ladekurven der Form $Q(t) = Q_0(1 - e^{-t/\tau})$ zuordnen. Maxima mit positiven Funktionswerten $\Delta Q(t_{\max})$ entsprechen Zeitkonstanten τ von Entladeprozessen der Form $Q(t) = Q_0 e^{-t/\tau}$.

Betrachtet man nun noch einmal den Strom über der Zeit aus Abbildung 3.6, so könnte man meinen, dass dieser unmöglich die zeitliche Ableitung eines einfachen Ladeprozesses $Q(t) = Q_0(1 - e^{-t/\tau})$ sein kann. Dieser Effekt entsteht aber lediglich dadurch, dass für die Anfertigung der Kurve $I(t)$ ein Histogramm der Zeiten aus Gl. (3.3) erstellt wird, in welchem nicht die absoluten Intervalle äquidistant sind, sondern deren Logarithmus. Dies war notwendig, da die QT-Spektren Zeiten von $1 \cdot 10^{-8}$ s bis 1 s auflösen sollten. Mit einem herkömmlichen Histogramm hätte man

³Im weiteren wird für Q_{Gesamt} nur noch Q_0 geschrieben.

daher mind. 10^8 Intervalle benötigt, vergleiche Abb. 3.6 rotes Histogramm. Um für so viele Intervalle eine aussagefähige Kurve $I(t)$ zu erhalten, müsste man mind. 10^9 Ladungsträger simulieren. Dies ist in Anbetracht der Laufzeit nicht möglich. Ein Histogramm mit der Intervallbreite $\Delta = \log t_{i+1} - \log t_i$, welche für alle Intervalle i konstant sein soll, löst dieses Problem zufriedenstellend. Dadurch kann die Intervallanzahl klein gehalten werden und somit bleibt auch die benötigte Stichprobe realisierbar. Allerdings zeigt sich der Nachteil, dass die Kurven $I(t)$ nicht mehr ohne weiteres interpretiert werden können.

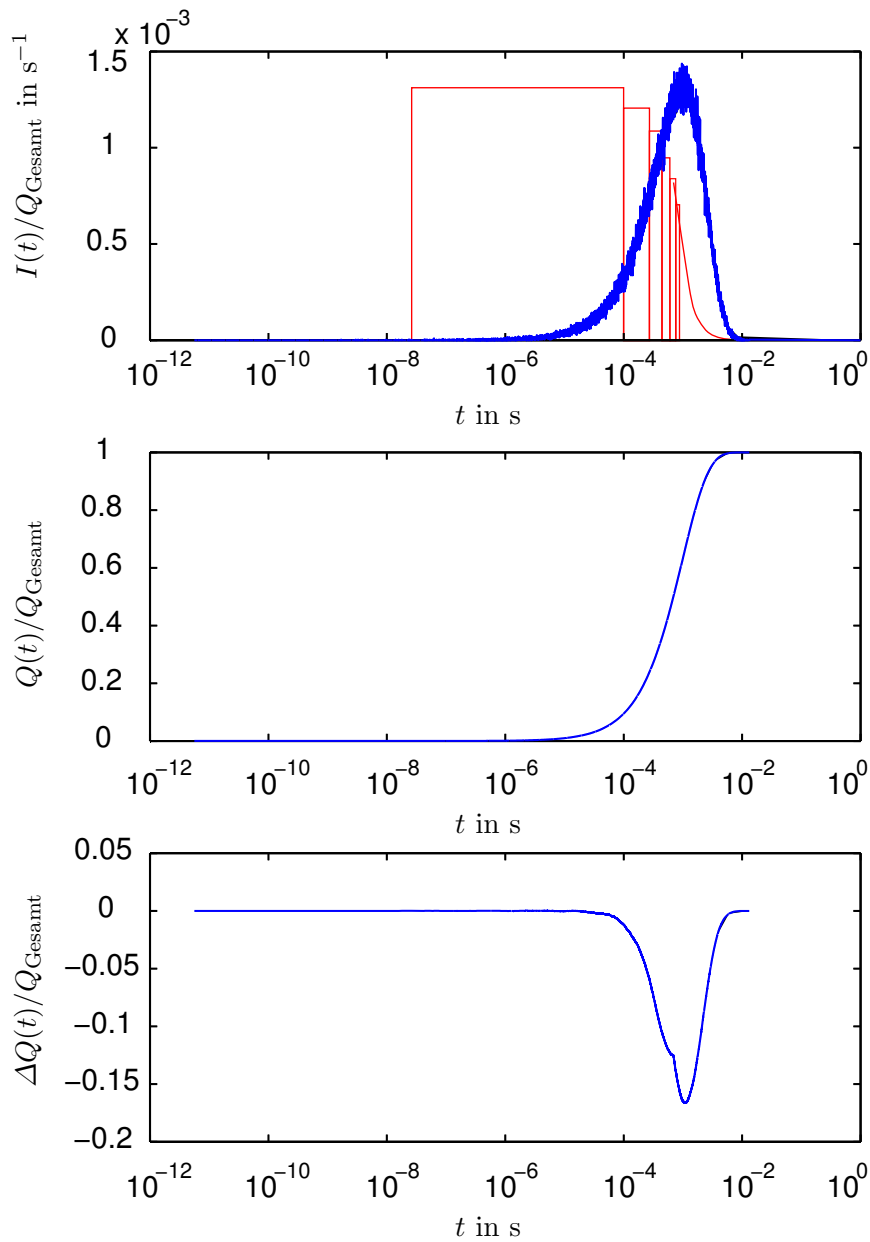


Abbildung 3.6: Erzeugter Normpeak. In dieser Abbildung ist oben der normierte Strom über der Zeit aufgetragen $I(t)/Q_{\text{Gesamt}}$, in der Mitte ist die aus dem Strom summierte Ladung über der Zeit dargestellt $Q(t)/Q_{\text{Gesamt}}$ und unten ist das gefilterte QT-Signal $\Delta Q(t)/Q_{\text{Gesamt}}$ zu sehen. Die vorgegebene Zerfallszeit τ entsprach dabei $\tau = 10^{-3}$ s. Man erkennt ein Minimum bei der Zeit $t = \tau$.

3.2.2 Verhalten der Spektren gegenüber Modellparametern, elektrischem Feld und Temperatur für Gaußsche Unordnung

Die folgenden Abbildungen zeigen das Verhalten der simulierten QT-Spektren gegenüber dem angelegten Feld und der Temperatur. Dazu wurden die Zeiten, welche im Abschnitt zuvor noch mit Gl. (3.3) bestimmt wurden, nun durch Zeiten aus dem zuvor überprüften Hüpfprozess ersetzt. Zunächst wurde festgestellt, dass ν_0 , wie in [10] erläutert, lediglich die Spektren $\propto \nu_0$ auf der Zeitachse verschiebt. Daher wird auf eine absolute zeitliche Auswertung noch kein Wert gelegt, da die Spektren jederzeit mit ν_0 verschoben werden können. Um am Ende eventuell Aussagen über ν_0 tätigen zu können, wurde ein Referenzwert von $\nu_0 = 10^{12}$ 1/s [14, 129] für die Simulationen verwendet, wobei zu beachten ist, dass die Werte für ν_0 auch nicht willkürlich festgelegt werden können, sondern üblicherweise die Größenordnung 10^{11} bis 10^{14} nicht verlassen werden. Grundsätzlich sollte daher erst einmal die Form der QT-Spektren untersucht werden und damit auch das Verhalten der auftretenden Extrema gegenüber experimentell zugänglichen Größen sowie auch das Verhalten gegenüber reinen Modellparametern. Der Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Referenzen soll in einem späteren Abschnitt folgen.

Die Abbildungen 3.7 a) und b) zeigen den durch Hüpfleitung simulierten Strom dividiert durch die Gesamtladung $I(t)/Q_0$ (links), die aufsummierte Ladung $Q(t)/Q_0$ (Mitte) und die durch die Filterfunktion errechneten QT-Spektren $\Delta Q(t)/Q_0$ (Rechts). Dabei wurde in den Abbildungen 3.7 a) die elektrische Feldstärke F variiert und in Abbildung 3.7 b) die Temperatur T . Die mit der Farbe Blau gezeichneten Kurven ($F = 5.0e6$ V/m und $T = 300$ K) haben die gleichen Parametersätze und sind daher deckungsgleich. Es zeigen sich QT-Spektren, welche zunächst ein Minimum mit $\Delta Q/Q_0 < 0$ aufweisen, danach ein scharfes Maximum mit $\Delta Q/Q_0 > 0$ und teilweise danach ein weiteres Minimum mit negatives Funktionswert.

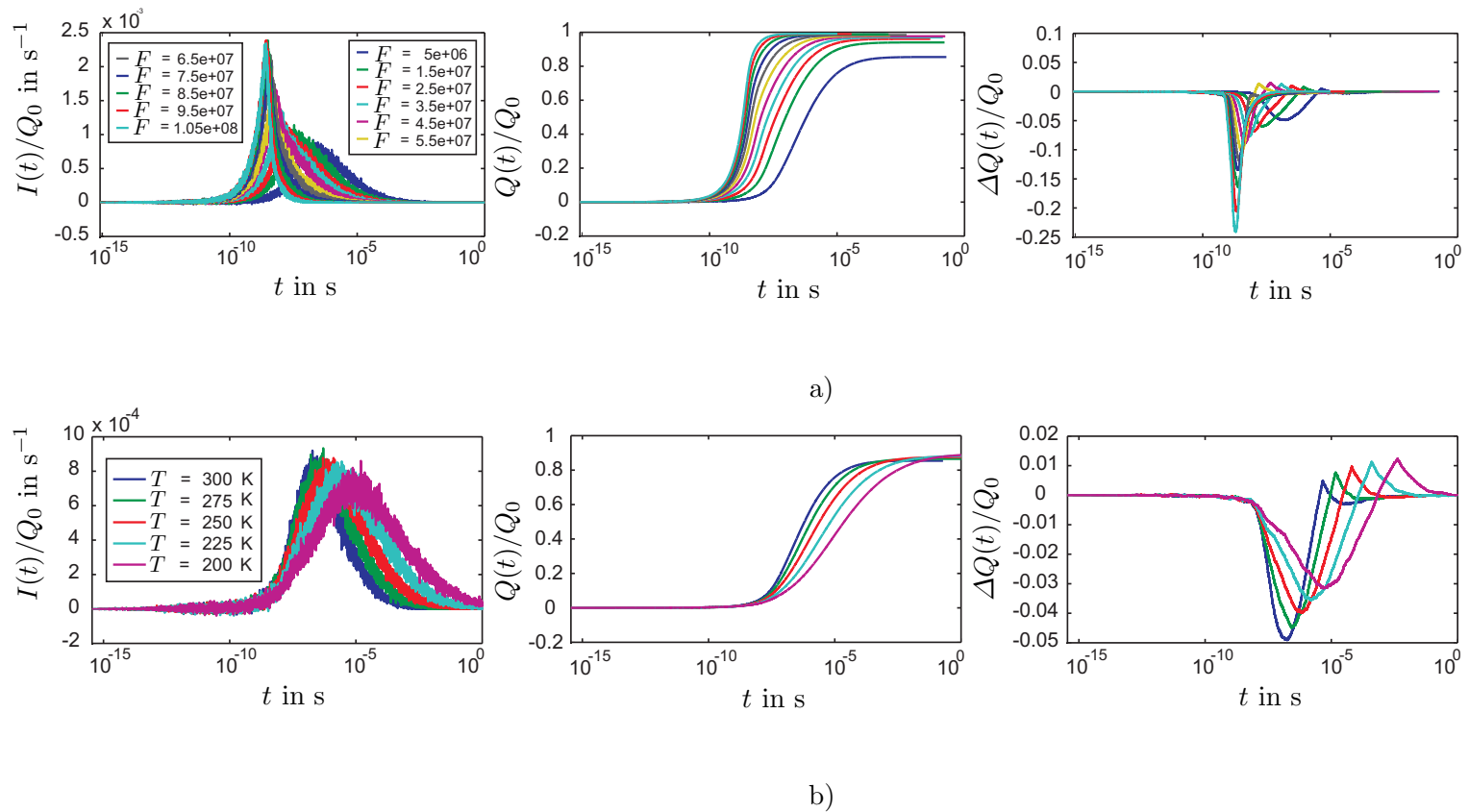


Abbildung 3.7: Simulationsergebnisse des Programms mit vorgegebener Startverteilung S1, a) in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke, b) in Abhängigkeit der Temperatur. Die linke Abbildung zeigt jeweils den normierten Strom $I(t)/Q_0$ über der logarithmierten Zeit, in der Mitte ist die aufsummierte Ladung $Q(t)/Q_0$ zu sehen und unten das errechnete QT-Spektrum $\Delta Q(t)/Q_0$ über der Zeit aufgetragen. Die blauen Kurven stimmen in allen Abbildungen überein, da sie gleiche Parametersätze haben.

Man erkennt in den Abbildungen 3.7 a) und 3.7 b), dass das grundsätzliche Verhalten der Kurven logisch ist. Mit steigender Temperatur ist die thermische Aktivierung größer. Der Transport der Ladungsträger kann daher schneller in Feldrichtung geschehen - die Transferzeiten sinken demzufolge - und die Kurven $Q(t)/Q_0$ erreichen schneller ihre Sättigung. In den QT-Spektren zeigt sich eine Verschiebung des Minimums bei Erhöhung der Temperatur zu kleineren Zeiten. Ebenfalls einleuchtend ist das Verhalten bei Erhöhung der elektrischen Feldstärke. Je stärker das Feld, desto kleinere τ zeigen die QT-Spektren. Dies ist ebenfalls einleuchtend, da mit zunehmendem Feld die Wahrscheinlichkeit für Transportprozesse zunimmt. Des Weiteren zeigt es sich als logisch, dass sowohl Maxima als auch Minima in einem Spektrum auftreten. Betrachtet man die Kurven $Q(t)/Q_0$ aus Abbildung 3.7 a) und b), so erkennt man, dass die wenigsten Kurven die Sättigung von $Q(t)/Q_0 = 1$ erreichen. Bei allen Kurven, die keine Sättigung erreichen, ist es klar, dass, wenn man $Q(t)$ in eine Reihe wie Gl. (2.2) entwickeln will, mindestens ein Prozess mit negativem $Q_{0,i}$ enthalten sein muss, der nach Gl. (2.1) ein Maximum erzeugt. Erst z.B. bei sehr hohen Feldstärken kommt es nicht mehr zur Rekombination von Ladungen am Kontakt $x = 0$ und es ist kein Prozess mit $Q_{0,i} < 0$ mehr analysierbar. In [19] wird die Temperaturabhängigkeit von τ quantitativ diskutiert. Dabei wird $\tau(T)$ in einer Arrheniusdarstellung für die verschiedenen Proben gezeigt.

Erwartetes Verhalten der Zerfallszeiten τ bezüglich T , F , σ_E bzw. λ_E und $\tilde{\alpha}$ Das Verhalten von τ bezüglich der Simulationsparameter lässt sich durch Gl. (2.29) und die Filterfunktion für QT-Spektren erklären. Die Filterfunktion hat bei jenen Zeiten τ ein Extremum, welche zur Darstellung $Q(t) \propto e^{-t/\tau}$ passen. Im Grunde erzeugt der Filter den Erwartungswert jener Darstellung (Darstellung eines exponentiellen Zerfallsprozesses). Bildet man nun den Erwartungswert von Gl. (2.29) so erhält man den Zusammenhang

$$\langle \tau \rangle \propto 1/\Gamma_i .$$

Setzt man nun die Rate Γ nach Gl. (2.12) ein, so erhält man für die Simulationsparameter folgende Zusammenhänge:

$$\Gamma_i \propto e^{\tilde{E}/k_B T} \rightarrow \log \tau \propto 1/T , \quad (3.4)$$

für die Temperaturabhängigkeit. Für die Feldstärkeabhängigkeit $\tau(F)$ der Zerfallszeit ergibt sich

$$\Gamma_i \propto e^{\Delta E_{ij} - q F r_{ij}} \rightarrow \log \tau \propto F . \quad (3.5)$$

Für die Funktion $\tau(\tilde{\alpha})$ ergibt sich unter Beachtung der Substitution aus Gl. (3.1) die Proportionalität

$$\log \tau(\tilde{\alpha}) \propto 1/\sqrt[3]{\tilde{\alpha}} . \quad (3.6)$$

Der Zusammenhang für $\tau(\sigma_E)$ wird plausibel, wenn man sich überlegt, dass $\mu \propto t^{-1}$ gilt. Die obigen Zusammenhänge zwischen τ und T, F und $\tilde{\alpha}$ bestätigen diese Aussage. Daher ergibt sich für die Abhängigkeit der Zerfallszeit τ von der Energieverbreiterung σ_E

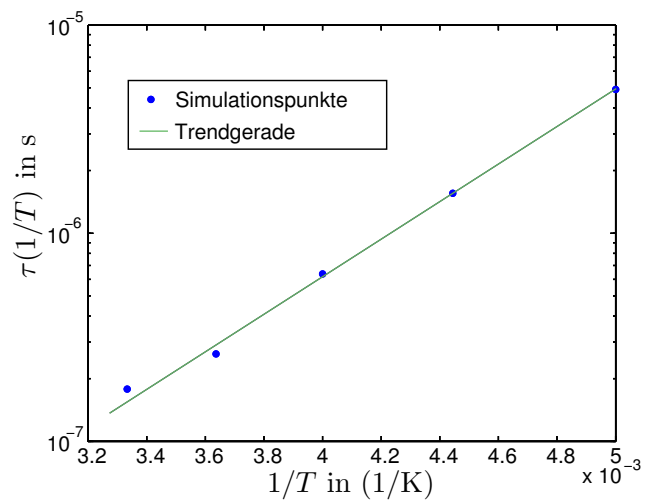
$$\log \tau(\sigma_E) \propto \sigma_E^2. \quad (3.7)$$

Überprüfung der Zusammenhänge zwischen den Simulationsparametern und der Zerfallszeit τ Zuerst wurde der Zusammenhang für die Zerfallszeit $\tau(T)$ von der Temperatur und der elektrischen Feldstärke $\tau(F)$ untersucht. Dies ist in Abbildung 3.8 a) und b) dargestellt. Dafür wurde die Zerfallszeit τ logarithmisch über der Temperatur und der Feldstärke aufgetragen. Die Zerfallszeit τ wurde für alle Betrachtungen an dem am stärksten ausgeprägten Minimum abgelesen.

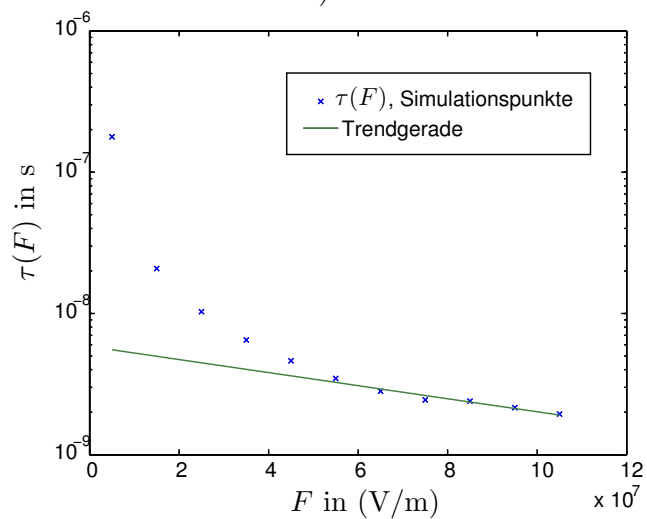
Man erkennt die erwartete Gerade (als grüne Trendgerade in Abb. 3.8 a) eingetragen), die sich bildet, wenn man τ logarithmisch über der inversen Temperatur aufträgt. Den Zusammenhang, welcher in [19] für die temperaturabhängige Zerfallszeit beschrieben wird, würde man also auch für den Fall von Hüpfleitungstransport erwarten.

Für die Überprüfung der Feldstärkeabhängigkeit der Zerfallszeit τ wurde in Abbildung 3.8 b) die Zerfallszeit τ logarithmisch skaliert über der Feldstärke dargestellt. Für große Feldstärken erkennt man in Abbildung 3.8 b), in welcher auch die Trendlinie für große Feldstärken eingetragen ist, eine Übereinstimmung des Simulationsverhaltens und der Trendgeraden. Die ersten Simulationspunkte wurden bei kleinen Feldstärken erstellt. Bei diesen Feldstärken und einem mittleren Abstand von 1,4 nm der Aufenthaltsmöglichkeiten, ist der Energiegewinn bei einem Sprung in Feldrichtung sehr klein im Bezug auf die Energieverteilung E_i der Aufenthaltsmöglichkeiten. Daher ist die Abweichung der Messpunkte kleiner Feldstärken von der Trendgeraden nicht verwunderlich und die Übereinstimmung hin zu großen Feldstärken plausibel.

Die nächsten Abbildungen 3.9 zeigen eine Reihe von simulierten QT-Spektren für die Variation der Parameter σ_E , Abb. 3.9 a), und $\tilde{\alpha}$, Abb. 3.9 b). Hierbei wurde auf die Darstellung von $I(t)$ und $Q(t)$ aus Platzgründen verzichtet. Alle Spektren zeigen wieder das bereits diskutierte Verhalten mit drei deutlich erkennbaren Extrema, wovon zwei Minima mit negativen Funktionswerten und eines ein Maximum mit positivem Funktionswert ist. In Abbildung 3.9 a) ist zu erkennen, dass mit steigender Breite der energetischen Unordnung die Spektren immer breiter werden und die Extrema zu größeren Zeitkonstanten verschoben werden. Dieses Verhalten entspricht der logischen Erwartung, da mit zunehmender Breite tiefere energetische Zustände eingenommen werden können, aus denen die Ladungsträger bei gleicher thermischer Aktivierung schwerer wieder herauskommen. Dadurch benötigen die Ladungsträger länger, um sich durch das Material zu bewegen. Die Zunahme der Breite der Spektren für steigende Breiten σ_E ist durch die vermehrte Streuung der Ladungsträger



a)



b)

Abbildung 3.8: Darstellung des Verhaltens der simulierten Kurven bezüglich der theoretischen Voraussagen. a) Verhalten der Minima bezüglich der Temperatur T , b) Verhalten der Minima bezüglich der elektrischen Feldstärke F . Beide Kurven spiegeln die theoretischen Voraussagen gut wieder.

während des Transports durch die Probe erklärbar und plausibel. Ebenfalls leuchtet das Verhalten der Spektren bzgl. des Parameters $\tilde{\alpha}$ ein. Mit größerer Lokalisierung, also kleiner werdendem $\tilde{\alpha}$ der Ladungsträger steigt die Zeit, welche benötigt wird, um von einem Zustand zum nächsten zu hüpfen, da die Raten Γ_{ij} nach Gl. (2.12) kleiner werden. Dies findet sich in Abbildung 3.9 b) wieder. Unerwartet ist, dass der Parameter $\tilde{\alpha}$ die Form der Spektren nur sehr wenig verändert, hingegen der Parameter σ_E für sehr kleine Breiten ein rein negatives Filtersignal liefert und damit die Form des Spektrums stark ändert.

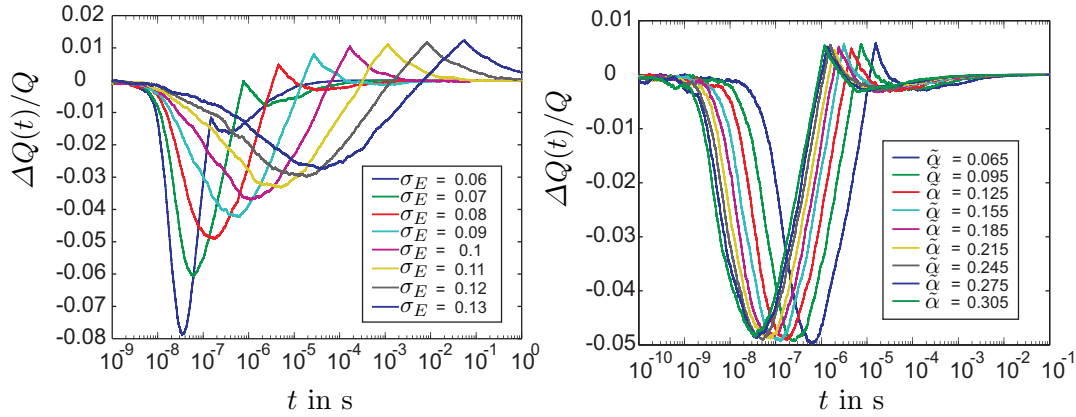
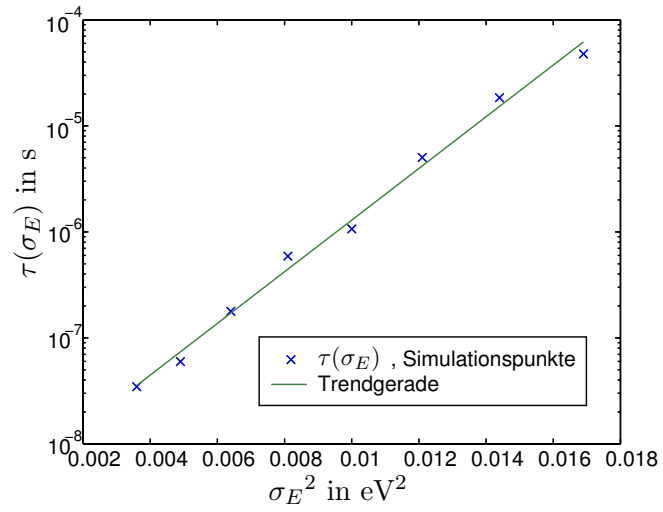
a) Parameter σ_E in meVb) Parameter $\tilde{\alpha}$, Einheitenlos

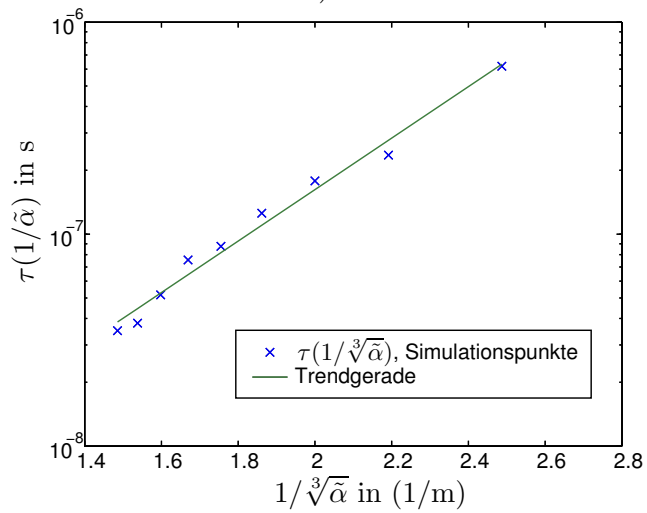
Abbildung 3.9: QT-Spektren für die Variation der Breite der energetischen Verteilung σ_E (a) und der Bedeckungsdichte $\tilde{\alpha}$ (b). Die übrigen Parameter entsprachen dem am Anfang genannten Standard.

Des Weiteren ist in Abbildung 3.10 a) und 3.10 b) die Analyse der Simulation bezüglich der Parameter σ_E und $\tilde{\alpha}$ zu sehen. Wie auch schon in der vorangegangenen Analysen wurde dafür die in logarithmischen Einheiten aufgetragene Zerfallszeit τ über der quadrierten Breite der Energieverteilung σ_E aufgetragen, Abb. 3.10 a), und für Abb. 3.10 b) über der Inversen der dritten Wurzel des Lokalisierungsparameters $\tilde{\alpha}$ aufgetragen. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung von Erwartung (eingetragene Trendgeraden) und Simulationsergebnis in beiden Fällen für das gesamte simulierte Parameterspektrum. Die gesamte Analyse der Simulationsparameter zeigt, dass Simulation, Auswertung durch die Filterfunktion, sowie die statistische Auswertung der Simulationswerte durch den Median als Schätzer für den Erwartungswert einer Größe funktioniert.

Als nächstes wurde das Verhalten der Extrema bezüglich der Startverteilungen, siehe Abschnitt 2.3 für die Bedeutung der Startverteilungen, und deren Parameter



a)

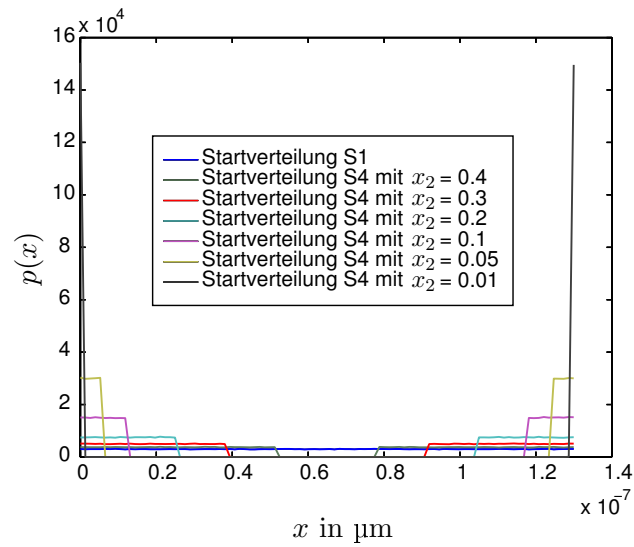


b)

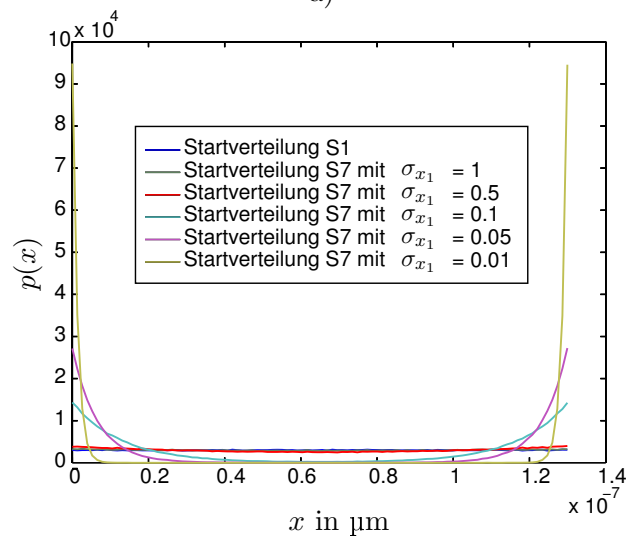
Abbildung 3.10: Analyse der Zeitkonstanten τ in Bezug auf den Modellparameter σ_E (Abb. a)) und $\tilde{\alpha}$ (Abb. b)). Man stellt fest, dass sowohl für σ_E als auch für $\tilde{\alpha}$ eine gute Übereinstimmung von Theorie und Simulation besteht. Für sehr kleine Werte $\tilde{\alpha}$ stellt man Abweichungen zur theoretischen Vorhersage fest.

untersucht. Da zu vermuten ist, dass die Pulsdauer vor allem den Einfluss besitzt, dass mit steigender Pulsdauer Ladungsträger immer tiefer von den Kontakten in das Halbleitermaterial injiziert werden können, wurde versucht, diese „Öffnung“ der Startverteilung S1 zu simulieren und den Einfluss auf die simulierten QT-Spektren aufzuzeigen. Ausgehend von der Startverteilung S1 wurde, wie in Abbildung 3.11 a) und b) dargestellt, die Verteilung der Ladungsträger so variiert, dass mit abnehmendem Parameter x_2 (Wahrscheinlichkeitsverteilung in Abb. 3.11 a) dargestellt) oder Parameter σ_{x1} (Darstellung der Wahrscheinlichkeitsverteilung in Abb. 3.11 b)) der Startverteilung S7 immer mehr Ladungsträger einen Startwert in x -Richtung erhielten, welcher an den Rändern der Probe liegt. Für eine Erläuterung der Startverteilungen siehe Abschnitt 2.3.

Die simulierten Spektren für die Parameter x_2 und σ_{x1} sind in Abbildung 3.12 dargestellt.



a)



b)

Abbildung 3.11: Veranschaulichung der Wahrscheinlichkeitsverteilungen zu den Startverteilungen. In a) sind die Verteilungen zu verschiedenen Parametern x_2 von S4, $x_1 = 0$, dargestellt, in b) sind die Verteilungen S7 in σ_{x_1} variiert. Die einzelnen Startverteilungen sind in Abschnitt 2.3 erläutert.

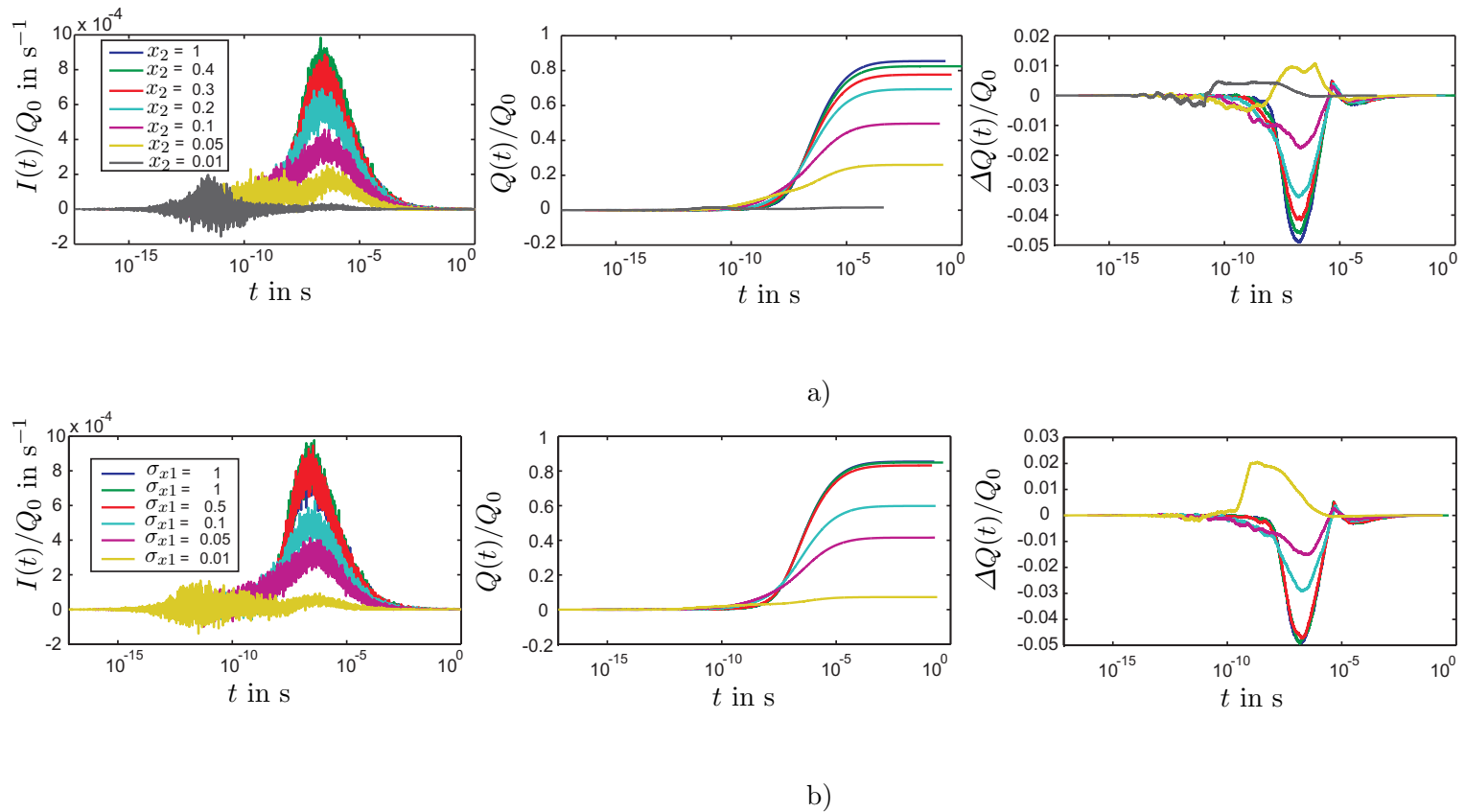
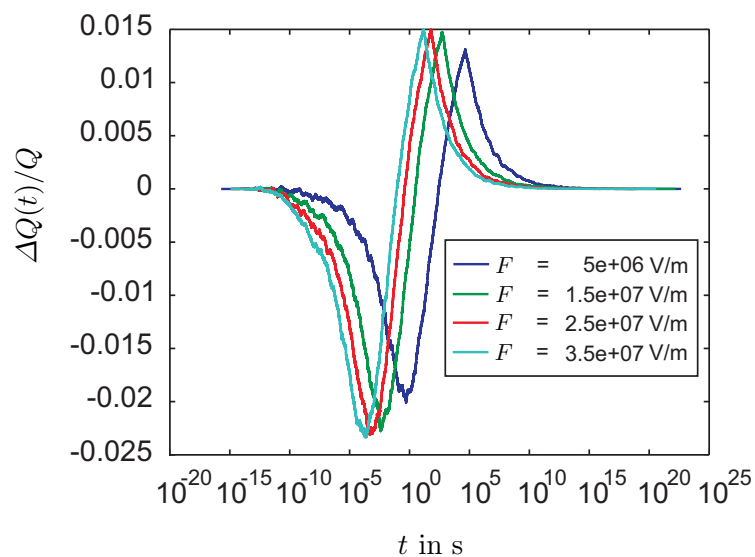


Abbildung 3.12: Simulierte QT-Spektren für verschiedene Parameter der Startverteilungen S4 (Parameter x_2) in a) und S7 (Parameter σ_{x1}) in b). Das jeweils erste Spektrum (blau) ist eine homogene Verteilung S1.

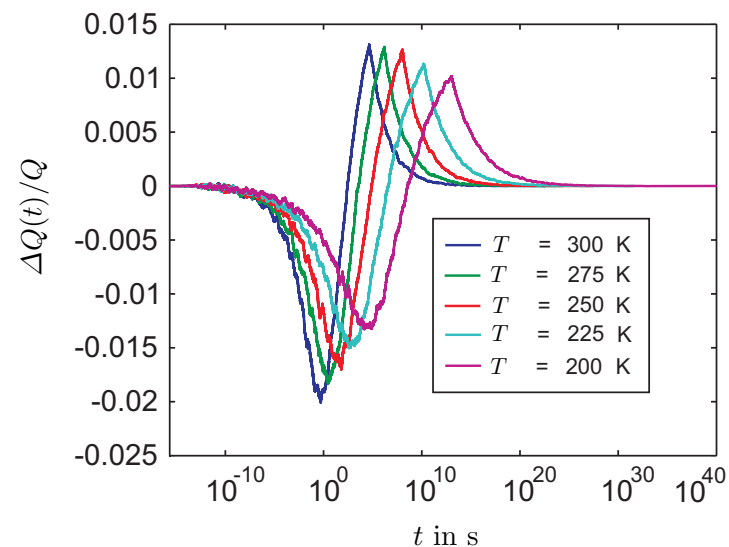
Dabei ist in Abbildung 3.12 a) die Startverteilung S4 (Parameter x_2) zur Anwendung gekommen und in Abbildung 3.12 b) die Verteilung S7 (Parameter σ_{x1}). In den Abbildungen ist das erste QT-Spektrum jeweils aus der Startverteilung S1 mit den Eingangs genannten Parametern erstellt und soll als Referenz einer komplett gesättigten Probe dienen. Zunächst zeigen sich für wenig geöffnete Startverteilungen die üblichen Spektren, wie sie auch in Abbildung 3.7 und 3.9 auftreten. Es ist zu erkennen (in Abbildung a) besser als in Abbildung b)), dass mit kleiner werdenden Parametern x_2 bzw. σ_{x1} , also mit steigender Wahrscheinlichkeit für eine Startaufenthaltsmöglichkeit nahe den Rändern, das Hauptminimum hin zu kleineren Zeiten schiebt. Dieses Verhalten ist generell plausibel. Mit sinkenden Parametern x_2 bzw. σ_{x1} entstehen zwei immer mehr voneinander separate Ladungspakete, welche in Feldrichtung beschleunigt werden. Das Ladungspaket am Kontakt $x = x_0$ rekombiniert vornehmlich an diesem Kontakt, doch je schmaler die Ladungspakete, werden desto wahrscheinlicher wird es, dass Ladungen die nahe des Kontaktes $x = 0$ starten an diesem Kontakt, entgegen der Feldrichtung rekombinieren, da der Gewinn der Energie in Feldrichtung sehr klein im Vergleich zur Verbreiterung σ_E ist für sehr schmale Ladungspakete. Dies zeigt sich an den Kurven $Q(t)/Q$, da diese mit sinkenden Parametern x_2 bzw. σ_{x1} immer niedriger in der Sättigung $t \rightarrow 1$ s werden. Die QT-Spektren für die niedrigsten Parameter x_2 oder σ_{x1} sind schwer zu bewerten, da die Kurven $I(t)$ zeigen, dass im Grunde nur Rauschen das Ladungsverhalten $Q(t)$ und damit auch das QTS-Signal $\Delta Q/Q$ erzeugt. Dies wird sich auch nicht durch die Erhöhung der Ladungsträgerzahl verbessern lassen, da Ladungsträger am Kontakt $x = 0$ im Rahmen der Lokalisierungslänge Übergänge gegen die Feldrichtung vollziehen können.

3.3 Simulationsergebnisse für exponentielle diagonale Unordnung

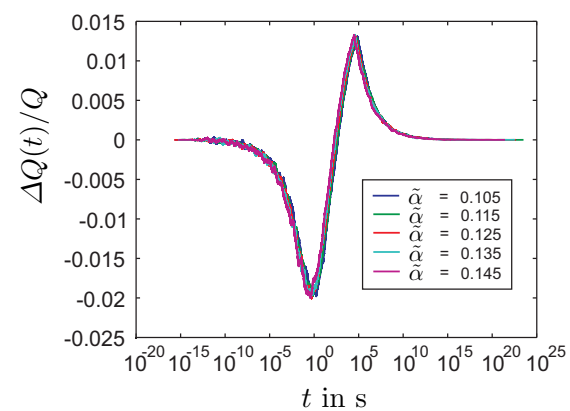
Im Weiteren wurde das Verhalten der Spektren bezüglich einer exponentiellen diagonalen Unordnung im Hüpfleitungsmodell untersucht. Im wesentlichen sollte dabei untersucht werden, ob sich das Verhalten der Spektren bzw. der ermittelten Zeitkonstanten gegenüber Modellparametern grundsätzlich ändert. Dazu wurden zunächst QT-Spektren $\Delta Q(t)/Q$ unter Verwendung einer exponentiellen Unordnungs-skala ($\lambda_E = 0.11$ eV) erzeugt. Diese sind in Abbildung 3.13 bezüglich der Variation der elektrischen Feldstärke F , Abb. 3.13 a), der Temperatur T , Abb. 3.13 b), und des Lokalisierungsparameters $\tilde{\alpha}$, Abb. 3.13c), zu sehen. Die jeweils erste Simulationskurve für die Feldstärke F und die Temperatur T und die dritte Simulationskurve für den Lokalisierungsparameter $\tilde{\alpha}$ besitzen gleiche Parametersätze.



a)



b)



c)

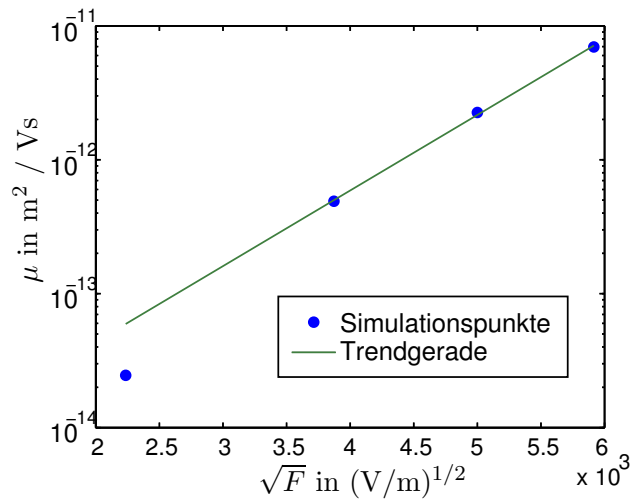
Abbildung 3.13: Simulierte QT-Spektren für verschiedene Parameter F (in V/m) (a), T (in K) (b) und $\tilde{\alpha}$ (Einheitenlos) (c), wobei eine exponentielle Verteilung der Energiezustände E_i der lokalisierten Zustände angenommen wurde. Prinzipiell verändernd sich das Verhalten der Spektren bezüglich F , T oder α nicht nur sind die Spektren sehr viel breiter als für den Fall einer Gaußschen Verteilung der Energien E_i .

Wie sich zeigt ändert sich das generelle Verhalten nur dahingehend, dass die Spektren sehr viel gestreckter über die Zeitachse sind. Die wesentliche Kurvenform, die Art und Reihenfolge von Extrema, bleibt unverändert. Vor allem das scharfe Maximum mit positivem Funktionswert verändert sich nicht. Das tendenzielle Verhalten, dass sich die Extrema der Kurven mit steigendem Feld/Temperatur/Lokalisierungsparameter zu kürzeren Zeiten verschieben, ändert sich ebenfalls nicht.

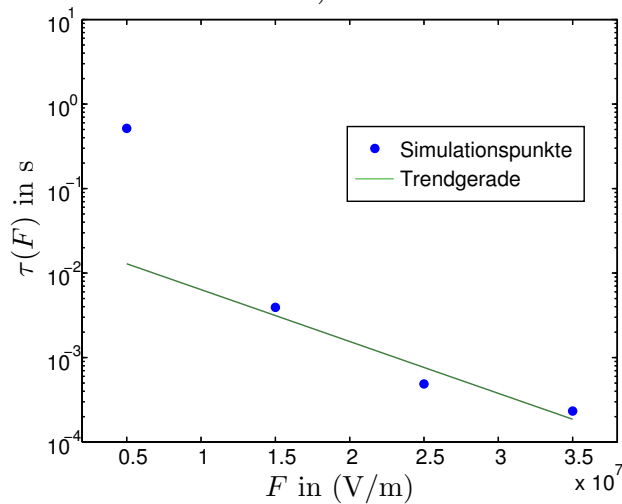
Da sich an den Übergangsraten aus Gl. (2.12) durch die Veränderung der Zustandsdichte der Energien der lokalisierten Zustände nichts ändert, verändert sich die trendmäßige Abhängigkeit der Zerfallszeit τ , wiederum am ersten ausgeprägten Minimum ermittelt, von Temperatur, Gl. (3.4), elektrischer Feldstärke, Gl. (3.5), und Lokalisierungsparameter $\tilde{\alpha}$, Gl. (3.6) nicht. Dies wurde in den Abbildungen 3.14 b), 3.15 b) und 3.16 b) dargestellt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Trendgeraden und Simulationspunkten, mit Einschränkungen für kleine elektrische Feldstärken bezüglich der Feldstärkeabhängigkeit.

In den Abbildungen 3.14 a), 3.15 a) und 3.16 a) ist das Verhalten der Beweglichkeit gegenüber den Simulationsparametern T , F und $\tilde{\alpha}$ zu sehen. Dabei wurden die gleichen Abhängigkeiten der Mobilität μ bezüglich der Temperatur und des Lokalisierungsparameters $\tilde{\alpha}$ erwartet wie für Gaußsche Unordnung, vergleiche Abbildungen aus Abschnitt 3.1, da sich an den Betrachtungen zur Mobilität und deren Abhängigkeit hier nichts geändert hat (analog zu den Betrachtungen bezüglich der Zerfallszeiten). Um die Feldstärkeabhängigkeit der Mobilität zu charakterisieren wurde im Hinblick auf die experimentellen Gegebenheiten nachgeprüft, ob sich auch für exponentielle Unordnung ein Poole-Frenkel-Verhalten zeigt. Es bestätigt sich für alle Simulationspunkte der Abbildungen 3.14 a), 3.15 a) und 3.16 a) eine gute Übereinstimmung von Simulation und theoretischer Erwartung. Speziell aus Abbildung 3.14 a) lässt sich ein Poole-Frenkel-Verhalten für exponentielle Unordnung erkennen.

Im Unterschied zur Gaußschen Zustandsdichte, vergleiche Abschnitt 3.1, fällt auf, dass die Änderung der Beweglichkeiten μ und Zerfallszeiten τ bezüglich der Eingangsparameter bei einer exponentiellen Zustandsdichte sehr viel größer ausfallen und dementsprechend die Trendgeraden sehr viel steiler verlaufen. Dieses Verhalten lässt sich damit begründen, dass eine exponentielle Verteilungsfunktion langsamer mit steigendem Argument abnimmt als eine Gaußsche Verteilungsfunktion bei gleichen Varianzen. Dadurch wird es möglich, dass Ladungsträger für exponentielle Verteilungen in tiefen Zuständen „eingefangen“ werden. Die geschieht zum Beispiel, wenn Ladungsträger zwischen zwei benachbarten tiefen Zuständen lange hin und her hüpfen, da durch die Renormierung der Wahrscheinlichkeiten andere Zustände als Hüpfziele sehr unwahrscheinlich werden. Dies sorgt für die Verkleinerung der Mobilitäten bzw. der Vergrößerung der Zerfallszeiten. Ebenfalls ist der Umstand des zufälligen „Einfangens“ für die Streckung der Spektren verantwortlich.

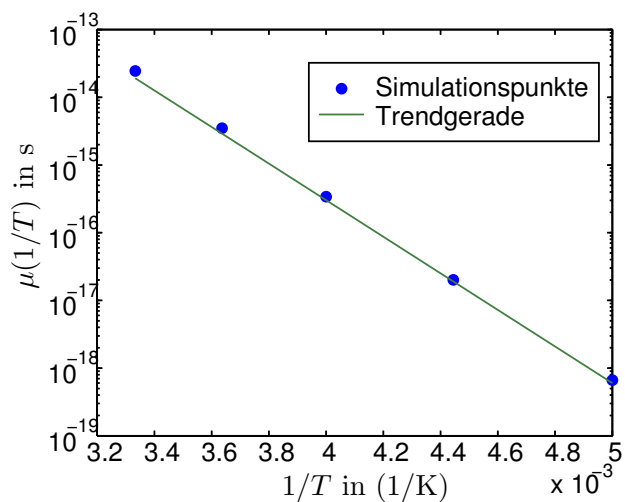


a)

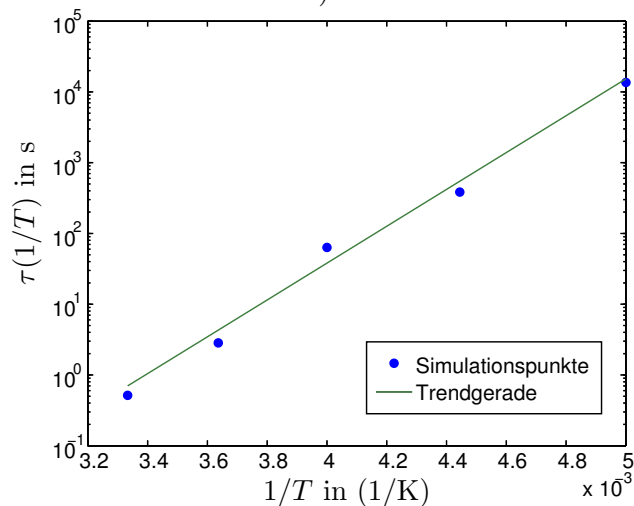


b)

Abbildung 3.14: Darstellung der Beweglichkeit μ (a) und der ermittelten Zeitkonstanten τ_{\min} (b) aus den QT-Spektren der Abbildung 3.13 a) bezüglich des Parameters F für eine exponentielle Verteilung der Energien E_i der lokalisierten Zustände. Die Trends stimmen in beiden Fällen mit den Erwartungen für eine Gaußsche Verteilung der Energien E_i überein. Dies war zu erwarten, da sich an den theoretischen Überlegungen wie sie für Abb. 3.8 a) und b) getroffen wurden nichts ändert.



a)



b)

Abbildung 3.15: Darstellung der Beweglichkeit μ (a) und der ermittelten Zeitkonstanten τ_{\min} (b) aus den QT-Spektren der Abbildung 3.13 a) bezüglich der Temperatur T für eine exponentielle Verteilung der Energien E_i der lokalisierten Zustände. Die Trends stimmen in beiden Fällen mit den Erwartungen für eine Gaußsche Verteilung der Energien E_i überein. Dies war ebenfalls zu erwarten.

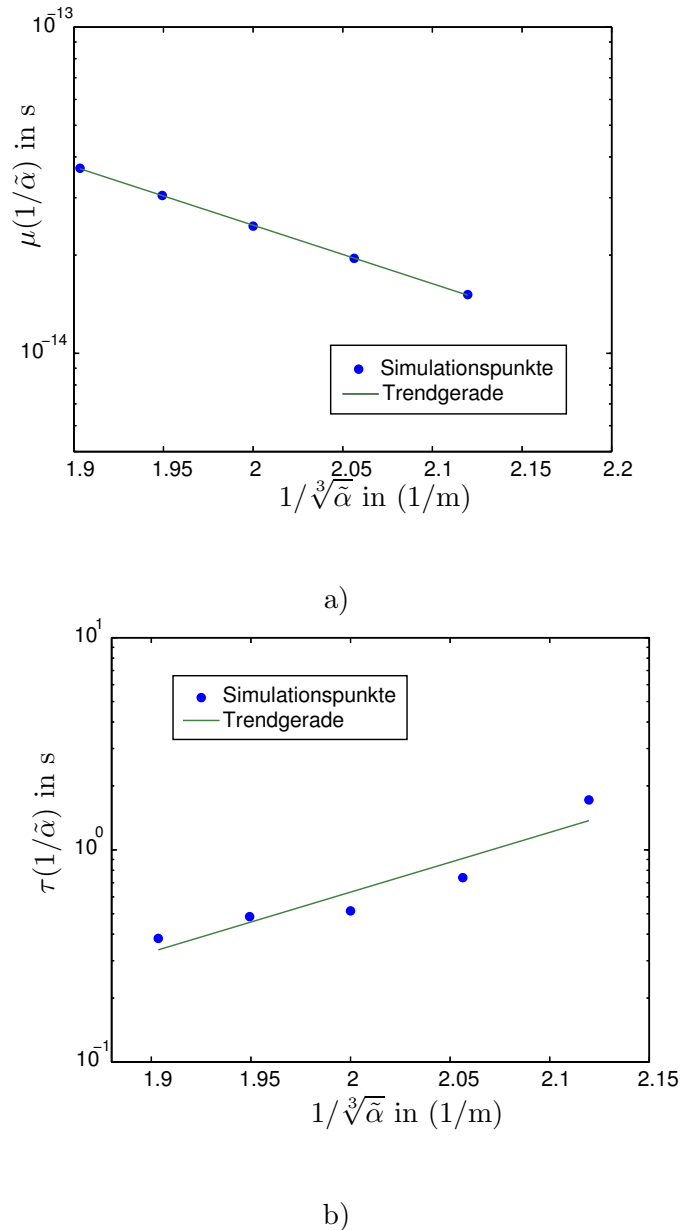


Abbildung 3.16: Darstellung der Beweglichkeit μ (a) und der ermittelten Zeitkonstanten τ_{\min} (b) aus den QT-Spektren der Abbildung 3.13 a) bezüglich der Lokalisierungsparameter $\tilde{\alpha}$ für eine exponentielle Verteilung der Energien E_i der lokalisierten Zustände. Die Trends stimmen in beiden Fällen, wie erwartet, mit den Erwartungen für eine Gaußsche Verteilung (nach Gl. (3.2) an deren Herleitung sich durch die Ersetzung einer Gaußschen Zustandsdichte der lokalisierten Zustände durch eine Exponentielle nichts ändert) der Energien E_i überein.

3.4 Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und experimentellen Referenzen

Nachdem nun das grundlegende Verhalten der simulierten QT-Spektren gegenüber Modellparametern diskutiert wurde, sollen in diesem Abschnitt die Unterschiede der Spektren aus [16, 17, 19, 22] und den simulierten Spektren diskutiert werden. Außerdem sollen Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen simulierten Beweglichkeiten und experimentellen Ergebnissen noch einmal systematisch zusammengefasst werden, um das weitere Vorgehen plausibel zu machen.

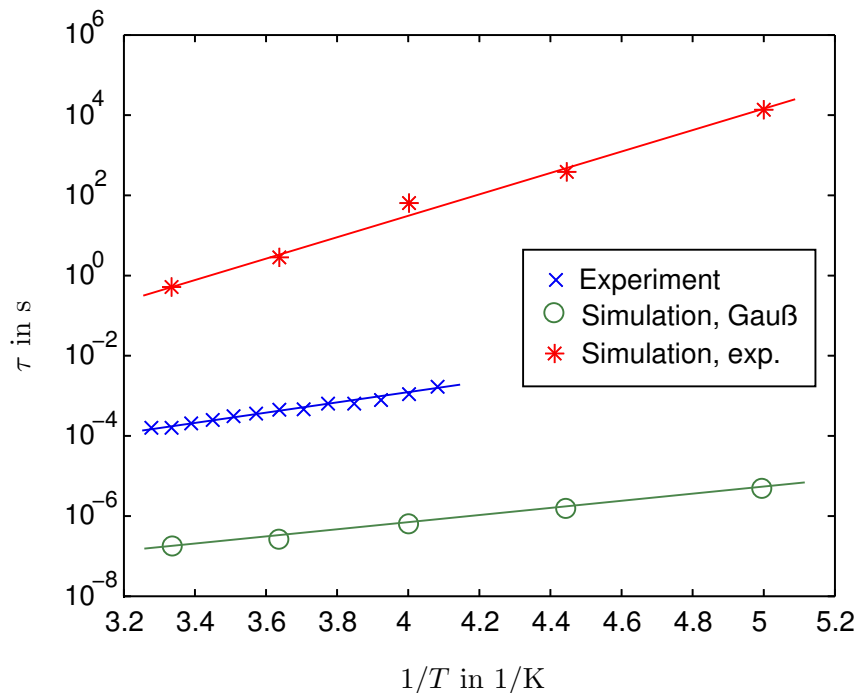


Abbildung 3.17: Darstellung der Zerfallszeit τ über der inversen Temperatur $1/T$ in $1/K$. Eingetragen sind die Werte aus dem Experiment aus [19], für die Simulation mit Gaußscher Unordnung, siehe Abb. 3.2, und die Werte aus der Simulation für exponentielle Unordnung, siehe Abb. 3.15.

Der arrheniusförmige Zusammenhang der Zeitkonstanten $\tau(T)$ [19] konnte durch eine Hüpfleitungssimulation für Gaußsche und exponentielle Unordnung hergestellt werden. Der Anstieg der Geraden $\tau(1/T)$ für Gaußsche Unordnung, siehe Abbildung 3.17, zeigt dabei eine ähnliche Größe wie in [19] für ITO/CuPc/Al (siehe Abbildung 5.20 in [19], bzw. Reproduktion in Abb. 3.17). Es fällt jedoch ein absoluter Unterschied der Größenordnung von $\tau(T)$ von ca. 2 Größenordnung auf. Für ex-

ponentielle diagonale Unordnung, Abbildung 3.17, zeigt sich ein sehr viel größerer Anstieg für die Gerade $\tau(1/T)$ und eine noch größere absolute Abweichung der Zeitkonstanten. Die Unterschiede zwischen Experiment und Simulation mit Gaußscher Unordnung, wären im Rahmen der Parameter σ_E , $\tilde{\alpha}$ und ν_0 durchführbar. Die Gründe, welche dazu führten, dass eine Anpassung doch nicht durchgeführt wurde, liegen vor allem im Unterschied der Form der Spektren.

Die QT-Spektren aus den experimentellen Referenzen [16, 17, 19, 22] (siehe Abbildung 2.7) zeigen von der Form her erhebliche Unterschiede zu den simulierten Spektren. Zunächst zeigen sich in den experimentellen Spektren pro Messreihe nur eine Art von Extrema (Maxima mit positivem Funktionswert oder Minima mit negativem Funktionswert, zur Erläuterung vergleiche Abschnitt. 2.1.2). In keinem Referenzspektrum treten gleichzeitig beide Arten von Extremum auf. Weder die Variation der Parameter F (siehe Abb. 3.7a), α (siehe Abb. 3.9 a), σ_E (siehe Abb. 3.9 b) noch die Veränderung der Startverteilung (siehe Abb. 3.12) der Ladungsträger ändert die simulierten Spektren in der Form, dass nur noch eine Art von Extremum vorliegt und die Parameter gleichzeitig einen realistischen Rahmen für das Experiment bilden. Nur für sehr große Feldstärken ($F > 5.5 \cdot 10^7$ V/m) zeigen sich Spektren mit nur einem Extremum. Für den Fall $F = 6.5 \cdot 10^7$ V/m zeigt sich ein Spektrum mit zwei Minima und einem komplett negativen Filtersignal, doch sind die Spektren bei diesen hohen Feldstärken viel zu schmal, als dass eine Anpassung an die experimentellen Ergebnisse aus [19] möglich ist.

Insbesondere die Feldstärke stellt einen schwer abzuschätzenden Parameter bei der Simulation der QT-Spektren dar, da aus experimenteller Sicht zum Messzeitpunkt die Pulsspannung auf $U_p = 0$ V geschaltet wurde und somit kein externes Feld an der Probe mehr anlag. Eine Untersuchung der Spannungsabhängigkeit, bezüglich des Betrages der Pulsspannung U_p , der QT-Spektren wurde in [16, 17, 19, 22] nicht durchgeführt, so dass auch ein Vergleich des Verhaltens von $\tau(F)$ nicht möglich war. Das resultierende Spektrum hat seinen Ursprung in inneren Ungleichgewichtseffekten, welche in der Simulation mit einem zeitkonstanten elektrischen Feld abgeschätzt wurden. Dies stellt eine sehr grobe Näherung dar und daher ist es nicht verwunderlich, dass Simulation und Experiment von einander abweichen. Simulationen, welche mit einem zeitabhängigen ($F(t) = F_0 \exp(-t/\tau_F)$) elektrischem Feld durchgeführt wurden um ein zeitliches Abklingen des thermodynamischen Ungleichgewichts, verursacht durch die Pulsspannung U_p , miteinbeziehen zu können, zeigten ebenfalls nicht die gewünschten Spektren. Sie besitzen zudem den Nachteil des zusätzlichen Parameters τ_F , der Abklingzeit des elektrischen Feldes. Da in [16, 17, 19, 22] nicht das Verhalten der Spektren bezüglich der Pulszeit t_p untersucht wurde, waren auch hier für eine Anpassung $\tau(\tau_F)$ keine Referenzen vorhanden.

Auch die Parameter σ_E (λ_E für exp. verteilte Zustände, vergleiche Abbildungen aus Abschnitt 3.3) und $\tilde{\alpha}$, vergleiche Abschnitt 3.1, lassen eine Anpassung der Spektren an die experimentellen Referenzen schwer zu, da sie bereits (im Rahmen) auf

referenzierte Werte gesetzt wurden. Ähnlich der Feldstärke zeigen die Spektren (siehe Abb. 3.9 a)) ab einer Breite $\sigma_E < 0.7 \text{ meV}$ zwar ein rein negatives Filtersignal, doch befindet sich in diesem Spektrum zwischen den beiden Minima noch immer ein scharfes Maximum, welches in dieser Form nicht in den reell vermessenen Proben auftritt. Durch die Variation der Startverteilungen und deren Parametern kann eine Anpassung an Spektren erfolgen. Dafür sollte jedoch Kenntnis über die Ladungsträgerverteilung im Experiment vorliegen, da sonst teilweise beliebige Spektren erzeugt werden können.

Der Parameter $\tilde{\alpha}$ (siehe Abb. 3.9 b)) verschiebt, in physikalisch sinnvollen Größen, lediglich die Spektren auf der Zeitachse, verändert deren Form aber nicht. Die wahrscheinlichste Konfiguration für eine Anpassung der Simulation an das Experiment wäre also eine große elektrische Feldstärke ($F > 5.5 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ bei einer großen Breite der Energieverteilung $\sigma_E > 100 \text{ meV}$). Diese konnte jedoch zunächst nicht gefunden werden und eine weitere Anpassung wurde aufgrund der anzuzweifelnden physikalischen Zusammenhänge und Aussagekraft der benötigten Parameter σ_E, F, \dots unterlassen. Die Abweichungen der simulierten Spektren lassen sich auch durch eine exponentielle Verteilung, vergleiche dafür Abschnitt 3.3, der Zustandsenergien E_i nicht zur Zufriedenheit beheben, da sich die Abhängigkeit der Spektren gegenüber den verwendeten Parametern nicht ändert, und die Variation der Breite der exponentiellen Verteilung ebenfalls nicht das gewünschte Ergebnis liefert.

Abschließend sollen noch Gemeinsamkeiten und Unterschiede bezüglich der experimentellen Referenzen der Beweglichkeit $\mu(F, T)$ von Kupferphthalocyanin und den Simulationen beschrieben werden. Da bereits bei der Überprüfung des Hüpfleitungsmodells auf den Vergleich des Programms mit anderen Modellrealisierungen eingegangen wurde, wird dies hier nicht noch einmal durchgeführt. Es sei nur daran erinnert, dass die Funktionalität des Modells bestätigt wurde. Der Vergleich der simulierten Beweglichkeit $\mu(F, T)$ erfolgt daher vor allem unter dem Gesichtspunkt, ob eine Reproduktion von (Teilen) der I - V -Kennlinien von experimentell untersuchten Bauteilen durch Simulation möglich erscheint.

Für die Beweglichkeiten von CuPc liegen viele Referenzen vor, welche sich durch die Probenpräparation und Messbedingungen unterscheiden. Ein Absolutwert, welcher in der Professur Halbleiterphysik der TU-Chemnitz gemessen wurde, beziffert die Defektelektronenbeweglichkeit $\mu_h = (1.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Temperatur von 300 K. Betrachtet man sich die Abbildungen 3.2, 3.4 und 3.5, so weichen die durch Simulation erreichbaren Werte für die Beweglichkeit nicht so weit von dieser Referenz ab. Die Breite der Gaußschen Unordnung σ_E und der Lokalisierungsparameter $\tilde{\alpha}$ sind als Parameter noch wählbar. Speziell die Lokalisierung $\tilde{\alpha}$ lässt eine Anpassung von μ_h zu. Leider liegt keine komplette Messkurve $\mu(T)$ an dieser Stelle vor, so dass eine Anpassung nicht möglich ist.

Das Poole-Frenkel-Verhalten der Beweglichkeit konnte für einen Spannungsbereich einer halben Größenordnung durch Hüpfleitungssimulation nachgebildet werden. Da

allerdings kein Kontakt in der Simulation berücksichtigt wurde, ergibt sich logischerweise das gleiche Bild in Sperrrichtung. Zieht man den Vergleich zwischen Abb. 3.1 und den Abbildungen 2.3 – 2.5, so zeigt sich, dass die Änderung der Beweglichkeit nicht die starke Änderung der Stromstärken/Stromdichten verursachen kann. Für Gaußsche Unordnung verläuft die Änderung der Beweglichkeit mit der elektrischen Feldstärke wesentlich langsamer. Für exponentielle Unordnung, siehe Abb. 3.15 a), ist die Änderung der Beweglichkeit über die Spannung sehr viel größer. Da jedoch die Zerfallszeiten der QT-Spektren für exponentielle Unordnung viel zu groß sind, und die Spektren sehr große Breiten besitzen, ist es nicht möglich, beide Phänomene (Mobilität und QT-Spektren) durch eine einzelne exponentielle Unordnungsskala zufriedenstellend zu erklären.

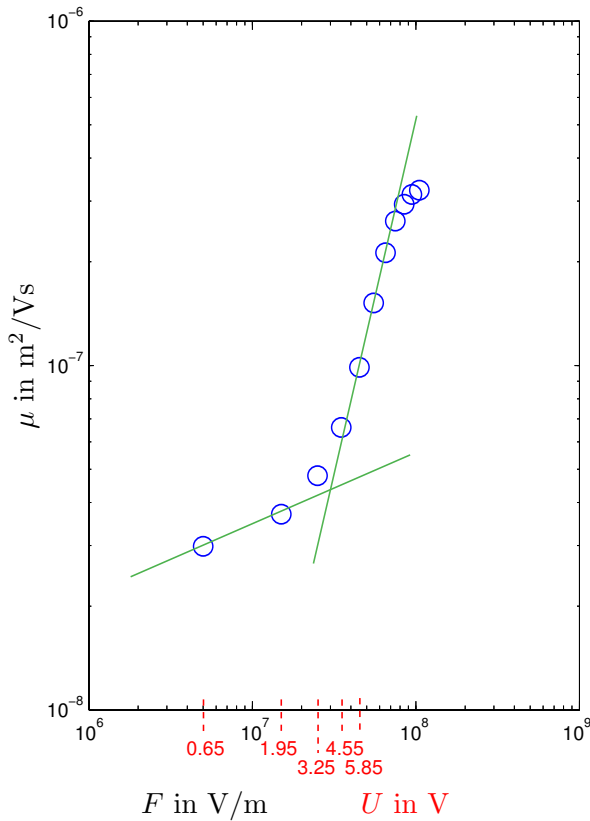


Abbildung 3.18: Doppellogarithmische Darstellung der simulierten Beweglichkeiten μ in Abhängigkeit des angelegten Feldes, bzw. der angelegten Spannung (Rot).

Da die Kontakte zunächst vernachlässigt wurden, soll der Vergleich zwischen Simulationen und Proben gezogen werden, bei denen der Einfluss der Kontakte keine Rolle spielen sollte. Die Ergebnisse aus [25, 123, 130, 131] dienen daher nun als Richtlinie, da hier Gold bzw. Silber als Kontaktmaterial dient und diese Materialien nachweislich ohmsches Verhalten in Verbindung mit CuPc zeigen. Lediglich in [25, 123] wird sowohl der Zusammenhang $\mu(T)$ als auch der Fall $\mu(F)$ untersucht, wobei die Beweglichkeit μ nur indirekt über den Zusammenhang für die Stromdichte, bzw. den Strom $I \propto \mu$ zugänglich ist. Die Aussagen aus [25, 123] werden in [124] bestätigt, so dass diese Quellen zur Diskussion der simulierten Werte $\mu(F)$ herangezogen werden. Zur besseren Veranschaulichung und dem Vergleich mit den Quellen wurde die Messreihe der Startverteilung S2 der Abbildung 3.1 noch einmal doppellogarithmisch in Abbildung 3.4 aufgetragen. Die an die Probe während der Simulation an-

gelegte Spannung wurde dabei für die ersten Simulationspunkte mit roter Farbe eingetragen. Zusätzlich wurden zwei Trendgeraden durch die Simulationspunkte gelegt, um den Vergleich zwischen Experiment und Simulation zu vereinfachen. In [123, 124] ist die logarithmisch dargestellte Beweglichkeit der Ladungsträger über der logarithmisch dargestellten Spannung für CuPc Proben verschiedener Dicke mit Goldkontakten zu sehen. Es ergeben sich zwei Trendgeraden, welche bei einer gewissen Schwellspannung ineinander übergehen. Aus den experimentellen Befunden geht hervor, dass zunächst ohmsche Leitung vorliegt. Im Bereich der steileren Trendgeraden geht dieses ohmsche Verhalten in eine Leitung über, welche durch die Raumladung begrenzt wird. Im Vergleich fällt auf, dass die simulierten Beweglichkeiten höher sein müssten, um experimentelle Ergebnisse wiedergeben zu können. Wie bereits oben diskutiert, ist aber eine Anpassung über die Phononenfrequenz und die Lokalisierungsgröße möglich. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass die simulierten Beweglichkeiten bei großen Spannungen erheblich von der zweiten Trendgerade abweichen. Diese Abweichung ist ein Hüpfleitungsmodell-typisches Phänomen [122], da der Feldeinfluss ab diesem Punkt die Unordnung zu dominieren beginnt. In [25, 123, 124] hingegen wurden die Proben getempert bzw. in so großer Dicke hergestellt, dass eine Selbstordnung bzw. eine vorwiegende Kristallation eingesetzt hat. Dieser Ordnungsprozess unterdrückt die Hüpfleitungseigenschaften und führt somit zu Abweichungen von Experiment und Simulation. Da leider keine Referenz für rein amorphe CuPc Systeme bezüglich der elektrischen Charakterisierung vorliegt, ist ein weiterer Vergleich nicht möglich, ein Versuch der Anpassung der Simulationsergebnisse an die vorhandenen Referenzen von $\mu(F)$ aber auch nicht sinnvoll.

Es verbleibt die Diskussion des Temperatureinflusses auf die Beweglichkeit. Das Temperaturverhalten der Beweglichkeit $\mu(1/T)$ entspricht der von der Abhängigkeit her dem für Kupferphthalocyanin typischen Verlauf, welcher in [123, 131, 132] für die Stromdichten zu finden ist. Das Problem beim Vergleich zwischen Simulationsrechnungen für die Mobilität und beispielsweise dem Experiment von Gould [123] ist, dass beim Experiment nicht die Beweglichkeit diskutiert wird, sondern die Ladungsträgerdichte der Probe. Dies begründet sich darin, dass in [123] Proben präpariert werden, welche nicht amorph sind. Daher trägt Bandleitung hier zum Transport bei, welche wesentlich effektiver als Hüpfleitung ist. In diesem Bandleitungsmodell kann die Ladungsträgerdichte diskutiert werden. Das Verhalten der Stromdichten $J(T)$ kann man allerdings auch durch Hüpfleitung erklären. Die Stromdichte J ergibt sich durch $J = nq\mu(F, T)F$ aus der Ladungsträgerdichte n , der Ladung q , der Beweglichkeit und dem elektrischen Feld. Nimmt man an, dass im Hüpfleitungsfall die Ladungsträgerdichte n nur schwach von der Temperatur abhängt, so kann man $J(T) \propto \mu(T)$ schlussfolgern.

Für einen Vergleich zwischen Modell und Experiment wurde in Abbildung 3.19 a) die Feldstärkeabhängigkeit der Anstiege der Kurven $\mu(1/T)$ dargestellt. Auch in [123] zeigen sich Geraden der Stromdichte in Abhängigkeit zur inversen Tempera-

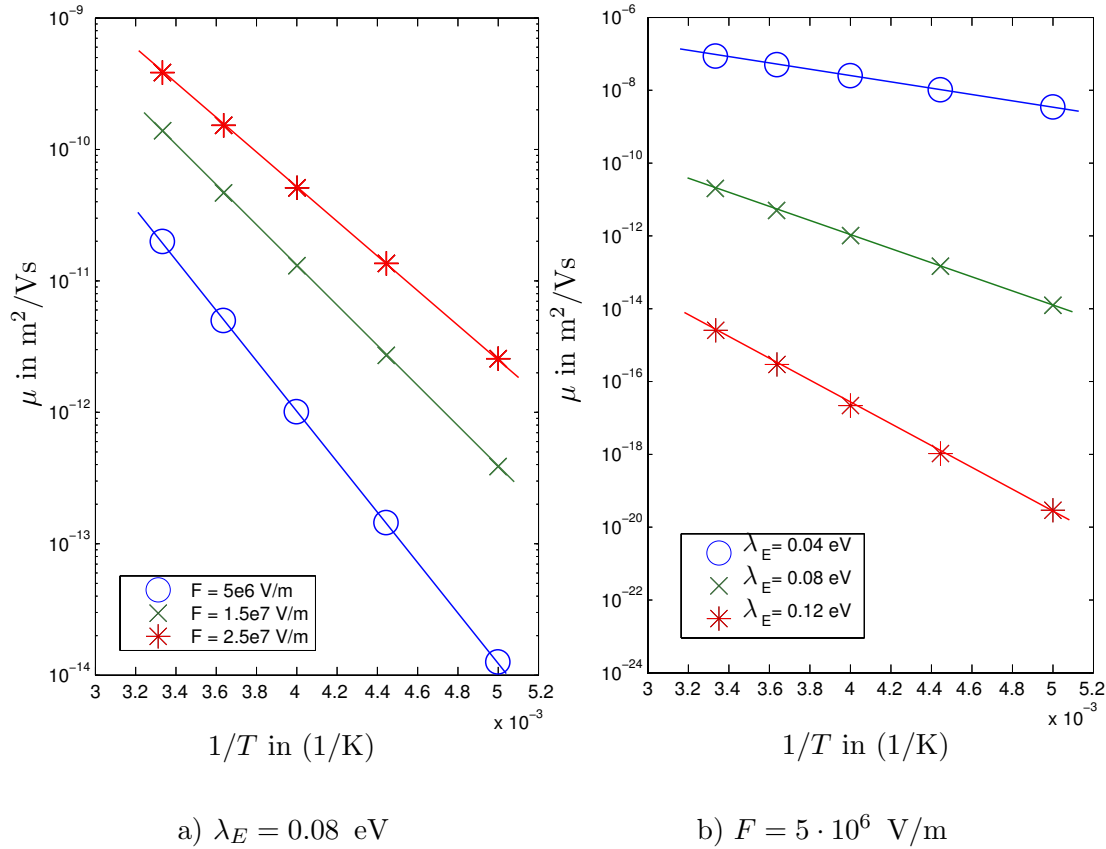


Abbildung 3.19: Simulationsrechnungen bezüglich der Abhängigkeit des Anstiegs der Geraden $\mu(1/T)$ bezüglich des angelegten elektrischen Feldes F a) und der Breite λ_E der exponentiellen Energieverteilung. Die blaue Simulationspunkte (Kreise) aus a) stimmen mit den grünen Punkten (Kreuze) aus b) überein.

tur $J(1/T, F)$.⁴ Es zeigen sich Differenzen in den absoluten Werten⁵ und Differenzen in der Spannungsabhängigkeit der Anstiege der Gerade $\mu(1/T)$ bzw $J(1/T)$. Die absoluten Unterschiede der Anstiege könnten ihre Ursache in der sehr viel größeren Probendicke in [123] haben. Dadurch ist die Feldabhängigkeit (Spannungsabhängigkeit) des Anstiegs der Geraden kleiner als in der Simulation. Allerdings deuten die großen absoluten Unterschiede darauf hin, dass zwei verschiedene Leitungsarten vor-

⁴Es wurde darauf verzichtet die Werte aus [123] in Abb. 3.19 a) darzustellen, da diese völlig andere Größenordnungen zeigen.

⁵Wenn man eine Ladungsträgerdichte in der Größenordnung $10^{16} - 10^{18} \text{ 1/m}^3$ und über oben genannte Formel die Beweglichkeit berechnet. Die eingesetzten Ladungsträgerdichten sind für amorphe, undotierte, organische Proben sehr groß.

liegen. Für Kupferphthalocyaninproben wurde keine Referenz für $\mu(T)$ für verschiedene Temperaturen und Feldstärken gefunden, so dass eine weitere Diskussion nicht möglich ist.

Eine Arbeitsgruppe um Choi [131] hat die Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Probenpräparation gemessen. Da die verschiedenen Schutzgase, unter denen die Proben in [131] angefertigt wurden, einer Variation der Unordnung in der aufwachsenden Probe gleich kommen, wurde in Abbildung 3.19 b) die Abhängigkeit des Anstiegs der Gerade $\mu(1/T)$ vom Unordnungsparameter λ_E dargestellt. Im Experiment zeigen sich für verschiedene Drücke der Schutzgase verschiedene Anstiege der Geraden. Im Vergleich mit der Simulation fällt jedoch auf, dass sich die Simulationsgeraden nicht schneiden. Dies ist im Experiment der Fall. Da die verwendeten Drücke bzw. die Schutzgasarten die Unordnung beeinflussen, kann es sein, dass eine starke Verminderung der Unordnung eintritt. Damit verbunden, kann Kristallisation einsetzen bzw. eine Änderung des Leitungsmechanismus. Mit sinkender diagonaler Unordnung werden die Geraden flacher. Durch einsetzende Kristallisation könnte man steigende Parameter $\tilde{\alpha}$ erklären wodurch die Mobilität absolut steigt. Die Phononenfrequenz wird sich in einem solchen Festkörper ebenfalls erhöhen, wodurch die absolute Mobilität ebenfalls steigt. Somit wäre es möglich durch bestimmte Parameterkonstellationen sich schneidene Geraden zu erzeugen. Da eine Anpassung an dieser Stelle aber zu komplex erscheint, da zu viele unbestimmte Faktoren existieren fand eine weitere Anpassung zwischen Experiment und Simulation nicht statt.

4 Erweiterung des Modells

Nachdem signifikante Unterschiede zwischen den simulierten Ergebnissen und experimentellen Referenzen festgestellt wurden, besteht der nachfolgende Schritt darin, das vorhandene Modell aus Abschnitt 2.2 zu überdenken. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitten festgestellt wurde, ist in [16, 17, 19, 22] nicht nur reines organisches Halbleitermaterial CuPc vermessen worden, sondern eine Struktur aus Halbleiter/org. Halbleiter/Metall. Auch in [123, 131, 132] wurde nicht CuPc als reines Material vermessen, sondern stets in Kontakt mit zumindest einer Sorte Metall. Nun wurde bereits festgestellt, dass die Eigenschaften eines solchen Kontaktes erheblichen Einfluss auf die Probe haben können. So wirkt Gold als Kontakt zum Beispiel als ohmscher Kontakt, welcher sich eignet um Elektronen in CuPc zu injizieren. Aluminium hingegen bildet mit CuPc einen in eine Richtung sperrenden Schottkykontakt. Diese Effekte sollen nun berücksichtigt werden. Ziel ist es dabei das bestehende Programm so zu erweitern, dass mittels Simulation die I - V -Kennlinien von CuPc/Aluminium Proben [18, 19, 30, 43] (Schottkydioden) angepasst werden können und zudem die simulierten QT-Spektren höhere Ähnlichkeit mit denen aus [19] aufweisen.

Modellierung des organ. Halbleiter/Metall-Übergangs

Zunächst wurde versucht den Kontakt durch die reine Veränderung der Energieverteilung nach [52] zu modellieren. Dazu wurde die Nullpunktenergie der Gaußschen/exponentielle Energieverteilung der lokalisierten Zustände der Energieverteilung aus [52] örtlich angepasst [78]. Ein Sprung von einem lokalisierten Zustand zum Kontakt hatte hier die Übergangsrate $\Gamma \propto \exp(-2r/\alpha)\exp(-\Delta E/kT)$ für $\Delta E > 0$ (nach Gl. (2.12)), da dieser Sprung in Feldrichtung erfolgte [13]. Die Simulationen mit dieser Methode zeigten keinen Erfolg. Da Sprünge, welche direkt zum Kontakt führen, durch die Renormierung dieser Rate mit Sprungraten zu benachbarten Zuständen, sehr unwahrscheinlich werden. Dies gilt auch für Sprünge bei denen die Distanz zum Kontakt verkürzt wird aber Energie gewonnen werden muss. Auch eine Variation der Barriereparameter (Höhe und Breite, aber im Rahmen der angegebenen Werte von [52]) blieb erfolglos.

Da für eine energetische Anpassung zunächst keine weiteren Informationen zur Verfügung standen, werden als nächstes die Übergangsraten zum Kontakt überdacht. Folgende drei Prozesse sollen im Modell, wie beim klassischen Schottkykontakt, mit tiefen Störstellen, zwischen anorganischem Halbleiter und Metall, eine Rolle spielen

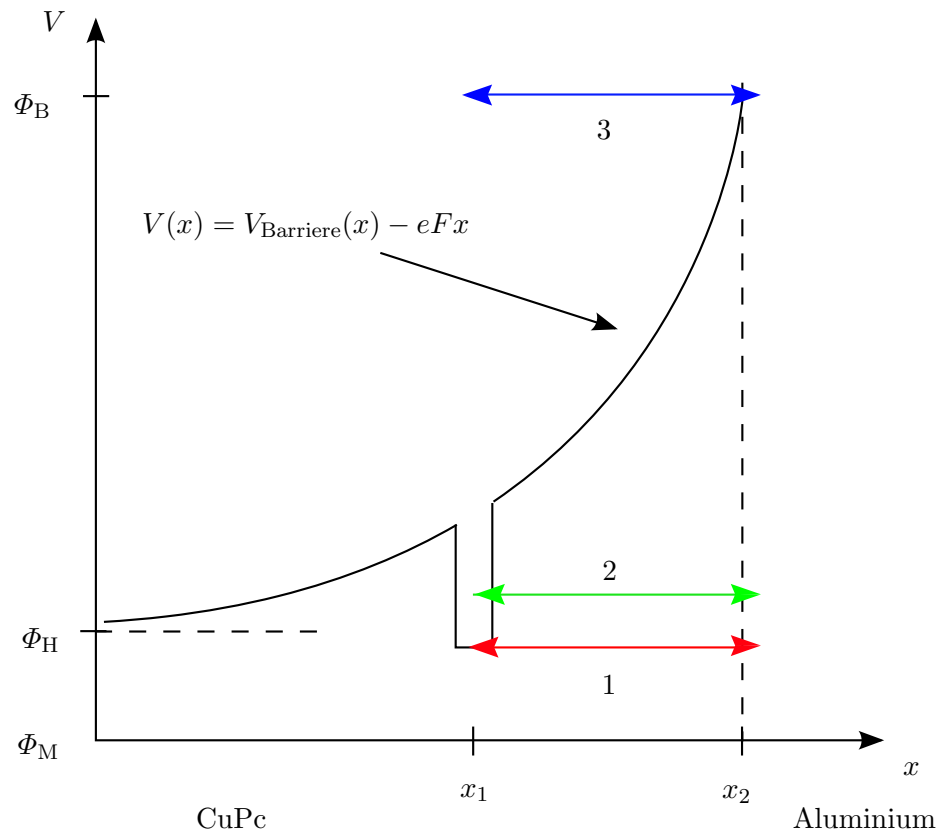


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs an der Grenzfläche CuPc/Aluminium mit der Illustrierung der möglichen Transportmechanismen (1), (2) und (3), nach [133, 134].

[133, 134]:

- das Tunneln von Defektelektronen vom CuPc in das Metall und umgekehrt (1)
- das durch Phononen assistierte Tunneln von Defektelektronen in beiden Richtungen (2)
- die thermische Emission von Defektelektronen aus dem Metall in das Halbleitermaterial und umgekehrt (3)

In Abbildung 4.1 ist die Modellvorstellung des Kontaktes zwischen CuPc und Aluminium festgehalten. Dabei steht V_{Barriere} für das noch nach Höhe [52, 135] und

Breite [76, 136, 137]¹ modellierbare Potential um den Kontakt. Dieses Potential bildet zusammen mit dem Potential des anliegenden Feldes, welches als konstantes elektrisches Feld durch die gesamte Probe angenommen wird, die Referenzenergie $E_i = V(x)_{\text{Barriere}} - eFx + X$. Mit X wird die Zufallsverteilung beschrieben, nach der die diagonale Unordnung für den Zustand i bestimmt wird. Je nach Art der Unordnung ist X eine Gaußsche Zufallsverteilung der Breite σ_E oder eine exponentiell verteilte Zufallsvariable mit der Breite λ_E . Weitere Effekte wie z. B. eventuelle Spiegelladungseffekte, welche das Potential am Kontakt absenken, werden nicht berücksichtigt, da die experimentellen Befunde aus [52] eine endliche Höhe der Potentialbarriere zeigen. In Abbildung 4.1 kennzeichnet Φ_H die in [52] ermittelte Energiedifferenz zwischen HOMO und Fermienergie² des Metalls Φ_M . Die Variable Φ_B bezeichnet die Höhe der entstandenen Energiebarriere.

Im folgenden werden die Übergangsraten für die verschiedenen Übergangsprozesse diskutiert.

Thermische Emission von Defektelektronen Zunächst soll die Rate für den Prozess der thermischen Emission von Ladungsträgern vom Halbleitermaterial in das Metall und umgekehrt diskutiert werden. Dieser Prozess erzeugt im Falle von anorganischen geordneten Halbleitern den von angelegter Spannung U , Temperatur T und Schottkystrom I_s abhängigen Strom I [138]:

$$I = I_s \cdot \left(\exp \left(\frac{eU}{k_B T} - 1 \right) \right). \quad (4.1)$$

Die wesentliche Eingangsgröße bei dieser Gleichung ist der von Temperatur T und Schottkybarrierenhöhe Φ_B abhängige Strom I_s . Dieser ist für einen klassischen Bandhalbleiter gegeben durch [139]

$$I_s = \underbrace{\frac{4\pi em^* k_B^2}{h^3}}_{A^* \dots \text{Richardson Konst.}} ST^2 \exp \left(-\frac{e\Phi_B}{k_B T} \right). \quad (4.2)$$

Um zu diesem Ergebnis zu erhalten betrachtet man die Ladungsträgerzahl n der Ladungsträgerdichte ρ_n der Stromdichte $j_x = qv_x \rho_n(n)$, $I_s = j_s \cdot S$, wobei S die Querschnittsfläche ist:

$$j_{s,x} = \int_{E_c(x=\infty)+q\Phi_n}^{\infty} qv_x V^{-1} \frac{\partial n}{\partial E} \partial E. \quad (4.3)$$

¹In diesen Quellen werden andere Stoffe zum Kontaktieren des CuPc genutzt. Es werden jedoch die charakteristische Längenskala auf der sich das Potential ändert erkennbar.

²Der Begriff der Fermienergie ist eigentlich an dieser Stelle unkorrekt, da dieser nur für die Temperatur 0 K definiert ist. Korrekt wäre der Begriff des chemischen Potentials. Da aber eine so genaue sprachliche Unterscheidung in der einschlägigen Literatur nicht üblich ist, wir auch hier der Begriff Fermienergie benutzt.

Hierbei steht $E_c(x = \infty) + q\Phi_n$ für die Barrierehöhe, welche sich aus E_c der Leitungsbandkante des Halbleiters und der durch den Kontakt entstandenen Diffusionsspannung Φ_n ergibt. Dies ist die untere Grenze der Energie, für die Elektronen gerade noch in der Lage sind, die Barriere zu überwinden und sich mit der Geschwindigkeit v_x in Richtung des Metalls/Halbleiters zu bewegen [139]. Die Besetzungszahl dieser Zustände $\frac{dn}{dE}$ ergibt sich aus dem Produkt der Zustandsdichte der Ladungsträger $D_e(E) = 4\pi(2m^*)^{3/2}/h^3\sqrt{E - E_c}$ und der thermischen Verteilung der Ladungsträger, der Fermi-Dirac-Funktion. Das letztendliche Ergebnis ergibt sich dann durch Näherung der Fermi-Dirac-Funktion durch eine Boltzmannverteilung $f(E) \approx \exp(-(E - E_{F,n})/(k_B T))$ für hoch dotierte Halbleiter, deren Fermienergie erheblich unterhalb E_c liegt, und der Näherung eines parabolischen Leitungsbandes mit konstanter effektiver Masse m^* . An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass obige Aussagen für einen Elektronenhalbleiter gemacht wurden, sich aber keine qualitative Änderung der Überlegungen für Defektelektronenhalbleiter ergibt. Allerdings ist zu erkennen, dass während der Herleitung erhebliche Annahmen über die Bandstruktur des Halbleiters gemacht wurden. Diese Annahmen sind aber für einen organischen amorphen Halbleiter nicht zulässig, da keine Bänder existieren und somit auch keine Anregung aus diesen möglich ist. Daher wird dieser Prozess in Durchlassrichtung nicht stattfinden, sondern lediglich in Sperrichtung beachtet. Im vorliegenden Fall soll zunächst Gl. (4.1) als Abschätzung für die Übergangsrate, und damit auch für die Übergangswahrscheinlichkeit, dienen. Dabei wird, in Anlehnung an [140], die Übergangsrate durch Division der Gl. (4.1) mit der Elementarladung gewonnen. Außerdem wird ebenfalls berücksichtigt, dass ein Ladungsträger, welcher die Barriere überwunden hat, sich nicht mehr frei bewegen kann, sondern der Lokalisierung unterliegt:

$$\Gamma_{\text{therm.}} = \frac{A^* S}{e} T^2 \exp\left(-\frac{e\Phi_B}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{eU}{k_B T} - 1\right) \exp\left(\frac{-2(x_2 - x_i)}{\alpha}\right). \quad (4.4)$$

Aufgrund des großen Unterschiedes zwischen Barrierehöhe und thermischer Energie $k_B T$ wird diese Emissionsart für kleine Spannungen U zunächst kleine Raten liefern.

Tunnelprozess von Defektelektronen Als nächstes soll die Übergangswahrscheinlichkeit diskutiert werden mit der es einem Ladungsträger möglich ist, aus einem lokalisierten Zustand durch eine beliebig geformte Barriere zu tunneln. Ausgangspunkt für diese Überlegungen sind zunächst die Wellenfunktionen für den lokalisierten Zustand Ψ_{lok} , die Wellenfunktion in der Barriere Ψ_{Bar} und die Wellenfunktion nach dem

Tunnelprozess Ψ_{Met} . Für diese wird folgender Ansatz gemacht:

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{lok}} &= K_1\Psi_1(x_1 - x) + K_2\Psi_1(-x_1 + x), \\ \Psi_{\text{Bar}} &= \frac{K_3}{\sqrt{2m(V(x) - E)}}e^{-\Theta(x)} + \frac{K_4}{\sqrt{2m(V(x) - E)}}e^{\Theta(x)}, \\ \Psi_{\text{Met}} &= K_5e^{-ik(-x+x_2)} + K_6e^{-ik(-x+x_2)},\end{aligned}\quad (4.5)$$

wobei $\Psi_1 = AF(x)\psi(x)$ mit $F(x) = \exp(-|x|/\alpha)$ und $\psi(x) = \exp(-ikx)$ der Ansatz aus Gl. (2.5) für eine lokalisierte Welle widerspiegelt mit A als Normierungskonstanten und $k = \sqrt{2m^*/\hbar E_i}$ als Wellenzahl. Die Variable

$$\Theta(x) = \int_{x_1}^x \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar}(V(x') - E_i)} dx', \quad (4.6)$$

beschreibt das Integral über die Differenz der Energie des Ladungsträgers und des Potentials $V(x)$, und löst im Ansatz $\Psi(x) = \pm \text{const.}/\sqrt{2m(V(x) - E)}\exp(\pm\Theta(x))$ die Schrödingergleichung³ für ein ortsabhängiges Potential in WKB-Näherung⁴. In allen Gleichungen steht m^* für die effektive Masse der Defektelektronen im organischen Halbleiter. Die effektive Masse wird hier als konstanter Parameter angenommen, welcher in Referenzen zwischen $1 \cdot m_e$ [141, 142] und $0.1953 \cdot m_e \approx 0.2m_e$ [143] angegeben wird. Dabei wurde der Wert aus [143] durch Ermittlung der Leitfähigkeitsmasse, [144] Kapitel 1.4.2., (engl. conductivity effective mass) aus den Hauptachsenmassen des effektiven Massentensors nach

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_{11}^*} + \frac{1}{m_{22}^*} + \frac{1}{m_{33}^*} \right) \quad (4.7)$$

ermittelt, mit der Notation, dass m_{11}^* , m_{22}^* und m_{33}^* die Diagonalelemente der Diagonaldarstellung des effektiven Massentensors $(m^*)_{i,j}$ sind. Hierbei steht m_e für die

³Die Schrödingergleichung $\hat{H}\Psi = i\hbar\partial/\partial t\Psi$, nach E. Schrödinger, beschreibt sie die Veränderung eines quantenmechanischen Zustandes Ψ . Hier wird nur die zeitunabhängige Form der Schrödingergleichung benötigt $\hat{H}\Psi = E\Psi$ wobei der zeitliche Teil durch einen Separationsansatz gelöst wird. Die Bezeichnung \hat{H} symbolisiert den Hamiltonoperator des Systems und E die Energie des Zustandes.

⁴WKB-Näherung, nach Wentzel, Kramers und Brillouin, bezeichnet eine Methode zur Lösung der Schrödingergleichung für den Fall eines ortsabhängigen Potentials. Dabei wird zur Lösung der Schrödingergl. eine Wellenfunktion mit ortsabhängiger Phase und Amplitude angesetzt. Die Lösung für Potentiale welche sich schwach mit dem Ort verändern erhält man als Lösung für $\Psi(x)$ Gl. (4.5) 2 (mit $\partial^2\Theta(x)/\partial x^2 \approx 0$). Diese Lösung ist nicht an den klassischen Umkehrpunkten $E = V(x)$ gültig, wie leicht zu erkennen ist. Eine Entwicklung in erster Ordnung ergibt hier die Airygleichung welche durch die Airyfunktionen gelöst wird. Die Gesamtwellenfunktion ist dann normalerweise eine Überlagerung der Wellenfunktionen nahe der Umkehrpunkte, welche Asymptotische Lösungen besitzen und der Lösung weit weg von den Umkehrpunkten (Gl. (4.5) 2). Für diese Betrachtungen soll aber die einfache Wellenfunktion genügen.

Elektronenruhemasse im Vakuum. Die Konstanten K_i , $i = 1, \dots, 6$, sind die noch zu bestimmenden Transmissions- und Reflektionskoeffizienten der Wellenfunktionen. Aus Plausibilitätsüberlegungen für die Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung lässt sich die Anschlussbedingung zweier Wellenfunktionen an einem Ort ableiten, [145] Kapitel 3.2.1. Diese Bedingungen führen für die Wellenfunktionen aus Gl. (4.5) zu einem Gleichungssystem, welches 4 Gleichungen besitzt und das Verhalten der Wellenfunktionen und deren Ableitungen an den Orten x_1 und x_2 beschreibt.

$$\begin{aligned}
 \Psi_{\text{lok}}(x_1) &= \Psi_{\text{Bar}}(x_1) \\
 \frac{\partial}{\partial x} \Psi_{\text{lok}}(x) \Big|_{x=x_1} &= \frac{\partial}{\partial x} \Psi_{\text{Bar}}(x) \Big|_{x=x_1} \\
 \Psi_{\text{Bar}}(x_2) &= \Psi_{\text{Met}}(x_2) \\
 \frac{\partial}{\partial x} \Psi_{\text{Bar}}(x) \Big|_{x=x_2} &= \frac{\partial}{\partial x} \Psi_{\text{Met}}(x) \Big|_{x=x_2}
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Um die Anzahl der Unbekannten weiter einzugrenzen, wird die Voraussetzung getroffen, dass aus dem Metall keine Welle in das CuPc einläuft. Somit kann $K_6 = 0$ gesetzt werden. Für die Simulationsrechnung ist die Wahrscheinlichkeit entscheidend, mit der die Barriere durchdrungen werden kann. Diese ergibt sich aus dem Quotienten der Betragsquadrate der Amplituden K_5 und K_1 , [145] Kapitel 3.3.1.:

$$T \equiv \left| \frac{K_5}{K_1} \right|^2 = \left(\frac{K_5}{K_1} \right) \cdot \overline{\left(\frac{K_5}{K_1} \right)}, \tag{4.9}$$

wobei \bar{a} hier für das konjugiert Komplexe der komplexen Zahl a steht. Dies ermöglicht es nun Gleichungssystem (4.8) nach $K_5(K_1)$ umzuformen und die Wahrscheinlichkeit aus Gl. (4.9) zu bilden, welche in diesem Fall unabhängig von K_1 wird aber einen unhandlichen Ausdruck liefert, welcher schlecht abgeschätzt werden kann. Daher wird noch einmal auf Gl. (4.5), speziell auf die Gleichungen für Ψ_{Bar} zurückgegriffen. Die Wahrscheinlichkeit für ein Tunneln durch die Barriere kann auch über

$$T = \left| \frac{\Psi(x_2)}{\Psi(x_1)} \right|^2 \tag{4.10}$$

ermittelt werden. Mit der Wellenfunktion Ψ_{Bar} ergibt sich

$$T = \frac{V(x_1) - E}{V(x_2) - E} \cdot \frac{\left| \sum_{i=\{3,4\}} K_i \exp \left[(-1)^i \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} (V(x') - E)} dx' \right] \right|^2}{(K_3 + K_4)^2}. \tag{4.11}$$

Für den Fall, dass $K_3 \geq 0$ und $K_4 \geq 0$ ergibt sich mit $C_0 = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2} \sqrt{\frac{m^*}{\hbar^2} (V(x') - E)} dx'$

$$T = \frac{V(x_1) - E}{V(x_2) - E} \cdot \frac{K_3^2 e^{-2C_0} + K_3 K_4 + K_4^2 e^{+2C_0}}{(K_3 + K_4)^2}. \tag{4.12}$$

An dieser Stelle hilft die Betrachtung eines unendlich hohen Potentialwalls weiter. Für diesen Fall wird $C_0 \rightarrow \infty$ und damit $e^{-2C_0} \rightarrow 0$ und $e^{+2C_0} \rightarrow \infty$. Im Gesamten muss sich aber eine Transmissionswahrscheinlichkeit von $T = 0$ für diesen Fall ergeben. Dies ist nur der Fall für $K_4 \rightarrow 0$. Da in dem hier vorliegenden Fall die Barriere ebenfalls sehr hoch ist, wird mit dieser Näherung weiter gerechnet. Die Tunnelwahrscheinlichkeit erhält die Form:

$$T = \frac{V(x_1) - E}{V(x_2) - E} \cdot e^{-2C_0} . \quad (4.13)$$

Es verbleibt die Betrachtung von $(V(x_1) - E)/(V(x_2) - E)$, da an den klassischen Umkehrpunkten beide Differenzen 0 sind und sich somit der Fall 0/0 ergibt. Im Grenzfall nach l'Hospital ergibt sich nun die Tunnelwahrscheinlichkeit

$$T = e^{-2C_0} . \quad (4.14)$$

Die Rate, welche für die Berechnung der Zeit benötigt wird, ergibt sich durch

$$\Gamma_{\text{Tun.}} = \nu_0 T = \nu_0 e^{-2C_0} . \quad (4.15)$$

Phononassistierter Tunnelprozess von Defektelektronen Nachdem die Wahrscheinlichkeit für einen Tunnelprozess durch ein Potential $V(x)$ berechnet wurde, soll dieser Tunnelprozess auf einen weiteren Prozess übertragen werden. Dieser Prozess soll die Vergrößerung der Tunnelwahrscheinlichkeit widerspiegeln, welcher sich durch das Absorbieren eines Phonons durch den Ladungsträger ergibt. Zunächst ist schlüssig, dass auch die Absorption eines Phonons durch einen Ladungsträger diesen nicht in einen delokalisierten Zustand heben kann da dies Energien in der Größenordnung des Energetischen Abstandes zwischen HOMO und LUMO benötigen würde. Demnach wird sich die Form von Ψ_{lok} nicht ändern. Die Tunnelwahrscheinlichkeit wird sich also nur die Größen C_0 , C_1 und x_1 ändern. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass unter Phononabsorption ein Tunnelprozess stattfinden wird ergibt sich also zu

$$T_{\text{phon.}} = \int_0^{E_D} N_0 n(E) T(E_i + E) dE , \quad (4.16)$$

den aufsummierten (aufintegrierten) Wahrscheinlichkeiten aus dem Produkt für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Phonon mit gegebener Energie existiert und der Wahrscheinlichkeit mit der resultierenden Energie zu springen. Daher steht $n(E)$ für das Produkt aus Phononenzustandsdichte und der Besetzungswahrscheinlichkeitsdichte

für Phononen.

$$\begin{aligned}
 n(E) &= D(E) \langle n(E) \rangle \\
 D(E) &= \begin{cases} \frac{3a^3}{2\pi^2 v_s^3} \frac{E^2}{\hbar^2} & : 0 \leq E \leq E_D \\ 0 & : \text{sonst.} \end{cases} \\
 \langle n(E) \rangle &= \frac{1}{e^{E/(k_B T)} - 1}
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

Dabei wurde $D(E)$ als die Phononenzustandsdichte für einen dreidimensionalen Körper in Debyenäherung mit linearer Dispersion $\omega(q)$ angenommen [49]. Diese Abschätzung sollte zunächst genügen, da auch keine weiteren Referenzen für die Phononenzustandsdichte bzw. die Dispersionsrelationen von Phononen im CuPc vorliegen. Die Gültigkeit erstreckt sich hierbei bis zur Debyeenergie E_D welche sich durch $E_D = \hbar\omega_D$ ergibt und zunächst mit der Phononenfrequenz ν_0 abgeschätzt werden kann. Der Faktor N_0 steht für die Normierungskonstante der Wahrscheinlichkeitsdichte, welche in diesem Fall nicht 1 ist, da das Integral nur bis $\hbar\nu_0$ bzw. E_D läuft, und sich zu

$$N_0 = \int_0^{E_D} D(E) \langle n(E) \rangle dE \tag{4.18}$$

ergibt. Die phononenassistierte Übergangsrate zu Gl. (4.16) ergibt sich analog zu Gl. (4.19).

Bei einer programmierten Umsetzung von Gl. (4.16) kann man dies auf zwei Wegen tun und muss dabei abwägen, ob Laufzeit oder Genauigkeit wichtiger ist. Die Tunnelraten fordern die numerische Lösung eines Integrals. Man muss sich überlegen, ob man das Integral für jede lokalisierten Zustand löst, oder ob man die gesamte energetische Breite $\Delta E_i = E_{i,\max} - E_{i,\min}$ in N Intervalle aufteilt und für jedes Intervall einmalig die Rate berechnet und für die jeweilige Energie E_i die Verallgemeinerung auf das passende Energieintervall ΔE zulässt. Diese Verallgemeinerung wirft natürlich dann die Frage nach der Ortsabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten auf. Ein lokalisierter Zustand nahe $x = 0$ muss eine andere Tunnelwahrscheinlichkeit besitzt als ein lokalisierter Zustand nahe x_2 . Man müsste also nicht nur energetisch diskretisieren sondern auch noch eine geeignete örtliche Selektion zur Berechnung der verallgemeinerten Wahrscheinlichkeiten vornehmen. Die Ortsabhängigkeit der verallgemeinerten Wahrscheinlichkeiten kann durch einem Faktor $\propto \exp(-(x_2 - x_i)/\alpha')$ erreicht werden, welcher an die Übergangswahrscheinlichkeiten aus der verallgemeinerten Gl. (4.14) multipliziert wird. Dabei ist es offensichtlich, dass es nicht sinnvoll ist $\alpha' = \alpha$ zu setzen, da die Raten $\Gamma \propto \exp(-r/\alpha)$ zu keinem Ergebnis geführt haben. Dieser Umstand wirft nun aber die Frage der Dimensionierung von α' auf, wofür keinerlei Referenz vorhanden ist.

Des Weiteren ergibt sich für $E > V(x)$ (1. Fall) bzw. $E + E_{\text{Phonon}} > V(x)$ (2. Fall) ein weiteres Problem, da in Gl. (4.14) C_0 komplex wird. Die Ursache ist logisch, da Ψ_{Bar} für diesen Fall zunächst keine rein reelle Ortslösung der Schrödingergleichung wie es zunächst mit einer exponentiell abfallenden Funktion angenommen wurde wäre, sondern den zusätzlichen Charakter einer ebenen Welle hätte, solange $E > V(x)$ gilt. Eine Möglichkeit zumindest den ersten Fall zu umgehen wäre es, das Potential $V(x)$ zu $\tilde{V}(x) = V(x) + E$ zu ändern. Davon ausgehend könnte man auch den zweiten Problemfall lösen, indem man den Einfluss des Phonons als Verrückung des lokalisierten Zustandes um den Betrag x_V ansieht, so dass $x_1 \rightarrow \tilde{x}_1 = x_1 + x_V$ mit $E + E_{\text{Phonon}} = V(\tilde{x}_1)$. So wären, zumindest für kleine Feldstärken C_0 reell. Diese modifizierte Wahrscheinlichkeit nach Gl. (4.14) müsste wie bereits beschrieben noch mit einem Faktor $\propto \exp(-(x_2 - x_i)/\alpha')$ multipliziert werden.

Eine weitere Möglichkeit die beiden Probleme zu lösen besteht darin, den Ort und die Energie des lokalisierten Zustandes nicht zu verändern, und ebenfalls das Potential $V(x)$ nicht zu modifizieren, dafür aber die Wahrscheinlichkeit aus Gl. (4.9), bzw. die Überlegungen die zu dieser Gleichung führten. Die Skizze aus Abb. 4.2 verdeutlicht die Überlegungen. Wenn die Energie E oder $E + E_{\text{Phonon}}$ das Potential übersteigt, so wird die Annahme gemacht, dass Ψ_{lok} weiterhin am Ort x_i sein Lokalisierungszentrum hat. Diese Annahme ist aufgrund der vorangegangenen Überlegungen plausibel. Der Abstand d beschreibt die Differenz der Stellen x_1 und x_i wobei x_1 die Gleichung $V(x_1) = E$ erfüllt. Die Tunnelwahrscheinlichkeit wird nun zwischen dem lokalisierten Zustand $\Psi_{\text{lok}}(x - x_i)$ und Ψ_{Met} berechnet, wobei Ψ_{lok} bei $x_i + d$ bereits an Intensität verloren hat. So ergibt sich die Tunnelwahrscheinlichkeit aus dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten der Ausdehnung der lokalisierten Welle und der Tunnelwahrscheinlichkeit aus Gl. (4.14)

$$T_{E \geq V(x_i)} = e^{-\frac{2d}{\alpha}} e^{-2C_0} . \quad (4.19)$$

Diese Gleichung überzeugt dadurch, dass die Länge d im Allgemeinen sehr viel kleiner sein wird als die zuvor diskutierte Entfernung $x_2 - x_i$ wodurch dieser Prozess an Wahrscheinlichkeit gegenüber den ersten gescheiterten Versuchen gewinnt.

Im Programm werden die Gleichungen (4.17) in Verbindung mit (4.9) (für $E < V(x_i)$) und Gl. (4.19) (für $E > V(x_i)$) umgesetzt. Dabei werden diese Wahrscheinlichkeiten nur berechnet wenn der Ladungsträger einen lokalisierten Zustand erreicht hat, welcher genügend nahe am Metallkontakt liegt ($x_i \geq x_2 - n \cdot a$), wobei a die Ausdehnung eines Moleküls beschreibt und n ein Parameter ist welcher für die Simulationen angegeben werden muss). Würde man dies vernachlässigen, würden wohl speziell für Gl. (4.9) für $x_i \ll x_2$ fehlerhafte Ausdrücke entstehen, da das statische elektrische Feld über die gesamte Probendimension potentielle Energie in Höhe der angelegten Spannung einspeist, welche für komplexe Beiträge im Integral C_0 sorgen würde. Dies ist an dieser Stelle nicht sinnvoll ist. Die Wahrscheinlichkeiten werden

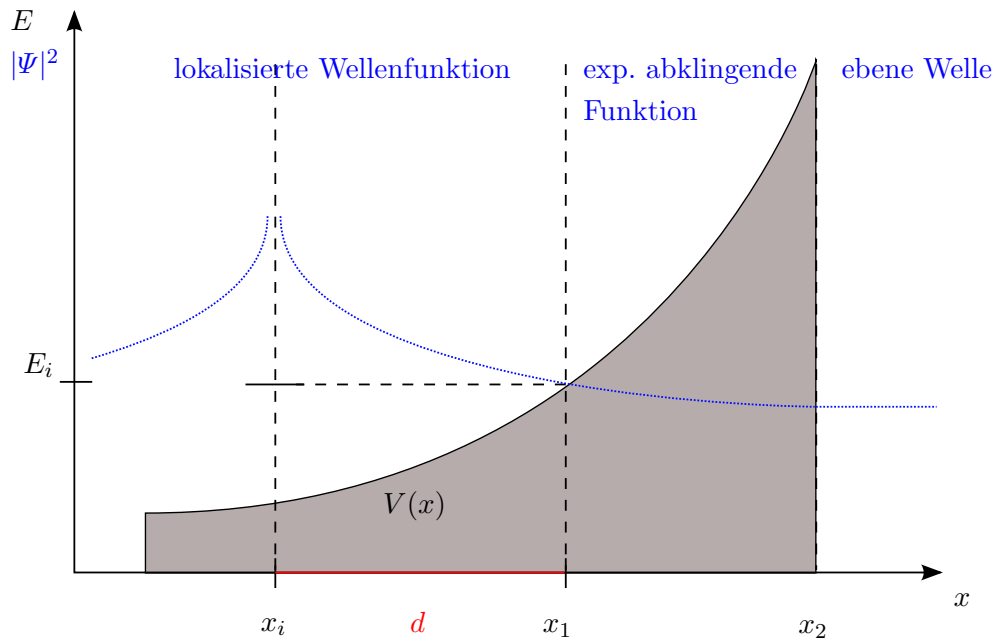


Abbildung 4.2: Skizzierung des Sachverhaltes für $E_i = E > V(x_i)$ bzw. $E_i + E_{\text{Phonon}} > V(x_i)$. In diesem Fall wird vom lokalisierten Zustand ausgehend eine Welle der Form von Gl. (2.5) angenommen welche bis x_1 reicht. Mit der dort vorhandenen Wahrscheinlichkeitsamplitude wird die Tunnelwahrscheinlichkeit bis x_2 berechnet.

dabei zu Beginn der Simulation als Eigenschaften der lokalisierten Zustände einmalig berechnet. Ein lokalisierter Zustand welcher obige Bedingung bezüglich seiner Position x_i nicht erfüllt, erhält die Wahrscheinlichkeiten 0. So sollte eine geeignete Auswahl und somit ein Kompromiss zwischen Genauigkeit und Laufzeit umsetzbar sein.

Die Integrale werden im Programm durch einen Standardalgorithmus aus [146] gelöst. Für die Simulation einer exponentiellen Verteilung wurde es außerdem nötig die Simulation einer weiteren Beschränkung zu unterwerfen. So gerieten Ladungsträger während des Hüpfens auf energetisch tiefe Zustände, welche einen dicht angrenzenden Nachbarn besaßen (energetisch und örtlich). Anschließend fand nur noch Transport zwischen diesen beiden Zuständen statt und die Laufzeit des Programms steigerte sich enorm, so dass keine Ergebnisse erzielt werden konnten. Um dies zu vermeiden wurde das Zurückspringen des Ladungsträgers auf den zuletzt besuchten Zustand verboten.

5 Simulationsergebnisse mit Kontakteffekten

In diesem Abschnitt werden simulierte I - V -Kennlinien (siehe Abschnitt 2.1.3) und QT-Spektren (siehe Abschnitt 2.6) für die am Anfang beschriebene Probengeometrie, unter Berücksichtigung von Grenzflächeneffekten, dargestellt. Anschließend werden Ähnlichkeiten und Unterschiede zu den Kennlinien aus [18] (siehe Abb. 2.3 b)) bzw. Spektren aus [19] (siehe Abb.2.7) diskutiert. Da die Simulation der Kontakte die numerische Lösung sehr vieler Integrale benötigt, musste die Anzahl der Ladungsträger, welche simuliert werden sollten, reduziert werden. Diese Reduzierung wird berücksichtigt, indem nun Fehlerbalken, welche nach Gl. 2.30 aus Abschnitt 2.3 ermittelt wurden, in den jeweiligen Abbildungen eingetragen sind. Die Grundeinstellungen der durchgeführten Simulationen lauteten wie folgt:

- Ausdehnung der Box: $x_0 = 130 \cdot 10^{-9}$ m, $y_0 = 70 \cdot 10^{-9}$ m und $z_0 = 70 \cdot 10^{-9}$ m, periodische Randbedingungen in y - und z -Richtung
- Anzahl der lokalisierten Zustände: $n = 232000$, entspricht einem mittleren Abstand von $a = 1.4$ nm
- Phononenfrequenz $\nu_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ¹
- Anzahl der Realisierungen (Ladungsträger) $N = 25000$
- Lokalisierungslänge α bzw. Eingabeparameter $\tilde{\alpha} = 0.125$ ¹
- energetische Unordnung: Gaußsche Zustandsdichte der Energien mit der Breite $\sigma_E = 80 \text{ meV}$, bzw. exponentielle Zustandsdichte der Energien mit der Breite $\lambda_E = 110 \text{ meV}$ ¹
- Temperatur $T = 300 \text{ K}$ ¹
- zeitkonstantes elektrisches Feld in positive x -Richtung mit $F = 5 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ entspricht $U \approx 0.65 \text{ V}$ ¹
- Startverteilung S2
- Daten des modellierten Potentials:

¹Insofern nicht als Parameter variiert

– Funktion:

$$V(x) = A_0 \exp\left(-\frac{x}{x_0 \xi_0}\right) + A_0 A_1 \exp\left(\frac{-1+x}{x_0 \xi_0 \xi_1}\right) - K,$$

wobei K eine Konstante ist, welche die Funktion im Minimum auf $V(x_{\min}) = 0$ absenkt und daher

$$K = A_0 \exp\left(-\frac{1 + \xi_0 \xi_1 \log[\xi_1/A_1]}{\xi_0(1 + \xi_1)}\right) - A_0 A_1 \exp\left(\frac{-1 + \frac{-1 + (1 + \xi_0 \xi_1 \log[\xi_1/A_1])}{1 + \xi_1}}{\xi_0 \xi_1}\right)$$

lautet.

– $A_0 = 0.2$ eV, $A_1 = 6$, $\xi_0 = 0.005$ in m und $\xi_1 = 0.6$ ¹

Die Parameter des Potentials ergeben in dieser Konfiguration ein Potential, wie es in [52] modelliert ist. Der in dieser Quelle genannte energetische Unterschied zwischen Fermienergie des Aluminiums und des HOMO des Kupferphthalocyanins $\Delta E_{E_F - E_{\text{HOMO}}} = 0.16$ eV wurde ebenfalls in den Übergangsraten am Kontakt berücksichtigt.

5.1 Simulierte I - V -Kennlinien

Zunächst werden Kennlinien für verschiedene Temperaturen dargestellt. Dabei werden nicht direkt I - V -Kennlinien dargestellt, sondern wieder μ - F -Kennlinien. Alle Parameter (σ_E , λ_E , ...) wurden dabei ansonsten so belassen, wie zur Ermittlung der Kennlinien ohne Kontakteffekte, um den Vergleich zu ermöglichen.

In der Abbildung 5.1 ist die Mobilität der Struktur in Durchlassrichtung für verschiedene Temperaturen von 300 K bis 150 K dargestellt. Dabei wurde in Abbildung 5.1 eine Gaußsche Verteilung der Energien der lokalisierten Zustände angenommen. Am dritten Messpunkt der Messreihe für 250 K fehlt der untere Fehlerbalken, weil dieser so groß ist, dass er hin zu negativen Mobilitäten reicht, und somit nicht in logarithmierter Skala angezeigt werden kann. Im Vergleich zur Kennlinie ohne Kontakt ($T = 300$ K) fällt auf, dass die Mobilitäten der Kennlinie mit Berücksichtigung des Kontaktes durchweg niedriger sind, als im reinen Hüpfleitungsfall, siehe Abbildung 5.2. Dieser Unterschied ist durch die zusätzliche Zeit zu Begründen, welche beim Durchgang des Kontaktes ermittelt wird. Speziell für hohe Feldstärken, bei welchen ohne Berücksichtigung der Kontakte hohe Mobilitäten erzielt werden, ist der relative Unterschied zwischen Mobilitäten aus reinem Hüpfleitungsmodell und denen unter Berücksichtigung der Kontakte nicht mehr so stark. Dies deutet darauf hin, dass mittels der Potentialparameter A_1 , σ_{x0} der Bereich des Poole-Frenkel-Verhaltens der μ - F -Kennlinie für feste Parameter σ_E und α variiert werden kann.

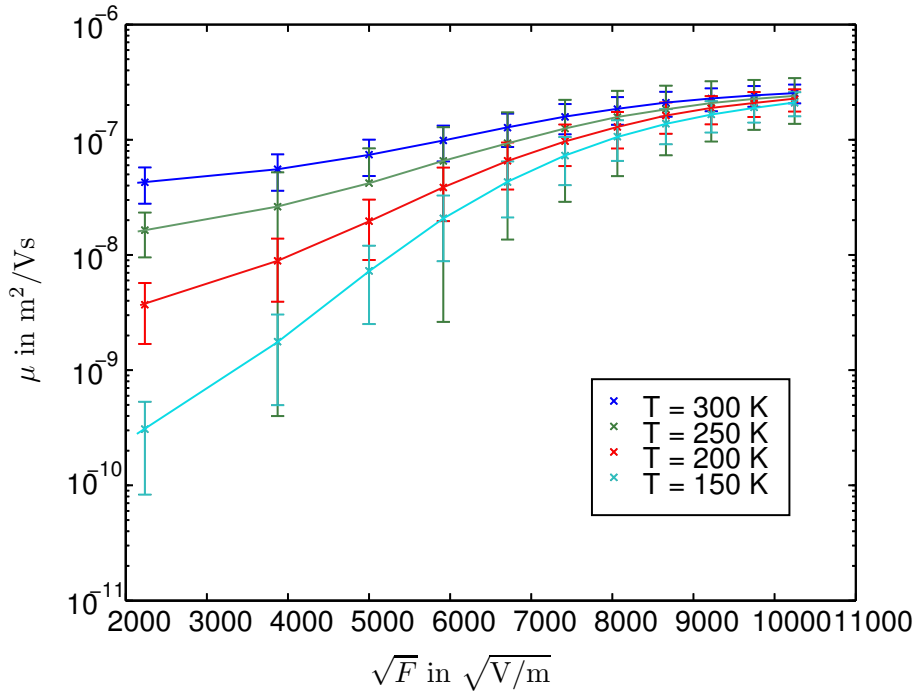


Abbildung 5.1: Darstellung der simulierten μ - F -Kennlinien für verschiedene Temperaturen. Für die Simulation wurde Gaußsche Unordnung im Material angesetzt.

Des Weiteren ist zu Erkennen, dass mit abnehmender Temperatur die Mobilitätsunterschiede zwischen kleiner und großer Feldstärke zunehmen. Dies deckt sich mit dem Verhalten aus Abbildung 3.19. Für niedrigere Temperaturen wird dadurch das Poole-Frenkel-Verhalten der Kennlinien immer ausgeprägter. Da das Modell der Hüpfleitung eigentlich nur für tiefe Temperaturen anwendbar ist, ist dieses Verhalten logisch. Für große Feldstärken ($\sqrt{F} > 8000 \sqrt{V/m}$) macht sich das Hüpfleitungsmodells erneut bemerkbar. Die Addition einer zusätzlichen Zeit verhindert logischerweise nicht, dass die Mobilitäten für diese hohen Feldstärken zunächst weniger stark anwachsen, später sogar abnehmen.

Da als Neuerung in diesem Kapitel ein zusätzliches Potential an den Kontakten eingeführt wurde, wird in den Abbildungen 5.3 die Abhängigkeit der Beweglichkeit der Ladungsträger gegenüber den Kontaktpotentialparametern des im Eingang beschriebenen Potentials für Gaußsche Unordnung dargestellt. Dabei beschreibt der einheitenlose Parameter $A1$ die Höhe des Potentials zwischen Halbleitermaterial und Kontakt und die Abhängigkeit der Mobilität gegenüber diesem ist in Abbildung 5.3 b) dargestellt. Die Abhängigkeit der Mobilität vom Parameter σ_{x0} , welcher die Breite der Potentialbarriere der Grenzschicht beschreibt, wird in Abbildung 5.3 a) gezeigt. Es

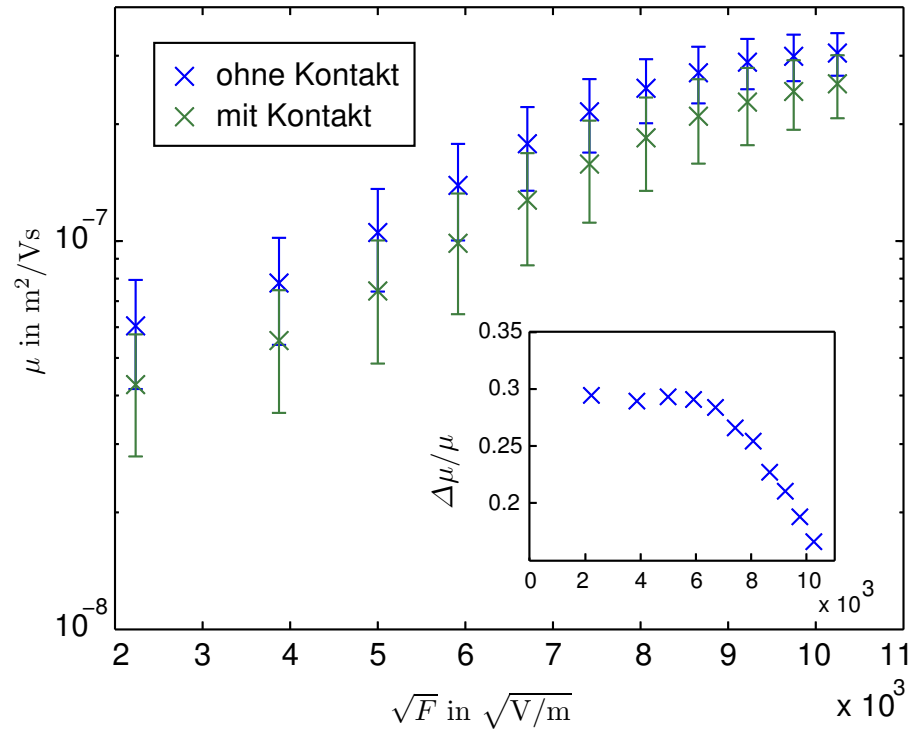


Abbildung 5.2: Plot zu den unterschiedlichen Beweglichkeiten aus reiner Hüpfleitungssimulation und der Simulation von Hüpfleitung mit Berücksichtigung der Kontakte. Im kleinen Plot ist der relative Unterschied der Mobilitäten $\Delta\mu/\mu = (\mu_{\text{ohne}} - \mu_{\text{mit}})/\mu_{\text{ohne}}$ über der Wurzel der Feldstärke F aufgetragen um zu verdeutlichen, dass für hohe Spannungen das Verhalten der Hüpfleitungstransiente mit Berücksichtigung des Kontaktes von dem klassischen Verhalten abweicht.

zeigt sich für Gaußsche Unordnung eine Abhängigkeit der Beweglichkeit von den Kontaktparametern. In Abbildung 5.3 a) erkennt man, dass für kleine Barrierebreiten die Mobilität nur schwach bzw. gar nicht von σ_{x0} abhängt. Für größere Breiten geht die Abhängigkeit in die Form $\mu \propto \exp(-\sigma_{x0})$ über. Für beide Bereiche ist dieser Trend in die Abbildung eingetragen. Eine ganz ähnliche Abhängigkeit ergibt sich, wie in Abbildung 5.3 b) erkennbar, für die Höhe des Potentials. Zwar ist der Zusammenhang, dass für sehr niedrige Potentialbarrieren die Mobilität konstant ist, nur ansatzweise erkennbar, doch die Abhängigkeit $\mu \propto \exp(-A_1)$ für große Barrierenhöhen ist gut zu erkennen.

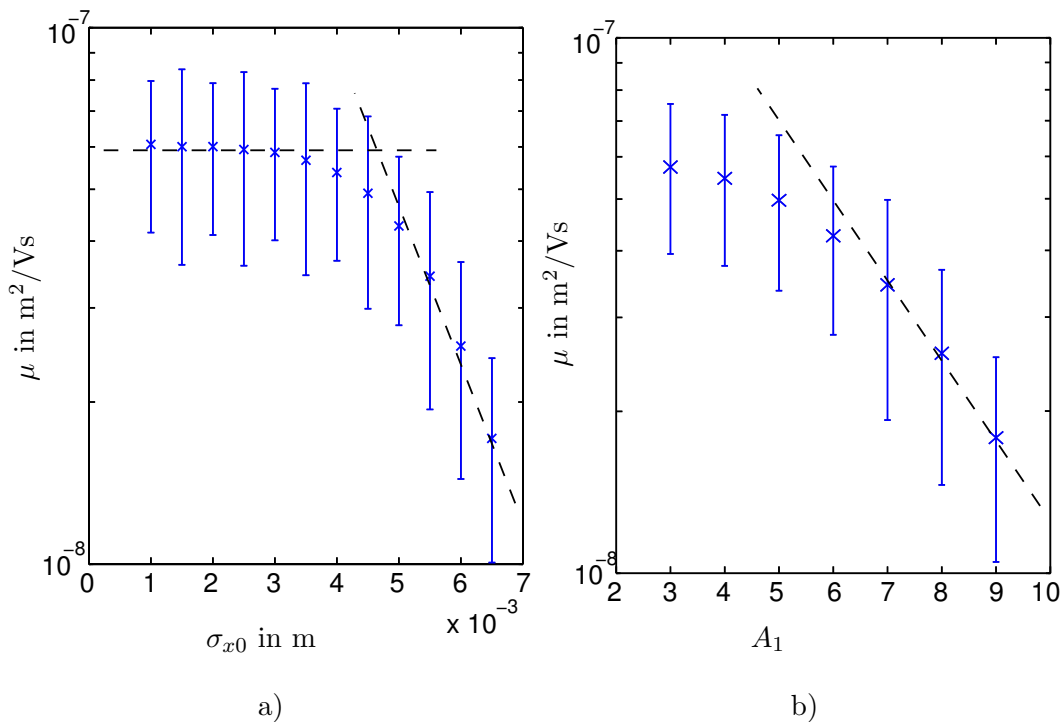


Abbildung 5.3: Simulierte Mobilitäten zur Charakterisierung bezüglich der Potentialparameter σ_{x0} a) und A_1 b)

Diese Zusammenhänge sind alle logisch. Für sehr niedrige bzw. sehr schmale Potentialbarrieren ist das Tunneln durch diese sehr wahrscheinlich und hat somit eine große Rate. Dadurch ist die zusätzliche Zeit, welche für den Vorgang des Tunnelns anfällt (nach Gl. (2.29)), sehr klein und spielt gegenüber der für das Hüpfen durch das Material aufgebrauchten Zeit keine Rolle mehr. Analog ist das Verhalten für sehr breite oder sehr hohe Barrieren ebenfalls einleuchtend. Da die Wahrscheinlichkeit, gegeben durch Gl. (4.14), eine exponentielle Abhängigkeit des Integrals über die Barriere hat,

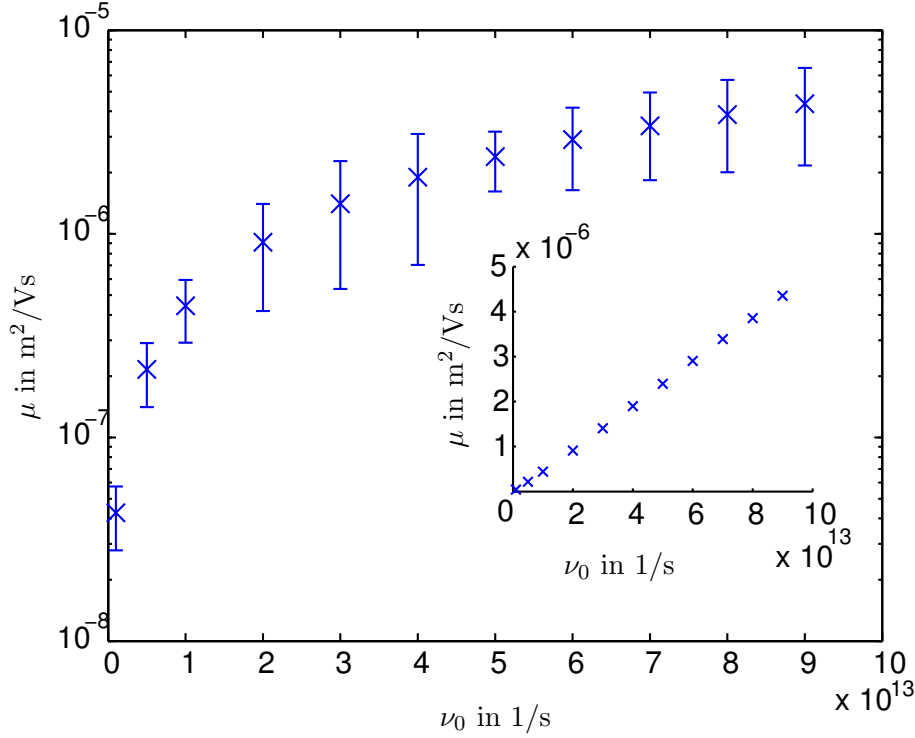


Abbildung 5.4: Charakterisierung der Mobilität bezüglich der Phononenfrequenz ν_0 für Gaußsche Unordnung.

sehr klein für große Breiten und Höhen und dadurch die aufzuwendende Zeit sehr groß ist. Obwohl dieses Integral durch die Form von $V(x)$ nicht analytisch integrierbar ist, so ist die Abhängigkeit für große Breiten, bzw. Höhen doch einleuchtend.

Da gerade die phononassistierte Übergangsrates eine formale Abhängigkeit der Tunnelrate vom Material zum Kontakt besitzt, vergleiche Gl. (4.16), wird als nächstes die Abhängigkeit der Mobilität für Gaußsche diagonale Unordnung von der Phononenfrequenz ν_0 untersucht. Für eine reine Hüpfleitungssimulation wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen Mobilität und Phononenfrequenz festgestellt. In Abbildung 5.4 wurde dazu die Abhängigkeit der Mobilität von der Phononenfrequenz aufgetragen. Im kleineren Plot wurde zur besseren Veranschaulichung eine linear skalierte Achse für das Auftragen der Mobilität gewählt.

Vor allem aus dem kleineren Plot aus Abb. 5.4 erkennt man, dass sich nach wie vor eine lineare Abhängigkeit zwischen Mobilität und Phononenfrequenz zeigt. Da die Parameter σ_{x0} und A_1 so gewählt wurden, dass eine Abhängigkeit der Mobilität zu diesen Parametern besteht (vergleiche Abbildung 5.3, Bereich der exponentiellen Abhängigkeit) und somit die Kontakte einen wesentlichen Beitrag zur Mobilität lie-

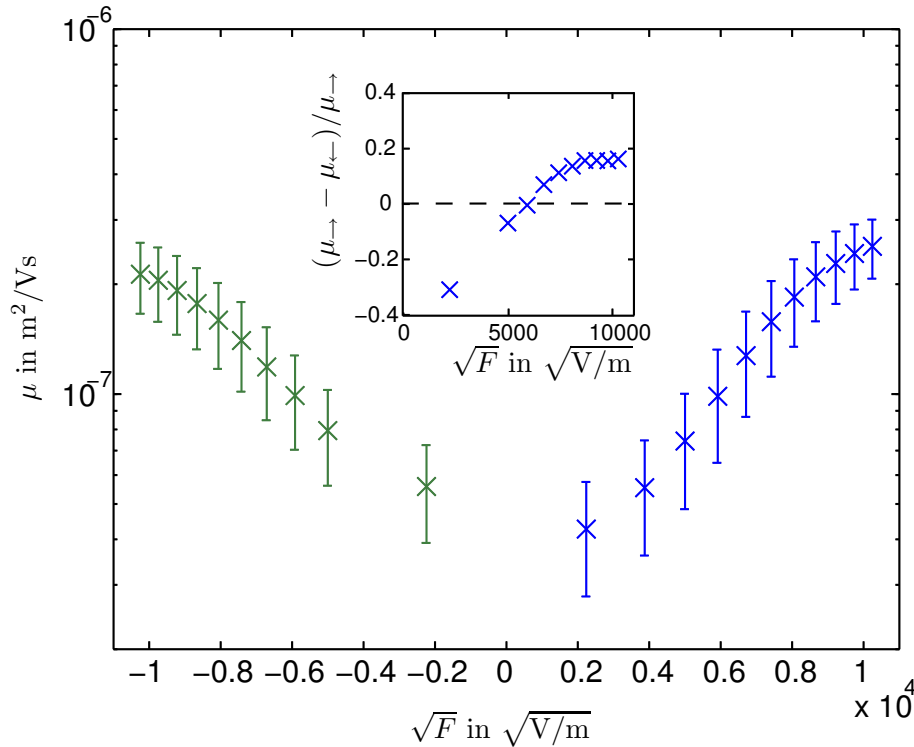


Abbildung 5.5: Simulationsergebnisse bezüglich der Sperrrichtung für Gaußsche Unordnung. Im kleineren Plot ist der relative Unterschied zwischen Durchlass- und Sperrrichtung.

fern, lässt dieses Ergebnis nur den Schluss zu, dass der Prozess des phononassistenten Tunnelns, gegenüber dem des reinen Tunnelns, eine untergeordnete Rolle spielt.

Ein weiterer Grund für die Einführung eines Potentials $V(x)$, welches die Potentialverformung an den Kontakten widerspiegelt, war die Möglichkeit der Darstellung der Sperrrichtung der Probe. Abbildung 5.5 zeigt das Verhalten in Durchlass- und Sperrrichtung des Simulationsaufbaus unter Berücksichtigung Gaußscher Unordnung. Dabei wurden die Mobilitäten für negative Felder mit -1 multipliziert um die Gegenüberstellung zu den Mobilitäten für positive Feldstärken zu vereinfachen. Im kleineren Plot von Abbildung 5.5 ist der relative Unterschied zwischen Mobilität in Vorwärtsrichtung (positive Feldstärken) und Sperrrichtung (negative Feldstärken) über positiven Feldstärken aufgetragen. Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass das Verhalten in Sperrrichtung sich von dem aus Vorwärtsrichtung, speziell bei höheren Spannungen, unterscheidet. Der kleinere Plot verdeutlicht, dass im Rahmen der Fehler die Mobilitäten in Vorwärtsrichtung größer sind, als in Sperrrichtung. Ob es sich bei den Mobilitäten für kleine Feldstärken in Sperrrichtung um zu ungenaue Werte

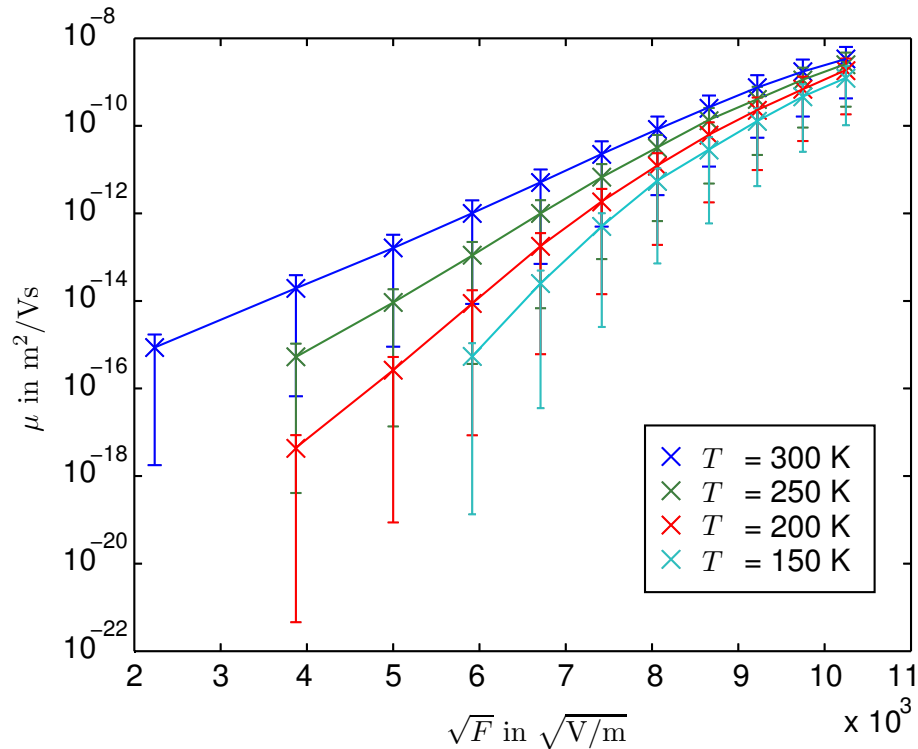


Abbildung 5.6: Darstellung der simulierten μ - F -Kennlinien für verschiedene Temperaturen. Für die Simulation wurde exponentielle Unordnung im Material angesetzt.

handelt, oder ob diese tatsächlich über den Werten für kleine positive Feldstärken liegen, konnte nicht weiter untersucht werden, da die Simulationen in Sperrichtung extrem hohe Rechenzeiten pro Datenpunkt benötigen, da hier für beide Kontakte die Übergangsraten berechnet werden müssen.

Die nachfolgenden Abbildungen 5.6 bis 5.9 zeigen in selber Anordnung wie zuvor für Gaußsche Unordnung die Charakterisierung der μ - F -Kennlinien bezüglich exponentieller diagonaler Unordnung. Da die Mobilitätsunterschiede dieser zwei Unordnungsarten sehr groß sind, war eine Darstellung in gemeinschaftlichen Bildern nicht sinnvoll.

Abbildung 5.6 stellt die Mobilität der Ladungsträger für exponentielle Unordnung in Abhängigkeit der Feldstärke für verschiedene Temperaturen dar. Die Datenpunkte für unterschiedliche Temperaturen beginnen daher zu unterschiedlichen Spannungen, da niedrigere Simulationen zu zu langen Laufzeiten der Simulation geführt haben (> 48 h pro Datenpunkt). Es fallen im Unterschied zur Gaußschen Unordnung mehrere Unterschiede auf. Zum einen weisen die Kennlinien durchweg sehr viel größere Anstiege, aber sehr viel kleinere Mobilitäten auf, als für den Fall der Gaußschen

Unordnung, zum anderen sind die Fehler wesentlich größer. Weiterhin ist das Poole-Frenkel-Verhalten der Kurven für hohe Temperaturen sehr viel ausgeprägter als im Fall einer Gaußschen Zustandsenergieverteilung. Die ersten beiden Effekte lassen sich durch die sehr viel größere Breite einer exponentiellen Verteilung bzw. dem langsameren Abfall der exponentiellen Verteilung hin zu ∞ erklären. Diese größere Breite sorgt dafür, dass Ladungsträger in besonders tiefen Zuständen eingefangen werden. Dieses Einfangen wird zwar unterbunden, indem das Rückspringen auf Zustände, welche gerade besetzt wurden, verboten wurde, doch wird eine große Zeit addiert, welche das Hüpfen aus dem Fallenzustand widerspiegelt. Da durch die größere Breite der Verteilung die energetischen Unterschiede zwischen den einzelnen Zuständen größer sind als bei Gaußscher Verteilung der Zustandsenergien und da Hüpfen zu kleineren Energien im Hüpfleitungsmodell nicht bevorzugt wird, macht sich andererseits die zusätzliche Feldenergie für Sprünge zu größeren Energien deutlicher bemerkbar. Die größeren Fehler erklären sich dadurch, dass die Datenpunkte über ein größeres Zeitintervall streuen und so die Standardabweichung, welche als Fehlermaß dient (siehe Gl. 2.30), größer wird. Für große Feldstärken ist in allen Kennlinien der Abbildung 5.6 ein Abknicken zu erkennen, welches wieder charakteristisch für das Hüpfleitungsmodell ist.

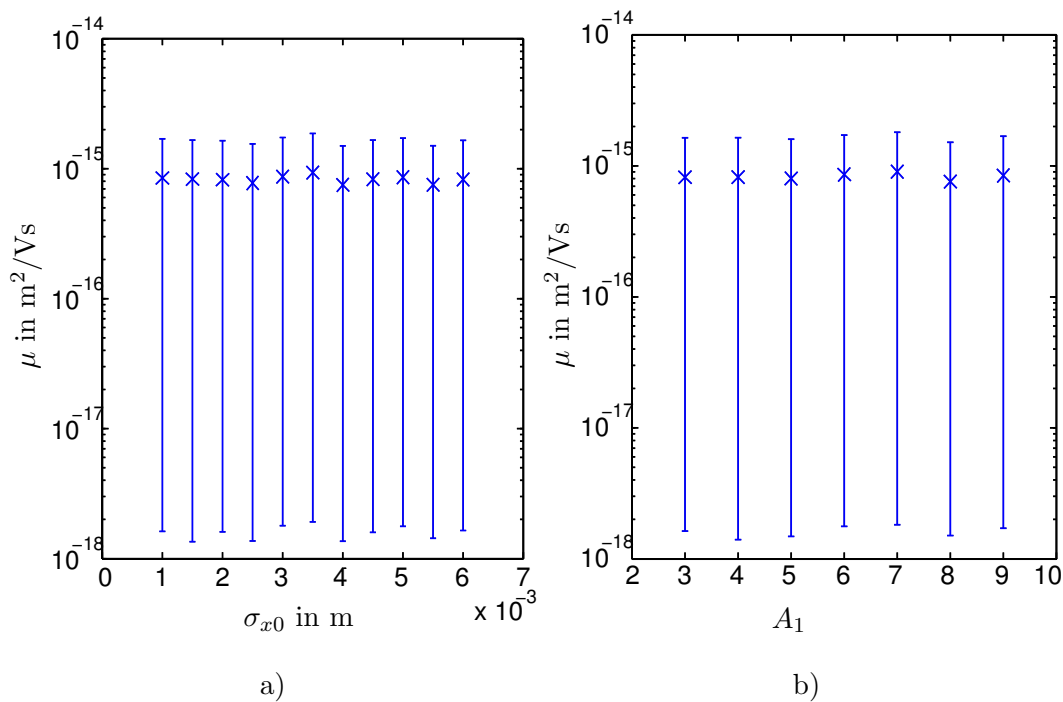


Abbildung 5.7: Simulierte Mobilitäten zur Charakterisierung bezüglich der Potentialparameter σ_{x0} a) und A_1 b)

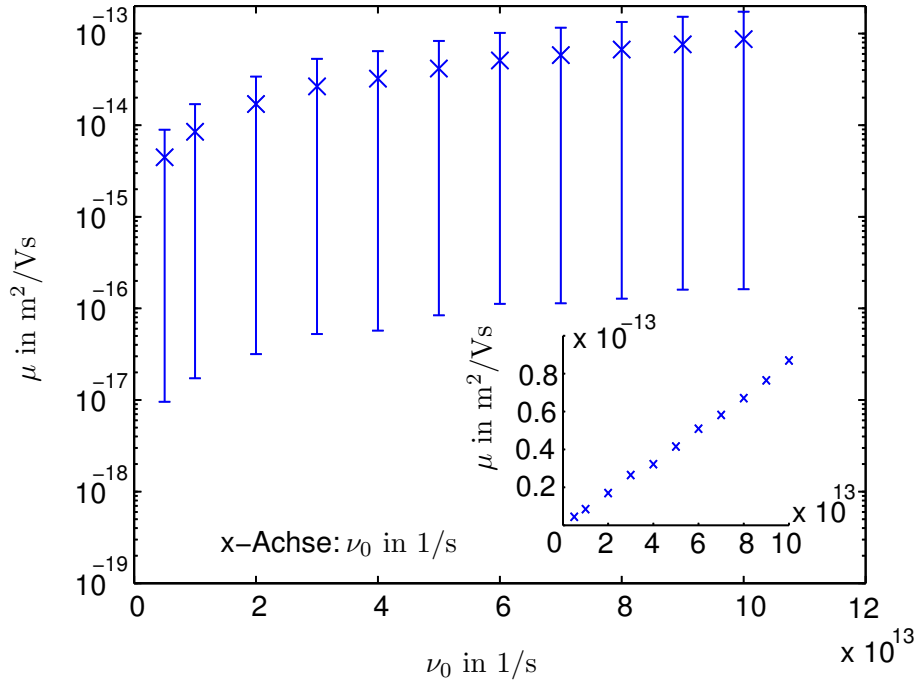


Abbildung 5.8: Charakterisierung der Mobilität bezüglich der Phononenfrequenz ν_0 für exponentielle Unordnung.

Durch die verringerten Mobilitäten, bzw. durch die Vergrößerung der Transientzeiten der Ladungsträger, verändert sich ebenfalls die Charakteristik der Mobilitäten für exponentielle Unordnung bezüglich der Potentialparameter A_1 und σ_{x0} , wie in Abbildung 5.7 dargestellt. Im Gegensatz zu Abbildung 5.3 zeigt sich, dass die Mobilitäten hier Konstanten bezüglich der Potentialparameter sind. Dieser Umstand lässt sich ebenfalls wieder durch die hohen Transientzeiten erklären, da offenbar die Zeiten für das Durchtunneln der Barriere sehr viel kleiner sind, als die Zeiten, welche für das Hüpfen durch das Material benötigt werden. Für sehr viel größere Potentialparameter würde sich wohl auch hier der exponentielle Zusammenhang zwischen Potentialparametern und Mobilität einstellen.

Aus der Abbildung 5.8 wird der Zusammenhang zwischen der Mobilität und der Phononenfrequenz deutlich. Wie in Abbildung 5.4, wurde auch hier ein kleinerer Plot eingefügt, welcher den linearen Zusammenhang zwischen ν_0 und μ verdeutlicht. Auch im Fall von exponentieller Unordnung spielt offenbar das phononenassistierte Tunneln durch das Kontaktpotential eine untergeordnete Rolle, im Bezug auf das normale Tunneln.

Am Ende dieses Abschnittes soll die Abhängigkeit der Mobilität in Sperrichtung aufgezeigt werden. Dazu wurde in Abbildung 5.9 die mit -1 multiplizierte Mobilität

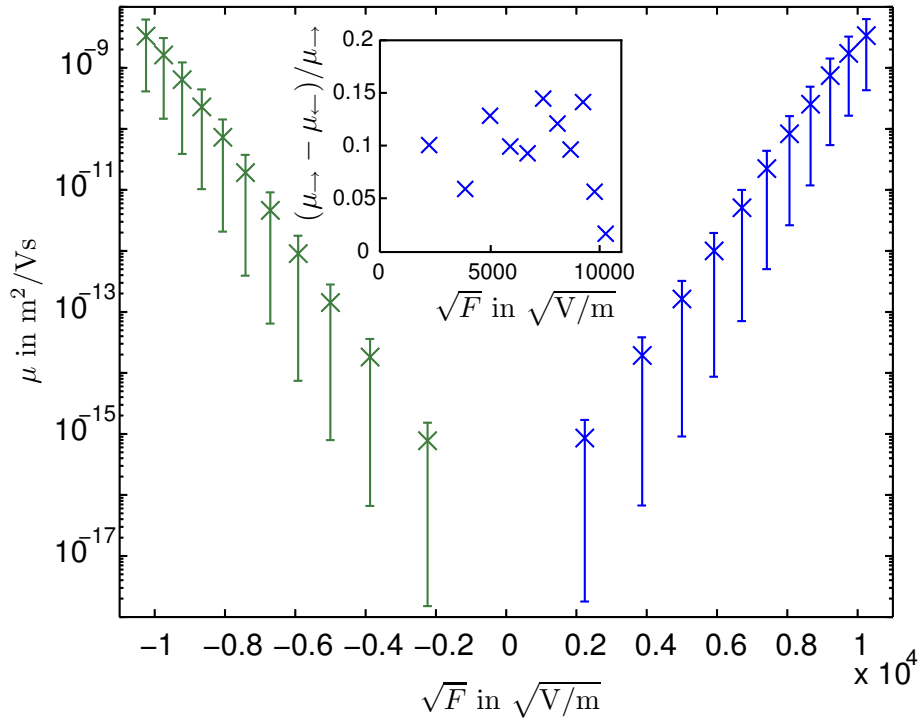


Abbildung 5.9: Simulationsergebnisse bezüglich der Sperrichtung bezüglich exponentieller Unordnung. Im kleineren Plot ist der relative Unterschied zwischen Durchlass- und Sperrichtung.

wie in Abbildung 5.5 über der Feldstärke aufgetragen. Ebenso existiert ein zusätzlicher Plot, welcher den relativen Unterschied zwischen Mobilität in Durchlassrichtung und Sperrichtung darstellt. Da hierbei zwei Kontakte berücksichtigt werden und am Kontakt zum Metall der zusätzliche Unterschied der Energie $\Delta E_{E_F - E_{\text{HOMO}}} = 0.16$ eV der Fermienergie des Metalls und des HOMO des organischen Halbleiters Beachtung findet, macht sich dies auch in den Mobilitäten in Sperrichtung bemerkbar, welche allesamt kleiner sind als jene in Durchlassrichtung. Zwar sind auch hier die Fehler sehr groß², doch wenn dieser Trend, dass die Mobilitäten in Durchlassrichtung größer sind als die in Sperrichtung, nicht wirklich vorhanden wäre, sollte zumindest ein relativer Unterschied $\Delta\mu$ negativ sein.

²Die Fehlerbalken wurden im kleineren Graph nicht eingetragen, da diese sonst einen Wertebereich von ± 2 abdecken würden und die Erkennbarkeit des Trends unmöglich machen würden. Somit wären die Flächen unter den Fehlerbalken für $\Delta\mu \leq 0$, also auch Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten des Ereignisses $\Delta\mu \leq 0$, ca. gleich groß. Bei 10 Messpunkten liegt dann die Wahrscheinlichkeit, dass alle Messpunkte größer als 0 sind bei $0.5^{10} \approx 9.7\text{e-}4$.

5.2 Simulierte QT-Spektren

In diesem Abschnitt sollen QT-Spektren - im besonderen deren Veränderungen bedingt durch die Einführung von Kontakten, im Gegensatz zu den durch klassische Hüpfleitung entstandenen Spektren diskutiert werden. Auch der Einfluss der Potentialparameter A_1 und σ_{x0} auf die QT-Spektren soll in diesem Zusammenhang hervorgehoben werden, wenn vorhanden.

Zunächst sind in in Abbildung 5.10 QT-Spektren für Gaußsche Unordnung, für verschiedene Feldstärke und Temperatur dargestellt. Dabei zeigt Abbildung 5.10 a) temperaturabhängige Spektren, die bei einer Feldstärke von $F = 5 \cdot 10^6$ V/m entstehen. Die Feldstärke für Abbildung 5.10 b) betrug $F = 5.5 \cdot 10^7$ V/m. Alle Spektren aus den

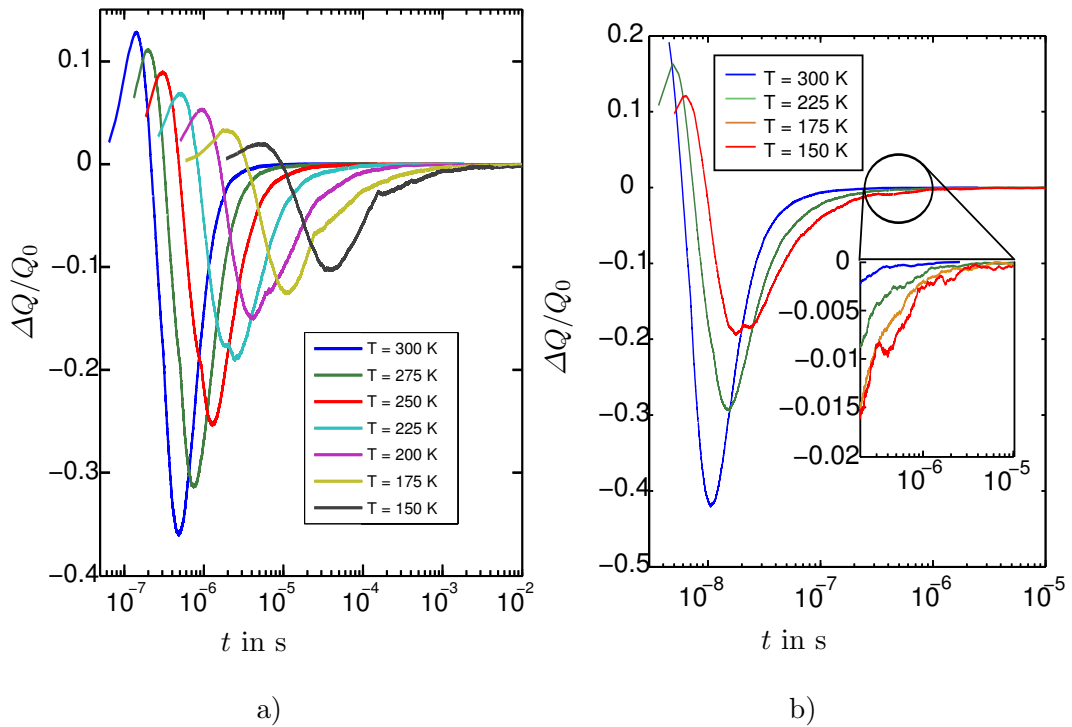


Abbildung 5.10: Simulierte QT-Spektren für eine Gaußsche Verteilung der Zustandsenergien und unter Berücksichtigung der Kontakte. In Abb. a) für eine Feldstärke von $5.0 \cdot 10^6$ V/m und b) $5.5 \cdot 10^7$ V/m.

Abbildungen 5.10 a) und b) zeigen ein Einschaltverhalten, in welchem positive Werte $\Delta Q/Q_0$ auftreten. Die positiven Werte ΔQ enden bei einer charakteristischen Zeit t_0 . Ab dieser Zeit zeigen die Spektren nur noch Werte $\Delta Q < 0$, wobei sich Extrema ausbilden. Für die Temperatur 300 K zeigt sich nur ein Minimum. Für Temperaturen $T \leq 250$ K zeigen sich zwei Minima bzw. der Einfluss eines zweiten Minimums zusätz-

lich zum ersten. Wenn diese beiden Minima getrennt von einander beobachtet werden können, so trennt diese zwar ein scharfes Maximum, doch dieses hat, im Gegensatz zu klassischen Spektren, keine Werte $\Delta Q/Q_0 > 0$. Die Position und die Intensität der beiden Extrema sind also temperaturabhängig und wie der Unterschied zwischen Abbildung a) und b) zeigt, auch feldstärkeabhängig. In Abbildung b) wurde in einem kleineren Plot hervorgehoben, dass es sich bei einem vermeintlichen Minimum nicht um ein Minimum handelt, welches durch Kontakt oder Hüpfleitungseffekte verursacht wird, sondern um eine Schwankung der Kurve, die durch die geringe Anzahl Stichproben hervorgehoben wird.

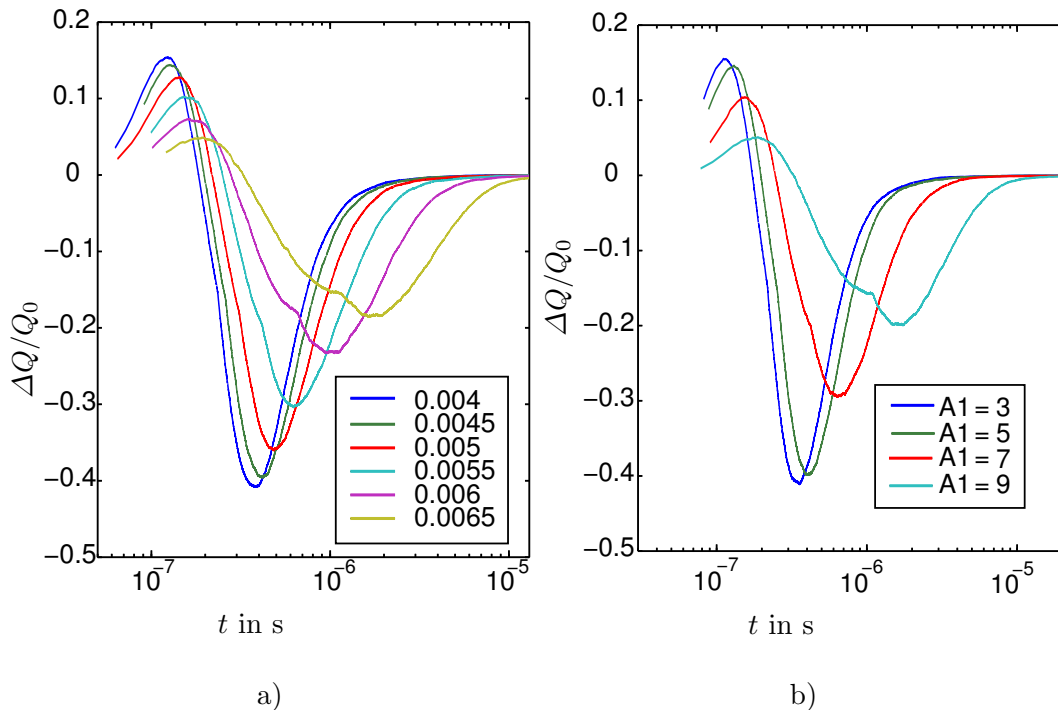


Abbildung 5.11: Simulierte QT-Spektren für eine Gaußsche Verteilung der Zustandsenergien. Variiert wurden die Parameter σ_{x0} in m in a) und A_1 in b) der Kontaktpotentialfunktion

Um nun zu klären ob eines der auftretenden Minima durch die zusätzlich implementierten Kontakte verursacht wurde, sind in Abbildung 5.11 QT-Spektren für Gaußsche Unordnung gezeigt, bei welchen die Kontaktpotentialparameter A_1 b) und σ_{x0} a) variiert wurden. Abbildung 5.11 a) zeigt deutlich, dass die Position und die Intensität beider Minima von σ_{x0} abhängen. Dabei entsteht das zweite Minimum erst mit steigender Breitenbreite, also mit steigendem σ_{x0} . Analoges gilt für Abbildung 5.11 b) und den Parameter A_1 . Mit zunehmender Höhe der Potentialbarriere,

steigendem A_1 also, entsteht ein zweites Minimum. Es ist also möglich, zusätzliche Minima im Spektrum durch die Variation des Kontaktpotentials $V(x)$ zu erzeugen.

Nachdem für Gaußsche Unordnung eine Abhängigkeit der Extrema von den Potentialparametern gezeigt wurde, soll dies für exponentielle Unordnung untersucht werden. Die Mobilitäten haben für exponentielle Unordnung andere Effekte bezüglich der Variation von Simulationsparametern gezeigt als bei Gaußscher Unordnung. Schon die vorangegangenen Kapitel haben gezeigt, dass ein enger Zusammenhang zwischen Mobilität und Position der Extrema in QT-Spektren herrscht. Die Abbildungen 5.12 a) und b) bestätigen dieses auch für den Fall der Berücksichtigung der Kontakte. In Abbildung 5.12 a) und b) wurden bei konstanten Temperaturen $T = 300$ K a) und $T = 150$ K b) die Feldstärken variiert.

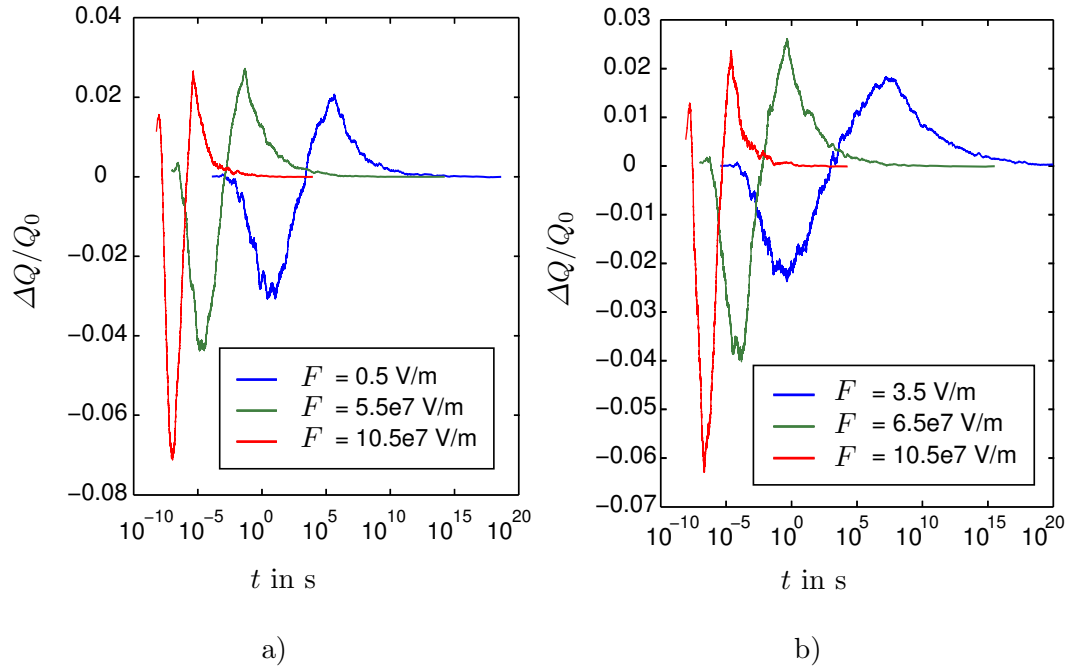


Abbildung 5.12: Simulierte QT-Spektren für eine exponentielle Verteilung der Zustandsenergien unter Berücksichtigung der Kontakte. In Abb. a) für eine Feldstärke von $5e6$ V/m und b) $5.5e7$ V/m.

Es zeigt sich die alte Form von QT-Spektren, vergleiche mit den Spektren aus Abschnitt 3.3, wie sie auch für Spektren ohne Berücksichtigung der Kontakteffekte auftritt. Die Spektren zeigen nur ein Minimum mit $\Delta Q/Q_0 < 0$, welches von zwei Maxima mit $\Delta Q/Q_0 > 0$ eingeschlossen ist. Davon ist das Maximum bei größeren Zeiten ein sehr Scharfes. Dies bestätigt die Beobachtungen aus dem vorangegangenen Abschnitt, in dem der zusätzliche Kontakt keinerlei Einfluss auf die Mobilität gezeigt

hat, so zeigt sich auch hier, aufgrund der großen energetischen Unordnung, bedingt durch die exponentielle Verteilung der Zustandsenergien, kein Einfluss des Kontaktes auf die QT-Spektren.

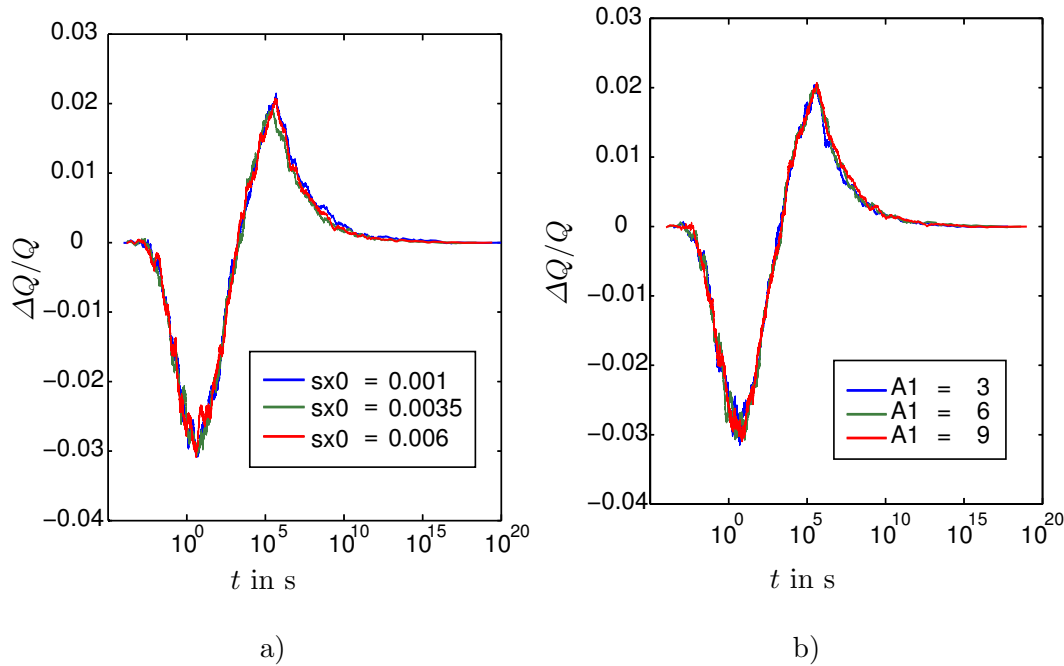


Abbildung 5.13: Simulierte QT-Spektren für eine Gaußsche Verteilung der Zustandsenergien. Variiert wurden die Parameter σ_{x0} in m in a) und A_1 in b) der Kontaktpotentialfunktion

Die Ergebnisse aus Abbildung 5.13 bestätigen diese Aussagen. Hier wurden analog zur Gaußschen Unordnung die Potentialparameter variiert und QT-Spektren erzeugt. Es zeigt sich keine deutliche Abhängigkeit der Spektren von den Potentialparametern. Eventuell hätte man noch wesentlich größere Parameter A_1 und σ_{x0} simulieren müssen, doch auch hier hätte sich die Laufzeit dadurch stark erhöht. Da die Fehler für exponentielle Unordnung sehr groß sind, wäre eine sichere Aussage nur für eine größere Stichprobe möglich gewesen, was sich wiederum negativ auf die Laufzeit auswirkt. Es wurde daher hier nicht weiter Simuliert.

5.3 Vergleich zwischen Simulation und Experiment

Im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen aus [18,19] fällt die I - V -Kennlinien betreffend zunächst auf, dass die Kurven im Bereich des Poole-Frenkel-Verhaltens (z.B. [18] Abb. 2.3 b), Abb. 2.5 a)) steiler verlaufen als dies in Abbildung 5.1 der Fall ist. Vergleicht man allerdings die Kennlinien mit Simulationsergebnissen für exponentielle Unordnung, siehe Abbildung 5.6, so verlaufen diese zu steil, um eine Anpassung möglich zu machen.

Um noch einmal nachzuprüfen, welche Simulationsparameter die Steilheit der Geraden des Poole-Frenkel-Verhaltens maßgeblich beeinflussen und somit als Anpassungsparameter in Frage kommen, wurden für die Parameter α und σ_E für Gaußsche Unordnung Kennlinien $\mu(F)$ simuliert. Die Abbildung 5.14 a) und b) zeigt die simu-

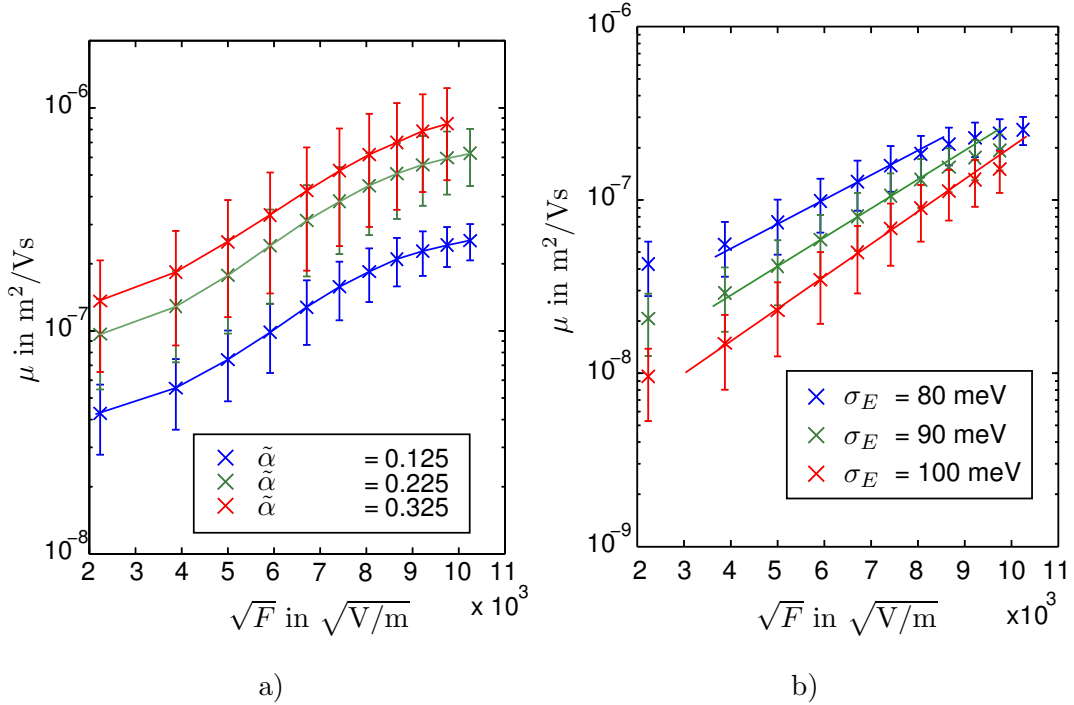


Abbildung 5.14: Simulierte Mobilitäten in Abhängigkeit des Lokalisierungsparameters $\tilde{\alpha}$ a) und σ_E b) bei Gaußscher Unordnung.

lierten Mobilitäten μ in Abhängigkeit von der Feldstärke F für verschiedene Parameter ($\tilde{\alpha}$, a) und σ_E b). Es zeigt sich, dass der Bereich der Poole-Frenkel-Abhängigkeit nur sehr schwach vom Lokalisierungsparameter $\tilde{\alpha}$ abhängt. Hingegen zeigt sich in Abbildung 5.14 b) eine Abhängigkeit von der Breite der Gaußschen Verteilungsfunktion σ_E , was nicht verwunderlich ist, bedenkt man das Verhalten der Beweglichkeit $\mu(F)$

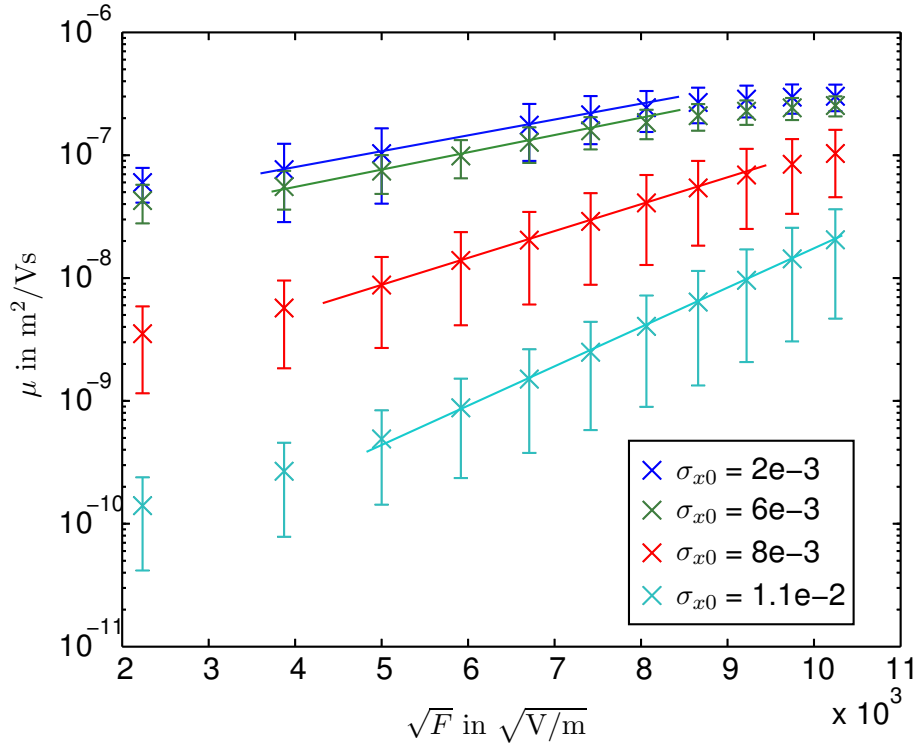


Abbildung 5.15: Darstellung der Abhängigkeit der Mobilität bezüglich der Potentialbarrierebreite σ_{x0} für Gaußsche Unordnung.

für exponentielle Unordnung. Für größere Breiten erreicht man bei Steigerung der Feldstärke, und somit auch der Spannung, um eine Größenordnung, die Steigerung der Beweglichkeit um eine Größenordnung. Vergleicht man dies mit [18] Abb. 2.3 b) bzw. 2.5 a), wo bei einer Spannungssteigerung um eine bis eine halbe Größenordnung die Stromstärke 3 bis 4.5 Größenordnungen gewinnt, was sich mit den Ergebnissen von [44], vergleiche Abb. 2.4 b), deckt, so wird klar, dass eine sehr große Breite σ_E der Energieverteilung notwendig wäre um eine Anpassung durchzuführen. Dies heißt sich aber wieder mit Erkenntnissen aus [30, 43], da die dort ermittelte Größe für $\sigma_E \sim 80$ meV überschritten würden.

Da also σ_E möglichst nicht weiter variiert werden sollte, wurde der Einfluss der Höhe bzw. Breite des Potentials auf die feldabhängige Beweglichkeit μ in Abbildung 5.15 dargestellt. Man kann beobachten, dass mit steigender Barrierebreite der Bereich der Poole-Frenkel-Abhängigkeit zunimmt und der Anstieg der angelegten Geraden ebenfalls steigt. Allerdings zeigt sich ein starkes Absinken der Beweglichkeit im Schnitt von zwei Größenordnungen. Um diesen Abfall zu kompensieren, müsste man also wiederum die Lokalisationsparameter $\tilde{\alpha}$ bzw. die Phononenfrequenz ν_0 in genügen-

dem Maße anpassen. Da die Phononenfrequenz einen linearen Einfluss besitzt, ist ein Ausgleich des Abfalls im Rahmen der sinnvollen Parameter möglich. Außerdem ist eine Anpassung über den Lokalisierungsparameter $\tilde{\alpha}$ möglich, da z.B. auch in [43] Lokalisierungslängen angegeben werden, welche ca. der Hälfte der Molekülausdehnung entsprechen und in der Simulation wurden sehr viel kleinere Lokalisierungslängen angesetzt. Weitere Simulationen mit veränderten Lokalisierungsparametern $\tilde{\alpha}$ wurden allerdings aus zeitlichen Gründen nicht durchgeführt.

Die experimentellen Befunde von Celebi *et al.* [106] zeigen allerdings ebenfalls den Einfluss einer exponentiellen Zustandsdichte im Rand der Gaußschen Verteilung auf. Die exponentiellen Zustände hätten den positiven Effekt der Vergrößerung des Bereichs der Poole-Frenkel-Abhängigkeit, siehe Abbildung 5.6, doch zeigt sich eine negative Beeinflussung der QT-Spektren, wie die Abbildungen 5.12, 5.13 verdeutlicht haben. Daher müsste die Dichte der Zustände einer exponentiellen Verteilung gegenüber der Gaußschen Verteilung gering sein, um sowohl sinnvolle Kennlinien als auch gewünschte Spektren erzeugen zu können.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde mit Hilfe des Hüpfleitungsmodells eine kinetische Monte-Carlo Simulation umgesetzt. Es wurden Simulationen durchgeführt, um elektrische Eigenschaften von Kupferphthalocyanin nachzubilden. Betrachtet wurden die Mobilität μ der Ladungsträger, als μ - F -Kennlinie, und QT-Spektren. Dabei gelang es, die charakteristische s-Form der Strom-Spannungs-Kennlinie [18] in Durchlassrichtung für nicht zu kleine, aber niedrige Spannungen nachzubilden. Eine konkrete Anpassung wurde jedoch nicht vorgenommen, da zu viele offene Parameter im Modell existierten. Für sehr kleine und hohe Spannungen versagt das Hüpfleitungsmodell. Zumindest hier müssen noch andere physikalische Effekte im Realen eine Rolle spielen. In Sperrrichtung konnte durch die Implementierung der Kontakteffekte eine μ - F -Kennlinie erzeugt werden, welche kleinere Mobilitäten aufweisen, als jene in Durchlassrichtung. Dabei konnte der Größenunterschied, welcher in der Diplomarbeit von Herrn Arnold ca. 4 Größenordnungen betrug [19], durch sinnvolle Potentialparameter nicht erzeugt werden. Auch der Mobilitätsgewinn im Poole-Frenkel-Bereich der Kennlinien ist bei Gaußscher Unordnung kleiner als im Experiment gemessen. Aufgrund der Ergebnisse für exponentielle Unordnung liegt die Vermutung nahe, dass, wie in [106] angedeutet, im CuPc im Realfall eine Mischung aus Gaußscher und exponentieller Unordnung vorliegt, mit der Dominanz der Gaußsch verteilten Zustandsdichte.

Des Weiteren konnten QT-Spektren mit Funktionswerten nur eines Vorzeichens, aber mehrerer Extrema erzeugt werden. Dafür musste jedoch das Hüpfleitungsmodell ebenfalls um Kontakteffekte ergänzt werden. Eine Erzeugung von Spektren mit $\Delta Q(t) \leq 0 \forall t > t_0$ und mehreren Extrema durch Hüpfleitung ohne Berücksichtigung der Kontakte war nur mit nicht sinnvollen Parametern möglich. Es zeigte sich, dass die Positionen der Peaks für Gaußsche Unordnung von Parametern der Energiebarriere zwischen organischem Halbleitermaterial und Metall abhängen. Da dies wiederum im Fall von exponentieller Unordnung nicht der Fall war, bestätigt dies die Vermutung einer Mischung zwischen Gaußscher und exponentieller Unordnung für den Realfall, mit der Dominanz der Gaußschen Unordnung. Eine konkrete Anpassung der simulierten Spektren an die experimentellen Referenzen aus [19] wurde dennoch nicht vorgenommen, da die Temperaturabhängigkeit der Ergebnisse gegensätzliche Eigenschaften besitzen, welche nicht allein durch Hüpfleitung zu erklären sind. Weitere experimentell ermittelte Spektren lagen zum Zeitpunkt noch nicht vor. Neue Messungen werden zur Zeit an der Professur Halbleiterphysik der Technischen Universität Chemnitz angefertigt.

Um das Verhalten der μ - F -Kurven weiter zu konkretisieren, könnte man im nächs-

ten Schritt deren Verhalten bezüglich der einzelnen Übergangsraten für den berücksichtigten Kontakt untersuchen. Die Möglichkeit, für die Simulation gezielt nur einige der diskutierten Raten zu verwenden, ist im Programm bereits umgesetzt.

Im Weiteren könnte man versuchen, durch weitere Simulationen das Verhalten der Spektren, bezüglich der im angenommenen Potential verwendeten Parameter, zu konkretisieren, bzw. experimentelle Referenzen zu finden, um ein eventuell geeigneteres Potential in der Simulation einzusetzen. Eine Möglichkeit, um an ein geeigneteres Potential zu gelangen, wären z.B. Dichtefunktionaltheorierechnungen des Kontaktes. Würde man solche Rechnungen durchführen, so würde man ebenfalls vier weitere Parameter, welche jetzt noch im Modell vorgegeben werden müssen, eliminieren und daher die Qualität der Aussage der Monte-Carlo Simulation bezüglich der μ - F -Kennlinien und der QT-Spektren erhöhen. Außerdem wäre durch die Vorgabe eines angepassten Potentials die Eliminierung der numerischen Integrale möglich, was einer enorme Laufzeitverkürzung bewirken würde (Faktor 10^2 !).

Außerdem ist die Ursache der treibenden Kraft bei der experimentelle Erzeugung der QT-Spektren (Grundspannung war $U_G = 0$ V) noch nicht gänzlich geklärt und dies wurde zunächst in der Simulation mit einem zeitkonstanten elektrischen Feld modelliert, was zweifelsfrei eine sehr eingeschränkte Näherung bedeutet. Dabei ist die Möglichkeit, zeitveränderliche Kräfte, nach $F = F_0 \exp(-t/\tau_F)$ zu implementieren, bereits im Programm eingebaut. Ergebnisse zu einem exponentiell abklingenden Feld finden sich in dieser Arbeit nicht. Zum einen weil die zeitabhängigen Simulationen sehr viel länger dauern als Rechnungen mit statischem Feld. Zu dem wird dem Modell ein weiterer Parameter, die Abklingkonstante des elektrischen Feldes τ_F , hinzugefügt. Dieser hätte keine Referenzen oder sinnvolle physikalische Abschätzung gehabt.

Ein weiterer Aspekt, welcher in zukünftigen Untersuchungen beachtet werden könnte, ist die Ortsabhängigkeit der Zustandsdichte der lokalisierten Zustände, wie sie in [107] angedeutet wird. Außerdem ist denkbar, dass neben einer rein Gaußschen/exponentiellen Zustandsdichte, zusätzliche Fallenzustände einer weiteren Verteilung in der Simulation berücksichtigt werden können. Experimentelle Hinweise auf solch einen Sachverhalt in der Realität finden sich in [106]. Die Möglichkeit, zumindest eine weitere Zustandsverteilungsfunktion der Form $V(x) + E_0 + X$ in die Simulation einfließen zu lassen, ist ebenfalls bereits implementiert. Die Parameter A_0 , A_1 , ξ_0 und ξ_1 dieser zusätzlichen Zustandsverteilungsfunktion können von denen der ursprünglichen Funktion abweichen. Somit kann die zusätzliche Verteilung den Messergebnissen aus [106] angepasst werden. Dadurch sollte als einziger freier zusätzlicher Parameter die Besetzungswahrscheinlichkeit der zusätzlichen Verteilung gegenüber der ursprünglichen Verteilung entstehen, welche zur Anpassung variiert werden kann. Die Vermutung liegt nahe, dass auch auf diese Weise Kennlinien und QT-Spektren der angestrebten Form simuliert werden könnten.

Eine wichtige Voraussetzung für weitere Simulationen sind experimentelle Referenzen. Wie schon in der Einleitung betont, sind diese kinetischen Monte-Carlo Simu-

lationen keine Realisierungen einer ab-initio Theorie, welche ohne experimentellen Rückhalt Aussagen aufstellen können. Lediglich eine Anpassung von Modellparametern, welche Aussagen über Unordnung zulassen, kann so durchgeführt werden. Die Messung von pulszeitabhängigen QT-Spektren, damit Sättigungseffekte herausgefunden und bei weiteren experimentellen Messungen berücksichtigt werden können, wären sehr wichtig. In der Simulation werden zur Zeit nur gesättigte Proben simuliert. Die Simulation ungesättigter Proben könnte nicht ohne eine Erweiterung des Modells, einhergehend mit neuen Parametern, umgesetzt werden. Des Weiteren wären verlässlichere experimentelle Befunde für temperaturabhängige QT-Spektren als Vorgaben für die Simulation günstig. Die Messung von QT-Spektren bei Verwendung unterschiedlicher Aufwachsrate, so dass Unordnung experimentell variiert werden kann, könnte die Anpassung des Modells bezüglich der Unordnungsparameter erleichtern. Außerdem wären Messungen von Puls- und Grundspannungsabhängigen Spektren, damit die treibenden Kräfte der Ladungsträger konkretisiert werden können, äußerst wertvolle Quellen, um die Simulationsparameter weiter anpassen und Aussagen über das Materialsystem durchführen zu können.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, page 578, 1977.
- [2] Information Department, Kungl. Vetenskapsakademien, The Royal Swedish Academy of Sciences. The nobel prize in chemistry, 2000: Conductive polymers. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/chemadv.pdf, 2000.
- [3] E. Coatanéa, V. Kantola, J. Kulovesi, L. Lahti, R. Lin, and M. Zavodchikova. *Printed Electronics, Now and Future*. In Neuvo, Y., & Ylönen, S. (eds.), *Bit Bang - Rays to the Future*. Number ISBN 978-952-248-078-1. Helsinki University of Technology (TKK), MIDE, Helsinki University Print, Helsinki, Finland, 63-102., 2009.
- [4] P. Harrop. The future is full of surprises - massive potential for organic electronics. *IDTechEx*, 2005.
- [5] W. Kempkens. Licht und Lampen der Zukunft. *wiwo.de - Portal der Wirtschaftswoche*, 19. Dezember 2008.
- [6] W. Brütting and W. Rieß. Grundlagen der organischen Halbleiter. *Physik Journal*, 7(5):33–38, 2008.
- [7] N. Karl. Charge carrier transport in organic semiconductors. *Synthetic Metals*, 133-134:649–657, 2003.
- [8] Quelle d. Zahlen: <http://apps.webofknowledge.com/>.
- [9] Pressestelle Heliatek. Press Kit. <http://www.heliatek.de/index.php?page=16>.
- [10] H. Bässler. Charge transport in disordered organic photoconductors. a monte carlo simulation study. *phys. stat. sol. (b)*, 175(15):15–55, 1993.
- [11] Nir Tessler, Yevgeni Preezant, Noam Rappaport, and Yohai Roichman. Charge transport in disordered organic materials and its relevance to thin-film devices: A tutorial review. *Adv. Mater.*, 21:2741–2761, 2009.

-
- [12] Veaceslav Coropceanu, Jerome Cornil, Demetrio A. da Silva Filho, Yoann Olivier, Robert Silbey, and Jean-Luc Bredas. Charge transport in organic semiconductors. *Chem. Rev.*, 107:926–952, 2007.
- [13] F. Jansson, A. V. Nenashev, S. D. Baranovskii, F. Gebhard, and R. Österbacka. Negative differential conductivity in the hopping transport model. *Phys. Status Solidi A*, 207(3):613–616, 2010.
- [14] R. Schmechel. Hopping transport in doped organic semiconductors: A theoretical approach and its application to p-doped zinc-phthalocyanine. *Journal of Allied Physics*, 93(8):4653–4660, 2003.
- [15] J. J. Kwiatkowski. *From molecules to mobilities: modelling charge transport in organic semiconductors*. Dissertation, Imperial College London, Department of Physics, 2008.
- [16] I. Thurzo, G. Pham, and D. R. T. Zahn. A time-domain analysis of dipolar effects in copper phthalocyanine thin films on indium-tin-oxide substrates. *Semicond. Sci. Technol.*, 19:1075–1080, 2004.
- [17] I. Thurzo, G. Pham, T. U. Kampen, and D. R. T. Zahn. Transient charging of copper phthalocyanine: model and experiment. *Thin Solid Films*, 433:292–297, 2003.
- [18] A. Hussain. *Charge Transport Properties of Metal / Metal-Phthalocyanine / n-Si Structures*. Dissertation, Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Physik, 2010.
- [19] Markus Arnold. Ladungstransientenspektroskopie an anorganischen und organischen Schichtsystemen. Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz, 2009.
- [20] I. Thurzo, H. Mendez, and D. R. T. Zahn. Analysis of charge transient spectroscopy data originating from gaussian densities of electron states in organics. *phys. stat. sol. (a)*, 202(10):1994–2007, 2005.
- [21] I. Thurzo, B. Paez, H. Mendez, R. Scholz, and D. R. T. Zahn. Anomalous charge relaxation in channels of pentacene-based organic field-effect transistors: a charge transient spectroscopy study. *phys. stat. sol. (a)*, 203(10):2326–2340, 2006.
- [22] G. Pham, T.U. Kampen, I. Thurzo, M. Friedrich, and D.R.T. Zahn. Peculiar features in the electrical characteristics of cupc based diodes. *Applied Surface Science*, 212-213:542–546, 2003.

- [23] T. P. Nguyen, C. Renaud, P. Le Rendu, and S. H. Yang. Investigation of defects in organic semiconductors by charge based deep level transient spectroscopy (q-dlts). *Phys. Status Solidi C*, 6(8):1856–1861, 2009.
- [24] D. D. Eley. Phthalocyanines as semiconductors. *Nature*, (4125):819, 1948.
- [25] M. M. El-Nahass, F. S. Bahabri, A. A. AL Ghambi, and S. R. Al-Habri. Structural and transport properties of copper phthalocyanine (CuPc) thin films. *Egypt. J. Sol.*, 25(2):307–322, 2002.
- [26] http://en.wikipedia.org/wiki/Phthalocyanine_Blue_BN, 12. Juli 2011.
- [27] Alexei Nabok. *Organic and Inorganic Nanostructures*. ARTECH HOUSE, 2005.
- [28] Zhenan Bao, Andrew J. Lovinger, and Ananth Dodabalapur. Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine. *Appl. Phys. Lett.*, 69(20):3066–3068, 1996.
- [29] T. A. Khan. *Organic Semiconductor Copper Phthalocyanine Photoelectric, Photocapacitive and Humidity Sensors*. Dissertation, Ghulam Ishaq Khan Institute of Engineering, Faculty of Engineering Sciences, 2007.
- [30] Ajit Kumar Mahapatro and Subhasis Ghosh. Charge carrier transport in metal phthalocyanine based disordered thin films. *Journal of Applied Physics*, 101:034318, 2007.
- [31] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Lögdlund, and W. R. Salaneck. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 397:121–128, 1999.
- [32] I. I. Smolyaninov, R. Coratger, F. Ajustron, and J. Beauvillain. Observation of pleated structures in a layer of copper phthalocyanine molecules on gold (111) film surfaces. *Phys. Letters A*, 181:251–258, 1993.
- [33] P. H. Lippel, R. J. Wilson, M. D. Miller, Ch. Wöll, and S. Chiang. High-resolution imaging of copper-phthalocyanine by scanning-tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 62(2):171–178, 1989.
- [34] J. W. Farmer, C. D. Lamp, and J. M. Meese. Charge transient spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 41(11):1063–1065, 1982.
- [35] D. V. Lang. Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 45(7):3023–3032, 1974.

-
- [36] Rolf Sauer. *Halbleiterphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2009.
- [37] C. R. Crowell and S. Alipanahi. Transient distortion and nth order filtering in deep level transient spectroscopy (d^n lts). *Solid-State Electronics*, 24:25–36, 1980.
- [38] A. Takshi. *Organic metal-semiconductor field-effect transistor (OMESFET)*. Dissertation, University of British Columbia, 2007.
- [39] C. H. Kim, O. Yaghmazadeh, D. Tondelier, Y. B. Jeong, Y. Bonnassieux, and G. Horowitz. Capacitive behavior of pentacene-based diodes: Quasistatic dielectric constant and dielectric strength. *J. Appl. Phys.*, 109:083710, 2011.
- [40] T. J. Mego. Improved feedback charge method for quasistatic c-v-measurements in semiconductors. *Rev. Sci. Instrum.*, 57(11):2798–2805, 1986.
- [41] I. Thurzo and K. Gmucova. Switching between deep-level transient spectroscopy and feedbackcharge capacitance modes in a versatile time-domain spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 65(7):2244–2248, 1994.
- [42] I. Thurzo and M. Grendel. On the relationship between the feedback charge method, charge transient spectroscopy and c-v measurements of semiconductors and insulators. *Meas. Sci. Technol.*, 3:726–731, 1992.
- [43] Ruchi Agrawal, Pramod Kumar, Subhasis Ghosh, and Ajit Kumar Mahapatro. Thickness dependence of space charge limited current and injection limited current in organic molecular semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 93(7):073311, 2008.
- [44] F. T. Reis, D. Mencaraglia, S. Oould Saad, I. Sguy, M. Oukachmih, P. Jolinat, and P. Destruel. Characterization of ito/cupc/ai and ito/znpc/al structures using optical and capacitance spectroscopy. *Synthetic Metals*, 138(1-2):33–37, 2003.
- [45] M. Ahles. *Einfluss der Dotierung organischer Halbleiter auf den Feldeffekt*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Fachgebiet elektronische Materialeigenschaften, 2006.
- [46] Markus Schwoerer and Hans Christoph Wolf. *Organic molecular solids*. Wiley-VCH, 2007.
- [47] S. Antohe. Electrical and photoelectrical properties of the single-, and multi-layer organic photovoltaic cells. *Journal of optoelectronics and Advanced Materials*, 2:498–514, 2000.

- [48] Alexander Colsmann. *Ladungstransportschichten für effiziente organische Halbleiterbauelemente*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2008.
- [49] Gerd Czycholl. *Theoretische Festkörperphysik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [50] Klaus Pucher. *Die Farbe der Ruthenate: Optische Spektroskopie an $Sr_2Ru_{1-x}Ti_xO_4$* . Dissertation, Universität Augsburg, Fachbereich Physik, 2003.
- [51] W. Brütting, editor. *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [52] S. Rajaputra, S. Vallurupalli, and V. P. Singh. Copper phthalocyanine based schottky diode solar cells. *J. Mater Sci: Mater Electron*, 18:1147–1150, 2007.
- [53] O. Berger, W.-J. Fischer, B. Adolphi, S. Tierbach, V. Melev, and J. Schreiber. Studies on phase transformations of Cu-phthalocyanine thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 11:331–346, 2000.
- [54] A. Hepp, N. von Malm, R. Schmechel, and H. von Seggern. Effects of process parameters on trap distributions in organic semiconductors. *Synthetic Metals*, 138:201–207, 2003.
- [55] J. Szuber and L. Grzadziel. Photoemission study of the electronic properties of in situ prepared copper phthalocyanine (CuPc) thin films exposed to oxygen and hydrogen. *Thin Solid Films*, 391:282–287, 2001.
- [56] V. Y. Aristov, O. V. Molodtsova, V. M. Zhilin, Y. A. Ossipyan, D. V. Vyalikh, B. P. Doyle, S. Nannarone, and M. Knupfer. Formation of sharp metal-organic semiconductor interfaces: Ag and Sn on CuPc. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and complex Systems*, 57(4):379–384, 2007.
- [57] M. Knupfer and H. Peisert. Electronic properties of interfaces between model organic semiconductors and metals. *phys. stat. sol. (a)*, 201(6):1055–1074, 2004.
- [58] M.A. Barrett, Z. Borkowska, M.W. Humphreys, and Roger Parsons. Ellipsometry of thin films of copper phthalocyanine. *Thin Solid Films*, 28(2):289–302, 1975.
- [59] W.-L. Yu, Y. Cao, J. Pei, W. Huang, and A. J. Heeger. Blue polymer light-emitting diodes from poly(9,9-dihexylfluorene-alt-co-2,5-didecyloxy-para-phenylene). *Appl. Phys. Lett.*, 75(21):3270–3272, 1999.

-
- [60] K. Fehse. *Organische Leuchtdioden mit Polymeranoden*. Dissertation, Technischen Universität Dresden, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften, 2007.
- [61] F. Nüesch, L. J. Rothberg, E. W. Forsythe, Q. T. Le, and Y. Gao. A photoelectron spectroscopy study on the indium tin oxide treatment by acids and bases. *Appl. Phys. Lett.*, 74(6):880–882, 1999.
- [62] E. Centurioni and D. Iencinella. Role of front contact work function on amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cell performance. *IEEE Electron Device Letters*, 24(3):177–179, 2003.
- [63] H. Odaka, Y. Shigesato, T. Murakami, and S. Iwata. Electronic structure analyses of Sn-doped In_2O_3 . *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40:3231–3235, 2001.
- [64] W.-M. Gnehr. *Untersuchungen zum reaktiven Pulsmagnetronsputtern von ITO von metallischen Targets*. Dissertation, Technische universität Ilmenau, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften, 2006.
- [65] G. Kaune. Röntgenografische Charakterisierung von Indium-Zinn-Oxid-Dünnschichten. Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Physik, 2005.
- [66] D. Zeng, Z. Gao, X. He, F. Zhang, and L. Liu. Surface and interface analysis of copper phthalocyanine (CuPc) and indium-tin-oxide (ITO) using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Appl. Surface Science*, 211:24–30, 2003.
- [67] M. Castellani, I. Salzmann, P. Bugnon, S. Yu, M. Oehzelt, and N. Koch. Structural and electronic implications for carrier injection into organic semiconductors. *Appl. Phys. A*, 97:1–9, 2009.
- [68] G. D. Sharma, R. Kumar, S. K. Sharma, and M. S. Roy. Charge generation and photovoltaic properties of hybrid solar cells based on ZnO and copper phthalocyanines (CuPc). *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(7-8):933–943, 2006.
- [69] H. Föll. Einführung in die Materialwissenschaft II. Lecture Notes, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Technische Fakultät.
- [70] P. Stallinga. *Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices*. John Wiley & Sons Ltd, 2009.
- [71] M. Knupfer and G. Paasch. Origin of the interface dipole at interfaces between undoped organic semiconductors and metals. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 23(4):1072–1077, 2005.

- [72] Raymond T. Tung. Schottky barrier tutorial. Lecture Notes, Brooklyn College.
- [73] R. T. Tung. Recent advances in schottky barrier concepts. *Materials Science and Engineering R*, 35:1–138, 2001.
- [74] A. Ruocco, F. Evangelista, R. Gotter, A. Attili, and G. Stefani. Evidence of charge transfer at the cu-phthalocyanine/al(100) interface. *J. Phys. Chem. C*, 112(6):2016–2025, 2008.
- [75] X. Crispin, V. Geskin, A. Crispin, J. Cornil, R. Lazzaroni, W. R. Salaneck, and J.-L. Bredas. Characterization of the interface dipole at organic/metal interfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(27):8131–8141, 2002.
- [76] H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, J. M. Auerhammer, M. S. Golden, and J. Fink. Full characterization of the interface between the organic semiconductor copper phthalocyanine and gold. *Journal of Appl. Phys.*, 91(8):4872–4878, 2002.
- [77] C. S. Lee, J. X. Tang, Y. C. Zhou, and S. T. Lee. Interface dipole at metal-organic interfaces contribution of metal induced. *Appl. Phys. Lett.*, 94:113304, 2009.
- [78] G. Paasch, H. Peisert, M. Knupfer, J. Fink, and S. Scheinert. Mixing of interface dipole and band bending at organic/metal interfaces in the case of exponentially distributed transport states. *Journal of Appl. Phys.*, 93(10):6084–6089, 2003.
- [79] J. X. Tang, C. S. Lee, and S. T. Lee. Electronegativity model for barrier formation at metal/organic interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 87:252110, 2005.
- [80] J. X. Tang, Y. Q. Li, S. D. Wang, C. S. Lee, and S. T. Lee. Electronegativity equalization model for interface barrier formation at reactive metal/organic contacts. *Appl. Phys. Lett.*, 95:173303, 2009.
- [81] A. Szent-Györgyi. Internal photo-electric effect and band spectra in proteins. *Nature*, 157:875, 1946.
- [82] N. S. Bayliss. A "Metallic" model for the spectra of conjugated polyenes. *J. Chem. Phys.*, 16(4):287–292, 1948.
- [83] C. Hamann. Organische halbleiter. *phys. stat. sol.*, 12(2):483–532, 1965.
- [84] H. Fröhlich and G. L. Sewell. Electric conduction in semiconductors. *Proceedings of the Physical Society*, 74(5):643, 1959.
- [85] J. Yamashita and T. Kurosawa. On electronic current in NiO. *J. Phys. Chem. Solids*, 5:34–43, 1958.

-
- [86] Y. Toyozawa. Self-trapping and drift motion of an electron. *Journal of Appl. Phys.*, 33:340, 1962.
- [87] P. W. Anderson. Absence of diffusion in certain random lattices. *Phys. Rev.*, 109(5):1492–1505, 1958.
- [88] E. M. Conwell. Impurity band conduction in germanium and silicon. *Physical Review*, 103(1):51–61, 1956.
- [89] Allen Miller and Elihu Abrahams. Impurity conduction at low concentrations. *Phys. Rev.*, 120(3):745–755, 1960.
- [90] J. M. Luttinger and W. Kohn. Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields. *Phys. Rev.*, 97(4):869–883, 1955.
- [91] W. Kohn and J. M. Luttinger. Theory of donor states in silicon. *Phys. Rev.*, 98:915–922, 1955.
- [92] V. L. Bonch-Bruевич, R. Enderlein, B. Esser, R. Keiper, A.G. Mironov, and I. P. Zvyagin. *Elektronentheorie ungeordneter Halbleiter*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1984.
- [93] Guglielmo Lanzani, editor. *Photophysics of Molecular Materials*. Wiley-VCH, 2006.
- [94] N. F. Mott. Electrons in disordered structures. *Advances in Physics*, 16(61):49–144, 1967.
- [95] H. Bässler. Localized states and electronic transport in single component organic solids with diagonal disorder. *phys. stat. sol. (b)*, 107:9–54, 1981.
- [96] D. J. Thouless. Electrons in disordered systems and the theory of localization. *Phys. Reports (section c of Phy. Letters)*, 13(3):93–142, 1974.
- [97] N. F. Mott and W. D. Twose. The theory of impurity conduction. *Advances in Physics*, 10(38):107–163, 1961.
- [98] H. Scher and E. W. Montroll. Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids. *Phys. Rev. B*, 12:2455–2477, 1975.
- [99] G. Pfister and H. Scher. Dispersive (non-gaussian) transient transport in disordered solids. *Advances in Physics*, 27(5):747–798, 1978.
- [100] Yu. N. Gartstein and E. M. Conwell. High-field hopping mobility in disordered molecular solids: A monte carlo study of off-diagonal disorder effects. *J. Chem. Phys.*, 100(12):9175–9180, 1994.

- [101] S. D. Baranovskii, I. P. Zvyagin, H. Cordes, S. Yamasaki, and P. Thomas. Percolation approach to hopping transport in organic disordered solids. *phys. stat. sol. (b)*, 230:281–287, 2002.
- [102] V. Ambegaokar, B. I. Halperin, and J. S. Langer. Hopping conductivity in disordered systems. *Phys. Rev. B*, 4(8):2612–2620, 1971.
- [103] E. A. Silinsh. On the physical nature of traps in molecular crystals. *phys. stat. sol. (a)*, 3:817–828, 1970.
- [104] Y. Oliver, V. Lemaur, J. L. Brédas, and J. Cornil. Charge hopping in organic semiconductors: Influence of molecular parameters on macroscopic mobilities in model one-dimensional stacks. *J. Phys. Chem. A*, 110:6356–6364, 2006.
- [105] B. Ries, H. Bässler, M. Grünewald, and B. Movaghar. Monte carlo study of relaxation and diffusion in glassy systems. *Phys. Rev. B*, 37:5508–5517, 1988.
- [106] K. Celebi, P. J. Jadhav, K. M. Milaninia, M. Bora, and M. A. Baldo. The density of states in thin film copper phthalocyanine measured by kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 93:083308, 2008.
- [107] M. A. Baldo and S. R. Forrest. Interface-limited injection in amorphous organic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 64:085201, 2001.
- [108] T. Holstein. Studies of polaron motion: Part I. The molecular-crystal model. *Annals of Physics*, 8(3):325–342, 1959.
- [109] K. Fesser, A. R. Bishop, and D. K. Campbell. Optical absorption from polarons in a model of polyacetylene. *Physical Review B*, 27(8):4804–4825, 1983.
- [110] C. Tanase. *Unified charge transport in disordered organic field-effect transistors and light-emitting diodes*. Dissertation, Materials Science Center Groningen, Dutch Polymer Institute, 2005.
- [111] R. A. Marcus. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. 1. *J. Chem. Phys.*, 24:966, 1956.
- [112] R. A. Marcus. Electron transfer reactions in chemistry. theory and experiment. *Reviews of Modern Physics*, 65(3):599–610, 1993.
- [113] N. F. Mott. Conduction in non-crystalline materials III. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bands. *Phil. Mag.*, 19(160):835–852, 1969.
- [114] N. Apsley and H. P. Hughes. Temperature- and field-dependence of hopping conduction in disordered systems. *Phil. Mag.*, 30(5):963–972, 1974.

- [115] P. A. Lee. Lecture notes pt. 8. MIT, 2004.
- [116] Ling Li, Steven Van Winckel, and Jan Genoe und Paul Heremans. Electric field-dependent charge transport in organic semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 95:153301, 2009.
- [117] F. W. Schmidlin. Theory of trap-controlled transient photoconduction. *Phys. Rev. B*, 16:2362–2385, 1977.
- [118] C. Jäger. *Der Einfluss zusätzlicher Fallenzustände auf die Transporteigenschaften niedermolekularer Lochleiter und Hybrid-Solarzellen*. Dissertation, Universität Bayreuth, 2003.
- [119] H. Domes. *Transiente Photoleitung in dotierten Polymeren: Aspekte räumlicher und energetischer Unordnung*. Dissertation, 1988.
- [120] W. D. Gill. Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly-n-vinylcarbazole. *Journal of Appl. Phys.*, 43:5033–5040, 1972.
- [121] B. Hartenstein, H. Bässler, A. Jakobs, and K. W. Kehr. Comparison between multiple trapping and multiple hopping transport in a random medium. *Phys. Rev. B*, 54:8574–8579, 1996.
- [122] Carsten Deibel. Ladungstransport in ungeordneten organischen halbleitern. Vorlesungsskript, June 2010.
- [123] R. D. Gould. D.C. electrical measurements on evaporated thin films of copper phthalocyanine. *Thin Solid Films*, 125:63–69, 1985.
- [124] R. D. Gould. Structure and electrical conduction properties of phthalocyanine thin films. *Coordination Chemistry Reviews*, 156:237–274, 1996.
- [125] A. B. Walker, A. Kambili, and S. J. Martin. Electrical transport modelling in organic electroluminescent devices. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14:9825–9876, 2002.
- [126] D. T. Gillespie. A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions. *Journal of Computational Physics*, 22(4):403–434, 1976.
- [127] A. Ohno and J. Hanna. Simulated carrier transport in smectic mesophase and its comparison with experimental result. *Appl. Phys. Lett.*, 82(5):751–753, 2003.

- [128] F. Jansson, A.V. Nenashev, S.D. Baranovskii, F. Gebhard, and R. Österbacka. Effect of electric field on diffusion in disordered materials. *Ann. Phys. (Berlin)*, 18(12):856–862, 2009.
- [129] V. I. Arkhipov, P. Heremans, E. V. Emelianova, G. J. Adriaenssens, and H. Bässler. Weak-field carrier hopping in disordered organic semiconductors: the effects of deep traps and partly filled density-of-states distribution. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14:9899–9911, 2002.
- [130] G. H. Heilmeyer and S. E. Harrison. Charge transport in copper phthalocyanine single crystals. *Phys. Rev.*, 132(5):2010–2016, 1963.
- [131] Chang-Gu Choi, Soonchil Lee, and Won-Jong Lee. Electrical properties of CuPc films prepared by plasma-activated evaporation in N_2 and NO_x environments. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34:6178–6183, 1995.
- [132] S. Ambily and C. S. Menon. Electrical conductivity studies and optical absorption studies in copper phthalocyanine thin films. *Solid State Communications.*, 94(6):485–487, 1995.
- [133] S. Schulz. *Kapazitäts- und Kapazitätstransientenspektroskopie an selbstorganisiert gewachsenen InAs-Quantenpunkten*. Dissertation, Universität Hamburg, Fachbereich Physik, 2005.
- [134] A. Schramm. *Selbstorganisierte InAs-Quantenpunkte: Eigenschaften, Modifizierung und Emissionsprozesse*. Dissertation, Universität Hamburg, Department Physik, 2007.
- [135] G. Chintakula. Schottky diodes on copper phthalocyanine nanowire arrays embedded in porous alumina templates. Diplomarbeit, University of Kentucky, 2008.
- [136] L. Yan, N. J. Watkins, S. Zorba, Y. Gao, and C. W. Tang. Thermodynamic equilibrium and metal-organic interface dipole. *Appl. Phys. Lett.*, 81:2752, 2002.
- [137] S. Steil, K. Goedel, A. Ruffing, I. Sarkar, M. Cinchetti, and M. Aeschlimann. Investigation of the spin-dependent properties of electron doped cobalt-CuPc. *Synthetic Metals*, 161(7-8):570–574, April 2011.
- [138] J. Singh. *Semiconductor Devices: An Introduction*. Wiley-VCH, 2000.
- [139] B. Van Zeghbroeck. *Principles of Semiconductor Devices*. 2007.
- [140] K. Matsuzawa, K. Uchida, and A. Nishiyama. Monte Carlo Simulation of Sub-0.1 μm Devices with Schottky Contact Model. *IEICE Trans. Electron.*, E83-C(8):1212–1217, 2000.

- [141] Z. Shen and S. R. Forrest. Theory of stark shifts in quantum wells consisting of highly anisotropic molecular-crystalline layers. *Phys. Rev. B*, 48:17584–17587, 1993.
- [142] T. Matsushima, H. Sasabe, and C. Adachi. Carrier injection and transport characteristics of copper phthalocyanine thin films under low to extremely high current densities. *Appl. Phys. Lett.*, 88:033508, 2006.
- [143] Y. Yang, Y. Yang, F. Wu, and Z. Wei. First-principles electronic structure of copper phthalocyanine (cupc). *Solid State Communications*, 148(11-12):559–562, 2008.
- [144] S. M. Sze and Kwok K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc., 3 edition, 2007.
- [145] F. Schwabl. *Quantenmechanik (QM I)*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 7 edition, 2007.
- [146] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and C. P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, 1999.

Danksagung

Ich möchte mich bei allen Personen bedanken, die mir während meiner Diplomarbeitszeit mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben. Daher danke ich Frau Prof. Dr. Angela Thränhardt für die Möglichkeit dieses Thema zu bearbeiten und die Betreuung während der Arbeit. Ein großer Dank geht an Herrn Sebastian Imhof, der mich stets aufforderte Probleme aus mehreren Blickwinkeln zu betrachten. Ihm gebührt auch großer Dank für die Bereitstellung des Grundstocks des parallelisierten Programmes. Im weiteren möchte ich Herrn Dr. Daniel Lehmann und Herrn Markus Arnold für das experimentatorische Hintergrundwissen danken. Ebenso danke ich Herrn Chrisitan Wagner für die zahlreichen zielführenden Diskussionen. Frau Prof. Dr. Georgeta Salvan möchte ich für die Zweitkorrektur meiner Arbeit danken.

Ein besonderer Danke geht an Herrn Frank Boldt für die freundschaftliche und fachliche Zusammenarbeit im Studium. Ich möchte Herrn PD Dr. Hans-Reinhard Berger, Herrn Prof. Dr. Albrecht Böttcher, Herrn Jens Zimmermann und Herrn Alfred Schneider für das vermittelte Wissen, vorallem aber für die Begeisterung für die Physik danken.

Ich danke Caroline und meinen Eltern für ihre bedingungslose Unterstützung in jedweder Hinsicht.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt, nicht anderweitig zu Prüfungszwecken vorgelegt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Sämtliche wissentlich verwendete Textausschnitte, Zitate oder Inhalte anderer Verfasser wurden ausdrücklich als solche gekennzeichnet.

Chemnitz, den 24. August 2011

Cornelius Fuchs