



Doctoral Thesis

## Electronic Disorder & Charge Trapping in Organic Molecular Semiconductors

**Author(s):**

Zimmerling, Tino

**Publication Date:**

2015

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010604438> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 23159

# **Electronic Disorder & Charge Trapping in Organic Molecular Semiconductors**

A dissertation submitted to  
ETH Zurich

for the degree of  
Doctor of Sciences

presented by  
TINO ZIMMERLING

Bachelor of Science in Physics,  
Ruhr-Universität Bochum  
Master of Science in Physics,  
Imperial College London

born August 14, 1985  
citizen of Germany

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Bertram Batlogg, examiner  
Dr. David J. Gundlach, co-examiner

2015

# Abstract

Organic semiconductors have the potential to pave the way for a new generation of powerful micro- and optoelectronic applications. Foldable displays, for example, may radically change the way we perceive and distribute informations. Furthermore, highly efficient white OLED panels could open opportunities to redefine ambient lighting and to reduce energy consumption considerably.

The realization of these visions requires high performance organic semiconductor materials with tailored properties that satisfy the needs of the respective application. It is thus necessary to establish a profound understanding of material including the structure-property relationship, the electronic structure and charge transport mechanism

It is known that charge carriers are trapped in electronic states between valence and conduction band. These trap states can severely influence if not dominate macroscopic properties of the semiconductor. Therefore, it is highly desirable to quantify the trap density as a function of energy as well as to identify their microscopic origin. Beyond that, efficient charge carrier injection will become ever more important to exploit the full potential of organic semiconductors considering the steady advancement of the charge carrier mobility and device miniaturization.

We addressed these issues in the course of this thesis and summarize the three main contributions in the following.

- We show that gold source and drain electrodes need to be exposed to ambient air for at least 5 h to obtain rubrene flip-crystal field-effect transistors with consistently high charge carrier mobilities in the range of  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  to  $17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  and low contact resistances on the order of a few  $\text{k}\Omega\text{cm}$ . If the electrodes are exposed only for about 15 min, the transistor operation is severely contact-limited and conventional analysis methods fail to determine the intrinsic field-effect mobility. Despite wide adaption of four-terminal measurements, we found that this approach does not allow to determine the intrinsic field-effect mobility in contact-limited transistors.
- We show that breaking of carbon hydrogen bonds in rubrene, induced by ion irradiation, creates trap states around 0.35 eV above the valence band edge. The defect density is quantified as a function

of radiation dose. This allows to investigate changes of electronic and optoelectronic properties of rubrene crystals upon a precise increase of the defect density.

- We present evidence for the existence of temperature-dependent tail states beyond the valence band edge in rubrene. As this is the result of inherent thermal motion of the molecules causing off-diagonal disorder, we believe this to be a generic characteristic of van der Waals bonded materials. The results of the characteristic temperature-dependent tail steepness agree with molecular dynamics calculations for polyacenes. Furthermore, we found the mobility edge to be located at the edge of the valence band. The analysis of the low temperature data indicates that tail states are mobile states.

# Zusammenfassung

Organische Halbleiter haben das Potential eine neuen Generation leistungsstarker Mikro- und Optoelektronischer Applikationen zu ermöglichen. Faltbare Displays, zum Beispiel, dürften die Art und Weise wie wir Informationen wahrnehmen und weitergeben radikal verändern. Ausserdem könnten hocheffiziente weisse OLED Paneele die Möglichkeiten eröffnen die Raumbeleuchtung neu zu definieren und dazu beitragen den Energieverbrauch drastisch zu reduzieren.

Die Realisierung dieser Visionen erfordert leistungsstarke organische Halbleiter mit massgeschneiderten Eigenschaften um den Anforderungen der jeweiligen Anwendung gerecht zu werden. Um einen Leitfadern für das Design geeigneter Molekülarchitekturen zu entwickeln, ist es notwendig, ein tiefgreifendes Verständnis der Beziehung zwischen Eigenschaft und Struktur, der elektronischen Struktur sowie des Transportmechanismus' in organischen Halbleitern zu entwickeln.

Es ist bekannt, dass Ladungsträger durch elektronischen Zuständen zwischen Valenz- und Leitungsband eingefangen werden können. Diese Trap-Zustände können die makroskopische Eigenschaften des Halbleiters gravierend beeinflussen wenn nicht sogar dominieren. Daher sind quantitative Analysen der Trap-Dichte als Funktion der Energie sowie die Identifizierung der mikroskopischen Ursachen wünschenswert. Darüber hinaus wird mit Blick auf stetig verbesserte Ladungsträgermobilitäten und voranschreitender Miniaturisierung elektrischer Bauelemente, die effiziente Ladungsträgerinjektion immer wichtiger werden um das volle Potential organischer Halbleiter auszunutzen.

In dieser Doktorarbeit haben wir diese Probleme thematisiert und fassen im folgenden drei wichtigsten wissenschaftlichen Beiträge zusammen.

- Wir zeigen, dass für Rubrene "flip-crystal" Feldeffekttransistoren die Source- und Drain-Goldelektroden die für mindestens 5h der Umgebungsluft ausgesetzt sein müssen um eine hohe Feldeffekt Mobilität im Bereich von  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  to  $17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  sowie niedrige Kontaktwiderstände in der Grössenordnung einiger  $\text{k}\Omega\text{cm}$  zu gewährleisten. Wenn die Elektroden nur für circa 15 min der Luft ausgesetzt sind, ist der Transistorbetrieb stark kontakt-limitiert und die tatsächliche Feldeffekt Mobilität lässt sich mit konventionellen Analysemethoden nicht mehr bestimmen. Das dies sogar für den

Fall von Vierpunktmessungen gilt, ist von allgemeiner Relevanz für gleichartige Studien.

- Wir zeigen, dass das Aufbrechen von Kohlenstoff-Wasserstoff Bindungen in Rubrene, induziert durch Ionenbestrahlung, Tranz-Zustände circa 0.35 eV oberhalb der Valenzbandkante hervorruft. Die Defektdichte haben wir als Funktion der Bestrahlungsdosis quantifiziert was es in zukünftigen Studien erlaubt, Veränderungen elektronischer und optoelektronischer Eigenschaften von Rubrene-Kristallen aufgrund einer definierten Zunahme der Defektdichte zu untersuchen.
- Wir zeigen, dass es einen temperaturabhängigen "tail" von Zuständen jenseits der Valenzbandkante in Rubrene gibt. Da dies die Folge natürlicher thermischer Bewegung der Moleküle ist, glauben wir, dass dies eine allgemeingültige Eigenschaft von der Waals gebundener Materialien ist. Die Resultate der charakteristischen temperaturabhängigen tail-Steilheit stimmen mit den Ergebnissen von Molekulardynamik-Simulation für Polyacene überein. Weiterhin zeigen unsere Untersuchungen, dass die Mobilitätskante am Rand des Valenzbandes liegt. Tieftemperaturmessungen deuten darauf hin, dass die tail-Zustände mobile Zustände sind.