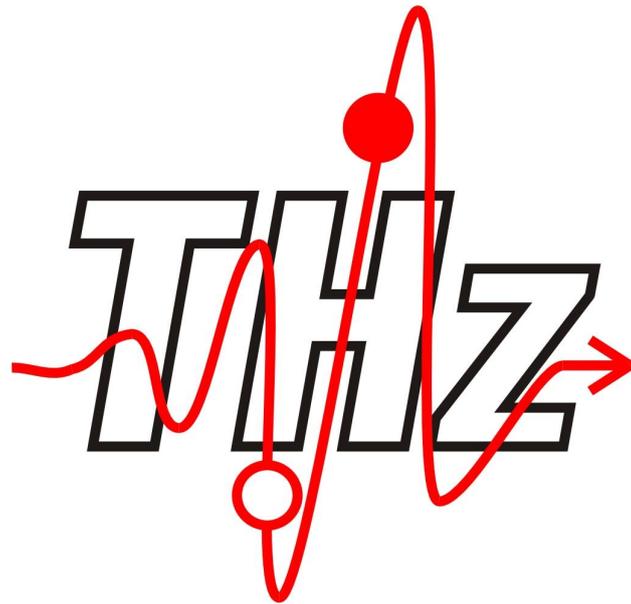

Terahertz-Charakterisierung des elektronischen Transportes in einkristallinen und polykristallinen Halbleitern

Stefan Gerhard Engelbrecht



München 2015



Terahertz-Charakterisierung des elektronischen Transportes in einkristallinen und polykristallinen Halbleitern

Stefan Gerhard Engelbrecht



München 2015

Terahertz-Charakterisierung des elektronischen Transportes in einkristallinen und polykristallinen Halbleitern

Stefan Gerhard Engelbrecht

Dissertation
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Stefan Gerhard Engelbrecht
aus Bruckmühl

München
26. November 2015

Erstgutachter: Prof. Dr. Roland Kersting
Zweitgutachter: Prof. Dr. Ferenc Krausz
Tag der Verteidigung: 28. April 2015

Titelbild: Schematische Darstellung eines Terahertz-Pulses

Meinen Eltern

Kurzfassung

Heutzutage wird eine Vielzahl neuartiger dünner Halbleiterfilme synthetisiert, denen eine zukunftssträchtige technische Bedeutung zugeschrieben wird. Für die elektronische Anwendung dieser Filme ist eine ausreichende Leitfähigkeit des Materials erwünscht. In polykristallinen Dünnschichten wird jedoch der Ladungsträgertransport durch morphologische Defekte so sehr beeinträchtigt, dass klassische Messmethoden nicht die inhärenten Streuprozesse des Materials erfassen können. Da die Körner in den Filmen oftmals Ausdehnungen im Bereich von 100 nm haben, können die fundamentalen Transportparameter, wie Streuzeit, effektive Masse und Dichte der Ladungsträger, nur in den seltensten Fällen bestimmt werden.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass die zeitaufgelöste Terahertz (THz) -Spektroskopie einen alternativen Zugang zu den materialspezifischen Transporteigenschaften ermöglicht, da THz-Felder die Ladungsträger nur im Bereich von 1 nm auslenken. Allerdings stellt ein Transmissionsunterschied von THz-Strahlung durch einen Dünnschicht und einer Referenzprobe eine messtechnische Herausforderung dar, da Dünnschichten nur wenige Ladungsträger besitzen, die mit der THz-Strahlung wechselwirken. Als technischer Ansatz wird eine Elektromodulationstechnik an Metall-Isolator-Halbleiter-Strukturen angewandt, die es erlaubt, die Ladungsträgerdichte im Halbleiter elektrisch zu modulieren, wodurch die Transmission von THz-Strahlung geschaltet wird. Der Vorteil gegenüber optischen injizierten Ladungsträgern liegt darin, dass die Transporteigenschaften von Löchern und Elektronen separiert werden können. Die Arbeit dokumentiert die Anwendbarkeit der THz-Elektromodulationstechnik an verschiedenen Materialien und deckt wesentliche Halbleitersysteme ab. Hierzu gehören einkristalline anorganische Halbleiter, wie Silizium und Galliumnitrid, und nanokristalline Materialien, wie Zinkoxid und der organische Halbleiter Pentacen.

Es wird gezeigt, dass in monokristallinem p-Silizium der Transport der Löcher durch das Modell der Phononstreuung und der Inversionselektronen durch das klassische Drude-Modell beschrieben werden. Die ermittelten Transportmassen der Elektronen und der Löcher bei Raumtemperatur liegen um 2 sowie 4 % höher als die bekannten Werte aus Tieftemperaturmessungen.

In epitaktisch abgeschiedenen Galliumnitridschichten mit unterschiedlicher Dotierung und Versetzungsdichte folgt der Elektronentransport dem Drude-Modell mit konstanter bzw. energieabhängiger Streuzeit. Während sich Versetzungen bei einer Dotierung von 10^{16} cm^{-3} auf makroskopischer Skala bemerkbar machen, werden im THz-Frequenzband deutlich höhere Mobilitäten erzielt.

Die Stärken der THz-Spektroskopie zeigen sich bei Halbleitern mit begrenzter Fernordnung, wie nanokristallinem Zinkoxid oder Pentacen. Die Hochfrequenzuntersuchungen zeigen, dass das klassische Drude-Modell in beiden Systemen an seine Grenzen stößt. Erweiterungen des Drude-Modells im Rahmen des Drude-Smith-Modells oder einer Näherung effektiver Medien reproduzieren die experimentellen Daten an nanokristallinem Zinkoxid. Bemerkenswert ist, dass beide Modelle eine größere Streuzeit für die Elektronen ergeben als klassische Techniken auf makroskopischer Skala, obwohl das hochdotierte Zinkoxid metallischen Charakter haben müsste.

In der Studie an einem polykristallinen Pentacenschicht wird für die Löcher ein bandartiger Transport beobachtet. Die Messungen ergeben eine Mobilität von $21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, welche die Mobilität aus DC-Messungen um mehrere Größenordnungen übertrifft und zudem höher ist als der bisherige Rekordwert. Zusätzlich liefern die Daten aus der THz-Messung eine obere Grenze für die effektive Transportmasse der Löcher von $m_{tr}^* \approx 0.8 m_e$.

Die übergeordnete Aussage der Arbeit ist, dass die THz-Spektroskopie in Kombination mit der Elektromodulationstechnik materialübergreifend eingesetzt werden kann. Insbesondere kann sie zum grundlegenden Verständnis organischer Materialien eingesetzt werden, da es ein Novum ist, deren effektive Transportmasse experimentell zu bestimmen.

Veröffentlichungen während der Dissertation

- i. S. G. Engelbrecht, A. J. Reichel und R. Kersting. *Charge carrier relaxation and effective masses in silicon probed by terahertz spectroscopy*, J. Appl. Phys. **112**, 123704 (2012).
- ii. S. G. Engelbrecht, L. De Angelis, M. Tönnies und R. Kersting. *Electronic response in mesoscopically disordered zinc oxide probed by terahertz spectroscopy*, Appl. Phys. A **113**, 641 (2013).
- iii. S. G. Engelbrecht, M. Prinz, T. R. Arend und R. Kersting. *Terahertz spectroscopy on hole transport in pentacene thin films*, Appl. Phys. Lett. **105**, 012101 (2014).
- iv. S. G. Engelbrecht, M. Prinz, T. R. Arend und R. Kersting. *Terahertz study of hole transport in pentacene thin films*, Proc. SPIE **9185**, doi: 10.1117/12.2060817 (2014).
- v. S. G. Engelbrecht, T. R. Arend, T. Zhu, M. J. Kappers und R. Kersting. *Terahertz electromodulation spectroscopy of electron transport in GaN*, Appl. Phys. Lett. **106**, 092107 (2015).

Zahlreiche Abbildungen dieser Arbeit wurden den aufgeführten Veröffentlichungen entnommen. Daher werden im Folgenden teilweise englische Beschriftungen und der Dezimalpunkt verwendet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Halbleiter	5
2.1.1	Bändermodell des Halbleiters	5
2.1.2	Metall-Halbleiter-Kontakte	8
2.1.3	Organische Halbleiter	10
2.2	Ladungsträgertransport in Halbleitern	11
2.2.1	Bandtransport in monokristallinen Halbleitern	11
2.2.2	Hüpftransport in polykristallinen Halbleitern	13
2.2.3	Polaronen	14
2.3	Transportmodelle	14
2.3.1	Drude-Modell	15
2.3.2	Boltzmann-Transport-Gleichung	17
2.3.3	Drude-Smith-Modell	21
2.3.4	Effektive-Medium-Theorie	22
2.4	Terahertz-Spektroskopie	26
2.4.1	Einführung	26
2.4.2	Elektromodulation	28
2.4.3	Transmission durch Mehrschichtsysteme	30
3	Stand der Wissenschaft	37
3.1	Verbreitete Messprinzipien	37
3.2	Ergebnisse anderer Studien	38
3.2.1	Anorganische Volumenhalbleiter	38
3.2.2	Anorganische Dünnschichten	39
3.2.3	Organische Materialien	39

4	Experimentelle Methoden	41
4.1	Herstellung der Proben	41
4.1.1	Sprühpyrolyse von Zinkoxid	41
4.1.2	Chemische Gasphasenabscheidung von Parylen-N	42
4.2	Elektrische Charakterisierung der Proben	44
4.2.1	Hall-Messung	45
4.2.2	Elektrisches Verhalten von Feldeffekttransistoren	46
4.2.3	Kapazitäts-Spannungsmessung	48
4.2.4	Bestimmung der Flächenladungsträgerdichte	49
4.3	Experimenteller Aufbau zur Terahertz-Spektroskopie	50
4.3.1	Überblick	50
4.3.2	Charakteristische Größen des Messaufbaus	52
5	Hochfrequenztransport in monokristallinem Silizium	59
5.1	Aufbau der untersuchten Proben	59
5.2	Elektrische Grundcharakterisierung	60
5.2.1	Hall-Messung	60
5.2.2	Kapazitäts-Spannungsmessung	61
5.3	Terahertz-Charakterisierung von Silizium beim Schalten des Bauelementes	63
5.4	Zeitaufgelöste Elektromodulationsspektroskopie	67
5.4.1	Analyse der Daten zur Verarmung	68
5.4.2	Auswertung zu den Daten im Akkumulationsbereich	70
5.4.3	Analyse des Elektronentransports im Zustand der Inversion	72
5.4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	73
6	Hochfrequenztransport in Galliumnitrid	75
6.1	Aufbau und elektrische Charakterisierung der Bauelemente	75
6.2	Terahertz-Charakterisierung der Galliumnitrid-Schichten	78
6.2.1	Ergebnisse der Elektromodulationsmessungen	79
6.2.2	Diskussion der Ergebnisse	82
7	Charakterisierung von nanokristallinem Zinkoxid	89
7.1	Grundcharakterisierung der nanokristallinen Zinkoxidschicht	90
7.1.1	Aufbau der Proben	90
7.1.2	Elektrische Grundcharakterisierung der Zinkoxidschicht	91
7.2	Terahertz-Charakterisierung von nanokristallinem ZnO	91
7.2.1	Transmissionsänderung beim Schalten des Bauelementes	92
7.2.2	Zeitaufgelöste Elektromodulationsspektroskopie	94

8	Charakterisierung eines Pentacen-Dünnsfilms	99
8.1	Aufbau der Probe	100
8.2	Elektrische Charakterisierung	101
8.2.1	Kapazitäts-Spannungsmessung	101
8.2.2	Charakterisierung des Feldeffekttransistors	102
8.3	Terahertz-Charakterisierung des organischen Dünnsfilms	104
8.3.1	Transmissionsänderung beim Schalten des Bauelementes	105
8.3.2	Zeitaufgelöste Elektromodulationsspektroskopie	106
9	Zusammenfassung und Ausblick	111
A	Verwendete Modelle	115
A.1	Transportmodelle	115
A.1.1	Boltzmann-Transport-Gleichung	115
A.1.2	Drude-Smith-Modell	118
A.1.3	Bruggeman-Modell	120
A.2	Modelle zur Transmission der Terahertz-Strahlung	122
A.2.1	Transmission in Näherung des Ampereschen Durchflutungsgesetzes	122
A.2.2	Symmetrische Geometrie	123
B	Kalibrierung der Terahertz-Messkurven	127
C	Zusammensetzung der Sprühlösung und Ablauf der Sprühpyrolyse	129
D	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	131
	Literaturverzeichnis	149
	Danksagungen	164

1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten sind fast täglich neuartige Nanomaterialien synthetisiert worden, denen eine zukunftssträchtige Bedeutung zugeschrieben wird. Treibende Kraft hinter den Forschungsaktivitäten ist die Kostenreduzierung für die Abscheidung der Nanofilme, um auf den Märkten bei Solarzellen [1, 2], RFID-Systemen (engl. *radio-frequency identification*) [3] und lichtemittierenden Dioden (LEDs) [4, 5] sowie in der Displaytechnik [6–8] konkurrenzfähig zu bleiben. So werden beispielsweise Polymere [9–12], Nanodrähte [13] und Nanokristall-Schichten [14, 15] in Feldeffekttransistoren (FETs) verwendet.

Ein wichtiges Kriterium für die elektronische Anwendbarkeit neuartiger Materialien ist eine ausreichende Leitfähigkeit σ_{3D} beziehungsweise eine große Mobilität μ ihrer Ladungsträger. Diese Größen elektrisch mit konventionellen Methoden zu messen, stellt eine große Herausforderung dar, da viele Nanomaterialien als polykristalline Dünnschichten mit begrenzter Fernordnung vorliegen. Die damit verbundenen morphologischen Defekte verlangsamen den Ladungsträgertransport so sehr, dass nicht mehr die dem Material inhärenten Eigenschaften den Transport bestimmen. Die wichtigsten Streuprozesse durch morphologische Defekte sind in Abb. 1.1 skizziert. Punktdefekte können als tiefe Fallen Ladungsträger einfangen und erst mit enormen Zeitverzögerungen wieder ins Transportband emittieren. Korngrenzen unterbrechen die kohärente Propagation der Ladungsträger. Der Transport über die Korngrenzen hinweg kann als energetisch aktivierter Hüpfprozess verstanden werden [10, 16]. Dieser Vorgang dauert meist länger als die Transferzeiten durch das Kristallitvolumen. Somit bleiben die intrinsischen Materialeigenschaften der Dünnschichten unzugänglich, wenn elektrische Charakterisierungsmethoden angewendet werden, bei denen Ströme über makroskopische Distanzen fließen. Hierzu gehören Van der Pauw-, Hall- und Flugzeitmessungen.

Alternativ kann der Ladungsträgertransport auch optisch charakterisiert werden. Hierbei bietet sich die Terahertz- (THz) Spektroskopie an. Zum einen liegen typische Streuzeiten der Ladungsträger im THz-Bereich, so dass Spektren in diesem Frequenzbereich die Signaturen der Streuprozesse wiedergeben. Zum anderen oszillieren die Ladungsträger während der Wechselwirkung mit dem THz-Feld im Bereich von 1 nm. Da bei den meisten nanokristallinen Filmen die Durchmesser der Kristallite wesentlich größer sind, ist es unwahrscheinlich, dass Ladungsträger an Korngrenzen streuen können. Darüber hinaus

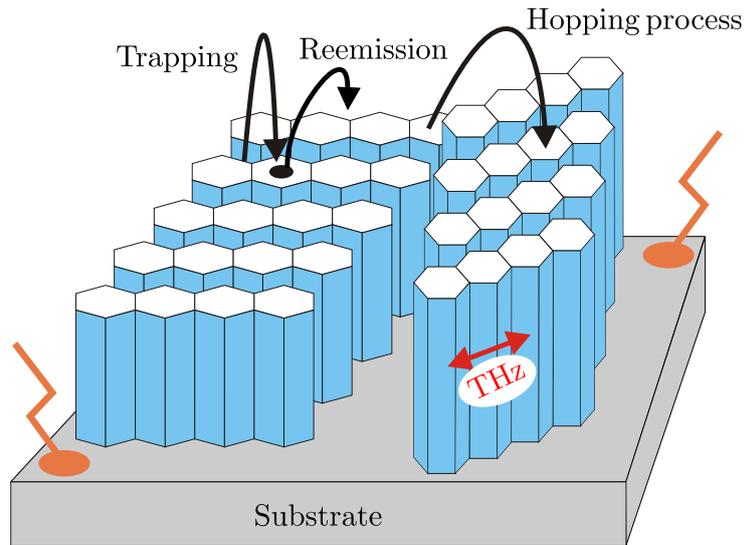


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung von möglichen Transportprozessen in einem polykristallinen Nanofilm.

können tiefe Fallen in der THz-Spektroskopie vernachlässigt werden [17], da deren Bindungsenergien deutlich größer als die Energie der THz-Strahlung sind. Zusammengefasst bildet die THz-Spektroskopie die dem Material inhärenten Streuprozesse ab, ohne dass strukturelle Defekte die Messergebnisse beeinflussen.

Im spektralen Bereich um ein THz reicht die Energie der Photonen nicht aus, elektronische Interband-Anregungen hervorzurufen. Insofern ist die THz-Spektroskopie ein probates Mittel, die Dynamiken von Intraband-Anregungen zu studieren [18]. Zahlreiche Arbeiten befassten sich mit der Charakterisierung des Ladungsträgertransportes in verschiedenen Materialien. Hierzu gehören Volumenhalbleiter [19–23], zweidimensionale Elektronengase [24, 25] und Nanomaterialien [17, 26–33]. Im Fall von Dünnschichten ergeben sich für die THz-Spektroskopie jedoch messtechnische Herausforderungen, da die Ladungsträgerdichte meist so gering ist, dass verschwindend kleine Signalintensitäten erreicht werden. Hierdurch gestaltet sich das übliche Verfahren, eine differentielle Transmission der THz-Strahlung durch Vergleich mit einer Referenzprobe zu bestimmen [28, 30, 31, 33], als unzulänglich. Prinzipiell bietet es sich an, Ladungsträger optisch zu injizieren [17, 26–29, 32]. Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass Elektronen und Löcher gleichzeitig generiert und somit nicht getrennt spektroskopiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein alternativer Weg gewählt. Die elektrische Injektion von Ladungsträgern ermöglicht es [24, 34–37], eine ausreichend hohe Ladungsträgerdichte zu erreichen. Wird darüber hinaus das Verfahren der Elektromodulationsspektroskopie angewandt, werden die elektronischen Eigenschaften des Dünnschichtes erfasst, ohne dass die Dispersion des Substrates einen Beitrag zum THz-Signal hat [38]. Herausragende Ei-

genschaft dieses Ansatzes ist jedoch, dass durch die gezielte Injektion von Löchern oder Elektronen deren individuellen Transporteigenschaften separiert werden können.

Elektrische Charakterisierungstechniken bestimmen meist nur die Mobilität $\mu = e\tau/m_{tr}^*$ der Ladungsträger. Grundsätzlich kann hieraus die Streuzeit τ berechnet werden, aber nur, wenn die effektive Transportmasse m_{tr}^* bekannt ist. Die effektiven Massen sind jedoch in zahlreichen modernen Halbleitern nicht zugänglich. Ursache sind die geringen Streuzeiten der Ladungsträger. Sie schließen die sonst üblichen Zyklotronresonanzmessungen aus [34, 39–41], da die Bedingung $\omega_c\tau \gg 1$, wobei ω_c die Zyklotronfrequenz ist, nicht erfüllt werden kann.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass die Elektromodulationsspektroskopie im THz-Bereich Zugang zu den fundamentalen Transportparametern gibt. Hierzu gehören die Streuzeit τ und die effektive Transportmasse m_{tr}^* der Ladungsträger. Aus diesen Größen lassen sich im Rahmen eines Transportmodells, wie dem klassischen Drude-Modell, sekundäre Transportgrößen, wie die Ladungsträgermobilität $\mu = e\tau/m_{tr}^*$ und die Leitfähigkeit $\sigma_{3D} = n_{3D}e\mu$ mit der Ladungsträgerdichte n_{3D} , bestimmen. Die Ergebnisse der Arbeit legen jedoch auch dar, dass das konventionelle Drude-Modell bei Dünnschichten an seine Grenzen stößt. Es konnte gezeigt werden, dass Erweiterungen, wie das Drude-Smith-Modell oder die Methoden zur Beschreibung effektiver Medien, für den Hochfrequenztransport in polykristallinen Schichten notwendig sind.

Besonders eindrucksvolle Ergebnisse ergaben sich an nanokristallinem Pentacen. Hier offenbarte sich der große Vorteil der THz-Spektroskopie, wenn es darum geht, die dem Material inhärenten Eigenschaften zu erfassen. Die mittels THz-Spektroskopie ermittelte Mobilität von Löchern in Pentacen übersteigt um Größenordnungen die der elektrischen Charakterisierung. Dies belegt, dass die THz-Spektroskopie einen Einblick in intrinsische Transportprozesse in organischen Halbleitern ermöglicht.

Die Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut:

Das Kapitel zu den „Grundlagen“ führt in die für diese Arbeit relevanten Eigenschaften von Halbleitern ein und gibt einen Überblick über Transportmodelle. Ferner wird eine Einführung in die THz-Spektroskopie gegeben und das Prinzip der Elektromodulation vorgestellt, sowie auf verschiedene Zustände im Halbleiter angewandt.

Das dritte Kapitel „Stand der Wissenschaft“ gibt einen Einblick in das Messprinzip zahlreicher THz-Studien wieder und fasst deren Ergebnisse zusammen. Hier wird besonders auf die verwendeten Transportmodelle in anorganischen und organischen Materialien, ob als Volumenhalbleiter oder als Dünnschicht, eingegangen.

Im Kapitel „Experimentelle Methoden“ werden die Techniken zur Probenherstellung und die klassischen Charakterisierungsmethoden dieser Arbeit erläutert. Darüber hinaus werden die technischen Eigenschaften des THz-Messaufbaus zusammengefasst.

Das Kapitel „Hochfrequenztransport in monokristallinem Silizium“ befasst sich mit dem Ladungsträgertransport in Verarmungszonen sowie in Akkumulations- und Inversionsschichten. Nahezu alle Kenngrößen des elektrischen Transportes in Silizium sind heutzutage wohlbekannt. Ziel dieses Abschnittes ist daher, die Anwendbarkeit der THz-Elektromodulationsspektroskopie zu belegen. Es wird gezeigt, dass die Streuzeit der Ladungsträger bei moderat dotierten Materialien aus den THz-Messungen ohne Kenntnis anderer Parameter bestimmt werden kann. Zusätzlich werden die effektiven Transportmassen der Elektronen und Löcher bestimmt, die ihre bekannten Werte bei Tieftemperaturmessungen um 2 % bzw. 4 % übersteigen.

Im Kapitel „Hochfrequenztransport in Galliumnitrid“ wird der wissenschaftliche Fragestellung nachgegangen, wie Versetzungen in einem Galliumnitrid- (GaN) Einkristall und die Dotierung die Transporteigenschaften beeinflussen. Es zeigt sich, dass der Transport in der THz-Charakterisierung dem klassischen Drude-Modell folgt. Hierbei kann sowohl eine konstante Streuzeit als auch im Rahmen der Boltzmann-Transport-Gleichung eine energieabhängige Streuzeit angenommen werden. Die Resultate aus den THz-Messungen zeigen jedoch, dass Versetzungen im Gegensatz zur Charakterisierungsmethode auf makroskopischer Ebene kaum Einfluss auf lokale Transporteigenschaften haben.

Der Ladungsträgertransport in einem anorganischen Nanomaterial mit begrenzter Fernordnung wird im Kapitel „Charakterisierung von nanokristallinem Zinkoxid“ untersucht. Aus den Messungen geht hervor, dass das Drude-Modell im Dünnschicht an seine Grenzen kommt. Es zeigt sich, dass die experimentellen Messdaten sowohl vom erweiterten Drude-Smith-Modell als auch von der Theorie effektiver Medien reproduziert werden. Beachtenswert ist, dass die Mobilität innerhalb der Kristallite höher als bei einer herkömmlichen Hall-Messung auf makroskopischer Skala ist, obwohl das Zinkoxid (ZnO) aufgrund seiner hohen Dotierung fast schon metallischen Charakter haben müsste.

Im Kapitel „Charakterisierung eines Pentacen-Dünnschicht“ werden die Transporteigenschaften eines organischen Halbleiters untersucht. Die mittels THz-Elektromodulationsspektroskopie bestimmte Mobilität liegt um Größenordnungen höher als bei herkömmlichen Charakterisierungsmethoden. Dies unterstreicht das Potential der THz-Charakterisierung, den Bandtransport innerhalb eines Materials zu untersuchen, ohne dass extrinsische Einflüsse, wie Korngrenzen und elektrische Kontakte, die Ergebnisse verfälschen. Darüber hinaus wird für die effektive Masse der Löcher eine obere Grenze bestimmt, so dass mit der Messmethode auch Aussagen zu effektiven Massen organischer Halbleiter möglich sind. Abgerundet wird diese Arbeit durch das Kapitel „Zusammenfassung und Ausblick“, in dem die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst werden. Darüber hinaus werden Vorschläge für weiterführende Forschungsarbeiten wiedergegeben.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel befasst sich mit den Grundlagen, die für das Verständnis der Arbeiten zur THz-Spektroskopie notwendig sind. Hierzu gehören die Grundlagen der Physik kristalliner anorganischer Halbleiter und die Besonderheiten organischer Halbleiter. Der zweite Abschnitt befasst sich mit dem Ladungsträgertransport in Halbleitern. In Abschnitt 2.3 werden die grundlegenden Modelle zum Ladungsträgertransport umrissen. Der letzte Abschnitt in diesem Kapitel gibt eine Einführung in die THz-Spektroskopie sowie in die Elektromodulationstechnik wieder.

2.1 Halbleiter

Dieser Abschnitt führt lediglich in jene grundlegenden Eigenschaften von Halbleitern ein, die im Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen. Für ausführlichere und weiterführende Darstellungen wird auf die einschlägige Literatur verwiesen [42–46].

2.1.1 Bändermodell des Halbleiters

Die Beschreibung von Halbleitern im Bändermodell geht auf die periodische Anordnung von Atomen in kristallinen Festkörpern zurück, in denen Elektronen eine über mehrere Gitterzellen ausgedehnte Wellenfunktion haben. Diese Wellenfunktionen können als neue Quasipartikel, den Bloch-Elektronen, verstanden werden. Die Wechselwirkung zwischen Bloch-Elektron und dem periodischen Gitter führt zu einer Abhängigkeit der Energie E vom Wellenvektor \vec{k} der Ladungsträger, der Dispersionsrelation, die im reziproken Raum periodisch ist. Die Dispersionsrelationen der bekannten Halbleiter Galliumarsenid (GaAs) und Silizium (Si) mit zustandsfreier Bandlücke der energetischen Breite E_g sind in Abb. 2.1 dargestellt. Die Bänder haben im Bereich ihrer Maxima und Minima einen parabelförmigen Verlauf mit unterschiedlichen Krümmungsradien, welche über

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \right)^{-1} \quad (2.1)$$

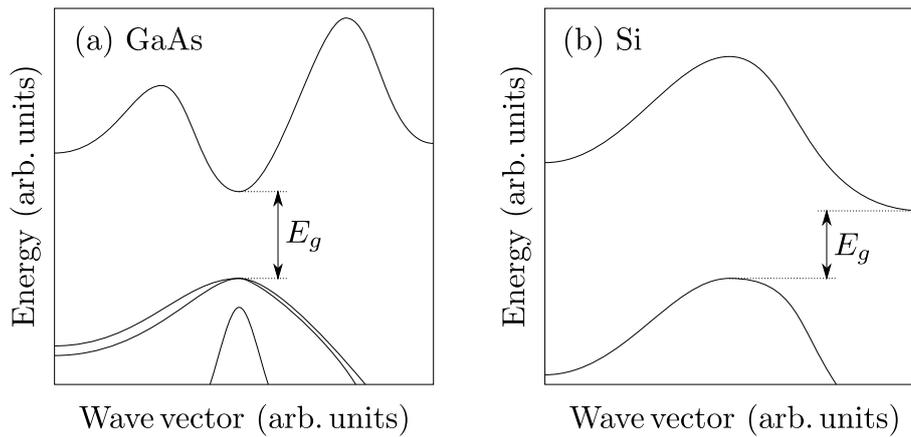


Abbildung 2.1: Vereinfachte Bandstruktur vom direkten Halbleiter GaAs (a) und vom indirekten Halbleiter Si (b).

die effektive Masse m^* wiedergeben. Die effektive Masse unterscheidet sich von der Masse des freien Elektrons, erlaubt es aber, das Newtonsche Beschleunigungstheorem

$$\dot{\vec{v}} = \frac{\vec{F}}{m^*} \quad (2.2)$$

zu verwenden, wobei $\dot{\vec{v}}$ die Beschleunigung und \vec{F} die Kraft der Elektronen sind.

In kristallinen Festkörpern wird das energetisch tiefste nicht vollständig besetzte Band als Leitungsband und das darunterliegende vollbesetzte Band als Valenzband bezeichnet. Die Bänder können durch eine Bandlücke E_g voneinander getrennt sein. Im Rahmen des Bändermodells unterscheiden sich Halbleiter und Isolatoren von Metallen durch die Lage der Fermi-Energie E_F (Abb. 2.2). Bei Metallen ist das Leitungsband teilweise besetzt, wodurch Elektronen zum Ladungstransport beitragen und Ströme fließen können.

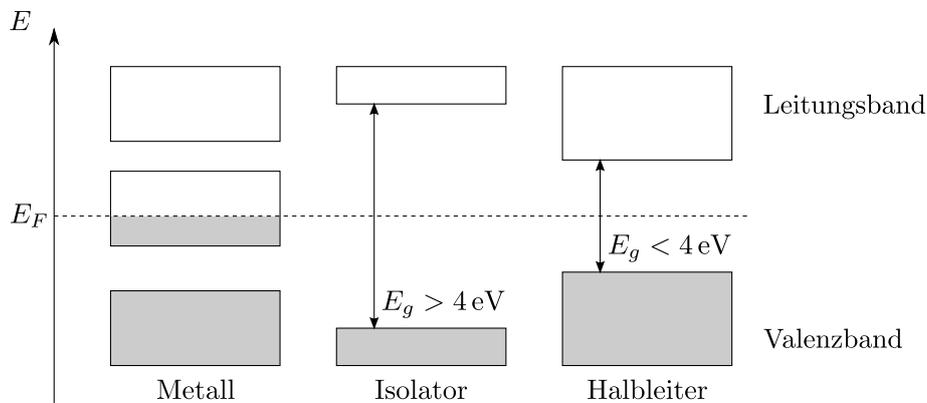


Abbildung 2.2: Energiebänder von Metallen, Isolatoren und Halbleitern. Die Bänder sind bis zur Fermi-Energie E_F gefüllt.

Die Grenzen zwischen Isolatoren und Halbleitern sind fließend. Oft geht man heute jedoch von einem Grenzwert von $E_g \approx 4\text{eV}$ aus. In Isolatoren ist eine thermische Besetzung des Leitungsbandes bei einer Bandlücke von mehr als 4eV nahezu ausgeschlossen. Aufgrund der ebenso nahezu vollständigen Besetzung des Valenzbandes können die Elektronen in diesem Band nicht zur Leitfähigkeit beitragen.

Ein reiner Halbleiter verhält sich bei der Temperatur $T = 0\text{K}$ wie ein Isolator, da das Valenzband vollbesetzt und das Leitungsband leer sind. Mit steigender Temperatur können Elektronen thermisch ins Leitungsband angeregt werden. Dabei hinterlassen sie im Valenzband Lücken, welche als Defektelektronen oder Löcher bezeichnet werden, die selbst zum Ladungstransport beitragen können. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände in beiden Bändern bei einer bestimmten Temperatur lässt sich durch die Fermi-Dirac-Verteilung

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/(k_B T)}} \quad (2.3)$$

berechnen, wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist. Die Fermi-Energie E_F ist diejenige Energie, bis zu der alle Zustände besetzt sind. In einem intrinsischen Halbleiter liegt sie in der Mitte von E_g .

Dotierte Halbleiter

Bei Raumtemperatur ist die Anzahl der Ladungsträger im Leitungsband aufgrund thermischer Energie so gering, dass der Halbleiter für viele technische Anwendungen keine ausreichende Leitfähigkeit besitzt. Über das Einbringen von Fremdatomen, der Dotierung, lässt sich die Leitfähigkeit um Größenordnungen erhöhen. Man unterscheidet n- und p-Dotierung, je nachdem ob der Halbleiter n-leitend oder p-leitend wird. In Abb. 2.3 ist die Lage der Fermi-Energie in den verschiedenen Halbleitertypen dargestellt. Die Fermi-Energie liegt bei einem undotierten bzw. intrinsischen Halbleiter in der Mitte der Band-

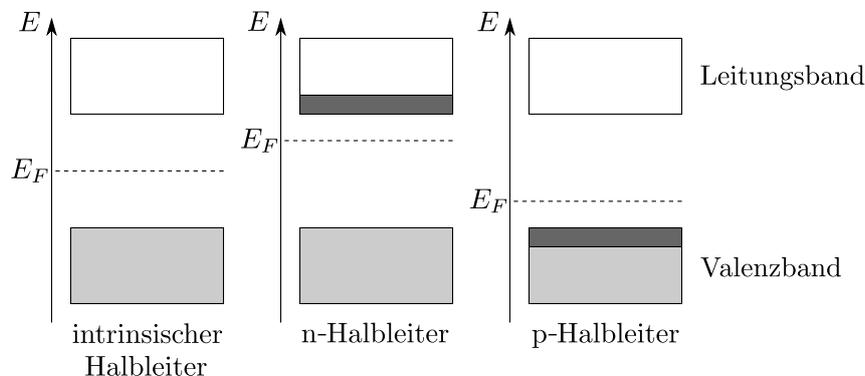


Abbildung 2.3: Lage der Fermi-Energie in einem intrinsischen, n-dotierten und p-dotierten Halbleiter.

lücke. Bei einem n-dotierten Typ verschiebt sich E_F Richtung Leitungsband, wodurch es zu überschüssigen Elektronen in diesem Band kommt, und bei einem p-dotierten Typ Richtung Valenzband wegen der erhöhten Anzahl an Löchern.

2.1.2 Metall-Halbleiter-Kontakte

Ohne elektrische Kontakte ist ein Halbleiter nahezu wertlos. Metallische Kontakte zum Halbleiter ermöglichen die elektronische Kontrolle über die Ladungsträger des Halbleiters. Grundsätzlich lässt sich zwischen zwei verschiedenen Arten elektronischer Kontakte unterscheiden, dem Schottky-Kontakt und dem Ohmschen Kontakt.

Schottky-Kontakt

Um den Schottky-Kontakt zu verstehen, bietet sich ein Gedankenexperiment an, wie es in Abb. 2.4 für einen n-dotierten Halbleiter dargestellt ist. Äquivalentes gilt für einen p-dotierten Halbleiter. Hierbei wird angenommen, dass der metallische Kontakt mit $e\phi_M$ eine größere Austrittsarbeit als der Halbleiter mit $e\phi_H$ besitzt. Die Austrittsarbeit ist die Energie, die aufgebracht werden muss, um ein Elektron vom Fermi-Niveau E_F ins Unendliche, dem Vakuumniveau E_{vac} , zu bringen. Solange Metall und Halbleiter voneinander getrennt sind, unterscheiden sich die Fermi-Energien der Materialien. Werden beide Materialien zusammengeführt, so fließen die Elektronen solange vom Halbleiter ins Metall, bis sich deren Fermi-Energien angeglichen haben¹. Die zurückgebliebenen unbeweglichen Donatorionen im Halbleiter, deren Ladungen nun nicht mehr kompensiert werden, führen zu einem Coulomb-Potential, das den Verlauf von Valenz- und Leitungsband krümmt. Auf der Metallseite baut sich eine Barriere der Höhe $e\phi_B$ und auf der Halbleiterseite die kleinere Barrierenhöhe $e\psi$ auf, wobei ψ als eingebautes Potential bezeichnet wird und dem Unterschied $\phi_M - \phi_H$ entspricht. Die Barriere ist gleichrichtend, da die Elektronen nur vom Halbleiter in das Metall gelangen können. Der Bereich im Halbleiter, der keine mobilen Ladungsträger aufweist, wird Verarmungszone W genannt.

Legt man eine externe Spannung U_{ext} an eine Schottky-Diode an, so werden die Fermi-Energien von Metall und Halbleiter um den Betrag $|eU_{ext}|$ getrennt und die Größe der Verarmungszone ist [42]:

$$W(U_{ext}) = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_H}{en_{3D}}(\psi - U_{ext})} \quad (2.4)$$

Hierbei ist ϵ_H die relative Permittivität des Halbleiters.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Bauelementen befindet sich für den Schottky-Kontakt

¹Die Lage der Fermi-Energie vom Metall ändert sich fast nicht, da im Vergleich zu seiner riesigen Teilchendichte nur eine geringe Anzahl an Elektronen hinzukommt.

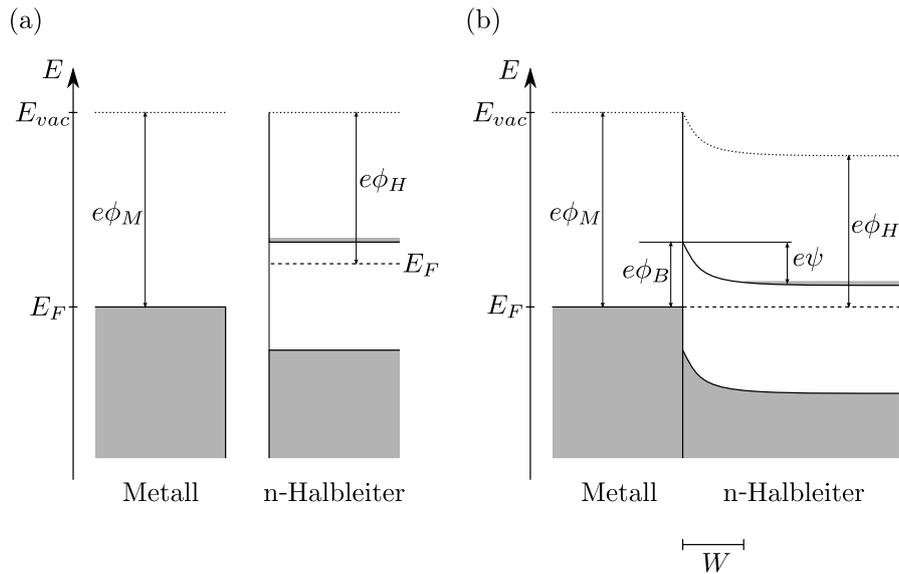


Abbildung 2.4: Energiebänderschema eines Metall-Halbleiter-Übergangs: (a) Vor dem Kontakt. (b) In Kontakt. Eingezeichnet sind das Vakuumniveau E_{vac} , die Fermi-Energie E_F , die Austrittsarbeit im Metall $e\phi_M$, die Austrittsarbeit im Halbleiter $e\phi_H$, die Breite der Verarmungszone W im Halbleiter und die Barrierenhöhen $e\phi_B$ auf der Metallseite sowie $e\psi$ auf der Halbleiterseite. Der Potentialunterschied $\psi = \phi_M - \phi_H$ wird eingebautes Potential genannt.

ein Isolator zwischen Metall und Halbleiter. Legt man eine externe Spannung an, tritt der größte Spannungsabfall im Isolator auf und die Verarmungszone wird zu [46]

$$W(U_{ext}) = \frac{\epsilon_0 \epsilon_H}{c_{Iso}} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{2c_{Iso}^2 (\psi - U_{ext})}{\epsilon_0 \epsilon_H e n_{3D}}} \right), \quad (2.5)$$

wobei $c_{Iso} = \epsilon_{Iso} \epsilon_0 / d_{Iso}$ die spezifische Kapazität des Isolators mit relativer Permittivität ϵ_{Iso} und Schichtdicke d_{Iso} ist. Liegen verschwindend geringe Spannungen an, ist der Leitwert Null, da die Verarmungszone nichtleitend ist. Das Metall für den Schottky-Kontakt wird im Rahmen dieser Arbeit als Gatter bezeichnet.

Ohmscher Kontakt

Die Intention hinter Ohmschen Kontakten ist, Ladungsträger vom Metall in den Halbleiter oder umgekehrt zu bewegen, so dass die resultierenden Ströme dem Ohmschen Gesetz folgen. Es gibt zwei Möglichkeiten einen Ohmschen Kontakt in einem n-dotierten Halbleiter zu realisieren. Entweder wählt man beide Materialien so, dass die Barrierenhöhe $e\phi_B$ möglichst gering ist. Idealerweise sollte die Austrittsarbeit des Halbleiters größer als die des Metalls sein. Dadurch entsteht an der Kontaktfläche keine Barriere und auch keine

Verarmungszone. Oder man dotiert den Halbleiter sehr hoch. In diesem Fall wird die Verarmungszone W nach Gl. (2.4) kleiner und die Barriere so dünn, dass Ladungsträger sie durchtunneln können.

2.1.3 Organische Halbleiter

Die grundlegenden Konzepte der Physik von organischen Halbleitern unterscheiden sich im Allgemeinen von denen der anorganischen kristallinen Halbleiter. Die für diese Arbeit essentiellen Grundlagen werden anhand polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffverbindungen diskutiert. Ein solcher Typ ist das Pentacenmolekül in Abb. 2.5, das aus fünf Benzolringen mit zusammen 22 Kohlenstoff- und 14 Wasserstoffatomen ($C_{22}H_{14}$) besteht. Infolge der Hybridisierung der s- und p-Orbitale der Kohlenstoffatome in einem

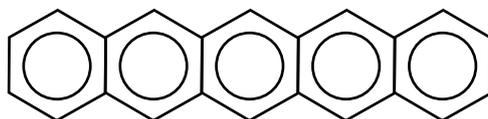


Abbildung 2.5: Pentacenmolekül der Strukturformel $C_{22}H_{14}$.

Benzolring ordnen sich die sp^2 -Orbitale in einer Ebene unter einem Winkel von 120° an und gehen sogenannte σ -Bindungen ein. Die übrig gebliebenen p_z -Orbitale stehen senkrecht auf der Molekülebene. Sie befinden sich so nahe beieinander, dass sie sich mit ihren benachbarten p_z -Orbitalen überlappen und eine sogenannte π -Bindung zwischen den C-Atomen entstehen lassen. Jeder Benzolring hat demnach drei π -Bindungen, allerdings sind die π -Elektronen nicht zwischen zwei C-Atomen lokalisiert, sondern über den Benzolring verteilt. Ein solches System wird auch delokalisiertes π -Elektronensystem genannt. Im Molekül werden das höchste besetzte Molekülorbital als HOMO (engl. *highest occupied molecular orbital*) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital als LUMO (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) bezeichnet, welche bei organischen Halbleitern durch eine Bandlücke E_g getrennt sind.

Organische Moleküle mit vollbesetzten Molekülorbitalen können untereinander weder Ionenbindungen noch metallische und kovalente Bindungen eingehen. Für die Bildung eines Kristalls werden die Moleküle durch Van der Waals-Kräfte zusammengehalten. Für diese intermolekulare Kopplung sind schwache elektrische Dipolkräfte verantwortlich, welche von den zeitlich fluktuierenden Ladungsträgern innerhalb der Moleküle stammen. Diese Kopplung ist für die meisten physikalischen Eigenschaften, wie den Ladungstransport, zuständig [44]. Die beiden Energieniveaus HOMO und LUMO eines Moleküls verbreitern sich bei der Bildung eines Kristalls durch die Wechselwirkung zwischen den Molekülen

zu den quasikontinuierlichen Bändern Valenz- und Leitungsband, ganz ähnlich wie bei anorganischen Materialien.

2.2 Ladungsträgertransport in Halbleitern

Eine wichtige Kenngröße für den Ladungsträgertransport ist die Beweglichkeit μ der Teilchen. Dafür ist von entscheidender Bedeutung der Kristalline Ordnungsgrad des Halbleiters. Zwischen ultrareinen Einkristallen und ungeordneten Kristallen können Unterschiede um mehrere Größenordnungen auftreten [44, 47]. Abhängig vom Überlappungsgrad der Wellenfunktionen der Bloch-Elektronen wird zwischen dem Bandtransport und dem Hüpftransport (engl. *hopping*) unterschieden.

2.2.1 Bandtransport in monokristallinen Halbleitern

Es zeigt sich immer wieder, dass bei Einkristallen die Beweglichkeit in anorganischen Halbleitern generell größer als in organischen Materialien ist. Ein Hauptgrund ist die unterschiedliche Breite der elektronischen Bänder. Entsprechende Beispiele sind in Abb. 2.6 für Silizium und Pentacen dargestellt. In anorganischen Materialien sind die kovalenten Bindungskräfte so stark, dass die Atomorbitale einen hohen Überlappungsgrad aufweisen. In organischen Halbleitern überlappen die Moleküle durch die schwachen Van der Waals-Bindungen in einem so geringeren Maß, dass die Energiebänder deutlich schmaler sind. Die Breite beträgt für Si ca. 7.7 eV und für Pentacen 0.54 eV [48] bzw. 0.738 eV [49]. Folglich sind die Bänder in Pentacen weniger gekrümmt, was zu einer größeren effektiven Masse und damit zu einer kleineren Mobilität führt.

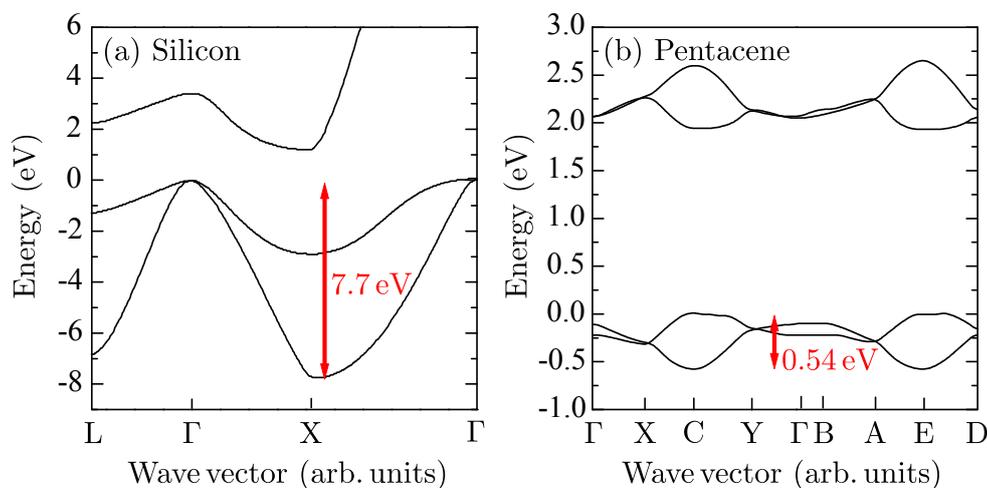


Abbildung 2.6: Vereinfachte Bandstruktur von Silizium (a) [50] und Pentacen (b) [48].

In Einkristallen wird die Bewegung der Ladungsträger durch das Modell des Bandtransportes beschrieben. Dieser liegt vor, wenn folgende zwei Bedingungen erfüllt sind:

1. Zwischen der Streuzzeit τ und der Bandbreite E_W muss die Relation

$$\tau \gg \frac{\hbar}{E_W} \quad (2.6)$$

erfüllt sein. Beispielsweise beträgt die Breite des Valenzbandes E_W in Pentacen ca. 738 meV [49]. Die Bedingung für einen Bandtransport kann nur erfüllt sein, wenn $\tau \gg 0.9$ fs ist. Ist die Streuzzeit kleiner, dann kann dem Ladungsträger kein diskreter Wellenvektor im Energiediagramm $E(k)$ zugeordnet werden [44].

2. Zwischen der mittleren freien Weglänge Λ der Ladungsträger und der Gitterkonstante a muss die Relation

$$\Lambda \gg a \quad (2.7)$$

erfüllt sein, um kohärente Zustände über mehrere Einheitszellen in einem Band zu ermöglichen [44]. Durch die Überlappung der Wellenfunktionen sind die Bloch-Elektronen in einem delokalisierten Zustand.

Die Mobilität eines Halbleiterkristalls besitzt einen temperaturabhängigen Verlauf (siehe Abb. 2.7). Bei hohen Temperaturen streuen die Ladungsträger an akustischen Phononen. Mit abnehmender Temperatur reduziert sich die Phononenanzahl und μ steigt proportional zu $\sim T^{-3/2}$ an. Bei sehr tiefen Temperaturen frieren die Phononen komplett aus. Allerdings nimmt μ wieder ab, da die Ladungsträger an ionisierten Störstellen, in organischen Halbleiter speziell an geladenen Fallen, streuen [44, 47]. In der Realität stimmt der Verlauf von Abb. 2.7 qualitativ mit experimentellen Daten überein, jedoch weicht der Exponent n

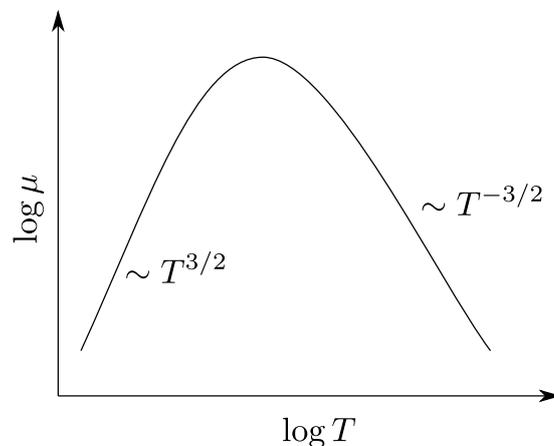


Abbildung 2.7: Schematischer Verlauf der Mobilität bei unterschiedlicher Temperatur.

der Temperaturabhängigkeit T^n insbesondere bei organischen Materialien vom Idealwert $n = -1.5$ für den Streuprozess an akustischen Phononen ab [44, 47, 51–53]. Allerdings ist der Ladungstransport in organischen Materialien noch nicht komplett verstanden [54]. So berichten zahlreiche Publikationen, dass der Bandtransport mit steigender Temperatur in einen Hüpftransport übergeht [55–57].

2.2.2 Hüpftransport in polykristallinen Halbleitern

Polykristalline Halbleiter bestehen aus unterschiedlich großen und unterschiedlich orientierten Kristalliten, die durch Korngrenzen voneinander getrennt sind. Korngrenzen sind kristallographische Defekte in der Struktur und man unterscheidet zwischen Versetzungen, Verspannungen und Fehlstellen. Schematisch zeigt Abb. 2.8 die Morphologie einer polykristallinen Schicht mit unvollständiger Füllung. Zusätzlich ist eine Potentialverteilung dargestellt, welche ein Ladungsträger entlang des roten Weges spüren würde. Innerhalb eines Kristallits findet im günstigsten Fall Bandleitung statt, der Ladungsträger bewegt sich mit der im Einkristall bestehenden intrinsischen Mobilität. Beim Transport zwischen den Kristalliten muss die Potentialbarriere der Korngrenze überwunden werden, was zu einer deutlich geringeren Beweglichkeit führt.

Zahlreiche Modelle beschreiben den Hüpftransport über Korngrenzen hinweg. Am verbreitetsten bei der Beschreibung des Ladungstransportes in ungeordneten Medien ist das Mott-Modell [58]: Im ungeordneten Halbleiter treten neben Valenz- und Leitungsband

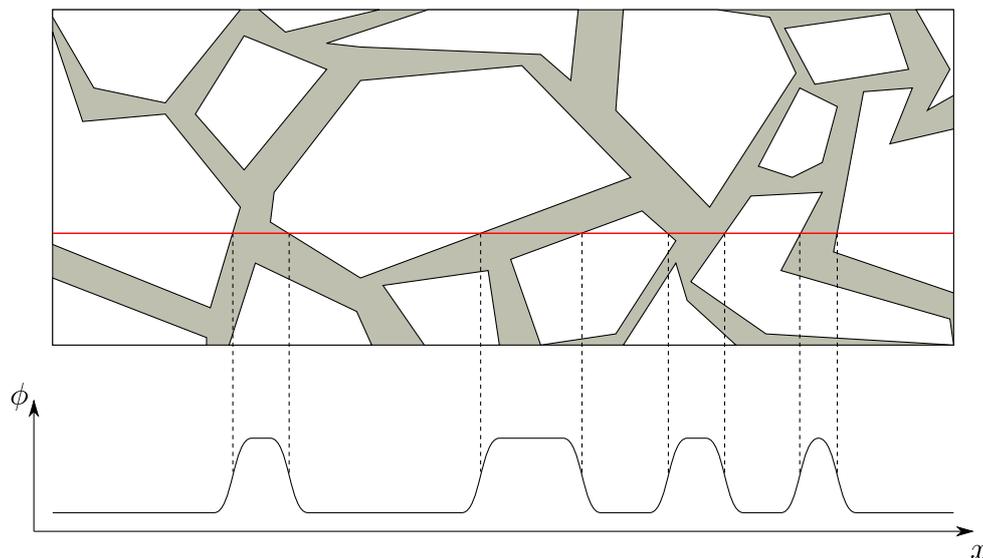


Abbildung 2.8: Schematischer Verlauf einer polykristallinen Schicht. Die weißen Formen zeigen Kristallite und die grauen Flächen entsprechen den Korngrenzen. Zusätzlich ist im unteren Teil qualitativ die Potentialverteilung der Struktur dargestellt, welche ein Ladungsträger entlang des eingezeichneten roten Pfades überwinden muss.

aufgrund der kristallographischen Defekte auch Zustände in der verbotenen Zone unterhalb der Leitungs- und oberhalb der Valenzbandkante auf. Diese Zustände sind räumlich so weit entfernt, dass ihre Wellenfunktionen nicht überlappen, sondern im entsprechenden Bereich lokalisiert sind. Wenn Ladungsträger von einem lokalisierten Zustand zum nächsten hüpfen, dann läuft dieser Prozess in zwei Schritten ab. Sie nehmen aus dem Gitter die thermische Energie auf, die dem Energieunterschied zwischen Anfangs- und Endzustand entspricht. Anschließend tunneln sie durch die verbleibende Potentialbarriere. Dieser Fall, bei dem die Ladungsträger zum nächsten Nachbarn springen, wird *Nearest-Neighbor-Hopping* genannt.

Reicht die thermische Aktivierungsenergie zwischen räumlich benachbarten Zuständen nicht mehr aus, deren Energiedifferenz zu überwinden, dann können die Ladungsträger in die Zustände tunneln, deren Energie sich vom Ausgangspunkt nicht so stark unterscheidet. Dieser Prozess wird als *Variable-Range-Hopping* bezeichnet.

2.2.3 Polaronen

Welches Modell – Bandtransport oder Hüpftransport – dem Ladungstransport zugrunde liegt, hängt davon ab, wie groß die Wechselwirkung der Ladungsträger untereinander aufgrund des Überlappungsgrades ihrer Wellenfunktionen im Vergleich zur Ladungsträger-Phonon-Wechselwirkung ist. Wenn der Überlapp sehr groß ist, können sich die Ladungsträger im delokalisierten Zustand kohärent durch das Material bewegen und werden selten an Phononen gestreut [59].

Befinden sich die Ladungsträger in lokalisierten Zuständen, wie in ungeordneten polaren Medien sowie in organischen Molekulkristallen, gewinnt die Elektron-Phonon- oder Loch-Phonon-Wechselwirkung an Bedeutung. Bewegte Ladungsträger polarisieren das Gitter in ihrer unmittelbaren Umgebung, was zu einer Gitterdeformation bzw. zu einer Molekülverzerrung führt. Aufgrund der räumlichen Beschränkung der elektronischen Polarisierung können die Ladungsträger als neue Quasipartikel, den kleinen Polaronen, verstanden werden [44, 60, 61]. Die damit verbundene Gitterdeformation reduziert die Mobilität des Halbleiters, weil dessen effektive Masse drastisch anwächst [62].

2.3 Transportmodelle

Die wichtigsten Transportmodelle, die in dieser Arbeit Anwendung finden, werden im Folgenden vorgestellt.

2.3.1 Drude-Modell

Eines der ersten Modelle, den Ladungstransport in Festkörpern zu beschreiben, wurde von Paul Drude im Jahre 1900 vorgestellt [63]. Im Drude-Modell werden die bewegten Ladungsträger als Elektronengas behandelt, welche mit gleicher Wahrscheinlichkeit an den Atomrümpfen des Gitters streuen können, aber sonst keinen Wechselwirkungen unterliegen. Werden die Ladungsträger in einem zeitabhängigen äußeren elektrischen Feld $\mathcal{E}(t)$ beschleunigt, so stoßen sie im statistischen Mittel mit einer Rate $\gamma = 1/\tau$ an den Gitterionen, wobei τ die mittlere Stoßzeit bzw. Impulsrelaxationszeit ist. Die entsprechende Bewegungsgleichung für den Ort r lautet:

$$m^* \ddot{r} + \frac{m^*}{\tau} \dot{r} = e\mathcal{E}(t) \quad , \quad (2.8)$$

wobei e die Elementarladung eines Ladungsträgers ist. Mit dem heutigen Wissen zu Quantenmechanik und Festkörperphysik sind die fundamentalen Annahmen des Modells nicht haltbar. Umso verblüffender ist es, dass sie den Transport in Festkörpern dennoch mit großer Genauigkeit quantitativ korrekt beschreiben [43]. Die obige Bewegungsgleichung lässt sich mit den Ansätzen

$$r(t) = r(\omega)e^{-i\omega t} \quad \text{und} \quad \mathcal{E}(t) = \mathcal{E}(\omega)e^{-i\omega t} \quad (2.9)$$

lösen:

$$r(\omega) = -\frac{e\tau}{m^*} \frac{1}{i\omega + \omega^2\tau} \mathcal{E}(\omega) \quad (2.10)$$

Die Geschwindigkeit der Ladungsträger ist dementsprechend

$$v(\omega) = \dot{r} = \frac{e\tau}{m^*} \frac{1}{1 - i\omega\tau} \mathcal{E}(\omega) \quad . \quad (2.11)$$

Mit der Beziehung für die Stromdichte

$$j(\omega) = \tilde{\sigma}(\omega)\mathcal{E}(\omega) = n_{3D}ev(\omega) \quad (2.12)$$

lautet die Leitfähigkeit

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{n_{3D}e^2\tau}{m^*} \frac{1}{1 - i\omega\tau} = \sigma_{DC} \frac{1}{1 - i\omega\tau} \quad , \quad (2.13)$$

wobei σ_{DC} die Gleichstromleitfähigkeit ist.

Durch die Bewegung der Ladungsträger gegenüber den Ionenrümpfen im Festkörper, der

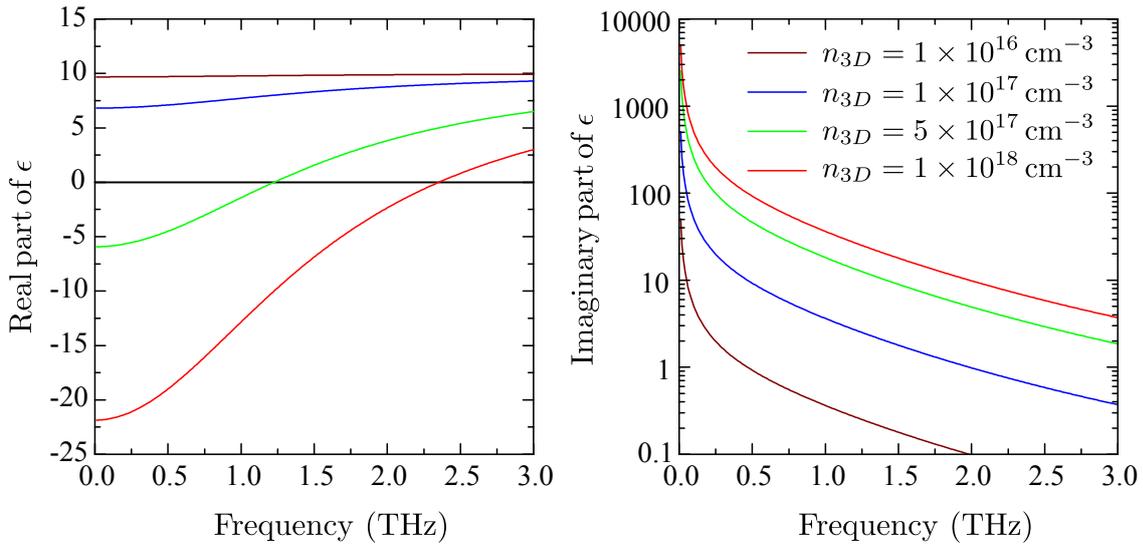


Abbildung 2.9: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion nach dem Drude-Modell für verschiedene Ladungsträgerkonzentrationen n_{3D} . Für die Kurven wurden folgende Größen verwendet: $\epsilon_b = 10$, $\tau = 100$ fs und $m^* = m_e$.

die Hintergrundpermittivität ϵ_b besitzt, entsteht eine Polarisationsdichte P :

$$P = n_{3D} e r(\omega) \quad (2.14)$$

Die Polarisationsdichte kann auch mit der dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon}(\omega)$ verknüpft werden:

$$P = (\tilde{\epsilon}(\omega) - \epsilon_b) \epsilon_0 \mathcal{E}(\omega) \quad (2.15)$$

Für die dielektrische Funktion kann demnach geschrieben werden

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_R + i\epsilon_I = \epsilon_b + \frac{P}{\epsilon_0 \mathcal{E}} = \epsilon_b - \frac{n_{3D} e^2 \tau}{m^* \epsilon_0} \frac{1}{i\omega + \omega^2 \tau} = \epsilon_b + \frac{i\tilde{\sigma}(\omega)}{\epsilon_0 \omega} \quad (2.16)$$

Der Frequenzverlauf der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von n_{3D} ist in Abb. 2.9 dargestellt. Der Realteil ϵ_R ist für niedrige Dotierdichten stets positiv, bei sehr kleinen Dotierungen bleibt er annähernd konstant und beträgt ϵ_b . Bei ausreichend hoher Ladungsträgerkonzentration ist der Realteil unterhalb der Plasmafrequenz²

$$\omega_{pl} = \sqrt{\frac{n_{3D} e^2}{\epsilon_b \epsilon_0 m^*}} \quad (2.17)$$

²Genau genommen ist ω_{pl} die Plasmakreisfrequenz. Aber hier wird die übliche Definition der Literatur benutzt.

negativ. Dagegen ist der Imaginärteil ϵ_I stets positiv. Diese Eigenschaften gelten nur mit dem Ansatz $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}(\omega)e^{-i\omega t}$. Andererseits gilt für eine kausale Antwort eines Systems stets

$$\tilde{\epsilon}(-k, -\omega) = \tilde{\epsilon}^*(k, \omega) \quad . \quad (2.18)$$

Dies führt zu einem Vorzeichenwechsel vom Imaginärteil ϵ_I , wenn der Ansatz $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}(\omega)e^{i\omega t}$ verwendet wird.

2.3.2 Boltzmann-Transport-Gleichung

In einem Festkörper bewegen sich Ladungsträger in Abhängigkeit von Kräften, die durch elektrische oder magnetische Felder, oder auch durch Temperaturgradienten hervorgerufen werden können. Um den Transport der Ladungsträger beschreiben zu können, bedient man sich der Boltzmann-Transportgleichung (BTG). Sie behandelt die Änderung der Verteilungsfunktionen der Ladungsträger in einem klassischen Ansatz. Sie beschreibt im statistischen Mittel zur Zeit t das Verhalten der Ladungsträger mit Impuls $\hbar\vec{k}$ am Ort \vec{r} mittels Verteilungsfunktion $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ in einem sechsdimensionalen Phasenraum, der aus je drei Komponenten des Ortes und des Wellenvektors \vec{k} besteht:

$$\underbrace{\frac{\partial f}{\partial t}}_{\text{Stoßterm}} \Big|_{\text{coll}} = \underbrace{\frac{\partial f}{\partial t}}_{\text{Zeitterm}} \Big|_{\text{time}} + \underbrace{\frac{\partial f}{\partial t}}_{\text{Diffusionsterm}} \Big|_{\text{diff}} + \underbrace{\frac{\partial f}{\partial t}}_{\text{Feldterm}} \Big|_{\text{field}} \quad (2.19)$$

Der Stoßterm der BTG repräsentiert die zeitliche Änderung von f aufgrund von Streuprozessen. Er setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

- a) Der Zeitterm stellt die direkte Abhängigkeit der Verteilungsfunktion von der Zeit dar. Er ist ungleich Null, wenn f explizit eine Funktion von t ist.
- b) Der Diffusionsterm beschreibt die Diffusion der Ladungsträger, welche aufgrund eines Temperaturgradienten oder unterschiedlicher Ladungsträgerkonzentrationen innerhalb eines Halbleiters stattfindet. Die Ladungen bewegen sich dabei mit der Geschwindigkeit \vec{v} :

$$\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{diff}} = \nabla_{\vec{r}} f \cdot \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f \quad (2.20)$$

- c) Der Feldterm erfasst die Bewegung der Ladungsträger, welche aufgrund von äußeren Feldern eine Kraft \vec{F} erfahren und damit beschleunigt werden. Für diesen Term gilt:

$$\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{field}} = \nabla_{\vec{k}} f \cdot \frac{\partial \vec{k}}{\partial t} = \frac{\vec{F}}{\hbar} \cdot \nabla_{\vec{r}} f \quad , \text{ wobei } \vec{F} = \hbar \dot{\vec{k}} \quad . \quad (2.21)$$

Setzt man alle Terme in die Boltzmann-Transportgleichung ein, dann erhält man:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{time} + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \frac{\vec{F}}{\hbar} \nabla_{\vec{r}} f \quad (2.22)$$

Die Gleichung lässt sich im Allgemeinen nur numerisch lösen. Allerdings erlauben die experimentellen Rahmenbedingungen dieser Arbeit die folgenden Vereinfachungen, die in Summe auf einen handhabbaren Zusammenhang führen [64]:

1. Der Diffusionsterm in der BTG kann vernachlässigt werden, da Temperatur und Ladungsträgerkonzentration im Halbleiter konstant sind.
2. Die Polarisation des treibenden THz-Feldes erlaubt es, die BTG auf nur eine räumliche Dimension (in x-Richtung) zu reduzieren. Die Ladungsträger werden mit der Kraft $F = e\mathcal{E}$ beschleunigt und besitzen die Energie $E = \hbar\omega$. Auch die Verteilungsfunktion selbst besitzt eine Energieabhängigkeit und Gl. (2.21) wird zu:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{field} = \frac{e\mathcal{E}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f}{\partial k_x} = \frac{e\mathcal{E}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial k_x} = \frac{e\mathcal{E}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f}{\partial E} \hbar \frac{\partial \omega}{\partial k_x} = e\mathcal{E} v_x \frac{\partial f}{\partial E} \quad (2.23)$$

3. Transportprozesse führen die Verteilungsfunktion aus der Gleichgewichtslage f_0 in die Verteilung f . Über Streuprozesse erfolgt die Relaxation zurück zu f_0 in Näherung mit

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad (2.24)$$

Festzuhalten ist, dass die Streuzeit τ selbst energieabhängig sein kann.

4. Für die hier untersuchten Halbleiter kann angenommen werden, dass die Ladungsträgerverteilung nicht entartet ist. Die Fermi-Dirac-Verteilung kann in dieser Näherung durch eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschrieben werden.
5. Die vorliegenden Ladungsträgerdichten werden jedoch nicht nur durch die Verteilungsfunktion f , sondern auch durch die Zustandsdichte bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit werden parabolische isotrope Bänder mit der Energie $E = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*}$ und $v_x^2 = v_y^2 = v_z^2 = \frac{1}{3}v^2$ angenommen.

Streumechanismus	s	r_H
Streuung an akustischen Phononen	-1/2	1.18
Streuung an ionisierten Störstellen (schwache Abschirmung)	3/2	1.93
Streuung an ionisierten Störstellen (starke Abschirmung)	-1/2	1.18
Streuung an neutralen Störstellen	0	1.00
Piezoelektrische Streuung	1/2	1.10

Tabelle 2.1: Verschiedene Streumechanismen, dazugehörige Exponenten s für Gl. (2.27) und entsprechender Hall-Faktor r_H [65]. Der Hall-Faktor ist das Verhältnis von der Hall-Mobilität zur Driftmobilität.

Unter diesen Annahmen ergibt sich für die Leitfähigkeit $\tilde{\sigma}(\omega)$ ³:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{n_{3D}e^2}{m^*} \frac{\int_0^\infty E^{3/2} e^{-E/(k_B T)} \frac{\tau}{1 - i\omega\tau} dE}{\int_0^\infty E^{3/2} e^{-E/(k_B T)} dE} \quad (2.25)$$

Diese Gleichung lässt sich folgendermaßen interpretieren: Der Ausdruck $E^{3/2} e^{-E/(k_B T)}$ wird als Gewichtsfunktion bezeichnet, so dass der Bruch mit beiden Integralen den Mittelwert $\left\langle \frac{\tau}{1 - i\omega\tau} \right\rangle$ ergibt. Die Leitfähigkeit wird dann zu:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{n_{3D}e^2}{m^*} \left\langle \frac{\tau}{1 - i\omega\tau} \right\rangle = \frac{n_{3D}e^2}{m^*} \left\langle \frac{\tau + i\omega\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \right\rangle \quad (2.26)$$

Dies ist die gleiche Form, wie im Drude-Modell (siehe Gl. (2.13)), nur dass hier der Mittelwert des AC-Terms gebildet wird.

In der Regel hängt die Impulsrelaxationszeit von der Energie der Ladungsträger ab. Daher kann in diesem Zusammenhang nicht mehr von einer konstanten Streuzeit gesprochen werden, wie diese im Drude-Modell vorkommt. Gewöhnlich wird τ folgendermaßen dargestellt:

$$\tau(E) = \tau_0 \left(\frac{E}{k_B T} \right)^s \quad (2.27)$$

Der Exponent s hängt vom jeweiligen Streuprozess ab. In Tabelle 2.1 sind verschiedene Mechanismen und der entsprechende Exponent aufgelistet. Die wesentlichen Streumechanismen sind allerdings Streuungen an akustischen Phononen sowie an ionisierten Störstellen. Die Phase der Drude-Leitfähigkeit wird durch das Verhältnis des Imaginärteils zum

³Eine ausführliche Herleitung dieser Formel findet sich in Abschnitt A.1.1 des Anhangs.

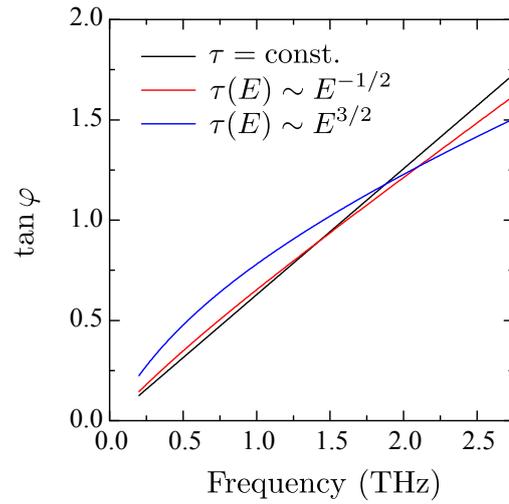


Abbildung 2.10: Phase der Drude-Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Streumechanismen unter Berücksichtigung von Gl. (2.27) mit $\tau_0 = 100$ fs. **Schwarz:** τ ist energieunabhängig. **Rot:** Streuung an akustischen Phononen. **Blau:** Streuung an ionisierten Störstellen.

Realteil beschrieben:

$$\tan \varphi = \frac{\left\langle \frac{\omega \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right\rangle}{\left\langle \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right\rangle} . \quad (2.28)$$

Sie ist in Abb. 2.10 unter Berücksichtigung der Streumechanismen nach Gl. (2.27) dargestellt. Hängt die Streuzeit nicht von der Energie ab, zeigt der Plot einen linearen Verlauf. Je größer der Betrag des Exponenten s wird, desto größer ist die Krümmung des Phasenplots.

Durch die Abhängigkeit des Streuprozesses von der Energie der Ladungsträger werden auch konventionelle Charakterisierungsmethoden, wie Hall-Messungen, beeinflusst. Die Hall-Beweglichkeit μ_H unterscheidet sich von der Driftmobilität μ um den sogenannten Hall-Faktor r_H . Explizit ist der Hall-Faktor definiert als

$$r_H = \frac{\mu_H}{\mu} = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} . \quad (2.29)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (2.27) für verschiedene Streumechanismen hängt der Hall-Faktor von den Gammafunktionen ab⁴:

$$r_H = \frac{\Gamma(2s + 5/2)\Gamma(5/2)}{[\Gamma(s + 5/2)]^2} \quad (2.30)$$

⁴Eine Herleitung dieser Formel findet sich im Abschnitt A.1.1 des Anhangs.

Für die wichtigsten Streumechanismen ist der Hall-Faktor in Tabelle 2.1 aufgelistet. Hängt die Streuzeit nicht von der Energie ab, wie im Drude-Modell, dann wird der Hall-Faktor zu $r_H = 1$. Bis auf die Streuung an neutralen Störstellen gilt sonst $r_H > 1$, so dass die Hall-Mobilität immer größer als die Driftmobilität ist.

2.3.3 Drude-Smith-Modell

Eine Erweiterung des Drude-Modells stellt das von Smith vorgestellte Drude-Smith-Modell dar [66]. Es wird dabei angenommen, dass die Ladungsträger gemäß der Poisson-Verteilung n -mal mit einer mittleren Streuzeit τ kollidieren. Im Gegensatz zum klassischen Drude-Modell ist jedoch der mittlere Impuls nach der Streuung ungleich Null. Dieser Ansatz erscheint für polykristalline Halbleiter eine geeignete Wahl zu sein, um Rückstreuungsprozesse beispielsweise an Korngrenzen zu erklären. Für die Leitfähigkeit des Drude-Smith-Modells ergibt sich unter den Annahmen folgender Ausdruck⁵:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{n_{3D}e^2\tau}{m^*(1-i\omega\tau)} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{(1-i\omega\tau)^n} \right] \quad (2.31)$$

Der Koeffizient c_n beschreibt den Anteil des erhaltenen Impulses nach der n -ten Kollision. Findet kein Streuprozess statt, also $c_n = 0$, so führt Gl. (2.31) zur bekannten Drude-Leitfähigkeit (siehe Gl. (2.13)).

Kristallite haben in ungeordneten Halbleitern eine Ausdehnung in der Größenordnung von etwa 100 nm. Bei THz-Feldern, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, werden Ladungsträger in der Größenordnung von ca. 1 nm ausgelenkt, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sie maximal einmal zurückstreuen können. Dadurch kann $c_n = 0$ für $n > 1$ gesetzt werden und für $c_n = c_1$, oft auch *single-scattering approximation* genannt, gilt:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{n_{3D}e^2}{m^*} \frac{\tau}{1-i\omega\tau} \left[1 + \frac{c_1}{1-i\omega\tau} \right] \quad (2.32)$$

In Abb. 2.11 sind Real- und Imaginärteil der Leitfähigkeit für verschiedene Parameter c_1 dargestellt. Für $c_1 = 0$ erhält man das Drude-Modell. Wird c_1 immer negativer, dann sinkt die Gleichstromleitfähigkeit. Falls $c_1 < -0.5$ ist, dann wechselt der Imaginärteil von $\tilde{\sigma}$ sein Vorzeichen und wird negativ, bevor ein Nulldurchgang bei höheren Frequenzen vorliegt. Wenn θ der Streuwinkel eines Stoßes ist, dann kann die Größe c_1 als Erwartungswert von $\cos\theta$ gedeutet werden. Ein negatives c_1 bedeutet, dass die Ladungsträger immer mehr entgegengesetzt ihrer ursprünglichen Richtung gestreut werden. Für $c_1 = -1$ beträgt der Streuwinkel 180° und die Ladungsträger erfahren eine vollständige Rückstreuung.

⁵Eine ausführliche Herleitung dieser Formel findet sich im Abschnitt A.1.2 des Anhangs.

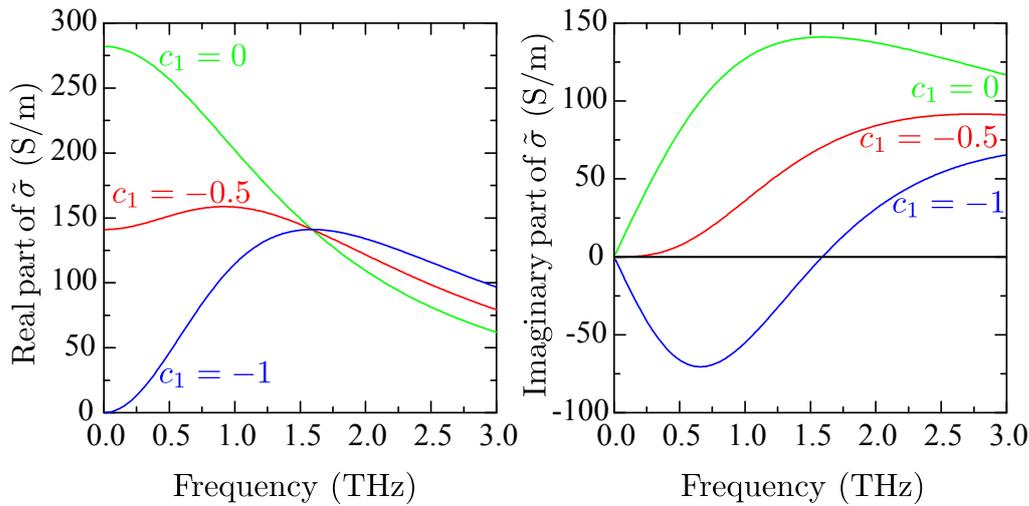


Abbildung 2.11: Real- und Imaginärteil der Drude-Smith-Leitfähigkeit für verschiedene Parameter c_1 . Für die Kurven wurden folgende Größen verwendet: $n_{3D} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\tau = 100 \text{ fs}$ und $m^* = m_e$.

Trotz der verbreiteten Verwendung ist das Drude-Smith-Modell sehr umstritten, da keine physikalische Begründung vorliegt, nur eine einzelne Rückstreuung anzunehmen [27, 32].

2.3.4 Effektive-Medium-Theorie

Die Theorie des effektiven Mediums beschreibt dielektrische Eigenschaften eines inhomogenen Mediums, welches aus mehreren Komponenten besteht. Ziel ist es, das inhomogene Gemisch als ein homogenes Medium mit einer effektiven dielektrischen Funktion zu beschreiben. Die bekanntesten Näherungen sind die Maxwell-Garnett-Theorie [67] und das Bruggeman-Modell [68]. Im Folgenden wird das Bruggeman-Modell, das in dieser Arbeit Anwendung findet, vorgestellt.

Bruggeman-Modell

In diesem Modell setzt sich das inhomogene Medium aus zwei Komponenten zusammen. Wie in Abb. 2.12 skizziert, bestehen die beiden Komponenten aus kugelförmigen Materialien mit den dielektrischen Funktionen ϵ_1 und ϵ_2 und den Polarisierbarkeiten α_1 und α_2 , welche in einem Wirtsmedium der Permittivität ϵ_h eingebettet sind. Die kugelförmigen Einschlüsse der beiden Materialien füllen die Bruchteile f_1 und f_2 des gesamten Mediums aus. Um die effektive dielektrische Funktion ϵ_{eff} des gesamten Mediums bestimmen zu können, muss die Bedingung erfüllt sein, dass die Wellenlänge der THz-Strahlung, welche durch das Medium transmittieren soll, viel größer sein muss gegenüber der Dimension der einzelnen Einschlüsse, um über einen großen Bereich zu mitteln.

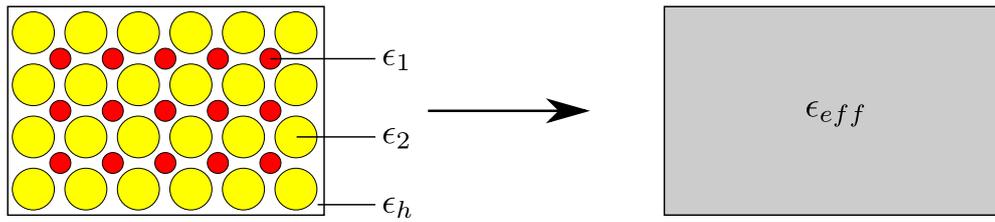


Abbildung 2.12: Prinzip des Bruggeman-Modells. **Links:** Komposit aus zwei kugelförmigen Komponenten mit den Permittivitäten ϵ_1 und ϵ_2 , eingebettet in einem Wirtsmedium der Permittivität ϵ_h . **Rechts:** Das Modell beschreibt das Gemisch als ein effektives Medium der Permittivität ϵ_{eff} .

Falls eines der Materialien in einem Wirtsmedium der Permittivität ϵ_h eingebettet ist⁶, stellt die Clausius-Mosotti-Beziehung [45]

$$\frac{\epsilon_n - \epsilon_h}{\epsilon_n + 2\epsilon_h} = \frac{\alpha}{3\epsilon_h V_{K,n}} \quad (n = 1, 2) \quad (2.33)$$

einen Zusammenhang zwischen der dielektrischen Funktion ϵ_n und der Polarisierbarkeit α_n eines Einschlusses her, wobei $V_{K,n}$ dessen Volumen ist. Die Polarisierbarkeit ist dementsprechend

$$\alpha_n = 3\epsilon_h V_{K,n} \frac{\epsilon_n - \epsilon_h}{\epsilon_n + 2\epsilon_h} \quad (2.34)$$

Für das gesamte Komposit des Volumens V_Σ , das aus der Anzahl N_1 und N_2 an Einschlüssen beider Materialien besteht, wird die Clausius-Mosotti-Gleichung zu

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_h}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_h} = \frac{N_1 \alpha_1}{3\epsilon_h V_\Sigma} + \frac{N_2 \alpha_2}{3\epsilon_h V_\Sigma} \quad (2.35)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (2.34) für beide Materialien gilt

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_h}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_h} &= N_1 \frac{V_{K,1}}{V_\Sigma} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_h}{\epsilon_1 + 2\epsilon_h} + N_2 \frac{V_{K,2}}{V_\Sigma} \frac{\epsilon_2 - \epsilon_h}{\epsilon_2 + 2\epsilon_h} \\ &= f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_h}{\epsilon_1 + 2\epsilon_h} + f_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_h}{\epsilon_2 + 2\epsilon_h} \quad , \end{aligned} \quad (2.36)$$

wobei $f_i = N_i V_{K,i} / V_\Sigma$ ($i = 1, 2$) der Füllfaktor eines Materials ist. Besteht das Komposit nur aus zwei Komponenten mit der Bedingung $f_1 + f_2 = 1$, so können die beiden Komponenten selbst als Einschlüsse in das effektive Medium betrachtet werden. Das Wirtsmedium nimmt in diesem Fall die Permittivität des Komposits an und es gilt [69, 70]:

$$f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{eff}}{\epsilon_1 + 2\epsilon_{eff}} + (1 - f_1) \frac{\epsilon_2 - \epsilon_{eff}}{\epsilon_2 + 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad (2.37)$$

⁶Der Index h in der Permittivität steht für das englische Wort *host*.

Strenggenommen gilt Gl. (2.37) nur für ein dreidimensionales Komposit. Allgemein lautet die Formel für ein inhomogenes Medium in N Dimensionen:

$$f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{eff}}{\epsilon_1 + (N-1)\epsilon_{eff}} + (1-f_1) \frac{\epsilon_2 - \epsilon_{eff}}{\epsilon_2 + (N-1)\epsilon_{eff}} = 0 \quad (2.38)$$

In den folgenden THz-Experimenten ist die Dicke der modulierten Schicht in einem Bauelement viel kleiner als die Wellenlänge der THz-Strahlung. Daher ist $N = 2$ angebracht. In Abb. 2.13 sind Real- und Imaginärteil der Leitfähigkeit $\tilde{\sigma}_{eff}$ eines Komposits dargestellt. Das Komposit setzt sich aus einer leitenden und einer isolierenden Phase desselben Materials mit Hintergrundpermittivität ϵ_b zusammen. Für die leitende Phase wird die dielektrische Funktion eines Drudegases nach Gl. (2.16) angenommen. Die Leitfähigkeit des Komposits wird aus der Beziehung

$$\tilde{\sigma}_{eff}(\omega) = i(\epsilon_b - \epsilon_{eff})\epsilon_0\omega \quad (2.39)$$

gewonnen. Der Abbildung nach ändert sich $\tilde{\sigma}_{eff}$ gravierend, wenn der Anteil der leitenden Phase f_1 variiert wird. Für $f_1 = 1$ liegt das klassische Drudegas nach Gl. (2.13) vor: der Realteil sinkt mit zunehmender Frequenz und der Imaginärteil ist stets positiv. Nimmt der Anteil der isolierenden Phase zu, sinkt der Realteil und der Imaginärteil kann unterhalb einer kritischen Frequenz negativ werden. Die Bedingung, wann der Imaginärteil sein Vorzeichen wechselt, hängt allerdings nicht nur von den Füllfaktoren der Komponenten

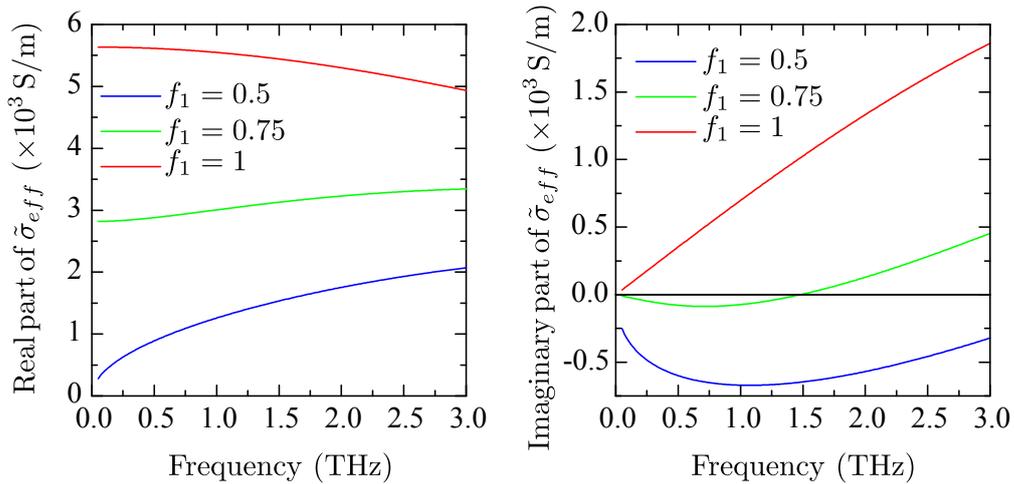


Abbildung 2.13: Real- und Imaginärteil der Leitfähigkeit im Bruggeman-Modell mit $N = 2$ für verschiedene Füllfaktoren f_1 . Das Komposit besteht aus einer leitenden Komponente mit Füllfaktor f_1 und aus einer isolierenden Komponente mit Füllfaktor $(1-f_1)$ desselben Materials mit Hintergrundpermittivität $\epsilon_b = 10$. Für die leitende Phase wurden folgende Größen verwendet: $n_{3D} = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\tau = 20 \text{ fs}$ und $m^* = m_e$.

ab, sondern auch von den Transporteigenschaften der leitenden Phase. In Abhängigkeit der Plasmafrequenz ergibt sich für den Füllfaktor f_1 der leitenden Phase, bei der ein Vorzeichenwechsel des Imaginärteils stattfindet, folgendermaßen⁷:

$$f_1 = \frac{\sqrt{4\omega_{pl}^2\tau^2 - 8\omega^2\tau^2 + 1 + 2\omega_{pl}^2\tau^2 - 4\omega^2\tau^2} - 1}{4\omega_{pl}^2\tau^2} \quad (2.40)$$

In Abb. 2.14 ist f_1 in Abhängigkeit der Kreisfrequenz ω des treibenden Feldes dargestellt, wenn das Komposit zwei Dimensionen hat. Die Kurven entsprechen dem Nulldurchgang des Imaginärteils. Die schraffierten Flächen unter den Kurven geben den Füllfaktor f_1 an, bei dem $\text{Im } \tilde{\sigma}_{eff}$ negativ für ein konstantes $\omega_{pl}\tau$ ist. Für kleine Plasmafrequenzen ist $\text{Im } \tilde{\sigma}_{eff}$ nur für niedrige Frequenzen im Spektralbereich negativ. Für hohe Plasmafrequenzen ist $\text{Im } \tilde{\sigma}_{eff}$ für einen großen Spektralbereich negativ, wenn f_1 klein genug ist. Des Weiteren ist für sehr große Plasmafrequenzen, was für Metalle gilt, der Vorzeichenwechsel bei $f_1 = 0.5$, was der Perkolationsgrenze von metallischen Einschlüssen in einer isolierenden Umgebung entspricht. Oberhalb der Perkolationsgrenze bilden die metallischen Einschlüsse einen leitenden Pfad durch das Komposit [71].

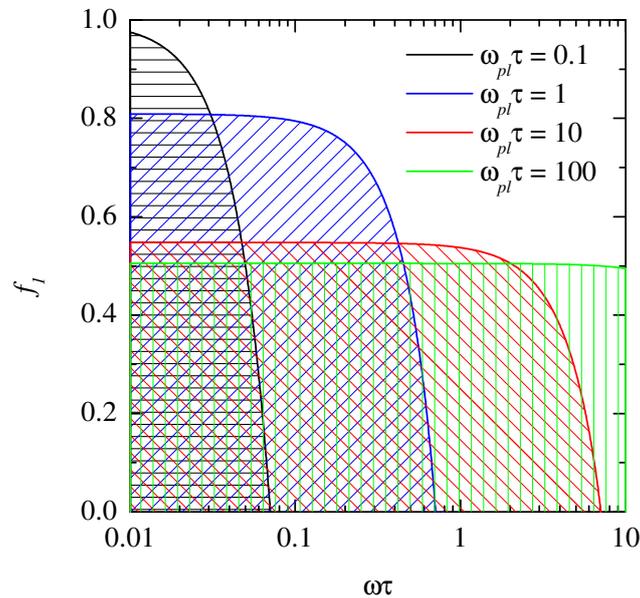


Abbildung 2.14: Füllfaktor f_1 , bei dem $\text{Im } \tilde{\sigma}_{eff}$ im zweidimensionalen Fall sein Vorzeichen wechselt, in Abhängigkeit von $\omega_{pl}\tau$. Die schraffierte Fläche zeigt $\text{Im } \tilde{\sigma}_{eff} < 0$ für ein konstantes $\omega_{pl}\tau$.

⁷Eine Herleitung dieser Formel findet sich im Abschnitt A.1.3 des Anhangs.

2.4 Terahertz-Spektroskopie

2.4.1 Einführung

Terahertz-Spektroskopie bezieht sich auf den Wellenlängenbereich $\lambda = 0.03 \dots 3 \text{ mm}$ (Frequenzbereich $\nu = 0.1 \dots 10 \text{ THz}$) des elektromagnetischen Spektrums. Sie deckt damit den Ferninfrarotbereich ab. Grundsätzlich eignet sich zur Messung der Ladungsträgertransporteigenschaften, die einem Halbleiter selber zu eigen sind, sowohl die klassische Ferninfrarotspektroskopie als auch die zeitaufgelöste THz-Spektroskopie (engl. *THz time-domain spectroscopy*, *THz-TDS*). Auf letztere, welche sich durch ihre gepulste kohärente Strahlung und hervorragende Empfindlichkeit auszeichnet [72], beziehen sich die Experimente dieser Arbeit, so dass im Folgenden der Ausdruck THz-Strahlung benutzt wird. THz-Strahlung wird bereits in einer Vielzahl an technischen Anwendungen eingesetzt. So lassen sich mit THz-Strahlung beispielsweise Moleküle zu charakteristischen Rotationen und Schwingungen anregen, Oberflächentemperaturen von Objekten messen und Werkstoffe zerstörungsfrei prüfen.

Das Verfahren der zeitaufgelösten THz-Spektroskopie bietet im Gegensatz zu den meisten Spektroskopietechniken im sichtbaren und nahinfraroten Frequenzbereich den Vorteil, dass Amplitude und Phase des elektrischen Feldes gleichzeitig gemessen werden können. Das hier benutzte Verfahren arbeitet nach dem Anrege-Abfrage-Prinzip. Ein kurzer Femtosekunden-Laserpuls wird in zwei Teile getrennt, wobei der eine zur Generierung der THz-Strahlung (Anregungspuls) und der andere zur Detektion (Abfragepuls) verwendet werden. Ein typischer THz-Puls in der Zeitdomäne und das entsprechende normierte Amplitudenspektrum in der Frequenzdomäne, welches durch eine schnelle Fourier-Transformation (engl. *Fast Fourier-transformation*, *FFT*) bestimmt werden kann, sind in

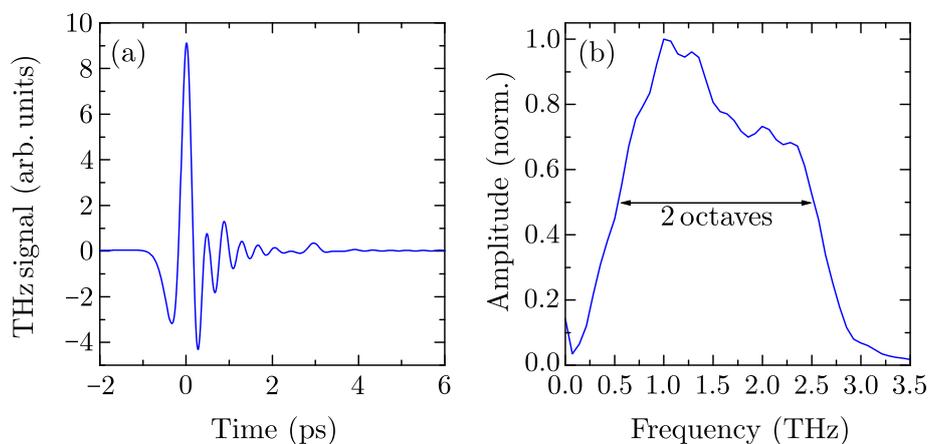


Abbildung 2.15: (a) THz-Puls in der Zeitdomäne. (b) Zugehöriges normiertes Amplitudenspektrum.

Abb. 2.15 dargestellt. Die Amplitude hat eine spektrale Bandbreite von etwa zwei Oktaven⁸.

Generierung von THz-Strahlung

In unseren Experimenten wird THz-Strahlung mit einem sogenannten THz-Emitter erzeugt. Der THz-Emitter basiert auf das von *Dreyhaupt et al.* und *Acuna et al.* vorgestellte Prinzip [73, 74], das in Abb. 2.16 schematisch dargestellt ist. Der Emitter besteht aus einem GaAs-Chip, auf dem zwei ineinander liegende metallische Fingerstrukturen als Elektroden dienen. Die Elektroden werden mit einer effektiven Spannung von 5.6 V und der Frequenz von etwa 63 kHz betrieben. Durch jeden einfallenden Laserpuls werden Elektron-Loch-Paare generiert und im elektrischen Feld der Elektroden beschleunigt. Die beschleunigten Ladungsträger strahlen entsprechend den Maxwell-Gleichungen THz-Strahlung ab⁹.

Da die elektrischen Feldlinien, wie in Abb. 2.16 angedeutet, in den Fingerzwischenräumen abwechselnd in gegensätzliche Richtungen zeigen, würde sich die THz-Strahlung im Fernfeld destruktiv überlagern. Um eine konstruktive Überlagerung zu erreichen, wird jeder zweite Zwischenraum durch eine sogenannte Schattenmaske abgedeckt. Die metallische Schattenmaske ist durch den Isolator BCB (Benzocyclobuten) von den Elektroden getrennt, um einen Kurzschluss zu vermeiden. In den abgedeckten Bereichen werden durch den Laserpuls keine Ladungsträger generiert. Folglich weisen alle Photoströme in die gleiche Richtung, was zu einer konstruktiven Überlagerung der THz-Strahlung im Fernfeld führt.

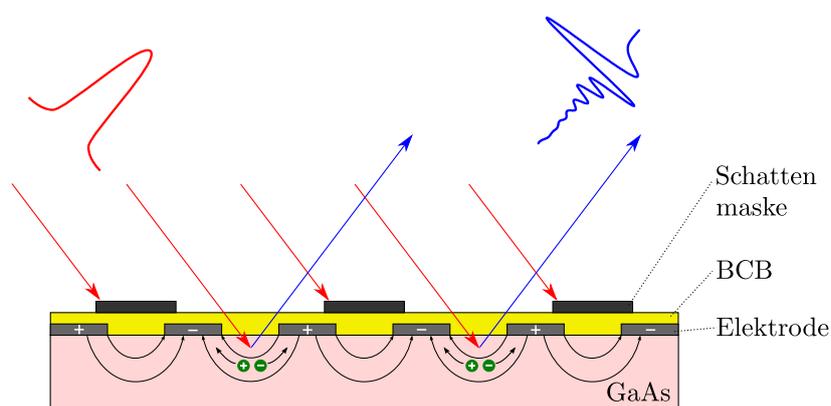


Abbildung 2.16: Querschnitt und Funktionsweise des THz-Emitters. Der Emitter besteht aus einem GaAs-Chip, auf dem sich zwei ineinander liegende metallische Fingerstrukturen als Elektroden, eine Isolatorschicht aus Benzocyclobuten (BCB) und eine sogenannte metallische Schattenmaske befinden.

⁸Die spektrale Bandbreite entspricht hier der Halbwertsbreite.

⁹Da die Beweglichkeit der Elektronen viel größer als die der Löcher ist, wird die THz-Strahlung vorwiegend durch die Elektronen erzeugt.

Detektion der THz-Strahlung

Der Aufbau zur elektrooptischen Abtastung des THz-Feldes (engl. *electro-optic sampling*) [75] besteht aus einem elektrooptischen Kristall aus Zinktellurid (ZnTe), einem $\lambda/4$ -Plättchen, einem Wollaston-Prisma und zwei gegeneinander gepolten Photodioden (siehe Abb. 4.9). Der THz-Puls wird auf den ZnTe-Kristall fokussiert und mit einem linear polarisierten Laserpuls überlagert. Der in $[110]$ -Richtung orientierte Kristall besitzt doppelbrechende Eigenschaften. Das Feld des THz-Pulses ändert auf dem Pockels-Effekt basierend die Brechungsindexe der ordentlichen und außerordentlichen Kristallrichtungen. Infolgedessen erfährt der abfragende Laserpuls eine Drehung seiner Polarisationsrichtung, welche von der Polarität des vorliegenden THz-Feldes abhängig ist. In technischer Hinsicht wird die Detektion der Drehung dadurch erreicht, dass der abfragende Laserpuls durch ein $\lambda/4$ -Plättchen propagiert, wo seine Polarisation in eine elliptische umgewandelt wird. Anschließend wird in einem Wollaston-Prisma der Unterschied des ordentlichen und des außerordentlichen Strahls sichtbar gemacht, welche jeweils von einer der beiden gegeneinander gepolten Photodioden detektiert werden. Um das Intensitätsrauschen des Abfragepulses zu eliminieren, wird der Differenzstrom der beiden Photodioden gemessen, der proportional zur elektrischen Feldstärke des THz-Pulses ist [76, 77]. Der Strom einer einzelnen Photodiode beträgt etwa 3 mA, während der Differenzstrom typischerweise im Bereich von 0 bis 10 μA liegt.

Da der THz-Puls eine Länge von Pikosekunden besitzt, kann dieser durch den femtosekundenlangen Abfragepuls abgetastet werden. Dabei wird der optische Weg des Anregungspulses, der auf den THz-Emitter trifft, durch eine Verzögerungsstufe variiert.

2.4.2 Elektromodulation

Eine praktikable Methode, nanoskopische Filme zu untersuchen, ist das Prinzip der Elektromodulation, bei der in den untersuchten Halbleiter gezielt entweder Elektronen oder Löcher injiziert werden. Die elektrische Injektion von Ladungsträgern lässt sich an elektronisch ansteuerbaren Halbleiterbauelementen ermöglichen. Seit der Jahrtausendwende wurde der Transport von elektrisch injizierten Ladungsträgern in Halbleitern vorwiegend an Feldeffekttransistorstrukturen untersucht [35–37, 78]. In der THz-Spektroskopie fand die Elektromodulationstechnik in folgenden Gebieten Anwendung: Zum einen wurde in GaAs/ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ -Heterostrukturen die Dynamik elektronischer Anregungen untersucht [24] und zum anderen wurde die Ladungsträgerverteilung in Halbleitern mit Hilfe eines THz-Mikroskops bestimmt [76].

Um die Transporteigenschaften der Ladungsträger im Halbleiter zu erfassen, muss ein Unterschied in der Transmission der THz-Strahlung durch das Bauelement erreicht werden.

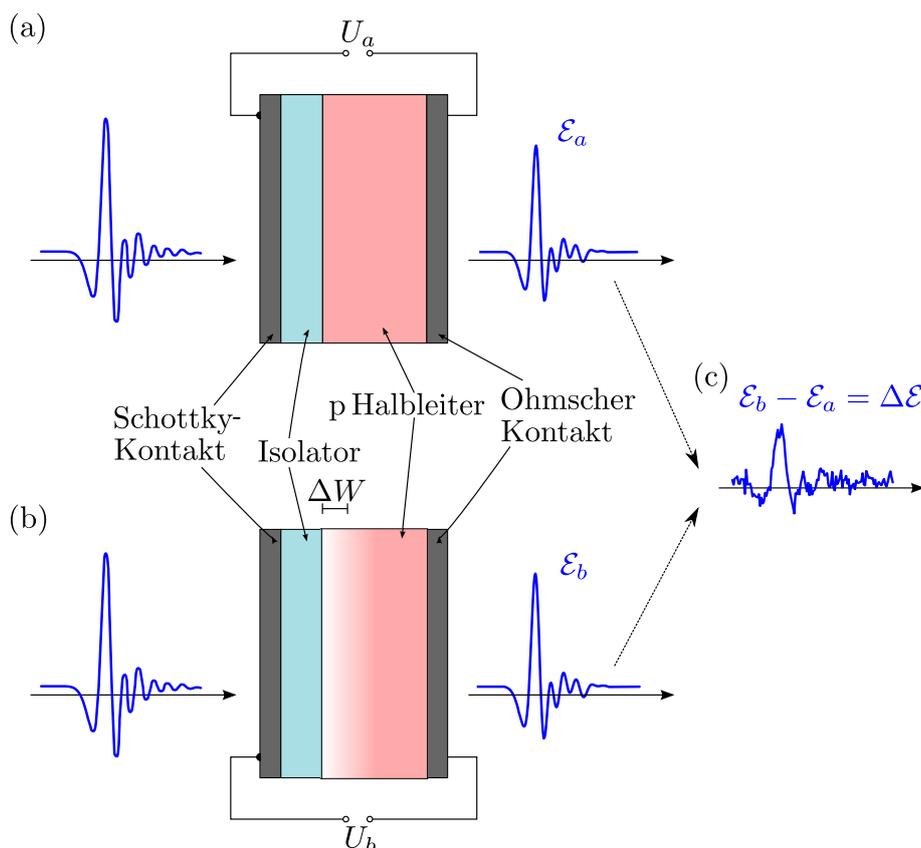


Abbildung 2.17: Messprinzip an einem Bauelement mit einem p-Typ als Halbleiter. (a) Am Schottky-Kontakt ist die Spannung U_a angelegt. (b) Am Schottky-Kontakt ist die Spannung $U_b \neq U_a$ angelegt. Dadurch ändert sich die Verteilung der Ladungsträgerdichte, angedeutet durch die Farbe im Halbleiter. (c) Differenzielles THz-Signal $\mathcal{E}_b - \mathcal{E}_a = \Delta \mathcal{E}$. \mathcal{E}_a und \mathcal{E}_b sind die THz-Transienten, wenn am Schottky-Kontakt die Spannungen U_a bzw. U_b angelegt sind.

Besonders geeignet dafür sind MIS (engl. *metal-insulator-semiconductor*) -Dioden, wie in Abb. 2.17 gezeigt, da sie technisch am einfachsten zu realisieren sind. Dem Isolator wird eine wichtige Rolle zugeteilt, da er die injizierten Ladungsträger daran hindert, sich durch das Bauelement bis hin zur gegenüberliegenden Elektrode zu bewegen. Auf dem Weg durch das Bauelement wechselwirkt die THz-Strahlung mit den angereicherten Ladungsträgern, was eine Änderung der Transmission aufgrund von Absorption und Dispersion zur Folge hat. Bei der differentiellen Technik der Elektromodulation wird die Transmission durch das Bauelement zweimal aufgenommen: einmal mit injizierten Ladungsträgern und einmal ohne. Der resultierende Transmissionsunterschied kann somit ganz konkret den injizierten Ladungsträgern zugeordnet werden. Alle weiteren dispersiven Beiträge durch Metallkontakte und Substrat fallen heraus. Das Messprinzip wird anhand des Beispiels von einem p-Halbleiter in Abb. 2.17 illustriert. Für dieses Beispiel ist anzumerken, dass Ladungsträger

nicht injiziert werden, sondern durch das Anlegen einer Spannung extrahiert werden. Beispielsweise liegen im Teil (a) der Abbildung am Schottky-Kontakt die Spannung $U_a = 0$ V und im Teil (b) der Abbildung die Spannung $U_b > 0$ V an. Wird jeweils ein THz-Puls im entsprechenden Zustand aufgenommen, dann entsteht ein Transmissionsunterschied (siehe Abb. 2.17(c)), da im Verarmungszustand (Abb. 2.17(b)) weniger Ladungsträger vorhanden sind, welche die THz-Strahlung absorbieren. Die Verarmungszone ändert sich um die Breite ΔW , wodurch sich eine Änderung der Flächenladungsträgerdichte um $\Delta n_{2D} = n_{3D} \cdot \Delta W$ ergibt.

Allerdings gilt es zu beachten, dass die beiden THz-Pulse \mathcal{E}_a und \mathcal{E}_b nicht mit zu großem Zeitabstand nacheinander aufgenommen werden sollen, da der Laser und andere Komponenten des Versuchsaufbaus signifikante Rauschquellen sind. In diesem Fall wäre es nahezu unmöglich, die kleinen Transmissionsunterschiede dem Δn_{2D} zuzuordnen.

Die technische Lösung bietet die Elektromodulation, bei der am Bauelement die Spannungen U_a und U_b mit einer Frequenz moduliert werden [34, 38]. Mit diesem Verfahren ist es möglich, für jeden Zeitpunkt t_i der THz-Transiente die beiden Felder $\mathcal{E}_a(t_i)$ und $\mathcal{E}_b(t_i)$ nahezu gleichzeitig aufzunehmen. Falls beispielsweise der Laser ein Rauschsignal verursacht, dann wird das Rauschen von beiden Transienten gleichzeitig berücksichtigt und fällt beim anschließenden Normieren (siehe Gl. (2.45)) heraus.

2.4.3 Transmission durch Mehrschichtsysteme

Das differentielle Signal bei der Elektromodulation kommt durch die Änderung der Verarmungszone ΔW zustande, in dem sich die Ladungsträgerdichte des Halbleiters ändert. Dies bewirkt eine Änderung des Brechungsindex und der Absorption der THz-Strahlung ausschließlich in dieser Schicht. Als Folge des veränderten Brechungsindex werden gleichzeitig das Reflexions- und Transmissionsverhalten an den Grenzflächen dieser Schicht geändert. Somit wird die gesamte Transmission des THz-Feldes durch das Bauelement beeinflusst. Dies erfordert die Analyse von Dreischichtsystemen, wie in Abb. 2.18 dargestellt. Übrig bleibt ein System aus drei Schichten mit den komplexen Wellenvektoren \tilde{k}_1 , \tilde{k}_2 und \tilde{k}_3 . In jeder einzelnen Schicht des Systems propagiert die THz-Strahlung mit dem Wellenvektor

$$\tilde{k} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon(\omega)} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_b + \frac{i\tilde{\sigma}_{3D}}{\omega\epsilon_0}} \quad . \quad (2.41)$$

Gemäß den Fresnelschen Formeln lauten an der Grenzfläche zwischen der i -ten und j -ten Schicht der Reflexionskoeffizient

$$r_{ij} = \frac{\tilde{k}_i - \tilde{k}_j}{\tilde{k}_i + \tilde{k}_j} \quad (2.42)$$

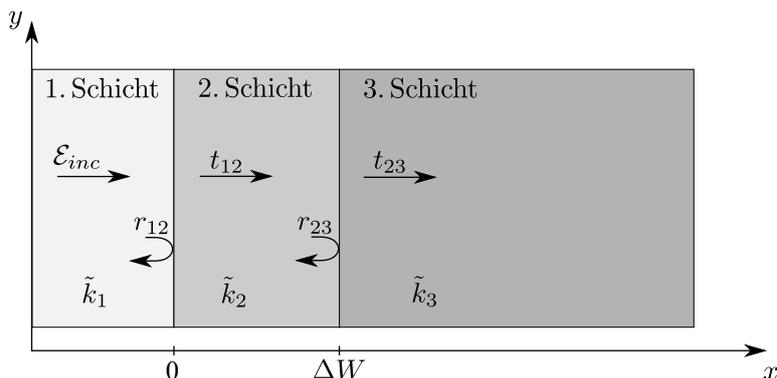


Abbildung 2.18: Wellenausbreitung des Feldes \mathcal{E}_{inc} durch ein Dreischichtsystem. Die Größen r_{ij} und t_{ij} sind Reflexions- und Transmissionskoeffizienten zwischen i -ter und j -ter Schicht. In diesem Beispiel könnte die erste Schicht die Verarmungszone, die zweite Schicht der modulierte Teil der Verarmungszone und die dritte Schicht der nicht modulierte Teil des Halbleitersubstrates sein.

und der Transmissionskoeffizient

$$t_{ij} = \frac{2\tilde{k}_i}{\tilde{k}_i + \tilde{k}_j} \quad . \quad (2.43)$$

Die Transmission in die dritte Schicht lautet [79]

$$t_{123} = \frac{t_{12}t_{23}e^{i\tilde{k}_2\Delta W}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2i\tilde{k}_2\Delta W}} = \frac{4\tilde{k}_1\tilde{k}_2e^{i\tilde{k}_2\Delta W}}{(\tilde{k}_1 + \tilde{k}_2)(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_3) + (\tilde{k}_1 - \tilde{k}_2)(\tilde{k}_2 - \tilde{k}_3)e^{2i\tilde{k}_2\Delta W}} \quad . \quad (2.44)$$

Wird während der Elektromodulation zwischen den Spannungen U_a und U_b geschaltet, ändert sich lediglich der Wellenvektor in der zweiten Schicht. Bezogen auf das gesamte Dreischichtsystem ändert sich die Transmission von $t_a = t_{123}(U_a)$ zu $t_b = t_{123}(U_b)$. Das genormte differentielle THz-Signal ergibt sich somit zu:

$$S = \frac{\mathcal{E}_b - \mathcal{E}_a}{\mathcal{E}_a} = \frac{\Delta\mathcal{E}}{\mathcal{E}_a} = \frac{t_b - t_a}{t_a} \quad (2.45)$$

Das Endergebnis von S hängt allerdings von der Anordnungsgeometrie des Dreischichtsystems ab. Zwei Anordnungen sind möglich, die im Folgenden asymmetrische und symmetrische Geometrie genannt werden.

Asymmetrische Geometrie

Die asymmetrische Geometrie tritt auf, wenn die Breite der Verarmungszone in einem Halbleiter moduliert wird. Der Zusammenhang ist in Abb. 2.19 anhand des Beispiels eines n-Halbleiters illustriert. In diesem Beispiel ist die erste Schicht die Verarmungszone

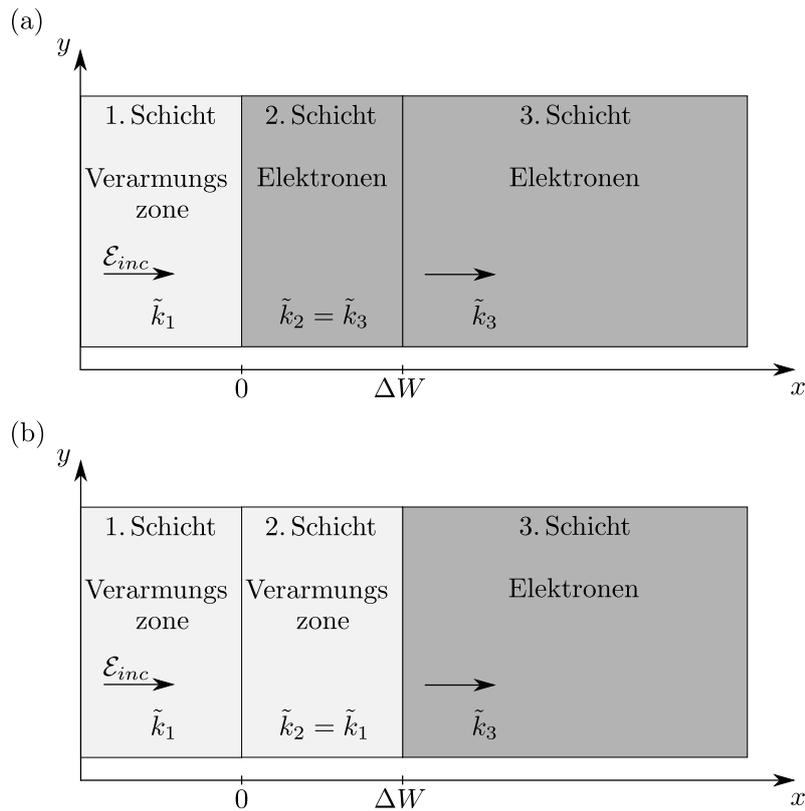


Abbildung 2.19: Messung im Verarmungsmodus während der Elektromodulationsspektroskopie. (a) Am Bauelement ist die Spannung U_a angelegt. (b) Am Bauelement ist U_b angelegt.

des Halbleiters, in der der Wellenvektor \tilde{k}_1 vorliegt. Die Schicht enthält keine mobilen Ladungsträger, so dass ihre Wellenzahl nur noch von der Hintergrundpermittivität des Halbleiters abhängt und somit reell wird. Die zweite Schicht entspricht dem modulierten Teil ΔW der Verarmungszone mit dem Wellenvektor \tilde{k}_2 . Bei der Modulationsspannung U_a liegt hier die gleiche Dichte an Ladungsträgern wie in der dritten Schicht, die dem nichtmodulierten Halbleitersubstrat entspricht, vor. Für diesen Fall gilt $\tilde{k}_2 = \tilde{k}_3$. Dagegen liegen bei angelegter Spannung U_b keine Ladungsträger vor. Die zweite Schicht besitzt die gleichen optischen Eigenschaften wie die erste Schicht, so dass $\tilde{k}_2 = \tilde{k}_1$ gilt. Die komplexwertige Transmission des THz-Feldes lautet für die beiden Schaltzustände:

$$t_a = \frac{4k_1 e^{i\tilde{k}_3 \Delta W}}{2(k_1 + \tilde{k}_3)} \quad \text{und} \quad t_b = \frac{4k_1 e^{ik_1 \Delta W}}{2(k_1 + \tilde{k}_3)} \quad (2.46)$$

Damit wird das relative Transmissionssignal zu:

$$S = \frac{t_b - t_a}{t_a} = \frac{e^{ik_1 \Delta W} - e^{i\tilde{k}_3 \Delta W}}{e^{i\tilde{k}_3 \Delta W}} \quad (2.47)$$

Die differentiellen THz-Signale sind meist kleiner als 10^{-2} , was eine Entwicklung des obigen Ausdrucks nahelegt. Unter Berücksichtigung von Gl. (2.41) ergibt sich somit:

$$S = e^{i(k_1 - \tilde{k}_3)\Delta W} - 1 \approx i\Delta W(k_1 - \tilde{k}_3) = i\Delta W \frac{\omega}{c} \left(\sqrt{\epsilon_b} - \sqrt{\epsilon_b + \frac{i\tilde{\sigma}_{3D}}{\omega\epsilon_0}} \right) \quad (2.48)$$

Bei ausreichend schwach dotierten Halbleitern gilt die Beziehung $\frac{\tilde{\sigma}_{3D}}{\omega\epsilon_0} \ll \epsilon_b$, so dass sich das relative Transmissionssignal zu

$$\begin{aligned} S &= i\Delta W \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_b} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{i\tilde{\sigma}_{3D}}{\omega\epsilon_0\epsilon_b}} \right) \stackrel{c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0\epsilon_0}}}{\approx} i\Delta W \omega \sqrt{\mu_0\epsilon_0\epsilon_b} \left(1 - 1 - \frac{i\tilde{\sigma}_{3D}}{2\omega\epsilon_0\epsilon_b} \right) \\ &= \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \frac{\tilde{\sigma}_{3D}\Delta W}{2\sqrt{\epsilon_b}} = \frac{Z_0}{2\sqrt{\epsilon_b}} \Delta\tilde{\sigma}_{2D} \end{aligned} \quad (2.49)$$

vereinfacht, wobei $Z_0 = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0}$ die Vakuumimpedanz ist. Das Produkt aus Leitfähigkeit $\tilde{\sigma}_{3D}$ und der Änderung der modulierten Schicht ΔW entspricht der Flächenleitfähigkeit $\Delta\tilde{\sigma}_{2D}$. Diese Näherung kann auch aus dem Ampereschen Durchflutungsgesetz hergeleitet werden (siehe Abschnitt A.2.1 im Anhang) [38]. Dieser Ansatz ist jedoch nicht mehr bei höher dotierten Halbleiterschichten gerechtfertigt.

Die Gleichungen (2.48) und (2.49) können nicht nur für Messungen im Verarmungsmodus benutzt werden, sondern auch für Akkumulationsmessungen. Dabei müssen die beiden Skizzen in Abb. 2.19 nur vertauscht werden. Die erste Schicht kann schließlich dem Isolator zugeordnet werden, der näherungsweise dieselbe Hintergrunddielektrizitätskonstante besitzt wie der Halbleiter. Die zweite Schicht wäre dann die Verarmungszone der Breite ΔW bei Spannung U_a , welche bei der Akkumulation verschwindet, wenn U_b angelegt wird. Folglich müssen die Wellenvektoren in den Exponenten von Gl. (2.47) vertauscht werden:

$$S = \frac{t_b - t_a}{t_a} = \frac{e^{i\tilde{k}_3\Delta W} - e^{ik_1\Delta W}}{e^{ik_1\Delta W}} \quad (2.50)$$

Demzufolge lässt sich für schwach dotierte Halbleiter diese Gleichung zu

$$S = -\frac{Z_0}{2\sqrt{\epsilon_b}} \Delta\tilde{\sigma}_{2D} \quad (2.51)$$

entwickeln. Im Gegensatz zu Gl. (2.49) bei Messungen im Verarmungsmodus hat Gl. (2.51) ein negatives Vorzeichen, da das differentielle Signal $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_b - \mathcal{E}_a$ aufgrund der Absorption zusätzlicher Ladungsträger im Akkumulationsmodus einen negativen Hauptpeak hat.

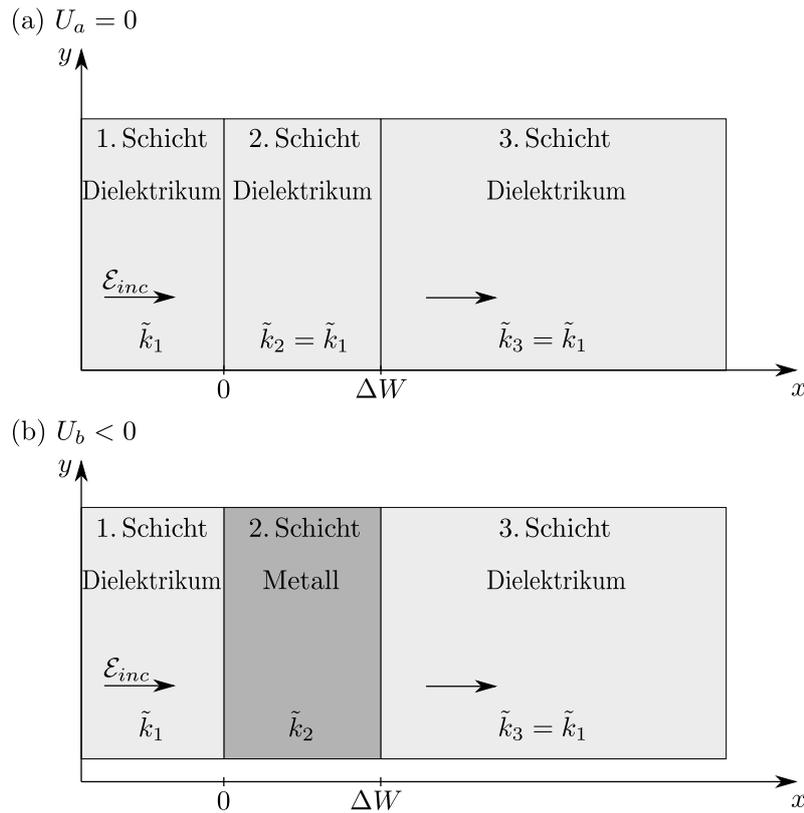


Abbildung 2.20: Messung im Akkumulationsbetrieb eines organischen p-Halbleiters während der Elektromodulationsspektroskopie. (a) Am Bauelement ist die Spannung $U_a = 0$ angelegt. (b) Am Bauelement ist $U_b < 0$ angelegt.

Symmetrische Geometrie

Organische Halbleiter besitzen im Gleichgewichtszustand kaum eine Leitfähigkeit. Erst im Akkumulationsbetrieb¹⁰ bildet sich eine leitende Zone der Breite ΔW aus. Die gleiche Situation liegt bei anorganischen Halbleitern im Inversionsmodus vor. Die invertierten Ladungsträger häufen sich im Halbleiter an der Grenzfläche zum Isolator hin an. Dabei wird angenommen, dass die Anzahl der auftretenden invertierten Ladungen viel größer ist als die Zahl der verdrängten Majoritätsladungsträger. Näherungsweise können letztere also in der Modellrechnung vernachlässigt werden.

In Abb. 2.20 ist das Prinzip der symmetrischen Struktur für den Akkumulationsbetrieb eines organischen Halbleiters vom Typ p dargestellt. Die erste Schicht entspricht der Isolatorschicht in der MIS-Struktur. Hier liegt der Wellenvektor \tilde{k}_1 vor, welcher nur von ϵ_b abhängt und somit reell ist. Die zweite Schicht ist der modulierte Teil und die dritte Schicht der nichtmodulierte Teil des Halbleitersubstrates. Im Gleichgewichtszustand bei

¹⁰In der Literatur zu organischen Halbleitern wird dieser Zustand häufig auch Inversionszustand genannt, obwohl dies nicht ganz korrekt ist.

$U_a = 0$ verhält sich der Halbleiter wie ein Dielektrikum, das näherungsweise die gleiche relative Permittivität ϵ_b besitzt wie der Isolator (siehe Abb. 2.20(a)). Im Fall der Akkumulation bei Spannung $U_b < 0$ ist die zweite Schicht metallisch, was dem leitenden Kanal entspricht (siehe Abb. 2.20(b)). Für die Transmissionskoeffizienten ergibt sich¹¹:

$$t_a = e^{ik_1\Delta W} \quad \text{und} \quad t_b = \frac{2k_1}{2k_1 - i\Delta W(k_1^2 + \tilde{k}_2^2)} \quad (2.52)$$

und für die relative differentielle Transmission des THz-Signals gilt

$$S = -\frac{Z_0}{2\sqrt{\epsilon_b}}\Delta\sigma_{2D} \quad . \quad (2.53)$$

Das negative Vorzeichen bedeutet auch hier, dass das differentielle Feld $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_b - \mathcal{E}_a$ einen negativen Hauptpeak hat, da die eingebrachten Ladungsträger im Akkumulations- bzw. Inversionszustand zusätzlich THz-Strahlung absorbieren.

¹¹Eine Herleitung dieser Formeln findet sich im Abschnitt A.2.2 des Anhangs.

3 Stand der Wissenschaft

Die THz-Spektroskopie an Halbleitern zeichnet sich insbesondere darin aus, dass die Streuraten $\gamma = 1/\tau$ von Ladungsträgern gerade in ihrem Spektralbereich liegen. Sie ermöglicht es, die lokalen Transporteigenschaften von Ladungsträgern zu erfassen, wie bereits in Kapitel 2 dargestellt wurde. Während die ersten THz-Arbeiten über anorganische Volumenhalbleiter berichteten, spezialisierten sich jüngere Studien seit der Jahrtausendwende sowohl auf anorganische Nanomaterialien und Dünnschichten als auch auf organische Filme. Ziel der folgenden Abschnitte ist es, den Stand der Wissenschaft zu umreißen, wie er zu Beginn dieser Arbeit vorlag.

3.1 Verbreitete Messprinzipien

Die ersten Experimente, Halbleiter mittels THz-Spektroskopie zu charakterisieren, wurden an makroskopischen Proben durchgeführt, deren Dicke d meist die Wellenlänge λ der THz-Strahlung übertraf [19–21, 23, 80]. An Materialien dieser Dicke ist es ein Leichtes, die Ladungsträgerdynamiken zu erfassen, indem zwei Transmissionsmessungen durchgeführt werden: einmal mit Probe und einmal ohne Probe im Strahlengang. Der THz-Puls ist aufgrund von Absorption im Material kleiner als bei der Referenzmessung ohne Probe und aufgrund der Dispersion zeitlich um Δt verschoben, wie in Abb. 3.1 dargestellt. Aus dem Unterschied der Amplituden- und Phasenspektren beider Messungen können die dielektrische Funktion aber auch die frequenzabhängige Leitfähigkeit des Halbleiters bestimmt werden [19–21, 23, 80].

Im Fall von dünnen Halbleiterfilmen mit $d \ll \lambda$ ist die eben geschilderte Methode ungeeignet, da mit d sowohl die Absorption als auch die Dispersion der Probe abnimmt. Der relative Transmissionsunterschied der THz-Messungen ist dann so klein, dass das Langzeitrauschen der Laserquelle bzw. der Messapparatur die Messung stark beeinflussen könnte. In zahlreichen Arbeiten wurde dieses Problem dadurch gelöst, die Ladungsträgerdichte durch optische Injektion signifikant zu erhöhen. Wenige Pikosekunden nach der optischen Injektion kann die Leitfähigkeit des generierten Ladungsträgerplasmas mit dem THz-Puls abgefragt werden [17, 26–29, 32]. Die Generation der freien Ladungsträger durch Licht be-

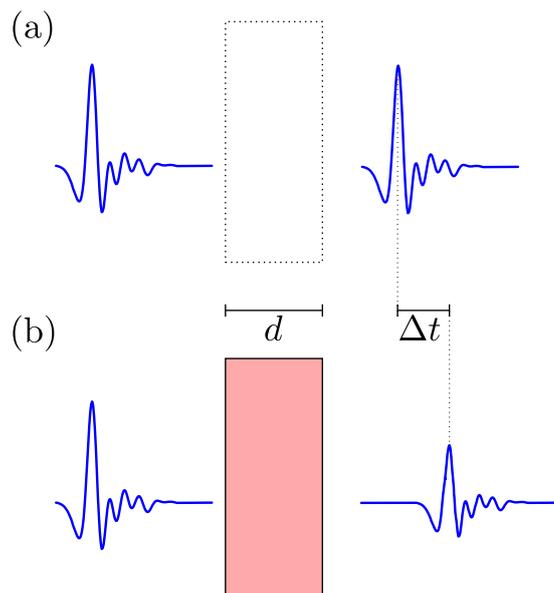


Abbildung 3.1: Messprinzip bei makroskopischen Proben, deren Dicke d viel größer als die Wellenlänge der THz-Strahlung ist. (a) Referenzmessung ohne Probe im Strahlengang. (b) Messung mit Probe im Strahlengang.

sitzt jedoch den gravierenden Nachteil, dass sowohl Elektronen als auch Löcher gleichzeitig untersucht und ihre Dynamiken nicht separiert werden.

3.2 Ergebnisse anderer Studien

3.2.1 Anorganische Volumenhalbleiter

In den wohl bekanntesten monokristallinen Halbleitern Si und GaAs ist der Ladungsträgertransport weitestgehend geklärt, dennoch wurden in den vergangenen Jahrzehnten nicht nur übereinstimmende Ergebnisse geliefert. So berichten viele THz-Studien über das klassische Drude-Verhalten der Ladungsträger [19, 21, 81], allerdings werden auch geringfügige Abweichungen vom Drude-Modell beobachtet [23, 82–84]. Darüber hinaus sollte die Streuzzeit der Ladungsträger von deren Energie abhängen [85], was die Behandlung des Transports im Rahmen der Boltzmann-Transport-Gleichung erfordert [20]. Der Drude-Transport wird auch in anderen Volumenhalbleitern, wie GaN [80] und Titandioxid (TiO_2) [17, 81] beobachtet, während in ZnO ebenfalls kleine Abweichungen davon auftreten [86].

3.2.2 Anorganische Dünnsfilme

In den modernen Materialwissenschaften werden zahlreiche polykristalline und nanoskopische Materialien hergestellt. Vor ihrer Anwendungsreife ist die Kenntnis ihrer elektronischen Transportprozesse von Bedeutung. Wie in Abschnitt 2.2 dargestellt, ist es häufig unmöglich, mit klassischen Methoden elektrische Transportparameter zu bestimmen, da die Materialien meist nur zu Dünnsfilmen mit begrenzter Fernordnung prozessiert werden können. Daher wurde in zahlreichen Arbeiten der Ladungstransport mit Hochfrequenzfeldern der THz-Strahlung charakterisiert. Die Halbleiterfilme bestehen aus Körnern, deren Durchmesser kleiner als die Wellenlänge der THz-Strahlung ist. Bei fast allen Filmen wurden signifikante Abweichungen vom Drude-Modell festgestellt.

Einerseits wurde die frequenzabhängige Leitfähigkeit mit Hilfe des Drude-Smith-Modells beschrieben [26, 28, 29, 32, 33, 87–90]. Rückstreuungprozesse der Ladungsträger wurden dabei in nanokristallinen Filmen aus Si [29, 90], TiO₂ [32, 87], ZnO [28] und Vanadiumdioxid (VO₂) [33] beobachtet. Des Weiteren lassen sich die experimentellen Daten in Nanopartikeln aus Indiumphosphid (InP) [26], in Nanostäbchen aus Indiumnitrid (InN) [88] und in aus InGaN/GaN bestehenden Quantentöpfen [89] mit dem Drude-Smith-Modell reproduzieren.

Andererseits wurde eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit der Theorie effektiver Medien erreicht [17, 28, 30, 91]. So wird die Leitfähigkeit in nanoporösem TiO₂ [17] und in einem VO₂-Film [30] mit Hilfe der Maxwell-Garnett-Theorie interpretiert, während in Nanomaterialien aus Cadmiumselenid (CdSe) [91] und ZnO [28] das Bruggeman-Modell Anwendung findet.

In anderen Arbeiten wurden Abweichungen vom Drude-Modell mit Plasmonresonanzen erklärt. Anwendung fand dieses Modell in Si-Partikeln [27] und in Nanodrähten aus GaAs [92]. Allerdings ist diese Erklärung nicht konsistent mit dem allgemeinen Verständnis zur optischen Anregung von Plasmonen.

Über eine Ausnahme bei polykristallinen Filmen wird in [31] berichtet. Die THz-Transmission lässt auf das Drude-Modell in 120 bis 200 nm dicken ZnO-Filmen schließen.

3.2.3 Organische Materialien

Da organische Halbleiter im Vergleich zu einer Vielzahl an anorganischen Materialien eine kleine Mobilität besitzen, sind in der THz-Spektroskopie folglich kleine Signalstärken vorhanden. Dies war bisher ein großes technisches Hindernis, was die geringe Anzahl bisheriger Arbeiten erklärt.

Transmissionsmessungen an dotierten Polymeren mittels THz-Strahlung legen nahe, dass im Fall einer hohen Leitfähigkeit das Drude-Modell dem Transport zugrunde liegt [93],

während im Fall einer geringen Leitfähigkeit Lokalisierungsmerkmale nach Mott und Kaveh [94] eine Rolle spielen [95, 96]. In einwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen wird der Ladungstransport mit Hilfe der Maxwell-Garnett-Theorie beschrieben [97].

Einige Arbeitsgruppen erhöhten die Signalstärken, indem freie Ladungsträger in organischen Molekülen [98–100] und in Polymeren [101–103] sowie in einwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen [104] optisch injiziert wurden. Zum einen liegt in molekularen Festkörpern ein Bandtransport vor [99, 100] und zum anderen wurden Mobilitäten im Bereich von $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen. Der Nachteil der optischen Injektion ist jedoch, dass der untersuchte Transport gleichzeitig von Löchern und Elektronen beeinflusst wird [103]. Demzufolge können ihre Dynamiken nicht separiert werden. Darüber hinaus können die injizierten Elektron-Loch-Paare zu Exzitonen relaxieren, so dass keine quantitative Aussage zu den THz-Messungen möglich ist [101]. Als Exziton wird der gebundene Zustand von Elektron und Loch bezeichnet, die durch ihre Coulomb-Anziehung untereinander wechselwirken. Besonders in organischen Halbleitern können sie aufgrund ihrer großen effektiven Masse und kleinen Permittivität stark gebunden sein.

4 Experimentelle Methoden

Dieses Kapitel stellt die wichtigsten Geräte und Anlagen, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, vor. Der erste Abschnitt befasst sich mit zwei Anlagen, die eigens für die Herstellung der Bauelemente angefertigt wurden: eine Anlage für die Sprühpyrolyse von Zinkoxid und eine Anlage für die Abscheidung von Parylen-N. Der zweite Abschnitt beschreibt die Messprinzipien für die elektrische Charakterisierung der Proben. Der darauffolgende Abschnitt geht ausführlich auf den experimentellen Aufbau zur THz-Spektroskopie sowie auf charakteristische Größen der Messapparatur ein.

4.1 Herstellung der Proben

Für die Prozessierung der Bauelemente werden verschiedene Verfahren zur Dünnschichtabscheidung von Schichten verwendet. Die Metallschichten für Schottky-Kontakte und Ohmsche Kontakte aber auch das in dieser Arbeit verwendete Pentacen werden thermisch nach dem Prinzip der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl. *physical vapor deposition*, PVD) im Hochvakuum aufgedampft. Da das thermische Verdampfen in der Herstellung von Halbleiterbauelementen wohlbekannt ist, wird in dieser Arbeit auf das Verfahren nicht näher eingegangen. Für die Abscheidung von Zinkoxid durch Sprühpyrolyse und vom Isolator Parylen-N durch chemische Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapor deposition*, CVD) wurden zwei Anlagen konstruiert, die in den folgenden Unterabschnitten beschrieben werden.

4.1.1 Sprühpyrolyse von Zinkoxid

Das in dieser Arbeit zu untersuchende nanokristalline Zinkoxid wurde durch Sprühpyrolyse abgeschieden [105–109]. Die dafür konstruierte Anlage ist in Abb. 4.1 skizziert. Eine 0.1-molare Zinkacetatdihydrat ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$)-Lösung in einer Mischung aus Wasser (H_2O) und Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) im Verhältnis 1:3 wird von einem Erlenmeyerkolben aus mittels Stickstoffgas (N_2 -Gas) zu einem Aerosol zerstäubt. Das Aerosol wird in eine Kammer geleitet, in der sich eine Heizplatte mit $T = 360^\circ\text{C}$ befindet. Auf dieser Platte befinden sich

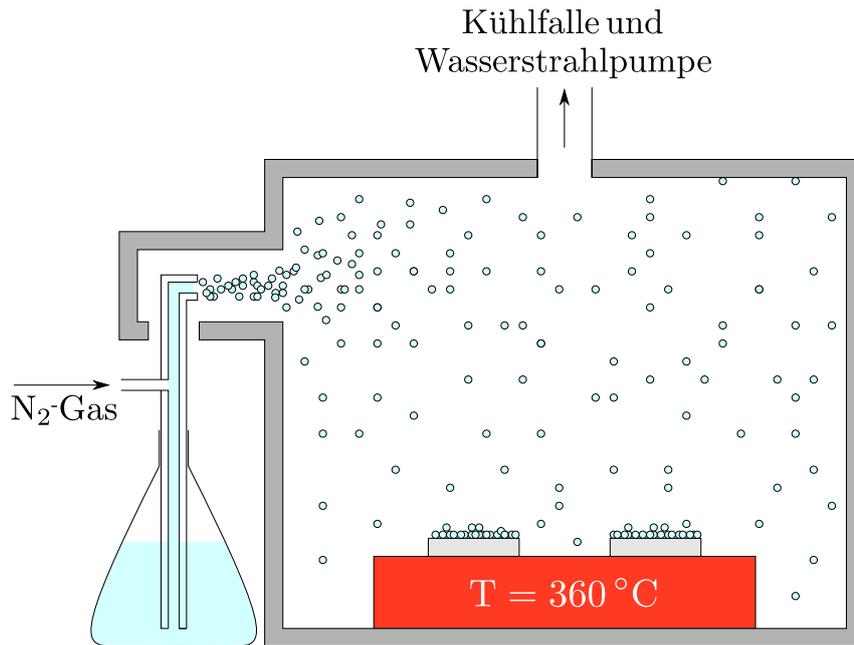
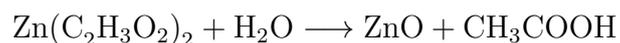


Abbildung 4.1: Skizze der Sprühpyrolyse-Anlage. Die Anlage, ca. 45 cm lang, 31 cm breit und 31 cm hoch, besteht aus einer Kammer, in der die Substrate auf einer Heizplatte mit $T = 360\text{ °C}$ positioniert werden. An der einen Seite gelangt die Sprühlösung als Aerosol in die Kammer, während an der Oberseite der Kammer die Abfallprodukte der Lösung in eine Kühlfalle von einer Wasserstrahlpumpe aus abgesaugt werden.

Substrate für die Bauelemente. Auf den Substraten wird das Zinkacetatdihydrat unter Abspaltung von Essigsäure (CH_3COOH) in ZnO umgewandelt. Die entsprechende chemische Reaktion lautet:



Die Abfallprodukte der Reaktion werden mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Auf dem Weg zur Pumpe extrahiert eine Kühlfalle die Abfallprodukte aus dem Luftstrom. Detaillierte Angaben zur Zusammensetzung der Sprühlösung und zu den Wachstumsparametern finden sich im Anhang C.

Mittels Sprühpyrolyse wurden ca. 200 nm dicke polykristalline ZnO-Filme sowohl auf Saphir als auch auf Silizium mit einer Rate von 12 nm/min abgeschieden. Wie in Kapitel 7 dargestellt wird, sind die Schichten n-dotiert. Außerdem hängt der Wachstumsprozess stark von der Wahl des Substrates ab.

4.1.2 Chemische Gasphasenabscheidung von Parylen-N

Wie in Abschnitt 2.4.2 dargestellt wurde, wird für die elektrische Injektion von Ladungsträgern ein Isolator benötigt, um zu verhindern, dass die injizierten Ladungsträger durch die

MIS-Struktur bis hin zur gegenüberliegenden Elektrode fließen können. Vorausgegangene Experimente mit BCB und Polymethylmethacrylat (PMMA) waren nicht zufriedenstellend, da selbst mehrere hundert Nanometer dicke Schichten nicht pinholefrei waren. Sie wurden mittels Rotationsbeschichtung (engl. *spin coating*) aufgetragen. Allerdings setzt dies eine hochreine und glatte Oberfläche des Materials, auf das die Schichten aufgetragen werden, voraus. Wie beispielsweise in Kapitel 7 dargestellt wird, besitzen nicht alle Materialien, auf denen der Isolator aufgebracht wird, solche Oberflächen.

Ein neues vielversprechendes Material ist Parylen-N, das mittels CVD-Verfahrens aufgebracht wird. Parylen-N ist ein organisches Polymer, das biokompatibel, chemisch stabil und transparent ist. Außerdem besitzt sein Herstellungsverfahren den großen Vorteil gegenüber anderen Verfahren (z. B. Rotationsbeschichtung), dass es konform und pinholefrei auf rauen Oberflächen aufgebracht werden kann [110]. Die chemische Gasphasenabschei-

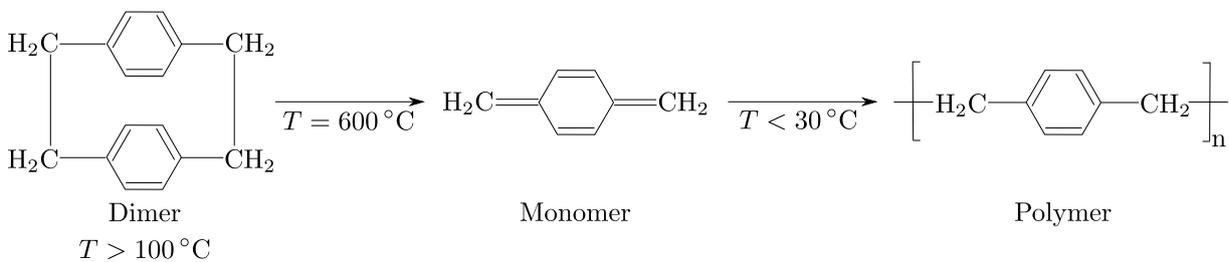


Abbildung 4.2: Chemische Reaktion bei der Synthese von Parylen-N.

dung von Parylen-N beruht auf den von Gorham entwickelten Prozess [111], welcher in Abb. 4.2 dargestellt ist. Das Dimer Di-para-Xylylen als Ausgangsmaterial sublimiert bei Temperaturen über 100 °C. Bei einer Temperatur um 600 °C wird das Dimer durch Pyrolyse in zwei Monomere gespalten. Die Monomere resublimieren auf Oberflächen, deren Temperatur kleiner als 30 °C ist, und polymerisieren. Die Wachstumsrate hängt von zahlreichen Faktoren ab. Die wichtigsten sind die Temperatur der Substrate und der Druck in der Anlage.

Zur Abscheidung von Parylen-N wurde von der Gruppe eine CVD-Anlage konstruiert, deren Aufbau sich an Ref. [112] orientiert und in Abb. 4.3 vereinfacht dargestellt ist. Die Anlage wird auf einen Druck von etwa 20 μ bar abgepumpt. Bei diesem Druck beträgt die mittlere freie Weglänge eines Stickstoffmoleküls in der Luft etwa 1 mm. Hieran erkennt man, dass sich das Parylen nicht geradlinig wie in einer PVD im Hochvakuum ausbreitet, sondern konform, auch an schwer erreichbaren Oberflächen des Substrates, abscheiden lässt. Das Dimer wird im Sublimationsofen platziert und sublimiert bei 120 °C. Anschließend gelangt das gasförmige Dimer in den sogenannten Pyrolyseofen, in dem es bei T = 600 °C in Monomere gespalten wird. Solange alle Komponenten der Anlage nicht ihre vorgegebenen Werte erreicht haben, sind Ventil B geöffnet und die Ventile A und C ge-

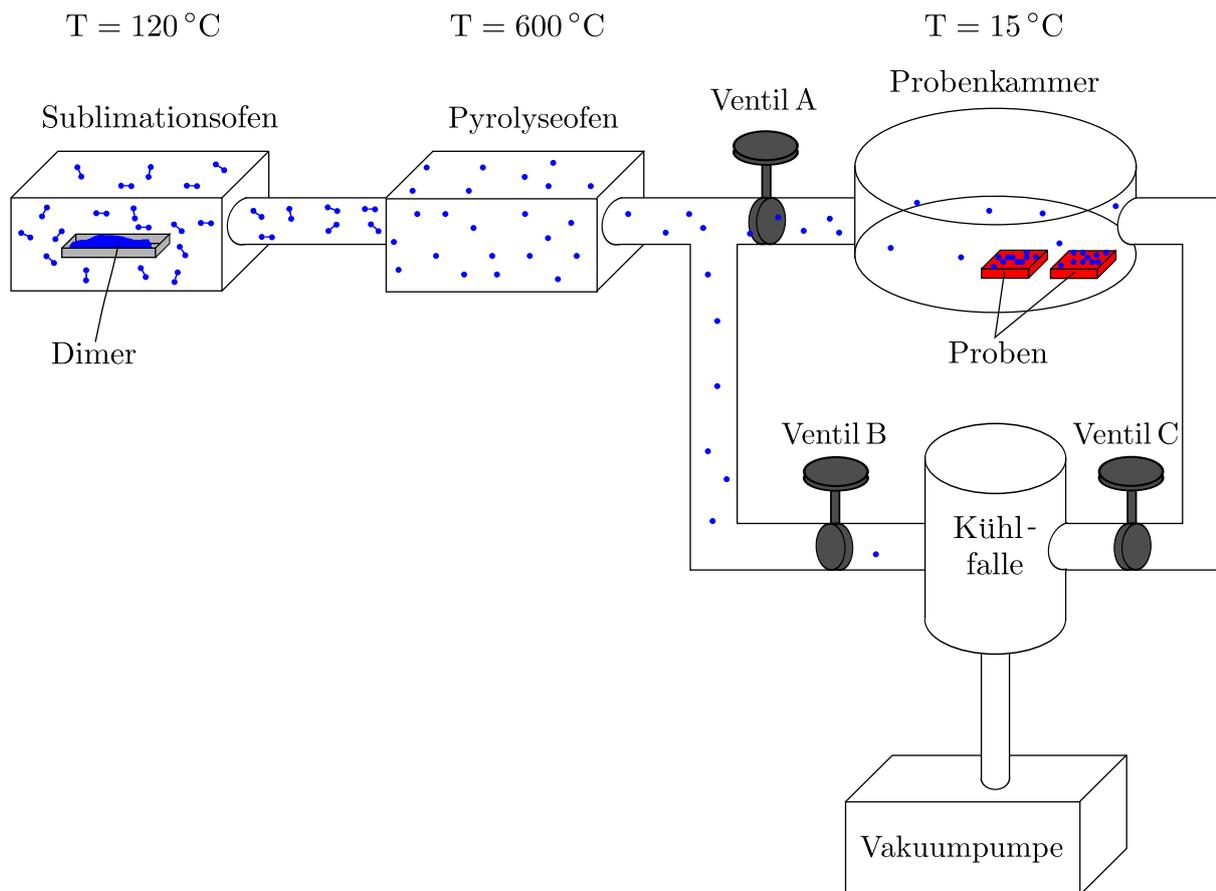


Abbildung 4.3: Aufbau der CVD-Anlage. Die Anlage besteht aus einem Sublimations- und einem Pyrolyseofen, einer Probenkammer, drei Ventile, einer Kühlfalle und einer Vakuumpumpe.

geschlossen. Ansonsten werden die Monomere in die Probenkammer eingeleitet, nachdem die Ventile A und C zuvor geöffnet und Ventil B geschlossen werden, lagern sich dort auf den Substraten ab und bilden ein Polymer. Die Substrate werden mit Hilfe eines Peltier-elementes auf $T = 15\text{ °C}$ gekühlt. Die überschüssigen Monomere, welche sich nicht in der Kammer ablagern, werden in eine mit flüssigem Stickstoff betriebene Kühlfalle geleitet. Hier wird eine Abscheidung des restlichen Parylens aus dem Luftstrom erzwungen, um eine Beschädigung der Vakuumpumpe zu verhindern. Um eine unerwünschte Ablagerung des Materials auf dem Weg von den Öfen zur Probenkammer zu verhindern, werden sämtliche Rohre zwischen den Öfen und der Kammer auf 130 °C geheizt.

4.2 Elektrische Charakterisierung der Proben

Eine der wichtigsten Kenngrößen der elektrischen Transporteigenschaften von Halbleitern ist die Mobilität der Ladungsträger. Ihr Wert hängt von der Beschaffenheit (Einkristall

oder polykristalline Schicht) des Materials ab. Ziel dieser Arbeit ist zwar die Bestimmung der Transporteigenschaften von Ladungsträgern mittels THz-Spektroskopie, allerdings werden alle zu untersuchenden Halbleiter zum Vergleich auch mittels konventioneller elektrischer Methoden charakterisiert. Hier bieten sich Hall-Messungen, Messungen an Feldeffekttransistoren und Kapazitäts-Spannungsmessungen an. Eine weitere wichtige Messung ist die Bestimmung der Flächenladungsträgerdichte Δn_{2D} . Sie gibt an, wie viele Ladungsträger moduliert werden, wenn zwischen den Spannungen U_a und U_b moduliert wird.

4.2.1 Hall-Messung

Für die elektrische Bestimmung des spezifischen Widerstandes ρ , der Mobilität μ und der Dotierung n_{3D} von Halbleitern wird die Messmethode nach Van der Pauw verwendet [113]. Die Halbleiterschicht muss dabei vier Kontakte am Rand und eine gleichförmige Dicke d besitzen. In Abb. 4.4 ist die Methode dargestellt. Für die Berechnung von ρ wird ein Strom I_{AB} durch zwei benachbarte Kontakte A und B geschickt und zwischen den anderen Kontakten C und D die abfallende Spannung U_{CD} gemessen. Daraus ergibt sich der Widerstand $R_{AB,CD} = U_{CD}/I_{AB}$. Werden die Kontakte zyklisch vertauscht und die Messung wiederholt, kann der spezifische Widerstand folgendermaßen berechnet werden [113]:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \cdot g \quad (4.1)$$

Die Größe g stellt einen geometrieabhängigen Korrekturfaktor dar. Da die Proben, wie in Abb. 4.4(a) dargestellt, quadratisch sind und die vier Kontakte in den Ecken liegen, kann $g = 1$ gesetzt werden.

Um die Ladungsträgerdichte n_{3D} des Halbleiters zu bestimmen, wird der Strom I_{AC} an gegenüberliegenden Ecken angelegt und der Spannungsabfall $U_H = U_{BD}$ gemessen. Diese Messung wird einmal ohne und einmal mit einem senkrecht zur Probe angelegten konstanten Magnetfeld B durchgeführt. Aus der daraus folgenden Widerstandsänderung

$$\Delta R_{AC,BD} = \frac{\Delta U_H}{I_{AC}} = R_H \frac{B}{d} \quad (4.2)$$

kann die Hall-Konstante

$$R_H = \frac{1}{n_{3D}q} \quad (4.3)$$

und damit die Dotierung bestimmt werden. Da q die elektrische Ladung eines Ladungsträgers ist, lässt sich über das Vorzeichen der Hall-Konstante ermitteln, ob der Halbleiter n-

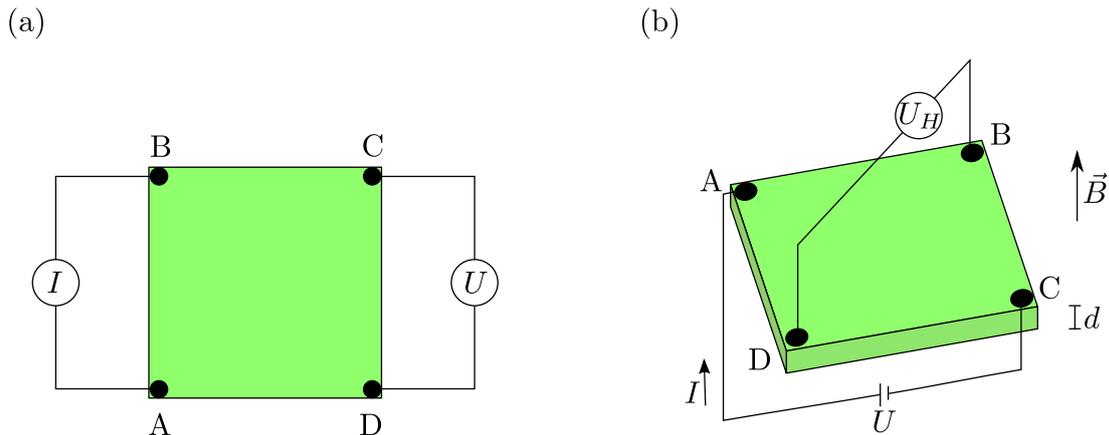


Abbildung 4.4: Van der Pauw-Methode für Messung des spezifischen Widerstandes (a) und des Hall-Koeffizienten (b).

oder p-Leitung besitzt. Die Hall-Mobilität μ_H des Halbleiters lässt sich aus der Beziehung

$$\sigma_{3D} = \frac{1}{\rho} = n_{3D} e \mu_H \quad (4.4)$$

berechnen.

Im Allgemeinen weicht die Hall-Mobilität μ_H von der Driftbeweglichkeit μ um den sogenannten Hall-Faktor r_H ab, wenn die Energie der Ladungsträger eine statistische Verteilung im Rahmen der Boltzmann-Transportgleichung besitzt (siehe Abschnitt 2.3.2).

4.2.2 Elektrisches Verhalten von Feldeffekttransistoren

Eine alternatives Verfahren, die Mobilität von Ladungsträgern in Halbleitern zu bestimmen, ist die elektrische Charakterisierung über den Feldeffekt. Diese Methode wird insbesondere für organische Halbleiter angewendet, da diese fast keine Dotierung besitzen, was Hall-Messungen ausschließt. Dagegen lässt sich bei einem Feldeffekttransistor (FET) die Ladungsträgerdichte und somit die Leitfähigkeit elektronisch kontrollieren. Der in dieser Arbeit zu untersuchende FET, besteht in seiner Schichtabfolge aus einem Gatter (engl. *Gate*), einem Isolator, einem Halbleiter und den beiden Metallelektroden Quelle (engl. *Source*) und Senke (engl. *Drain*) der Breite Y , welche um die Kanallänge L voneinander getrennt sind. Die entsprechende Struktur und dazugehörige Verschaltung sind in Abb. 4.5 dargestellt. In Abhängigkeit von der Spannung U_{GS} am Gatter sammeln sich Ladungsträger in dem eigentlich intrinsischen Halbleiter auf der gegenüberliegenden Seite der Isolators an. Die akkumulierten Ladungsträger bilden einen leitenden Kanal zwischen Source und Drain, in dem der Strom I_{DS} fließen kann.

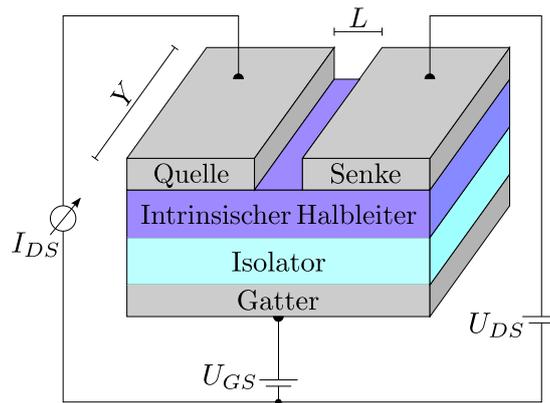


Abbildung 4.5: Struktur und Verschaltung eines Feldeffekttransistors. Der FET besteht aus Gatter, Isolator, intrinsischer Halbleiterschicht und den Elektroden Source und Drain. Durch ein geeignetes elektrisches Potential am Gatter U_{GS} lässt sich die Ladungsträgerdichte im Halbleiter einstellen und ein Strom I_{DS} zwischen Quelle und Senke, welcher durch die Spannung U_{DS} getrieben wird, bilden.

Die Mobilität des organischen Halbleiters kann über zwei Arten von Messungen bestimmt werden, welche im Folgenden kurz dargestellt werden.

Übertragungskennlinie

Die Übertragungskennlinie zeigt die Abhängigkeit des Stromes I_{DS} von der Gatterspannung U_{GS} . Während der Messung liegt eine konstante Spannung U_{DS} zwischen Quelle und Senke an. Die Messkurve, schematisch in Abb. 4.6(a) dargestellt, zeigt für ausreichend große Gatterspannungen ein lineares Verhalten, aus dessen Steigung [114]

$$\left(\frac{\partial I_{DS}}{\partial U_{GS}} \right)_{U_{DS}=\text{const.}} = \frac{Y}{L} \mu c_{Iso} U_{DS} \quad (4.5)$$

durch Umformen der Gleichung die Mobilität bestimmt werden kann. Wird $\sqrt{I_{DS}}$ gegenüber der Gatterspannung aufgetragen, kann aus dem linearen Verlauf durch Extrapolation einer Geraden die Schwellenspannung U_{th} abgelesen werden. Sie entspricht dem Nulldurchgang der Geraden auf der Spannungsachse. Die Schwellenspannung stellt die Grenze für die Gatterspannung dar, ab der der Kanal im Halbleiter zwischen Quelle und Senke leitfähig wird und der Feldeffekt einsetzt.

Ausgangskennlinie

Die Ausgangskennlinie stellt den Strom I_{DS} in Abhängigkeit der Spannung U_{DS} dar, während die Gatterspannung konstant bleibt. Für kleine Spannungen $U_{DS} \ll U_{GS}$ steigt I_{DS} linear an, bevor der Strom in einen Sättigungszustand bei großen U_{DS} gelangt. Wiederholt

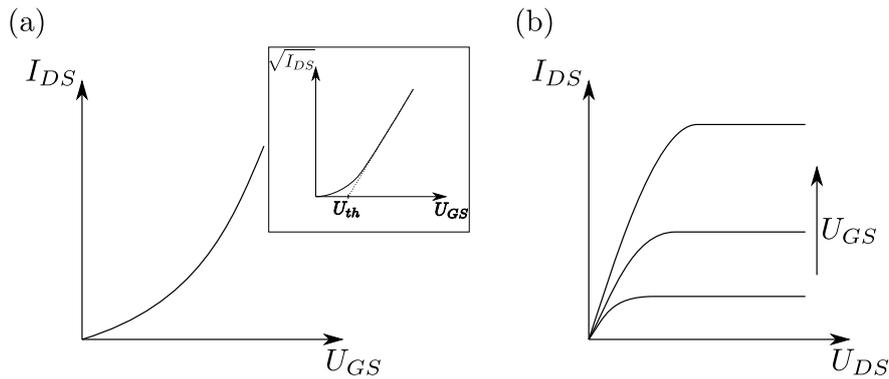


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung von Strom-Spannungs-Kennlinien eines Feldefekttransistors. (a) Übertragungskennlinie. Das Nebenbild zeigt $\sqrt{I_{DS}}$ gegenüber der Gatterspannung, woraus die Schwellenspannung U_{th} bestimmt werden kann. (b) Ausgangskennlinie.

man diese Messung für verschiedene Gatterspannungen, erhält man eine Kennlinienschar, wie sie schematisch in Abb. 4.6(b) gezeigt wird. In Sättigung ist der Strom $I_{DS,sat}$ gegeben durch [114]

$$I_{DS,sat} = \frac{Y}{2L} \mu c_{Iso} (U_{GS} - U_{th})^2, \quad (4.6)$$

woraus die Mobilität bestimmt werden kann.

4.2.3 Kapazitäts-Spannungsmessung

Die in dieser Arbeit verwendeten Bauelemente in Form von MIS-Strukturen sind durchgängig Varaktoren. Varaktoren werden häufig mit Plattenkondensatoren verglichen, deren Plattenabstand über die angelegte Spannung eingestellt werden kann. Genau dieses Prinzip wird in den verwendeten Bauelementen verwendet, wie in Abb. 4.7 gezeigt wird. Mit einer Kapazitäts-Spannungsmessung (CV-Messung) kann bei veränderlicher Spannung am Gatter beobachtet werden, ob sich die Kapazität und damit die Verarmungszone des Halbleiters verändert, was Grundvoraussetzung für die Elektromodulationstechnik ist. In Abb. 4.7 wird das Prinzip der CV-Messung gezeigt. Im Ersatzschaltbild besteht die Probe aus zwei in Reihe geschalteten Plattenkondensatoren mit den Kapazitäten C_{Iso} für den Isolator und C_H für die Verarmungszone des Halbleiters. Für die Gesamtkapazität C_{Mess} ergibt sich

$$C_{Mess} = \left(\frac{1}{C_{Iso}} + \frac{1}{C_H} \right)^{-1} = \left(\frac{d_{Iso}}{\epsilon_{Iso} \epsilon_0 A} + \frac{W}{\epsilon_H \epsilon_0 A} \right)^{-1}, \quad (4.7)$$

wobei A die Elektrodenfläche ist. Mittels Funktionsgenerator wird an der Probe eine Gleichspannung U_{DC} , die im Laufe der Zeit variiert wird, und eine viel kleinere Wechselspannung U_{AC} mit der Frequenz ν angelegt. An einem Lock-In-Verstärker wird der

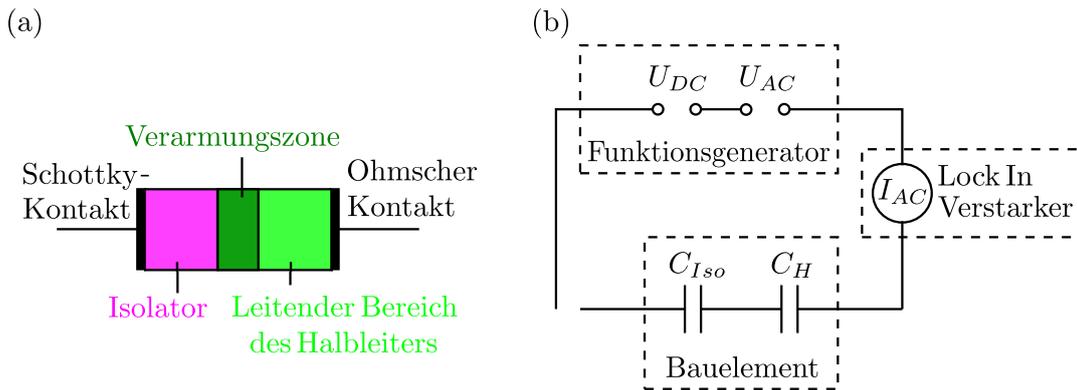


Abbildung 4.7: (a) Bauelement als MIS-Struktur. (b) Aufbau der CV-Messung. Das Bauelement besteht im Ersatzschaltbild aus einer Reihenschaltung von zwei Kondensatoren mit den Kapazitäten C_{Iso} und C_H .

Blindstrom

$$I_{AC} = 2\pi\nu C_{Mess} U_{AC} \quad (4.8)$$

gemessen, aus dem die Kapazität C_{Mess} bestimmt wird. Aufgrund der veränderlichen Gleichspannung ändert sich die Verarmungszone um ΔW im Halbleiter und damit die Kapazität. Zusätzlich kann aus der veränderlichen Kapazität das Dotierprofil n_{3D} im Halbleiter bestimmt werden [115]:

$$n_{3D} = \frac{C_H^3}{e\epsilon_{HL}\epsilon_0 A^2 \left| \frac{dC_H}{dU} \right|} \quad (4.9)$$

4.2.4 Bestimmung der Flächenladungsträgerdichte

Für die Analyse der THz-Experimente ist eine präzise Bestimmung der Flächenladungsträgerdichte Δn_{2D} entscheidend. Sie gibt an, wie viele Ladungsträger in einer MIS-Struktur moduliert werden, wenn zwischen den Spannungen U_a und U_b geschaltet wird. Für die THz-Messung sollte ein möglichst großes Δn_{2D} erreicht werden, um ein großes differentielles Transmissionssignal $\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_b - \mathcal{E}_a$ und damit nach Gl. (4.16) eine kleine Messzeit zu erreichen. Eine obere Grenze für die maximal angelegte Spannung wird durch die Durchbruchfeldstärke des Isolators im Bauelement gesetzt.

Im Prinzip kann aus der gemessenen Kapazität C_{Mess} und dem Hub der Modulationsspannung $U_b - U_a$ die veränderliche Ladung $Q = C_{Mess}(U_b - U_a)$ bestimmt werden. Zuverlässiger ist es jedoch, über einen Widerstand den Lade- bzw. Entladestrom I des Bauelementes zu messen, da die Kapazität stark von der Spannung abhängen kann. Die entsprechende Schaltung sowie ein Beispiel einer Lade- und Entladekurve an einem Bauelement werden in Abb. 4.8 gezeigt. Aus dem Flächeninhalt der Ladekurve kann die Ladung bestimmt

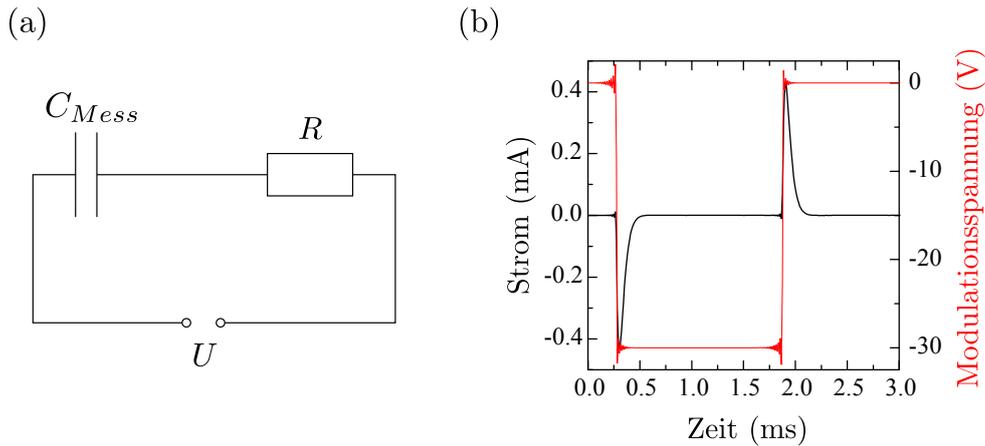


Abbildung 4.8: (a) Schaltung zur Bestimmung von Δn_{2D} . (b) **Schwarz:** Lade- bzw. Entladestrom an einem Bauelement mit GaN als Halbleiter. **Rot:** Die Spannung wird mit einer Frequenz von 312 Hz zwischen $U_a = 0$ V und $U_b = -30$ V moduliert. Der Widerstand R beträgt 21.5 k Ω .

werden:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I dt \quad (4.10)$$

Die Flächenladungsträgerdichte Δn_{2D} kann aus der Beziehung

$$\Delta n_{2D} = \frac{Q}{eA} \quad (4.11)$$

berechnet werden, wobei A die modulierte Fläche im Bauelement ist. Auf diese Art kann Δn_{2D} mit einer Präzision im niedrigen Promillebereich bestimmt werden.

4.3 Experimenteller Aufbau zur Terahertz-Spektroskopie

Im folgenden Abschnitt wird der Messaufbau der zeitaufgelösten THz-Spektroskopie beschrieben, um das hochfrequente Verhalten der Halbleiter untersuchen zu können. Anschließend wird auf charakteristische Größen des Messaufbaus eingegangen.

4.3.1 Überblick

Das Verfahren arbeitet nach einer Anregungs-Abfrage-Technik, bei der ein Femtosekunden-Laserpuls in zwei Komponenten aufgeteilt wird, wobei die eine zur Erzeugung von THz-Strahlung und die andere zur Detektion verwendet werden. In Abb. 4.9 ist der experimen-

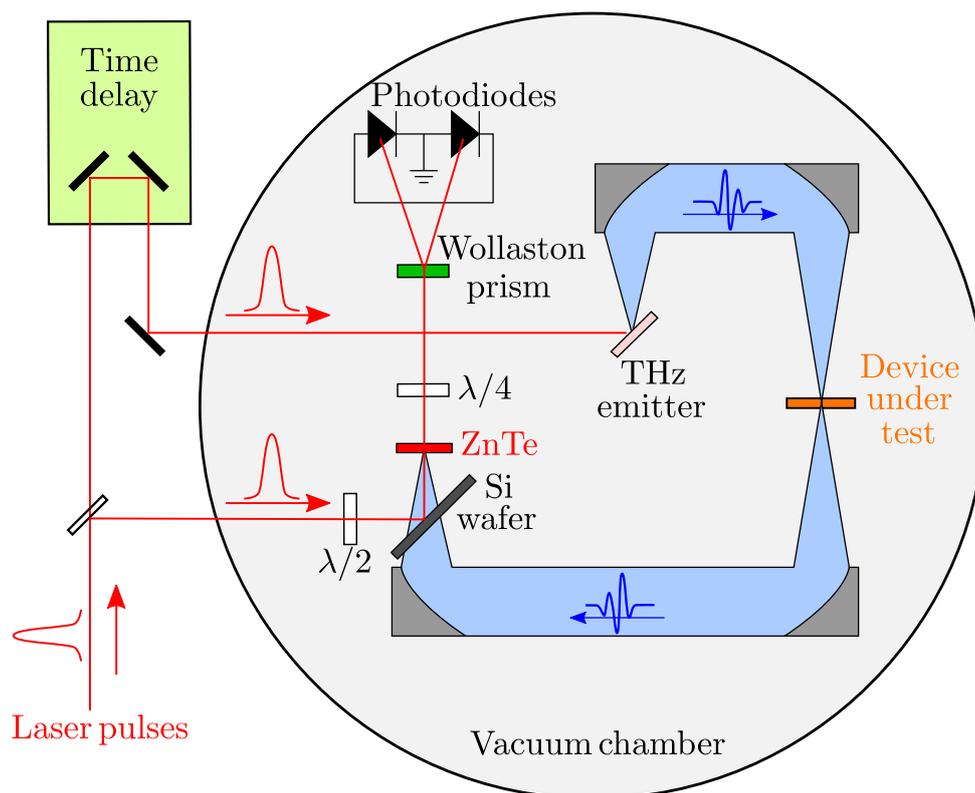


Abbildung 4.9: Messaufbau zur THz-Spektroskopie.

telle Aufbau schematisch dargestellt.

Ein Titan-Saphir-Laser erzeugt Laserpulse mit einer Wellenlänge von 780 nm und einer Wiederholungsrate von 80 MHz. Zum Einsatz kommen zwei Laser: einmal das Modell MaiTai der Firma Spectra Physics, bei dem die Laserpulse eine Dauer von 80 fs besitzen, und das Modell Chameleon Vision II der Firma Coherent mit einer Pulsdauer von 140 fs. Die Laserpulse, die eine zeitintegrierte Leistung von etwa 750 mW (Modell MaiTai) bzw. 3000 mW (Modell Chameleon Vision II) besitzen und horizontal polarisieren, werden an einem Strahlteiler in die zwei Komponenten Anregungs- und Abfragepulse aufgeteilt. Die Anregungspulse, die etwa 80 % der ursprünglichen Laserleistung besitzen, durchlaufen eine Verzögerungsstufe (Time delay) und werden auf einen THz-Emitter gelenkt. Die hier generierte elektromagnetische Strahlung im THz-Bereich wird über Parabolspiegel auf die Probe (Device under test) fokussiert und ihr transmittierter Anteil hinter einem intrinsischen Si-Wafer mit dem Abfragepuls zusammengeführt¹².

Der Abfragepuls durchläuft vor dem Zusammenführen ein $\lambda/2$ -Plättchen, um seine Polarisation in eine optimale Position für die Detektion zu drehen. Danach wird er am intrinsischen Si-Wafer reflektiert und mit dem THz-Puls zusammengeführt. Ab dem 1 mm

¹²Der Wafer enthält kaum Ladungsträger und damit absorbiert er wenig THz-Strahlung.

dicken Zinktellurid (ZnTe)-Kristall wird zur Detektion des THz-Pulses die Methode der elektrooptischen Abtastung angewendet, um einen THz-Puls zeitaufgelöst zu erhalten. Ein Großteil des Aufbaus befindet sich in einer Vakuumkammer, welche auf einen Druck um 0.1 mbar abgepumpt wird, da Wassermoleküle in der Luft die THz-Strahlung insbesondere bei Frequenzen oberhalb von 1.5 THz absorbieren.

4.3.2 Charakteristische Größen des Messaufbaus

Maximale Feldstärke der THz-Pulse

Eine wichtige Kenngröße des Messaufbaus ist die Feldstärke im Maximum eines THz-Pulses. Sie wird benötigt, um die Auslenkung der Ladungsträger in einem Material abzuschätzen.

Die Feldamplitude \mathcal{E}_{THz} kann über die Zusammenhänge der elektrooptischen Abtastung bestimmt werden. Benötigt werden hierzu der gemessene Differenzstrom ΔI und der Strom einer Photodiode I_p [116]:

$$\mathcal{E}_{THz} = \frac{\Delta I}{I_p} \cdot \frac{2c}{2\pi\nu\eta^3 r_{41} l} \quad (4.12)$$

Hier stehen $\eta = 2.8$ für den Brechungsindex, $l = 1$ mm für die Länge und $r_{41} = 3.9$ pm/V für den elektrooptischen Koeffizienten des ZnTe-Kristalls. Bei einer Messung ohne Probe im Fokus ist der Differenzstrom etwa $10 \mu\text{A}$ und demnach beträgt die Feldamplitude $\mathcal{E}_{THz} = 37$ kV/cm bei einer Frequenz von $\nu = 1$ THz, wenn der MaiTai-Laser verwendet wird. Beim Modell Chameleon Vision II beträgt der Differenzstrom etwa $16 \mu\text{A}$, woraus eine Feldamplitude von $\mathcal{E}_{THz} = 60$ kV/cm resultiert.

Mit Hilfe der Feldamplitude kann im Rahmen des klassischen Drude-Modells unter Berücksichtigung von $\omega\tau \ll 1$ die Auslenkung der Ladungsträger nach

$$\Delta r = \frac{\mu \mathcal{E}_{THz}}{\omega} \quad (4.13)$$

abgeschätzt werden. Beispielsweise werden die Ladungsträger für Beweglichkeiten um $\mu = 100$ cm²/Vs und dem Feld von 37 kV/cm um 6 nm ausgelenkt. Allerdings gehen in die Berechnung noch nicht die Reflexions- und Absorptionsverluste der THz-Strahlung ein, wenn eine Probe sich im Strahlengang befindet, so dass sich die typische Auslenkung der Ladungsträger auf den Bereich von 1 nm beschränkt.

Rauschverhalten

Eine entscheidende Bedeutung für die Untersuchung dünner Schichten ist das spezifische Signalrauschverhältnis SNR^* . Es ist eine vom Messaufbau abhängige Größe. Mit ihr kann

abgeschätzt werden, wie lange eine THz-Messung dauert, um den vorgegebenen Messfehler zu erhalten.

Der relative Transmissionsunterschied der THz-Strahlung liegt insbesondere bei der Untersuchung von nanokristallinen Dünnschichten in einem Bereich kleiner als 0.1%. Allerdings liegt das typische Laserrauschen innerhalb einer Sekunde im gleichen Bereich. Um das Rauschen unter das differentielle Messsignal zu drücken, wird das Signal mit einer Abtastfrequenz $\nu_{sample} = 102400$ Hz gemessen. Die Abtastfrequenz ν_{sample} gibt an, wie oft in einer Sekunde das Messsignal pro Datenpunkt aufgenommen wird. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, dass Messapparaturen meist ein sogenanntes $1/\nu$ -Rauschen¹³ aufweisen.

Das SNR^* wird bestimmt, indem in der Position des Maximums eines THz-Pulses eine gewisse Anzahl an Punkten des Differenzstromes aufgenommen und deren Mittelwert $\langle \Delta I \rangle$ und Standardabweichung $\sigma_{\Delta I}$ berechnet werden:

$$SNR^* = \frac{\langle \Delta I \rangle}{\sigma_{\Delta I}} \cdot \sqrt{\nu_{sample}} \quad (4.14)$$

Das SNR^* hängt sehr von den Eigenschaften des THz-Emitters ab. In Abb. 4.10 sind zwei Abhängigkeiten dargestellt. Als Laser wurde der Typ Chameleon Vision II verwendet. Zum einen hängt es von der Leistung der Laserpulse ab, welche auf den Emitter auftreffen. Je größer die Leistung ist, desto mehr Elektron-Loch-Paare werden am Emitter generiert, die zu einem größeren Differenzstrom führen. Zum anderen hängt die Feldstärke eines THz-Pulses und damit das SNR^* von der effektiven Spannung der Elektroden am Emitter ab. Je größer die Spannung ist, umso schneller ist die Beschleunigung der generierten Elektronen und Löcher zu den Elektroden, was zu einer stärkeren Abstrahlung führt. Allerdings nimmt das SNR^* nicht beliebig zu, sondern sättigt bei einem Wert um etwa $350\,000 \sqrt{\text{Hz}}$. Der THz-Emitter heizt sich aufgrund einer zu hohen Leistung der Laserpulse bzw. einer zu hohen elektrischen Spannung auf und kann durch die hohe Temperatur zerstört werden. Ohne die Absorption einer Probe im Strahlengang werden je nach Laserleistung ein SNR^* von $150\,000 \sqrt{\text{Hz}}$ (Lasermode MaiTai) bzw. von $350\,000 \sqrt{\text{Hz}}$ (Modell Chameleon Vision II) im Maximum des THz-Pulses erreicht. Für eine Messung ist der Quotient der maximalen Signalamplitude und dem gemittelten Rauschen von Interesse. Dieses Verhältnis wird SNR genannt und ergibt sich aus dem Produkt von SNR^* und der Wurzel der Integrationszeit T_{int} für jeden Datenpunkt des THz-Pulses. Je größer die Integrationszeit ist, desto kleiner wird der Fehler in der Datenauswertung.

¹³Um Missverständnisse hier zu vermeiden, sei hier angemerkt, dass in der Literatur anstelle $1/\nu$ -Rauschen der Begriff $1/f$ -Rauschen verwendet wird. Um eine konsistente Bezeichnung über alle Kapitel der Arbeit zu gewährleisten, wird daher hier das Symbol ν für die Frequenz benutzt.

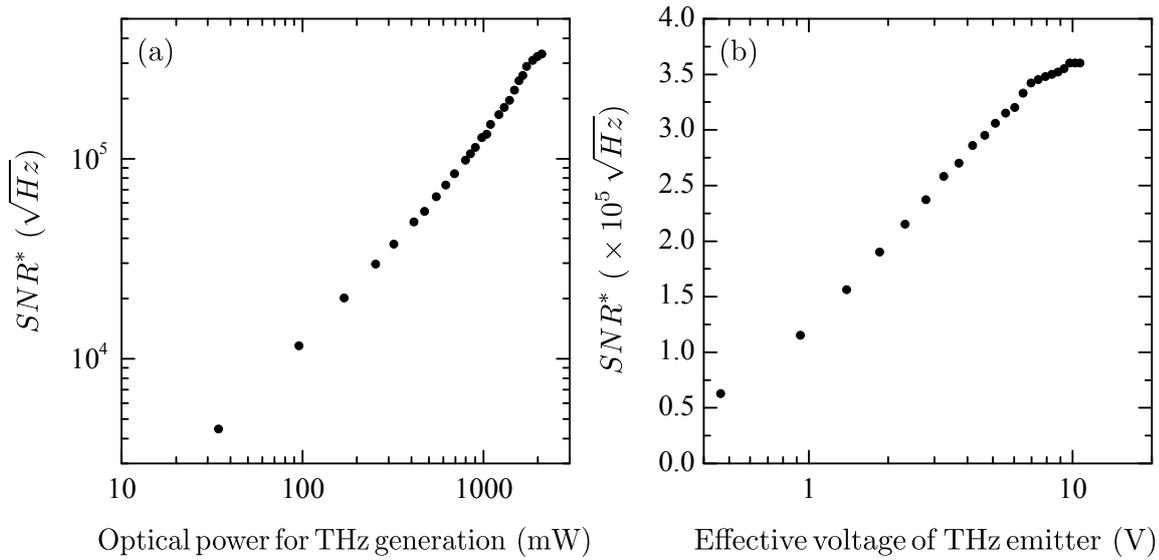


Abbildung 4.10: Gemessenes SNR^* mit Hilfe des Chameleon-Lasers in Abhängigkeit von der Laserleistung, welche zur THz-Generation verwendet wird (a) und in Abhängigkeit der effektiven Spannung an den Elektroden des THz-Emitters (b).

Um ein relatives Transmissionsignal $S = \Delta\mathcal{E}/\mathcal{E}$ messen zu können, muss es größer sein als das Rauschen des Signals:

$$\frac{\Delta\mathcal{E}}{\mathcal{E}} \geq \frac{1}{SNR} = \frac{1}{SNR^* \sqrt{T_{int}}} \quad (4.15)$$

Die Integrationszeit ist demnach

$$T_{int} = \left[\frac{\Delta\mathcal{E}}{\mathcal{E}} SNR^* \cdot \zeta \right]^{-2}, \quad (4.16)$$

bis der relative Fehler ζ für den Messpunkt erreicht ist.

Spektrale Bandbreite

Ein weiteres wichtiges Charakteristikum des Messaufbaus stellt die spektrale Bandbreite dar. Je größer sie ist, desto genauer kann auf den spektralen Verlauf der Ladungsträgerdynamik geschlossen werden. Eine Hauptkomponente des Messaufbaus für die Größe der Bandbreite stellt der elektrooptische Kristall aus ZnTe dar. Dabei spielen insbesondere die Dicke und die dispersiven Eigenschaften des Kristalls eine Rolle. Wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, weist der Abfragepuls eine elliptische Polarisation auf, wenn dieser und der THz-Puls den ZnTe-Kristall und das folgende $\lambda/4$ -Plättchen durchqueren. Die spektrale Bandbreite des Messaufbaus hängt von der Phasenanpassung zwischen

Abfrage- und THz-Puls ab. Aufgrund der Dispersion des Kristalls haben Abfrage- und THz-Puls unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten im Kristall. Der Abfragepuls hat die Gruppengeschwindigkeit $v_{gr} = c/\eta_{gr}$, die von der Wellenlänge des Laserpulses λ und vom Gruppenbrechungsindex

$$\eta_{gr}(\lambda) = \eta(\lambda) - \lambda \frac{dn(\lambda)}{d\lambda} \quad (4.17)$$

abhängig ist. Nach Ref. [117] kann der wellenlängenabhängige Brechungsindex von ZnTe im optischen Bereich durch

$$\eta(\lambda) = \sqrt{4.27 + \frac{3.01\lambda^2}{\lambda^2 - 0.142}} \quad (4.18)$$

approximiert werden, wenn die Wellenlänge in μm angegeben wird. Wird dieser Ausdruck in Gl. (4.17) eingesetzt, beträgt $\eta_{gr}(\lambda) = 3.27$ für die Wellenlänge der Laserpulse $\lambda = 780 \text{ nm}$.

Der Brechungsindex von ZnTe im THz-Bereich η_{THz} ist in Abb. 4.11(a) dargestellt. Die Daten wurden aus Ref. [118] entnommen. Zusätzlich ist der berechnete Wert für den Gruppenbrechungsindex, den ZnTe bei $\lambda = 780 \text{ nm}$ besitzt, eingezeichnet. Eine optimale Wechselwirkung wird zwischen Abtast- und THz-Puls erreicht, wenn deren Ausbreitungsgeschwindigkeiten durch den elektrooptischen Kristall gleich sind. Dies bedeutet, dass ZnTe bei einer Frequenz von etwa 2.4 THz eine hohe Sensitivität aufweist, da ihre Bre-

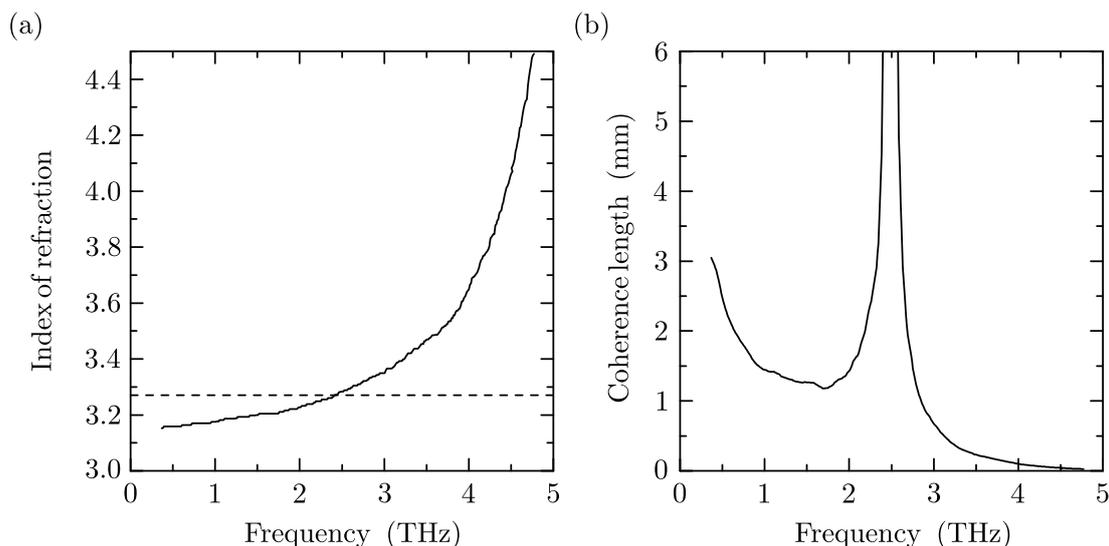


Abbildung 4.11: (a) Gemessener Brechungsindex von ZnTe (durchgezogene Linie). Die Daten wurden aus Ref. [118] entnommen. Zusätzlich ist der Gruppenbrechungsindex $\eta_{gr}(\lambda) = 3.27$ (gestrichelte Linie), den ZnTe bei $\lambda = 780 \text{ nm}$ hat, dargestellt. (b) Berechnete Kohärenzlänge von ZnTe aus den Daten von (a).

chungsindexe hier übereinstimmen. Als Maß für eine optimale Phasenanpassung wird die Kohärenzlänge

$$l_c = \frac{\pi c}{\omega_{THz} |\eta_{gr} - \eta_{THz}|} \quad (4.19)$$

eingeführt, die der Länge entspricht, nach der sich der THz-Puls relativ zum optischen Laserpuls aufgrund der unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten um 180° verschoben hat. Die Kohärenzlänge von ZnTe ist in Abb. 4.11(b) dargestellt. Eine optimale Phasenanpassung wird erreicht, wenn l_c unendlich groß wird, also der Abbildung nach bei etwa 2.4 THz. Da der in unseren Experimenten verwendete ZnTe-Kristall eine Dicke von 1 mm hat, kann das Spektrum nach Abb. 4.11(b) eine Maximalfrequenz von 2.8 THz erreichen.

Neben der Kohärenzlänge limitieren auch die frequenzabhängige Absorption der THz-Strahlung im Kristall aber auch die charakteristische Anregung von Phononresonanzen bei 5.31 THz die Bandbreite.

Fokusedurchmesser

Nach Abb. 4.9 wird das zu vermessende Bauelement in den Zwischenfokus der THz-Strahlung gebracht. Für die quantitative Analyse der Messdaten sollten die Abmessungen des Bauelementes größer als der Fokusedurchmesser der THz-Strahlung sein. Die THz-Strahlung verhält sich im Bereich des Fokus wie ein Gaußsches Strahlenbündel. Jedes Gauß-Profil hat in seinem Fokus einen endlichen Strahlradius, die sogenannte Strahltaille w_0 . Dabei stellt sich die Frage, wie groß die aktive Fläche eines Bauelementes für die Elektromodulationsspektroskopie sein sollte. Der Durchmesser $2w_0$ des Strahlenbündels hängt von der Brennweite $f_B = 6'' = 152.4 \text{ mm}$ und der Apertur $D = 2'' = 50.8 \text{ mm}$ des Parabolspiegels ab, der die THz-Strahlung fokussiert. In der Fernfeldnäherung gilt für den Durchmesser nach [119]

$$2w_0 = \frac{2\lambda}{\pi} \cdot \frac{f_B}{D/2} = \frac{12c}{\pi\nu} \quad (4.20)$$

Er hängt von der Frequenz ν ab. Die spektrale Bandbreite des Messaufbaus liegt zwischen 0.3 und 2.8 THz. Der Strahldurchmesser im Fokus soll demzufolge 3.8 bzw. 0.4 mm betragen.

Zu diesem Zweck wurden Blenden mit Durchmessern von 1 bis 5 mm bestehend aus Papier, das mit Aluminiumfolie umwickelt wurde, in den Fokus gestellt und THz-Transienten aufgenommen. Das Amplitudenverhältnis verschiedener Messungen wird in Abb. 4.12 gezeigt. Als Bezugsmessung wird die Blende mit 5 mm im Durchmesser definiert. Das Verhältnis ist bei den Durchmessern von 2 bis 4 mm nahe eins, die kleinen Unterschiede werden auf Rauschen zurückgeführt. Jedoch ist der Abfall bei kleinen Frequenzen deutlich erkenn-

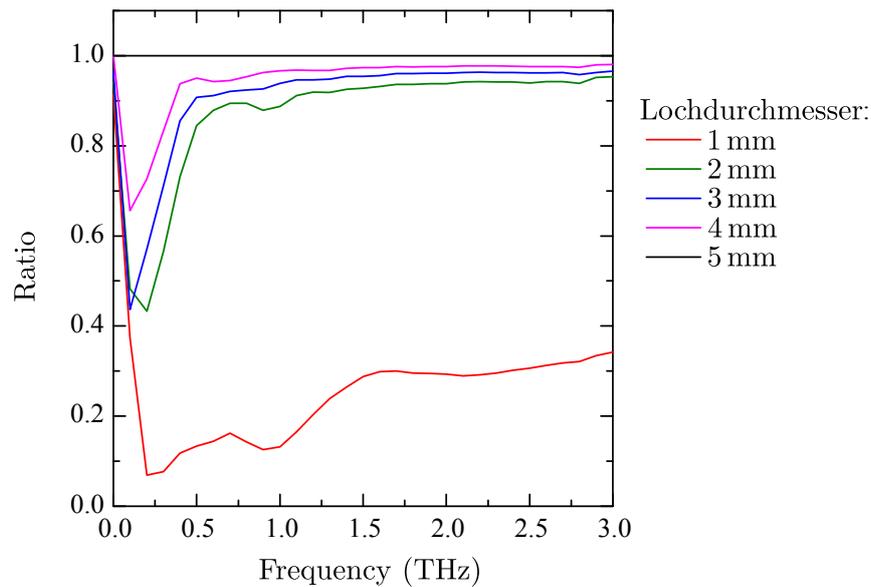


Abbildung 4.12: THz-Spektrum in Abhängigkeit des Lochdurchmessers.

bar und stimmt mit Gl. (4.20) überein. Der Anstieg der Kurven findet mit abnehmendem Lochdurchmesser zu größeren Frequenzen statt. Beträgt der Lochdurchmesser 1 mm, dann ist das Amplitudenverhältnis deutlich abgesackt. Nach Gl. (4.20) findet der Anstieg bei etwa 1.1 THz statt, was mit Abb. 4.12 übereinstimmt. Zu höheren Frequenzen sollte das Verhältnis nahe an eins gehen, aber es ist konstant bei etwa 30 %.

Falls in späteren Experimenten Signale bis hinab zu 0.3 THz vermessen werden, so sollten die Bauelemente nach Abb. 4.12 einen Mindestdurchmesser von 4 mm haben.

5 Hochfrequenztransport in monokristallinem Silizium

Aufgrund jahrzehntelanger Forschung sind die Grundlagen des Ladungsträgertransports in Silizium bis ins Detail bekannt. Insofern gehen die Ergebnisse der THz-Spektroskopie am Material selten über bisherige Kenntnisse hinaus. Aber gerade weil dieses Material so gut erforscht ist, eignet es sich hervorragend, die neu entwickelte Methode der THz-Elektromodulationsspektroskopie an einkristallinem Silizium anzuwenden.

5.1 Aufbau der untersuchten Proben

Zum Einsatz kommen Substrate der Größe $10 \times 10 \text{ mm}^2$, welche aus einem Wafer der Firma Microchemicals zugeschnitten werden. Der Wafer besteht aus p-Silizium der Dicke $525 \mu\text{m}$ und aus einer 300 nm dicken SiO_2 -Schicht.

Prinzipiell bietet es sich an, das Material mit klassischen Methoden zu charakterisieren. Hierbei kommt eine Hall-Messung in Betracht, bei der eine Probe mit vier Ohmschen Kontakten in den Ecken vorbereitet wird. Die Struktur ist in Abb. 5.1(a) dargestellt. Um die Ohmschen Kontakte direkt an die Halbleiterschicht abzuscheiden, wird zuvor in den Ecken der Probe die Isolatorschicht weggefräst.

Für die THz-Messungen wird ein MOS (engl. *metal-oxide-semiconductor*) -Kondensator, wie in Abb. 5.1(b) gezeigt, hergestellt. Auf dem Halbleiter befindet sich eine 300 nm dicke SiO_2 -Schicht. Für die Ohmschen Kontakte wurden ca. 110 nm Al und 20 nm Au aufgedampft und anschließend 15 min lang bei $430 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Formiergas-Atmosphäre einlegiert. Diese Kontakte wurden am MOS-Kondensator teilweise an der Seite der SiO_2 -Si-Schichten aufgebracht, um einen elektrischen Kontakt zu den Ladungsträgern im p-Si zu ermöglichen¹⁴. Der Widerstand zwischen den beiden Kontakten beträgt in etwa 700Ω . Für den Schottky-Kontakt wurden auf der SiO_2 -Schicht 7 nm Cr aufgedampft. Streng genommen handelt es sich bei dem Schottky-Kontakt aufgrund des verwendeten Isolators SiO_2 um einen MOS-Kontakt. Später wird dieser Kontakt dazu dienen, die Ladungsträgerdichte

¹⁴Man hätte auch die SiO_2 -Schicht wegfräsen können. Hierbei würde jedoch die Gefahr bestehen, dass als Folge die Isolatorschicht unter dem Schottky-Kontakt beschädigt sein könnte.

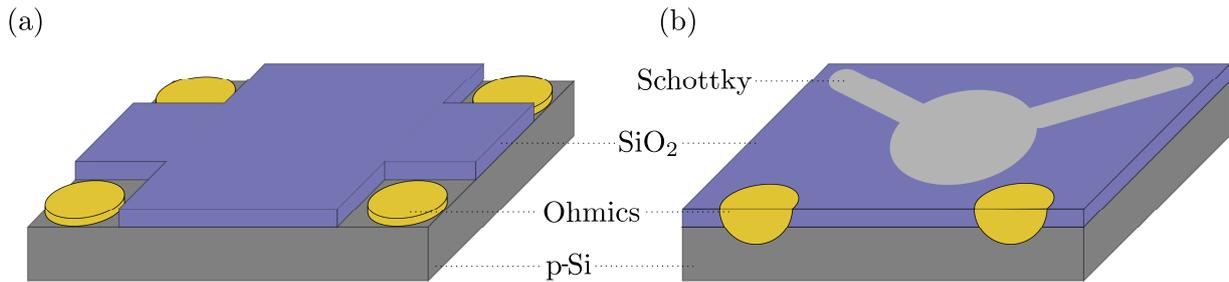


Abbildung 5.1: (a) Probe für Hall-Messung. An den Ecken werden die SiO₂-Schicht weggefräst und die Ohmschen Kontakte aufgedampft. (b) MOS-Struktur für die THz-Messungen. Die Ohmschen Kontakte sind für den elektrischen Kontakt zu den beweglichen Ladungsträger notwendig. Als Schottky-Kontakt dienen 7 nm Cr.

im Halbleiter zu modulieren. Obwohl der Schottky-Kontakt eine Fläche von etwa 36 mm² hat, ist er doch von hervorragender Qualität: Bei Gatterspannungen im Bereich von ± 20 V beträgt der Leckstrom durch die Struktur lediglich 1 nA.

5.2 Elektrische Grundcharakterisierung

5.2.1 Hall-Messung

Vierpunkt- und Hall-Messungen werden nach dem Prinzip von Kapitel 4.2.1 an vier Proben mit dem Namen A, B, C und D durchgeführt. Die Ergebnisse der elektrischen Messungen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Resultate von Probe B weichen von den Mess-

Probe	$\rho / \Omega\text{cm}$	$n_{3D} / \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$\mu_H / \text{cm}^2/\text{Vs}$
A	7.33	2.03	419
B	6.56	2.24	424
C	7.35	2.03	419
D	7.02	2.12	420

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Vierpunkt- und Hall-Messungen an vier verschiedenen Chips.

ergebnissen der anderen Proben geringfügig ab. Für die Abweichungen kann es mehrere Gründe geben: Zum einen tritt bei allen Wafern ein laterales Dotierungsprofil auf, so dass einzelne zugeschnittene Proben aus unterschiedlichen Regionen des Wafers eine geringfügige Abweichung in der Dotierung zeigen. Zum anderen liegt beim Zuschneiden der Proben keine exakte quadratische Form vor und folglich befinden sich die vier Kontakte nicht exakt symmetrisch in den Ecken der Proben. Nach der Vierpunktmessung besitzt das p-Silizium einen spezifischen Widerstand von $\rho = (7.1 \pm 0.4) \Omega\text{cm}$. Der Hall-Messung zufolge

ist der Halbleiter mit $n_{3D} = (2.1 \pm 0.1) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ dotiert und besitzt eine Mobilität von $\mu_H = (420 \pm 2) \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Werte sind mit [42] konsistent.

5.2.2 Kapazitäts-Spannungsmessung

Im folgenden werden die unterschiedlichen Schaltzustände diskutiert, die sich mit p-Si erreichen lassen. Die Schaltzustände hängen von der angelegten Spannung U_{ext} am Gatter des MOS-Kondensators ab. Die entsprechenden Modi werden qualitativ in Abb. 5.2 gezeigt:

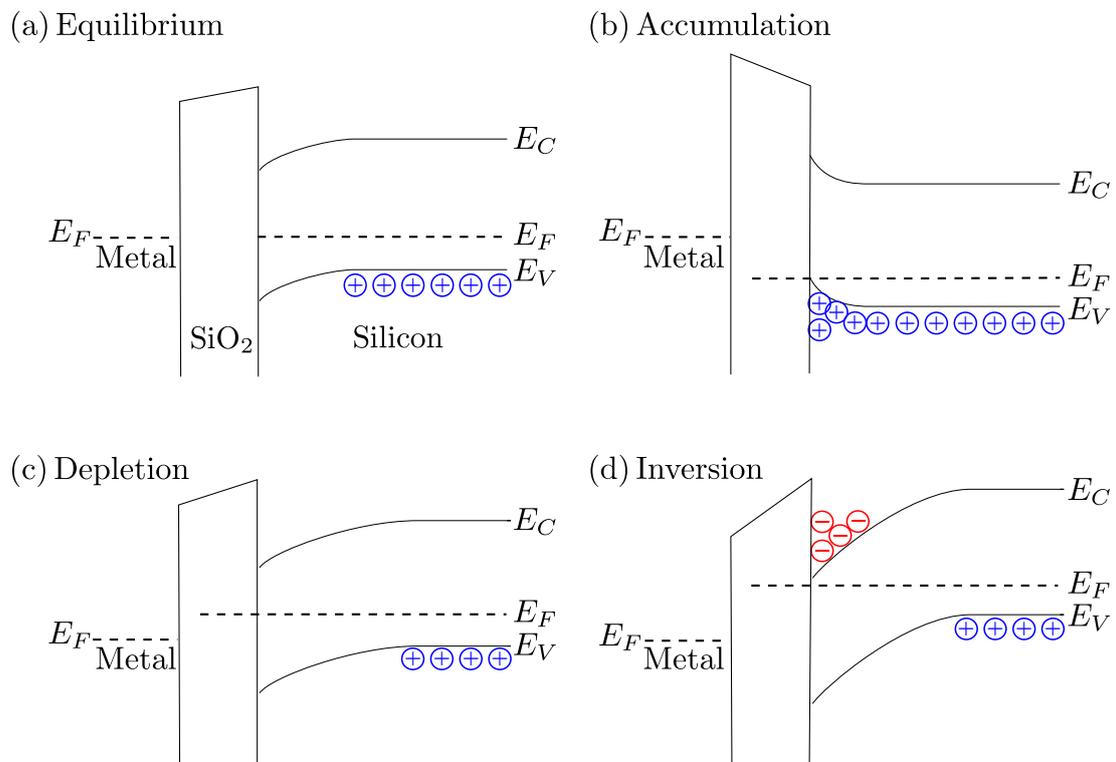


Abbildung 5.2: Schematisches Banddiagramm des MOS-Kondensators. (a) Gleichgewichtszustand, wenn keine Spannung am Gatter angelegt wird. (b) Die Löcher sammeln sich an der Grenzfläche zum SiO₂ an, wenn negative Spannungen am Gatter angelegt werden. (c) Für positive Spannungen wird zunächst die Verarmungszone größer, und schließlich tritt Inversion auf (d). Die Unterschiede der Fermi-Energien E_F im Metall und im Halbleiter zeigen schematisch das angelegte Potential.

Gleichgewicht

Wenn keine Spannung am Gatter angelegt wird, befindet sich das Bauelement im Gleichgewicht. Die Bänder sind leicht gekrümmt, da sich die unterschiedlichen Fermi-Energien von Metall und Halbleiter angleichen. Durch die Krümmung werden die Löcher im Silizium an

der Grenzfläche zum Isolator verdrängt. Es kommt zur Ausbildung einer Verarmungszone, deren Breite sich nach Gl. (2.5) unter Berücksichtigung von $U_{ext} = 0$ V beschreiben lässt.

Akkumulation

Durch ein negatives Potential am Metall werden die Energiebänder im Halbleiter in der Nähe des Isolators nach oben verbogen. Dies bewirkt, dass Löcher sich im Halbleiter an der Grenzfläche zum Isolator ansammeln. Im Halbleiterinneren sinken die Bänder und die Fermi-Energie um den Betrag eU_{ext} ab.

Verarmung

Für kleine positive Spannungen U_{ext} am Metall ziehen sich die Bänder im Halbleiter um den Betrag eU_{ext} relativ zur Grenzfläche am Isolator nach oben. Dadurch wandern die Löcher ins Innere des Halbleiters und die Verarmungszone verbreitert sich nach Gl. (2.5).

Inversion

Wird das Potential am Metall weiter vergrößert, werden die Bänder im Halbleiterinneren noch weiter nach oben gezogen, was nicht nur Löcher von der Grenzfläche wegsaugt, sondern auch Elektronen als Inversionsladungsträger an die Grenzfläche zum Isolator treibt.

Kapazitäts-Spannungsmessungen gegenüber der Gatterspannung an p-Silizium geben das Verhalten der vier Bereiche wieder. Die in Abb. 5.3 gezeigten CV-Kurven können folgen-

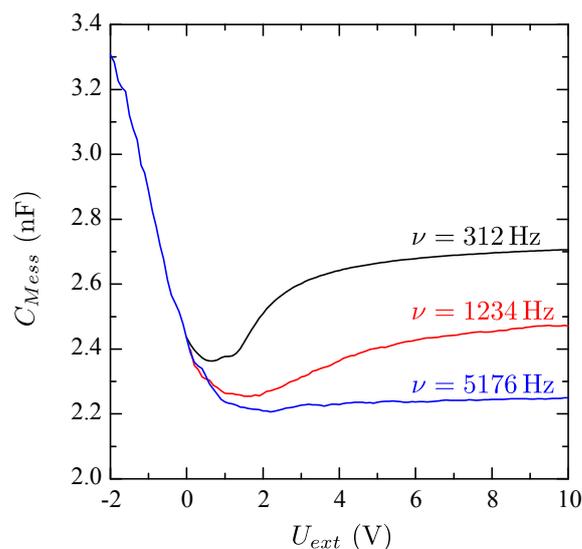


Abbildung 5.3: CV-Messung bei unterschiedlichen Modulationsfrequenzen: **Schwarz:** $\nu = 312$ Hz. **Rot:** $\nu = 1234$ Hz. **Blau:** $\nu = 5176$ Hz.

dermaßen verstanden werden: Das Ersatzschaltbild des MOS-Kondensators sind zwei in Reihe geschaltete Kondensatoren, der eine mit der Kapazität des Isolators und der andere mit der Kapazität des Halbleiters, dessen Plattenabstand der Größe der Verarmungszone entspricht. Für $U_{ext} < 0$ sammeln sich die Löcher an der Grenzschicht zum SiO_2 an und die Kapazität steigt an, bis die Kapazität des Isolators erreicht wird. Für kleine positive Spannungen wird die Verarmungszone nach Gl. (2.5) größer, was zu einer kleineren Gesamtkapazität führt. Wird U_{ext} noch weiter in positiver Richtung erhöht, hängt der Verlauf der Kapazität davon ab, wie groß die Frequenz der Wechselspannung ist. Bei hinreichend kleinen Frequenzen (z. B. $\nu = 312 \text{ Hz}$ in Abb. 5.3) tritt bei ca. $U_{ext} \approx 1 \text{ V}$ ein Minimum in der Kapazität auf. Dies stellt die Inversionsbedingung dar, die besagt, dass genauso viele Elektronen wie Löcher im Halbleiter nahe an der Isolatorschicht vorhanden sind. Die Kapazität steigt wieder an, da die Konzentration der Elektronen in der Grenzschicht höher ist als jene der Löcher. Im Halbleiter finden permanent Generations- und Rekombinationsprozesse von Ladungsträgern statt. In Abb. 5.4 ist eine Interbandanregung dargestellt, bei der Elektronen thermisch in Leitungsband gelangen. Infolge des großen elektrischen Feldes, das durch die angelegte Spannung entsteht, wandern die Elektronen an die Grenzfläche zum Isolator und die Löcher in Richtung der Ohmschen Kontakte. Der Kapazitätsanstieg wird nur bei niederfrequenter Wechselspannung beobachtet, wenn die Geschwindigkeit der Generations- und Rekombinationsprozesse dem sich ändernden Feld folgen kann. Bei hohen Frequenzen (z. B. $\nu = 5176 \text{ Hz}$ in Abb. 5.3) können die beweglichen Ladungsträger dem Feld nicht mehr folgen und die Kapazität bleibt in etwa konstant.

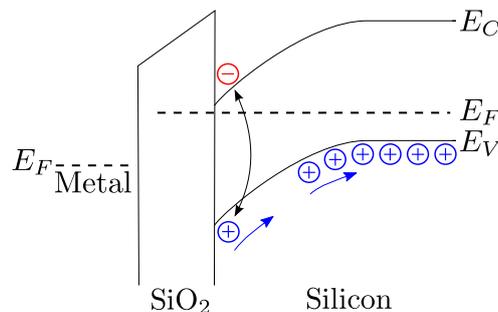


Abbildung 5.4: Thermisch angeregte Interbandanregungen.

5.3 Terahertz-Charakterisierung von Silizium beim Schalten des Bauelementes

Bei allen Schaltzuständen liegen unterschiedliche Dichten von Löchern und Elektronen vor. Daher sollten die verschiedenen Zustände auch die Transmission der THz-Strahlung

durch die Probe beeinflussen. Wie schon anhand von Abb. 5.3 erwähnt, können bei positiven Spannungen am Schottky-Kontakt sowohl der Verarmungs- als auch der Inversionszustand auftreten. Wie sich beide Zustände auf die transmittierte THz-Strahlung durch das Bauteil auswirken, ist in Abb. 5.5 zu erkennen. Am Gatter wird eine Rechteckspannung von $U_a = 0\text{ V}$ auf $U_b = 10\text{ V}$ (rote Kurve) bzw. auf $U_b = 20\text{ V}$ (blaue Kurve) mit unterschiedlichen Frequenzen moduliert. In der Grafik ist der maximale relative Unterschied der THz-Transmission $\Delta\mathcal{E}_{max}/\mathcal{E}_a$ geplottet. Für Modulationsfrequenzen $\nu < 200\text{ Hz}$ ist der

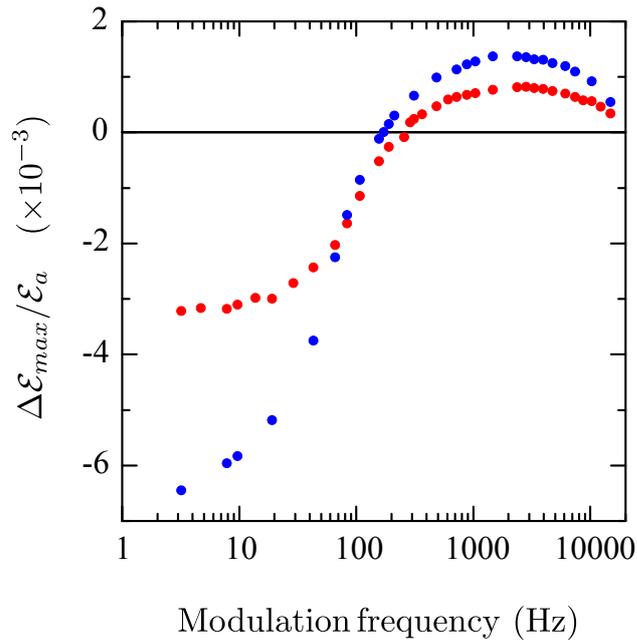


Abbildung 5.5: Maximaler relativer Transmissionsunterschied im MOS-Kondensator bei unterschiedlicher Modulationsfrequenz und unterschiedlicher Spannung am Gate. **Rot:** Spannung von 0 bis 10 V. **Blau:** Spannung von 0 bis 20 V.

Transmissionsunterschied kleiner als Null. An der Grenzschicht zum Isolator befinden sich bei U_b mehr Elektronen als bei U_a Löcher. Folglich ist das differentielle Feld $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_b - \mathcal{E}_a$ bedingt durch die Absorption der THz-Strahlung negativ. Bei Modulationsfrequenzen im kHz-Bereich steigt die THz-Transmission an, da die Inversionsladungsträger nicht genug Zeit haben, an die Grenzfläche zum Isolator zu fließen, und es werden nur die bewegten Löcher moduliert. Oberhalb einer Grenzfrequenz von etwa 5 kHz kann die MOS-Diode nicht mehr moduliert werden. Folglich sackt hier auch das Modulationssignal ab.

In Abb. 5.5 ist der relative Transmissionsunterschied bei ca. $\nu = 200\text{ Hz}$ Null. Die Transmission der THz-Strahlung aufgrund der Inversionsladungsträger bei $U_b > 0\text{ V}$ ist in diesem Fall so groß wie die Transmission aufgrund der Löcher, wenn keine Spannung angelegt ist. Um zwischen den Zuständen Verarmung und Inversion genauer zu unterscheiden, gibt eine THz-Transmissionsmessung im Zeitbereich von Millisekunden Aufschluss. Den relati-

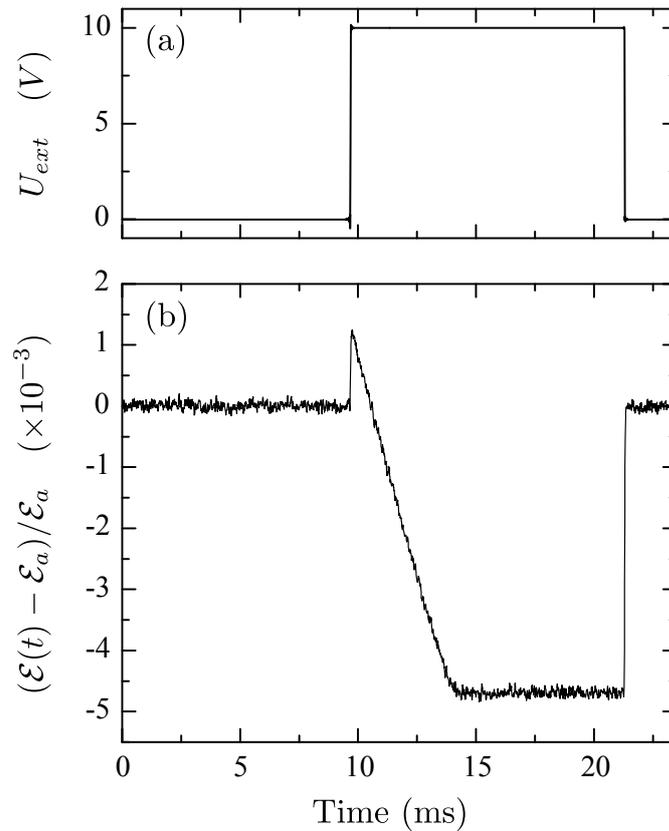


Abbildung 5.6: Relative Änderung der THz-Transmission durch das Bauteil, wenn die Spannung am Gatter zwischen 0 und 10 V mit einer Frequenz von 43 Hz geschaltet wird. (a) Geschaltete Spannung. (b) Entsprechende THz-Transmission durch das Bauteil, welche in der Nähe des Maximums des THz-Pulses aufgenommen wurde.

ven Transmissionsunterschied, aufgenommen in der Nähe des Maximums des THz-Pulses, zeigt Abb. 5.6, wenn am Gatter die Spannung zwischen 0 und 10 V geschaltet wird. Wenn die Spannung von 0 auf 10 V geändert wird, steigt die Transmission sofort an, was auf das Verdrängen von mobilen Löchern aus dem Bauelement zurückzuführen ist, da die Verarmungszone ansteigt. Die Zeit für diesen Anstieg wird aufgrund der Kapazität von ca. 2.4 nF und den Gesamtwiderständen von Gatter und den Ohmschen Kontakten von ca. 1400 Ω auf etwa 3 μ s beziffert, was kleiner als die Zeitauflösung des Messsystems ist. Kurz nach dem Anstieg der THz-Transmission nimmt diese linear mit der Zeit ab, bis ein Sättigungszustand einige Millisekunden später erreicht ist. Dies wird auf generierte Elektronen und Löcher in der Raumladungszone zurückgeführt (siehe Abb. 5.4). Die Löcher bewegen sich unverzüglich Richtung Ohmsche Kontakte, während die generierten Elektronen an die Grenzfläche zum Isolator wandern. Wird die Spannung am Schottky-Kontakt zurück auf 0 V gebracht, steigt die THz-Transmission schlagartig an, was sich durch Rekombination der Elektronen und der zurückströmenden Löcher erklären lässt.

Auf dem ersten Blick erscheint es unmöglich, die Lochdynamiken im Zustand der Verarmung mittels THz-Strahlung zu bestimmen, da thermische Interbandanregungen immer auch Elektronen generieren würden. Nach Abb. 5.6 findet die Generation auf der Zeitskala von Millisekunden statt. Insofern bietet es sich an, am Schottky-Kontakt die Spannung im kHz-Bereich für THz-Messungen im Zustand der Verarmung zu modulieren, bevor sich Band-Band-Übergänge auf die Transmission auswirken.

Dagegen kann die Inversionsschicht der Elektronen nur dann exakt untersucht werden, wenn am Gatter Spannungen mit einer kleinen Modulationsfrequenz von z.B. 43 Hz verändert werden. Zusätzlich muss eine Wartezeit von mehreren Millisekunden berücksichtigt werden, bis der Sättigungszustand erreicht ist und das THz-Signal aufgenommen werden kann.

Wann Sättigung der Inversionsladungen eintritt, hängt von den jeweiligen Spannungen am Gatter ab, zwischen denen geschaltet werden soll. In Abb. 5.7(a) ist der relative Transmissionsunterschied der THz-Strahlung dargestellt, wenn die Spannung am Gatter von $U_a = 0$ V auf unterschiedliche Werte von U_b geschaltet wird. Zum einen nimmt der Transmissionsunterschied unmittelbar nach dem Umspringen von U_a auf positive Spannungen mit U_b zu, da die Raumladungszone mit U_b größer wird. Zum anderen nimmt anschließend der Abfall der Transmission aufgrund der generierten Ladungsträger ebenfalls mit U_b zu. Bemerkenswert ist allerdings, dass der Abfall auch schon bei kleinen positiven Spannungen auftritt, d.h. es werden auch hier schon Interbandanregungen erzeugt. Aus dem Verhältnis von Δn_{2D} zu der Zeit, in der der Abfall stattfindet, kann eine Generationsrate

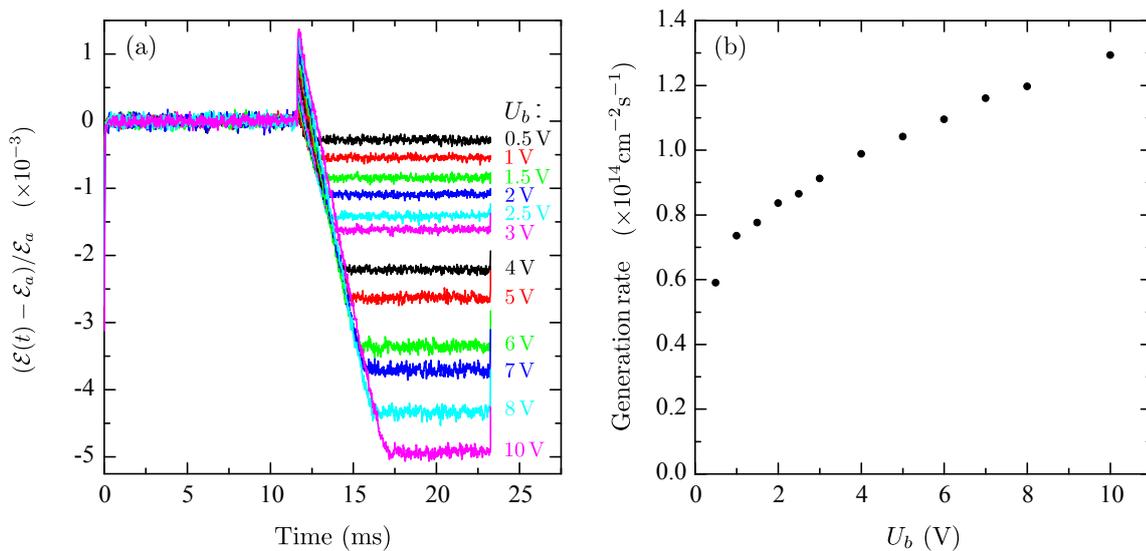


Abbildung 5.7: (a) Relative Änderung der THz-Transmission durch das Bauteil, wenn die Spannung am Gatter von $U_a = 0$ V auf Werte von U_b mit einer Frequenz von 43 Hz geschaltet wird. (b) Generationsrate der im Interband erzeugten Elektronen und Löcher.

der Ladungsträger im Interband berechnet werden, was in Abb. 5.7(b) gezeigt wird. Die Generationsrate zeigt Werte um $10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und nimmt mit U_b zu.

5.4 Zeitaufgelöste Elektromodulationsspektroskopie

Mit den Überlegungen des vorherigen Unterabschnittes wurden zeitaufgelöste THz-Messungen an p-Silizium bei Raumtemperatur durchgeführt. Oben in Abb. 5.8 wird ein typischer THz-Puls, der durch die MOS-Struktur transmittiert, gezeigt, wenn sich der Kondensator im Gleichgewicht befindet. Durch Anlegen einer Spannung ändert sich die Ladungsträgerdichte Δn_{2D} im Halbleiter an der Grenze zum SiO_2 und damit die Transmission durch die Struktur. Der untere Teil von Abb. 5.8 stellt die entsprechenden differentiellen THz-Signale $\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_b - \mathcal{E}_a$ dar, wenn das Bauelement in die Zustände der Akkumulation, der Verarmung und der Inversion geschaltet wird. Die differentiellen Transmissionssignale resultieren aus der Änderung der Flächenladungsträgerdichte im Bauelement und schließen dielektrische Beiträge vom Halbleiter oder anderen Schichten aus. Sie sind der Abbildung

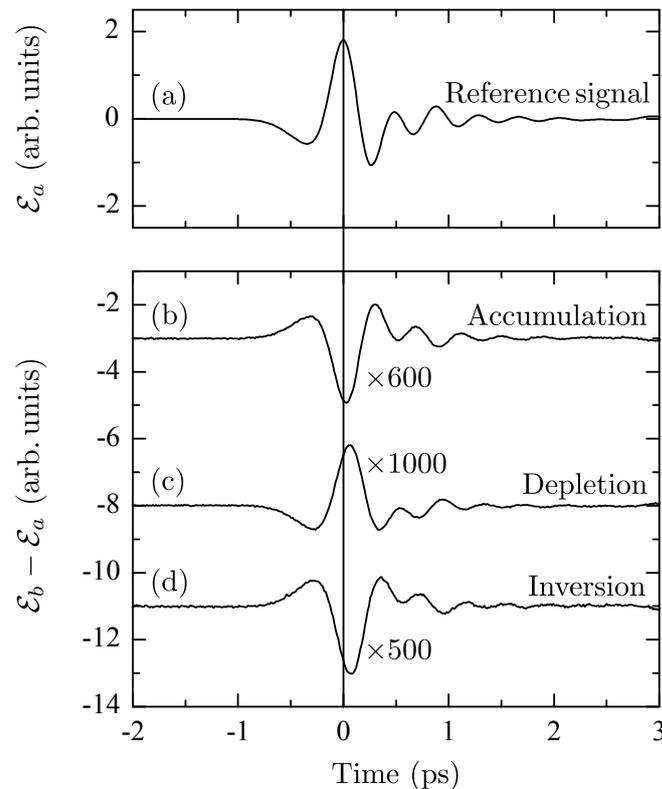


Abbildung 5.8: (a) Transmittierter THz-Puls \mathcal{E}_a durch das Bauelement. Die unteren Kurven zeigen die differentiellen THz-Transienten, wenn die MOS-Struktur in den Zustand der Akkumulation (b), der Verarmung (c) und der Inversion (d) übergeht.

nach 500 bis 1000 mal kleiner als das Referenzsignal \mathcal{E}_a . Aufgrund des hohen SNR^* heben sich ihre Signale deutlich vom Rauschen der Messapparatur ab. Die Transienten ähneln dem Referenzsignal \mathcal{E}_a , allerdings ändert sich das Vorzeichen des Modulationssignals in Abhängigkeit davon, welcher Schaltzustand vorliegt. Bei der Verarmung wird ein positives Vorzeichen der Transmissionsänderung beobachtet, da die Dichte der Ladungsträger in der Probe abnimmt. Bei der Akkumulation und der Inversion ist das Vorzeichen negativ, da sich im Akkumulationszustand Löcher an der Grenzfläche zum Isolator ansammeln und im Inversionszustand Elektronen, was folglich zu einer Abnahme der THz-Transmission führt. Der genauere Blick auf die Messkurven zeigt jedoch auch eine Phasenverschiebung der differentiellen THz-Signale in positiver Richtung. Diese Verschiebung resultiert aus der dielektrischen Antwort des modulierten Ladungsträgergases. Die Größe der Verschiebung gibt eine Tendenz der Relaxationszeit der Ladungsträger wieder, welche den Kurven nach bei den akkumulierten Löchern am kleinsten und bei den Inversionselektronen am größten ist.

5.4.1 Analyse der Daten zur Verarmung

Auswertung im Rahmen des Drude-Modells

Die THz-Messungen an einem Einkristall aus p-Si sollten Mobilitäten der Löcher ergeben, die an jene der Hall-Messungen reichen. Insbesondere sollte dies für den Modus der Verarmung gelten, da eventuelle Fallen oder Verunreinigungen im Isolator hier keine Rolle spielen.

Das Bauteil wurde zwischen den Spannungen $U_a = 0\text{ V}$ und $U_b = 20\text{ V}$ mit einer Frequenz von 3323 Hz moduliert. Aus dem Ladestrom, welcher beim Schalten der Spannungen entsteht, lässt sich die Flächenladungsträgerdichte auf $\Delta n_{2D} = (5.47 \pm 0.02) \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ bestimmen. Die Phase und Amplitude des relativen Signals S sind in Abb. 5.9 illustriert. Aus den Ergebnissen der Hall-Messung lässt sich die Beziehung $\sigma_{3D}/(\omega\epsilon_0) = n_{3D}e\mu_H/(\omega\epsilon_0) = 0.25$ abschätzen, was viel kleiner als die Hintergrundpermittivität $\epsilon_b = \eta^2 = 11.7$ von Silizium ist. Für den Brechungsindex von Silizium wird $\eta \approx 3.417$ verwendet [120]. Durch diese Abschätzung lässt sich die asymmetrische Struktur mit Gl. (2.49) auswerten. Nach dem Drude-Modell entspricht die Phase von S

$$\tan \varphi = \frac{\text{Im } S}{\text{Re } S} = \omega\tau \quad , \quad (5.1)$$

wobei $\tau = \text{const.}$ ist. In Abb. 5.9(a) sind die experimentellen Daten mit dem Drude-Modell (rote Kurve) angepasst. Die Modellrechnung ergibt eine Streuzeit von $(95 \pm 4)\text{ fs}$, wobei zu höheren Frequenzen hin eine deutlichere Abweichung auftritt. Die experimentel-

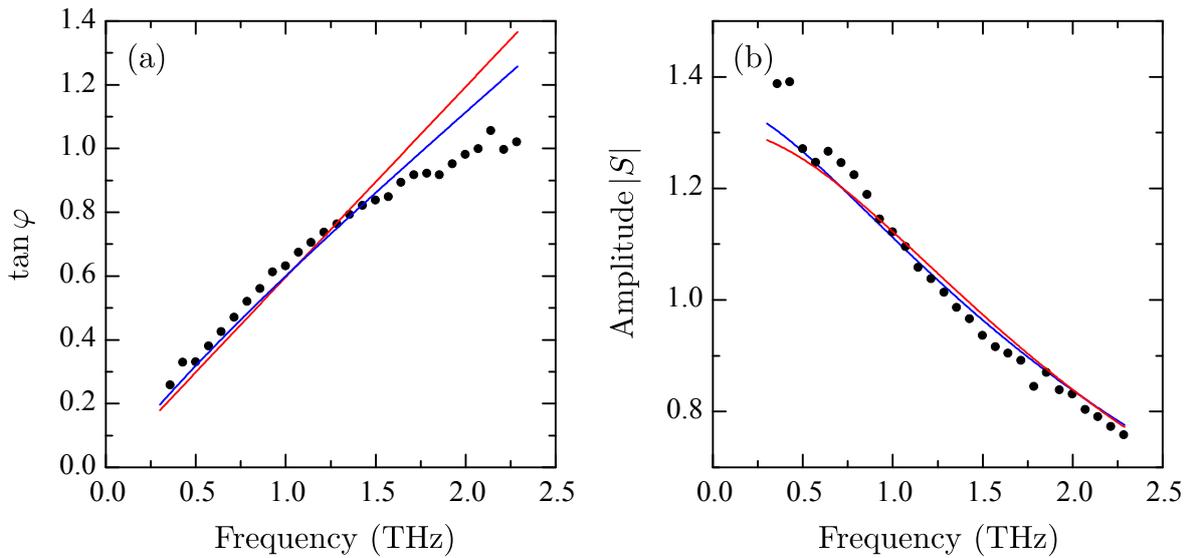


Abbildung 5.9: (a) Phase und (b) Amplitude $|S|$ des Spektrums. Experimentelle Werte sind als Punkte dargestellt. Die roten Kurven entsprechen dem Drude-Modell mit $\tau = const.$. Die blauen Kurven entsprechen dem Modell der Streuung an akustischen Phononen mit $\tau \sim E^{-1/2}$.

len Daten weisen keine konstante Steigung auf, so wie es das Drude-Modell annimmt. Im Amplitudenplot werden unter Berücksichtigung des gemessenen Δn_{2D} und der ermittelten Streuzeit die experimentellen Werte am besten mit einer effektiven Transportmasse $m_{tr}^* = m_h^* = (0.444 \pm 0.006) m_e$ wiedergegeben.

Auswertung im Rahmen des Boltzmann-Transport-Modells

Ein weiteres Modell, mit dem die Transporteigenschaften von Silizium untersucht werden können, ist das Boltzmann-Transport-Modell, welches schon in anderen THz-Messungen an Silizium verwendet wurde [20]. Dieses Modell berücksichtigt die Abhängigkeit des Streuprozesses von der Energie der Ladungsträger. Grundsätzlich kommen für p-Si zwei Streuprozesse in Frage: Die Streuung an ionisierten Störstellen und die Streuung an akustischen Phononen. Bei der vorliegenden Probe kann jedoch die Streuung an ionisierten Störstellen vernachlässigt werden, da der Halbleiter eine relativ kleine Dotierung besitzt. Das Modell der Streuung an akustischen Phononen ergibt in Abb. 5.9 (blaue Kurven) eine leichte Verbesserung im Gegensatz zum Drude-Modell. Für die Streuzeit ergibt sich ein Wert von $\langle \tau \rangle = (91 \pm 3) \text{ fs}$ und für die effektive Transportmasse $m_h^* = (0.411 \pm 0.005) m_e$.

Nach Abb. 2.6 besteht das Valenzband aus zwei Subbändern mit verschiedenen Krümmungen, welches zu unterschiedlichen Massen führt, die Masse der schweren Löcher m_{hh} und die der leichten Löcher m_{lh} . Sie tragen folgendermaßen zur effektiven Transportmasse m_h^*

bei [121, 122]:

$$\frac{1}{m_h^*} = \frac{m_{hh}^{1/2} + m_{lh}^{1/2}}{m_{hh}^{3/2} + m_{lh}^{3/2}} \quad (5.2)$$

Beide Massen sind allerdings nur für kleine Temperaturen bekannt, da Zyklotronresonanzmessungen üblicherweise auf $T < 30 \text{ K}$ beschränkt sind. Die Literaturwerte variieren bei m_{hh} zwischen $0.52 m_e$ und $0.57 m_e$ und bei m_{lh} zwischen $0.153 m_e$ und $0.16 m_e$ [45, 123], was zu einer effektiven Transportmasse m_h^* zwischen $0.39 m_e$ und $0.40 m_e$ führt.

Vergleicht man die ermittelten effektiven Massen des Drude-Modells mit $\tau = \text{const.}$ und des Boltzmann-Transport-Modells mit $\tau \sim E^{-1/2}$ für Phononstreuung, so gibt das Modell der Phononstreuung für m_h^* einen um etwa 4% höheren Wert als die Tieftemperaturmessungen an¹⁵, während das Drude-Modell Abweichungen von mehr als 12% aufweist.

Die errechneten Mobilitäten aus den THz-Messungen betragen $\mu = e\tau/m_h^* = (376 \pm 17) \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für das Drude-Modell und $\mu = e\langle\tau\rangle/m_h^* = (389 \pm 14) \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für das Modell der Phononstreuung. Vergleicht man diese Mobilitäten mit der aus der Hall-Messung unter Berücksichtigung des Hall-Faktors r_H , kommt man zum Schluss, dass das Drude-Modell, bei dem der Streuprozess nicht von der Energie der Ladungsträger abhängt, große Abweichungen von ca. 12% zeigt. Dagegen beträgt die Hall-Mobilität unter Berücksichtigung des Hall-Faktors $r_H \approx 1.18$ für Phononstreuung $356 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, welche um ca. 9% kleiner als die THz-Beweglichkeit ist. Andere Arbeiten berichten über einen Wert von $r_H \approx 0.8$ [124], so dass in der Mobilität größere Abweichungen auftreten.

Insgesamt stimmt das Boltzmann-Modell unter Berücksichtigung der Phononstreuung besser mit den experimentellen Daten überein. Wie bereits in Abschnitt 2.3.2 erwähnt, werden im Rahmen der Boltzmann-Transport-Gleichung Näherungen gemacht, die die Ursache für die Abweichungen bei großen Frequenzen im Phasenplot (Abb. 5.9(a)) sein könnten. So besitzt Silizium am Γ -Punkt gekrümmte Isoenergienflächen, während das Modell parabolische Bänder annimmt [65].

5.4.2 Auswertung zu den Daten im Akkumulationsbereich

Bei der Akkumulationsmessung wird am MOS-Kondensator eine Rechteckspannung zwischen $U_a = -2 \text{ V}$ und $U_b = -20 \text{ V}$ mit einer Frequenz von 43 Hz moduliert, was zu einem $\Delta n_{2D} = (12.44 \pm 0.03) \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ führt. Da sich bei U_b mehr Löcher im Silizium an der Grenzfläche zum Isolator ansammeln als bei U_a , kommt es zu einer Abnahme der Transmission und einem negativen differentiellen Transmissionssignal (siehe Abb. 5.8). In Abb. 5.10 ist das dazugehörige Frequenzspektrum in Form der Phase und Amplitude von S dargestellt. Auch für die Akkumulation wurden das klassische Modell (rote Farbe) und

¹⁵Zum Vergleich wird der Mittelwert der Tieftemperaturmessungen $m_h^* = 0.395 m_e$ verwendet.

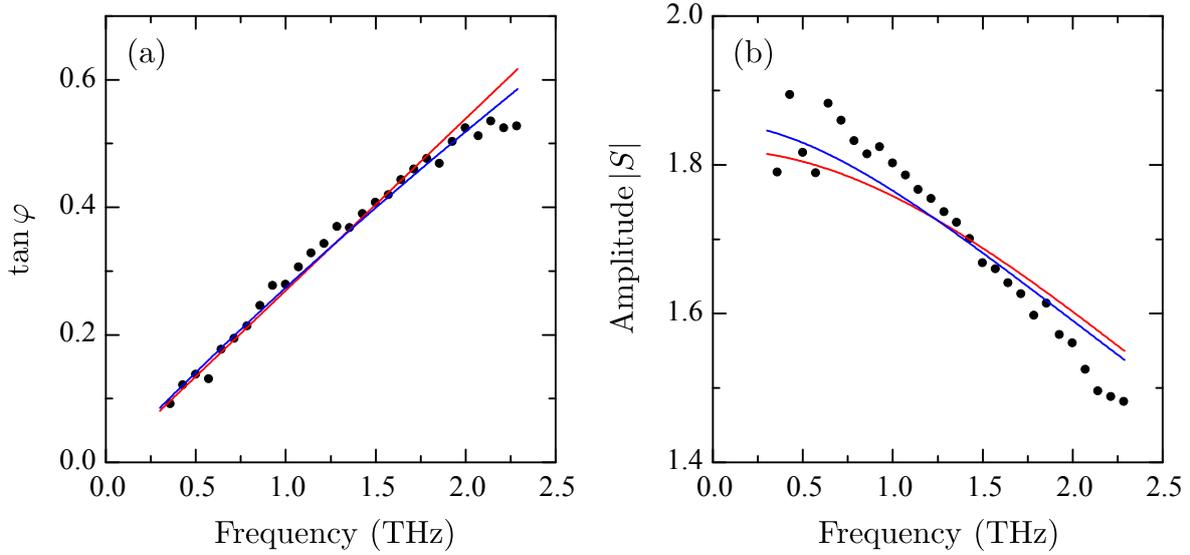


Abbildung 5.10: (a) Phase und (b) Amplitude $|S|$ des Spektrums. Experimentelle Werte sind als Punkte dargestellt. Die roten Kurven entsprechen dem Drude-Modell mit konstantem τ . Die blauen Kurven entsprechen dem Modell der Streuung an akustischen Phononen mit $\tau \sim E^{-1/2}$.

das Boltzmann-Transportmodell unter Berücksichtigung der Phononstreuung (blaue Farbe) eingezeichnet. Die Modellrechnungen wurden mit der asymmetrischen Struktur nach Gl. (2.51) durchgeführt. Beide Modelle geben die Frequenzabhängigkeit der Phasen gut wieder. Die Streuzeiten sind $\tau = (43 \pm 2)$ fs für das Drude-Modell und $\langle \tau \rangle = (39 \pm 2)$ fs für Phononstreuung. Beide Streuzeiten sind wesentlich kleiner als die Relaxationszeit, die sich für die Löcher im Zustand der Verarmung ergeben. Allerdings zeigen beide Modelle, deren ermittelten effektiven Transportmassen $m_h^* = (0.382 \pm 0.004) m_e$ (Drude-Modell) bzw. $m_h^* = (0.338 \pm 0.003) m_e$ (Phononstreuung) betragen, im Amplitudenspektrum signifikante Abweichungen zu den experimentellen Daten. Insgesamt zeigen sich zwei Unstimmigkeiten: Zum einen ist die Streuzeit für Löcher im Akkumulationszustand deutlich kleiner als jene, die im Zustand der Verarmung bestimmt wurde. Zum anderen ergeben das klassische Drude-Modell und das Boltzmann-Transport-Modell mit $m_h^* = (0.382 \pm 0.004) m_e$ und $m_h^* = (0.338 \pm 0.003) m_e$ Massen, die drastisch von den Literaturwerten abweichen. Beide Unstimmigkeiten lassen sich dadurch erklären, dass die Löcher an der Grenzfläche zum Isolator angehäuft werden. Hier müssten Streuprozesse durch Oberflächenzustände, Verunreinigungen und Störstellen des Isolators miteinbezogen werden. Insofern erklärt sich die deutliche Abnahme der Streuzeit [125]. Die Erklärung wird dadurch gestützt, dass das Drude-Modell die frequenzabhängige Phase besser als das Modell der Streuung an akustischen Phononen wiedergibt. Dies deutet auf eine konstante Streuzeit hin und nicht auf eine energieabhängige Streuzeit, wie für Phononstreuung erwartet.

5.4.3 Analyse des Elektronentransports im Zustand der Inversion

Um den Transport der Elektronen in p-Silizium zu untersuchen, wird die Spannung im Bauelement zwischen $U_a = 2\text{ V}$ und $U_b = 10\text{ V}$ geschaltet. Bei einer Modulationsfrequenz von 43 Hz wird mit der Messung solange gewartet, bis entsprechend Abb. 5.6 der Sättigungszustand erreicht ist. Damit wird die Verarmung der Löcher in dieser Messung vernachlässigt. Der gemessene Ladestrom führt zu einer Flächenladungsträgerdichte von $\Delta n_{2D} = (5.38 \pm 0.01) \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$. Die Phase und Amplitude von S sind zusammen mit den zwei Modellrechnungen in Abb. 5.11 dargestellt. Die Modellrechnungen wurden mit

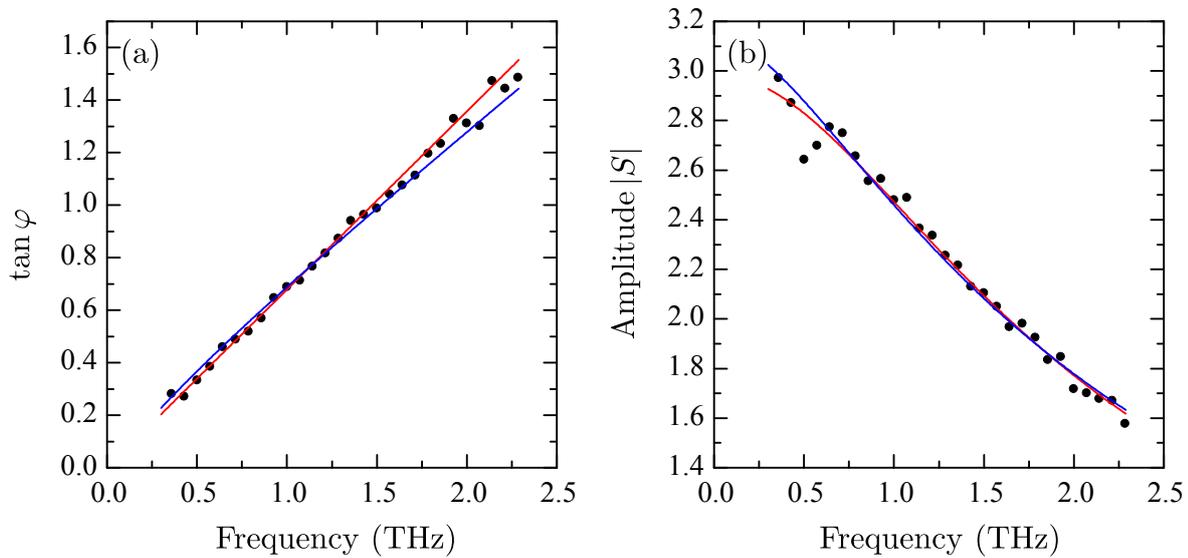


Abbildung 5.11: (a) Phase und (b) Amplitude $|S|$ des Spektrums. Experimentelle Werte sind als Punkte dargestellt. Die roten Kurven entsprechen dem Drude-Modell mit $\tau = \text{const.}$. Die blauen Kurven entsprechen dem Modell der Streuung an akustischen Phononen mit $\tau \sim E^{-1/2}$.

Hilfe der symmetrischen Geometrie nach Gl. (2.53) durchgeführt. Das Drude-Modell mit seiner konstanten Streuzzeit stimmt im Phasenplot mit $\tau = (108 \pm 1)\text{ fs}$ besser überein, als das Modell der Phononstreuung mit $\langle \tau \rangle = (106 \pm 2)\text{ fs}$. Beide Modelle stimmen in der Amplitude mit den experimentellen Werten überein, wenn für die effektive Transportmasse $m_{tr}^* = m_e^* = (0.264 \pm 0.002) m_e$ beim Drude-Modell und $m_e^* = (0.247 \pm 0.002) m_e$ beim Boltzmann-Transport-Modell benutzt wird.

Unter der Berücksichtigung, dass für Silizium im Leitungsband die Elektronen sowohl eine longitudinale effektive Masse m_l als auch eine transversale effektive Masse m_t besitzen, berechnet sich die effektive Transportmasse m_e^* zu [122]

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_l} + \frac{2}{m_t} \right) . \quad (5.3)$$

Tiefemperaturmessungen nach gilt $m_t = 0.1915 m_e$ und $m_l = 0.9163 m_e$ [123], was einer effektiven Transportmasse von $m_e^* = 0.2600 m_e$ entspricht. Vergleicht man den Theoriewert mit den ermittelten Parametern, so übertrifft das Drude-Modell den Wert der Tiefemperaturmessungen um ca. 2%, während das Modell der Phononstreuung deutlich abweicht. Da die Elektronen direkt an der Grenzfläche zum Isolator sitzen, wird erwartet, dass Streuprozesse an der Grenzschicht dominieren und das Modell der Phononstreuung ausgeschlossen werden kann.

Die Mobilität der THz-Messung ist $720 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für das Drude-Modell und stimmt mit anderen Mobilitäten aus Kennlinien von MOS-Transistoren [126] und aus Flugzeitmessungen [65, 127] überein.

5.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Durch Elektromodulation können gezielt Löcher bzw. Elektronen im Silizium injiziert werden, was den Halbleiter in den Zustand der Verarmung, Akkumulation oder Inversion überführt. Mittels THz-Spektroskopie können für Löcher und Elektronen Eigenschaften, wie Impulsrelaxationszeit, effektive Transportmasse und dominanter Streuprozess, ermittelt werden. Tabelle 5.2 fasst die an p-Si gefundenen Ergebnisse zusammen. Die effektiven Transportmassen für Elektronen und Löcher liegen bei Raumtemperatur nur ca. 2 bis 4% höher als die entsprechenden Werte bei Tiefemperaturmessungen. Des Weiteren kann der dominante Streuprozess des Ladungsträgertyps bestimmt werden. So streuen im Verarmungsmodus die Löcher an akustischen Phononen, während Elektronen im Inversi-

Zustand	Ladungs- trägertyp	Streuprozess		
			$\tau(E) = \text{const.}$	$\tau(E) \sim E^{-1/2}$
Verarmung	Löcher	τ / fs	95 ± 4	91 ± 3
		m_h^* / m_e	0.444 ± 0.006	0.411 ± 0.005
		$\mu / \text{cm}^2/\text{Vs}$	376 ± 17	389 ± 14
Akkumulation	Löcher	τ / fs	43 ± 2	39 ± 2
		m_h^* / m_e	0.382 ± 0.004	0.338 ± 0.003
		$\mu / \text{cm}^2/\text{Vs}$	198 ± 9	201 ± 11
Inversion	Elektronen	τ / fs	108 ± 1	106 ± 2
		m_e^* / m_e	0.264 ± 0.002	0.247 ± 0.002
		$\mu / \text{cm}^2/\text{Vs}$	720 ± 9	755 ± 15

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der Ergebnisse der THz-Messungen an p-Silizium in den verschiedenen Zuständen Verarmung, Akkumulation und Inversion.

onszustand eher mit $\tau(E) = \text{const.}$ beschrieben werden. Für den Akkumulationszustand werden die Löcher eher durch $\tau(E) = \text{const.}$ beschrieben, allerdings sollten aufgrund der Grenzfläche zum SiO_2 andere Streuprozesse auftreten.

Die übergeordnete Motivation hinter der Studie an p-Silizium war die Anwendbarkeit der THz-Spektroskopie zu untersuchen. Zusammenfassend dargestellt kommt die Studie zu dem Schluss, dass die grundlegenden Eigenschaften des Ladungsträgertransports mittels Elektromodulationsspektroskopie im Hochfrequenzbereich gut zu erfassen sind. Dies ergibt sich aus der guten Übereinstimmung der effektiven Massen und Mobilitäten für Löcher und Elektronen mit anderen Literaturstudien.

6 Hochfrequenztransport in Galliumnitrid

Galliumnitrid (GaN) ist ein III-V-Verbindungshalbleiter mit einer direkten Bandlücke von 3.4 eV. Verwendung findet GaN vor allem in Laser- und Leuchtdioden [128–130] sowie in FETs [131], Hochleistungstransistoren [132] und in Transistoren mit hoher Elektronenbeweglichkeit (engl. *high-electron-mobility transistor*, HEMT) [133].

In bisherigen Arbeiten zur THz-Spektroskopie wurden hauptsächlich Transmissionsmessungen durch μm -dicke GaN-Schichten mit Transmissionsmessungen durch eine Referenzprobe verglichen. Die hochfrequente Leitfähigkeit wird sowohl durch das Drude-Modell [80, 134, 135] als auch durch das Modell der gestreckten Exponentialfunktion nach Kohlrausch [136] beschrieben. Lediglich in aus GaN bestehenden Quantentöpfen wurde mittels optischer Injektion von Ladungsträgern das Drude-Smith-Verhalten beobachtet [89].

Dieses Kapitel befasst sich sowohl mit der Abhängigkeit des elektronischen Transports von der Ladungsträgerdichte als auch mit der Störung des Transports durch eindimensionale Versetzungen. Während für ersteres ein Drude-Verhalten erwartet wird, ist der Einfluss von eindimensionalen Versetzungen ungeklärt. Die Versetzungen sind von technologischer Relevanz, da sie insbesondere beim epitaktischen Wachstum auf Saphir auftreten, also bei nahezu allen GaN-Bauelementen. Sie reduzieren vor allem bei niedrig dotierten Schichten die Mobilität in herkömmlichen Charakterisierungsmethoden.

6.1 Aufbau und elektrische Charakterisierung der Bauelemente

Eine große Herausforderung bei der Epitaxie von GaN stellt das Fehlen von gitterangepassten Substraten dar. Das Wachstum auf die in dieser Arbeit verwendeten (0001)-Saphirsubstrate führt aufgrund der Gitterfehlanpassung zu eindimensionalen Versetzungsdichten (engl. *threading dislocation density*, TDD) der Größenordnung von 10^9 cm^{-2} [137, 138]. Für die THz-Spektroskopie wurden drei Strukturen von Herrn Dr. Kappers der University of Cambridge zur Verfügung gestellt. Die Proben wurden mittels metallorgani-

scher Gasphasenabscheidung (engl. *metal organic vapor phase epitaxy*, MOVPE) in einem 6×2-Zoll-Reaktor, der mit der Close-Coupled Showerhead-Technologie von Thomas Swan ausgestattet ist, hergestellt. Wie der Wachstumsprozess abgelaufen ist, kann der Literatur entnommen werden [138, 139]. Alle drei Strukturen unterscheiden sich in der Si-dotierten GaN-Schicht entweder in ihrer Versetzungsdichte oder in ihrer Dotierung. In Abb. 6.1 sind die Schichtabfolgen der drei Proben schematisch dargestellt. Im Gegensatz zu *Bauteil 2*

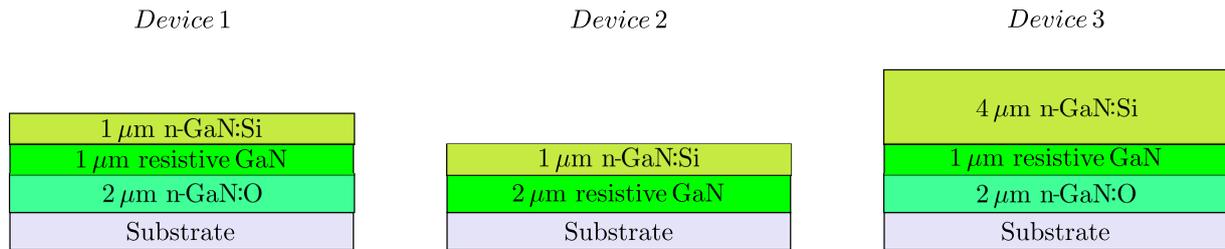


Abbildung 6.1: Aufbau der drei verschiedenen Strukturen *Bauteil 1*, *Bauteil 2* und *Bauteil 3*.

haben *Bauteil 1* und *Bauteil 3* an der Grenzfläche zum Saphir hin eine mit Sauerstoff dotierte GaN-Schicht, um die Versetzungsdichte in der Si-dotierten Schicht zu reduzieren [138]. Die Dichte der Versetzungen, die sich durch die GaN-Schichten hindurch fädeln, betragen $4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ für *Bauteil 1* und *Bauteil 3* sowie $4 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ für *Bauteil 2*, welche mit einem AFM (engl. *atomic force microscope*) auf ähnlich gewachsene Strukturen bestimmt wurden [140]. Die Ladungsträgerkonzentrationen der Proben ergeben $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ für *Bauteil 1* und *Bauteil 2*, welche mittels CV-Messung nach der Mercury-Probe-Methode an der University of Cambridge gemessen wurden. Aus einer Hall-Messung an *Bauteil 3* folgt $n_{3D} = 3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Bei den Proben mit der kleineren Dotierung können zwei Effekte auftreten, die eine klassische Hall-Messung behindern oder gar gänzlich unmöglich machen. Einerseits verhindert die kleine Dotierung die Entstehung Ohmscher Kontakte. Andererseits wird die Hall-Messung durch die entartete leitende sauerstoffdotierte GaN-Schicht an der Grenzfläche zum Saphir, wie bei *Bauteil 1*, beeinflusst. Das Gebiet an der Grenzfläche hat typischerweise eine hohe Flächenladungsdichte von etwa $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ und eine Mobilität von etwa $150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Um die Mobilität aus der Hall-Messung dennoch bestimmen zu können, lässt sich normalerweise die parallele Leitung der Si- und O-dotierten Schichten durch eine Zweischichtenanalyse auswerten [141], was aber bei *Bauteil 1* aufgrund der zu kleinen Dotierung der Si-dotierten Schicht nicht möglich war. Dies manifestiert sich darin, dass sowohl die Hall-Messung mit $n_{2D} = 8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ als auch die CV-Messung mit $n_{2D} = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ sehr unterschiedliche Flächenladungsträgerdichten ergeben.

Eine Hall-Messung an den beiden anderen Strukturen ergibt für *Bauteil 2* eine Mobilität

von $\mu_H = 92 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und für *Bauteil 3* $\mu_H = 254 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, wenn die Zweischichtenanalyse in *Bauteil 3* angewandt wird. In diesem Fall steigt die Mobilität mit zunehmender Dotierung in GaN. Normalerweise wird der gegenteilige Verlauf erwartet, da die Streurate wegen der größeren Anzahl an ionisierten Störstellen in *Bauteil 3* zunehmen und die Beweglichkeit damit sinken sollte. Allerdings streuen die Ladungsträger an den Versetzungen, die in GaN negativ geladen sind.

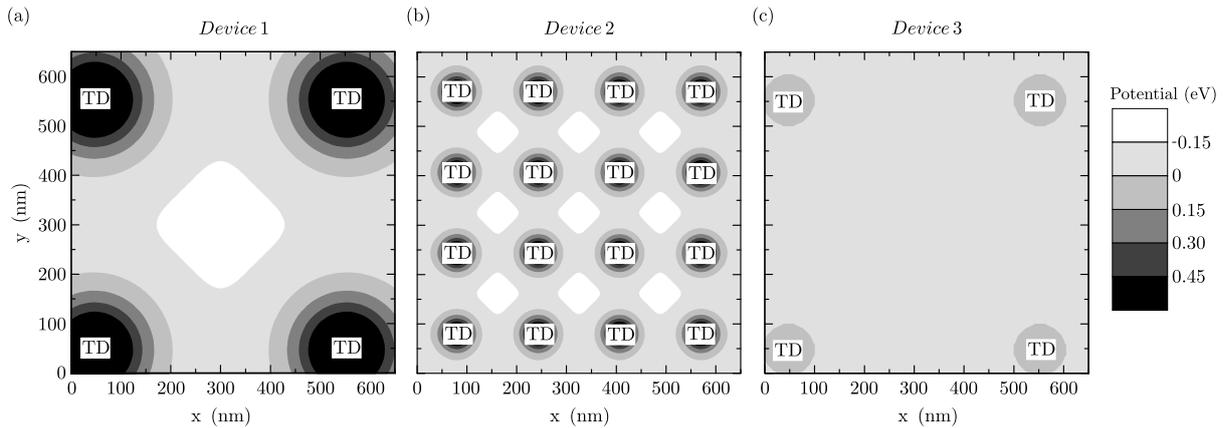


Abbildung 6.2: Skizze des abgeschirmten Coulomb-Potentials in den GaN-Schichten der drei Bauelemente. TD entspricht einer Versetzung, die sich durch den Halbleiter schlängelt.

Die Versetzungen werden als ideale Coulomb-Streuzentren angenommen, die sich mit einer eindimensionalen Ladungsdichte λ_c von einem Teilchen pro Gitterkonstante (3.19 \AA [129]) durch den Halbleiter schlängeln. In Abb. 6.2 ist skizziert, wie sich Coulomb-Barrieren zwischen den Versetzungen in den drei unterschiedlichen GaN-Schichten ausbilden. Dabei wird eine zylindrische Symmetrie angenommen. Die Potentiale der Versetzungen werden aufgrund der Abschirmung durch die freien Ladungsträger in der GaN-Schicht folgendermaßen definiert:

$$\phi = \frac{\lambda_c}{2\pi\epsilon_b\epsilon_0} \cdot \ln\left(\frac{r}{R_{TD}}\right) \cdot e^{-r/L_D} \quad (6.1)$$

Dabei sind R_{TD} der Radius einer Versetzung, der hier mit 1.5 nm beziffert wird, $\epsilon_b = 9.4$ [80] und L_D die Debyesche Abschirmlänge:

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_b\epsilon_0 k_B T}{n_{3D} e^2}} \quad (6.2)$$

Sie entspricht einer charakteristischen Länge, auf der das Potential auf das $1/e$ -fache abgefallen ist. Die Versetzungen haben einen mittleren Abstand von 500 nm für *Bauteil 1* und *Bauteil 3* und 160 nm für *Bauteil 2*. Die Coulomb-Barrieren sind nach Abb. 6.2 nur bei geringen Dotierungsdichten signifikant. Bei hoher Dotierungsdichte, wie in *Bauteil 3*, schirmen die freien Ladungsträger die Potentiale der Barrieren ab. Bei den Bauelemen-

ten mit niedriger Dotierung müssen die Ladungsträger die Potentialbarrieren überwinden, wenn sie makroskopisch transportiert werden. Insbesondere bei *Bauteil 2* sind die Versetzungen so nahe beieinander, dass die freien Ladungsträger sich nur noch in kleinen Zonen zwischen den Versetzungen befinden. Dagegen ist die Potentiallandschaft in *Bauteil 3* wesentlich flacher, wenn von den lokalen Potentialbergen der Versetzungen abgesehen wird. Da in *Bauteil 2* die TDD eine Größenordnung höher ist als in *Bauteil 1*, wird für *Bauteil 2* eine kleinere Mobilität erwartet [142, 143].

Elektrische Charakterisierungstechniken, wie Hall-Messungen, erfassen den Transport über makroskopische Distanzen zwischen den elektrischen Kontakten. Daher behindern Streuprozesse an Defekten in GaN den Ladungstransport. Die Hall-Mobilität für *Bauteil 3* stimmt mit einer theoretischen Berechnung überein [144], wenn ein Kompensationsverhältnis¹⁶ von 0.4 angewandt wird. In Tabelle 6.1 sind die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung der drei Strukturen zusammengefasst.

	TDD (cm ⁻²)	n_{3D} (cm ⁻³)	μ_H (cm ² /Vs)
Bauteil 1	4×10^8	5×10^{16}	–
Bauteil 2	4×10^9	5×10^{16}	92
Bauteil 3	4×10^8	3.5×10^{18}	254

Tabelle 6.1: Eigenschaften der Si-dotierten GaN-Schichten. Die Daten resultieren aus CV- bzw. Hall-Messungen an der University of Cambridge.

Für die THz-Spektroskopie werden aus den drei Strukturen MIS-Dioden angefertigt. Die Ohmschen Kontakte der Bauelemente bestehen aus 15 nm Ti, 115 nm Al und 40 nm Au, welche 5 min lang bei 500 °C in einer Ar/H₂-Atmosphäre einlegiert wurden [145]. Anschließend wurden für den Isolator 450 nm Parylen-N mittels chemischer Gasphasenabscheidung und für den Schottky-Kontakt 7 nm Cr mittels physikalischer Gasphasenabscheidung aufgedampft. An den Schottky-Kontakten von *Bauteil 1* und *Bauteil 2* können Spannungen von 0 bis -30 V angelegt werden, ohne dass der Leckstrom durch den Isolator 1 nA übersteigt. Bei *Bauteil 3* werden Spannungen im Bereich von 0 bis ± 20 V angelegt, um Messungen sowohl im Verarmungs- als auch im Akkumulationsmodus durchführen zu können.

6.2 Terahertz-Charakterisierung der Galliumnitrid-Schichten

In der Elektromodulationsspektroskopie ist der unterschiedliche Aufbau der GaN-Schichten zu vernachlässigen, da nur in der Si-dotierten Schicht moduliert wird. Für die THz-

¹⁶Das Kompensationsverhältnis gibt den Anteil von Akzeptoren zu Donatoren im Halbleiter wieder.

Messungen wird erwartet, dass die Bauelemente *Bauteil 1* und *Bauteil 2* in etwa die gleichen Ergebnisse liefern. Bei beiden Bauelementen ist n_{3D} der CV-Messung nach gleich. Auch die Versetzungsdichte sollte zu vernachlässigen sein, da der Abstand zweier Versetzungen viel größer als die Auslenkung der Ladungsträger durch THz-Strahlung ist. Die THz-Messungen an allen drei Bauelementen werden vom Gleichgewichtszustand aus ($U_a = 0$ V) entweder im Akkumulations- ($U_b > 0$ V) oder im Verarmungszustand ($U_b < 0$ V) betrieben.

6.2.1 Ergebnisse der Elektromodulationsmessungen

In Abb. 6.3 ist der transmittierte THz-Puls \mathcal{E}_a durch *Bauteil 3* dargestellt. Zusätzlich zeigt die Mitte der Abbildung das differentielle Signal im Verarmungsmodus und unten das differentielle Signal im Akkumulationsmodus. Beide differentiellen Pulse ähneln sich

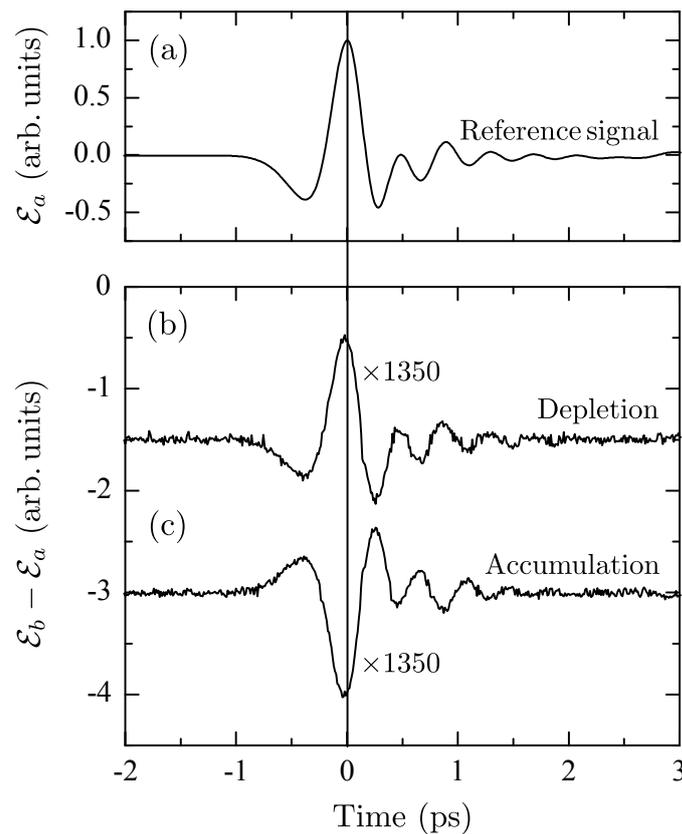


Abbildung 6.3: (a) Zeitaufgelöster THz-Puls durch das Bauelement *Bauteil 3*. (b) Differentielles Signal aufgrund der Verarmung der Elektronen. (c) Differentieller Puls aufgrund der Akkumulation der Elektronen. Die transmittierten Felder und die entsprechenden differentiellen Signale im Verarmungszustand von *Bauteil 1* und *Bauteil 2* sind nicht dargestellt, da deren Verlauf den in (a) und (b) gezeigten Messungen von *Bauteil 3* ähnelt.

bis auf ihr Vorzeichen und entsprechen dem Verhalten wie bei p-Silizium. Außerdem sind sie einen Faktor 1350 kleiner als das Referenzsignal. Für die beiden anderen Bauelemente *Bauteil 1* und *Bauteil 2* wurden Elektromodulationsmessungen nur im Verarmungsmodus durchgeführt. Ihre Referenzpulse und differentiellen Signale ähneln denen von *Bauteil 3*, allerdings ist ihr $\Delta\mathcal{E}$ nur um den Faktor 420 bzw. 340 kleiner als ihr \mathcal{E}_a .

Um die Phasenverschiebung von $\Delta\mathcal{E}$ gegenüber \mathcal{E}_a aufgrund der Bewegung der Elektronen zu betrachten, ist in Abb. 6.4 ein kleiner Ausschnitt der zeitaufgelösten Messungen zu finden. In der Abbildung sind \mathcal{E}_a und $\Delta\mathcal{E}$ von *Bauteil 1* und *Bauteil 3* im Verarmungsmodus normiert dargestellt. Für *Bauteil 1* kommt das differentielle Signal nach der Referenztransiente, was einer positiven Phase entspricht. Bei *Bauteil 3* ist das Verhalten genau

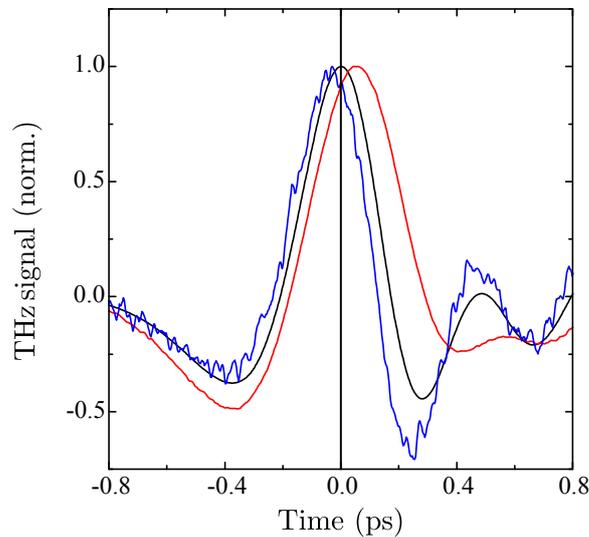


Abbildung 6.4: Normiertes Referenzsignal (schwarz) und differentielle Signale von *Bauteil 1* (rot) und *Bauteil 3* (blau) im Verarmungsmodus.

umgekehrt. Das differentielle Feld $\Delta\mathcal{E}$ eilt dem Referenzpuls voraus, was eine negative Phase bedeutet. Der Phasenwinkel φ kann aus der Beziehung $\tan \varphi = \text{Im } S / \text{Re } S$ gewonnen werden. Da der Realteil von S immer positiv ist, muss zwangsläufig der Imaginärteil von *Bauteil 3* negativ sein. Das Vorseilen verletzt aber nicht die Kausalität, da das differentielle Signal 1350 mal kleiner ist als \mathcal{E}_a .

Der spektrale Verlauf des relativen Unterschiedes S für alle drei Bauelemente ist in Abb. 6.5 dargestellt. Die Abbildung zeigt dabei nur Messungen im Verarmungsmodus. Alle drei Proben haben im Real- und Imaginärteil einen unterschiedlichen Verlauf, was vor allem bei *Bauteil 1* und *Bauteil 2* nicht zu erwarten ist.

Für *Bauteil 1* mit seiner kleinen Dotierung und kleinen Versetzungsdichte sind der Real- und Imaginärteil von S im zugänglichen Spektralbereich immer positiv, wobei der Realteil mit zunehmender Frequenz abnimmt. *Bauteil 2*, das sich der elektrischen Charakterisie-

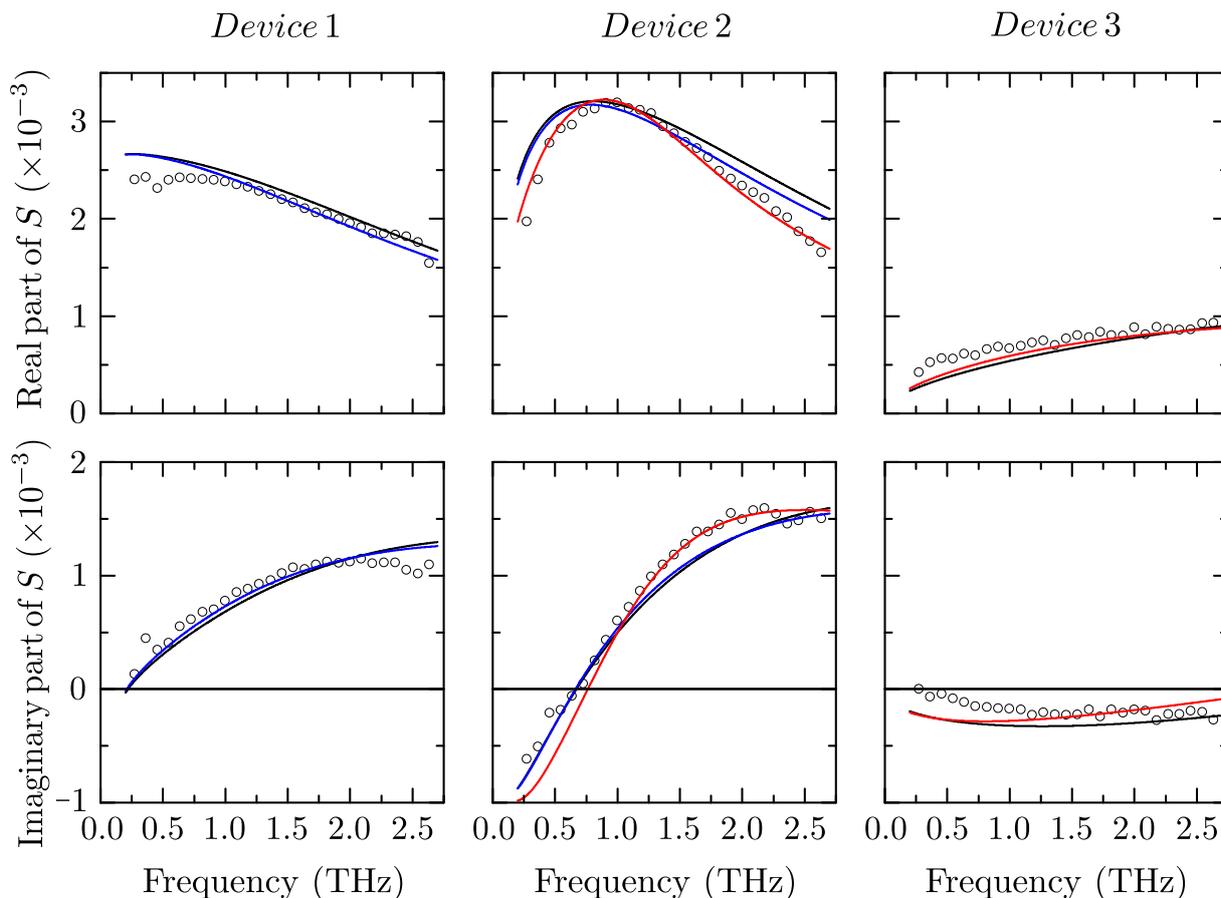


Abbildung 6.5: Real- und Imaginärteil von S im Frequenzraum von den drei verschiedenen Bauelementen. Symbole: Experimentelle Werte. Linien: Modellrechnungen. **Schwarz:** Drude-Modell mit $\tau = const.$. **Blau:** Piezoelektrische Streuung mit $\tau \sim E^{1/2}$. **Rot:** Streuung an ionisierten Störstellen mit $\tau \sim E^{3/2}$.

nung nach nur in der Versetzungsdichte von *Bauteil 1* unterscheidet, zeigt einen anderen Spektralverlauf. Der Realteil hat im zugänglichen Frequenzbereich einen Peak bei etwa 1 THz, während der Imaginärteil für kleine Frequenzen ein negatives Vorzeichen aufweist. Das Spektrum des dritten Bauelementes *Bauteil 3*, das eine hohe Dotierung besitzt, zeigt wiederum einen anderen Verlauf. Der Realteil steigt im ganzen Frequenzbereich, der mit dem Messaufbau zugänglich ist, mit zunehmender Frequenz an. Der Imaginärteil ist komplett negativ.

Das Verhalten von *Bauteil 3* insbesondere wurde in der THz-Spektroskopie von anderen Gruppen an zahlreichen, meist ungeordneten Systemen beobachtet. Sie haben es auf einen negativen Imaginärteil der Leitfähigkeit von σ_{3D} geschoben. Aufgrund des negativen Imaginärteils wurde vom klassischen Drude-Modell Abstand genommen. Als alternatives Modell wurden das Drude-Smith-Modell [26, 28, 29, 32, 33, 88] und das Modell der Plasmonresonanzen [27, 92] herangezogen. Da in unserem Fall jedoch in allen drei Proben mo-

nokristalline Halbleiter vorliegen, sollte vom klassischen Drude-Modell nicht ohne Grund Abstand genommen werden.

6.2.2 Diskussion der Ergebnisse

Ladungsträger in GaN sind allgemein einer Reihe verschiedener Streuprozesse ausgesetzt. So kommen neben der Streuung an geladenen Versetzungen hauptsächlich die piezoelektrische Streuung¹⁷ sowie die Streuung an ionisierten Störstellen und an polar optischen Phononen vor [137, 146]. Von diesen vier Möglichkeiten haben nur die piezoelektrische Streuung sowie der Streuprozess an ionisierten Störstellen eine explizite Energieabhängigkeit in der Impulsrelaxationszeit (siehe Tabelle 2.1)[146]. Es bietet sich daher an, diese beiden Streutypen mit der Boltzmann-Transport-Gleichung zu untersuchen und mit dem reinen Drude-Modell zu vergleichen.

Für die Datenanalyse wurden folgende Parameter benutzt: Die relative Permittivität von GaN beträgt $\epsilon_b = 9.4$ [80]. Für alle drei Bauelemente wird als Masse der Elektronen die effektive Transportmasse $m_{tr}^* = 0.22 m_e$ gefunden, welche der Polaronmasse von GaN entspricht [147, 148]. Für die Datenauswertung im Verarmungsmodus wird die in Abb. 2.19 und Gl. (2.47) vorgestellte asymmetrische Geometrie verwendet. Demzufolge gibt es für die Kurvenanpassung nach Gl. (2.47) nur noch die unbekanntenen Größen τ , ΔW und die Dichte der mobilen Ladungsträger n_{3D} , welche durch das THz-Feld ausgelenkt werden. Die Änderung der Verarmungszone ΔW ist allerdings kein freier Parameter. Sie wird aus dem Verhältnis der Flächenladungsdichte, welche aus dem gemessenen Ladestrom der Bauelemente bestimmt wird, zur Dotierdichte, also $\Delta W = \Delta n_{2D}/n_{3D}$, bestimmt. Die modulierte Flächenladungsträgerdichten für die drei verschiedenen Bauelemente sind $\Delta n_{2D} = 7.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ für *Bauteil 1*, $\Delta n_{2D} = 8.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ für *Bauteil 2* und $\Delta n_{2D} = 7.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ für *Bauteil 3*. In Abb. 6.5 stellen die schwarzen Kurven Modellrechnungen nach Drude mit einer konstanten Streuzeit τ dar, die blauen Kurven entsprechen dem Modell $\tau \sim E^{1/2}$ der piezoelektrischen Streuung und die roten Kurven dem Streuprozess an geladenen Störstellen mit $\tau \sim E^{3/2}$. Die dazugehörigen Parameterwerte sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Bei den Modellrechnungen wird berücksichtigt, dass die piezoelektrische Streuung bei niederdotierten GaN-Schichten und die Streuung an ionisierten Störstellen an hochdotierten Schichten dominieren [146]. Die Modellrechnungen mit der Drude-Leitfähigkeit stimmen gut mit den experimentellen Daten überein, obwohl der Imaginärteil von S teilweise negativ ist. Die gute Übereinstimmung rührt von der

¹⁷In Verbindungshalbleitern, wie GaN, schwingen die Gitteratome um ihre Ruhelage, wodurch sie aufgrund ihrer Bindung zu den Nachbaratomen partiell ionisiert sind. Folglich wird ein piezoelektrisches Potential induziert.

		Streuprozess		
		$\tau(E) = const.$	$\tau(E) \sim E^{1/2}$	$\tau(E) \sim E^{3/2}$
<i>Bauteil 1</i>	$n_{3D} / \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	0.5	0.5	–
	τ / fs	46	46	–
	m_{tr}^* / m_e	0.22	0.22	–
	$\mu / \text{cm}^2/\text{Vs}$	368	368	–
<i>Bauteil 2</i>	$n_{3D} / \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	4.8	5.2	12
	τ / fs	48	48	60
	m_{tr}^* / m_e	0.22	0.22	0.22
	$\mu / \text{cm}^2/\text{Vs}$	384	384	480
<i>Bauteil 3</i>	$n_{3D} / \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	3.5	–	2.6
	τ / fs	31	–	28
	m_{tr}^* / m_e	0.22	–	0.22
	$\mu / \text{cm}^2/\text{Vs}$	248	–	224

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Modellrechnung zu den experimentellen THz-Messungen.

dielektrischen Funktion her, deren Realteil für Medien mit relativ hoher Dotierung nach Abb. 2.9 negativ wird. Die verwendeten Parameter der Modelle $\tau = const.$ und $\tau \sim E^{1/2}$ stimmen bei den zwei niederdotierten GaN-Strukturen bis auf eine kleine Änderung in n_{3D} von *Bauteil 2* vollständig überein. Die kleinen Abweichungen der Modellrechnungen kommen durch die energieabhängige Streuzeit zustande. Bei genauem Betrachten des Drude-Modells mit $\tau = const.$ fällt auf, dass insbesondere bei *Bauteil 2* zu großen Frequenzen hin und bei *Bauteil 3* zu kleinen Frequenzen hin signifikante Abweichungen auftreten¹⁸. Im Gegensatz zum piezoelektrischen Streumodell gibt das Modell der Streuung an ionisierten Störstellen eine Verbesserung der Fitkurven zu den experimentellen Daten wieder.

Sowohl das Drude-Modell mit konstanter Streuzeit als auch das Modell im Rahmen der Boltzmann-Transport-Gleichung mit einer energieabhängigen Streuzeit geben die Dotierungen der GaN-Schichten von *Bauteil 2* und *Bauteil 3* in etwa wieder, welche bei der elektrischen Charakterisierung ermittelt wurden. Dagegen ist n_{3D} von *Bauteil 1* mit $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ eine Größenordnung kleiner als bei der CV-Messung. Eine mögliche Erklärung für diese Situation ist, dass nicht alle Elektronen in GaN durch das THz-Feld ausgelenkt werden. Die Aktivierungsenergie der Elektronen, um vom Donatorniveau ins

¹⁸Der Fehler der experimentellen Messungen ist so klein, dass das Konfidenzintervall zwischen 0.5 und 2.2 THz etwa der Größe der Messpunkte in Abb. 6.5 entspricht.

Leitungsband zu gelangen, ist größer als die Energie der THz-Strahlung [137, 141]. Somit tragen solche Elektronen nicht zum Transport bei.

Analyse der Daten von Bauteil 1 und Bauteil 2

Aus den THz-Messungen besitzen *Bauteil 1* und *Bauteil 2* nach dem reinen Drude-Modell mit $\mu = e\tau/m_{tr}^* \approx 375 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beziehungsweise nach dem Modell der piezoelektrischen Streuung mit $\mu = e \langle \tau \rangle r_H/m_{tr}^* \approx 415 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ unter Berücksichtigung des Hall-Faktors $r_H = 1.10$ die gleiche Mobilität. Einerseits sind diese Werte etwa um den Faktor vier höher als die gemessene Hall-Mobilität von *Bauteil 2*. Die kleine Hall-Mobilität entsteht durch Streuprozesse an den negativ geladenen Versetzungen [142, 149]. Beim makroskopischen Transport der Ladungsträger müssen die Coulomb-Barrieren zwischen den Versetzungen überquert werden. In den THz-Experimenten haben die Versetzungen jedoch kaum eine Auswirkung. Der Grund liegt darin, dass die Anregung durch THz-Strahlung die Ladungsträger im Bereich von 10 nm auslenkt¹⁹. Andererseits sind die Mobilitäten der Modelle $\tau = \text{const.}$ und $\tau \sim E^{1/2}$ deutlich geringer als der typische Wert von etwa $\mu_{H,theo} = 900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, der theoretisch mit einem Kompensationsverhältnis von 0.4 berechnet [144] und experimentell beobachtet wurde [143].

Wird dagegen das Modell der Streuung an ionisierten Störstellen bei *Bauteil 2* angewandt, ergibt die Modellrechnung eine Dichte an mobilen Ladungsträgern von $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und eine Mobilität von $480 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Volumendichte ist etwa um den Faktor zwei größer als bei der makroskopischen CV-Messung. Der dazugehörige Hall-Faktor beträgt normalerweise $r_H = 1.93$. Wie in Tabelle 2.1 angedeutet, hängt der Hall-Faktor für diesen Streutyp von der Abschirmung der Ladungsträger untereinander und damit von n_{3D} ab. Der Hall-Faktor beträgt 1.6 für $n_{3D} = 1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [146]. Multipliziert mit der ermittelten Mobilität entspricht dies einer Hall-Mobilität von $768 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, deren Wert mit der Theorie ($\mu_{H,theo} = 752 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für $n_{3D} = 1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) übereinstimmt [144]. Außerdem zeigen THz-Messungen, dass die THz-Spektroskopie auch für Strukturen mit schlechten Ohmschen Kontakten geeignet ist, während die konventionellen elektrischen Charakterisierungsmethoden in diesem Fall nichts taugen.

Analyse der Daten von Bauteil 3

Für *Bauteil 3* stimmen die Beweglichkeiten und die Dotierdichten der elektrischen Messung und der THz-Charakterisierung mit dem reinen Drude-Modell überein. Die Ladungsträgerkonzentration von *Bauteil 3* ist so groß, dass die mobilen Elektronen die Coulomb-

¹⁹Die Feldamplitude beträgt ca. 20 kV/cm unter Verwendung des Chameleon-Lasers, da die THz-Transmission durch die Bauelemente etwa 33 % beträgt. Nach Gl. (4.13) folgt $\Delta r \approx 10 \text{ nm}$.

Barrieren der Versetzungen abschirmen, was den makroskopischen Transport weniger behindert (siehe Abb. 6.2). Außerdem liegt die Fermi-Energie E_F bereits im Leitungsband und daher streuen die Elektronen primär an ionisierten Störstellen [137]. Das Modell der Streuung an geladenen Störstellen liefert in der GaN-Schicht leicht reduzierte Werte für Dotierung und Streuzeit im Vergleich zum reinen Drude-Modell. Die ermittelte Beweglichkeit beträgt $287 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ unter Berücksichtigung von $r_H = 1.28$ [146] und ist um 13 % höher die gemessene Hall-Mobilität. Allerdings stimmt dieser Wert mit der theoretisch berechneten Mobilität $\mu_{H,theo} = 282 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für $n_{3D} = 2.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ überein [144].

Vergleich der Daten von Bauteil 3 in den Zuständen der Verarmung und der Akkumulation

Wie zu Beginn dieses Abschnittes beschrieben, wurden an *Bauteil 3* nicht nur Messungen im Verarmungsmodus durchgeführt, sondern auch im Zustand der Akkumulation. Beide Messtypen besitzen die selbe Flächenladungsträgerdichte $\Delta n_{2D} = 7.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Ihr Spektrum ist in Abb. 6.6 dargestellt. Der spektrale Verlauf ist sowohl für den Real- als auch für den Imaginärteil von S gleich, was aufgrund des gleichen Δn_{2D} und ihren differentiellen Signalen $\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_b - \mathcal{E}_a$, welche sich bis auf ihr Vorzeichen ähneln, zu erwarten ist. Liegt an der Probe im Verarmungsmodus $U_a = 0 \text{ V}$ an, ist die Verarmungszone nach Gl. (2.5) 0.1 nm groß und für $U_b = -20 \text{ V}$ ist sie 1.8 nm groß, wenn für das eingebauete Potential $\psi = 1 \text{ V}$ angenommen wird. Der Unterschied der Raumladungszone beträgt

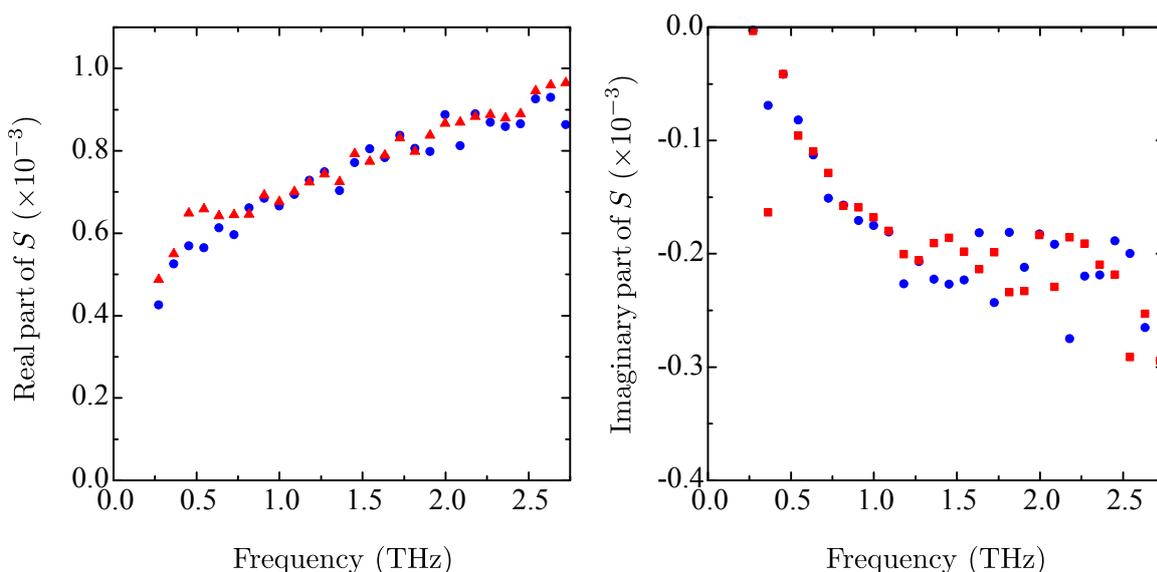


Abbildung 6.6: Real- und Imaginärteil von S im Frequenzraum von *Bauteil 3*. **Blaue Symbole:** Messung im Verarmungsmodus. **Rote Symbole:** Messung im Akkumulationszustand.

damit nur 1.7 nm. Im Akkumulationsbetrieb wird ein ähnlicher Wert auftreten, wenn die Elektronen an die Grenzfläche zum Parylen-N wandern, so dass kaum ein Unterschied in den Transporteigenschaften zwischen Verarmung und Akkumulation sichtbar wird.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Zusammenfassend kann die zeitaufgelöste THz-Spektroskopie den Hochfrequenztransport von GaN-Schichten auf Saphirsubstraten mittels Elektromodulation abbilden. Tabelle 6.3 fasst die Ergebnisse für die ermittelten Mobilitäten und Ladungsträgerdichten aus elektrischer Messung und THz-Charakterisierung an den drei Proben zusammen. Der Transport

		<i>Bauteil 1</i>	<i>Bauteil 2</i>	<i>Bauteil 3</i>
	TDD / cm^{-2}	4×10^8	4×10^9	4×10^8
Elektrische Charakterisierung	n_{3D} / cm^{-3}	5×10^{16}	5×10^{16}	3.5×10^{18}
	μ_H / cm^2/Vs	–	92	254
	$\mu_{H,theo}$ / cm^2/Vs	872	872	253
THz- Charakterisierung	Streuprozess	$\tau \sim E^{1/2}$	$\tau \sim E^{3/2}$	$\tau \sim E^{3/2}$
	n_{3D} / cm^{-3}	5×10^{15}	1.2×10^{17}	2.6×10^{18}
	$\mu \cdot r_H$ / cm^2/Vs	405	768	287
	$\mu_{H,theo}$ / cm^2/Vs	1033	752	282

Tabelle 6.3: Versetzungsdichten sowie Ergebnisse der elektrischen und der THz-Messungen an den drei verschiedenen Proben. Die Modelle $\tau \sim E^{1/2}$ und $\tau \sim E^{3/2}$ entsprechen der piezoelektrischen Streuung bzw. dem Streumodell an geladenen Störstellen. Das Symbol $\mu_{H,theo}$ entspricht dem theoretischen Wert für die Hall-Mobilität bei einem Kompensationsverhältnis von 0.4 nach [144].

der Elektronen kann zwar an allen drei Bauelementen durch das Drude-Modell mit konstanter Streuzeit erklärt werden, unabhängig davon wie groß die Versetzungs- und die Ladungsträgerdichten in der GaN-Schicht sind. Dennoch lassen sich die THz-Daten eher durch einen von der Energie der Elektronen abhängigen Streuprozess beschreiben. Bei einer Versetzungsdichte $4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, dann sind die ermittelten Ladungsträgerdichten aus der THz-Charakterisierung kleiner als bei der elektrischen makroskopischen Charakterisierung. Wenn die Versetzungsdichte eine Größenordnung höher ist, dann ist n_{3D} der THz-Messung größer als bei der elektrischen Messung. Bei niederdotierten GaN-Schichten findet piezoelektrische Streuung statt, während bei einer Dotierung ab 10^{17} cm^{-3} die Ladungsträger an geladenen Störstellen streuen. Bei einer hochdotierten GaN-Probe stimmt die Mobilität der THz-Messung etwa mit der Hall-Mobilität überein. Unter Berücksichtigung des Hall-Faktors stimmen zusätzlich die Beweglichkeiten der THz-Messung beim

Streumodell an ionisierten Störstellen mit den theoretischen Werten überein, sodass davon ausgegangen werden kann, dass dies der dominante Streuprozess im GaN ist. Dagegen beträgt die ermittelte Mobilität von der niederdotierten Schicht nur 39% vom theoretischen Wert. Allerdings kann bei so einer kleinen Dotierung neben der piezoelektrischen Streuung auch ein anderes Streumodell auftreten, das nicht unbedingt von der Energie der Ladungsträger abhängt.

Versetzungen, die sich durch das GaN schlängeln, spielen bei der THz-Spektroskopie an niederdotierten Schichten eine vernachlässigbare Rolle, während sie bei der elektrischen Charakterisierung die Mobilität reduzieren.

7 Charakterisierung von nanokristallinem Zinkoxid

Das Ziel der bisherigen Studien war es, den Transport von Ladungsträgern in einkristallinen Halbleitern mittels THz-Spektroskopie zu erfassen. In diesem Kapitel erfolgt nun der Schritt zu nanokristallinen Materialien. Die folgende Studie befasst sich mit einem polykristallinen Film aus Zinkoxid. Bei herkömmlichen Charakterisierungsmethoden des Ladungstransportes in polykristallinen Filmen wird dieser durch Streuprozesse an Korngrenzen und tiefen Fallen beeinflusst, so dass eine reduzierte Mobilität gemessen wird. Da THz-Strahlung die Ladungsträger im Bereich von wenigen Nanometern oszillieren lässt, ist zu erwarten, dass die THz-Studie den lokalen Transport innerhalb eines Nanokristallits wiedergibt.

Zinkoxid ist ein transparenter II-VI-Verbindungshalbleiter mit einer Bandlücke von 3.3 eV [150]. In den letzten Jahren hat ZnO das Interesse in der Elektronik geweckt. So findet es beispielsweise Anwendung in transparenten FETs [151], Hybrid-Solarzellen [2] und Leucht- und Laserdioden. Das heutige Haupteinsatzgebiet von ZnO und verwandten Materialien, wie Indium-Gallium-Zinkoxid, liegt in der Displaytechnik. Von besonderem Interesse sind polykristalline ZnO-Filme, welche kostengünstig mittels Sprühpyrolyse hergestellt werden [107, 108, 152–154]. Polykristalline ZnO-Filme werden in FETs [108, 154], aber auch in Varistoren als Überspannungsschutz [155] eingesetzt.

In bisherigen THz-Studien wird der Ladungsträgertransport in ZnO-Schichten durch verschiedene Modelle beschrieben. Einerseits wurden geringfügige Abweichungen vom Drude-Modell in einem ZnO-Wafer beobachtet [86], während der Transport von optisch injizierten Ladungsträgern im Wafer mit dem reinen Drude-Modell beschrieben wurde [156]. Unstimmigkeiten wurden allerdings auch in Dünnschichten aus nanokristallinem ZnO beobachtet. Zur Dateninterpretation wird die Leitfähigkeit einerseits durch das Drude-Modell [31], andererseits durch das Drude-Smith-Modell [28] beschrieben.

7.1 Grundcharakterisierung der nanokristallinen Zinkoxidschicht

7.1.1 Aufbau der Proben

Für die Untersuchung des Ladungstransportes wurden zwei verschiedene Bauelemente hergestellt, ein MIS-Kondensator für die THz-Messung und eine Probe für die Hall-Messung.

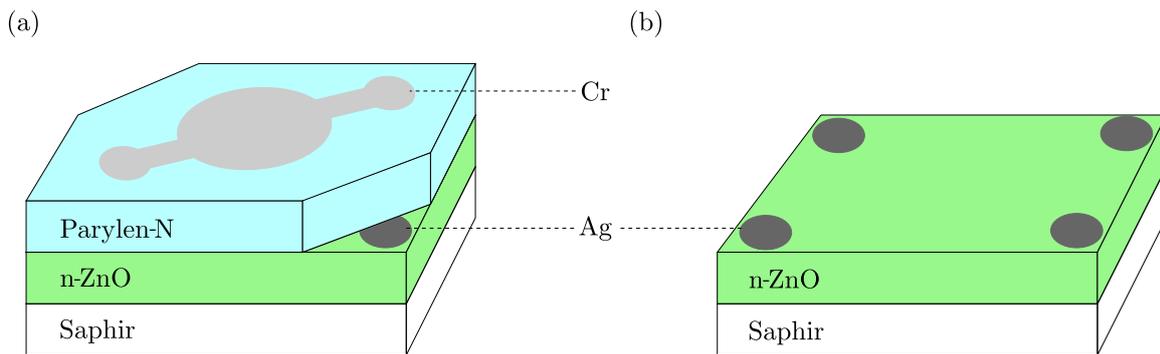


Abbildung 7.1: (a) Aufbau einer MIS-Struktur für die THz-Messung. (b) Aufbau einer Probe für die Hall-Messung.

Beide Arten sind in Abb. 7.1 dargestellt. Zinkoxid wurde mittels Sprühpolyolyse, welche in Abschnitt 4.1.1 vorgestellt wurde, auf Saphirsubstraten der (0001)-Orientierung abgeschieden. Die Schichtdicke beträgt ca. 190 nm für den MIS-Kondensator und 200 nm für die Hall-Probe. Zinkoxid wächst nach Röntgendiffraktometrie-messungen bevorzugt in der (0002)-Richtung auf [157, 158], das der Ebene des Saphirs entspricht. Sowohl ZnO als auch Saphir liegen in der hexagonalen Wurtzitstruktur vor. Demnach kann das ZnO auf Saphir in einer geordneteren Form aufwachsen, als auf anderen Substraten, wie SEM (engl. *scanning electron microscope*) -Aufnahmen in Abb. 7.2 zeigen. Auf Saphir haben die Kristallite einen Durchmesser von mehr als 500 nm, teilweise sind sie auch zusammengewachsen, während sie auf einem Siliziumsubstrat einen Durchmesser von 100 nm besitzen und ungeordnet vorliegen. Dies erklärt, warum bei einer herkömmlichen Zweipunkt-messung des ZnO-Films der Widerstand über einer Distanz von ca. 10 mm im $M\Omega$ -Bereich ist, wenn Si als Substrat verwendet wird, und im $k\Omega$ -Bereich, wenn Saphir als Substrat benutzt wird. Auf Saphir sind deutlich weniger Korngrenzen erkennbar, welche den Ladungstransport behindern, und daraus resultiert der kleinere Widerstand.

Für den Ohmschen Kontakt wurden 150 nm Silber (Ag) aufgedampft. Silber hat mit 4.26 eV eine ähnliche Austrittsarbeit wie Aluminium, zwischen dem und ZnO ein kleiner Kontaktwiderstand besteht [154]. Anschließend wurden beim MIS-Bauelement für

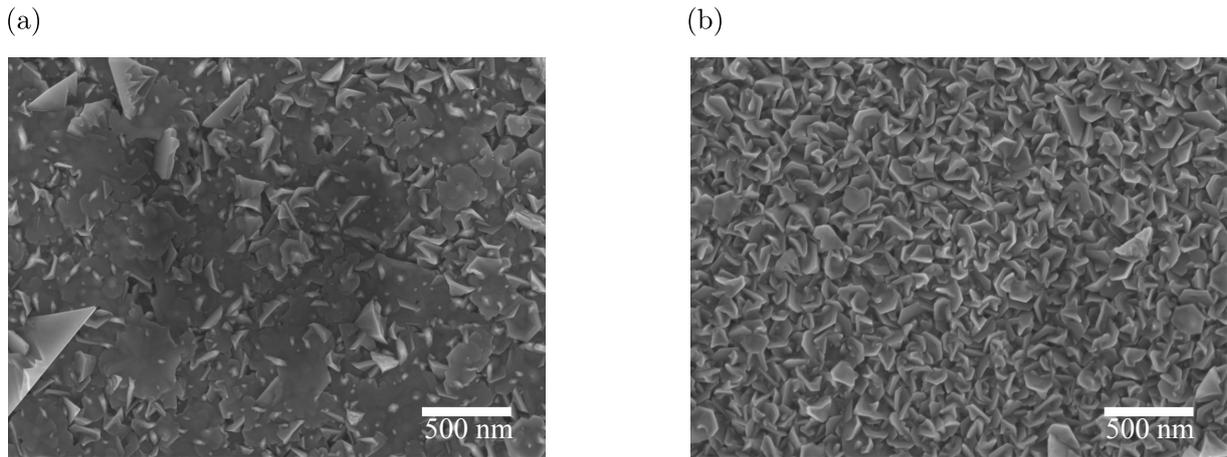


Abbildung 7.2: SEM-Aufnahme von ZnO-Filmen auf unterschiedlichen Substraten. (a) Auf Saphir. (b) Auf Silizium.

den Schottky-Kontakt 500 nm Parylen-N mittels chemischer Gasphasenabscheidung aufgebracht und 7 nm Cr aufgedampft.

7.1.2 Elektrische Grundcharakterisierung der Zinkoxidschicht

Eine Vierpunktmessung nach der Van der Pauw-Methode an der in Abb. 7.1(b) gezeigten Probe liefert für die ZnO-Schicht einen spezifischen Widerstand von $0.0225 \Omega\text{cm}$. Aus der Hall-Messung gehen eine Dotierung von $n_{3D} = 10^{19} \text{cm}^{-3}$ und eine Hall-Mobilität von $\mu_H = 30 \text{cm}^2/\text{Vs}$ hervor. Wegen der großen Dotierung liegt die Fermi-Energie im Leitungsband von ZnO.

Aufgrund der hohen Dotierung müssen Abschirmeffekte in der Schicht vorhanden sein. Für die Berechnung der Driftmobilität μ muss der Hall-Faktor $r_H = 1.18$ berücksichtigt werden (vgl. Tabelle 2.1), der die Streuung an abgeschirmten ionisierten Störstellen einbezieht. Die Driftmobilität ist demnach $25.4 \text{cm}^2/\text{Vs}$.

7.2 Terahertz-Charakterisierung von nanokristallinem ZnO

Wird am Schottky-Kontakt des MIS-Kondensators die Spannung zwischen $U_a = 0 \text{V}$ und $U_b = -30 \text{V}$ mit einer Frequenz von 312 Hz moduliert, dann sieht das Banddiagramm schematisch wie in Abb. 7.3 aus. Bei U_a befindet sich die Probe im Gleichgewicht, während beim Anlegen der negativen Spannung die Bänder nach oben gebogen und Elektronen aus der ZnO-Schicht verdrängt werden. Die modulierte Flächenladungsträgerdichte für diese Situation beträgt $\Delta n_{2D} = 8.6 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$.

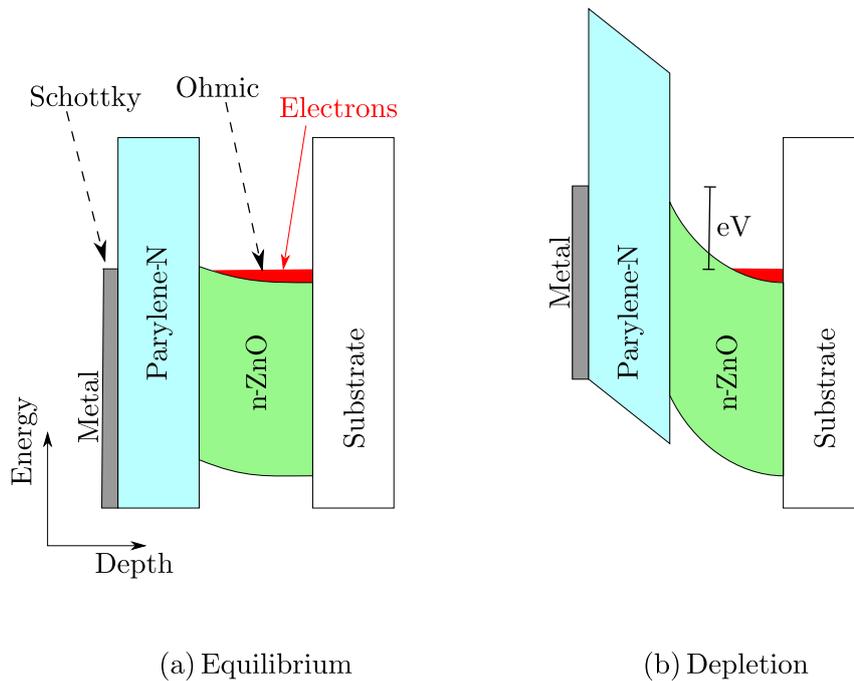


Abbildung 7.3: Schematisches Banddiagramm des Bauelements. Die gestrichelten Linien zeigen die elektrischen Kontakte an. (a) Die Struktur befindet sich im Gleichgewicht, wenn keine Spannung anliegt. (b) Bei einer angelegten negativen Spannung befindet sich die Struktur im Verarmungszustand. Die Bänder verbiegen sich nach oben und Elektronen werden von der Grenzfläche des Isolators verdrängt.

Wird die Transmission der THz-Strahlung durch das Bauelement gemessen, dann wird sich der THz-Puls während der Elektromodulation sowohl durch Absorption als auch durch Dispersion der unterschiedlichen Anzahl an Elektronen im ZnO ändern. Alle anderen Schichten des Bauelementes transmittieren immer den gleichen Anteil an THz-Strahlung. An ZnO werden, wie bei Silizium, zwei Arten von THz-Messungen durchgeführt: Zum einen wird beobachtet, wie sich im Maximum des THz-Pulses die Transmission beim Schalten des Bauelementes auf der Zeitskala von Millisekunden verändert. Aus diesem Transmissionsunterschied kann eine Mobilität für die Elektronen in der ZnO-Schicht nach dem Drude-Modell abgeschätzt werden. Zum anderen werden zeitaufgelöste Transmissionsmessungen während der Elektromodulation durchgeführt, um aus dem spektralen Verlauf Einblicke in die Transportprozesse zu erhalten.

7.2.1 Transmissionsänderung beim Schalten des Bauelementes

Eine Messung der Änderung der THz-Transmission durch das Bauelement gibt Aufschluss darüber, wie schnell die Transmission der THz-Strahlung moduliert wird. Eine solche Messung, die im zeitlichen Maximum des THz-Pulses aufgenommen wurde, zeigt

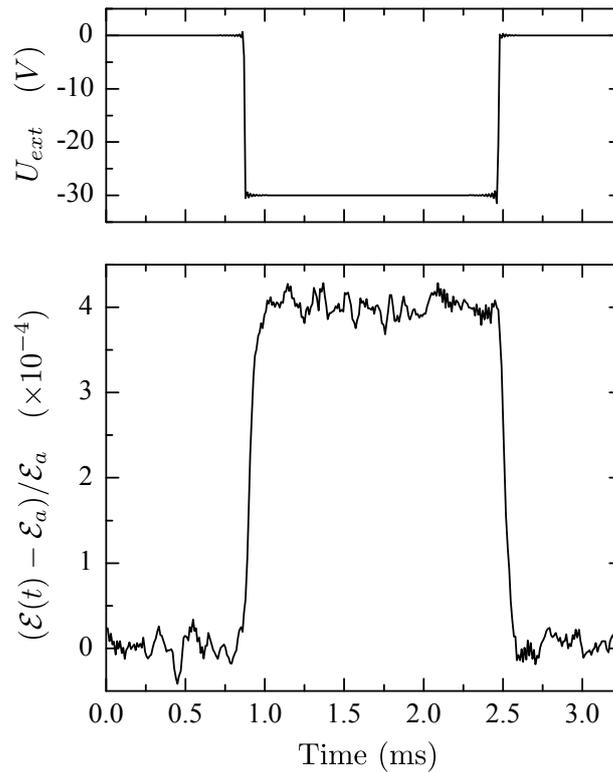


Abbildung 7.4: Modulation der Transmission der THz-Strahlung durch die Probe bei einer Frequenz von 312 Hz. Die Daten wurden im Maximum des THz-Pulses aufgenommen.

Abb. 7.4. Wird die Spannung von $U_a = 0\text{ V}$ auf $U_b = -30\text{ V}$ geschaltet, steigt die THz-Transmission auf ein Plateau an. Die Anstiegszeit beträgt etwa $100\ \mu\text{s}$. Aus dem Ladewiderstand $R_L \approx 16\text{ k}\Omega$ der Ohmschen und Gatter-Kontakte, sowie der Kapazität $C \approx 1.2\text{ nF}$ ergibt sich eine Zeitkonstante von etwa $19\ \mu\text{s}$. Damit dauert es etwa 5 Zeitkonstanten, bis die THz-Transmission ihr Plateau erreicht hat, was der vollständigen Lade- bzw. Entladezeit eines Kondensators entspricht. Der Anstieg der THz-Transmission kommt durch die Verdrängung der Elektronen und damit durch die Vergrößerung der Raumladungszone im ZnO zustande. Solange U_b an der Probe angelegt ist, bleibt die THz-Transmission bis auf das Rauschen konstant, weswegen im ZnO keine Inversionsladungsträger vorhanden sind. Beim Zurückschalten der Spannung auf U_a nimmt die THz-Transmission nach etwa $100\ \mu\text{s}$ ihr ursprüngliches Plateau wieder an, da die Elektronen wieder in den vorher verdrängten Bereich der Raumladungszone gelangen.

Der relative Transmissionsunterschied in Abb. 7.4 beträgt $(4.01 \pm 0.1) \times 10^{-4}$. Aus diesem Hub kann unter Annahme des klassischen Drude-Modells, der Bedingung $\omega\tau \ll 1$ und Gl. (2.49) die Mobilität zu $(43.2 \pm 0.1)\text{ cm}^2/\text{Vs}$ abgeschätzt werden. Für die Hintergrund-

permittivität $\epsilon_b = \eta^2$ wird dabei $\eta = 2.8$ [159] eingesetzt. Die Mobilität aus dieser Messung ist geringfügig um etwa 70 % höher als die Driftmobilität aus der Hall-Messung.

7.2.2 Zeitaufgelöste Elektromodulationspektroskopie

Die zeitaufgelöste Transiente eines THz-Pulses \mathcal{E}_a nach Transmission durch die Probe ist links in Abb. 7.5 dargestellt. Auf der unteren linken Seite in der Abbildung wird außerdem das entsprechende differentielle Feld $\Delta\mathcal{E}$ der Elektromodulation dargestellt. Das differentielle Feld ergibt sich aus dem Unterschied des THz-Pulses aufgrund der modulierten Elektronendichte und den Transporteigenschaften in der ZnO-Schicht. Das Maximum des differentiellen Feldes $\Delta\mathcal{E}$ ist positiv, da im Verarmungszustand weniger Elektronen THz-Strahlung absorbieren als im Gleichgewichtszustand. Das Signal $\Delta\mathcal{E}$ ist ca. 2500 mal kleiner als das Referenzsignal \mathcal{E}_a . Auf der rechten Seite in Abb. 7.5 sind die normierten Transienten von \mathcal{E}_a und $\Delta\mathcal{E}$ dargestellt. Das Maximum von $\Delta\mathcal{E}$ läuft dem Referenzfeld voraus, was entgegen dem Drude-Modell eine negative Phase bewirkt. Allerdings soll hier noch erwähnt werden, dass das Vorlaufen kein Kausalitätsproblem darstellt, weil $\Delta\mathcal{E}$ in der Abbildung um den Faktor 2500 vergrößert wurde.

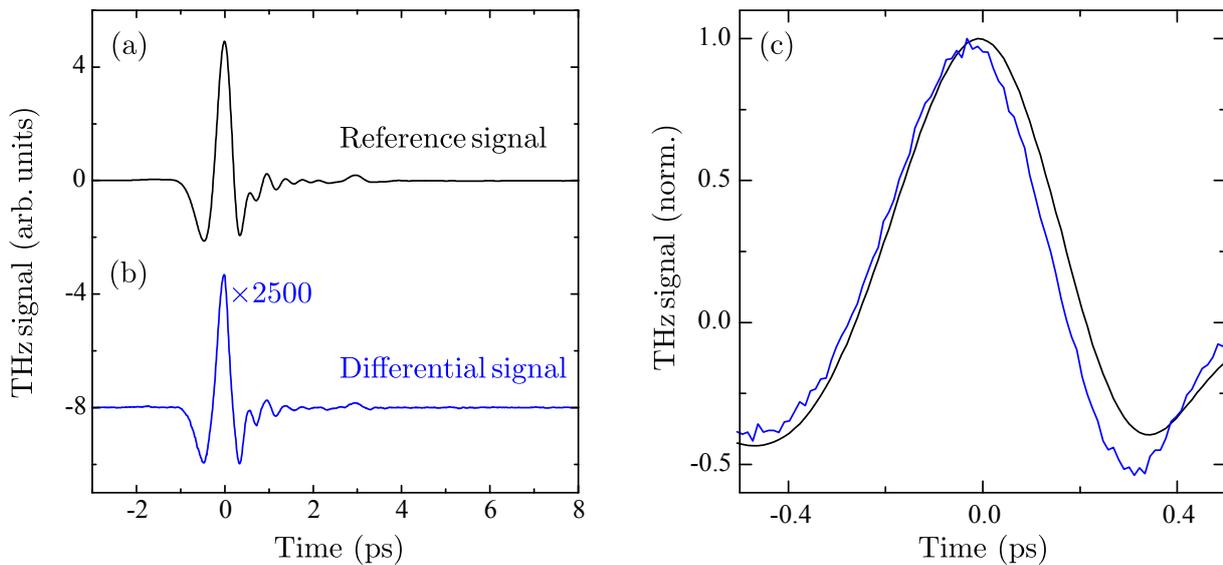


Abbildung 7.5: (a) Zeitaufgelöstes THz-Signal \mathcal{E}_a durch die Probe. (b) Differentielles Signal $\Delta\mathcal{E}$, wenn die Spannung moduliert wird. (c) Normierter Referenzpuls und normiertes differentielles Signal.

Auswertung nach dem klassischen Drude-Modell

In Abb. 7.6 sind Real- und Imaginärteil des Spektrums dargestellt. Der Realteil nimmt mit steigender Frequenz zu und der Imaginärteil ist im kompletten zugänglichen Bereich

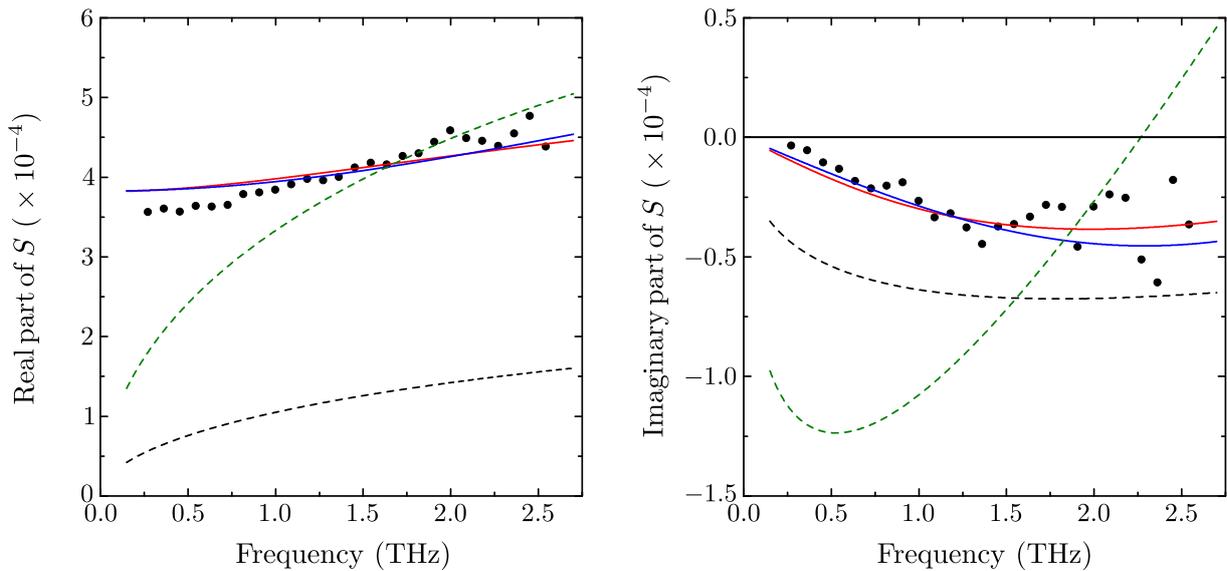


Abbildung 7.6: Real- und Imaginärteil des Spektrums. **Punkte:** Experimentelle Daten. Die gestrichelten Linien stellen Modellrechnungen mit der asymmetrischen Struktur nach Gl. (2.47) dar. **Schwarz:** Drude-Modell aus Hall-Daten. **Grün:** Bruggeman-Modell. Die durchgezogenen Linien zeigen Kurven mit der vereinfachten Gl. (2.49) der asymmetrischen Geometrie. **Blau:** Drude-Smith-Modell. **Rot:** Bruggeman-Modell.

des Spektrums negativ. Unter der Annahme einer asymmetrischen Geometrie der Struktur (siehe Gl. (2.47)) kann der Ladungstransport in polykristallinem ZnO nicht mit dem Drude-Modell beschrieben werden. Die schwarze Kurve in Abb. 7.6 zeigt die entsprechende Modellrechnung mit einer Streuzzeit $\tau = 3.5$ fs, welche aus der Driftmobilität der Hall-Daten und der effektiven Masse $m^* = 0.24 m_e$ [160] berechnet werden kann. Die Unterschiede des Drude-Modells zu den experimentellen Daten sind offensichtlich. Der Realteil der Modellrechnung ist deutlich zu klein, während der Imaginärteil dagegen zu große Werte im negativen Bereich annimmt. Es ist offensichtlich, dass das klassische Drude-Modell nicht zur Interpretation der THz-Daten im nanokristallinen ZnO geeignet ist.

Auswertung im Rahmen der effektiven-Medium-Theorie

Während für die Verwendung des Drude-Modells ein homogener Ladungsträgertransport an der Oberfläche der Halbleiterschicht Voraussetzung ist, zeigt Abb. 7.7 einen ganz anderen Verlauf. Die Abbildung zeigt eine 3D-Ansicht einer AFM-Messung von ZnO auf Saphir²⁰. Die Oberfläche besitzt eine maximale Rauigkeit von etwa 250 nm. Dieser Wert ist damit größer als die gemessene Schichtdicke des Filmes. Die Oberflächentopografie des Nanofilms zeigt eine Körnigkeit, welche den makroskopischen Ladungstransport beeinträchtigt.

²⁰Die AFM-Daten werden mit der Software WSxM 4.0 Beta 4.3 ausgewertet [161].

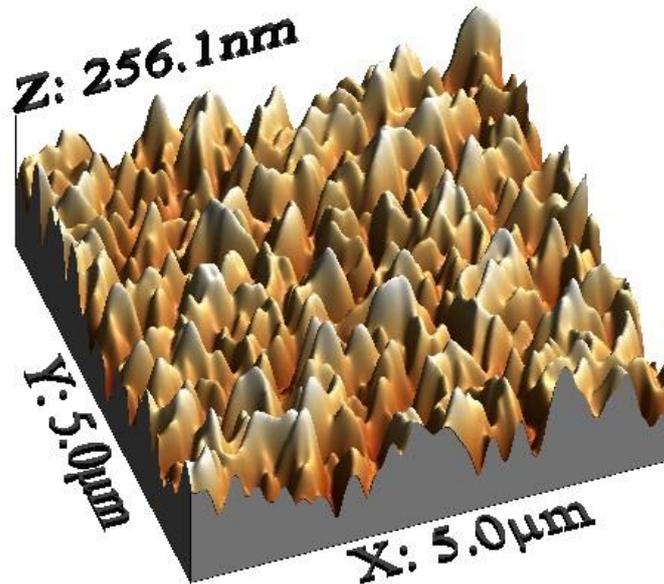


Abbildung 7.7: 3D-Ansicht einer AFM-Messung von nanokristallinem ZnO auf Saphir.

tigt. Aufgrund der Körnigkeit der ZnO-Oberfläche ist davon auszugehen, dass die Leitfähigkeit über die Probenoberfläche inhomogen verteilt ist. Die effektive-Medium-Theorie unter Berücksichtigung des Bruggeman-Modells behandelt die ZnO-Schicht als ein Gemenge aus leitenden und isolierenden Zonen. Unter der Annahme der Drude-Permittivität (siehe Gl. (2.16)) für $\epsilon_1(\omega)$ und der asymmetrischen Geometrie nach Gl. (2.47) kommt die bestmögliche Kurvenanpassung (grüne Kurve) in Abb. 7.6 zustande, wenn die isolierende Komponente des Gemisches die Permittivität $\epsilon_2 = 1$ besitzt. Dies kann gerechtfertigt sein, da zwischen den Körnern Luft eingeschlossen sein kann. Dennoch passt diese Kurve nicht zum Verlauf der experimentellen Daten. Der Realteil der Modellrechnung ist für niedrige Frequenzen zu klein und nähert sich erst für große Frequenzen im zugänglichen Spektralbereich den experimentellen Werten an. Der Imaginärteil zeigt einen negativen Peak bei etwa 0.56 THz, während die Messung den Trend aufweist, dass der Peak erst bei größeren Frequenzen außerhalb des zugänglichen Spektralbereiches auftritt. Ein weiteres Indiz, weshalb diese Modellrechnung nicht mit dem Experiment übereinstimmt, sind die Werte $n_{3D} = 3.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $f_1 = 0.676$. Wird die Volumendichte mit dem Füllfaktor multipliziert, sollte etwa die Dotierung der ZnO-Schicht aus der Hall-Messung herauskommen, allerdings ist das Produkt um den Faktor fünf zu klein. Da sich die experimentellen Daten nicht mit der asymmetrischen Struktur nach Gl. (2.47) reproduzieren lassen, wird die vereinfachte Formel (Gl. (2.49)) angewandt.

Wird diese Formel verwendet, lassen sich die experimentellen Daten in guter Übereinstimmung mit dem Bruggeman-Modell beschreiben, wenn für $\epsilon_1(\omega)$ wiederum die Drude-Permittivität und für $\epsilon_2 = \epsilon_b$ die Hintergrundpermittivität von ZnO angenommen werden. Aus der Modellrechnung lässt sich der Füllfaktor der leitenden Komponente zu $f_1 = 0.635$ bestimmen. Zusätzlich betragen die Drude-Streuzzeit $\tau = (14 \pm 1)$ fs, die effektive Masse $m_{tr}^* = (0.24 \pm 0.02) m_e$ und die Volumendichte $n_{3D} = 1.44 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ in der leitenden ZnO-Schicht. Das Produkt $n_{3D} \cdot f_1$ entspricht der gemessenen Dichte an Elektronen aus der Hall-Messung. Die Drude-Mobilität innerhalb der leitenden Zone ergibt $\mu = 103 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dieser Wert ist viermal größer als die Drift-Mobilität aus der Hall-Messung. Diese Diskrepanz erklärt sich mit der Behinderung des makroskopischen Transports über Korngrenzen hinweg. Die Beweglichkeit $\mu = 103 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ist konsistent mit anderen Mobilitäten von ZnO [31, 162]. Wird zur gemessenen Beweglichkeit der leitenden Phase der Füllfaktor f_1 berücksichtigt, ist die entsprechende makroskopische Mobilität 2.6 mal größer als die Hall-Mobilität.

Auswertung nach dem Drude-Smith-Modell

In zahlreichen THz-Veröffentlichungen, in denen ein negativer Imaginärteil im Spektrum vorkommt, wird dieses Verhalten mit dem Drude-Smith-Modell erklärt, was im Folgenden ebenfalls angewandt wird. Das Drude-Smith-Modell, welches Rückstreuungsprozesse an Korngrenzen erklären kann, scheint eine geeignete Wahl zu sein, wenn die AFM-Messung in Abb. 7.7 betrachtet wird. Setzt man die Leitfähigkeit des Drude-Smith-Modells für maximal einen Rückstreuungsprozess (siehe Gl. (2.32)) in Gl. (2.49) ein, so lassen sich die experimentellen Daten in Abb. 7.6 gut mit dem Drude-Smith-Modell reproduzieren, wenn eine Rückstreuung mit $c_1 = -0.63$ angenommen wird. Wie in Abschnitt 2.3.3 angedeutet ist, wird der Imaginärteil der Leitfähigkeit in diesem Modell für $c_1 < -0.5$ negativ. Der ermittelte Wert für c_1 liegt im Bereich von $-0.99 < c_1 < -0.5$, was auch in anderen Nanomaterialien beobachtet wurde [28, 29, 33, 163]. Die weiteren ermittelten Parameter sind $\tau = (18.4 \pm 1.0)$ fs und $m_{tr}^* = (0.29 \pm 0.02) m_e$. Bei dieser Modellrechnung entspricht die Transportmasse im Gegensatz zum Bruggeman-Modell der Polaronmasse [160]. Die Streuzzeit ist etwa 5.3 mal größer als jene, die durch die Driftmobilität aus der Hall-Messung auf makroskopischer Skala ermittelt wurde. Um die makroskopische Mobilität μ_m aus dem Drude-Smith-Modell bestimmen zu können, muss $e\tau/m^*$ mit dem Faktor $(1 + c_1)$ multipliziert werden [29]. Die ermittelte Beweglichkeit $\mu_m = 41.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ist etwa 1.6 mal größer als die Driftmobilität. Der Unterschied ist nicht signifikant, was durch Abschirmeffekte bzw. Streuung an ionisierten Störstellen aufgrund der hohen Dotierung der ZnO-Schicht erklärbar sein kann.

Mittels THz-Charakterisierung können Transportprozesse bestimmt werden, die dem Material zu eigen sind, unbeeinflusst von der Streuung an Korngrenzen. Allerdings ist trotz der guten Übereinstimmung des Drude-Smith-Modells mit den Messdaten dieses Modell äußerst fragwürdig, da der Ansatz von nur einer einzelnen Rückstreuung physikalisch nicht begründbar ist [27, 32]. Der ermittelte Wert $c_1 = -0.63$ sagt aus, dass die Elektronen hauptsächlich in umgekehrter Richtung streuen. Die durchschnittliche Korngrenze, welche aus der AFM-Messung (siehe Abb. 7.7) bestimmt werden kann, ist etwa 150 nm. Da jedoch die THz-Strahlung die Ladungsträger nur um wenige Nanometer auslenkt, sollten die meisten Elektronen gar keine Rückstreuung erfahren.

Zusammenfassung der Ergebnisse

In Tabelle 7.1 sind die Ergebnisse der Modellrechnungen zusammengefasst. Der Unterschied in den Mobilitäten zwischen der makroskopischen Charakterisierung der Hall-Messung und der THz-Charakterisierung ist kleiner als eine Größenordnung, so dass der Ladungstransport marginal von Korngrenzen beeinflusst wird. Ein möglicher Grund für den kleinen Unterschied könnte die hohe Dotierung der ZnO-Schicht sein. Ihre Fermi-Energie sitzt im Leitungsband und sie könnte die Potentialbarrieren der Korngrenzen übertreffen, so dass bei der Hall-Messung, wie bei der THz-Messung, ein bandartiger Transport vorliegt. Während die Kurvenanpassung im Rahmen des Drude-Smith-Modells die Polaronmasse als effektive Transportmasse ergibt, führt das Bruggeman-Modell zu $m_{tr}^* = 0.24 m_e$, was mit einigen Veröffentlichungen übereinstimmt [28, 160]. Es wäre jedoch zu erwarten, dass die Transportmasse der Polaronmasse $m_p^* = 0.29 m_e$ [160] entspricht. Ein möglicher Grund, weshalb nicht die Polaronmasse herauskommt, könnte die Abschirmung der Ladungsträger aufgrund der hohen Dotierung sein.

	Hall- Messung	Bruggeman- Modell	Drude-Smith- Modell
τ / fs	3.5	14 ± 1	18.4 ± 1.0
m_{tr}^* / m_e	0.24	0.24 ± 0.02	0.29 ± 0.02
$\mu / \text{cm}^2/\text{Vs}$	25.4	103 ± 11	112 ± 10
$\mu_m / \text{cm}^2/\text{Vs}$	25.4	65.2	41.3

Tabelle 7.1: Vergleich der Ergebnisse der Hall- und THz-Messungen an n-ZnO.

8 Charakterisierung eines Pentacen-Dünnsfilms

Im vorangegangenen Kapitel ist zum ersten Mal ein anorganischer polykristalliner Nanofilm mittels Elektromodulationsspektroskopie untersucht worden. Die selbe Technik wird nun erstmalig an Pentacen angewandt, um die intrinsischen Transporteigenschaften der Ladungsträger in einem organischen Halbleiter zu bestimmen.

Der Einsatz von organischen Halbleitern in der Elektronik hat in den vergangenen Jahren deutlich zugenommen. So werden kostengünstige und großflächige Bauelemente, wie organische Solarzellen [1] und flexible Displays [6–8], prozessiert. Einer der am häufigsten verwendeten organischen Halbleiter ist Pentacen mit seiner Bandlücke von $E_g = 2.2 \text{ eV}$ [164]. Pentacen kann während seines Wachstums in zwei unterschiedlichen kristallographischen Strukturen, sog. Polymorphe, vorkommen. Dies sind die Dünnsfilm- und die Bulk-Phase [165, 166]. Diese beiden Phasen können je zweimal auftreten, wenn Pentacen auf unterschiedliche Substrate aufgebracht wird [167, 168]. Bei der Herstellung eines Pentacenfilms wächst zunächst die Dünnsfilmphase auf, während sich mit zunehmender Schichtdicke die Bulk-Phase ausbildet [165]. Hohe Mobilitäten wurden in der Dünnsfilmphase an der Grenzfläche zum Isolator hin in FETs beobachtet [169, 170]. Der bisherige Rekordwert der Mobilität von Pentacen in einem Dünnsfilmtransistor liegt bei $5.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [171].

Makroskopische Untersuchungen an organischen polykristallinen Filmen ergeben kleinere Mobilitäten aufgrund von Korngrenzen und Fallen als an Einkristallen [16, 172]. Spektroskopische Untersuchungen im THz-Bereich zeigen sowohl bei Einkristallen als auch bei polykristallinen Filmen aus Pentacen Charakteristika eines Bandtransports [99, 100, 164]. In diesen Experimenten wurden die Ladungsträger optisch injiziert, so dass keine exakte Auskunft über die individuellen Mobilitäten von Elektronen und Löchern getroffen werden kann.

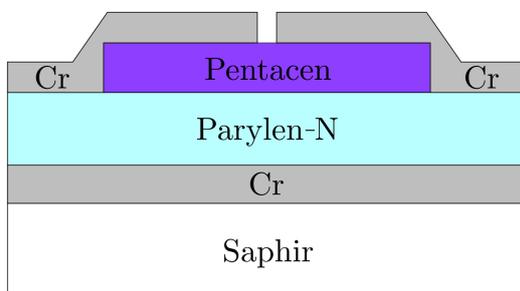
In diesem Kapitel wird der Transport von Löchern in einem FET mittels THz-Strahlung charakterisiert, wobei die halbleitende Schicht aus einem polykristallinen Pentacenfilm besteht, und mit Kennlinien des FETs verglichen.

8.1 Aufbau der Probe

Das Wachstum der Pentacenkristalle hängt sehr stark vom Material ab, auf dem sie aufgebracht werden sollen. So entsteht auf Metallschichten, wie Gold, ein amorphes Wachstum, bei dem die ersten Monolagen auf der Metallschicht liegen. Dagegen ordnen sich die Pentacemoleküle auf vielen Isolatoren in einer triklinen Struktur als Dünnsfilm- oder Bulk-Phase an.

Anders als bei den bisherigen Strukturen wird dieses Bauelement in umgekehrter Richtung hergestellt, d. h. in der Reihenfolge Gatter-Kontakt, Isolator, Pentacen und Quelle/Senke-Kontakte. Das Bauelement wird auf Saphirsubstrate mit (0001)-Ausrichtung hergestellt. Wie in den vorangehenden Abschnitten ist die Verwendung von Saphir notwendig, um die Transmission von THz-Strahlung zu gewährleisten. Die in Abb. 8.1(a) dargestellte Schichtfolge illustriert den Herstellungsablauf. Auf das Saphirsubstrat werden für das Gatter 5 nm Cr in der PVD-Anlage aufgedampft. Die mittels CVD aufgebrachte Parylen-N-Schicht hat eine Dicke von 350 nm und dient als Isolator. Auf ihr wird mittels PVD das Pentacen aufgebracht. Nach dem Pentacen werden nochmals 5 nm Cr für die Source- und Drain-Kontakte aufgedampft. Die zwei Kontakte sind durch eine Lücke von $L = 50 \mu\text{m}$ getrennt, um FET-Messungen durchführen zu können. Die Kanalbreite beträgt $Y = 5 \text{ mm}$. Für den Pentacemfilm wurde hochreines Pentacen der Firma Sigma-Aldrich (triple-sublimed grade) verwendet. Das Material wurde ohne weitere Aufbereitung aus einer Knudsenzelle bei einem Druck von $5 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ und einer Temperatur von ca. 240°C verdampft und mit einer Rate von 0.1 \AA/s auf dem Isolator abgeschieden. Die nominelle Schichtdicke des Dünnsfilms beträgt 40 nm. Die Oberflächentopografie einer AFM-Messung des Pentacen-

(a)



(b)

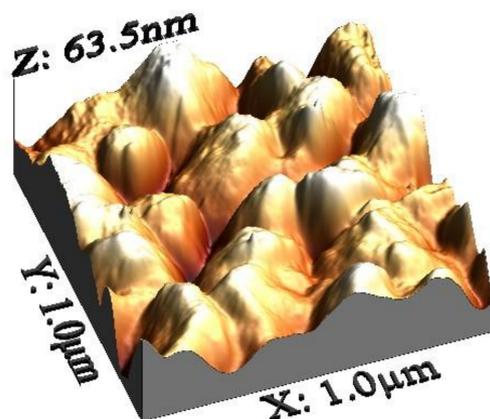


Abbildung 8.1: (a) Skizze des verwendeten FETs. (b) Oberflächentopografie einer AFM-Messung an Pentacen.

films ist in Abb. 8.1(b) dargestellt. Sie zeigt, dass keineswegs ein homogener Film vorliegt. Vielmehr haben sich Kristallite gebildet, die nach einer Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion eine durchschnittliche Korngröße von ca. 150 nm haben. Die Oberfläche selbst besitzt eine maximale Rauigkeit von ca. 60 nm und ist damit größer als die eigentliche aufgedampfte Schichtdicke.

8.2 Elektrische Charakterisierung

Vor der eigentlichen THz-Charakterisierung des Pentacens wird dieses auf seine elektrischen Eigenschaften hin untersucht. Mittels CV-Messung wird beobachtet, ob halbleitende Eigenschaften vorliegen und mittels FET-Messungen wird die DC-Mobilität über den gesamten polykristallinen Film bestimmt.

8.2.1 Kapazitäts-Spannungsmessung

Für Kapazitätsmessungen wird der Kontakt zwischen Quelle und Senke kurzgeschlossen, um einen Plattenkondensator aus diesem Kontakt und dem Gatter zu erhalten. In Abb. 8.2 wird eine CV-Messung von diesem Plattenkondensator gezeigt. Wird am Gatter eine positive Spannung angelegt, ändert sich im Verarmungsmodus die Kapazität kaum. Pentacen besitzt, wie viele andere organische Halbleiter, fast keine Ladungsträger im Gleichgewichtszustand und daher können auch keine verdrängt werden. Im Fall von negativen Spannungen am Gatter akkumulieren die Ladungsträger im Pentacen an der Grenzfläche zum Parylen-N hin und die Kapazität nähert sich dem Wert an, der nur noch durch die

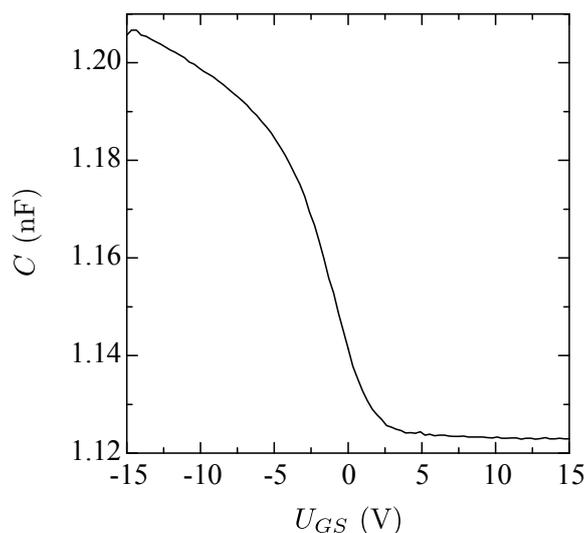


Abbildung 8.2: CV-Messung am Bauelement bei einer Modulationsfrequenz von 111 Hz.

Dicke des Isolators bestimmt wird.

Für die Anwendung von MIS-Strukturen in der THz-Spektroskopie ist es wichtig, möglichst große Ladungsträgerdichten zu modulieren. Es zeigt sich, dass mit dem vorliegenden Bauelement im Akkumulationsbetrieb Spannungen von 0 bis -52 V angelegt werden können, was eine Flächenladungsträgerdichte von $\Delta n_{2D} = 1.9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ergibt. Allerdings ist dies nur bei geringen Modulationsfrequenzen ν um 30 Hz möglich. Bei höherem ν können die Löcher dem externen elektrischen Feld nicht mehr folgen. Bevor die Löcher die Grenzschicht zum Isolator erreichen, werden sie von eventuellen Fallenzuständen eingefangen. Dies resultiert in einen kleinen Kapazitätsverlauf. Daher soll für die Elektromodulation eine kleine Modulationsfrequenz verwendet werden.

8.2.2 Charakterisierung des Feldeffekttransistors

Aus den FET-Messungen lässt sich die Mobilität des Pentacens bestimmen. In der Übertragungskennlinie wird der gemessene Strom I_{DS} zwischen Quelle und Senke aufgetragen, während die Gatterspannung U_{GS} variiert wird und die Spannung U_{DS} mit -5 V konstant bleibt. Das entsprechende Ergebnis ist in Abb. 8.3 dargestellt. Die Kurve zeigt einen Hystereseverlauf, deren Ursache der Einfang der Ladungsträger in Fallen ist.

Für hohe negative Gatterspannungen steigt der Strom I_{DS} linear an. Wird dieser Bereich mit einer Geraden approximiert, lässt sich die Mobilität durch Umformen von Gl. (4.5)

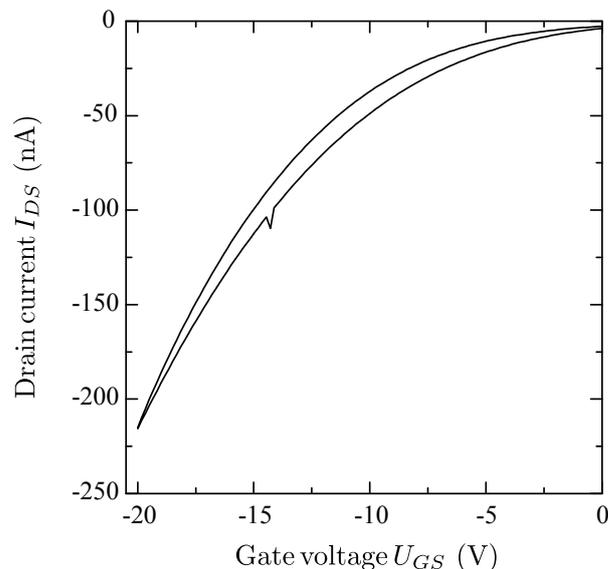


Abbildung 8.3: Messung der Übertragungskennlinie bei einer konstanten Spannung $U_{DS} = -5$ V zwischen Quelle und Senke.

berechnen:

$$\mu = \left(\frac{\partial I_{DS}}{\partial U_{GS}} \right)_{U_{DS}=\text{const.}} \frac{L}{Y c_{Iso} U_{DS}} \approx 7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs} \quad . \quad (8.1)$$

Für die spezifische Kapazität des Isolators wird $c_{Iso} = 6.7 \times 10^{-9} \text{ F/cm}^2$ eingesetzt.

Wird die Wurzel des Stromes gegenüber der Gatterspannung aufgetragen, kann aus einer extrapolierten Geraden des Kurvenverlaufs bei hoher Gatterspannung die Schwellenspannung $U_{th} \approx -7 \text{ V}$ abgelesen werden. Die Schwellenspannung steht für den Spannungswert am Gatter, bei dem sich ein leitfähiger Kanal im Pentacenfilm an der Grenzfläche zum Isolator ausbildet. Dies legt nahe, dass die Ladungsträger bei kleineren Gatterspannungen in den Fallen eingefangen werden und bei $U_{GS} = U_{th}$ alle Fallen abgesättigt sind. Folglich kann aus der Schwellenspannung die Dichte der Fallen abgeschätzt werden. Sie beträgt $c_{Iso} U_{th}/e = 3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

Andererseits lässt sich die Mobilität des Pentacens aus der Kennlinienschar ermitteln. Das erwartete Verhalten des Feldeffekttransistors zeigt Abb. 8.4. Aus der Analyse der Kennlinien ergibt sich unter Berücksichtigung von $U_{th} \approx 7 \text{ V}$ eine Mobilität von

$$\frac{I_{DS,sat} \cdot 2L}{Y c_{Iso} (U_{GS} - U_{th})^2} = (7 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs} \quad , \quad (8.2)$$

wobei für die Berechnung Gl. (4.6) umgeformt wurde.

Die Mobilitäten der Übertragungs- und Ausgangskennlinien stimmen überein. Diese kleine Beweglichkeit ist ca. drei Größenordnungen kleiner als der bisher erreichte Rekordwert von

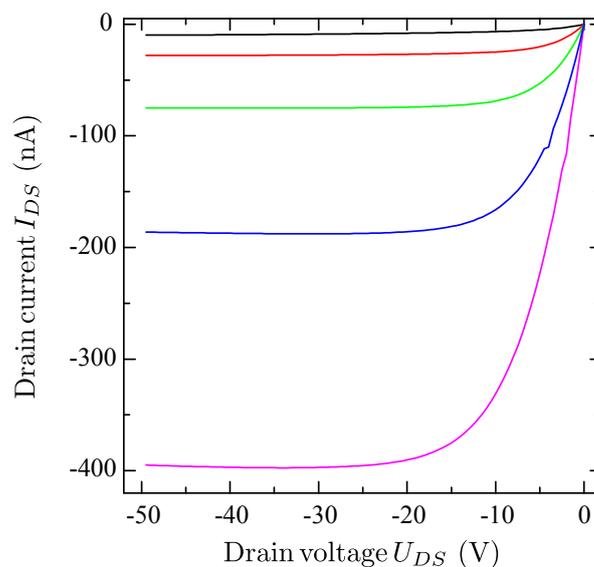


Abbildung 8.4: Ausgangskennlinien bei unterschiedlichen Gatterspannungen U_{GS} : **Schwarz:** $U_{GS} = 0 \text{ V}$. **Rot:** $U_{GS} = -5 \text{ V}$. **Grün:** $U_{GS} = -10 \text{ V}$. **Blau:** $U_{GS} = -15 \text{ V}$. **Pink:** $U_{GS} = -20 \text{ V}$.

5.5 cm²/Vs [171]. Dies lässt auf eine hohe Dichte an Korngrenzen in der Pentacenschicht schließen.

8.3 Terahertz-Charakterisierung des organischen Dünnsfilms

Wie mit der CV-Messung (siehe Abb. 8.2) gezeigt, können Ladungsträger nur im Akkumulationsmodus²¹ untersucht werden. In Abb. 8.5 ist qualitativ das Bandschema des Bauteiles für die THz-Messungen dargestellt, wenn es elektrisch moduliert wird. Falls am Gatter keine Spannung anliegt, befindet sich die Struktur im Gleichgewicht. Die Fermi-Energie E_F liegt so weit weg von der Valenz- und Leitungsbandkante, dass sich keine beweglichen Ladungsträger im Pentacene befinden. Liegt am Gatter eine negative Spannung an, dann biegen sich die Bänder im Inneren des Halbleiters relativ zur Grenzfläche am Isolator nach unten und Löcher werden in den Halbleiter an die Grenzfläche injiziert. Wie bei den FET-Messungen bilden die Löcher einen leitenden Kanal, der für organische Filme

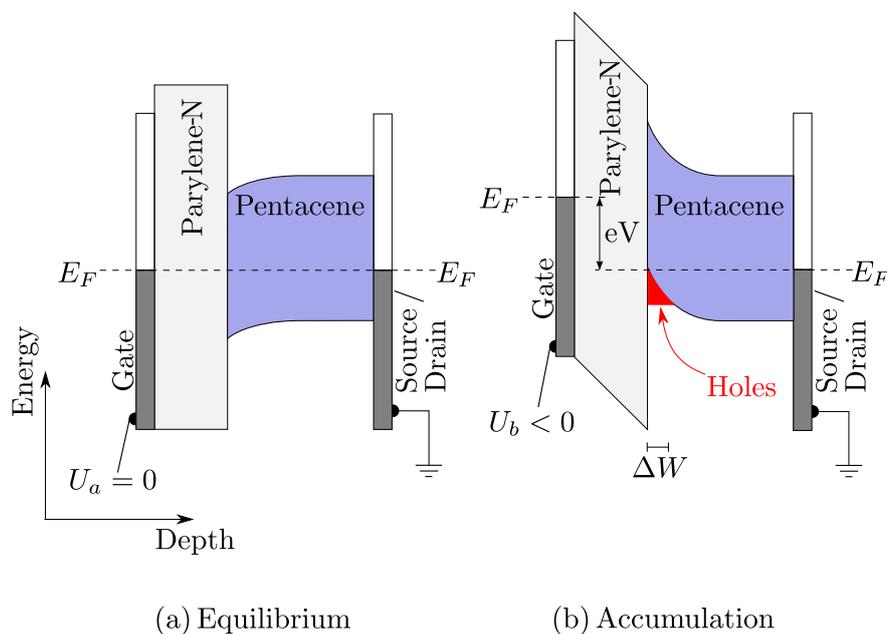


Abbildung 8.5: Schematisches Banddiagramm des Bauelements. (a) Die Struktur befindet sich im Gleichgewicht, wenn die Spannung $U_a = 0$ V am Gatter anliegt. (b) Löcher akkumulieren an die Grenzfläche zum Isolator, wenn am Gatter eine negative Spannung U_b anliegt.

²¹Um Missverständnisse zu vermeiden, sei hier angemerkt, dass in der Literatur anstelle Akkumulation häufig der Begriff Inversion benutzt wird. Um eine konsistente Bezeichnung über alle Kapitel der Arbeit zu gewährleisten, wird daher hier der Begriff Akkumulation benutzt.

höchstens ein paar Monolagen dick ist [173–175]. Für die folgenden THz-Messungen wurde die Spannung am Gatter zwischen 0 und -52 V moduliert, was eine Flächenladungsdichte $n_{2D} = 1.9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ergibt. Da Pentacen nur im Akkumulationszustand einen leitenden Kanal besitzt, wird die Auswertung der THz-Messungen anhand der symmetrischen Geometrie nach Abschnitt 2.4.2 erfolgen.

8.3.1 Transmissionsänderung beim Schalten des Bauelementes

Die injizierten Löcher absorbieren THz-Strahlung und reduzieren damit die Transmission durch das Bauelement. In Abb. 8.6 wird die Modulation der Transmission der THz-Strahlung auf der Zeitskala von Millisekunden gezeigt, wenn die angelegte Spannung geschaltet wurde. Dabei fällt auf, dass die THz-Strahlung unmittelbar ihr Plateau erreicht, wenn die Spannung von -52 V auf 0 V geschaltet wird, während beim Schalten der Spannung in die andere Richtung ca. 2 ms vergehen. Dies legt den Schluss nahe, dass beim Schalten in den Zustand der Akkumulation zuerst die Fallen abgesättigt werden. Der normierte Modulationshub in Abb. 8.6 beträgt 3.00×10^{-4} . Aus dem Hub lässt sich unter der Annahme des klassischen Drude-Modells nach Gl. (2.53) eine Mobilität von

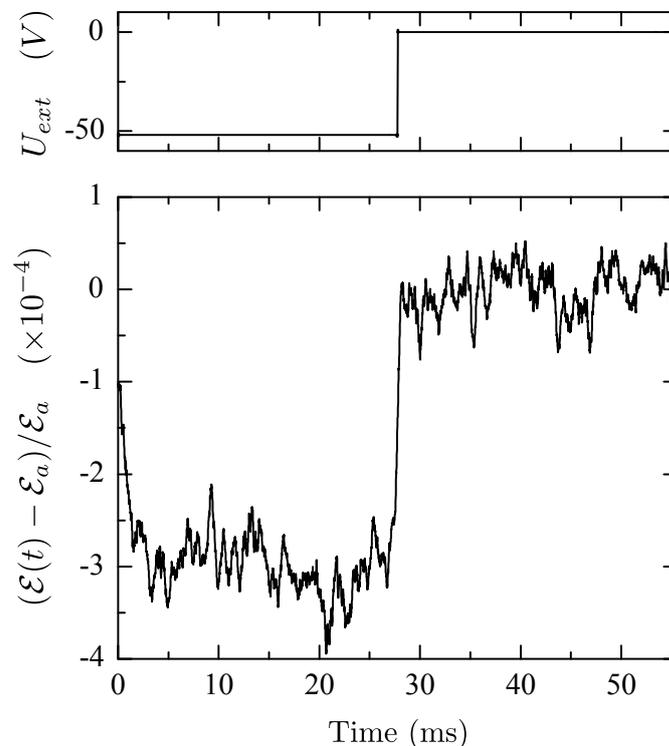


Abbildung 8.6: Modulation der Transmission der THz-Strahlung durch die Probe bei einer Frequenz von 18 Hz. Daten wurden im Maximum des differentiellen THz-Pulses aufgenommen.

$\mu = (9.06 \pm 0.05) \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmen, wobei für die relative Dielektrizitätskonstante $\epsilon_b = 3$ angenommen wird [176]. Zusätzlich wurde die Näherung $\omega\tau \ll 1$ benutzt, die bei diesen geringen Beweglichkeiten mehr als gerechtfertigt ist. Das besonders eindrucksvolle Ergebnis dieses ersten THz-Experiments ist, dass die Beweglichkeit den Wert der elektrischen FET-Charakterisierung um mehr als drei Größenordnungen übertrifft. Der große Unterschied erklärt sich mit der Behinderung des makroskopischen Transports über Korngrenzen hinweg, während die THz-Charakterisierung den Transport zwischen den Korngrenzen beschreibt. Dies belegt die Behauptung, dass THz-Spektroskopie die intrinsische Mobilität von dünnen Filmen mit begrenzter Fernordnung erfasst.

8.3.2 Zeitaufgelöste Elektromodulationsspektroskopie

Um den spektralen Verlauf des entsprechenden Transportmodells darzustellen, sind zeitaufgelöste Transmissionsmessungen notwendig. In Abb. 8.7 sind der Referenzpuls, wenn keine Spannung am Bauelement anliegt, und das differentielle THz-Signal dargestellt. Die Modulationsfrequenz zum Schalten der Spannung betrug 31 Hz. Das Maximum des differentiellen Signals ist negativ, bedingt durch die Akkumulation. Allerdings ist bemerkenswert, dass das differentielle THz-Signal, das die Reaktion der Löcher auf den treibenden THz-Puls beschreibt, diesem voraus läuft und damit in eine negative Phase resultiert. Das Vorlaufen

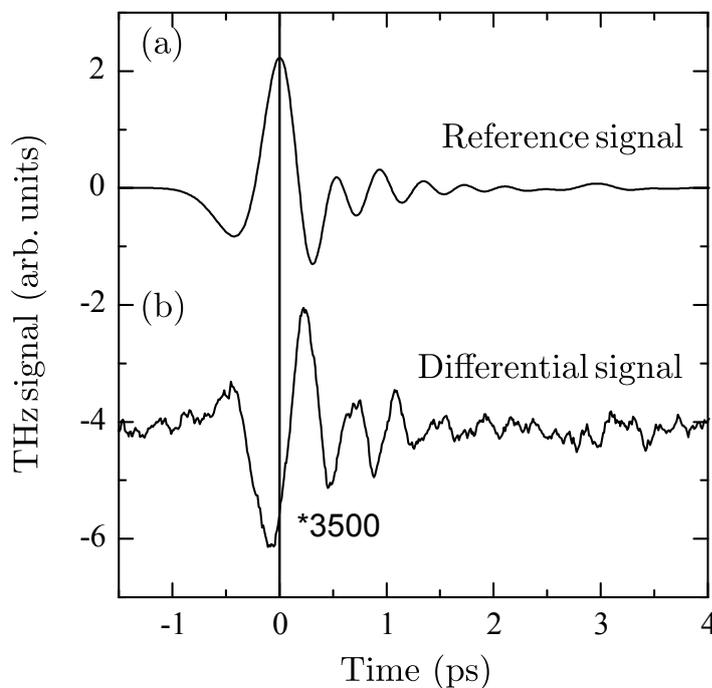


Abbildung 8.7: (a) Transmittierter THz-Puls \mathcal{E}_a durch das Bauelement. (b) Dazugehöriges differentielles THz-Signal, wenn die Spannung am Bauelement moduliert wird.

des differentiellen Signals verletzt aber keineswegs die Kausalität, weil $\Delta\mathcal{E}$ in Abb. 8.7 um mehr als drei Größenordnungen verstärkt wurde.

Konsequenz des Vorlaufens ist, dass die imaginären spektralen Komponenten des relativen Transmissionsunterschiedes S negativ sind, was Abb. 8.8 zeigt. Ein solches Verhalten ist inkompatibel mit dem Drude-Modell. Die zeigt sich auch deutlich an der Modellrechnung zum Drude Modell in Abb. 8.8. Für das Modell wurden $m_{tr}^* = 0.80 m_e$ und $\tau = 4.1$ fs benutzt. Diese Werte würden eine Mobilität von $9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ergeben, wie sie aus dem Hub des THz-Signals (siehe Abb. 8.6) bestimmt wurde. Der Realteil von $S(\omega)$ zeigt nach Gl. (2.53) unter Berücksichtigung des Drude-Modells für diese Parameter einen konstanten Verlauf, wohingegen der Imaginärteil eine drastische Abweichung aufweist.

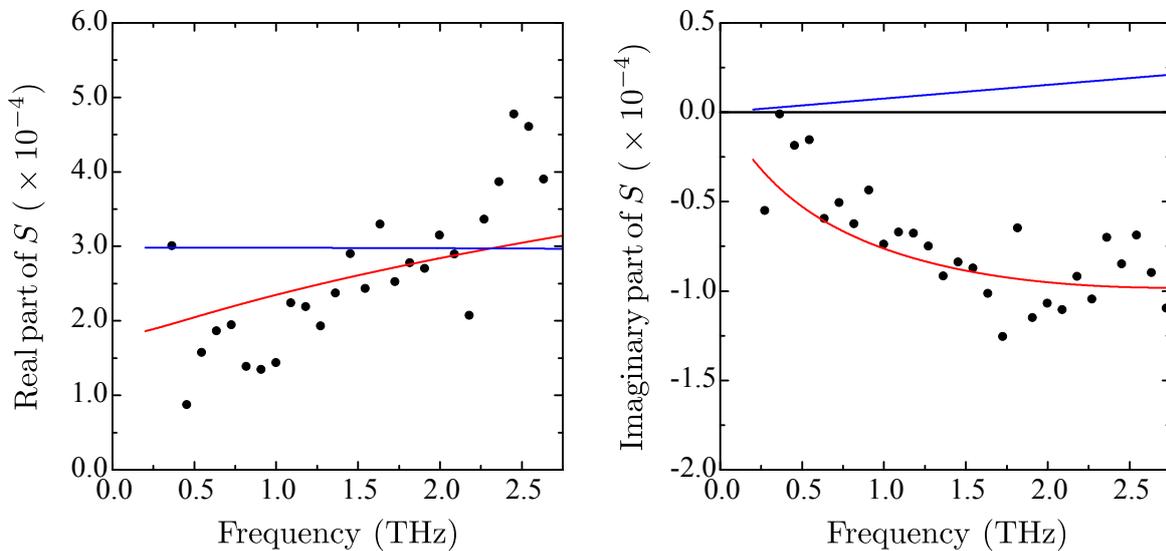


Abbildung 8.8: Real- und Imaginärteil des Spektrums. Experimentelle Werte sind als Punkte dargestellt. Die blauen Kurven zeigen Modellrechnungen des Drude-Modells und die roten Kurven unter Verwendung des Bruggeman-Modells.

Zur Interpretation der experimentellen Daten muss daher ein anderes Modell herangezogen werden. Bisher wurde eine homogene Akkumulationsschicht angenommen. Allerdings zeigt das AFM-Bild von Abb. 8.1 eindeutig ein Komposit aus zahlreichen individuellen Kristalliten. Es ist daher anzunehmen, dass der Pentacen-Dünnsfilm aus leitenden und isolierenden Regionen besteht. Dies legt nahe, das Modell der effektiven-Medium-Theorie zu verwenden. In Abb. 8.8 erkennt man eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit dem Bruggeman-Modell. Besonders geeignet ist das Bruggeman-Modell, da es auch Komposite abdeckt, bei denen der Anteil beider Phasen etwa gleich ist. Die ermittelten Parameter sind in Tabelle 8.1 aufgelistet. Für die leitende Komponente wird die dielektrische Funktion eines Drude-Gases (siehe Gl. (2.16)) angenommen. Der Anteil der leitenden Phase f_1 wurde zu 57.5% bestimmt. Die Streuzzeit der Löcher im leitenden Ge-

Leitende Phase:	$\epsilon_b = 3$
	$f_1 = 0.575$
	$\tau = (9.5 \pm 2) \text{ fs}$
	$n_{3D} = 2.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
	$\Delta W = 1.5 \text{ nm}$
	$m_{tr}^* = (0.80 \pm 0.20) m_e$
Isolierende Phase:	$\epsilon_b = 3$
	$f_2 = 0.425$

Tabelle 8.1: Ermittelte Parameter im Rahmen des Bruggeman-Modells.

biet beträgt $\tau = (9.5 \pm 2) \text{ fs}$. Nach Gl. (2.6) liegt demnach ein Bandtransport vor, da die Streuzzeit größer als 0.9 fs ist. Für die Dicke der Akkumulationsschicht wird $\Delta W = 1.5 \text{ nm}$ angenommen, was etwa der Größe eines Pentacencmoleküls entspricht und typisch für organische Halbleiter ist [173–175]. Die Größen n_{3D} , ΔW und f_1 von Tabelle 8.1 sind aber keine freien Parameter, weil der Faktor $n_{3D} \cdot \Delta W \cdot f_1$ der gemessenen Flächenladungsdichte $\Delta n_{2D} = 1.9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ entspricht. Die Mobilität innerhalb des leitenden Volumenanteils beträgt $\mu = e\tau/m_{tr}^* = (21 \pm 7) \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Die ermittelte Beweglichkeit $\mu = 21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ übertrifft zum einen um mehr als drei Größenordnungen die Mobilität der FET-Messung und zum anderen die bisher veröffentlichten Rekordwerte von $5.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ in polykristallinen Pentacencmolekülen [171]. Allerdings wird hier nochmals betont, dass $\mu = 21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nicht der Beweglichkeit des gesamten polykristallinen Films entspricht, sondern nur innerhalb der leitenden Bereiche des Filmes.

Das hier verwendete Pentacen wurde standardmäßig aufgedampft. Es wurde nicht darauf geachtet, welches Polymorph die Pentacenschicht ist. Das Pentacen wurde vor dem Aufdampfen auch nicht aufgereinigt. Aus diesen Gründen könnte die hier ermittelte Mobilität kleiner sein, als der Rekordwert von $35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ eines Einkristalls [53].

Seit Jahren wird der Wert der effektiven Masse von organischen Halbleitern diskutiert. Beispielsweise schwankt sie bei Pentacencmolekülen zwischen $0.20 m_e$ und $3.92 m_e$ [168, 177, 178]. Ihre Bestimmung über Zyklotronresonanzmessungen mit der Bedingung $\omega_c \tau \gg 1$ ist wegen der kleinen Streuzzeit im fs-Bereich ungeeignet. Mittels Elektromodulationstechnik kann auf eine obere Grenze der effektiven Masse für Löcher m_{tr}^* in Pentacencmolekülen geschlossen werden. Hierbei ist es ausreichend, nur den Hub der Modulation zu untersuchen, ohne dass der spektrale Verlauf berücksichtigt wird. Hierzu ist im Rahmen des klassischen Drude-Modells folgende Näherung hinreichend geeignet:

$$S = -\frac{Z_0}{2\sqrt{\epsilon_b}} \frac{\Delta n_{2D} e^2 \tau}{m_{tr}^*} \quad (8.3)$$

Diese Näherung ist gerechtfertigt, da mit der ermittelten Streuzeit $\omega\tau \ll 1$ ist. Die Flächenladungsträgerdichte Δn_{2D} , welche aus dem Ladestrom ermittelt wird, ist eine obere Grenze für die Ladungsträger, welche zum Signal S beitragen, denn manche Ladungsträger werden sicherlich in tiefe Störstellen eingefangen. Daher stellt die ermittelte effektive Transportmasse aus dem Bruggeman-Modell $m_{tr}^* = (0.80 \pm 0.20)m_e$ eine obere Grenze dar. Dieser Wert stimmt gut mit dem Ergebnis einer jüngeren ARPES²²-Studie überein. [179].

²²engl. *angle-resolved photoemission spectroscopy*

9 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, eine neue Methode zu entwickeln, die es erlaubt, die fundamentalen Transporteigenschaften von Ladungsträgern in Halbleitern zu erfassen. Konventionelle Methoden bieten zwar einen umfangreichen Einblick, kommen aber an ihre Grenzen, wenn es um die Charakterisierung von nanokristallinen Dünnschichten geht. In diesen behindern morphologische Defekte, wie Korngrenzen, den Ladungstransport so sehr, dass nicht mehr die dem Material inhärenten Eigenschaften den Transport bestimmen. Dagegen bildet die Elektromodulationsspektroskopie mit Terahertz (THz) -Pulsen jene Streuprozesse ab, die dem Material selber zu eigen sind, wie Streuzeit τ , effektive Transportmasse m_{tr}^* und Dichte n_{3D} der Ladungsträger.

Die hinter dieser Arbeit stehende Strategie ist es, zunächst die Anwendbarkeit der entwickelten THz-Technik an kristallinen Systemen, wie Silizium, festzustellen. Die zentrale Fragestellung ist hierbei, ob das Verfahren die wohlbekanntesten Werte der effektiven Transportmassen von Löchern und Elektronen sowie deren Streuzeiten reproduziert. Da dies hervorragend gelang, wurde in den folgenden Schritten die Komplexität der Halbleitersysteme erhöht: über Galliumnitrid, das lokale eindimensionale Versetzungen in der Kristallstruktur enthält, über nanokristallines Zinkoxid bis hin zu Pentacen, einem nanokristallinen organischen Halbleiter.

Die entwickelte Messtechnik profitiert davon, dass freie Ladungsträger die Absorption und Dispersion von THz-Strahlung beeinflussen. Wird in den verschiedenen Halbleitersystemen die Dichte der Ladungsträger moduliert, kann aus der differentiellen Transmission der THz-Strahlung auf die Transporteigenschaften der Ladungsträger geschlossen werden. Für diesen Zweck werden Metall-Isolator-Halbleiter-Strukturen hergestellt, um die Ladungsträger allein auf elektronischem Weg zu modulieren. Hierdurch eröffnet sich die Möglichkeit, die individuellen Transportprozesse von Elektronen und Löchern getrennt zu beobachten. Diese Methode, die zu einer außerordentlichen Sensitivität führt, lässt erstmals quantitative Studien an nanokristallinen Systemen zu.

Die Messanlage arbeitet in einer Anregungs-Abfrage-Technik, bei der Femtosekunden-Laserpulse zur Erzeugung und Detektion der THz-Strahlung verwendet werden. Zum Einsatz kommen zwei Laserapparate, mit denen maximale Feldstärken der THz-Strahlung von 37 kV/cm bzw. 60 kV/cm erreicht werden. Abhängig von ihrer Mobilität werden Ladungs-

träger eines Materials durch den THz-Puls um wenige Nanometer ausgelenkt. In der vorliegenden Arbeit werden relative Transmissionsunterschiede während der Elektromodulation erreicht, die kleiner als 1 % betragen. Aufgrund der großen Signal-Rausch-Verhältnisse von $150\,000\sqrt{Hz}$ bzw. $350\,000\sqrt{Hz}$ mit beiden Lasern kann sich das Modulationssignal dennoch vom Rauschen der Messanlage abheben.

Erste THz-Messungen werden an monokristallinem p-Silizium durchgeführt, wo durch Elektromodulation gezielt Löcher bzw. Elektronen spektroskopiert werden können. Es wird gezeigt, dass die Löcher im Zustand der Verarmung an akustischen Phononen streuen, während für Elektronen im Zustand der Inversion das Drude-Modell der dominante Streuprozess ist. Für den Akkumulationszustand wird der Ladungstransport der Löcher eher durch das Drude-Modell beschrieben, allerdings treten im p-Silizium aufgrund der Grenzfläche zum Isolator andere Streuprozesse auf. Bei Raumtemperatur werden die effektiven Transportmassen der Elektronen zu $m_{tr}^* = (0.264 \pm 0.002) m_e$ und der Löcher zu $m_{tr}^* = (0.411 \pm 0.005) m_e$ bestimmt, deren Werte nur 2 bis 4 % höher liegen als entsprechende Werte aus Tieftemperaturmessungen.

Epitaktisch abgeschiedenes Galliumnitrid zeichnet sich durch Versetzungen in der gesamten Schicht aus. Zu diesem Zweck wird der Hochfrequenztransport von Elektronen in verschiedenen Einkristallschichten mit unterschiedlicher Dotierung und unterschiedlichen Versetzungsdichten untersucht. Bei Schichten, deren Fermi-Energie im Leitungsband liegt, spielen Versetzungen sowohl in elektrischen Messungen als auch in den THz-Experimenten keine Rolle. Besitzt die Galliumnitrid-Schicht eine Dotierung um 10^{16} cm^{-3} , hängt der makroskopische Elektronentransport von der Anzahl der Versetzungen im Halbleiter ab, während die THz-Spektroskopie nur die lokalen Transportprozesse abbildet und damit höhere Mobilitäten für die Elektronen erzielt. Sowohl das Drude-Modell, aber auch das Streumodell an ionisierten Störstellen ab einer Dotierung von etwa 10^{17} cm^{-3} können den Hochfrequenztransport in Galliumnitrid-Schichten beschreiben.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden Nanofilme mit begrenzter Fernordnung untersucht. Der Transport der Elektronen im nanokristallinen Zinkoxid, das mittels Sprühpyrolyse abgeschieden wird, kann sowohl mit dem Drude-Smith-Modell als auch mit der effektiven Medium-Theorie in Form des Bruggeman-Modells beschrieben werden. Wenn eine Rückstreuung von $c_1 = -0.63$ angenommen wird, reproduziert das Drude-Smith-Modell die Messdaten mit einer mittleren Streuzeit von $\tau = (18.4 \pm 1.0)\text{ fs}$ und einer effektiven Masse von $0.29 m_e$ für die Elektronen, obwohl die Anwendbarkeit dieses Modells physikalisch nicht begründbar ist. Aus dem Bruggeman-Modell, das die Zinkoxidschicht als ein Gemisch aus 63.5 % leitender und 36.5 % isolierender Zone annimmt, wird eine Drude-Streuzeit von $(14 \pm 1)\text{ fs}$ für die leitende Komponente bestimmt. Die effektive Masse der Elektronen beträgt $0.24 m_e$, was mit der gängigen Literatur übereinstimmt. Die daraus

ermittelte intrinsische Mobilität in den leitenden Zinkoxidschicht ist etwa viermal höher, als jene die auf der gesamten makroskopischer Skala mit einer Hall-Messung erzielt wird. Das organische Material Pentacen, das thermisch aufgedampft wird, zeigt eine typische Körnigkeit seiner Oberfläche, wodurch die Leitfähigkeit inhomogen verteilt ist. Unter Berücksichtigung des Bruggeman-Modells kann der Bandtransport mittels THz-Spektroskopie studiert werden. Die Löcher in der 57.5 prozentigen leitenden Zone besitzen eine Mobilität von $\mu = 21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, welche um mehr als drei Größenordnungen höher ist als die Mobilität von elektrischen Messungen. Zusätzlich wird für ihre effektive Transportmasse eine obere Grenze von $m_{tr}^* = (0.8 \pm 0.2) m_e$ bestimmt. Dies legt das Potential der Elektromodulationsspektroskopie nahe, die dem Material eigenen Ladungsträgerdynamiken zu erfassen, unbeeinflusst von der Streuung an Korngrenzen oder von tiefen Fallen.

Die Ergebnisse können auch auf andere Halbleiter übertragen werden, so dass eine Methode geschaffen wurde, ihre Transportparameter zu untersuchen. Es ist ein Novum, die effektive Transportmasse in organischen Materialien, wie Rubren und C_{60} , experimentell zu bestimmen. Ihre Bestimmung mittels THz-Spektroskopie kann zum grundlegenden Verständnis organischer Materialien beitragen.

Die ermittelte Mobilität von $21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Pentacen liegt unterhalb des Rekordwertes von $35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [53], welche bei Raumtemperatur an einem reinen Einkristall bestimmt wurde. Da in den THz-Untersuchungen die morphologischen Defekte keinen Einfluss auf den Ladungstransport haben, können Verunreinigungen in der Pentacenschicht verantwortlich für die Abweichungen sein. Daher kann studiert werden, wie sich verschiedene Reinheitsstufen auf die Mobilität auswirken.

Weitere Forschungen an Pentacen können an den unterschiedlichen Polymorphen Dünnschicht- und Bulk-Phase durchgeführt werden. Es wird vermutet, dass hohe Mobilitäten nur in der Dünnschicht-Phase an der Grenzfläche zum Isolator auftreten. Hierzu kann in THz-Experimenten die Mobilität von Pentacen in der Dünnschicht-Phase mit der von Pentacen in der Bulk-Phase verglichen werden, um die These zu verifizieren.

A Verwendete Modelle

In diesem Kapitel des Anhangs werden die mathematischen Hintergründe zu den verwendeten Modellen dargelegt, welche in der Arbeit als Fußnote markiert sind.

A.1 Transportmodelle

A.1.1 Boltzmann-Transport-Gleichung

Herleitung der Leitfähigkeit

Im folgenden Abschnitt wird Gl. (2.25) hergeleitet. Die Herleitung für die Leitfähigkeit unter Berücksichtigung der Boltzmann-Transportgleichung richtet sich nach [64]:

Mit den Annahmen in den Gleichungen (2.24) und (2.23) lautet die Boltzmann-Transport-Gleichung:

$$-\frac{f - f_0}{\tau} = \frac{\partial f}{\partial t} + e\mathcal{E}v_x \frac{\partial f}{\partial E} \quad (\text{A.1})$$

Dies wird nach f aufgelöst:

$$f = f_0 - \tau \frac{\partial f}{\partial t} - \tau e\mathcal{E}v_x \frac{\partial f}{\partial E} \quad (\text{A.2})$$

Im Fourierraum ($f \propto e^{-i\omega t}$) wird die zeitliche Ableitung zu

$$\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow -i\omega \quad (\text{A.3})$$

und es gilt dann:

$$f = f_0 + i\omega\tau f - \tau e\mathcal{E}v_x \frac{\partial f}{\partial E} \quad (\text{A.4})$$

Auflösen nach f ergibt:

$$f = \frac{1}{1 - i\omega\tau} \left(f_0 - \tau e\mathcal{E}v_x \frac{\partial f}{\partial E} \right) \quad (\text{A.5})$$

Allgemein gilt für die Stromdichte $j(\omega)$:

$$j(\omega) = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int f \vec{v}_k d\vec{k} \quad (\text{A.6})$$

Angewandt auf Gl. (A.5) ergibt sich folgende Gleichung:

$$\begin{aligned}
 j(\omega) &= \frac{2e}{(2\pi)^3} \int f v_x d\vec{k} \\
 &= \underbrace{\frac{2e}{(2\pi)^3} \int \frac{f_0}{1 - i\omega\tau} v_x d\vec{k}}_{=0} - \frac{2e^2 \mathcal{E}}{(2\pi)^3} \int \frac{\tau}{1 - i\omega\tau} \frac{\partial f}{\partial E} v_x^2 d\vec{k}
 \end{aligned} \tag{A.7}$$

Das erste Integral von Gl. (A.7) verschwindet, da v_x eine ungerade Funktion von k und f_0 eine gerade Funktion von k sind. Die Verteilung f_0 ist eine gerade Funktion, da sie von der Energie, welche proportional zu k^2 ist, abhängt.

Da $j(\omega) = \tilde{\sigma}(\omega)\mathcal{E}$ ist, gilt für die Leitfähigkeit:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = -\frac{2e^2}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \frac{\tau \cdot v_x^2}{1 - i\omega\tau} \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) \tag{A.8}$$

Die Ladungsträgerkonzentration n_{3D} wird allgemein über

$$n_{3D} = \frac{1}{4\pi^3} \int f d\vec{k} \tag{A.9}$$

definiert. Wird für die Verteilungsfunktion f die Boltzmann-Verteilung

$$f = e^{-E/(k_B T)} \tag{A.10}$$

eingesetzt und Gl. (A.9) berücksichtigt, dann wird die Leitfähigkeit zu

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{n_{3D} e^2}{k_B T} \frac{\int d\vec{k} \cdot f \cdot \frac{\tau \cdot v_x^2}{1 - i\omega\tau}}{\int f d\vec{k}} \tag{A.11}$$

Für die Energie der Ladungsträger wird der parabolische Verlauf der Bänder angenommen:

$$E = \frac{1}{2} m^* v^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \tag{A.12}$$

In sphärischen Koordinaten gilt:

$$\int d\vec{k} = 4\pi \int k^2 dk = 4\pi \cdot \int \frac{\sqrt{2}(m^*)^{3/2} E^{1/2}}{\hbar^3} dE \tag{A.13}$$

Zusätzlich gilt aufgrund von Isotropie:

$$v_x^2 = v_y^2 = v_z^2 = \frac{1}{3} v^2 = \frac{1}{3} \cdot \frac{2E}{m^*} \tag{A.14}$$

Werden die Gleichungen (A.10), (A.13) und (A.14) in Gl. (A.11) eingesetzt, dann erhält man für die Leitfähigkeit:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{2n_{3D}e^2}{3k_B T m^*} \cdot \frac{\int E^{3/2} e^{-E/(k_B T)} \frac{\tau}{1 - i\omega\tau} dE}{\int E^{1/2} e^{-E/(k_B T)} dE} \quad (\text{A.15})$$

Wird die Beziehung $E = \frac{3}{2}k_B T$ berücksichtigt, dann gilt

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{n_{3D}e^2}{m^*} \cdot \frac{\int E^{3/2} e^{-E/(k_B T)} \frac{\tau}{1 - i\omega\tau} dE}{\int E^{3/2} e^{-E/(k_B T)} dE} \quad (\text{A.16})$$

mit der Gewichtsfunktion $E^{3/2}e^{-E/(k_B T)}$.

Berechnung des Hall-Faktors

Der Hall-Faktor r_H bezeichnet das Verhältnis von Hall-Mobilität zu Driftmobilität:

$$r_H = \frac{\mu_H}{\mu} = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \quad (\text{A.17})$$

Um den Wert von r_H zu bestimmen, wird die gemittelte Größe mit der Gewichtsfunktion $E^{3/2}e^{-E/(k_B T)}$ berechnet. Für die Streuzeit wird die Funktion

$$\tau(E) = \tau_0 \left(\frac{E}{k_B T} \right)^s \quad (\text{A.18})$$

angenommen. Der gemittelte Wert $\langle \tau^2 \rangle$ wird folgendermaßen berechnet:

$$\langle \tau^2 \rangle = \frac{\int E^{3/2} e^{-E/(k_B T)} \tau_0^2 \left(\frac{E}{k_B T} \right)^{2s} dE}{\int E^{3/2} e^{-E/(k_B T)} dE} \quad (\text{A.19})$$

Mit der Substitution $y = E/(k_B T)$ folgt:

$$\langle \tau^2 \rangle = \frac{\int E^{3/2} e^{-y} \tau_0^2 y^{2s} dE}{\int E^{3/2} e^{-y} dE} = \frac{\tau_0^2 (k_B T)^{5/2} \int y^{2s+3/2} e^{-y} dy}{(k_B T)^{5/2} \int y^{3/2} e^{-y} dy} \quad (\text{A.20})$$

Die Gammafunktion $\Gamma(p)$ ist allgemein definiert durch

$$\Gamma(p) = \int_0^{\infty} t^{p-1} e^{-t} dt = (p-1)! \quad (\text{A.21})$$

Dadurch wird Gl. (A.20) zu:

$$\langle \tau^2 \rangle = \frac{\tau_0^2 \Gamma(2s + 5/2)}{\Gamma(5/2)} \quad (\text{A.22})$$

Analog dazu kann der Mittelwert $\langle \tau \rangle$ hergeleitet werden:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\tau_0 (k_B T)^{5/2} \int y^{s+3/2} e^{-y} dy}{(k_B T)^{5/2} \int y^{3/2} e^{-y} dy} = \frac{\tau_0^2 \Gamma(s + 5/2)}{\Gamma(5/2)} \quad (\text{A.23})$$

Damit lautet der Hall-Faktor:

$$r_H = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} = \frac{\Gamma(2s + 5/2) \Gamma(5/2)}{[\Gamma(s + 5/2)]^2} \quad (\text{A.24})$$

Beispielsweise lautet der Hall-Faktor für die Streuung der Ladungsträger an akustischen Phononen ($s = -1/2$) unter Berücksichtigung von $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$:

$$r_H = \frac{\Gamma(3/2) \Gamma(5/2)}{[\Gamma(2)]^2} = \frac{\frac{1}{2} \cdot \sqrt{\pi} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\pi}}{1} = \frac{3}{8} \pi = 1.18 \quad (\text{A.25})$$

A.1.2 Drude-Smith-Modell

Zusammenhänge zur Leitfähigkeit im Drude-Smith-Modell orientieren sich an an die Publikation von Smith [66].

Trifft ein elektromagnetischer δ -Puls zur Zeit t auf ein System aus Elektronen, werden diese angetrieben, was in einen Strom $j(t)$ resultiert²³. Anfangs werden die Elektronen als frei mit

$$j(t=0) = \frac{n_{3D} e^2}{m^*} \quad (\text{A.26})$$

betrachtet. Eine Fourier-Transformation des Stromes ergibt die komplexe Leitfähigkeit

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \int_0^{\infty} j(t) e^{i\omega t} dt \quad . \quad (\text{A.27})$$

Unter der Annahme, dass die Elektronen zufällig mit einer mittleren Streuzeit τ kollidieren, beträgt die Wahrscheinlichkeit für n Streuprozesse im Intervall $[0, t]$ gemäß der Poisson-Verteilung

$$p_n(0, t) = \left(\frac{t}{\tau} \right)^n \frac{e^{-t/\tau}}{n!} \quad (\text{A.28})$$

²³Die Begriffe für die Symbole stimmen nicht mit der üblichen Konvention überein. In diesem Abschnitt wird die Konvention der Referenz [66] übernommen.

Der Strom nimmt mit der Zeit folgendermaßen ab:

$$\frac{j(t)}{j(0)} = e^{-t/\tau} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \left(\frac{t}{\tau} \right)^n \frac{1}{n!} \right] \quad (\text{A.29})$$

Der Koeffizient c_n steht für den Anteil der Geschwindigkeit der Elektronen, der nach der n -ten Kollision noch erhalten ist. Dabei korreliert die Geschwindigkeit nach dem Stoß mit der Geschwindigkeit vor einem Stoß.

Im Folgenden wird die Leitfähigkeit des Drude-Smith-Modells aus der Stromdichte (siehe Gl. (A.29)) hergeleitet. Wird Gl. (A.29) in Gl. (A.27) eingesetzt, dann gilt:

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}(\omega) &= j(0) \int_0^{\infty} e^{i\omega t} e^{-t/\tau} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \left(\frac{t}{\tau} \right)^n \frac{1}{n!} \right] dt \\ &= \frac{n_3 D e^2}{m^*} \left[\int_0^{\infty} e^{-t(1/\tau - i\omega)} dt + \int_0^{\infty} e^{-t(1/\tau - i\omega)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{n!} \left(\frac{t}{\tau} \right)^n dt \right] \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

Für das erste Integral der letzten Gleichung gilt:

$$\int_0^{\infty} e^{-t(1/\tau - i\omega)} dt = -\frac{1}{\frac{1}{\tau} - i\omega} \underbrace{\left[e^{-t(1/\tau - i\omega)} \right]_0^{\infty}}_{=-1} = \frac{\tau}{1 - i\omega\tau} \quad (\text{A.31})$$

Für die Berechnung des zweiten Integrals von Gl. (A.30) wird die Substitution $z = t/\tau$ benutzt:

$$\int_0^{\infty} e^{-t(1/\tau - i\omega)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{n!} \left(\frac{t}{\tau} \right)^n dt = \int_0^{\infty} e^{-z(1 - i\omega\tau)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n z^n}{n!} \tau dz \quad (\text{A.32})$$

Eine anschließende partielle Integration führt zu folgendem Ergebnis:

$$\begin{aligned} &\int_0^{\infty} e^{-z(1 - i\omega\tau)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n z^n}{n!} \tau dz = \\ &\sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n \tau}{n!} \left\{ \underbrace{\left[-\frac{z^n}{1 - i\omega\tau} e^{-z(1 - i\omega\tau)} \right]_0^{\infty}}_{=0} + \frac{n}{1 - i\omega\tau} \int_0^{\infty} z^{n-1} e^{-z(1 - i\omega\tau)} dz \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

Diese partielle Integration wird noch (n-1)-mal wiederholt, so dass das $n!$ aus der Formel herausfällt. Dann gilt:

$$\int_0^{\infty} e^{-z(1-i\omega\tau)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n z^n}{n!} \tau dz = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n \tau}{(1-i\omega\tau)^n} \int_0^{\infty} e^{-z(1-i\omega\tau)} dz \quad (\text{A.34})$$

Das Endergebnis für das zweite Integral lautet somit:

$$\int_0^{\infty} e^{-t(1/\tau-i\omega)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{n!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^n dt = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n \tau}{(1-i\omega\tau)^{n+1}} \quad (\text{A.35})$$

Insgesamt kommt für die Leitfähigkeit folgendes Resultat heraus:

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}(\omega) &= \frac{n_{3D} e^2}{m^*} \left[\frac{\tau}{1-i\omega\tau} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n \tau}{(1-i\omega\tau)^{n+1}} \right] \\ &= \frac{n_{3D} e^2 \tau}{m^* (1-i\omega\tau)} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{(1-i\omega\tau)^n} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

A.1.3 Bruggeman-Modell

Dieser Abschnitt beleuchtet das in dieser Arbeit benutzte Modell effektiver Medien, das Bruggeman-Modell. Es wird Gl. (2.40), hergeleitet. Es wird eine Bedingung gesucht, wann der Imaginärteil der Leitfähigkeit eines Komposits Null wird.

Das Komposit besteht aus einer leitenden Komponente mit der dielektrischen Funktion

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_b + \frac{i\sigma_1}{\omega\epsilon_0} = \epsilon_b + i \left(\frac{\sigma_{R,1}}{\omega\epsilon_0} + i \frac{\sigma_{I,1}}{\omega\epsilon_0} \right) = \epsilon_b - \frac{\sigma_{I,1}}{\omega\epsilon_0} + i \frac{\sigma_{R,1}}{\omega\epsilon_0} \quad (\text{A.37})$$

und aus einer isolierenden Komponente mit der dielektrischen Funktion $\epsilon_2 = \epsilon_b$. Die Indizes R und I stehen für Real- und Imaginärteil der entsprechenden Größe. Das Komposit hat die dielektrische Funktion

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_b + \frac{i\sigma_{eff}}{\omega\epsilon_0} = \epsilon_b + \frac{i\sigma_{R,eff}}{\omega\epsilon_0} \quad , \quad (\text{A.38})$$

da $\sigma_{I,eff}$ Null sein soll. Setzt man diese Bedingungen in Gl. (2.38) ein, so erhält man:

$$\frac{f_1 \left(-\frac{\sigma_{I,1}}{\omega\epsilon_0} + i \frac{\sigma_{R,1}}{\omega\epsilon_0} - i \frac{\sigma_{R,eff}}{\omega\epsilon_0} \right)}{2\epsilon_b - \frac{\sigma_{I,1}}{\omega\epsilon_0} + i \frac{\sigma_{R,1}}{\omega\epsilon_0} + i \frac{\sigma_{R,eff}}{\omega\epsilon_0}} + \frac{(f-1) i \frac{\sigma_{R,eff}}{\omega\epsilon_0}}{2\epsilon_b + i \frac{\sigma_{R,eff}}{\omega\epsilon_0}} = 0 \quad (\text{A.39})$$

Ein Umformen dieser Gleichung führt zu:

$$f_1 \left(-\frac{\sigma_{I,1}}{\omega\epsilon_0} + i\frac{\sigma_{R,1}}{\omega\epsilon_0} - i\frac{\sigma_{R,eff}}{\omega\epsilon_0} \right) \left(2\epsilon_b + i\frac{\sigma_{R,eff}}{\omega\epsilon_0} \right) + (f-1)i\frac{\sigma_{R,eff}}{\omega\epsilon_0} \left(2\epsilon_b - \frac{\sigma_{I,1}}{\omega\epsilon_0} + i\frac{\sigma_{R,1}}{\omega\epsilon_0} + i\frac{\sigma_{R,eff}}{\omega\epsilon_0} \right) \quad (\text{A.40})$$

Als nächstes werden Real und Imaginärteil separat betrachtet:

- Realteil: $-\sigma_{R,eff}^2 + (2f_1 - 1)\sigma_{R,1}\sigma_{R,eff} + 2\epsilon_b\epsilon_0\omega f_1\sigma_{I,1} = 0$
- Imaginärteil: $((2f_1 - 1)\sigma_{I,1} + 2\epsilon_b\epsilon_0\omega)\sigma_{R,eff} - 2\epsilon_b\epsilon_0\omega f\sigma_{R,1} = 0$

Wird in den beiden letzten Gleichungen $\sigma_{R,eff}$ eliminiert, so erhält man:

$$-2f_1\epsilon_b\epsilon_0\omega\sigma_{R,1}^2 + (2f_1 - 1)\sigma_{R,1}^2 [(2f_1 - 1)\sigma_{I,1} + 2\epsilon_b\epsilon_0\omega] + \sigma_{I,1} [(2f_1 - 1)\sigma_{I,1} + 2\epsilon_b\epsilon_0\omega]^2 = 0 \quad (\text{A.41})$$

In Abhängigkeit der Plasmafrequenz lautet der Realteil der Drude-Leitfähigkeit

$$\sigma_{R,1} = \epsilon_b\epsilon_0\omega_{pl}^2 \frac{\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{A.42})$$

und der Imaginärteil

$$\sigma_{I,1} = \epsilon_b\epsilon_0\omega_{pl}^2 \frac{\omega\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{A.43})$$

Werden die Gleichungen (A.42) und (A.43) in Gl. (A.41) eingesetzt, dann lautet die Gleichung:

$$-\frac{2f_1\omega_{pl}^2}{(1 + \omega^2\tau^2)^2} + \frac{(2f_1 - 1)\omega_{pl}^2}{(1 + \omega^2\tau^2)^2} \left[\frac{(2f_1 - 1)\omega_{pl}^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} + 2 \right] + \frac{(2f_1 - 1)^2\omega_{pl}^4\omega^2\tau^4}{(1 + \omega^2\tau^2)^3} + \frac{4\omega^2}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{4(2f_1 - 1)\omega_{pl}^2\omega^2\tau^2}{(1 + \omega^2\tau^2)^2} = 0 \quad (\text{A.44})$$

Eine Umformung ergibt:

$$4\omega_{pl}^4\tau^2 f_1^2 + (8\omega_{pl}^2\omega^2\tau^2 - 4\omega_{pl}^4\tau^2 + 2\omega_{pl}^2)f_1 + \omega_{pl}^4\tau^2 - 4\omega_{pl}^2\omega^2\tau^2 - 2\omega_{pl}^2 + 4\omega^2 + 4\omega^4\tau^2 = 0 \quad (\text{A.45})$$

Mathematisch aufgelöst nach f_1 ergeben sich zwei Lösungen:

$$f_1 = \frac{2\omega_{pl}^2\tau^2 - 4\omega^2\tau^2 - 1 \pm \sqrt{4\omega_{pl}^2\tau^2 - 8\omega^2\tau^2 + 1}}{4\omega_{pl}^2\tau^2} \quad (\text{A.46})$$

Allerdings macht nur das positive Vorzeichen im Zähler Sinn, da ansonsten für kleine ω_{pl} ein negativer Anteil f_1 für die leitende Komponente herauskommen würde. Die Lösung lautet somit:

$$f_1 = \frac{\sqrt{4\omega_{pl}^2\tau^2 - 8\omega^2\tau^2 + 1 + 2\omega_{pl}^2\tau^2 - 4\omega^2\tau^2} - 1}{4\omega_{pl}^2\tau^2} \quad (\text{A.47})$$

A.2 Modelle zur Transmission der Terahertz-Strahlung

A.2.1 Transmission in Näherung des Ampereschen Durchflutungsgesetzes

Die folgende Herleitung von S orientiert sich an Ref. [38] und gilt für schwach dotierte Halbleiter. Die ausschlaggebende Näherung ist also $\epsilon(\omega) = \epsilon_b$. In Abb. A.1 ist diese Situation für einen p-Halbleiter mit Hintergrundpermittivität ϵ_b im Verarmungsmodus dargestellt. Wird am Bauelement die Spannung zwischen U_a und U_b moduliert, dann än-

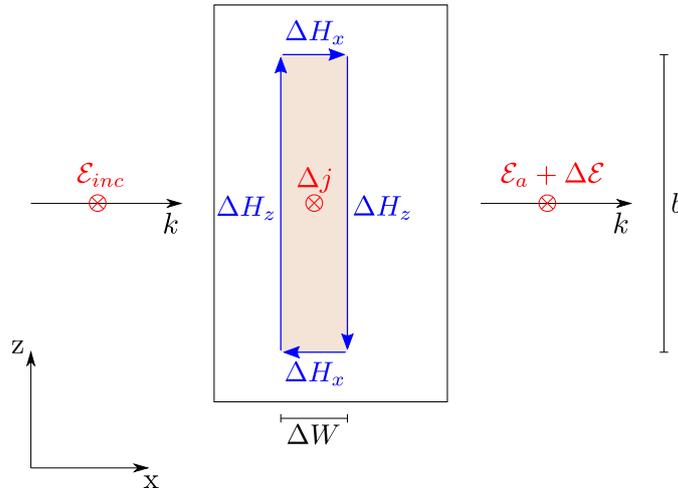


Abbildung A.1: Veranschaulichung des Prinzips der Elektromodulation nach dem Ampereschen Durchflutungsgesetz.

dert sich die Verarmungszone um die Breite ΔW . Die Transmission eines einfallenden elektrischen Feldes \mathcal{E}_{inc} , das eine Stromdichte j im Halbleiter erzeugt, ist \mathcal{E}_a , wenn die Spannung U_a angelegt ist. Nach dem Ampereschen Durchflutungsgesetz

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} - \epsilon_b \epsilon_0 \frac{\partial \vec{\mathcal{E}}}{\partial t} = \vec{j} \quad (\text{A.48})$$

erzeugt die Stromdichte ein magnetisches Feld der Stärke \vec{H} . Wird eine Spannung $U_b > U_a$ angelegt, wird die Verarmungszone um die Breite ΔW größer. Gleichzeitig reduziert sich

im Halbleiter die Stromdichte um Δj , da die Anzahl der Ladungsträger abnimmt, und das transmittierte Feld durch den Halbleiter ist $\mathcal{E}_b = \mathcal{E}_a + \Delta\mathcal{E}$. Durch die Änderung der Stromdichte muss die magnetische Feldstärke entsprechend kompensiert werden:

$$\vec{\nabla} \times (\vec{H} + \Delta\vec{H}) - \epsilon_b \epsilon_0 \frac{\partial \vec{\mathcal{E}}}{\partial t} = \vec{j} + \Delta\vec{j} \quad (\text{A.49})$$

Da Gl. (A.48) erfüllt bleiben muss, reduziert sich der Unterschied des modulierten Signals auf

$$\vec{\nabla} \times \Delta\vec{H} = \Delta\vec{j} \quad (\text{A.50})$$

In integraler Form lautet diese Gleichung unter Berücksichtigung des Satzes von Stokes:

$$\oint \Delta\vec{H} \cdot d\vec{r} = \int \Delta\vec{j} d\vec{A} \quad (\text{A.51})$$

Da die Dicke der modulierten Schicht ΔW viel kleiner als ihre Breite b ist, können die x-Komponenten von $\Delta\vec{H}$ vernachlässigt werden:

$$2\Delta H \cdot b = \Delta j \cdot \Delta W \cdot b \quad (\text{A.52})$$

Unter Berücksichtigung des Ohmschen Gesetzes $\vec{j} = \sigma_{3D}\vec{\mathcal{E}}$ und der Beziehung $\Delta\vec{\mathcal{E}}/\Delta\vec{H} = Z_0/\sqrt{\epsilon_b}$ lässt sich Gl. (A.52) umschreiben zu:

$$\frac{\Delta\mathcal{E}}{\mathcal{E}} = -\frac{Z_0}{2\sqrt{\epsilon_b}}\sigma_{3D} \cdot \Delta W = -\frac{Z_0}{2\sqrt{\epsilon_b}}\sigma_{2D} \quad (\text{A.53})$$

Diese überaus kompakte Darstellung ist für all jene Fälle geeignet, bei denen die Ladungsträgerdichte die Hintergrundpermittivität kaum beeinflusst.

A.2.2 Symmetrische Geometrie

In diesem Abschnitt wird das relative Transmissionssignal S für die symmetrische Geometrie hergeleitet.

Nach Abb. 2.20 bestehen Schichten aus dem gleichen Dielektrikum, wenn die Spannung $U_a = 0$ V angelegt ist. Dadurch vereinfacht sich der Transmissionskoeffizient zu

$$\begin{aligned} t_a &= \frac{4k_1 k_1 e^{ik_1 \Delta W}}{(k_1 + k_1)(k_1 + k_1) + (k_1 - k_1)(k_1 - k_1) e^{2ik_1 \Delta W}} \\ &= \frac{4k_1^2 e^{ik_1 \Delta W}}{4k_1^2} = e^{ik_1 \Delta W} \approx 1 + ik_1 \Delta W \end{aligned} \quad (\text{A.54})$$

Die letzte Näherung ist eine Taylor-Entwicklung von $e^{ik_1\Delta W}$, da $k_1 \cdot \Delta W \ll 1$ ist. Liegt eine Spannung $U_b < 0$ V an, ist die zweite Schicht metallisch und der Transmissionskoeffizient wird zu

$$\begin{aligned}
 t_b &= \frac{4k_1\tilde{k}_2 e^{i\tilde{k}_2\Delta W}}{\left(k_1 + \tilde{k}_2\right)\left(\tilde{k}_2 + k_1\right) + \left(k_1 - \tilde{k}_2\right)\left(\tilde{k}_2 - k_1\right) e^{2i\tilde{k}_2\Delta W}} \\
 &= \frac{4k_1\tilde{k}_2 e^{i\tilde{k}_2\Delta W}}{\left(k_1 + \tilde{k}_2\right)^2 - \left(k_1 - \tilde{k}_2\right)^2 e^{2i\tilde{k}_2\Delta W}} = \frac{4k_1\tilde{k}_2}{\left(k_1 + \tilde{k}_2\right)^2 e^{-i\tilde{k}_2\Delta W} - \left(k_1 - \tilde{k}_2\right)^2 e^{i\tilde{k}_2\Delta W}} \\
 &\approx \frac{4k_1\tilde{k}_2}{\left(k_1 + \tilde{k}_2\right)^2 \left(1 - i\tilde{k}_2\Delta W\right) - \left(k_1 - \tilde{k}_2\right)^2 \left(1 + i\tilde{k}_2\Delta W\right)} \\
 &= \frac{4k_1\tilde{k}_2}{4k_1\tilde{k}_2 - i\tilde{k}_2\Delta W \left(2k_1^2 + 2\tilde{k}_2^2\right)} = \frac{2k_1}{2k_1 - i\Delta W \left(k_1^2 + \tilde{k}_2^2\right)} \tag{A.55}
 \end{aligned}$$

Das differentielle Transmissionssignal lautet somit:

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{t_b - t_a}{t_a} = \frac{\frac{2k_1}{2k_1 - i\Delta W \left(k_1^2 + \tilde{k}_{2b}^2\right)} - (1 + ik_1\Delta W)}{1 + ik_1\Delta W} \\
 &= \frac{2k_1 - (1 + ik_1\Delta W) \left[2k_1 - i\Delta W \left(k_1^2 + \tilde{k}_{2b}^2\right)\right]}{\left[2k_1 - i\Delta W \left(k_1^2 + \tilde{k}_{2b}^2\right)\right] (1 + ik_1\Delta W)} \\
 &= \frac{i\Delta W \left(\tilde{k}_{2b}^2 - k_1^2\right) - \Delta W^2 k_1 \left(k_1^2 + \tilde{k}_{2b}^2\right)}{2k_1 - i\Delta W \left(k_1^2 + \tilde{k}_{2b}^2\right) + 2ik_1^2\Delta W + \Delta W^2 k_1 \left(k_1^2 + \tilde{k}_{2b}^2\right)} \tag{A.56}
 \end{aligned}$$

Da die zweite Schicht nur wenige Nanometer breit ist, ist das Produkt $\Delta W^2 \cdot k^3 \ll 1$ und Gl. (A.56) vereinfacht sich zu:

$$\begin{aligned}
 S &\approx \frac{i\Delta W \left(\tilde{k}_{2b}^2 - k_1^2\right)}{2k_1 - i\Delta W \left(\tilde{k}_{2b}^2 - k_1^2\right)} = \frac{i\Delta W \frac{\omega}{c} (\epsilon - \epsilon_b)}{2\sqrt{\epsilon_b} - i\Delta W \frac{\omega}{c} (\epsilon - \epsilon_b)} = \frac{i\Delta W \frac{i\tilde{\sigma}_{3D}}{\epsilon_0\omega}}{2\frac{c}{\omega}\sqrt{\epsilon_b} - i\Delta W \frac{i\tilde{\sigma}_{3D}}{\epsilon_0\omega}} \\
 &= -\frac{\Delta W \frac{\tilde{\sigma}_{3D}}{\epsilon_0}}{2\frac{c}{\omega}\sqrt{\epsilon_b} + \Delta W \frac{\tilde{\sigma}_{3D}}{\epsilon_0}} \stackrel{c=1/\sqrt{\mu_0\epsilon_0}}{=} -\frac{\Delta W \tilde{\sigma}_{3D}}{2\sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}}\sqrt{\epsilon_b} + \Delta W \tilde{\sigma}_{3D}} \stackrel{Z_0=\sqrt{\mu_0/\epsilon_0}}{=} -\frac{\Delta W \tilde{\sigma}_{3D}}{2\frac{\sqrt{\epsilon_b}}{Z_0} + \Delta W \tilde{\sigma}_{3D}} \\
 &= -\frac{Z_0\Delta W \tilde{\sigma}_{3D}}{2\sqrt{\epsilon_b} + Z_0\Delta W \tilde{\sigma}_{3D}} \tag{A.57}
 \end{aligned}$$

Generell gilt im Nenner der letzten Formel $\epsilon_b \gg Z_0 \Delta W \tilde{\sigma}_{3D}$, so dass diese Näherung

$$S = -\frac{Z_0 \Delta W \tilde{\sigma}_{3D}}{2\sqrt{\epsilon_b}} = -\frac{Z_0}{2\sqrt{\epsilon_b}} \tilde{\sigma}_{2D} \quad (\text{A.58})$$

ergibt.

B Kalibrierung der Terahertz-Messkurven

Die tatsächlichen Messsignale der Photodioden im THz-Setup sind sehr klein. Sie werden in der Regel von einem Hintergrundrauschen übertroffen. Um das THz-Signal aus dem Hintergrundrauschen zu filtern, wird der digitale Lock-In-Verstärker SR830 der Firma Stanford Research Systems verwendet. Allerdings wird davon ausgegangen, dass die Datenerfassung der differentiellen Modulationssignale $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_b - \mathcal{E}_a$ kleiner als erwartet ausfällt. Als möglicher Grund wird die interne Datenverarbeitung des Lock-In-Verstärkers benannt. Diese läuft digital ab, wobei es zu Rundungsfehlern kommt, die sich bei sehr kleinen Signalunterschieden drastisch bemerkbar machen. Daher müssen die Messergebnisse mit einer gemessenen Effektivität χ kalibriert werden.

Zu diesem Zweck werden von synthetischen Eingangsmesssignalen $\mathcal{E}_{a,Input}$ und $\mathcal{E}_{b,Input}$ mit der Modulationsfrequenz ν die Ausgangssignale $\mathcal{E}_{a,Output}$ und $\mathcal{E}_{b,Output}$ des Lock-In-Verstärkers gemessen. Aus dem Verhältnis der relativen Modulationsunterschiede zwischen Ausgangs- und Eingangssignal kann die Effektivität

$$\chi = \frac{\frac{\mathcal{E}_{b,Output} - \mathcal{E}_{a,Output}}{\mathcal{E}_{a,Output}}}{\frac{\mathcal{E}_{b,Input} - \mathcal{E}_{a,Input}}{\mathcal{E}_{a,Input}}} \quad (\text{B.1})$$

bestimmt werden. In Abb. B.1 ist χ in Abhängigkeit zum relativen Modulationsunterschied des Ausgangssignals dargestellt. Gemessene relative Ausgangssignalunterschiede, welche größer als etwa 1% sind, können ohne weitere Kalibrierung verwendet werden, da die gemessene Effektivität etwa konstant bei eins bleibt. Ansonsten sinkt die Effektivität mit dem abnehmenden relativen Modulationssignal. Die Verluste bei sehr kleinen Signalunterschieden können von Rundungsfehlern, welche aufgrund der internen Datenverarbeitung im Lock-In-Verstärker herrühren, stammen. Ein idealer Lock-In-Verstärker würde immer $\chi = 1$ ergeben.

Für die Auswertung der THz-Daten müssen die die relativen Transmissionsunterschiede aufgrund der Elektromodulation durch den Faktor χ dividiert werden, um das wahre Er-

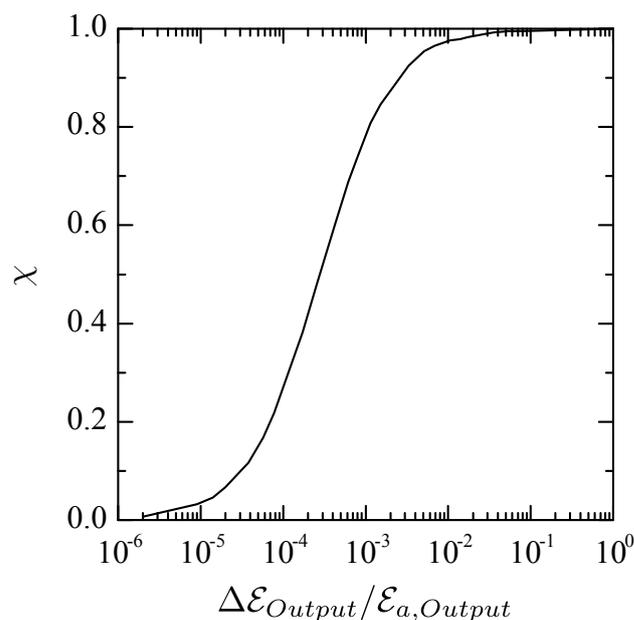


Abbildung B.1: Gemessene Effektivität χ des verwendeten Lock-In-Verstärkers in Abhängigkeit vom relativen Modulationssignal $\mathcal{E}_{Output} / \mathcal{E}_{a,Output}$.

gebnis des relativen Modulationsunterschiedes zu erhalten. Die in den Kapiteln 5 bis 8 enthaltenen Elektromodulationsmessungen wurden bereits mit dem Faktor χ kalibriert. Indessen wurde von den nachfolgenden Kollegen Thomas Arend und Todor Krastev konstatiert, dass die Kalibriermessungen durch einen systematischen Fehler verursacht wurden. Dies wurde erst nach Anfertigen dieser Arbeit festgestellt und könnte Auswirkungen auf die Messergebnisse haben. Wie groß die Auswirkungen sind, konnte auch vom Nachfolgeteam noch nicht eruiert werden. Es wird davon ausgegangen, dass die publizierten Werte dennoch richtig sind, gegebenenfalls jedoch außerhalb der in dieser Arbeit angegebenen Fehlergrenzen liegen.

C Zusammensetzung der Sprühlösung und Ablauf der Sprühpyrolyse

Eine 100 ml-Lösung setzt sich aus folgenden Produkten zusammen:

- 75 ml Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)
- 20 ml Millipore-Wasser (H_2O)
- 5 ml 30 %-ige Essigsäure (CH_3COOH)
- 2.1945 g Zinkacetatdihydrat ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$)

Dies ergibt eine 0.1-molare Zinkacetat-Lösung. Das Ethanol in der Lösung führt zum Abfallen von alkalischen Verbindungen, wie Zinkhydroxid. Die Essigsäure kompensiert den alkalischen Charakter der Lösung [105, 106].

Die Herstellung der ZnO-Schichten läuft folgendermaßen ab: Nachdem die Substrate die Temperatur der Heizplatte erreicht haben, wird einmalig 40 s lang gesprüht, um die Lösungskonzentration des Aerosols in der Kammer auf ein Gleichgewichtsniveau zu bringen. Der Sprühvorgang selbst läuft dann in Intervallen ab. Für 5 s wird das Aerosol zugeführt. Die folgende Pause von 55 s dient dazu, dem Material genügend Zeit zu geben, um vollständig reagieren zu können [108]. Die Abscheiderate von ZnO auf den Substraten beträgt in etwa 12 nm/min.

D Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
Ag	Silber
Al	Aluminium
Au	Gold
AFM	atomic force microscope
ARPES	angle-resolved photoemission spectroscopy
BCB	Benzocyclobuten
BTG	Boltzmann-Transport-Gleichung
CdSe	Cadmiumselenid
C ₂₂ H ₁₄	Pentacen
CH ₃ COOH	Essigsäure
C ₂ H ₆ O	Ethanol
Cr	Chrom
CV	Capacitance voltage
CVD	chemical vapor deposition
FET	Feldeffekttransistor
FFT	fast Fourier-transformation
GaAs	Galliumarsenid
GaN	Galliumnitrid
H ₂ O	Wasser
HEMT	high-electron-mobility transistor
HOMO	highest occupied molecular orbital
InN	Indiumnitrid
InP	Indiumphosphid
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
LED	Licht-emittierende Diode

MIS	metal-insulator-semiconductor
MOS	metal-oxide-semiconductor
MOVPE	metal organic vapor phase epitaxy
N ₂	Stickstoffgas
PMMA	Polymethymethacrylat
PVD	physical vapor deposition
RFID	radio-frequency identification
SEM	scanning electron microscope
Si	Silizium
SNR	signal to noise ratio
SNR*	specific signal to noise ratio
TDS	time-domain spectroscopy
TDD	threading dislocation density
Ti	Titan
TiO ₂	Titandioxid
THz	Terahertz
VO ₂	Vanadiumdioxid
Zn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	Zinkacetatdihydrat
ZnO	Zinkoxid
ZnTe	Zinktellurid

Symbolzeichen	Bedeutung	Einheit
a	Gitterkonstante	Å
A	Fläche	m ²
b	Breite einer Schicht	m
B	magnetische Flussdichte	T
c	Lichtgeschwindigkeit	m/s
c_{Iso}	spezifische Kapazität eines Isolators	F/m ²
c_n	Parameter im Drude-Smith-Modell	1
C	Kapazität	F
C_H	Kapazität des Halbleiters	F
C_{Iso}	Kapazität des Isolators	F
C_{Mess}	gemessene Gesamtkapazität	F
d	Schichtdicke	m
d_{Iso}	Schichtdicke des Isolators	m
D	Apertur eines Spiegels	m
e	Elementarladung	C
\mathcal{E}	Elektrisches Feld	V/m
$\Delta\mathcal{E}$	Differentielles elektrisches Feld	V/m
\mathcal{E}_{THz}	Feldamplitude	V/m
\mathcal{E}_a	Elektrisches Feld im Zustand a	arb. units
$\mathcal{E}_{a,Input}$	El. Feld des Eingangssignals im Zustand a	arb. units
$\mathcal{E}_{a,Output}$	El. Feld des Ausgangssignals im Zustand a	arb. units
\mathcal{E}_b	Elektrisches Feld im Zustand b	arb. units
$\mathcal{E}_{b,Input}$	El. Feld des Eingangssignals im Zustand b	arb. units
$\mathcal{E}_{b,Output}$	El. Feld des Ausgangssignals im Zustand b	arb. units
$\mathcal{E}_{\setminus\setminus}$	einfallendes elektrisches Feld	arb. units
E	Energie	eV
E_F	Fermi-Energie	eV
E_g	Bandlücke	eV
E_{vac}	Vakuumniveau	eV
E_W	Breite eines Energiebandes	eV
f_1, f_2	Füllfaktoren	1
$f(\vec{r}, \vec{k}, t)$	Verteilungsfunktion	1
f_0	Verteilungsfunktion im Gleichgewicht	1
f_B	Brennweite	m
F	Kraft	N

\vec{F}	Kraftvektor	N
$F(E)$	Fermi-Dirac-Verteilung	1
g	Geometrischer Korrekturfaktor	1
H	magnetische Feldstärke	A/m
\hbar	Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum	Js
I	Strom	A
ΔI	Differenzstrom	A
I_{AC}	Blindstrom, Wechselstrom	A
I_p	Strom einer Photodiode	A
I_{sat}	Sättigungsstrom	A
j	Stromdichte	A/m ²
\vec{k}	Wellenvektor	m ⁻¹
k	Wellenzahl	m ⁻¹
k_B	Boltzmann-Konstante	J/K
l	Länge	m
l_c	Kohärenzlänge	m
L	Kanallänge zwischen Quelle und Senke	m
L_D	Debyesche Abschirmlänge	m
m^*	effektive Masse	kg
m_e	Masse eines Elektrons	kg
m_e^*	effektive Masse der Elektronen	kg
m_h^*	effektive Masse der Löcher	kg
m_{hh}	Masse der schweren Löcher	kg
m_l	longitudinale effektive Masse	kg
m_{lh}	Masse der leichten Löcher	kg
m_p^*	effektive Polaronmasse	kg
m_t	transversale effektive Masse	kg
m_{tr}^*	effektive Transportmasse	kg
n	Zahl	1
Δn_{2D}	Flächenladungsträgerdichte	cm ⁻²
n_{3D}	Ladungsträgerdichte	cm ⁻³
N, N_1, N_2	Zahl	1
p_n	Wahrscheinlichkeit	1
P	Polarisationsdichte	C/m ²
q	Ladung eines Ladungsträgers	C
Q	Ladung eines Bauelementes	C

r	Ort	m
r_{ij}	Reflexionskoeffizient	1
r_{41}	elektrooptischer Koeffizient	pm/V
r_H	Hall-Faktor	1
R	Widerstand	Ω
R_H	Hall-Konstante	m^3/C
R_{TD}	Radius einer Versetzung	m
s	Zahl	1
S	relatives Transmissionssignal	1
t	Zeit	s
t_a	Transmissionskoeffizient	1
t_b	Transmissionskoeffizient	1
t_{ij}	Transmissionskoeffizient	1
T	Temperatur	K
T_{int}	Integrationszeit	s
U	Spannung	V
U_a	Spannung im Zustand a	V
U_b	Spannung im Zustand b	V
U_{ext}	externe Spannung	V
U_{AC}	Wechselspannung	V
U_{DC}	Gleichspannung	V
U_H	Hall-Spannung	V
U_{th}	Schwellenspannung	V
\vec{v}	Geschwindigkeitsvektor	m/s
v	Geschwindigkeit	m/s
\dot{v}	Beschleunigung	m/s^2
v_{gr}	Gruppengeschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m^3
V_K	Volumen eines Einschlusses	m^3
V_Σ	Volumen eines Komposits	m^3
w_0	Strahltaile	m
W	Breite der Verarmungszone	m
Y	Kanalbreite zwischen Source und Drain	m
x	Ort	m
Z_0	Vakuumimpedanz	Ω
α	Polarisierbarkeit	Cm^2/V

γ	Streurrate	s^{-1}
ϵ_0	Vakuum-Dielektrizitätskonstante	As/Vm
ϵ_b	Hintergrundpermittivität	1
ϵ_{eff}	Permittivität eines effektiven Mediums	1
ϵ_h	Permittivität eines Wirtsmediums	1
ϵ_H	relative Permittivität eines Halbleiters	1
ϵ_{Iso}	relative Permittivität eines Isolators	1
$\tilde{\epsilon}(\omega)$	Komplexe dielektrische Funktion	1
$\epsilon_R(\omega)$	Realteil der dielektrischen Funktion	1
$\epsilon_I(\omega)$	Imaginärteil der dielektrischen Funktion	1
ζ	Zahl	1
η	Brechungsindex	1
η_{gr}	Gruppenbrechungsindex	1
η_{THz}	Brechungsindex im THz-Bereich	1
θ	Streuwinkel	°
λ	Wellenlänge	m
λ_c	eindimensionale Ladungsdichte	C/m
Λ	mittlere freie Weglänge	m
μ	Mobilität, Driftmobilität	cm^2/Vs
μ_0	Vakuumpermeabilität	N/A^2
μ_m	makroskopische Mobilität	cm^2/Vs
$\mu_H, \mu_{H,theo}$	Hall-Mobilität	cm^2/Vs
ν	Frequenz	Hz
ν_{sample}	Frequenz	Hz
ρ	spezifischer Widerstand	Ωm
$\tilde{\sigma}$	Komplexe Leitfähigkeit	S/m
σ_{2D}	Flächenleitfähigkeit	S
σ_{3D}	Leitfähigkeit	S/m
σ_{DC}	Gleichstromleitfähigkeit	S/m
σ_{eff}	Leitfähigkeit des Komposits	S/m
σ_I	Imaginärteil der Leitfähigkeit	S/m
σ_R	Realteil der Leitfähigkeit	S/m
$\sigma_{\Delta I}$	Standardabweichung eines Messsignals	A
τ, τ_0	Relaxationszeit, Streuzzeit	fs
ϕ	elektrisches Potential	V
ϕ_B	Potential einer Barrierenhöhe	V

ϕ_H	elektrisches Potential eines Halbleiters	V
ϕ_M	elektrisches Potential eines Metalls	V
φ	Phasenwinkel	°
χ	Zahl	1
ψ	Potential einer Barrierenhöhe	V
ω	Kreisfrequenz	s ⁻¹
ω_c	Zyklotronfrequenz	s ⁻¹
ω_{pl}	Plasmafrequenz	s ⁻¹

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung von möglichen Transportprozessen in einem polykristallinen Nanofilm.	2
2.1	Vereinfachte Bandstruktur vom direkten Halbleiter GaAs (a) und vom indirekten Halbleiter Si (b).	6
2.2	Energiebänder von Metallen, Isolatoren und Halbleitern. Die Bänder sind bis zur Fermi-Energie E_F gefüllt.	6
2.3	Lage der Fermi-Energie in einem intrinsischen, n-dotierten und p-dotierten Halbleiter.	7
2.4	Energiebänderschema eines Metall-Halbleiter-Übergangs: (a) Vor dem Kontakt. (b) In Kontakt. Eingezeichnet sind das Vakuumniveau E_{vac} , die Fermi-Energie E_F , die Austrittsarbeit im Metall $e\phi_M$, die Austrittsarbeit im Halbleiter $e\phi_H$, die Breite der Verarmungszone W im Halbleiter und die Barrierenhöhen $e\phi_B$ auf der Metallseite sowie $e\psi$ auf der Halbleiterseite. Der Potentialunterschied $\psi = \phi_M - \phi_H$ wird eingebautes Potential genannt.	9
2.5	Pentacenmolekül der Strukturformel $C_{22}H_{14}$	10
2.6	Vereinfachte Bandstruktur von Silizium (a) [50] und Pentacen (b) [48].	11
2.7	Schematischer Verlauf der Mobilität bei unterschiedlicher Temperatur.	12
2.8	Schematischer Verlauf einer polykristallinen Schicht. Die weißen Formen zeigen Kristallite und die grauen Flächen entsprechen den Korngrenzen. Zusätzlich ist im unteren Teil qualitativ die Potentialverteilung der Struktur dargestellt, welche ein Ladungsträger entlang des eingezeichneten roten Pfades überwinden muss.	13
2.9	Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion nach dem Drude-Modell für verschiedene Ladungsträgerkonzentrationen n_{3D} . Für die Kurven wurden folgende Größen verwendet: $\epsilon_b = 10$, $\tau = 100$ fs und $m^* = m_e$	16

2.10	Phase der Drude-Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Streumechanismen unter Berücksichtigung von Gl. (2.27) mit $\tau_0 = 100$ fs. Schwarz: τ ist energienunabhängig. Rot: Streuung an akustischen Phononen. Blau: Streuung an ionisierten Störstellen.	20
2.11	Real- und Imaginärteil der Drude-Smith-Leitfähigkeit für verschiedene Parameter c_1 . Für die Kurven wurden folgende Größen verwendet: $n_{3D} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\tau = 100$ fs und $m^* = m_e$	22
2.12	Prinzip des Bruggeman-Modells. Links: Komposit aus zwei kugelförmigen Komponenten mit den Permittivitäten ϵ_1 und ϵ_2 , eingebettet in einem Wirtsmedium der Permittivität ϵ_h . Rechts: Das Modell beschreibt das Gemisch als ein effektives Medium der Permittivität ϵ_{eff}	23
2.13	Real- und Imaginärteil der Leitfähigkeit im Bruggeman-Modell mit $N = 2$ für verschiedene Füllfaktoren f_1 . Das Komposit besteht aus einer leitenden Komponente mit Füllfaktor f_1 und aus einer isolierenden Komponente mit Füllfaktor $(1 - f_1)$ desselben Materials mit Hintergrundpermittivität $\epsilon_b = 10$. Für die leitende Phase wurden folgende Größen verwendet: $n_{3D} = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\tau = 20$ fs und $m^* = m_e$	24
2.14	Füllfaktor f_1 , bei dem $\text{Im } \tilde{\sigma}_{eff}$ im zweidimensionalen Fall sein Vorzeichen wechselt, in Abhängigkeit von $\omega_{pl}\tau$. Die schraffierte Fläche zeigt $\text{Im } \tilde{\sigma}_{eff} < 0$ für ein konstantes $\omega_{pl}\tau$	25
2.15	(a) THz-Puls in der Zeitdomäne. (b) Zugehöriges normiertes Amplitudenspektrum.	26
2.16	Querschnitt und Funktionsweise des THz-Emitters. Der Emitter besteht aus einem GaAs-Chip, auf dem sich zwei ineinander liegende metallische Fingerstrukturen als Elektroden, eine Isolatorschicht aus Benzocyclobuten (BCB) und eine sogenannte metallische Schattenmaske befinden.	27
2.17	Messprinzip an einem Bauelement mit einem p-Typ als Halbleiter. (a) Am Schottky-Kontakt ist die Spannung U_a angelegt. (b) Am Schottky-Kontakt ist die Spannung $U_b \neq U_a$ angelegt. Dadurch ändert sich die Verteilung der Ladungsträgerdichte, angedeutet durch die Farbe im Halbleiter. (c) Differentielles THz-Signal $\mathcal{E}_b - \mathcal{E}_a$. \mathcal{E}_a und \mathcal{E}_b sind die THz-Transienten, wenn am Schottky-Kontakt die Spannungen U_a bzw. U_b angelegt sind.	29
2.18	Wellenausbreitung des Feldes \mathcal{E}_{inc} durch ein Dreischichtsystem. Die Größen r_{ij} und t_{ij} sind Reflexions- und Transmissionskoeffizienten zwischen i -ter und j -ter Schicht. In diesem Beispiel könnte die erste Schicht die Verarmungszone, die zweite Schicht der modulierte Teil der Verarmungszone und die dritte Schicht der nicht modulierte Teil des Halbleitersubstrates sein.	31

2.19	Messung im Verarmungsmodus während der Elektromodulationsspektroskopie. (a) Am Bauelement ist die Spannung U_a angelegt. (b) Am Bauelement ist U_b angelegt.	32
2.20	Messung im Akkumulationsbetrieb eines organischen p-Halbleiters während der Elektromodulationsspektroskopie. (a) Am Bauelement ist die Spannung $U_a = 0$ angelegt. (b) Am Bauelement ist $U_b < 0$ angelegt.	34
3.1	Messprinzip bei makroskopischen Proben, deren Dicke d viel größer als die Wellenlänge der THz-Strahlung ist. (a) Referenzmessung ohne Probe im Strahlengang. (b) Messung mit Probe im Strahlengang.	38
4.1	Skizze der Sprühpyrolyse-Anlage. Die Anlage, ca. 45 cm lang, 31 cm breit und 31 cm hoch, besteht aus einer Kammer, in der die Substrate auf einer Heizplatte mit $T = 360^\circ\text{C}$ positioniert werden. An der einen Seite gelangt die Sprühlösung als Aerosol in die Kammer, während an der Oberseite der Kammer die Abfallprodukte der Lösung in eine Kühlfalle von einer Wasserstrahlpumpe aus abgesaugt werden.	42
4.2	Chemische Reaktion bei der Synthese von Parylen-N.	43
4.3	Aufbau der CVD-Anlage. Die Anlage besteht aus einem Sublimations- und einem Pyrolyseofen, einer Probenkammer, drei Ventile, einer Kühlfalle und einer Vakuumkammer.	44
4.4	Van der Pauw-Methode für Messung des spezifischen Widerstandes (a) und des Hall-Koeffizienten (b).	46
4.5	Struktur und Verschaltung eines Feldeffekttransistors. Der FET besteht aus Gatter, Isolator, intrinsischer Halbleiterschicht und den Elektroden Source und Drain. Durch ein geeignetes elektrisches Potential am Gatter U_{GS} lässt sich die Ladungsträgerdichte im Halbleiter einstellen und ein Strom I_{DS} zwischen Quelle und Senke, welcher durch die Spannung U_{DS} getrieben wird, bilden.	47
4.6	Schematische Darstellung von Strom-Spannungs-Kennlinien eines Feldeffekttransistors. (a) Übertragungskennlinie. Das Nebenbild zeigt $\sqrt{I_{DS}}$ gegenüber der Gatterspannung, woraus die Schwellenspannung U_{th} bestimmt werden kann. (b) Ausgangskennlinie.	48
4.7	(a) Bauelement als MIS-Struktur. (b) Aufbau der CV-Messung. Das Bauelement besteht im Ersatzschaltbild aus einer Reihenschaltung von zwei Kondensatoren mit den Kapazitäten C_{Iso} und C_H	49

4.8	(a) Schaltung zur Bestimmung von Δn_{2D} . (b) Schwarz: Lade- bzw. Entladestrom an einem Bauelement mit GaN als Halbleiter. Rot: Die Spannung wird mit einer Frequenz von 312 Hz zwischen $U_a = 0$ V und $U_b = -30$ V moduliert. Der Widerstand R beträgt 21.5 k Ω	50
4.9	Messaufbau zur THz-Spektroskopie.	51
4.10	Gemessenes SNR^* mit Hilfe des Chameleon-Lasers in Abhängigkeit von der Laserleistung, welche zur THz-Generation verwendet wird (a) und in Abhängigkeit der effektiven Spannung an den Elektroden des THz-Emitters (b).	54
4.11	(a) Gemessener Brechungsindex von ZnTe (durchgezogene Linie). Die Daten wurden aus Ref. [118] entnommen. Zusätzlich ist der Gruppenbrechungsindex $\eta_{gr}(\lambda) = 3.27$ (gestrichelte Linie), den ZnTe bei $\lambda = 780$ nm hat, dargestellt. (b) Berechnete Kohärenzlänge von ZnTe aus den Daten von (a).	55
4.12	THz-Spektrum in Abhängigkeit des Lochdurchmessers.	57
5.1	(a) Probe für Hall-Messung. An den Ecken werden die SiO ₂ -Schicht weggefräst und die Ohmschen Kontakte aufgedampft. (b) MOS-Struktur für die THz-Messungen. Die Ohmschen Kontakte sind für den elektrischen Kontakt zu den beweglichen Ladungsträger notwendig. Als Schottky-Kontakt dienen 7 nm Cr.	60
5.2	Schematisches Banddiagramm des MOS-Kondensators. (a) Gleichgewichtszustand, wenn keine Spannung am Gatter angelegt wird. (b) Die Löcher sammeln sich an der Grenzfläche zum SiO ₂ an, wenn negative Spannungen am Gatter angelegt werden. (c) Für positive Spannungen wird zunächst die Verarmungszone größer, und schließlich tritt Inversion auf (d). Die Unterschiede der Fermi-Energien E_F im Metall und im Halbleiter zeigen schematisch das angelegte Potential.	61
5.3	CV-Messung bei unterschiedlichen Modulationsfrequenzen: Schwarz: $\nu = 312$ Hz. Rot: $\nu = 1234$ Hz. Blau: $\nu = 5176$ Hz.	62
5.4	Thermisch angeregte Interbandanregungen.	63
5.5	Maximaler relativer Transmissionsunterschied im MOS-Kondensator bei unterschiedlicher Modulationsfrequenz und unterschiedlicher Spannung am Gate. Rot: Spannung von 0 bis 10 V. Blau: Spannung von 0 bis 20 V.	64

5.6	Relative Änderung der THz-Transmission durch das Bauteil, wenn die Spannung am Gatter zwischen 0 und 10 V mit einer Frequenz von 43 Hz geschaltet wird. (a) Geschaltete Spannung. (b) Entsprechende THz-Transmission durch das Bauteil, welche in der Nähe des Maximums des THz-Pulses aufgenommen wurde.	65
5.7	(a) Relative Änderung der THz-Transmission durch das Bauteil, wenn die Spannung am Gatter von $U_a = 0$ V auf Werte von U_b mit einer Frequenz von 43 Hz geschaltet wird. (b) Generationsrate der im Interband erzeugten Elektronen und Löcher.	66
5.8	(a) Transmittierter THz-Puls \mathcal{E}_a durch das Bauelement. Die unteren Kurven zeigen die differentiellen THz-Transienten, wenn die MOS-Struktur in den Zustand der Akkumulation (b), der Verarmung (c) und der Inversion (d) übergeht.	67
5.9	(a) Phase und (b) Amplitude $ S $ des Spektrums. Experimentelle Werte sind als Punkte dargestellt. Die roten Kurven entsprechen dem Drude-Modell mit $\tau = const.$. Die blauen Kurven entsprechen dem Modell der Streuung an akustischen Phononen mit $\tau \sim E^{-1/2}$	69
5.10	(a) Phase und (b) Amplitude $ S $ des Spektrums. Experimentelle Werte sind als Punkte dargestellt. Die roten Kurven entsprechen dem Drude-Modell mit konstantem τ . Die blauen Kurven entsprechen dem Modell der Streuung an akustischen Phononen mit $\tau \sim E^{-1/2}$	71
5.11	(a) Phase und (b) Amplitude $ S $ des Spektrums. Experimentelle Werte sind als Punkte dargestellt. Die roten Kurven entsprechen dem Drude-Modell mit $\tau = const.$. Die blauen Kurven entsprechen dem Modell der Streuung an akustischen Phononen mit $\tau \sim E^{-1/2}$	72
6.1	Aufbau der drei verschiedenen Strukturen <i>Bauteil 1</i> , <i>Bauteil 2</i> und <i>Bauteil 3</i> .	76
6.2	Skizze des abgeschirmten Coulomb-Potentials in den GaN-Schichten der drei Bauelemente. TD entspricht einer Versetzung, die sich durch den Halbleiter schlängelt.	77
6.3	(a) Zeitaufgelöster THz-Puls durch das Bauelement <i>Bauteil 3</i> . (b) Differentielles Signal aufgrund der Verarmung der Elektronen. (c) Differentieller Puls aufgrund der Akkumulation der Elektronen. Die transmittierten Felder und die entsprechenden differentiellen Signale im Verarmungszustand von <i>Bauteil 1</i> und <i>Bauteil 2</i> sind nicht dargestellt, da deren Verlauf den in (a) und (b) gezeigten Messungen von <i>Bauteil 3</i> ähnelt.	79

6.4	Normiertes Referenzsignal (schwarz) und differentielle Signale von <i>Bauteil 1</i> (rot) und <i>Bauteil 3</i> (blau) im Verarmungsmodus.	80
6.5	Real- und Imaginärteil von S im Frequenzraum von den drei verschiedenen Bauelementen. Symbole: Experimentelle Werte. Linien: Modellrechnungen. Schwarz: Drude-Modell mit $\tau = const.$. Blau: Piezoelektrische Streuung mit $\tau \sim E^{1/2}$. Rot: Streuung an ionisierten Störstellen mit $\tau \sim E^{3/2}$	81
6.6	Real- und Imaginärteil von S im Frequenzraum von <i>Bauteil 3</i> . Blaue Symbole: Messung im Verarmungsmodus. Rote Symbole: Messung im Akkumulationszustand.	85
7.1	(a) Aufbau einer MIS-Struktur für die THz-Messung. (b) Aufbau einer Probe für die Hall-Messung.	90
7.2	SEM-Aufnahme von ZnO-Filmen auf unterschiedlichen Substraten. (a) Auf Saphir. (b) Auf Silizium.	91
7.3	Schematisches Banddiagramm des Bauelements. Die gestrichelten Linien zeigen die elektrischen Kontakte an. (a) Die Struktur befindet sich im Gleichgewicht, wenn keine Spannung anliegt. (b) Bei einer angelegten negativen Spannung befindet sich die Struktur im Verarmungszustand. Die Bänder verbiegen sich nach oben und Elektronen werden von der Grenzfläche des Isolators verdrängt.	92
7.4	Modulation der Transmission der THz-Strahlung durch die Probe bei einer Frequenz von 312 Hz. Die Daten wurden im Maximum des THz-Pulses aufgenommen.	93
7.5	(a) Zeitaufgelöstes THz-Signal \mathcal{E}_a durch die Probe. (b) Differentielles Signal $\Delta\mathcal{E}$, wenn die Spannung moduliert wird. (c) Normierter Referenzpuls und normiertes differentielles Signal.	94
7.6	Real- und Imaginärteil des Spektrums. Punkte: Experimentelle Daten. Die gestrichelten Linien stellen Modellrechnungen mit der asymmetrischen Struktur nach Gl. (2.47) dar. Schwarz: Drude-Modell aus Hall-Daten. Grün: Bruggeman-Modell. Die durchgezogenen Linien zeigen Kurven mit der vereinfachten Gl. (2.49) der asymmetrischen Geometrie. Blau: Drude-Smith-Modell. Rot: Bruggeman-Modell.	95
7.7	3D-Ansicht einer AFM-Messung von nanokristallinem ZnO auf Saphir.	96
8.1	(a) Skizze des verwendeten FETs. (b) Oberflächentopografie einer AFM-Messung an Pentacen.	100
8.2	CV-Messung am Bauelement bei einer Modulationsfrequenz von 111 Hz.	101

8.3	Messung der Übertragungskennlinie bei einer konstanten Spannung $U_{DS} = -5$ V zwischen Quelle und Senke.	102
8.4	Ausgangskennlinien bei unterschiedlichen Gatterspannungen U_{GS} : Schwarz: $U_{GS} = 0$ V. Rot: $U_{GS} = -5$ V. Grün: $U_{GS} = -10$ V. Blau: $U_{GS} = -15$ V. Pink: $U_{GS} = -20$ V.	103
8.5	Schematisches Banddiagramm des Bauelements. (a) Die Struktur befindet sich im Gleichgewicht, wenn die Spannung $U_a = 0$ V am Gatter anliegt. (b) Löcher akkumulieren an die Grenzfläche zum Isolator, wenn am Gatter eine negative Spannung U_b anliegt.	104
8.6	Modulation der Transmission der THZ-Strahlung durch die Probe bei einer Frequenz von 18 Hz. Daten wurden im Maximum des differentiellen THZ-Pulses aufgenommen.	105
8.7	(a) Transmittierter THZ-Puls \mathcal{E}_a durch das Bauelement. (b) Dazugehöriges differentielles THZ-Signal, wenn die Spannung am Bauelement moduliert wird.	106
8.8	Real- und Imaginärteil des Spektrums. Experimentelle Werte sind als Punkte dargestellt. Die blauen Kurven zeigen Modellrechnungen des Drude-Modells und die roten Kurven unter Verwendung des Bruggeman-Modells.	107
A.1	Veranschaulichung des Prinzips der Elektromodulation nach dem Ampereschen Durchflutungsgesetz.	122
B.1	Gemessene Effektivität χ des verwendeten Lock-In-Verstärkers in Abhängigkeit vom relativen Modulationssignal $\mathcal{E}_{Output}/\mathcal{E}_{a,Output}$	128

Tabellenverzeichnis

2.1	Verschiedene Streumechanismen, dazugehörige Exponenten s für Gl. (2.27) und entsprechender Hall-Faktor r_H [65]. Der Hall-Faktor ist das Verhältnis von der Hall-Mobilität zur Driftmobilität.	19
5.1	Ergebnisse der Vierpunkt- und Hall-Messungen an vier verschiedenen Chips.	60
5.2	Zusammenfassung der Ergebnisse der THz-Messungen an p-Silizium in den verschiedenen Zuständen Verarmung, Akkumulation und Inversion.	73
6.1	Eigenschaften der Si-dotierten GaN-Schichten. Die Daten resultieren aus CV- bzw. Hall-Messungen an der University of Cambridge.	78
6.2	Ergebnisse der Modellrechnung zu den experimentellen THz-Messungen. . .	83
6.3	Versetzungsdichten sowie Ergebnisse der elektrischen und der THz-Messungen an den drei verschiedenen Proben. Die Modelle $\tau \sim E^{1/2}$ und $\tau \sim E^{3/2}$ entsprechen der piezoelektrischen Streuung bzw. dem Streumodell an geladenen Störstellen. Das Symbol $\mu_{H,theo}$ entspricht dem theoretischen Wert für die Hall-Mobilität bei einem Kompensationsverhältnis von 0.4 nach [144].	86
7.1	Vergleich der Ergebnisse der Hall- und THz-Messungen an n-ZnO.	98
8.1	Ermittelte Parameter im Rahmen des Bruggeman-Modells.	108

Literaturverzeichnis

- [1] K. Suemori, Y. Matsumura, M. Yokoyama und M. Hiramoto. Large Area Organic Solar Cells with Thick and Transparent Protection Layers. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L472 (2006).
- [2] S. D. Oosterhout, M. M. Wienk, S. S. van Bavel, R. Thiedmann, L. J. A. Koster, J. Gilot, J. Loos, V. Schmidt und R. A. J. Jansson. The effect of three-dimensional morphology on the efficiency of hybrid polymer solar cells. *Nat. Mater.* **8**, 818 (2009).
- [3] P. F. Baude, D. A. Ender, M. A. Haase, T. W. Kelley, D. V. Muyres und S. D. Theiss. Pentacene-based radio-frequency identification circuitry. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3964 (2003).
- [4] V. L. Colvin, M. C. Schlamp und A. P. Alivisatos. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature* **370**, 354 (1994).
- [5] M. Kitamura, T. Imada und Y. Arakawa. Organic light-emitting diodes driven by pentacene-based thin-film transistors. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3410 (2003).
- [6] C. D. Sheraw, L. Zhou, J. R. Huang, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, M. G. Kane, I. G. Hill, M. S. Hammond, J. Campi, B. K. Greening, J. Francl und J. West. Organic thin-film transistor-driven polymer-dispersed liquid crystal displays on flexible polymeric substrates. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1088 (2002).
- [7] G. H. Gelinck, H. E. A. Huitema, E. van Veenendaal, E. Cantatore, L. Schrijnemakers, J. B. P. H. van der Putten, T. C. T. Geuns, M. Beenhakkers, J. B. Giesbers, B.-H. Huisman, E. J. Meijer, E. M. Benito, F. J. Touwslager, A. W. Marsman, B. J. E. van Rens und D. M. de Leeuw. Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors. *Nat. Mater.* **3**, 106 (2004).
- [8] J.-S. Park, T.-W. Kim, D. Stryakhilev, J.-S. Lee, S.-G. An, Y.-S. Pyo, D.-B. Lee, Y. G. Mo, D.-U. Jin und H. K. Chung. Flexible full color organic light-emitting

- diode display on polyimide plastic substrate driven by amorphous indium gallium zinc oxide thin-film transistors. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 013503 (2009).
- [9] F. Ebisawa, T. Kurokawa und S. Nara. Electrical properties of polyacetylene/poly-siloxane interface. *J. Appl. Phys.* **54**, 3255 (1983).
- [10] H. Sirringhaus, N. Tessler und R. H. Friend. Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers. *Science* **280**, 1741 (1998).
- [11] E. J. Meijer, D. M. de Leeuw, S. Setayesh, E. van Veenendaal, B.-H. Huisman, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, U. Scherf und T. M. Klapwijk. Solution-processed ambipolar organic field-effect transistors and inverters. *Nat. Mater.* **2**, 678 (2003).
- [12] S. R. Forrest. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature* **428**, 911 (2004).
- [13] P. Nguyen, H. T. Ng, T. Yamada, M. K. Smith, J. Li, J. Han und M. Meyyappan. Direct Integration of Metal Oxide Nanowire in Vertical Field-Effect Transistor. *Nano Lett.* **4**, 651 (2004).
- [14] B. A. Ridley, B. Nivi und J. M. Jacobson. All-Inorganic Field Effect Transistors Fabricated by Printing. *Science* **286**, 746 (1999).
- [15] D. V. Talapin und C. B. Murray. PbSe Nanocrystal Solids for n- and p-Channel Thin Film Field-Effect Transistors. *Science* **310**, 86 (2005).
- [16] G. Horowitz und M. E. Hajlaoui. Mobility in Polycrystalline Oligothiophene Field-Effect Transistors Dependent on Grain Size. *Adv. Mater.* **12**, 1046 (2000).
- [17] E. Hendry, M. Koeberg, B. O'Regan und M. Bonn. Local Field Effects on Electron Transport in Nanostructured TiO₂ Revealed by Terahertz Spectroscopy. *Nano Lett.* **6**, 755 (2006).
- [18] M. C. Nuss, D. H. Auston und F. Capasso. Direct Subpicosecond Measurement of Carrier Mobility of Photoexcited Electrons in Gallium Arsenide. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2355 (1987).
- [19] M. van Exter und D. Grischkowsky. Optical and electronic properties of doped silicon from 0.1 to 2 THz. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1694 (1990).
- [20] M. van Exter und D. Grischkowsky. Carrier dynamics of electrons and holes in moderately doped silicon. *Phys. Rev. B* **41**, 12140 (1990).

-
- [21] N. Katzenellenbogen und D. Grischkowsky. Electrical characterization to 4 THz of N- and P-type GaAs using THz time-domain spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 840 (1992).
- [22] D. M. Mittleman, J. Cunningham, M. C. Nuss und M. Geva. Noncontact semiconductor wafer characterization with the terahertz Hall effect. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 16 (1997).
- [23] T.-I. Jeon und D. Grischkowsky. Nature of Conduction in Doped Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1106 (1997).
- [24] R. Kersting, R. Bratschitsch, G. Strasser, K. Unterrainer und J. N. Heyman. Sampling a terahertz dipole transition with subcycle time resolution. *Opt. Lett.* **25**, 272 (2000).
- [25] N. A. Kabir, Y. Yoon, J. R. Knab, J.-Y. Chen, A. G. Markelz, J. L. Reno, Y. Sadofyev, S. Johnson, Y.-H. Zhang und J. P. Bird. Terahertz transmission characteristics of high-mobility GaAs and InAs two-dimensional-electron-gas systems. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 132109 (2006).
- [26] M. C. Beard, G. M. Turner, J. E. Murphy, O. I. Micic, M. C. Hanna, A. J. Nozik und C. A. Schmuttenmaer. Electronic Coupling in InP Nanoparticle Arrays. *Nano Lett.* **3**, 1695 (2003).
- [27] H.-K. Nienhuys und V. Sundström. Influence of plasmons on terahertz conductivity measurements. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 012101 (2005).
- [28] J. B. Baxter und C. A. Schmuttenmaer. Conductivity of ZnO Nanowires, Nanoparticles, and Thin Films Using Time-Resolved Terahertz Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **110**, 25229 (2006).
- [29] D. G. Cooke, A. N. MacDonald, A. Hryciw, J. Wang, Q. Li, A. Meldrum und F. A. Hegmann. Transient terahertz conductivity in photoexcited silicon nanocrystal films. *Phys. Rev. B* **73**, 193311 (2006).
- [30] P. U. Jepsen, B. M. Fischer, A. Thoman, H. Helm, J. Y. Suh, R. Lopez und R. F. Haglund, Jr. Metal-insulator phase transition in a VO₂ thin film observed with terahertz spectroscopy. *Phys. Rev. B* **74**, 205103 (2006).
- [31] G. Ma, D. Li, H. Ma, J. Shen, C. Wu, J. Ge, S. Hu und N. Dai. Carrier concentration dependence of terahertz transmission on conducting ZnO films. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 211101 (2008).

- [32] H. Nemeč, P. Kuzel und V. Sundström. Far-infrared response of free charge carriers localized in semiconductor nanoparticles. *Phys. Rev. B* **79**, 115309 (2009).
- [33] T. L. Cocker, L. V. Titova, S. Fourmaux, H.-C. Bandulet, D. Brassard, J.-C. Kieffer, M. A. El Khakani und F. A. Hegmann. Terahertz conductivity of the metal-insulator transition in a nanogranular VO₂ film. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 221905 (2010).
- [34] S. J. Allen, Jr., D. C. Tsui und J. V. Dalton. Far-Infrared Cyclotron Resonance in the Inversion Layer of Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **32**, 107 (1974).
- [35] M. Fischer, M. Dressel, B. Gompf, A. K. Tripathi und J. Pflaum. Infrared spectroscopy on the charge accumulation layer in rubrene single crystals. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 182103 (2006).
- [36] Z. Q. Li, G. M. Wang, N. Sai, D. Moses, M. C. Martin, M. D. Ventra, A. J. Heeger und D. N. Basov. Infrared Imaging of Nanometer-Thick Accumulation Layer in Organic Field-Effect Transistors. *Nano Lett.* **6**, 224 (2006).
- [37] A. D. Meyertholen, Z. Q. Li, D. N. Basov, M. M. Fogler, M. C. Martin, G. M. Wang, A. S. Dhoot, D. Moses und A. J. Heeger. Concentration-dependent mobility in organic field-effect transistors probed by infrared spectromicroscopy of the charge density profile. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 222108 (2007).
- [38] S. Funk, G. Acuna, M. Handloser und R. Kersting. Probing the momentum relaxation time of charge carriers in ultrathin layers with terahertz radiation. *Opt. Expr.* **17**, 17450 (2009).
- [39] G. Dresselhaus, A. F. Kip und C. Kittel. Cyclotron Resonance of Electrons and Holes in Silicon and Germanium Crystals. *Phys. Rev.* **98**, 368 (1955).
- [40] R. A. Stradling und V. V. Zhukov. Cyclotron resonance of electrons in silicon at temperatures up to 200 K. *Proc. Phys. Soc.* **87**, 263 (1966).
- [41] J. C. Ousset, J. Leotin, S. Askenazy, M. S. Skolnick und R. A. Stradling. Cyclotron resonance measurements of the non-parabolicity of the conduction bands in silicon and germanium. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9**, 2803 (1976).
- [42] S. Sze. *Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons (1985).
- [43] N. Ashcroft und N. Mermin. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston (1987).

-
- [44] M. Schwoerer und H. C. Wolf. *Organische Molekulare und Festkörper*. Wiley-VCH (2005).
- [45] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Oldenbourg (2006).
- [46] F. Thueselt. *Physik der Halbleiterbauelemente*. Springer (2011).
- [47] N. Karl, K.-H. Kraft, J. Marktanner, M. Münch, F. Schatz, R. Stehle und H.-M. Uhde. Fast electronic transport in organic molecular solids? *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 2318 (1999).
- [48] M. L. Tiago, J. E. Northrup und S. G. Louie. Ab initio calculation of the electronic and optical properties of solid pentacene. *Phys. Rev. B* **67**, 115212 (2003).
- [49] Y. C. Cheng, R. J. Silbey, D. A. da Silva Filho, J. P. Calbert, J. Cornil und J. L. Bredas. Three dimensional band structure and bandlike mobility in oligoacene single crystals: A theoretical investigation. *J. Chem. Phys.* **118**, 3764 (2003).
- [50] J. R. Chelikowsky und M. L. Cohen. Electronic structure of silicon. *Phys. Rev. B* **10**, 5095 (1974).
- [51] W. Warta und N. Karl. Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities. *Phys. Rev. B* **32**, 1172 (1985).
- [52] W. Warta, R. Stehle und N. Karl. Ultrapure, High Mobility Organic Photoconductors. *Appl. Phys. A* **36**, 163 (1985).
- [53] O. D. Jurchescu, J. Baas und T. T. M. Palstra. Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3061 (2004).
- [54] M. E. Gershenson, V. Podzorov und A. F. Morpurgo. Colloquium: Electronic transport in single-crystal organic transistors. *Rev. Mod. Phys.* **78**, 973 (2006).
- [55] V. M. Kenkre, J. D. Andersen, D. H. Dunlap und C. B. Duke. Unified Theory of the Mobilities of Photoinjected Electrons in Naphthalene. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1165 (1989).
- [56] M. W. Wu und E. M. Conwell. Transport in α -sexithiophene films. *Chem. Phys. Lett.* **266**, 363 (1997).
- [57] S. Fratini und S. Ciuchi. Dynamical Mean-Field Theory of Transport of Small Polarons. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 256403 (2003).

- [58] N. F. Mott und E. A. Davis. *Electronic Processes In Non-Crystalline Materials*. Clarendon Press, Oxford (1979).
- [59] M. Münch. *Strukturelle Beeinflussung der elektrischen Transporteigenschaften dünner organischer Schichten*. Dissertation, Universität Stuttgart, Deutschland (2001).
- [60] T. Holstein. Studies of Polaron Motion Part I. The Molecular-Crystal Model .
- [61] T. Holstein. Studies of Polaron Motion Part II. The “Small“ Polaron. *Ann. Phys.* **8**, 343 (1959).
- [62] E. A. Silinsh, A. Klimkans, S. Larsson und V. Capek. Molecular polaron states in polyacene crystals. Formation and transfer processes. *Chem. Phys.* **198**, 311 (1995).
- [63] P. Drude. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Ann. Phys.* **306**, 566 (1900).
- [64] R. A. Smith. *Wave Mechanics of Crystalline Solids*. Chapman & Hall, second Aufl. (1969).
- [65] M. Lundstrom. *Fundamentals of Carrier Transport*. Cambridge Univ. Press, New York, second Aufl. (2000).
- [66] N. V. Smith. Classical generalization of the Drude formula for the optical conductivity. *Phys. Rev. B* **64**, 155106 (2001).
- [67] J. C. Maxwell Garnett. Colours in Metal Glasses and in Metallic Films. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **203**, 385 (1904).
- [68] D. A. G. Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. *Ann. Phys. (Leipzig)* **24**, 636 (1935).
- [69] D. Stroud. Generalized effective-medium approach to the conductivity of an inhomogeneous material. *Phys. Rev. B* **12**, 3368 (1975).
- [70] D. E. Aspnes. Local-field effects and effective-medium theory: A microscopic perspective. *Am. J. Phys* **50**, 704 (1982).
- [71] D. Stroud. The effective medium approximations: Some recent developments. *Superl. Microst.* **23**, 567 (1998).
- [72] P. Han, M. Tani, M. Usami, S. Kono, R. Kersting und X.-C. Zhang. A direct comparison between terahertz time-domain spectroscopy and far-infrared Fourier transform spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **89**, 2357 (2001).

-
- [73] A. Dreyhaupt, S. Winnerl, T. Dekorsy und M. Helm. High-intensity terahertz radiation from a microstructured large-area photoconductor. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 121114 (2005).
- [74] G. P. Acuna, F. Buergens, C. Lang, M. Handloser, A. Guggenmos und R. Kersting. Interdigitated terahertz emitters. *Electr. Lett.* **44**, 229 (2008).
- [75] Q. Wu und X.-C. Zhang. Ultrafast electro-optic field sensors. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1604 (1996).
- [76] F. Bürsgens. *Terahertz-Nahfeldmikroskopie an Ladungsträgern in GaAs*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, Deutschland (2008).
- [77] G. Acuna. *Far Field and Near Field Terahertz Spectroscopy on Parabolic Quantum Wells*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, Deutschland (2010).
- [78] Z. Q. Li, V. Podzorov, N. Sai, M. C. Martin, M. E. Gershenson, M. D. Ventra und D. N. Basov. Light Quasiparticles Dominate Electronic Transport in Molecular Crystal Field-Effect Transistors. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 016403 (2007).
- [79] P. Yeh. *Optical Waves in Layered Media*. John Wiley and Sons (2005).
- [80] W. Zhang, A. K. Azad und D. Grischkowsky. Terahertz studies of carrier dynamics and dielectric response of n-type, freestanding epitaxial GaN. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2841 (2003).
- [81] E. Hendry, M. Koeberg, J. Pijpers und M. Bonn. Reduction of carrier mobility in semiconductors caused by charge-charge interactions. *Phys. Rev. B* **75**, 233202 (2007).
- [82] T.-I. Jeon und D. Grischkowsky. Observation of a Cole-Davidson type complex conductivity in the limit of very low carrier densities in doped silicon. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2259 (1998).
- [83] M. C. Beard, G. M. Turner und C. A. Schmuttenmaer. Transient photoconductivity in GaAs as measured by time-resolved terahertz spectroscopy. *Phys. Rev. B* **62**, 15764 (2000).
- [84] M. C. Beard, G. M. Turner und C. A. Schmuttenmaer. Subpicosecond carrier dynamics in low-temperature grown GaAs as measured by time-resolved terahertz spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **90**, 5915 (2001).

- [85] S. Nashima, O. Morikawa, K. Takata und M. Hangyo. Temperature dependence of optical and electronic properties of moderately doped silicon at terahertz frequencies. *J. Appl. Phys.* **90**, 837 (2001).
- [86] J. B. Baxter und C. A. Schmuttenmaer. Carrier dynamics in bulk ZnO. I. Intrinsic conductivity measured by terahertz time-domain spectroscopy. *Phys. Rev. B* **80**, 235205 (2009).
- [87] G. M. Turner, M. C. Beard und C. A. Schmuttenmaer. Carrier Localization and Cooling in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide. *J. Phys. Chem. B* **106**, 11716 (2002).
- [88] H. Ahn, Y.-P. Ku, Y.-C. Wang, C.-H. Chuang, S. Gwo und C.-L. Pan. Terahertz spectroscopic study of vertically aligned InN nanorods. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 163105 (2007).
- [89] H. P. Porte, D. Turchinovich, D. G. Cooke und P. Uhd Jepsen. Terahertz study of ultrafast dynamics in InGaN/GaN multiple quantum wells. *J. Phys.: Conf. Ser.* **193**, 012084 (2009).
- [90] L. V. Titova, T. L. Cocker, D. G. Cooke, X. Wang, A. Meldrum und F. A. Hegmann. Ultrafast percolative transport dynamics in silicon nanocrystal films. *Phys. Rev. B* **83**, 085403 (2011).
- [91] M. C. Beard, G. M. Turner und C. A. Schmuttenmaer. Size-Dependent Photoconductivity in CdSe Nanoparticles as Measured by Time-Resolved Terahertz Spectroscopy. *Nano Lett.* **2**, 983 (2002).
- [92] P. Parkinson, J. Lloyd-Hughes, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, M. B. Johnston und L. M. Herz. Transient Terahertz Conductivity of GaAs Nanowires. *Nano Lett.* **7**, 2162 (2007).
- [93] T.-I. Jeon, D. Grischkowsky, A. K. Mukherjee und R. Menon. Electrical characterization of conducting polypyrrole by THz time-domain spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2452 (2000).
- [94] N. F. Mott und M. Kaveh. Metal-insulator transitions in non-crystalline systems. *Adv. Phys.* **34**, 329 (1985).
- [95] T.-I. Jeon, D. Grischkowsky, A. K. Mukherjee und R. Menon. Electrical and optical characterization of conducting poly-3-methylthiophene film by THz time-domain spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4142 (2001).

-
- [96] T.-I. Jeon, D. Grischkowsky, A. K. Mukherjee und R. Menon. Erratum: “Electrical and optical characterization of conducting poly-3-methylthiophene film by THz time-domain spectroscopy“ [Appl. Phys. Lett. 79, 4142 (2001)]. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2902 (2002).
- [97] T.-I. Jeon, K.-J. Kim, C. Kang, I. H. Maeng, J.-H. Son, K. H. An, J. Y. Lee und Y. H. Lee. Optical and electrical properties of preferentially anisotropic single-walled carbon-nanotube films in terahertz region. *J. Appl. Phys.* **95**, 5736 (2004).
- [98] F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, K. P. H. Lui, J. E. Bullock und J. E. Anthony. Picosecond Transient Photoconductivity in Functionalized Pentacene Molecular Crystals Probed by Terahertz Pulse Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 227403 (2002).
- [99] O. Ostroverkhova, D. G. Cooke, S. Shcherbina, R. F. Egerton, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski und J. E. Anthony. Bandlike transport in pentacene and functionalized pentacene thin films revealed by subpicosecond transient photoconductivity measurements. *Phys. Rev. B* **71**, 035204 (2005).
- [100] O. Ostroverkhova, D. G. Cooke, F. A. Hegmann, J. E. Anthony, V. Podzorov, M. E. Gershenson, O. D. Jurchescu und T. T. M. Palstra. Ultrafast carrier dynamics in pentacene, functionalized pentacene, tetracene, and rubrene single crystals. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 162101 (2006).
- [101] E. Hendry, J. M. Schins, L. P. Candeias, L. D. A. Siebbeles und M. Bonn. Efficiency of Exciton and Charge Carrier Photogeneration in a Semiconducting Polymer. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 196601 (2004).
- [102] E. Hendry, M. Koeberg, J. M. Schins, H. K. Nienhuys, V. Sundström, L. D. A. Siebbeles und M. Bonn. Interchain effects in the ultrafast photophysics of a semiconducting polymer: THz time-domain spectroscopy of thin films and isolated chains in solution. *Phys. Rev. B* **71**, 125201 (2005).
- [103] X. Ai, M. C. Beard, K. P. Knutsen, S. E. Shaheen, G. Rumbles und R. J. Ellingson. Photoinduced Charge Carrier Generation in a Poly(3-hexylthiophene) and Methanofullerene Bulk Heterojunction Investigated by Time-Resolved Terahertz Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **110**, 25462 (2006).
- [104] H. Altan, F. H. J. F. Federici, A. Lan und H. Grebel. Optical and electronic characteristics of single walled carbon nanotubes and silicon nanoclusters by terahertz spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **96**, 6685 (2004).

- [105] S. Major, A. Banerjee und K. L. Chopra. Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray-pyrolysis. *Thin Solid Films* **108**, 333 (1983).
- [106] M. Krunko und E. Mellikov. Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method. *Thin Solid Films* **270**, 33 (1995).
- [107] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele und J. R. Ramos-Barrado. Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* **426**, 68 (2003).
- [108] A. Bashir, P. H. Wöbkenberg, J. Smith, J. M. Ball, G. Adamopoulos, D. D. C. Bradley und T. D. Anthopoulos. High-Performance Zinc Oxide Transistors and Circuits Fabricated by Spray Pyrolysis in Ambient Atmosphere. *Adv. Mater.* **21**, 2226 (2009).
- [109] G. Adamopoulos, S. Thomas, P. H. Wöbkenberg, D. D. C. Bradley, M. A. McLachlan und T. D. Anthopoulos. High-Mobility Low-Voltage ZnO and Li-Doped ZnO Transistors Based on ZrO₂ High-k Dielectric Grown by Spray Pyrolysis in Ambient Air. *Adv. Mater.* **23**, 1894 (2011).
- [110] D. C. Rodger, J. D. Weiland, M. S. Humayun und Y.-C. Tau. Scalable high lead-count parylene package for retinal prostheses. *Sensor. Actuat. B: Chem.* **117**, 104 (2006).
- [111] W. F. Gorham. A New, General Synthetic Method for the Preparation of Linear Poly-p-xylylenes. *J. Polym. Sci. A1* **4**, 3027 (1966).
- [112] J. B. Fortin und T.-M. Lu. *Chemical Vapor Deposition Polymerization: The Growth and Properties of Parylene Thin Films*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2004).
- [113] L. J. van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Repts.* **13**, 1 (1958).
- [114] G. Horowitz. Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **10**, 365 (1998).
- [115] D. K. Schroder. *Semiconductor Material and Device Characterization*. IEEE Press (2006).
- [116] P. C. M. Planken, H.-K. Nienhuys, H. J. Bakker und T. Wenckebach. Measurement and calculation of the orientation dependence of terahertz pulse detection in ZnTe. *J. Opt. Soc. Am. B* **18**, 313 (2001).

-
- [117] D. T. F. Marple. Refractive Index of ZnSe, ZnTe, and CdTe. *J. Appl. Phys.* **35**, 539 (1964).
- [118] G. Gallot, J. Zhang, R. W. M. and. T.-I. Jeon und D. Grischkowsky. Measurements of the THz absorption and dispersion of ZnTe and their relevance to the electro-optic detection of THz radiation. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3450 (1999).
- [119] W. Zinth und U. Zinth. *Optik*. Oldenbourg (2009).
- [120] D. F. Edwards. Silicon (Si). In E. D. Palik, Hg., *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press (1985).
- [121] W. G. Spitzer und H. Y. Fan. Determination of Optical Constants and Carrier Effective Mass of Semiconductors. *Phys. Rev.* **106**, 882 (1957).
- [122] M. Balkanski und R. Wallis. *Semiconductor Physics and Applications*. Oxford University Press (2000).
- [123] O. Madelung. *Semiconductors: Data Handbook*. Springer, third Aufl. (2004).
- [124] J. F. Lin, S. S. Li, C. Linares und K. W. Teng. Theoretical analysis of Hall factor and Hall mobility in p-type silicon. *Solid State Electron.* **24**, 827 (1981).
- [125] T. Ando, A. B. Fowler und F. Stern. Electronic properties of two-dimensional systems. *Rev. Mod. Phys.* **54**, 437 (1982).
- [126] S. C. Sun und J. D. Plummer. Electron Mobility in Inversion and Accumulation Layers on Thermally Oxidized Silicon Surfaces. *IEEE Trans. Electron Devices* **27**, 1497 (1980).
- [127] J. A. Cooper, Jr. und D. F. Nelson. High-field drift velocity of electrons at the Si-SiO₂ interface as determined by a time-of-flight technique. *J. Appl. Phys.* **54**, 1445 (1983).
- [128] S. Nakamura, T. Mukai und M. Senoh. High-Power GaN P-N Junction Blue-Light-Emitting Diodes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1998 (1991).
- [129] H. Morkoc und S. N. Mohammad. High-Luminosity Blue and Blue-Green Gallium Nitride Light-Emitting Diodes. *Science* **267**, 51 (1995).
- [130] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano und K. Chocho.

- Continuous-wave operation of InGaN/GaN/AlGaIn-based laser diodes grown on GaN substrates. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2014 (1998).
- [131] M. Asif Khan, M. S. Shur, J. N. Kuznia, Q. Chen, J. Burm und W. Schaff. Temperature activated conductance in GaN/AlGaIn heterostructure field effect transistors operating at temperatures up to 300°C. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1083 (1995).
- [132] M. S. Shur. GaN based transistors for high power applications. *Solid State Electron.* **42**, 2131 (1998).
- [133] M. Asif Khan, A. Bhattarai, J. N. Kuznia und D. T. Olson. High electron mobility transistor based on a GaN-Al_xGa_{1-x}N heterojunction. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1214 (1993).
- [134] T. Nagashima, K. Takata, S. Nashima, H. Harima und M. Hangyo. Measurement of Electrical Properties of GaN Thin Films Using Terahertz-Time Domain Spectroscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 926 (2005).
- [135] H. C. Guo, X. H. Zhang, W. Liu, A. M. Yong und S. H. Tang. Terahertz carrier dynamics and dielectric properties of GaN epilayers with different carrier concentrations. *J. Appl. Phys.* **106**, 063104 (2009).
- [136] T.-R. Tsai, S.-J. Chen, C.-F. Chang, S.-H. Hsu, T.-Y. Lin und C.-C. Chi. Terahertz response of GaN thin films. *Opt. Express* **14**, 4898 (2006).
- [137] C. Mavroidis, J. J. Harris, M. J. Kappers, C. J. Humphreys und Z. Bougrioua. Detailed interpretation of electron transport in n-GaN. *J. Appl. Phys.* **93**, 9095 (2003).
- [138] S. Das Bakshi, J. Sumner, M. J. Kappers und R. A. Oliver. The influence of coalescence time on unintentional doping in GaN/sapphire. *J. Cryst. Growth* **311**, 232 (2009).
- [139] M. A. Moram, C. S. Ghedia, D. V. S. Rao, J. S. Barnard, Y. Zhang, M. J. Kappers und C. J. Humphreys. On the origin of the threading dislocations in GaN films. *J. Appl. Phys.* **106**, 073513 (2009).
- [140] R. A. Oliver, M. J. Kappers, J. Sumner, R. Datta und C. J. Humphreys. Highlighting threading dislocations in MOVPE-grown GaN using an in situ treatment with SiH₄ and NH₃. *J. Cryst. Growth* **289**, 506 (2006).

-
- [141] C. Mavroidis, J. J. Harris, R. B. Jackman, I. Harrison, B. J. Ansell, Z. Bougrioua und I. Moerman. Multiple parallel conduction paths observed in depth-profiled n-GaN epilayers. *J. Appl. Phys.* **91**, 9835 (2002).
- [142] N. G. Weimann, L. F. Eastman, D. Doppalapudi, H. M. Ng und T. D. Moustakas. Scattering of electrons at threading dislocations in GaN. *J. Appl. Phys.* **83**, 3656 (1998).
- [143] D. G. Zhao, H. Yang, J. J. Zhu, D. S. Jiang, Z. S. Liu, S. M. Zhang, Y. T. Wang und J. W. Liang. Effects of edge dislocations and intentional Si doping on the electron mobility of n-type GaN films. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 112106 (2006).
- [144] D. L. Rode und D. K. Gaskill. Electron Hall mobility of n-GaN. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1972 (1995).
- [145] L. S. Tan, S. Prakash, K. M. Ng, A. Ramam, S. J. Chua, A. T. S. Wee und S. L. Lim. Formation of Ti/Al ohmic contacts on Si-doped GaN epilayers by low temperature annealing. *Semicond. Sci. Technol.* **15**, 585 (2000).
- [146] M. Shur, B. Gelmont und M. Asif Khan. Electron Mobility in Two-Dimensional Electron Gas in AlGa_N/Ga_N Heterostructures and in Bulk Ga_N. *J. Electron. Mater.* **25**, 777 (1996).
- [147] M. Drechsler, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, T. Detchprohm, H. Amano und I. Akasaki. Determination of the Conduction Band Electron Effective Mass in Hexagonal Ga_N. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L 1178 (1995).
- [148] W. Knap, H. Alause, J. M. Bluet, J. Camassel, J. Young, M. Asif Khan, Q. Chen, S. Huant und M. Shur. The cyclotron resonance effective mass of two-dimensional electrons confined at the Ga_N/AlGa_N interface. *Solid State Commun.* **99**, 195 (1996).
- [149] P. J. Hansen, Y. E. Strausser, A. N. Erickson, E. J. Tarsa, P. Kozodoy, E. G. Brazel, J. P. Ibbetson, U. Mishra, V. Narayanamurti, S. P. Den Baars und J. S. Speck. Scanning capacitance microscopy imaging of threading dislocations in Ga_N films grown on (0001) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2247 (1998).
- [150] V. Srikant und D. R. Clarke. On the optical band gap of zinc oxide. *J. Appl. Phys.* **83**, 5447 (1998).

- [151] H. Frenzel, A. Lajn, H. von Wenckstern und M. Grundmann. Ultrathin gate-contacts for metal-semiconductor field-effect transistor devices: An alternative approach in transparent electronics. *J. Appl. Phys.* **107**, 114515 (2010).
- [152] J. De Merchant und M. Cocivera. Preparation and Doping of Zinc Oxide Using Spray Pyrolysis. *Chem. Mater.* **7**, 1742 (1995).
- [153] S. A. Studenikin, N. Golego und M. Cocivera. Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution. *J. Appl. Phys.* **83**, 2104 (1998).
- [154] G. Adamopoulos, A. Bashir, P. H. Wöbkenberg, D. D. C. Bradley und T. D. Anthopoulos. Electronic properties of ZnO field-effect transistors fabricated by spray pyrolysis in ambient air. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 133507 (2009).
- [155] T. K. Gupta. Application of Zinc Oxide Varistors. *J. Am- Ceram. Soc.* **73**, 1817 (1990).
- [156] J. B. Baxter und C. A. Schmuttenmaer. Carrier dynamics in bulk ZnO. II. Transient photoconductivity measured by time-resolved terahertz spectroscopy. *Phys. Rev. B* **80**, 235206 (2009).
- [157] J.-H. Lee und B.-O. Park. Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment. *Mater. Sci. Eng. B* **106**, 242 (2004).
- [158] G. Adamopoulos, A. Bashir, S. Thomas, W. P. Gillin, S. Georgakopoulos, M. Shkunov, M. A. Baklar, N. Stingelin, R. C. Maher, L. F. Cohen, D. D. C. Bradley und T. D. Anthopoulos. Spray-Deposited Li-Doped ZnO Transistors with Electron Mobility Exceeding 50 cm²/Vs. *Adv. Mater.* **22**, 4764 (2010).
- [159] A. K. Azad, J. Han und W. Zhang. Terahertz dielectric properties of high-resistivity single-crystal ZnO. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 021103 (2006).
- [160] W. S. Baer. Faraday Rotation in ZnO: Determination of the Electron Effective Mass. *Phys. Rev.* **154**, 785 (1967).
- [161] Nanotec Electronica S.L. <http://www.nanotec.es/products/wsxm/download.php>. - Webzugriff: 11. November 2012 (2012).

-
- [162] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell und W. C. Harsch. Electrical properties of bulk ZnO. *Solid State Commun.* **105**, 399 (1998).
- [163] J. Kim, S. Jung, E. J. Choi, K. Kim, K. Lee und S. Im. Infrared spectroscopy of the interface charge in a ZnO field-effect transistor. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 241902 (2008).
- [164] V. K. Thorsmolle, R. D. Averitt, X. Chi, D. J. Hilton, D. L. Smith, A. P. Ramirez und A. J. Taylor. Ultrafast conductivity dynamics in pentacene probed using terahertz spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 891 (2004).
- [165] I. P. M. Bouchoms, W. A. Schoonveld, J. Vrijmoeth und T. M. Klapwijk. Morphology identification of the thin film phases of vacuum evaporated pentacene on SiO₂ substrates. *Synt. Met.* **104**, 175 (1999).
- [166] D. Knipp, R. A. Street, A. Völkel und J. Ho. Pentacene thin film transistors on inorganic dielectrics: Morphology, structural properties, and electronic transport. *J. Appl. Phys.* **93**, 347 (2003).
- [167] C. C. Mattheus, A. B. Dros, J. Baas, G. T. Oostergetel, A. Meetsma, J. L. de Boer und T. T. M. Palstra. Identification of polymorphs of pentacene. *Synt. Met.* **138**, 475 (2003).
- [168] M. Kitamura und Y. Arakawa. Pentacene-based organic field-effect transistors. *J. Phys.: Condens. Matter.* **20**, 184011 (2008).
- [169] M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger und S. R. Forrest. Effects of film morphology and gate dielectric surface preparation on the electrical characteristics of organic-vapor-phase-deposited pentacene thin-film transistors. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 268 (2002).
- [170] L. F. Drummy und D. C. Martin. Thickness-Driven Orthorhombic to Triclinic Phase Transformation in Pentacene Thin Films. *Adv. Mater.* **17**, 903 (2005).
- [171] S. Lee, B. Koo, J. Shin, E. Lee, H. Park und H. Kim. Effects of hydroxyl groups in polymeric dielectrics on organic transistor performance. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 162109 (2006).
- [172] C. Westermeier, M. Fiebig und B. Nickel. Mapping of Trap Densities and Hotspots in Pentacene Thin-Film Transistors by Frequency-Resolved Scanning Photoresponse Microscopy. *Adv. Mater.* **25**, 5719 (2013).

- [173] A. Dodabalapur, L. Torsi und H. E. Katz. Organic Transistors: Two-Dimensional Transport and Improved Electrical Characteristics. *Science* **268**, 270 (1995).
- [174] F. Dinelli, M. Murgia, P. Levy, M. Cavallini, F. Biscarini und D. M. de Leeuw. Spatially Correlated Charge Transport in Organic Thin Film Transistors. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 116802 (2004).
- [175] M. Kiguchi, M. Nakayama, T. Shimada und K. Saiki. Electric-field-induced charge injection or exhaustion in organic thin film transistor. *Phys. Rev. B* **71**, 035332 (2005).
- [176] M. Mottaghi und G. Horowitz. Field-induced mobility degradation in pentacene thin-film transistors. *Org. Electron.* **7**, 528 (2006).
- [177] A. Troisi und G. Orlandi. Band Structure of the Four Pentacene Polymorphs and Effect on the Hole Mobility at Low Temperature. *J. Phys. Chem. B* **109**, 1849 (2005).
- [178] K. Hummer und C. Ambrosch-Draxl. Electronic properties of oligoacenes from first principles. *Phys. Rev. B.* **72**, 205205 (2005).
- [179] M. Ohtomo, T. Suzuki, T. Shimada und T. Hasegawa. Band dispersion of quasi-single crystal thin film phase pentacene monolayer studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 123308 (2009).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen und mich während dieser Zeit unterstützt haben. Ich bedanke mich bei

- *Prof. Dr. Roland Kersting* für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die Möglichkeit, über ein spannendes Thema Forschung betreiben zu dürfen. Er hatte immer ein offenes Ohr für mich und durch seine nützliche Tipps brachten die Dinge meist entscheidend voran. Zusätzlich bedanke ich mich herzlich bei Ihm für die Zusammenarbeit bei der Anfertigung der im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Publikationen.
- *Prof. Dr. Ferenc Krausz* für die Bereitschaft, dass er sich als Zweitgutachter dieser Arbeit zur Verfügung stellt.
- *Prof. Dr. Jochen Feldmann* und seiner Gruppe für die gute Aufnahme in den Lehrstuhl für Photonik und Optoelektronik. Ferner bedanke ich mich Ihnen für die Benutzung Ihrer Laboreinrichtungen und des Reinraums.
- *Dr. Menno Kappers* und seinen Kollegen von der University of Cambridge für die gute Zusammenarbeit und wissenschaftlichen Diskussionen über Galliumnitrid. Außerdem bedanke ich mich herzlich bei Ihnen für die Her- und Bereitstellung verschiedener Galliumnitrid-Proben.
- *Thomas Arend*, meinem Arbeitskollegen, für seine fachliche und hilfreiche Unterstützung. Von seinem Geschick hinsichtlich der Umsetzung einiger Messungen und seinen wissenschaftlichen und darüber hinausgehenden Diskussionen konnte ich allerhand lernen.
- *Stefan Niedermaier* für die wertvolle Unterstützung bezüglich der technischen Umsetzung mancher Gerätschaften.
- *Christian Holopirek*, den Meister der Elektrotechnik. Er hat mich bezüglich Planung und Umsetzung elektrischer Schaltungen sehr unterstützt.

- *Anna Helfrich* und *Katja Lyons* für Ihre technische Unterstützung und Entsorgung bezüglich chemischer Substanzen.
- Werkstatt-Team um *Jürgen Aust* und *Thomas Großhauser* für die schnelle und sehr gute Anfertigung von oftmals außergewöhnlichen Bauteilen.
- Philipp Altpeter für die wissenschaftlichen Diskussionen bezüglich der Herstellung verschiedener Schichten und die freundliche Aufnahme in den Reinraum des Lehrstuhls für Festkörperphysik.
- den Masterstudenten *Matthias Strauch* und *Todor Krastev* für die stets diskussionsfreudige und hilfsbereite Atmosphäre innerhalb der Gruppe.
- den ehemaligen Bachelorstudenten *Marc Tönnies*, *Ludovica De Angelis* und *Markus Prinz* für ihre Hilfsbereitschaft. Ohne hätte ich unter Umständen die Veröffentlichungen nicht so schnell hinbekommen.
- allen anderen ehemaligen Diplomanden, Master- und Bachelorstudenten, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Meine letzten dankenden Worte gehen an meine Familie, den Eltern Leonhard und Maria Engelbrecht sowie den Geschwistern Christian Engelbrecht und Elke Engelbrecht-Pezoldt, die mich während der Promotion begleitet haben.