

Ladungsträgerfallen in amorphen organischen Halbleitern

**Dem Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt**

**zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
vorgelegte und genehmigte**

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Norwin von Malm

geboren am 06.10.1972

in Koblenz

Darmstadt 2003

D17

Erstgutachter:

Prof. Dr. H. von Seggern

Zweitgutachter:

Prof. Dr. M. Rehahn

Tag der Einreichung:

21.02.2003

Tag der mündlichen Prüfung:

13.05.2003

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundlagen | 3 |
| 2.1 | Organische Leuchtdioden | 3 |
| 2.1.1 | Aufbau und Funktionsprinzip | 3 |
| 2.1.2 | Injektion | 4 |
| 2.1.3 | Transport | 9 |
| 2.1.4 | Rekombination | 12 |
| 2.1.5 | Materialien | 13 |
| 2.2 | TSC | 15 |
| 2.2.1 | Ladungsträgerfallen | 15 |
| 2.2.2 | Methoden der Fallencharakterisierung | 18 |
| 2.2.3 | Fraktionierte TSC | 20 |
| 2.3 | Organische Feldeffekt-Transistoren | 22 |
| 3 | Experimentelle Methoden | 25 |
| 3.1 | Probenpräparation | 25 |
| 3.2 | Kennlinien | 28 |
| 3.3 | EL- und PL-Spektren | 29 |
| 3.4 | Betriebslebensdauer | 29 |
| 3.5 | Flugzeitexperimente | 30 |
| 3.6 | TSC | 31 |
| 3.7 | Transistoren | 32 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4 | Einfluß der Meßparameter auf TSC Spektren | 33 |
| 4.1 | Ladetemperatur | 33 |
| 4.2 | Ladespannung | 34 |
| 4.3 | Auslesespannung | 35 |
| 4.4 | Heizrate | 37 |
| 5 | Verunreinigungen und Dotierungen | 38 |
| 5.1 | Dotierte OLEDs | 39 |
| 5.2 | Fallenverteilung | 40 |
| 5.3 | Kennlinien | 47 |
| 5.4 | Ladungsträgerbeweglichkeit | 53 |
| 5.5 | Elektro- und Photolumineszenz | 59 |
| 5.6 | Betriebslebensdauer | 62 |
| 6 | Elektronische Eigenschaften von polymeren Halbleitern | 64 |
| 6.1 | Fallenverteilung | 64 |
| 6.2 | Polarität der Fallen | 68 |
| 6.3 | Strompfade | 72 |
| 6.4 | Polarisation | 74 |
| 7 | Zusammenfassung | 78 |
| 8 | Literaturverzeichnis | 80 |
| 9 | Symbole | 85 |

Erläuterungen

Zeichen in eckigen Klammern weisen auf das Literaturverzeichnis am Ende dieser Arbeit hin.

Verwendete Abkürzungen:

| | |
|------------------|---|
| 1-NaphDATA | 4,4',4''-Tris-(N-(1-naphthyl)-N-phenylamino)-triphenylamin |
| Alq ₃ | Tris(8-hydroxychinolino)aluminium(III) |
| α-NPD | N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidin |
| DOOS | <i>density of occupied states</i> – Dichte der besetzten Zustände |
| E1 | Einschichtbauelement mit 1-NaphDATA als Matrixmaterial |
| Eα | Einschichtbauelement mit α-NPD als Matrixmaterial |
| ESI-MS | <i>electrospray ionization mass spectroscopy</i> |
| GPC | Gel-Permeations-Chromatographie |
| GPIB | <i>genaral purpose interface bus</i> (Standart zur Datenübertragung) |
| HOMO | <i>highest occupied molecular orbital</i> – höchstes besetztes Molekülorbital |
| HPLC | <i>high pressure liquid chromatography</i> |
| IR | infrarot |
| ITO | <i>indium tin oxide</i> – Indium-Zinn-Oxid |
| LUMO | <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> – niedrigstes unbesetztes Molekülorbital |
| MALDI-MS | <i>matrix assisted laser desorption/ionization mass spectroscopy</i> |
| MeLPPP | Methyl-substituiertes, leiterartig 3-2'-verknüpftes Poly-(para-phenylen) |
| MTDATA | 4,4',4''-tris-(N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino)-triphenylamin |
| OLED | <i>organic light emitting diode</i> – organische Leuchtdiode |
| P1 | Poly-(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenvinylen) |
| P2 | Poly-[(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenvinylen]-co-[(4'- (3'',7''-dimethyloctyloxy)phenyl-5)-1,4-phenylenvinylen] |
| P3 | Poly-(2,5-di(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenvinylen) |
| PTFE | Polytetrafluorethylen |
| RFA | Röntgen-Fluoreszenz-Analyse |
| TSC | <i>thermally stimulated currents</i> – thermisch stimulierte Ströme |
| TSL | <i>thermally stimulated luminescence</i> – thermisch stimulierte Lumineszenz |
| UV | ultraviolett |

- Z1 Zweischichtbauelement mit 1-NaphDATA als Matrixmaterial in der Lochtransport-schicht
- Z α Zweischichtbauelement mit α -NPD als Matrixmaterial in der Lochtransport-schicht

1 Einleitung

Das weltweite Marktvolumen für opto-elektronische Bauelemente auf Grundlage organischer Materialien betrug im Jahr 2001 gemäß einer Studie der Firma Business Communications Company [BCC02] 4.5 Milliarden US\$. Bis zum Jahr 2006 soll dieser Markt mit einer Wachstumsrate von über 50 % auf etwa 38 Milliarden US\$ anwachsen. Etwa die Hälfte davon soll dabei auf Anzeigeelemente (engl. *displays*) entfallen. Solche Displays bestehen aus Flüssigkristallen (engl. *liquid crystal display, LCD*) oder aus organischen Leuchtdioden (engl. *organic light emitting diodes, OLEDs*). Wurden im Jahr 1999 weltweit gerade einmal OLEDs im Wert von 3 Millionen US\$ verkauft, so wird das Marktvolumen zum Ende des Jahres 2003 auf 4.5 Milliarden US\$ geschätzt [Dau00].

Die LCD-Technik hat sich seit dem ersten experimentellen Flüssigkristall-Display 1968 technisch sehr weit fortentwickelt und in sämtlichen Bereichen der Elektronik etabliert. Sie basiert auf Polarisierungseffekten an Flüssigkristallen. In Verbindung mit einem Polarisator kann damit die Transmission gezielt gesteuert werden. Das LCD Display ist nicht selbstleuchtend, es erfordert eine separate Hintergrundbeleuchtung.

Im Gegensatz zur LCD-Technik steht die OLED-Technologie noch am Anfang ihrer Entwicklung. Zwar wurde die Elektrolumineszenz an organischen Kristallen unter Anlegen einer hohen elektrischen Spannung (über 400 V) schon 1963 berichtet [PKM63], aber erst die Untersuchungen in den Laboratorien von Eastman Kodak im Jahre 1987 an aufgedampften dünnen Schichten kleiner organischer Moleküle [TVS87] ergaben die ausreichend kleinen Betriebsspannungen, die für eine kommerzielle Nutzung in Displays erforderlich sind. Im Jahr 1990 wurde die erste OLED mit einer aktiven Schicht aus Makromolekülen (Polymeren) hergestellt [BBB90]. Die Vorteile von OLED-Displays gegenüber LCDs sind die preiswertere Herstellung, die Verfügbarkeit aller Farben [Bas98, SYT98], die bei den selbstleuchtenden OLEDs entfallende Hintergrundbeleuchtung und ein hoher Kontrast, der vom Betrachtungswinkel unabhängig ist. Dies ermöglicht die Herstellung von nicht planaren und flexiblen Displays. Mit der OLED-Technik ist also sowohl ein zusammenrollbarer Bildschirm („Fernseh-Rollo“) als auch die raumausleuchtende Wand denkbar.

Zum jetzigen Zeitpunkt werden alle für die Herstellung von Vollfarbdisplays erforderlichen Leistungsmerkmale von OLEDs erfüllt: eine Helligkeit von über 100 cd/m², Quanteneffizien-

zen im Prozentbereich, Ansprechzeiten von unter 1 μs , Betriebsspannungen von unter 5 V und eine Betriebslebensdauer von 50000 Stunden (über 5.7 Jahren) konnten erreicht werden. Leider gibt es bisher nur sehr wenige Systeme, die alle diese Anforderungen gleichzeitig erfüllen. Dies ist der Grund für die momentan noch zögerliche Markteinführung von OLED-Displays und den anhaltenden Forschungsbedarf auf diesem Feld.

Um die genannten Leistungsmerkmale, insbesondere die oft kritische Betriebslebensdauer zu optimieren, wird auf eine größtmögliche Reinheit der verwendeten organischen Materialien geachtet [DeB97], nicht erreichte Leistungsmerkmale werden oft auf die Existenz von Ladungsträgerfallen zurückgeführt [BuF94, CBW00, KSS00]. In den sechziger und siebziger Jahren wurden Experimente mit absichtlich verunreinigten (dotierten) organischen Einkristallen durchgeführt, die darauf hinwiesen, daß sich durch das eindotierte Fremdmolekül das Fallenspektrum des Materials [Roh74] sowie die Ladungsträgerbeweglichkeit [PrK75] verändert. Bisher ist jedoch weitgehend unklar, ob sich dieses Verhalten auch auf die für die Herstellung von OLEDs relevanten amorphen organischen Halbleitern übertragen läßt. Es besteht die Frage, wie sich Verunreinigungen in den Materialien auf die Ladungsträgerfallen auswirken und welchen Einfluß dann eine möglicherweise veränderte Verteilung der Fallen auf die physikalischen Eigenschaften der Bauelemente hat. In der vorliegenden Arbeit wird daher am Beispiel häufig verwendeter organischer Lochtransportmaterialien erstmalig untersucht, unter welchen Bedingungen eine chemische Verunreinigung in einem amorphen organischen Halbleiter auch eine Ladungsträgerfalle darstellt. Es wird gezeigt, daß sich durch geeignete molekulare Dotierung des Halbleiters gezielt Fallen generieren lassen und es wird die Frage beantwortet, wie sich diese Fallen auf den Ladungstransport innerhalb der organischen Schicht, die optischen Eigenschaften sowie die Betriebslebensdauer des entsprechenden elektrischen Bauelements auswirken. Des Weiteren wird durch die Untersuchung der Fallenverteilung von polymeren organischen Halbleitern festgestellt, welche elektronischen Eigenschaften diese aufweisen. Erstmals werden die Auswirkungen eines gezielten Einfügens einer zweiten Monomereinheit in die Kettenmoleküle auf die Fallenstruktur und die elektronischen Eigenschaften gezeigt.

2 Grundlagen

Die seit vielen Jahren industriell genutzten anorganischen Halbleiter verfügen über starke kovalente Bindungen und werden zumeist in einkristalliner Form verwendet. Sie weisen durch die starke kovalente Wechselwirkung und die hohe Translationssymmetrie des Gitters eine ausgeprägte Bandstruktur (Valenzband, Leitungsband) mit über den gesamten Kristall delokalisierten Ladungsträgern auf. Im Gegensatz dazu bestehen organische Halbleitermaterialien aus einzelnen Molekülen, die lediglich durch Van der Waals Kräfte miteinander verbunden sind. Für organische Molekülkristalle wurden zwar extrem schmale Bänder mit einer Breite von 10 bis 15 meV berechnet, die durch Röntgendiffraktion ermittelte Elektronendichteverteilung ist im Kristall jedoch sehr ähnlich zu der des freien Moleküls [Sil80]. In amorphen organischen Halbleitern ist das Bändermodell wegen der fehlenden Translationssymmetrie jedoch nicht mehr zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften des Materials geeignet. Da diese Eigenschaften weitgehend von den einzelnen Molekülen des organischen Halbleiters bestimmt werden, wird hier nicht mehr von Valenz- und Leitungsband gesprochen, sondern vielmehr sind die höchsten besetzten Molekülorbitale (engl. *highest occupied molecular orbital*, *HOMO*) und die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*, *LUMO*) von Bedeutung. Ferner unterscheiden sich organische Halbleiter von den technisch bisher verwendeten hochdotierten anorganischen Halbleitern durch eine sehr geringe freie Ladungsträgerdichte. Für die Beschreibung von elektronischen Vorgängen in organischen Halbleitern sind teilweise neue Modelle entwickelt worden, vieles wurde aber auch aus der theoretischen Beschreibung von anorganischen Halbleitern übernommen oder abgewandelt. Das folgende Kapitel soll daher einen Überblick geben über die existierenden theoretischen Vorstellungen bezüglich der Transportvorgänge in organischen Halbleitern und daraus hergestellten organischen Leuchtdioden.

2.1 Organische Leuchtdioden

2.1.1 Aufbau und Funktionsprinzip

Eine organische Leuchtdiode besteht im einfachsten Fall aus einer bevorzugt dünnen Schicht eines organischen Halbleiters, die auf beiden Seitenflächen in Kontakt mit einer elektrisch leitfähigen Elektrode steht. Dabei sollte eine der beiden Elektroden aus einem im Bereich der Emissionswellenlänge des Halbleiters transparenten Material bestehen, um die Lichtaus-

kopplung zu ermöglichen. Die drei Schichten werden gewöhnlich nacheinander auf ein Trägermaterial (Substrat) aufgebracht. Oft wird für die Anode Indium-Zinn-Oxid (engl. *indium tin oxide*, *ITO*) verwendet, welches als hoch dotierter anorganischer Halbleiter über eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit und die erforderliche Transparenz im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums verfügt [DeB97]. Aber auch andere dotierte Oxide wie Zink-Indium-Oxid [PCT95] oder Gallium-Indium-Oxid [PKT94] wurden für diesen Zweck entwickelt. Als Kathodenmaterial kommen gewöhnlich unedle Metalle oder Metallegierungen wie Al [ChP99], Yb [BSK00], Ca [CVG02], Mg/Ag [TVS87] zum Einsatz.

Im Betrieb einer OLED lassen sich die elektronischen Vorgänge in die folgenden elementaren Prozesse gliedern:

1. Injektion von Elektronen aus der Kathode in das LUMO und von Löchern aus der Anode in das HOMO des organischen Halbleiters.
2. Transport beider Ladungsträger unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes von Molekül zu Molekül.
3. Zusammentreffen eines Elektrons und eines Lochs auf einem Molekül unter Bildung eines gebundenen Elektron/Loch-Paares (Exziton). Der Bereich der Exzitonbildung wird als Rekombinationszone bezeichnet.
4. Diffusion der Exziton im Halbleiter.
5. Strahlender und strahlungsloser Zerfall der Exziton (Rekombination).

Die genannten Prozesse können alle in einem einzigen aktiven Material stattfinden, oft werden aber auch zur Optimierung der Bauelement-Eigenschaften für den Transport der beiden Ladungsträgersorten und die Rekombination unterschiedliche Materialien verwendet. Das Bauelement ist dann aus mehreren Schichten aufgebaut, z.B. einer Lochtransportschicht, einer Rekombinationsschicht und einer Elektronentransportschicht. Für einen solchen Aufbau und den Fall einer angelegten Spannung sind die o. g. Prozesse in Abbildung 1 graphisch veranschaulicht.

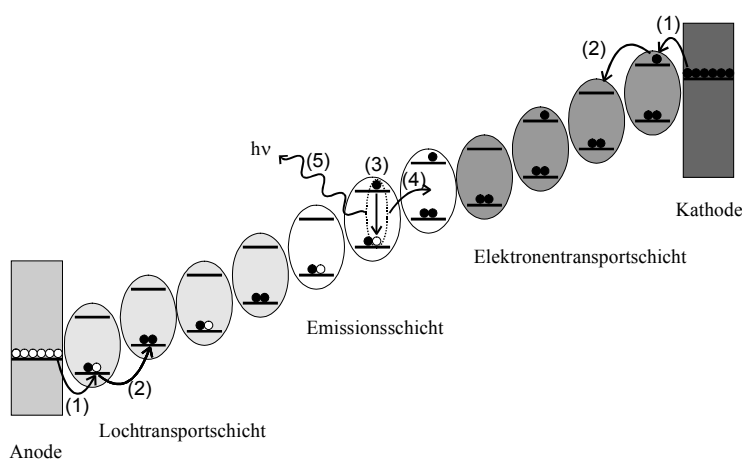


Abbildung 1: Die elementaren elektronischen Prozesse in einer OLED im Betrieb: Injektion der Ladungsträger (1), Transport von Molekül zu Molekül durch Hopping (2), Bildung von Exziton in der Rekombinationszone (3), Diffusion der Exziton (4) und strahlende Rekombination (5).

2.1.2 Injektion

Die elektronischen Eigenschaften eines organischen Moleküls werden von der energetischen Lage seiner Grenzorbitale, also von HOMO und LUMO, bestimmt. Wegen der geringen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen werden die Energien dieser Molekülorbitale auch als die charakteristischen Größen in einem amorphen Festkörper betrachtet, der aus solchen Molekülen besteht. In Abbildung 2 ist daher HOMO und LUMO über den gesamten molekularen Festkörper als eine durchgezogene Linie gezeichnet, obwohl es sich dabei um die lokalisierten Grenzorbitale der einzelnen Moleküle handelt. Im Folgenden werden HOMO und LUMO der beteiligten Moleküle auch als Transportniveaus des organischen Festkörpers bezeichnet. Abbildung 2a zeigt Elektroden unterschiedlicher Austrittsarbeit Φ_1 und Φ_2 und den organischen Halbleiter vor dem elektrischen Kontakt. In Abbildung 2b ist zu erkennen, daß sich bei elektrischem Kontakt der Materialien durch Diffusion von Ladungsträgern die Fermienergie angleichen. In hochdotierten anorganischen Halbleitern wird dabei oft eine Bandverbiegung beobachtet, die durch die Ausbildung einer Raumladungszone aus ortsfesten Ladungsträgern entsteht. Wegen der geringen Dichte an intrinsischen Ladungsträgern¹ in organischen Halbleitern ist die Ausdehnung der Raumladungszone jedoch größer als die Dicke der organischen Schicht. Daher ist hier ein linearer Abfall der HOMO- und LUMO-Niveaus zwischen Anode und Kathode zu beobachten. Dabei entspricht die innerhalb des Halbleiters zwischen $x = 0$ und $x = d$ zu beobachtende Energiedifferenz gerade der Differenz der Austrittsarbeiten $\Delta\Phi$ der beiden Elektroden. Wird nun an die beiden Elektroden eine äußere Spannung U angelegt, welche so gepolt ist, daß das Fermienergie der Kathode erhöht und das der Anode in gleichem Maße abgesenkt wird (positive Stromrichtung), so verringert sich diese Differenz um den Wert $e \cdot U$, d.h. die Neigung der Niveaus innerhalb des Halbleiters wird flacher. Dies läßt sich fortsetzen, bis $e \cdot U = \Delta\Phi$, bis zum sog. „Flachbandfall“ (s. Abbildung 2c). Diese Spannung wird auch als „built-in voltage, U_{bi} “ bezeichnet. Bei weiterer Erhöhung der Spannung U verkippen sich die Niveaus des organischen Halbleiters in die andere Richtung (s. Abbildung 2d).

¹ In der Literatur zu klassischen anorganischen Halbleitern werden ausschließlich jene Ladungsträger mit „intrinsisch“ bezeichnet, die durch thermische Anregung eines reinen (undotierten) und perfekten Einkristalls entstehen (Str95). Im Bereich der organischen Halbleiter – und so auch in dieser Arbeit – umfaßt der Begriff „intrinsisch“ alle Ladungsträger, welche nicht von außen injiziert worden sind, also auch solche, die durch Verunreinigungen oder Dotierungen verursacht wurden.

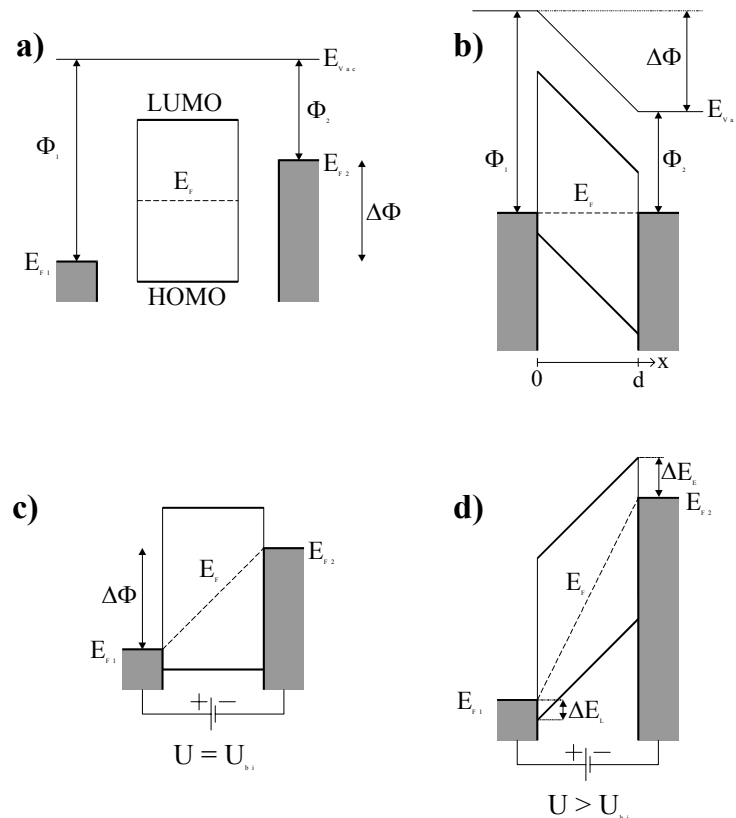


Abbildung 2: Energieniveauschema in einer OLED (a) vor dem elektrischen Kontakt der Elektroden mit dem Halbleiter der Schichtdicke d , (b) nach dem Kontakt, (c) bei Anlegen einer Spannung in Durchlaßrichtung, die genau die built-in Spannung U_{bi} kompensiert (Flachbandfall), (d) bei Anlegen einer Spannung größer als U_{bi} .

Um nun Transport und Rekombination von Ladungsträgern zu ermöglichen, müssen zunächst Elektronen aus der Kathode in das unbesetzte LUMO des organischen Halbleiters injiziert werden, während Elektronen aus dem voll besetzten HOMO in die Anode übertreten sollen. Letzteres entspricht einer Injektion von Löchern auf der Seite der Anode. Wie leicht ein Metall ein Elektron abgibt oder aufnimmt, bestimmt die Größe der Austrittsarbeit. Diese ist als Energiedifferenz zwischen Fermi-niveau und Vakuumniveau definiert. Für die Elektronen abgebende Kathode einer OLED kommt daher ein Metall mit geringer Austrittsarbeit in Frage, für die Elektronen aufnehmende (oder Löcher abgebende) Anode ist ein Material mit hoher Austrittsarbeit günstig. Aus chemischer Sicht bedeutet geringe Austrittsarbeit und damit leichte Elektronenabgabe aber auch eine leichte Oxidierbarkeit des Elektrodenmaterials, was zur schnellen Degradation der Elektrode führen würde. Auch ist die Auswahl an leitfähigen aber optisch transparenten Materialien mit hoher Austrittsarbeit begrenzt. Solche Einschränkungen in der Materialwahl für die Elektroden ist der Grund dafür, daß in einer OLED die Fermi-niveaus der beiden Elektroden häufig zwischen den Energien von HOMO und LUMO des organischen Halbleiters liegen. Für Elektronen und Löcher bedeutet dies aber die Über-

windung einer energetischen Barriere („Injektionsbarriere“, ΔE_E und ΔE_L in Abbildung 2d) beim Eintritt in den Halbleiter. Dies kann durch zwei Mechanismen erfolgen:

Thermische Injektion

Hier wird Energie, die nötig ist, um die Barriere zu überwinden, ausschließlich der thermischen Anregung der Ladungsträger entnommen. Da der Prozeß mit der Emission von Elektronen aus Metallen ins Vakuum vergleichbar ist, kann die resultierende Injektionsstromdichte durch die Richardson-Gleichung beschrieben werden:

$$j = A_r T^2 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad \text{Gleichung 1}$$

Dabei ist A_r die Richardson-Konstante mit $A_r = 4 \pi e m_{\text{eff}} k_B^2 / h^3$. Für die effektive Elektronenmasse wird meist die Ruhemasse eingesetzt. Die thermische Injektion ist der bei hohen Temperaturen vorherrschende Injektionsmechanismus. Die Höhe der Injektionsbarriere hängt allerdings auch von einer äußeren Spannung ab. Wird nämlich das Coulomb-Potential der Bildladung eines Elektrons an der Elektrode mit dem Potential des äußeren Feldes überlagert, so entsteht eine um ΔE_S kleinere effektive Injektionsbarriere. Es gilt der Zusammenhang:

$$\Delta E_S = \beta_S F^{1/2}; \quad \beta_S = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon}\right)^{1/2} \quad \text{Gleichung 2}$$

Der Effekt ist in Abbildung 3 graphisch veranschaulicht und ist als „Schottky-Effekt“ bekannt.

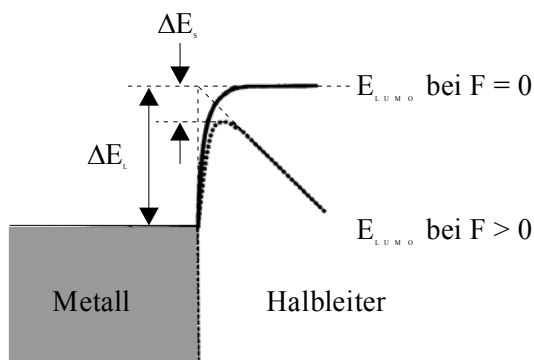


Abbildung 3: Schottky-Effekt am Beispiel der Elektroneninjektion in das LUMO des organischen Halbleiters: Die Höhe der Injektionsbarriere ΔE_L vermindert sich bei Anlegen eines elektrischen Feldes um ΔE_S .

Feldemission

Liegt eine äußere Spannung $U > U_{bi}$ an den Elektroden an, so stellt sich die Injektionsbarriere als Dreiecksbarriere dar, die ein Ladungsträger auch durch quantenmechanisches Tunneln überwinden kann. Dieser Mechanismus ist besonders bei niedrigen Temperaturen – hier ist eine thermische Injektion extrem unwahrscheinlich - und bei hohen elektrischen Feldern vorherrschend. Der resultierende Injektionsstrom läßt sich bei Annahme tiefer Temperaturen durch eine der Fowler-Nordheim-Gleichung äquivalente Beziehung beschreiben [KaH81]:

$$j = \frac{A_r}{\Delta E} \left(\frac{eF}{\alpha k_B} \right)^2 \exp\left(-\frac{2\alpha \Delta E^{3/2}}{3eF} \right) \quad \text{Gleichung 3}$$

Dabei ist $\alpha = 4\pi(2m_{\text{eff}})^{1/2} / h$.

Tatsächlich finden meist beide Mechanismen nebeneinander oder auch in Kombination statt, also Tunneln eines Ladungsträgers, dessen thermische Anregung nicht alleine ausreicht, um über die Barriere hinweg zu gelangen. Dieser Fall wird „thermionische Feldemission“ genannt und ist zusammen mit den beiden vorgenannten Mechanismen in Abbildung 4 bildlich dargestellt.

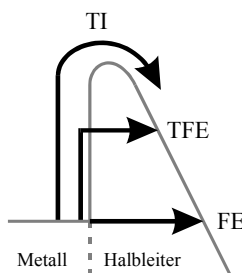


Abbildung 4: Injektionsmechanismen: Thermische Injektion über die Injektionsbarriere (TI), quantenmechanisches Tunneln durch die Barriere (Feldemission, FE), Kombination aus beiden Mechanismen (thermionische Feldemission, TFE).

Der besondere Fall, daß das Fermi-niveau der Elektrode außerhalb der Energielücke zwischen HOMO und LUMO des organischen Halbleiters liegt, eine Injektionsbarriere also nicht vorhanden ist, wird als „ohmscher Kontakt“ bezeichnet. Der fließende Strom ist in diesem Fall dann nicht mehr durch den Kontakt Elektrode-Halbleiter begrenzt, sondern nur durch das Halbleitermaterial und die injizierte Ladung selbst.

2.1.3 Transport

Ist ein Ladungsträger injiziert worden, kann er sich durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes durch den organischen Halbleiter hindurch bewegen. Wie bereits in der Einführung zu Kapitel 2 erörtert, handelt es sich bei den Transportniveaus in amorphen organischen Halbleitern nicht um Bänder, sondern um auf den einzelnen Molekülen lokalisierte Zustände. Innerhalb eines solchen Molekülorbitals können sich die Ladungsträger zwar barrierefrei bewegen, um aber unter dem Einfluß eines externen Feldes von einem Molekül zum nächsten zu gelangen, muß eine Energiebarriere überwunden werden. Man bezeichnet den Mechanismus eines solchen Ladungstransports als „Hopping“. Die Barriere kann dabei sowohl thermisch als auch durch Tunneln überwunden werden. Da das Tunneln einen Zustand gleicher Energie im Zielmolekül voraussetzt, die Grenzorbitale der einzelnen Moleküle wegen der herrschenden Unordnung im amorphen Festkörper aber eine energetische Verteilung aufweisen, ist der bevorzugte Mechanismus eine Kombination aus thermischer Anregung und Tunneln der Restbarriere. Aus chemischer Sicht kann der Ladungstransport als eine Abfolge von Redoxreaktionen unter gleichen Reaktionspartnern interpretiert werden. Ein Molekül mit einem überschüssigen Elektron (Radikalanion) reagiert mit einem elektrisch neutralen Nachbarmolekül unter Oxidation des Radikalanions zum neutralen Molekül und Reduktion des Reaktionspartners zum Radikalanion. Per saldo ist somit die negative Ladung von einem Molekül zum nächsten gehüpft. Für die Löcher (Radikalkationen) gilt das Redoxprinzip analog.

Ladungsträgerbeweglichkeit

Wie schnell sich ein Ladungsträger nun durch einen organischen Festkörper unter der Kraft des elektrischen Feldes bewegen kann, hängt von der Ladungsträgerbeweglichkeit im jeweiligen Material ab. Diese ist als Ladungsträgergeschwindigkeit pro Feldstärke definiert und im allgemeinen für Elektronen und Löcher unterschiedlich groß. Oft wird für den Hopping-Transport in kristallinen Halbleitern im Sinne einer modifizierten Poole-Frenkel-Gleichung eine Arrhenius-Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur beobachtet, die auf die thermisch zu überwindenden Barrieren zwischen den einzelnen Hopping-Zentren zurückzuführen ist. Die Höhe der Barriere kann durch den Poole-Frenkel-Effekt erniedrigt sein, die Absenkung skaliert mit der Wurzel des äußeren elektrischen Feldes [MKC00, MBB00, KBJ95]:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E - \beta_{PF} \sqrt{F}}{k_B T_{eff}}\right) \quad \text{Gleichung 4}$$

Dabei gilt $1/T_{\text{eff}} = (1/T) - (1/T_0)$ und $\beta_{\text{PF}} = (e^3/(\pi\epsilon_r\epsilon_0))^{1/2}$, μ_0 ist die Beweglichkeit bei $T=T_0$ und ΔE die Aktivierungsenergie des Hoppingprozesses bei $F=0$. Theoretische Überlegungen [BCH00, AEB01] zeigen, daß amorphe organische Halbleiter mit energetisch ungeordneten lokalisierten Zuständen und einer gaußförmigen Zustandsdichte in HOMO und LUMO eine nicht-Arrhenius-Temperaturabhängigkeit nach Gleichung 5 aufweisen sollten. Dabei ist c ein numerischer Koeffizient, der sich je nach Methode zu Werten zwischen 0.59 und 0.75 berechnet. Der Parameter σ beschreibt die Standardabweichung der Gaußverteilung.

$$\mu \propto \exp\left[-\left(\frac{c\sigma}{k_B T}\right)^2\right] \quad \text{Gleichung 5}$$

Um die Ladungsträgerbeweglichkeit im Volumen einer organischen Halbleiterschicht zu bestimmen, kann die Zeit τ_T ermittelt werden, die ein injizierter Ladungsträger braucht, um sich bei bekannter äußerer Spannung U durch die Schicht zu bewegen. Aus der Schichtdicke d und der built-in Spannung U_{bi} berechnet sich dann die Ladungsträgerbeweglichkeit zu:

$$\mu = \frac{d^2}{\tau_T (U - U_{\text{bi}})} \quad \text{Gleichung 6}$$

Kennlinien

Werden an eine OLED verschieden große Spannungen U angelegt und der durch das Bauelement fließende Strom I gegen die Spannung aufgetragen, so ergibt sich die I-U-Kennlinie der Diode. Um solche Kennlinien auch theoretisch zu beschreiben, wurden einige vereinfachende Näherungen eingeführt:

- (1) Der Diffusionsstrom, der im spannungslosen Bauteil den dem built-in Feld folgenden Driftstrom gerade kompensiert, wird vernachlässigt. Dies hat zur Folge, daß die tatsächlich wirkende Spannung U der um U_{bi} verminderten äußeren Spannung entspricht, also $U = U_{\text{ext}} - U_{\text{bi}}$. Eine Spannung U von 0 V entspricht damit dem Flachbandfall.
- (2) Es wird nur unipolare Injektion betrachtet, der Strom wird also nur von einer Ladungsträgersorte getragen.
- (3) Bei der injizierenden Elektrode handelt es sich um einen ohmschen Kontakt, es gibt also keine Injektionsbarriere und die Elektrode stellt ein unbegrenztes Reservoir an Ladungsträgern zur Verfügung.

Bleibt die Spannung U klein, ist die Anzahl an injizierten Ladungsträgern wesentlich geringer als die der intrinsischen und man beobachtet eine lineare („ohmsche“) Abhängigkeit der Stromdichte von der Spannung:

$$j = e\mu_e n_{\text{int}} U / d \quad \text{Gleichung 7}$$

In einer doppelt logarithmischen Auftragung der Kennlinie ist das Transportregime bei kleinen Spannungen daher durch eine Gerade der Steigung 1 gekennzeichnet (vgl. Abbildung 5).

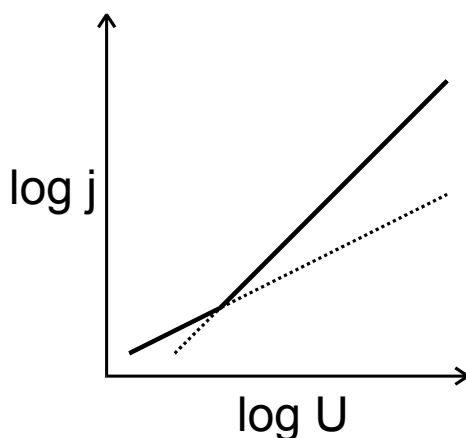


Abbildung 5: Doppeltlogarithmische Auftragung der Strom-Spannung-Kennlinie des unipolaren Ladungstransports durch einen organischen Halbleiter. Verdeutlicht sind die Beiträge des ohmschen Stroms (Steigung = 1) und der raumladungsbegrenzten Ströme (SCLC, Steigung = 2) zum Gesamtstrom (dicke Linie).

Bei hohen Spannungen U übersteigt die Dichte der injizierten Ladungsträger die der intrinsischen und es kommt zur Ausbildung einer Raumladungszone am injizierenden Kontakt. Diese wirkt jedoch dem externen Feld entgegen und im Gleichgewicht reduziert sich damit das effektive Feld an der Elektrode auf null, so daß nicht unendlich viele Ladungsträger injiziert werden können. Aus diesem Grund wird der resultierende Strom „raumladungsbegrenzt“ (engl. *space charge limited current*, SCLC) genannt. Die Ausbildung der Raumladung sorgt innerhalb der organischen Schicht für eine räumliche Verteilung des elektrischen Feldes gemäß der Poisson-Gleichung. Daraus läßt sich durch Integration das Mott-Gurney-Gesetz (Auch „Child’sches Gesetz“) für den raumladungsbegrenzten Strom herleiten [KaH81]:

$$j = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3} \quad \text{Gleichung 8}$$

In der doppelt logarithmischen Auftragung der Kennlinie ist dieses Transportregime daher durch eine Gerade der Steigung 2 gekennzeichnet. Die Spannung U_{Ω} am Schnittpunkt der beiden Geraden markiert den Übergang vom ohmschen Transport zum SCLC-Transport (s. Abbildung 5) und erlaubt die Berechnung der intrinsischen Ladungsträgerdichte durch Gleichsetzen von Gleichung 7 und Gleichung 8.

Experimentell bestimmte Kennlinien entsprechen den beschriebenen Gleichungen allerdings oft nicht gut, besonders wenn hohe Injektionsbarrieren oder bipolare Ladungsträgerinjektion auftreten.

2.1.4 Rekombination

Sind sowohl Elektronen als auch Löcher injiziert worden und via Hopping in den molekularen Halbleiter gewandert, so können sie sich auf einem Molekül unter Bildung eines gebundenen Elektron-Loch-Paares (Exziton) begegnen. Der Ort der Begegnung innerhalb der organischen Schicht heißt „Rekombinationszone“ und hängt vom Verhältnis der beiden Ladungsträgerbeweglichkeiten ab. Je nach der Orientierung der Spins des Elektrons im HOMO und des angeregten Elektrons im LUMO des Moleküls können bei der Bildung der Exzitonen Singulett- und Triplett-Exzitonen entstehen (s. Abbildung 6). Das Verhältnis von gebildeten Singulett- zu Triplett-Exzitonen beträgt gemäß der Multiplizität der Zustände 1:3. Da eine strahlende Rekombination jedoch nur unter Spinerhaltung und somit nur für die Singulett-Exzitonen erlaubt ist, gehen 75 % der gebildeten Exzitonen für die erwünschte Elektrolumineszenz verloren. Mithin kann die theoretisch maximal mögliche Quanteneffizienz einer OLED (emittiertes Photon pro injiziertes Ladungsträgerpaar) nur 25 % betragen [Dod97, TBF99]. Ein weiterer Effekt, der die Effizienz von OLEDs beeinträchtigt, ist die Diffusion der gebildeten Singulett-Exzitonen: sie können dabei Orte erreichen, an denen sie durch Multiphononenrelaxation an Molekülschwingungen oder an der Metallelektrode strahlungslos zerfallen. Dennoch wurden in Einschicht-Bauelementen externe Quanteneffizienzen (einschließlich der Verluste durch seitliches Auskoppeln des emittierten Lichts) von ca. 2 % gemessen [Dod97]. Neben der Quanteneffizienz, die experimentell nur aufwendig zugänglich ist, wird für OLEDs auch die Leuchteffizienz (Leuchtdichte pro Strom in cd/A) und die Leistungseffizienz (Lichtstrom pro elektrischer Eingangsleistung in lm/W) verwendet.

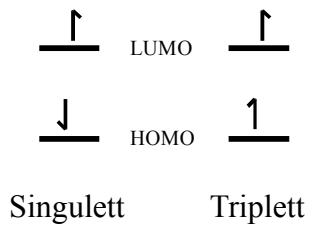


Abbildung 6: Schematische Darstellung von Singulett- und Triplett-Exzitonen, die Pfeile symbolisieren den Spin der Elektronen.

Zweischicht-OLEDs sind meist effizienter als Einschicht-Dioden, da sich bei unterschiedlich großen Loch- und Elektronenströmen durch Injektionsbarrieren an der inneren Grenzfläche zwischen Lochtransporterschicht und Elektronentransporterschicht eine der beiden Ladungsträgersorten akkumuliert und so das Zusammentreffen von Elektron und Loch auf einem Molekül in der Nähe der Grenzfläche wahrscheinlicher wird. Dadurch wird die Rekombinationszone von den die Lumineszenz löschenden Elektroden fern gehalten. Daneben führt beispielsweise die Akkumulation von Löchern an der Grenzfläche zwischen Lochleiter und Elektronenleiter zu einem weitgehenden Abfall des äußeren elektrischen Feldes innerhalb der Elektronentransporterschicht und somit zu einer erhöhten Injektion und Beweglichkeit von Elektronen. Auf diese Weise gleichen sich Loch- und Elektronenstrom in ihrer Größe an, man spricht dann von „balanciertem Ladungstransport“.

2.1.5 Materialien

An die Materialien, die in OLEDs als Transport- oder Emissionsschicht eingesetzt werden sollen, werden vielfältige Anforderungen gestellt. Neben den passenden Redoxpotentialen (energetische Lage der Grenzorbitale) und aufeinander abgestimmten Elektrolumineszenzspektren ist auch die Verarbeitbarkeit der Substanzen (Löslichkeit, Viskosität, Sublimationspunkt) von Bedeutung. Ein ganz entscheidendes Kriterium für die spätere Anwendung in OLED-Displays ist jedoch die chemische und morphologische Langzeitstabilität des Materials während des Betriebs der OLED. Wird eine typische OLED 10^4 Stunden bei einer Stromdichte von 100 mA cm^{-2} betrieben, so wird jedes Molekül der Diode etwa $2 \cdot 10^{12}$ mal reduziert und oxidiert, es liegt dabei für insgesamt 5.5 Stunden als Radikalanion/-kation vor [DeB97]. Da die Gefahr, daß das Molekül in diesem Zustand mit Wasser oder Luftsauerstoff reagiert, besonders groß ist, werden die meisten OLEDs unter Inertgas-Atmosphäre hergestellt und für den Betrieb luft- und wasserdicht verkapselt. Als weitere Mechanismen für die zeitliche Degradation von OLEDs sind Kristallisation der organischen Schicht, Oxidation der Kathode, Diffusion von Metall aus der Elektrode in die organische Schicht, Wachsen von Spitzen aus

der ITO-Elektrode, Delamination der Elektroden, elektrochemische Reaktionen an den Grenzflächen und Photooxidation der organischen Moleküle zu nennen [NJD98, KCZ02].

Aus chemischer Sicht eignen sich für den Ladungstransport prinzipiell alle Moleküle, die weitgehend aus konjugierten π -Systemen bestehen. Dabei kann es sich sowohl um niedermolekulare Verbindungen als auch um Polymere handeln. Die ersten Berichte über Elektrolumineszenz aus amorphen niedermolekularen organischen Verbindungen und konjugierten Polymeren stammen aus dem Jahr 1987 [TVS87] bzw. aus dem Jahr 1990 [BBB90]. Die Emissionsfarbe wird bei beiden Stoffklassen durch die Ausdehnung des π -Systems sowie dem elektronenziehenden bzw. -schiebenden Einfluß von Seitengruppen bestimmt. Da makromolekulare Ketten im allgemeinen nicht über ihre gesamte Länge planar sondern eher als Knäuel vorliegen, in dem die π -Konjugation durch Knicke und Verdrillungen unterbrochen ist, ist hier die effektive Konjugationslänge die die Ausdehnung des π -Systems bestimmende Größe.

In dieser Arbeit werden sowohl niedermolekulare als auch polymere organische Halbleiter untersucht, die einen gewissen Modellcharakter für ihre jeweilige Stoffklasse besitzen und daher auch von anderen Forschungsgruppen untersucht werden. Das niedermolekulare Elektronentransportmaterial Alq₃ wurde bereits in der ersten Veröffentlichung zur Elektrolumineszenz in dünnen organischen Schichten von Tang und van Slyke [TVS87] beschrieben. Bei α -NPD, 1-NaphDATA und MTDATA handelt es sich um Triarylamine, die als Lochtransportmaterialien eingesetzt werden. Die untersuchten Polymere sind Derivate des poly(1,4-Phenylenvinyl) (PPV). Eine Übersicht über die chemischen Strukturen und die energetische Lage der Grenzorbitale der verwendeten Substanzen ist zusammen mit den Austrittsarbeiten der verwendeten Kathodenmetalle in Abbildung 7 zusammengestellt. Die Grenzorbitalenergien der Polymere P2 und P3 sind derzeit nicht genau bekannt, die HOMO-Energie von P2 ist der von P1 jedoch recht ähnlich, während das LUMO bei etwas kleineren Energien liegt [Cov02]. Weitere Materialdaten zu den niedermolekularen Verbindungen, insbesondere Ladungsträgerbeweglichkeiten und Phasenübergangstemperaturen, sind in Anhang B von Referenz [Ste01] tabellarisch aufgeführt.

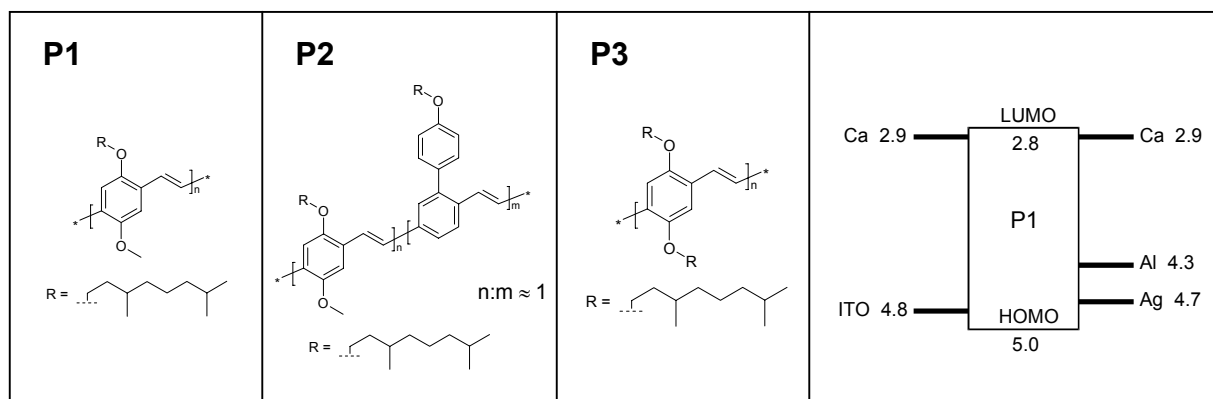
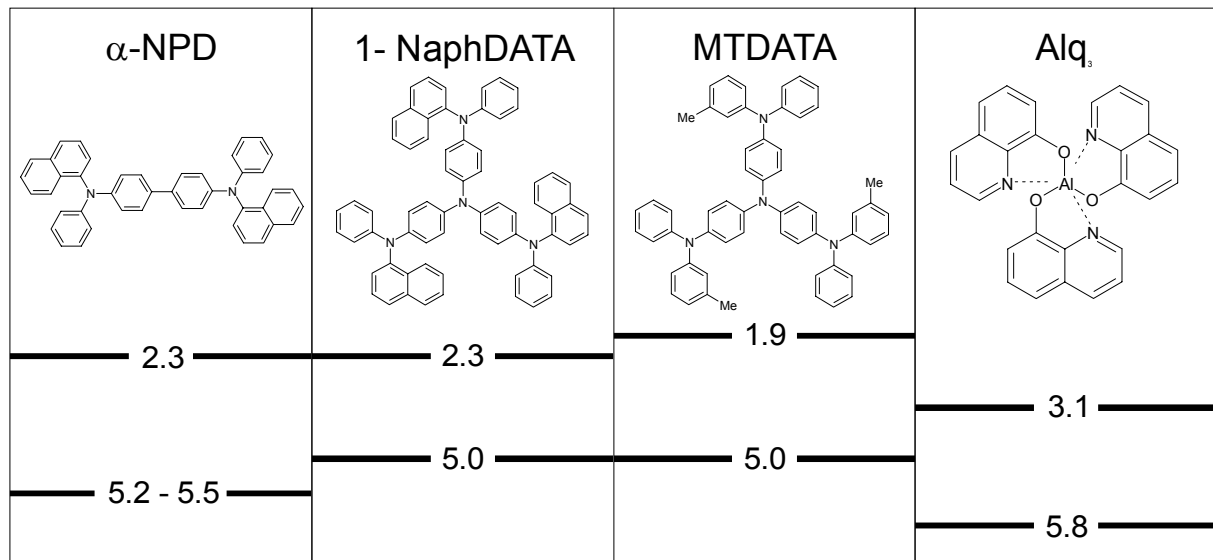


Abbildung 7: Übersicht über die chemischen Strukturen und die energetische Lage der Grenzorbitale der in dieser Arbeit verwendeten Substanzen. Ebenfalls eingezeichnet sind die Austrittsarbeiten der verwendeten Elektrodenmetalle. Alle Werte sind in eV angegeben, sie stammen aus [KAT99, SHS98, Sta99, HiK99, Cov02].

2.2 TSC

2.2.1 Ladungsträgerfallen

In der Beschreibung des Ladungsträgertransports in organischen Halbleitern (Kapitel 2.1.3) wurde ein wichtiges Phänomen nicht erwähnt: Ladungsträgerfallen. Als Fallen bezeichnet man elektronische Zustände, deren Energie zwischen HOMO und LUMO des Halbleiters liegt. Man unterscheidet dabei Elektronenfallen (unbesetzter Zustand unterhalb des LUMO) und Lochfallen (besetzter Zustand oberhalb des HOMO), alle folgenden Ausführungen beziehen sich auf Elektronenfallen, analoge Aussagen lassen sich aber auch für Lochfallen treffen. Der energetische Abstand des Fallenzustandes zum jeweiligen Transportniveau wird als Tiefe

der Falle bezeichnet. Ein Ladungsträger, der auf seinem Weg durch die organische Schicht auf eine Ladungsträgerfalle trifft, hat in dieser eine geringere Energie. Um aus der Falle wieder befreit zu werden, braucht er daher thermische Energie (Aktivierungsenergie). Je nach Falltiefe und Temperatur reicht die thermische Energie der Ladungsträger zur Befreiung aus (flache Fallen, $(E_F - E_t)/k_B T > 1$), so daß die Ladungsträger zwar weiterhin am Transport teilnehmen können, im zeitlichen Mittel aber weniger beweglich sind. Die resultierende effektive Beweglichkeit ist definiert als [Sil80]

$$\mu_{eff} = \mu \frac{n}{n + n_t} = \mu\theta \quad \text{Gleichung 9}$$

mit der Dichte an freien Ladungsträgern n und der Dichte der in den Fallen gefangenen Ladungsträgern n_t . Das Verhältnis θ von freien Ladungsträgern zu Gesamtladungsträgern ist damit auch der Faktor, um den der SCLC-Strom der I-U-Kennlinie vermindert wird. Auch die Form der Kennlinie ändert sich, wie Abbildung 8 verdeutlicht. Der Übergang vom ohmschen Bereich (Steigung = 1) zum fallenmodulierten SCLC-Bereich (Steigung = 2) bei U_Ω ist um den Faktor θ zu höheren Spannungen verschoben, da im dynamischen Gleichgewicht auch ein Teil der injizierten Ladungsträger in den Fallen gefangen ist [KaH81]. Durch weitere Steigerung der Spannung auf U_{TFL} wird die Ladungsträgerdichte so weit erhöht, daß das Quasi-Ferminiveau über die Energie des Fallenzustandes steigt. Da somit die Mehrzahl der Fallen gefüllt ist, verschwindet ihr Einfluß bei weiterer Erhöhung der Spannung und die Kennlinie steigt in der doppelt logarithmischen Auftragung sprunghaft auf den fallenfreien SCLC-Strom an.

Sind die Fallen jedoch so tief, daß gefangene Ladungsträger durch thermische Aktivierung kaum befreit werden können (tiefe Fallen, $(E_t - E_F)/k_B T > 1$), werden alle injizierten Ladungsträger zunächst gefangen und können gar nicht am Transport teilnehmen. Erst ab einer Spannung U_{TFL} sind die Fallen weitgehend gefüllt (engl. *trap filled limit*, *TFL*) und die Kennlinie steigt wieder auf den fallenfreien SCLC-Strom an (s. Abbildung 8).

Deutlich komplizierter wird die Auswertung von I-U-Kennlinien nach dem SCLC-Modell, wenn es sich nicht um ein diskretes Fallenniveau, also Fallen einer bestimmten Tiefe, sondern um Fallen mit einer Verteilung der Falltiefe handelt. In [KaH81, Sil80] sind Berechnungen zu linearen, exponentiellen und gaußförmigen Verteilungen einzusehen. Neben dem negativen

Einfluß auf die Ladungsträgerbeweglichkeit in einer OLED können Fallen aber auch die Injektion aus den Elektroden begünstigen, indem sie als Zwischenzustände (zwischen Fermi-niveau der Elektrode und Transportniveau des Halbleiters) die effektive Aktivierungsenergie des Injektionsprozesses herab setzen.

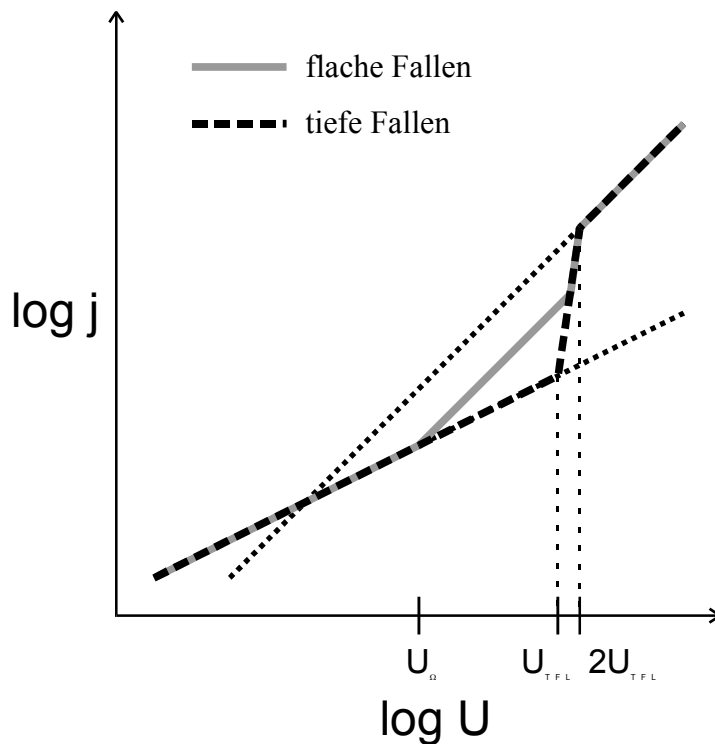


Abbildung 8: Doppelt logarithmische Auftragung der Strom-Spannungskennlinie eines organischen Halbleiters, der flache Fallen (dicke graue Linie) oder tiefe Fallen (dicke gestrichelte Linie) enthält. Als Referenz sind die ohmschen und raumladungsbegrenzten Strombeiträge des fallenfreien Halbleiters eingezeichnet (gepunktete Linien).

Die Ursache für die Ausbildung von Fallenzuständen zwischen HOMO und LUMO eines organischen Halbleiters können struktureller oder chemischer Natur sein. Strukturelle Fallen treten durch den Gewinn an Entropie besonders in Molekülkristallen auf [Kar90]. Dort können Fehlstellen, falsche Orientierung eines Moleküls, Versetzungen und Korngrenzen Ursache für die Ausbildung eines Zustandes sein [ChL80], der gegenüber den Molekülen des perfekten Kristalls eine leicht veränderte Energie besitzt. Fallen chemischer Natur werden durch Verunreinigungen oder Dotierungen hervorgerufen. Bei den meisten organischen Halbleitermaterialien ist zwischen strukturellen und chemischen Fallen kaum zu unterscheiden, da der Gehalt an molekularen oder ionischen Verunreinigungen oft nicht bekannt ist. Allerdings gibt es Hinweise, daß auch weitgehend reine amorphe Materialien strukturelle Fallen aufweisen².

² Eigene Untersuchungen an durch Gradientensublimation aufgereinigten α -NPD- und Alq₃-Proben.

2.2.2 Methoden der Fallencharakterisierung

Wie im vorangehenden Kapitel dargestellt, haben Ladungsträgerfallen einen starken Einfluß auf den Ladungstransport in organischen Halbleitern. Aus diesem Grund sind Erkenntnisse über Ursache, die energetische Verteilung und die Auswirkungen auf das Bauelement von großer Bedeutung. Um Fallenzustände zu charakterisieren, gibt es verschiedene Methoden: Neben der Auswertung von I-U-Kennlinien [KaH81] und der Bestimmung der temperaturabhängigen Ladungsträgerbeweglichkeit durch Flugzeit-Experimente (engl. *time of flight*, TOF) [Kar90] existieren einige andere Methoden, die darauf basieren, daß alle Fallen zu Beginn des Experiments bei tiefen Temperaturen gefüllt werden und dann thermisch oder optisch energieaufgelöst wieder entleert werden. Dabei kommt den thermisch stimulierten Methoden eine besondere Bedeutung zu, denn hier werden die gefangenen Ladungsträger tatsächlich in das Transportniveau angeregt, während bei optischer Anregung (mit IR-Licht) nur optisch erlaubte Übergänge in höhere Molekülorbitale stattfinden. Diese müssen mit dem Transportniveau nicht zwingend identisch sein [Fin01]. Die sukzessive thermische Befreiung der gefangenen Ladungsträger durch Erhöhung der Proben temperatur mit konstanter Rate kann durch die Aufzeichnung der Lumineszenz (thermisch stimulierte Lumineszenz, TSL) verfolgt werden, falls beide Ladungsträgersorten in der Probe gefangen sind. Befinden sich auf beiden Seiten des organischen Halbleiters Elektroden, so kann durch Anlegen eines kleinen elektrischen Feldes und die Aufzeichnung des thermisch stimulierten Stroms gegen die Temperatur auch die Entleerung unipolarer Fallen charakterisiert werden. Diese Methode der thermisch stimulierten Ströme (engl. *thermally stimulated currents*, TSC) ist das in der vorliegenden Arbeit verwendete Mittel, um die Existenz und energetische Verteilung von Ladungsträgerfallen in ausgewählten organischen Halbleitern zu untersuchen. Die resultierende Auftragung des TSC Signals gegen die Temperatur wird als TSC Spektrum bezeichnet.

Das Füllen der Fallen bei tiefen Temperaturen kann dabei durch Bestrahlung der Probe mit UV-Licht geschehen (optisches Laden). Bei der Absorption des Lichtes werden Exzitonen generiert, die durch ein kleines in Sperrichtung der Diode gepoltes elektrisches Feld getrennt werden. Beide freien Ladungsträger bewegen sich nun unter dem Einfluß des Feldes durch die organische Schicht und treffen so auf die zu füllenden Ladungsträgerfallen. Eine zweite Methode zum Füllen der Fallen ist das Anlegen einer größeren Spannung ohne UV-Bestrahlung (elektrisches Laden). Dabei werden Ladungsträger aus den Elektroden in die organische Schicht injiziert und besetzen so die Fallenzustände im Material. Durch geeignete Wahl der Elektrodenmaterialien können so selektiv Elektronen oder Löcher injiziert werden.

Beim linearen Aufheizen einer Probe mit einem diskreten und unipolaren Fallenniveau der Tiefe ΔE sind die Befreiung der Ladungsträger, ihr Wiedereinfang und die Rekombination mit einem entgegengesetzt geladenen Ladungsträger miteinander konkurrierende Prozesse. Werden für diese Prozesse Ratengleichungen aufgestellt, so gelangt man zu einer mathematischen Beschreibung des thermisch stimulierten Stroms. Dabei muß eine Fallunterscheidung bezüglich der Rate des Wiedereinfangs eingeführt werden: ist sie klein gegenüber der reziproken Lebensdauer des freien Ladungsträgers im Transportniveau (kaum Wiedereinfang) spricht man von einer Kinetik erster Ordnung, denn man erhält aus den Ratengleichungen eine Differentialgleichung erster Ordnung [NiW64]. Als Lösung der Differentialgleichung ergibt sich nach Randall und Wilkins [RaW45] für den TSC Strom:

$$I_{TSC} = n_t e \mu \tau v_0 F \exp \left[\frac{-\Delta E}{k_B T} - \frac{v_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left(\frac{-\Delta E}{k_B T'} \right) dT' \right] \quad \text{Gleichung 10}$$

Dabei repräsentiert n_t die Dichte an ursprünglich gefüllten Fallen, μ die Beweglichkeit und τ die Lebensdauer des Ladungsträgers im Transportniveau. Die Sprungfrequenz der gefangenen Ladungsträger wird durch v_0 ausgedrückt, F ist die äußere elektrische Feldstärke und β die Heizrate während der Temperaturrampe. Wird hingegen eine Kinetik zweiter Ordnung angenommen (Wiedereinfang) so erhält man mit der Gesamtdichte an Fallenzuständen N_t eine Differentialgleichung zweiter Ordnung, deren Lösung nach Garlick und Gibson [GaG48] Gleichung 11 ergibt:

$$I_{TSC} = \frac{n_t^2 e \mu \tau v_0 F \exp(-\Delta E / k_B T)}{N_t \left[1 + \frac{n_t v_0}{N_t \beta} \int_{T_0}^T \exp \left(\frac{-\Delta E}{k_B T'} \right) dT' \right]^2} \quad \text{Gleichung 11}$$

Mit der Annahme, daß $\Delta E/k_B T \gg 1$ und Einführung der Temperatur des Maximums der TSC Bande T_m erhält man aus Gleichung 10 für eine Kinetik erster Ordnung eine Gleichung, die zur numerischen Anpassung von experimentell bestimmten TSC Kurven verwendet werden kann [MKZ98]:

$$I_{TSC} = A \exp \left[-\frac{c}{T} - \frac{c T^2 \exp(c/T_m - c/T)}{T_m^2 (c + 2T_m)} \right] \quad \text{Gleichung 12}$$

Dabei ist $A = n_t e \mu \tau v_0 F$ und $c = \Delta E / k_B$. Durch analoges Vorgehen läßt sich aus Gleichung 11 auch eine entsprechende Gleichung zur Anpassung einer Kinetik zweiter Ordnung ableiten [Ste01].

Aus den angepaßten Parametern aus Gleichung 12 läßt sich die Fallentiefe und bei bekannter Ladungsträgerbeweglichkeit auch die Sprungfrequenz der in den Fallen gefangenen Ladungsträgern berechnen. Allerdings funktioniert dies nur im Falle eines energetisch diskreten Fallenniveaus und auch nur wenn das zugehörige TSC Signal sich hinreichend von Signalen weiterer Fallen unterscheiden läßt. Ferner muß beim Anpassen eine der beiden Kinetiken angenommen werden, die sich in der Form der TSC Bande unterscheiden. Liegt jedoch eine Überlagerung von TSC Signalen aus verschiedenen tiefen diskreten Fallen oder gar eine energetische Verteilung der Fallenniveaus vor, so versagt die Methode der numerischen Anpassung an ein gemessenes TSC Spektrum. In solchen Fällen ist die Technik der fraktionierten TSC Messung unter Auswertung des „initial rise“ (engl. für erster Anstieg) Bereichs des TSC Signals vorteilhaft.

2.2.3 Fraktionierte TSC

Im Tieftemperaturbereich (*initial rise*) der TSC Bande einer monoenergetischen Falle ist $\exp(-\Delta E / k_B T) \ll 1$, daher beträgt das Integral in Gleichung 10 beinahe null und die Gleichung vereinfacht sich näherungsweise zu $I_{TSC} = A \exp(-\Delta E / k_B T)$ [GAG48, CMK97]. Wird nun der Logarithmus des Stroms gegen $1/T$ aufgetragen (Arrhenius-Auftragung), so entsteht eine Gerade, aus deren Steigung sich die Aktivierungsenergie der Falle berechnen läßt. Voraussetzung ist ein linearer Verlauf der Arrhenius-Auftragung über mindestens eine Größenordnung des Stroms. Wird die Probe auf eine Temperatur nahe T_m erwärmt, dann abgekühlt und anschließend wieder linear über den gesamten Bereich der TSC Bande aufgeheizt, so wird während der zweiten Temperaturrampe ebenso ein exponentieller Anstieg des TSC Stroms beobachtet. Dies kann nun genutzt werden, um in mehreren Meßzyklen auch energetische Verteilungen von Fallenzuständen zu untersuchen. In Abbildung 9 ist der Verlauf des TSC Signals für einen solchen Zyklus wiedergegeben. Zum Vergleich ist das in einer einzigen Temperaturrampe gemessene („konventionelle“) Spektrum als schwarze Linie eingefügt, die eingeschobene Graphik verdeutlicht den zeitlichen Temperaturverlauf. Bei jedem Zyklus werden zunächst alle Fallen bei einer Temperatur T_{start} gefüllt (optisch oder elektrisch) und die Probe wird auf eine Temperatur T_{stop} erwärmt (Rampe 1 in Abbildung 9). Dabei werden

die Fallen mit einer Aktivierungsenergie kleiner als $k_B T_{\text{stop}}$ weitgehend entleert (*thermal cleaning*). Nach dem Abkühlen auf T_{start} beginnt ohne erneutes Füllen der Fallen die eigentliche TSC Messung (T_{stop} Spektrum) mit einer linearen Temperaturrampe (Rampe 2 in Abbildung 9) bis zur Endtemperatur. Werden diese Meßzyklen mit verschiedenen Temperaturen T_{stop} durchgeführt, so kann durch die Arrhenius-Auftragung des *initial rise* Bereichs aller T_{stop} Spektren zu jeder T_{stop} -Temperatur die Aktivierungsenergie der zugehörigen Falle ermittelt werden. Diese Art der fraktionierten TSC Messung wird als $T_{\text{start}}-T_{\text{stop}}$ Methode bezeichnet. Eine einfachere Methode der fraktionierten TSC Messung besteht aus einmaligem Füllen der Fallen bei T_{start} zu Beginn und sukzessiven Folgen aus Temperaturrampen bis T_{stop} und Kühlen auf T_{start} mit dabei wachsenden T_{stop} . Dies erspart das Füllen und partielle Entleeren der Fallen bei jedem Zyklus. Der Vorteil der $T_{\text{start}}-T_{\text{stop}}$ Technik gegenüber der einfachen fraktionierten TSC Messung besteht jedoch darin, daß beliebig kleine Intervalle zwischen den T_{stop} -Temperaturen gewählt werden können, ohne daß die Intensität des Meßsignals durch den vorigen Meßzyklus abnehmen würde.

Aus dem vollständigen Satz der T_{stop} Spektren kann durch Subtraktion der Flächen unter je zwei aufeinanderfolgenden Spektren zu jeder Temperatur T_{stop} die Menge an elektrischer Ladung ermittelt werden, die bei der kleineren der beiden T_{stop} -Temperaturen noch in der Probe gefangen ist. Bei äquidistanten Werten für T_{stop} läßt sich so eine Korrelation der Ladung mit der Aktivierungsenergie erstellen. Auf diese Weise entsteht ein Bild der energetischen Verteilung der besetzten Zustände (engl. density of occupied states, DOOS) im organischen Halbleiter.

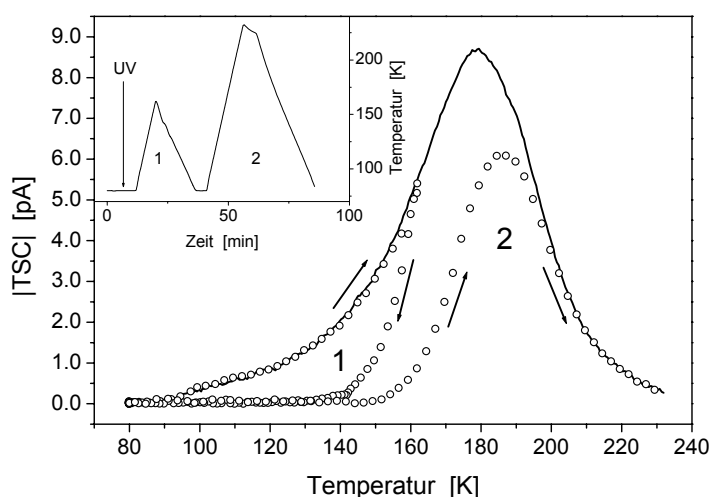


Abbildung 9: Typisches Ergebnis einer konventionellen TSC-Messung (schwarze Linie) und eines einzelnen $T_{\text{start}}-T_{\text{stop}}$ Zyklus (offene Kreise), der aus den beiden Temperaturrampen 1 und 2 besteht. Der Einschub zeigt den Verlauf der Temperatur mit der Zeit für den gleichen Zyklus.

2.3 Organische Feldeffekt-Transistoren

Da in Kapitel 5.4 organische Feldeffekt-Transistoren verwendet werden, um Ladungsträgerbeweglichkeiten zu bestimmen, sollen im folgenden Abschnitt kurz die Grundlagen dieses Bauelements erläutert werden.

Die Grundidee des Feldeffekt-Transistors (FET) ist das Modulieren eines Stroms in einem Kanal zwischen zwei Elektroden (*Source* und *Drain*) durch das Anlegen einer Spannung an eine dritte Elektrode (*Gate*). Ein solches Bauelement dient als elektrischer Schalter oder zum Verstärken eines elektrischen Signals. Es ist Grundlage aller integrierten Schaltkreise der modernen Elektronik. Die FETs verdanken ihren Namen der Tatsache, daß sie zur Steuerung des Source-Drain-Stroms (I_D) praktisch keinen Strom zwischen Gate und Source benötigen, sondern lediglich eine Spannung, also ein elektrisches Feld. Eine Unterart der FETs stellen die Dünnschichttransistoren (engl. *thin film transistors*, *TFTs*) dar. Diese unterscheiden sich von den anderen FETs durch ohmsche Kontakte an den Grenzflächen zwischen Halbleiter und den Source und Drain Elektroden, sowie durch eine sehr kleine intrinsische Ladungsträgerdichte innerhalb des Halbleiters [Hor00]. Organische Feldeffekt-Transistoren (OFETs) sind wie TFTs aufgebaut und werden gewöhnlich aus Lochtransportmaterialien wie Pentacen, α -Sexithiophen oder Poly(3-alkylthiopen) hergestellt [DiM02], es sind allerdings auch OFETs mit Elektronentransportern bekannt [Hor98]. Den schematischen Aufbau eines TFTs zeigt Abbildung 10.

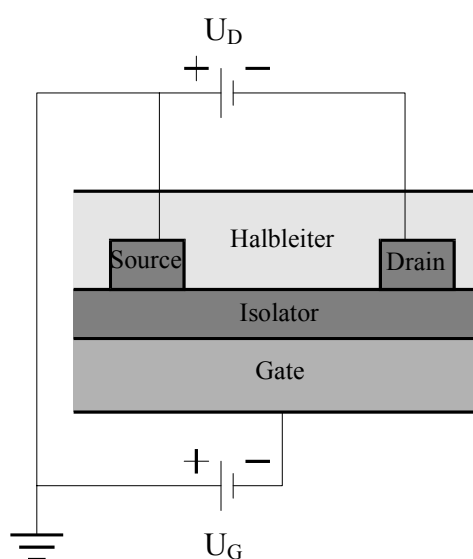


Abbildung 10: Schematischer Aufbau und elektrische Kontaktierung eines TFTs.

Im Falle eines Lochtransporters werden durch das Anlegen eines negativen Potentials U_G an der Gate-Elektrode positive Ladungsträger aus den Source- und Drain-Elektroden an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Isolator akkumuliert. Durch diese wird der Halbleiter im Bereich der Grenzfläche leitfähig und bei Anlegen eines negativen Potentials U_D an die Drain-Elektrode fließen Löcher aus der Source-Elektrode durch den Halbleiter in Richtung Drain-Elektrode (I_D). Bei im Verhältnis zu U_G kleinen Drain-Spannungen³ steigt der Strom I_D annähernd linear mit U_D an, er wird unter der Annahme einer konstanten Beweglichkeit der Ladungsträger durch folgende Gleichung beschrieben [Hor00]:

$$I_D = \frac{BC_i\mu}{L} \left(U_G - U_T - \frac{U_D}{2} \right) U_D \quad \text{Gleichung 13}$$

Dabei bezeichnet L die Länge des Kanals, also den Abstand zwischen Source und Drain, B die Breite des Kanals, C_i die Kapazität pro Flächeneinheit der Isolatorschicht und μ die Ladungsträgerbeweglichkeit im Halbleiter. Die Spannung U_T , ab der Akkumulation von freien Ladungsträgern in der Halbleiterschicht stattfindet, wird als Schwellspannung (engl. *threshold voltage*) bezeichnet.

Steigt U_D in den Bereich von U_G , so wird das Feld zwischen Gate und Drain immer kleiner und die Akkumulation an der Drain-Elektrode bricht zusammen. Das vermindert die Leitfähigkeit des Kanals zwischen Source und Drain und führt daher zu einem Sättigungsverhalten des Stroms mit wachsender Drain-Spannung U_D . In diesem Sättigungsbereich folgt I_D Gleichung 14 [Hor98]:

$$I_D = \frac{BC_i\mu}{2L} (U_G - U_T)^2 \quad \text{Gleichung 14}$$

Eine Auftragung des Drain-Stroms I_D gegen die Drain-Spannung U_D wird als Ausgangskennlinie bezeichnet. Wird die Abhängigkeit des Stroms von der Gatespannung bei konstanter Drainspannung betrachtet (Transferkennlinie), so ergibt sich nach Gleichung 14 bei kleinen

³ Für den Betrieb eines OFET sind bei Verwendung eines Lochtransporters negative Spannungen U_D und U_G erforderlich. Im Folgenden sind mit U_D und U_G jeweils die Beträge der Spannungen gemeint.

U_G ($U_G < U_D$) eine quadratische Abhängigkeit des Stroms von U_G . Bei größeren U_G ($U_G > U_D$) wird das Verhalten dagegen wieder linear (vgl. Gleichung 13).

3 Experimentelle Methoden

Im folgenden Kapitel wird die Herstellung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Bauelemente und der Aufbau der dazu verwendeten Geräte beschrieben. Ferner werden der Aufbau und die Meßparameter für die verschiedenen Meßplätze dokumentiert, die zur Messung der physikalischen Eigenschaften der Bauelemente benutzt wurden.

3.1 Probenpräparation

Zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Dioden wurden bereits mit ITO beschichtete Glasplatten von der Firma Merck bezogen. Die Dicke des Glassubstrats betrug dabei 1 mm, die Dicke der ITO-Schicht 120 nm. Um auf einem Substrat mehrere Dioden vermessen zu können, wurden aus dem ITO-beschichteten Glas rechteckige Stücke mit der Kantenlänge 50×36 mm ausgeschnitten, in den Mittelsenkrechten als Sollbruchstellen angeritzt und durch einen photolithographischen Prozeß mit anschließendem Ätzen in HBr strukturiert. Die resultierende Form der verbleibenden ITO-Schicht ist in Abbildung 11a dargestellt. Die fertigen Substrate wurden in einem alkalischen Detergenz (Deconex, 5 %, Fa. Max F. Keller) im Ultraschallbad gereinigt, mit deionisiertem Wasser abgespült und anschließend in einer Zentrifuge (STI Semitool) mit hochentsalztem Wasser (Elix 10, Millipore) gereinigt, sowie im Stickstoffstrom getrocknet. Alle Reinigungsarbeiten fanden in der staubarmen Atmosphäre eines gefilterten laminaren Luftstroms statt. Auf diese Weise wurde dafür gesorgt, daß die ITO-Substrate weitestgehend staubfrei waren. Auf die so vorbehandelten Substrate wurden eine oder mehrere organischen Schichten aufgebracht und anschließend durch thermisches Verdampfen ein Metallstreifen als Kathode hinzugefügt (s. Abbildung 11b, c). Zum Schluß wurde das Glassubstrat entlang der Mittelsenkrechten in vier gleiche Teile zerteilt, die jeweils vier unabhängige Dioden aufwiesen (Felder 1 bis 4 in Abbildung 11c). Das mit K beschriftete ITO-Feld diente zum späteren Kontaktieren der Kathode.

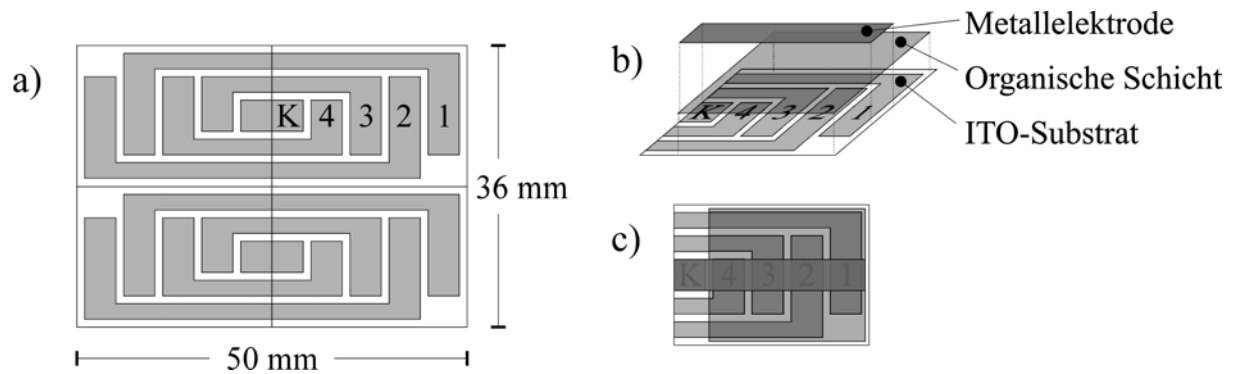


Abbildung 11: Probenpräparation: (a) Struktur der ITO-Anoden auf dem Glassubstrat, (b) sukzessives Aufbringen der organischen Schichten und der Kathode, (c) fertige Probe (vier Dioden pro Substrat).

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten polymeren organischen Halbleiter wurden von der Firma Covion zur Verfügung gestellt. Sie wurden in Toluol gelöst (7.5 mg/ml), die Lösung filtriert (PTFE, 5 μm Porengröße) und durch Aufschleudern (2000 U/min, 30 s) auf das Substrat aufgetragen. Die entstandenen Filme wurden für 10 min bei 120 $^{\circ}\text{C}$ auf einer Heizplatte getrocknet. Alle Operationen wurden in einer sauerstoff- und wasserfreien, mit Stickstoff gefüllten Glovebox (MBRAUN) durchgeführt.

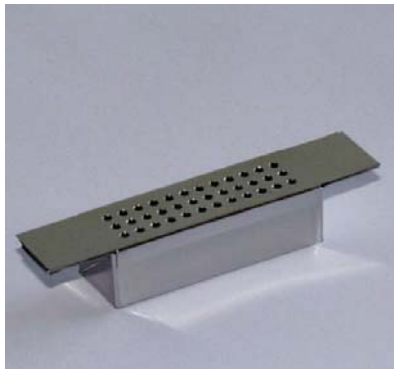


Abbildung 12: Im Aufdampfprozeß verwendete Molybdän-Schiffchen.

Die aus kleinen Molekülen bestehenden organischen Materialien (Syntec, Siemens), sowie die Metallelektroden, wurden im Hochvakuum ($p = 10^{-6}$ mbar) aufgedampft. Dazu wurden sie jeweils in ein Molybdän-Schiffchen gefüllt, wie es in Abbildung 12 wiedergegeben ist. Die Schiffchen werden im Hochvakuum resistiv beheizt, so daß die Materialien sublimieren und sich auf dem über der Materialquelle befindlichen Substrat abscheiden konnten. Den Aufbau der gesamten Aufdampfanlage zeigt Abbildung 13a. Dotierte Bauelemente wurden durch gleichzeitiges Verdampfen der Materialien aus zwei Quellen hergestellt („Koverdampfen“, s.

Abbildung 13b). Die Dotierkonzentration wurde durch die entsprechende Regelung der Aufdampfraten eingestellt, die separat mittels zweier Schwingquarze verfolgt werden konnten. Die Aufdampfrate betrug für das Matrixmaterial grundsätzlich 1 nm/s. Dotierte und undotierte Bauelemente wurden durch die Verwendung von halbgeschlossenen Schattenmasken nebeneinander auf das selbe Substrat aufgedampft. Auch die Aluminiumkathoden (100 nm, 1 nm/s) sowie die Lochtransportschicht der Zweischichtbauelemente (60 nm, 0.2 nm/s) wurden in einem Prozeß auf beide Proben aufgebracht. Für Bauteile mit Ca als Material für beide Elektroden wurde zunächst auf dem ITO-Substrat eine dünne Ca-Schicht (20 nm, 0.5 nm/s) abgeschieden. Die Probe wurde dann unter N_2 in die Glovebox transferiert, wo der polymere Halbleiter aufgeschleudert wurde. Nach dem Aufdampfen der zweiten Ca-Elektrode (20 nm, 0.5 nm/s) wurde darauf eine Schutzschicht aus Al (100 nm, 1 nm/s) abgeschieden, um eine Reaktion des Ca mit Sauerstoff und Wasser zu verhindern. Kathoden aus Ag (100 nm) wurden ebenfalls mit einer Rate von 1 nm/s aufgedampft.

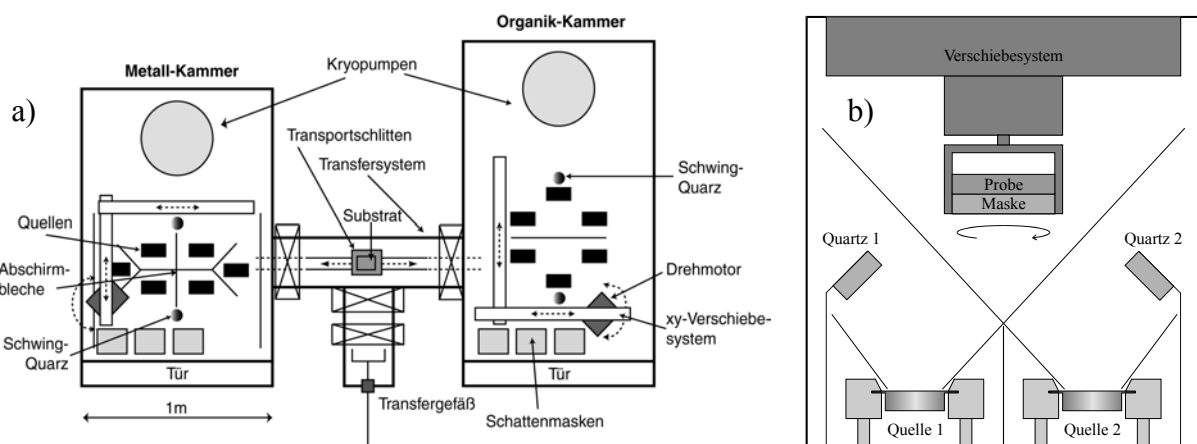


Abbildung 13: (a) Schematischer Aufbau der Bedampfungsanlage: In zwei getrennten Hochvakuum-Kammern für organische und metallische Schichten wird das Material resistiv verdampft, das Substrat wird mittels eines x - y -Verschiebesystems zusammen mit einer geeigneten Schattenmaske über der Materialquelle positioniert. Ein Schwingquarz mißt und regelt die Zunahme der Schichtdicke. Mittels eines Transfersystems kann die Probe von einer Kammer in die andere transportiert werden, in einem verschließbaren Transfergefäß kann die fertige Probe unter inerter Atmosphäre in eine Glovebox gebracht werden. (b) Technische Realisierung des molekularen Dotierens durch Koverdampfen aus zwei Materialquellen.

3.2 Kennlinien

Strom-Spannungs- und Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien der bei Raumtemperatur untersuchten Proben wurden gleichzeitig in einem Meßplatz aufgenommen, der schematisch in Abbildung 14 dargestellt ist. Die Probe wurde dabei in eine Halterung eingebaut, die es ermöglichte, die ITO-Bahnen und die Kathode von oben mit federgelagerten Goldspitzen zu kontaktieren und gleichzeitig mittels einer Photodiode (Siemens BPW-34B) auf der Unterseite die Leuchtdichte aufzunehmen. Kalibriert wurden die Photodioden durch ein Minolta CS-100 Chroma Meter. Die Messung erfolgte durch einen Hewlett Packard Parameter Analyser (HP 4155A), der mittels GPIB Interface durch einen Computer angesteuert wurde. Alle Kennlinien wurden in Stickstoff-Atmosphäre aufgenommen, ohne die Proben vorher der Umgebungsluft auszusetzen.

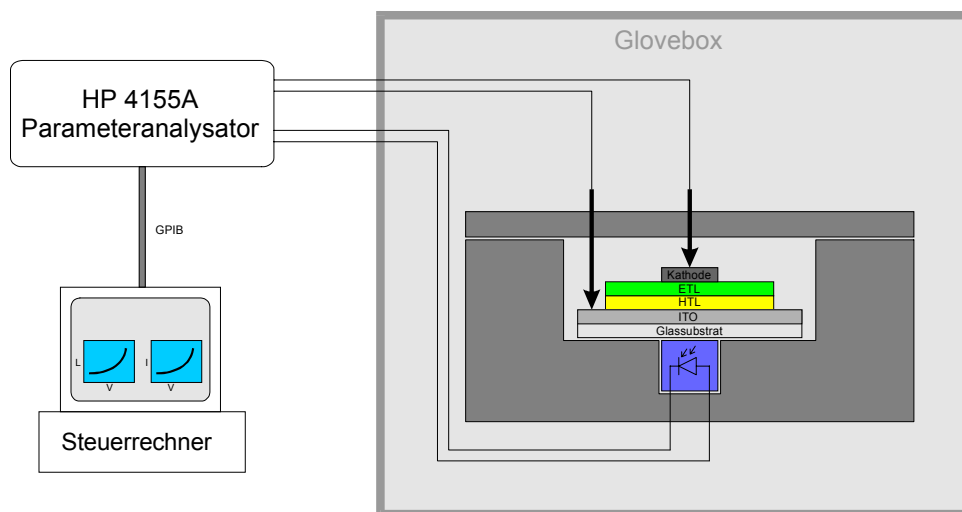


Abbildung 14: Meßplatz zur gleichzeitigen Aufnahme von Strom-Spannungs- und Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien.

Temperaturabhängige I-U-Kennlinien wurden in einem Durchfluß-Kryostaten (Oxford CF) und mittels eines computergesteuerten Elektrometers (Keithley 6517A) aufgenommen, welches gleichzeitig als Spannungsquelle und Strommeßgerät eingesetzt wurde. Der Meßaufbau ist der in Abschnitt 3.6 beschriebene TSC-Meßplatz.

3.3 EL- und PL-Spektren

Elektrolumineszenz und Photolumineszenz Spektren wurden in einem Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer aufgenommen. Die Elektrolumineszenz-Messungen fanden unter Stickstoff-Atmosphäre statt.

3.4 Betriebslebensdauer

Da OLEDs in der technischen Anwendung oft gepulst betrieben werden (z. B. in Passiv-Matrix-Displays), wurde auch die Messung der Betriebslebensdauer der hier untersuchten Zweischicht-Bauelemente im Pulsbetrieb durchgeführt. Dazu wurden die Proben einer periodischen Belastung unterworfen, deren zeitlicher Verlauf durch eine Rechteckfunktion mit einer Frequenz von 200 Hz gegeben ist. Während der Hochsignalphase (20 % der Periode) wurde in Durchlaßrichtung der Diode ein konstanter Strom von +6 mA getrieben, in der Niedrigsignalphase (80 % der Periode) wurde in Sperrichtung eine konstante Spannung von -3 V angelegt, um mögliche Polarisierungseffekte (z. B. durch Ionenwanderung) zu kompensieren. Aufgezeichnet wurde die über die Periode gemittelte Leuchtdichte der Proben als Funktion der Betriebsdauer. Den genauen Aufbau des Meßplatzes gibt Abbildung 15 wieder.

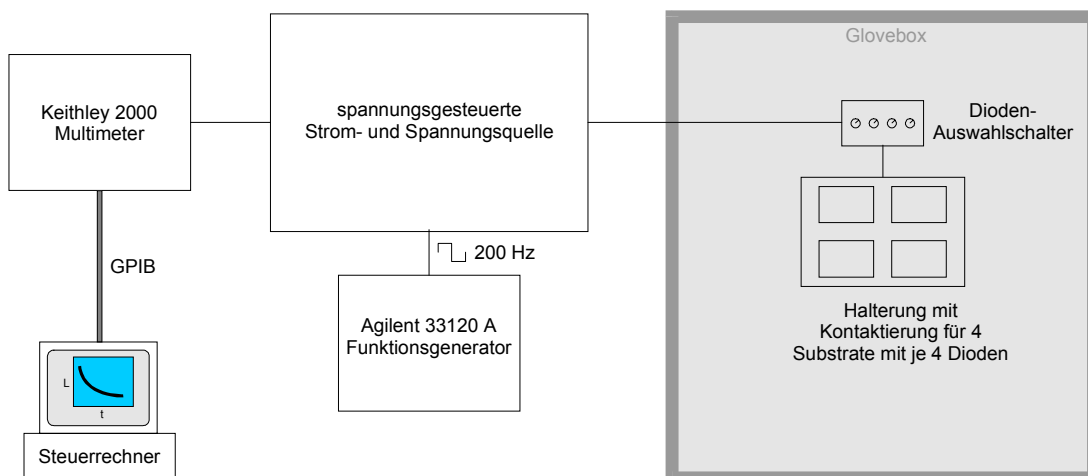


Abbildung 15: Schematischer Meßaufbau zur Ermittlung der Betriebslebensdauer: In einer Probenaufnahme für vier Substrate, ähnlich der in Abbildung 14, werden die Dioden kontaktiert und die Leuchtdichte wird von Photodioden gemessen. Dabei sorgt eine durch einen Rechteckpuls gesteuerte Strom- und Spannungsquelle für eine schnelle Abfolge von konstantem Strom in Durchlaßrichtung der Dioden und konstanter Spannung in Sperrichtung. Spannung und Leuchtdichte werden während der Konstantstrom-Phase durch ein rechnergesteuertes Multimeter ausgelesen und gegen die Zeit aufgetragen.

3.5 Flugzeitexperimente

Die Flugzeitexperimente an Einschicht-Bauelementen der Struktur ITO / α -NPD / Ag wurden an einem Laser-Meßplatz der Universität Stuttgart durchgeführt. Die Schichtdicken betragen $1\ \mu\text{m}$ (α -NPD) und $100\ \text{nm}$ (Ag). Die Proben befanden sich bis zur Messung in inerter Atmosphäre, während der Messung selbst befanden sie sich im Vakuum ($p = 10^{-5}$ mbar). Zur optischen Anregung der organischen Schicht durch die Ag-Elektrode hindurch kam ein N_2 -Laser ($\lambda = 337\ \text{nm}$) mit einzeln auslösbaren Pulsen einer Pulslänge von $10\ \text{ns}$ zum Einsatz. Dabei wurden verschiedene äußere Spannungen im Bereich von 3 bis $40\ \text{V}$ an die Diode angelegt. Durch Umschalten der Polung konnten sowohl Lochströme als auch Elektronenströme gegen die Zeit gemessen werden. Zur Umwandlung des Stroms in ein Spannungssignal diente ein geeigneter Widerstand, die resultierende Spannung wurde mittels eines digitalen Oszilloskops aufgezeichnet. Abbildung 16 zeigt den elektrischen Aufbau des Meßplatzes. Durch ein Heizelement in der Probenkammer konnten die Flugzeitmessungen auch bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden.

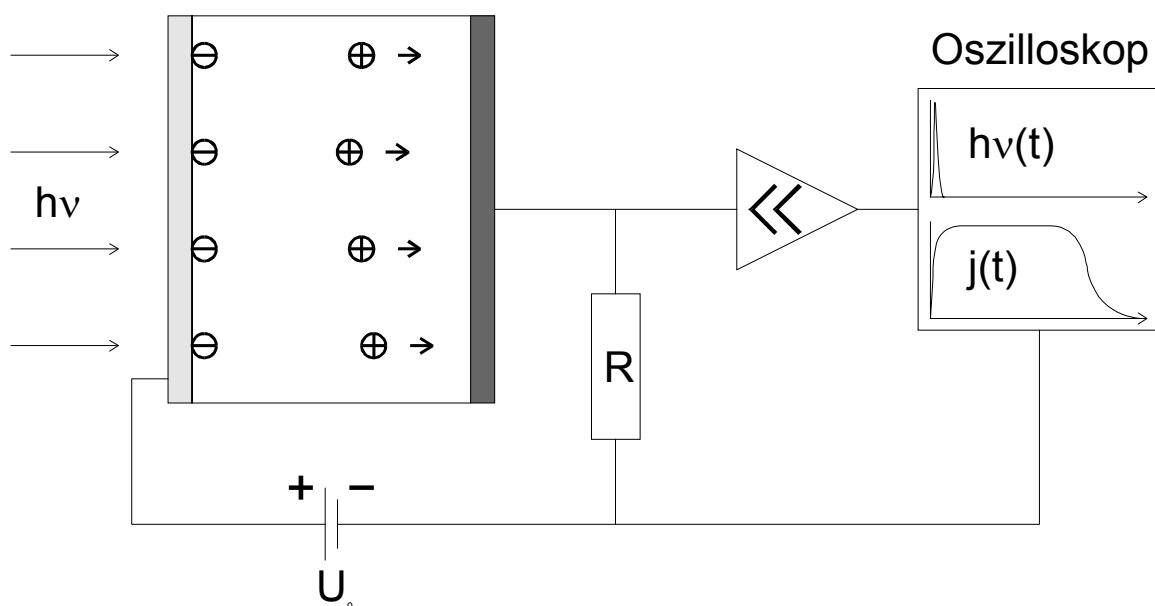


Abbildung 16: Elektrischer Aufbau des Meßplatzes für Flugzeitmessungen: Ein Laserpuls erzeugt freie Ladungsträger in der Nähe einer Elektrode, die sich unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes durch die organische Schicht bewegen und durch den Spannungsabfall über einen Widerstand R als Strom detektiert werden.

3.6 TSC

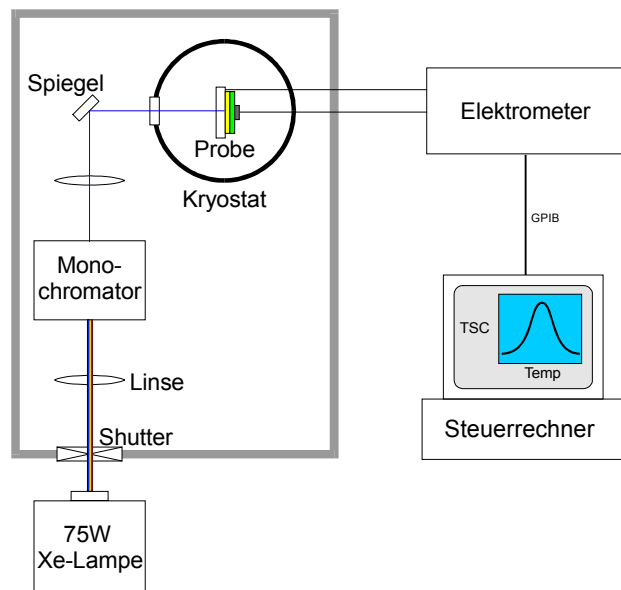


Abbildung 17: Schematischer Aufbau des TSC-Meßplatzes.

Der Meßplatz zur Aufnahme von TSC Spektren ist schematisch in Abbildung 17 skizziert. Zur Messung wurde die Probe auf einem Probenhalter elektrisch kontaktiert und in einen Durchflußkryostaten (Oxford Optistat CF) eingesetzt. Für Proben mit Elektroden aus Ca geschah dies in einer mit Stickstoff gefüllten und sauerstoff- sowie wasserfreien Glovebox. Alle anderen Proben waren während der Montage auf den Probenhalter für ca. 5 min der Umgebungsluft ausgesetzt. Im Dunkeln wurde die Probe mit flüssigem Stickstoff oder Helium auf die Starttemperatur gekühlt. Das optische Füllen der Fallen erfolgte durch fünfminütige Bestrahlung der organischen Schicht mittels einer 150 W Xenon-Lampe in Kombination mit einem Monochromator (Oriol, $\lambda = 400$ nm). Während des optischen Ladens wurde in Sperrrichtung der Diode eine Ladespannung U_L von -0.3 V angelegt; der aus der optischen Anregung resultierende Photostrom I_L wurde mittels eines computergesteuerten Elektrometers (Keithley 6517A) gemessen. Das Elektrometer diente dabei auch als Spannungsquelle. Zum elektrischen Füllen der Fallen wurde an Stelle der optischen Bestrahlung für 5 min eine höhere Ladespannung angelegt, so daß ein Ladestrom I_L aus der Injektion von Ladungsträgern resultierte. Eine positive Ladespannung bedeutet dabei eine Injektion von Löchern aus dem ITO oder der zuerst aufgedampften Metallelektrode und eine Elektroneninjektion aus der zuletzt aufgedampften Elektrode. Unmittelbar nach dem Füllen der Fallen wurde die Auslesespannung U_s , ebenfalls -0.3 V, angelegt und es folgte eine Wartezeit von 5 min. Anschließend

wurde die Temperatur der Probe mit einer Rate von 10 K/min linear erhöht. Eine solche Heizrate konnte mittels zweier separater Heizelemente erreicht werden, die jeweils durch einen Temperaturregler (Oxford) angesteuert wurden. Eines der beiden Heizelemente erwärmte dabei den Kryostaten, das zweite direkt im Probenhalter integrierte Heizelement kontrollierte die Probentemperatur, welche immer 2 K höher eingestellt wurde als die Temperatur des Kryostaten. Als Austausch- und Inertgas im Probenraum diente Helium. Die beim Aufheizen der Probe thermisch aus ihren Fallen befreiten Ladungsträger wurden unter dem Einfluß der Auslesespannung durch das Elektrometer als TSC Strom detektiert.

3.7 Transistoren

Den schematischen Aufbau der untersuchten organischen Feldeffekt-Transistoren zeigt Abbildung 10. Das Substrat bestand aus einem stark n-dotierten Si-Wafer als Substrat und Gate-Elektrode auf dem sich eine 230 nm dicke thermisch gewachsene SiO₂-Schicht mit einer Flächenkapazität von 15 nF/cm² befand. Auf der Oxid-Schicht wurde eine dünne Adhäsions-schicht aus Chrom (10 nm) und eine 50 nm dicke Gold-Schicht abgeschieden. Durch photolithographische Strukturierung entstanden Source- und Drain-Elektroden, die eine in Abbildung 18 veranschaulichte Kammstruktur mit je 50 ineinander greifenden Fingern aufwiesen. Eine Überlappung der Finger von je 2 nm erzeugte so eine Kanalbreite von insgesamt 20 nm, die Kanallänge betrug 5 µm. Die so strukturierten Substrate wurden vom Institut für Halbleitertechnologie der Technischen Universität Darmstadt bezogen. In der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Aufdampfanlage wurde auf diese Substrate eine 50 nm dicke Schicht des organische Halbleiters aufgebracht (1 nm/s). Auch hier wurden durch Koverdampfen molekular dotierte Schichten präpariert. Die Kennlinienfelder wurden mit einem computergesteuerten Hewlett Packard Parameter Analyzer (HP 4155A) aufgenommen.

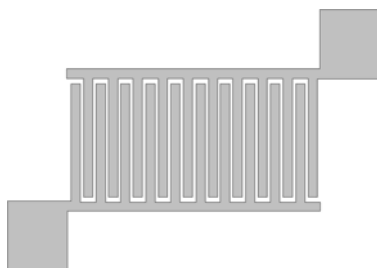


Abbildung 18: Schematische Darstellung der kammartig interdigitierenden Struktur der Source und Drain Elektroden der verwendeten Transistor-Substrate mit Flächen zur Kontaktierung.

4 Einfluß der Meßparameter auf TSC Spektren

Um eine physikalische Meßmethode zur Aufklärung von Probeneigenschaften nutzen zu können, ist es unerlässlich, die Auswirkungen der äußeren Meßbedingungen und -Parameter auf das Meßergebnis zu kennen. Im Folgenden sollen daher einige grundlegende Vorexperimente dargestellt werden, die den Einfluß der verschiedenen Meßparameter auf das TSC Spektrum aufzeigen.

4.1 Ladetemperatur

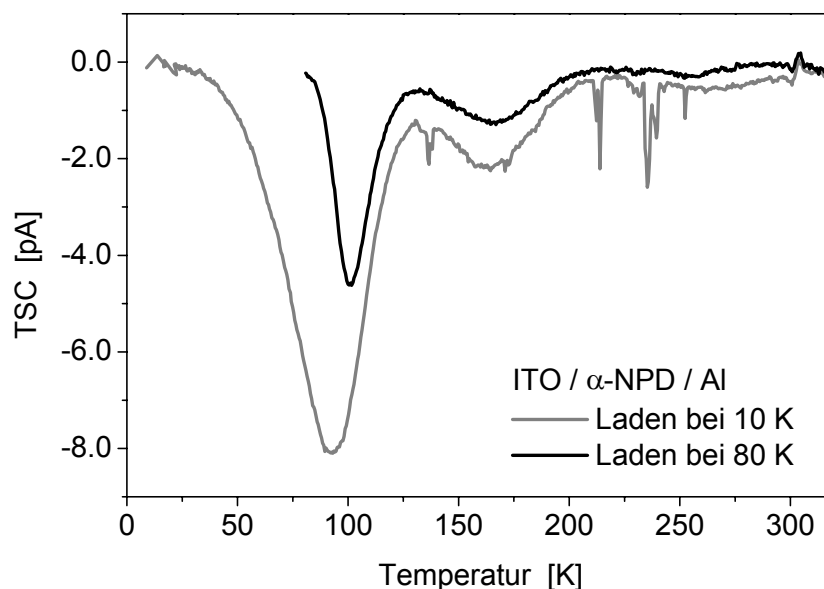


Abbildung 19: Ergebnis der TSC Messung eines α -NPD Einschicht-Bauelements in Abhängigkeit von der Ladetemperatur.

Als Ladetemperatur wird die Temperatur bezeichnet, bei der das Füllen der in der Probe enthaltenen Ladungsträgerfallen geschieht. Abbildung 19 zeigt das typische Ergebnis der TSC Messung eines α -NPD Einschicht-Bauelements. Die graue Kurve entstand nach optischem Füllen der Fallen bei einer Temperatur von 80 K (flüssiger Stickstoff). Deutlich erkennbar sind zwei Maxima des TSC Stroms, eines bei 100 K, das zweite bei etwa 165 K. Die schwarze Kurve stammt von der gleichen Probe, die Ladetemperatur betrug dort aber 10 K (flüssiges Helium). Diese Messung zeigt, daß die beschriebene Bande bei 100 K durch das Laden der Probe bei 80 K abgeschnitten wird. Tatsächlich liegt das Maximum des Signals bei 90 K und

erstreckt sich bis ca. 30 K in den Tieftemperaturbereich. Es handelt sich hierbei um einen ähnlichen Effekt wie den des *thermal cleaning*, der bei den fraktionierten TSC Messungen genutzt wird. Das Spektrum oberhalb von 100 K wird im wesentlichen nicht von der Ladetemperatur beeinflusst. Bei TSC Messungen mit flüssigem Stickstoff als Kühlmittel muß also berücksichtigt werden, daß Signale unterhalb von 100 K nur dahingehend interpretiert werden können, daß noch mit weiteren flacheren Fallen unterhalb des Meßbereichs zu rechnen ist.

4.2 Ladespannung

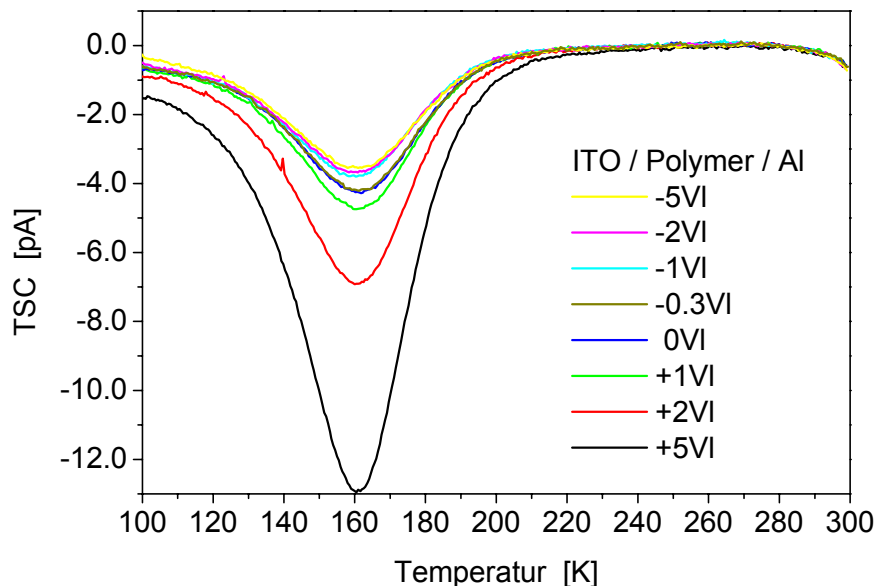


Abbildung 20: TSC Spektren eines polymeren Einschicht-Bauelements in Abhängigkeit von der Ladespannung.

Den Einfluß der beim optischen Füllen der Fallen anliegenden Spannung U_L auf das TSC Spektrum eines polymeren Halbleiters⁴ zeigt Abbildung 20. Die Auslesespannung ist für alle Messungen gleich (-0.3 V). Die Form des Spektrums und die Lage des Maximums bleiben unverändert. Für zunehmend positive Ladespannungen wächst die Intensität des TSC Signals, bei zunehmend negativen U_L bleibt das Spektrum jedoch unverändert, trotz höherer Ladeströme I_L . Da die Transmission der Polymerschicht bei der Wellenlänge des zum Laden verwendeten UV-Lichts ($\lambda_L = 400$ nm) 47 % beträgt und das Material vorwiegend Lochfallen enthält, kann dies durch einen inhomogenen Füllgrad der Lochfallen erklärt werden: Durch

⁴ Die genaue chemische Struktur des PPV-Derivats ist aus Geheimhaltungsgründen nicht bekannt.

weitgehende Absorption des UV-Lichts in der Nähe der transparenten ITO-Elektrode entstehen die meisten Elektronen-Loch-Paare in diesem Bereich der organischen Schicht. Bei negativer U_L werden die Löcher, die nicht sofort eine umliegende Falle füllen, zur Elektrode gezogen und viele im Volumen der Schicht lokalisierte Lochfallen bleiben unbesetzt. Für zunehmend positive Ladespannungen jedoch werden die Löcher immer weiter in das Volumen der Schicht hinein gezogen und können so immer mehr Fallen besetzen. Bei besonders hohen Absorptionskoeffizienten oder dicken organischen Schichten kann durch Messung mit $+U_L$ und $-U_L$ zwischen Elektronenfallen und Lochfallen unterschieden werden [Kar90]. Im allgemeinen jedoch sollte die Anregungswellenlänge λ_L so gewählt werden, daß die Schicht nur eine geringe Absorption aufweist. Die wesentlichen Informationen des TSC Spektrums sind dann von der Ladespannung unabhängig.

4.3 Auslesespannung

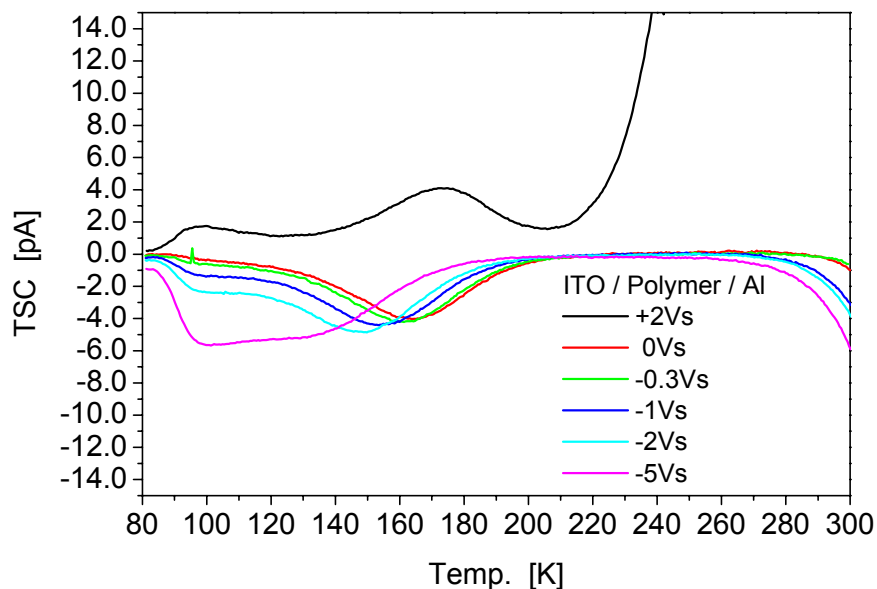


Abbildung 21: TSC Spektren eines polymeren Einschicht-Bauelements in Abhängigkeit von der Auslesespannung.

Einen viel stärkeren Einfluß auf das TSC Spektrum des gleichen Polymers zwischen einer ITO- und Al-Elektrode hat jedoch die äußere Auslesespannung U_S , die während der Temperaturrampe an den Elektroden der Probe anliegt. In Abbildung 21 sind die resultierenden Spektren für verschiedene U_S aber konstante Ladebedingungen zusammengestellt. Bei $U_S =$

0V herrscht in der organischen Schicht lediglich das in negativer Richtung wirkende built-in Feld; der TSC Strom mit einem Maximum bei etwa 160 K ist daher negativ. Wird das Feld durch eine negative externe Spannung verstärkt, so verschiebt sich das TSC Maximum zunehmend zu tieferen Temperaturen. Dabei ist zu beachten, daß für $U_S = -5$ V das Maximum wahrscheinlich bei noch tieferen Temperaturen liegt, durch den in Abschnitt 4.1 beschriebenen Effekt aber außerhalb des Meßbereichs zu finden ist. Die Verschiebung des Spektrums zu tieferen Temperaturen ist mittels einer Verringerung der effektiven Falltiefe durch einen Poole-Frenkel-artigen Effekt zu erklären: die Verkippung des Transportniveaus durch das anliegende elektrische Feld überlagert das Coulomb-Potential der Fallen und führt so zu einer Erniedrigung der wirksamen Energiebarriere (s. Abbildung 22).

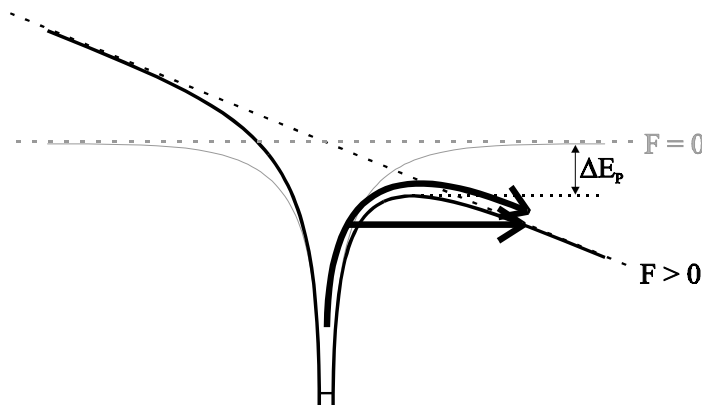


Abbildung 22: Energieniveauschema zur Verdeutlichung des Poole-Frenkel-Effekts: Durch das anliegende elektrische Feld wird die Aktivierungsenergie zur Befreiung eines gefangenen Ladungsträgers abgesenkt.

Bei positiven Auslesespannungen, die die built-in Spannung übersteigen, wird ein positiver TSC Strom erhalten. Mit steigender Spannung verschiebt sich auch hier das Maximum in Richtung tieferer Temperaturen, jedoch sind diese Spektren nicht mehr auswertbar, da schon ab $U_S = +2$ V mit steigender Temperatur einsetzende Injektion von Ladungsträgern aus den Elektroden die TSC Information überlagert. Dies ist auch für große negative Spannungen zu beobachten. Da die während des TSC Experiments insgesamt befreite Ladung mit der Auslesespannung wächst (s. Abbildung 22), bei hohen Auslesespannungen das TSC Signal jedoch von einsetzender Injektion überlagert wird, ist die Methode der TSC nicht geeignet, die maximal in den Ladungsträgerfallen gespeicherte Ladung und damit die absolute Fallendichte des Materials zu ermitteln.

4.4 Heizrate

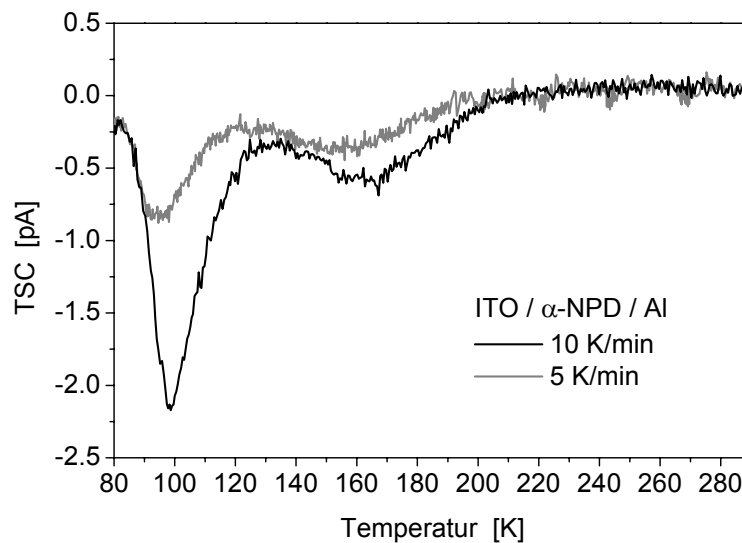


Abbildung 23: TSC Spektren eines α -NPD Einschicht-Bauelements in Abhängigkeit von der Heizrate.

Die der Temperaturrampe zu Grunde liegende Heizfunktion $T(t)$ bestimmt in entscheidendem Maße die Form des TSC Spektrums einer Probe. Prinzipiell kann jede streng monoton steigende Funktion verwendet werden, jedoch macht eine nicht lineare Heizfunktion die Auswertung der TSC Banden recht kompliziert [CMK97]. Wird eine lineare Heizfunktion gewählt, so hat die Heizrate Einfluß auf die Lage der Bandenmaxima. In der Literatur sind oft verwendete Heizraten im Bereich von 1 bis 30 K/min zu finden [CrP70, Kar90, FMT98], bei Materialien mit sehr schnellem Wiedereinfang der thermisch befreiten Ladungsträger können auch Heizraten bis zu 120 K/min vorteilhaft sein [CMK97]. In Abbildung 23 sind zwei TSC Spektren des Lochtransporters α -NPD wiedergegeben, eines mit einer Heizrate von 10 K/min aufgenommen, das andere mit 5 K/min. Deutlich erkennbar ist die Verschiebung beider Maxima zu tieferen Temperaturen und eine geringere Intensität im Falle der kleineren Heizrate. Wegen ihrer geringen Befreiungsrate können Ladungsträger, deren Aktivierungsenergie einer Temperatur T_2 entspricht, bei einer Temperatur $T_1 < T_2$ nur dann befreit werden, wenn ausreichend Zeit zur Verfügung steht. Daher tragen diese Ladungsträger bei langsamerem Aufheizen schon bei niedrigeren Temperaturen zum Strom bei, die TSC Banden verschieben sich zu tieferen Temperaturen. Die niedrigere Intensität des Stroms ist eine Konsequenz aus der längeren Dauer der Messung ($I = Q / t$). Die während der Messung befreite Ladung ist für beide Heizraten gleich groß.

5 Verunreinigungen und Dotierungen

Ladungsträgerfallen in organischen Leuchtdioden werden neben strukturellen Defekten auch chemischen Verunreinigungen in den organischen Transportmaterialien zugeschrieben [Kar90]. In der Vergangenheit wurde vielfältig der Einfluß dieser Fallen auf den elektrischen Transport [BSB96], die Emissionswellenlänge [MMK98] und die Effizienz [SMN00] des Bauteils experimentell untersucht und durch theoretische Modelle beschrieben, beispielsweise im Rahmen der Gleichungen für den raumladungsbegrenzten Strom (s. Kapitel 2.1.3). Dagegen ist über die Rolle, die die chemischen Verunreinigungen für die Ausbildung und die energetische Verteilung der Fallen spielen, bisher wenig bekannt. Lediglich Experimente mit absichtlich verunreinigten (dotierten) organischen Molekülkristallen aus den sechziger und siebziger Jahren belegen, daß sich durch das eindotierte Fremdmolekül das Fallenspektrum des Materials [Roh74] und damit auch die Ladungsträgerbeweglichkeit [PrK75] verändert. An solchen dotierten Kristallen aromatischer Kohlenwasserstoffe wurde beobachtet, daß die Aktivierungsenergie der durch die Dotierung entstandenen Fallen mit der Differenz der HOMO-Energien von Matrix und Fremdmolekül korreliert [GuL67]. Im folgenden Kapitel soll daher die Frage untersucht werden, ob sich die aus einkristallinen aromatischen Kohlenwasserstoffen gewonnenen Informationen auch auf die für die Herstellung von OLEDs relevanten amorphen organischen Halbleitern übertragen lassen, welchen Einfluß also molekulare chemische Verunreinigungen auf die energetische Verteilung der Ladungsträgerfallen in solchen Materialien haben und wie sich dies auf die elektronischen und optischen Eigenschaften der OLEDs auswirkt. Zunächst wurden einige Verfahren der chemischen Analyse zur Anwendung gebracht, um den Grad an Verunreinigung in den in dieser Arbeit verwendeten organischen Materialien zu bestimmen. Dies gestaltete sich problematisch, denn Methoden wie CHN-Verbrennungsanalyse, RFA, GPC, ESI-MS und MALDI-MS zeigten überhaupt keine meßbare Menge an Verunreinigungen. Chromatographische Verfahren wie HPLC lieferten keine reproduzierbaren Daten, da die Chemikalien in gelöstem Zustand leicht mit Luftsauerstoff reagieren. Da sich der Grad an Verunreinigung somit nicht zuverlässig bestimmen und folglich auch nicht mit den elektronischen Eigenschaften der Bauelemente korrelieren ließ, wurde statt der weiteren Aufreinigung der Chemikalien der entgegengesetzte Weg gewählt: Die Materialien wurden während der Herstellung der Dioden durch Dotieren mit elektrisch neutralen Fremdmolekülen absichtlich verunreinigt. Auf diese Weise ist sowohl die Art der Verunreinigung als auch deren Konzentration bekannt und das dotierte Bauelement kann mit einem analog hergestellten undotierten verglichen werden.

5.1 Dotierte OLEDs

Mit elektrisch neutralen Fremdmolekülen dotierte Matrix-Materialien werden für die Herstellung von OLEDs oft genutzt, um die Emissionswellenlänge gezielt zu verändern [DBF99], die Effizienz zu steigern [SMN00] oder die Lebensdauer des Bauteils zu verlängern [AzP02]. Sowohl bei der Auswahl der dazu genutzten Materialien, als auch zur Erklärung der beobachteten Phänomene werden gewöhnlich die Grenzorbitale der Matrix- und Dotiermoleküle herangezogen und miteinander verglichen. Dabei werden die Vakuumniveaus der beiden Stoffe fast immer mit gleicher Energie angenommen. Diese Vorgehensweise basiert auf Dotierexperimenten mit hochreinen und einkristallinen Polyacenen [Kar90]. Werden diesem Prinzip folgend die beiden Lochtransportmaterialien 1-NaphDATA und α -NPD verglichen, so fällt auf, daß die Lage der beiden LUMOs identisch ist, während sich die HOMOs in ihrer Energie um 200 bis 500 meV unterscheiden (vgl. Abbildung 7). Eine Verunreinigung von 1-NaphDATA in einer α -NPD Matrix sollte sich daher bzgl. des Elektronentransports nicht auswirken, wohingegen sie für Löcher eine tiefe Falle darstellen sollte. Im umgekehrten Fall einer α -NPD-Verunreinigung in einer 1-NaphDATA Matrix sollte erwartet werden, daß die Löcher die energetisch ungünstigeren HOMOs der Fremdmoleküle nicht besetzen, so daß die Verunreinigung in diesem Fall nicht als Ladungsträgerfalle wirkt.

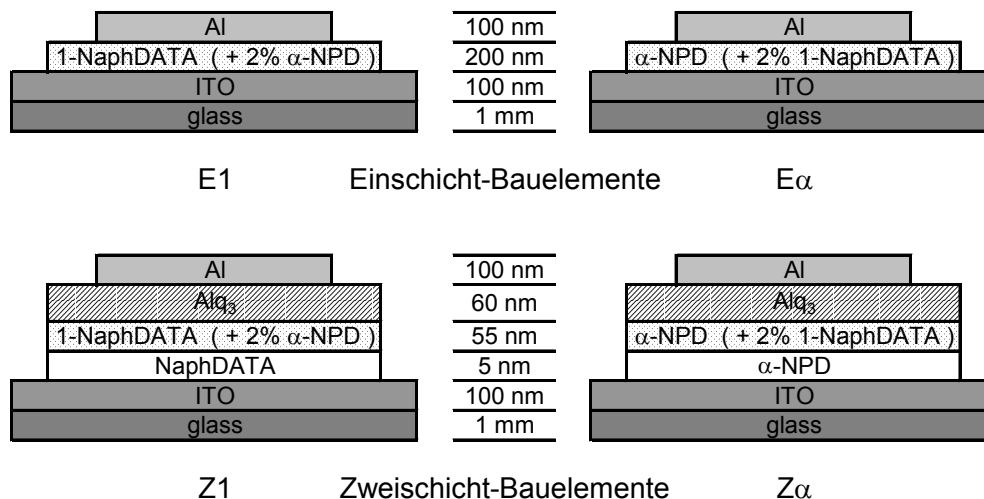


Abbildung 24: Querschnitt durch die untersuchten Ein- und Zweischicht-Bauelemente. Zu jedem der vier molekular dotierten Bauelemente wurde im gleichen Prozeß eine undotierte Referenzprobe hergestellt. Die dünne undotierte Zwischenschicht an der ITO-Anode der Zweischicht-Bauelemente wurde eingefügt, um für dotierte und undotierte Proben die gleichen Injektionsbedingungen zu garantieren.

Um diese modellhafte Vorstellung experimentell zu verifizieren, wurden die in Abbildung 24 im Schnitt dargestellten Bauelemente präpariert. Das Einschicht-Bauelement E1 besteht aus einer 1-NaphDATA Schicht, die durch Koverdampfen mit 2 %⁵ α -NPD dotiert wurde, E α stellt den umgekehrten Fall dar, also eine 1-NaphDATA-dotierte α -NPD Matrix. Die beiden Zweischicht-Bauelemente Z1 und Z α enthalten zwischen der Al-Kathode und der entsprechenden dotierten Lochtransportschicht eine Elektronentransportschicht aus Alq₃. Um durch die Dotierung nur den Transport der Ladungsträger, nicht aber deren Injektionsverhalten zu beeinflussen, wurde bei den Zweischicht-Bauelementen auf der Anodenseite eine dünne Injektionsschicht aus undotiertem Lochleiter eingefügt. Zu jedem der vier Bauelemente wurde im selben Prozeß und mit analogen Parametern eine undotierte Referenzprobe hergestellt.

5.2 Fallenverteilung

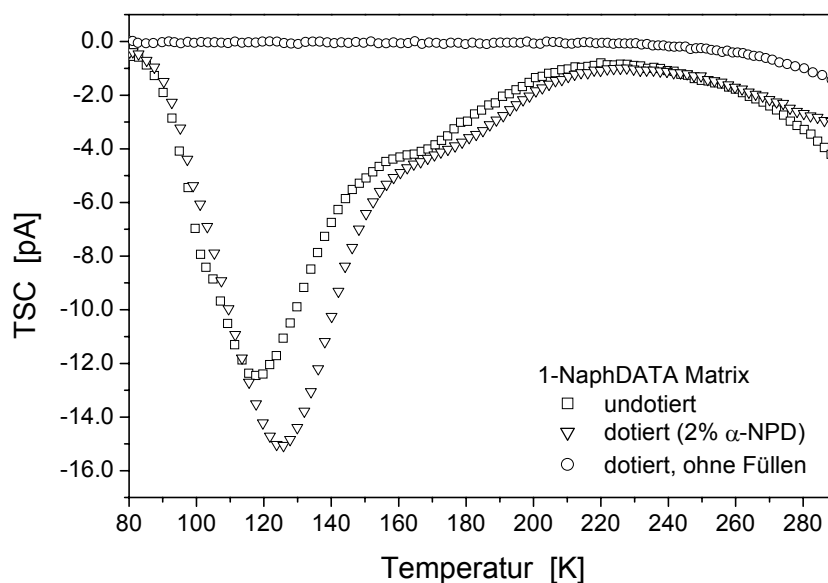


Abbildung 25: TSC Spektrum eines mit 2% α -NPD dotierten 1-NaphDATA Einschicht-Bauelements und der undotierten Referenzprobe. Hinzugefügt ist das TSC Spektrum der dotierten Probe ohne vorheriges Füllen der Fallen.

Von den in Abbildung 24 vorgestellten Einschicht-Bauelementen E1 und E α wurden konventionelle TSC Spektren aufgenommen. Für das dotierte und undotierte 1-NaphDATA Ein-

⁵ Prozentangaben beim Koverdampfen sind Volumenprozent

schicht-Bauelement E1 ist die Auftragung des TSC-Stroms gegen die Temperatur in Abbildung 25 dargestellt. Das Spektrum der undotierten Probe weist zwei wesentliche Signale auf, eines als ausgeprägte Bande mit einem Maximum bei ca. 120 K, ein zweites als Schulter bei ca. 170 K. Die Signale sind recht breit, was auf eine Überlagerung mehrerer TSC Beiträge hindeutet. Tatsächlich besteht die Bande bei 120 K aus der Überlagerung von zwei diskreten Fallenniveaus mit zugehörigen Aktivierungsenergien von 200 und 400 meV [Ste01]. Bei der Betrachtung des Spektrums der mit 2 % α -NPD dotierten Probe fällt auf, daß lediglich in der Position des Bandenmaximums und der zugehörigen Intensität leichte Unterschiede zu erkennen sind, es unterscheidet sich qualitativ jedoch nicht von dem der Referenzprobe. Dies bedeutet, daß eine Verunreinigung von α -NPD in einem 1-NaphDATA Einschicht-Bauelement sogar in einem Konzentrationsbereich von 2 % keine Änderungen in der Verteilung der Ladungsträgerfallen hervorruft.

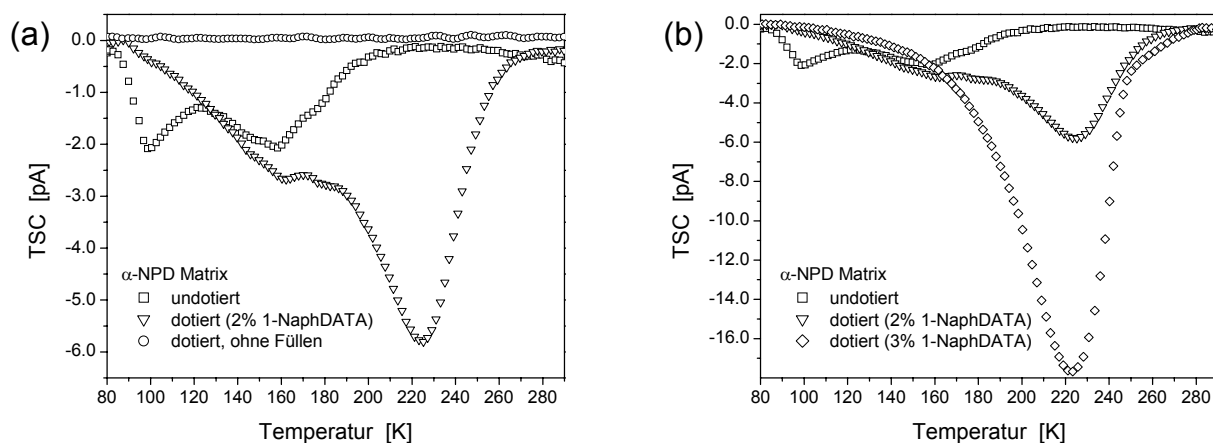


Abbildung 26: (a) TSC Spektrum eines mit 2% 1-NaphDATA dotierten α -NPD Einschicht-Bauelements und der undotierten Referenzprobe. Hinzugefügt ist das TSC Spektrum der dotierten Probe ohne vorheriges Füllen der Fallen. (b) Zusätzlich zu den Spektren aus (a) ist das TSC Spektrum eines mit 3% 1-NaphDATA dotierten α -NPD Einschicht-Bauelements eingefügt.

Auch das in Abbildung 26a wiedergegebene TSC Spektrum des undotierten α -NPD Einschicht-Bauelements E α zeigt zwei separate Banden, deren Maxima bei 100 und 160 K zu finden ist. Aus den in Kapitel 4 vorgestellten TSC Messungen mit flüssigem Helium als Kühlmittel ist jedoch bekannt, daß die in Abbildung 26 gezeigte Tieftemperaturbande durch die thermische Befreiung von Ladungsträgern noch vor Beginn der Temperaturrampe abgeschnitten erscheint und sich in Richtung tieferer Temperaturen tatsächlich bis ca. 20 K er-

streckt. Wird diese Probe nun mit 2 % 1-NaphDATA dotiert, so verändert sich das TSC Spektrum ganz erheblich (vgl. Abbildung 26a): die Tieftemperaturbande verschwindet fast vollständig, während bei 225 K eine ausgeprägte neue Bande entsteht. Das Erscheinen dieses TSC Signals bei höheren Temperaturen zeigt deutlich, daß die Anwesenheit von 1-NaphDATA-Molekülen in einer α -NPD Matrix eine signifikante Anzahl tiefer Ladungsträgerfallen hervorruft. Die Gesamtmenge der während der TSC Messung befreiten Ladung beträgt im Falle des undotierten Bauteils -1.01 nC, im Falle des dotierten -2.68 nC. Dies entspricht einer Fallendichte von 3.15×10^{15} bzw. $8.36 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Die Dichte der durch die Dotierung zusätzlich eingebrachten Fallen beträgt also mindestens $5.21 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Auch eine numerische Anpassung der Bande bei 225 K nach Gleichung 12 ergibt eine Fallendichte von $5.06 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Wie bereits in Kapitel 4.3 dargestellt, kann im TSC Experiment nur ein Bruchteil aller vorhandenen Fallen ausgelesen werden. Wird davon ausgegangen, daß es sich ausschließlich um Lochfallen handelt und wird die Ladespannung von 0.3 V berücksichtigt, so errechnet sich die elektrostatisch maximal in der organischen Schicht speicherbare Ladung nach $Q = 2CU_L$ zu 3.54 nC, was einer Fallendichte von $1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ entspricht. Im präsentierten TSC Experiment an der dotierten Probe werden also etwa 76 % der elektrostatisch füllbaren Fallen detektiert. Unter der Annahme einer Gesamtmoleküldichte von 10^{21} cm^{-3} und einer Dotierung von 2 % sollte die Dichte der eingebrachten Fallen bei ca. $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ liegen, wovon im Experiment aber nur $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, also 250 ppm, detektiert werden. Die Näherung, daß Einfangquerschnitt und Sprungfrequenz für die intrinsischen Fallen in undotiertem α -NPD und die durch Dotieren hinzugefügten Fallen etwa gleich groß sind, führt zu der Annahme, daß auch im TSC Spektrum der undotierten α -NPD-Probe nur 250 ppm der tatsächlich vorhandenen Fallen detektiert werden. Aus dieser Überlegung und der aus Abbildung 19 ermittelten befreiten Ladung von 3.23 nC ergibt sich die Dichte der intrinsischen Fallen in α -NPD zu $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Das Verschwinden von Tieftemperaturbanden in TSC Spektren nach Zugabe einer als tiefe Ladungsträgerfalle wirkenden Dotierung ist schon bei dotierten Anthracen-Kristallen beobachtet worden [Roh74]. Der Effekt kann erklärt werden durch einen bevorzugten Wiedereinfang der aus den flachen Fallen befreiten Ladungsträger durch die in nächster Umgebung befindlichen tiefen Fallen. Somit entsteht durch die Befreiung dieses Ladungsträgers aus der flachen Falle kein meßbarer Verschiebungsstrom und daher auch kein TSC-Signal. Erst wenn die Höhe der Temperatur ausreicht, um auch die tiefe Falle zu entleeren, werden diese La-

dungsträger als TSC Strom sichtbar. Wird die Konzentration der tiefen Falle weiter erhöht, so verstärkt sich der Effekt noch. Daher weist das TSC Spektrum einer mit 3 % 1-NaphDATA dotierten Probe (s. Abbildung 26b) fast ausschließlich die neue bei 225 K zentrierte Bande auf; sowohl das Signal bei 100 K als auch das bei 160 K erscheinen lediglich als verbreiteter Fuß auf der Tieftemperaturseite der bei 225 K zentrierten Bande.

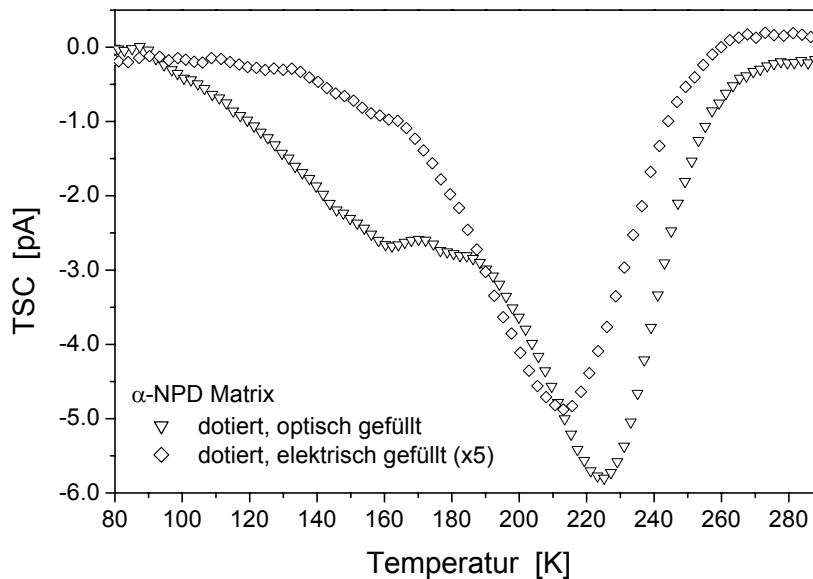


Abbildung 27: TSC Spektrum eines mit 2% 1-NaphDATA dotierten α -NPD Einschicht-Bauelements in Abhängigkeit von der Methode des Fallenfüllens. Das Spektrum der elektrisch geladenen Probe wurde zur besseren Übersicht mit dem Faktor 5 skaliert.

An dieser Stelle stellt sich die Frage, ob die im TSC Spektrum beobachteten durch die 1-NaphDATA-Dotierung hervorgerufenen Ladungsträgerfallen Elektronenfallen oder Lochfallen sind. Allein auf der Grundlage der in Abbildung 26 präsentierten TSC Messungen läßt sich diese Frage nicht beantworten, da durch das optische Füllen der Ladungsträgerfallen beide Ladungsträgerarten in gleichem Verhältnis erzeugt werden. Eine Unterscheidung der Polarität ist also nur möglich, wenn dafür gesorgt wird, daß lediglich eine Sorte Ladungsträger zum Füllen der Fallen zur Verfügung steht. Dies kann dadurch erreicht werden, daß die Probe nicht optisch, sondern elektrisch geladen wird, also durch unipolare Ladungsträgerinjektion aus einer der Elektroden. Abbildung 27 zeigt das TSC Spektrum der dotierten α -NPD Probe nach dem Anlegen einer Spannung von +10V für 5 min - jedoch ohne optische Bestrahlung. Bei einer Barriere von 2 eV für die Injektion von Elektronen aus der Al-Kathode in das LUMO des organischen Halbleiters und einem annähernd ohmschen Kontakt zwischen der ITO-

Anode und dem HOMO ist bei Anlegen einer positiven Spannung davon auszugehen, daß der resultierende Strom ausschließlich von injizierten Löchern getragen wird. Somit sollten auch zum Füllen der Ladungsträgerfallen nur Löcher zur Verfügung stehen und ein beobachtetes TSC Signal weist auf das Vorhandensein einer Lochfalle hin. Das Spektrum der elektrisch geladenen Probe weist nur geringe Intensität auf (s. Abbildung 27), eine Bande bei 215 K ist jedoch deutlich zu erkennen. Die durch die 1-NaphDATA-Moleküle hervorgerufenen Fallen sind somit als Lochfallen identifiziert.

Nachdem die Polarität der detektierten Ladungsträgerfallen ermittelt ist, stellt sich die Frage nach der Fallentiefe, also der Aktivierungsenergie E_a , die nötig ist, um die in diesen Fallen gefangenen Ladungsträger zu befreien. Wie in Kapitel 2.2.3 schon erwähnt, ist die eindeutige Korrelation von Aktivierungsenergie und Temperatur des Maximums der TSC Bande nicht möglich. Wird für die TSC Bande bei 225 K (s. Abbildung 26) eine numerische Anpassung von Gleichung 12 (thermisch stimulierte Ströme erster Ordnung) durchgeführt, so kann eine passable Übereinstimmung erzielt werden, wenn eine Aktivierungsenergie von 220 meV angenommen wird. Dieses Ergebnis ist jedoch wenig verlässlich, da bei der Entwicklung der Gleichungen von einem energetisch diskreten Fallenniveau ausgegangen wird. Selbst wenn es sich bei der besagten Bande um den TSC Strom einer diskreten Falle handeln sollte, so wird das Signal doch von den Banden des undotierten α -NPD überlagert. Eine zuverlässige Isolation des durch die Dotierung hervorgerufenen Signals ist somit nicht möglich. Da die Überlagerung das eigentliche Signal tendenziell verbreitert, ist davon auszugehen, daß die tatsächliche Aktivierungsenergie der Bande bei 225 K größer ist, als die durch die numerische Anpassung ermittelten 220 meV.

Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde die in Kapitel 2.2.3 vorgestellte $T_{\text{start}}-T_{\text{stop}}$ Methode in Verbindung mit dem optischen Füllen der Fallen zur Anwendung gebracht. In Abbildung 28a ist der vollständige Satz von $T_{\text{start}}-T_{\text{stop}}$ Spektren der dotierten α -NPD Probe $E\alpha$ für gleichmäßig steigende Temperaturen T_{stop} aufgetragen. Alle $T_{\text{start}}-T_{\text{stop}}$ Kurven laufen ab einer Temperatur, die ca. 20 K über T_{stop} liegt, in das umhüllende konventionelle TSC Spektrum. Dies belegt, daß die Probe über den Zeitraum der $T_{\text{start}}-T_{\text{stop}}$ Messung stabil bleibt. Die Initial-Rise-Bereiche aller abgebildeten Spektren erfüllen die in Kapitel 2.2.3 erwähnte Bedingung eines Arrhenius-Verhaltens über mindestens eine Größenordnung des Stroms, daher lassen sich aus den Steigungen die den jeweiligen T_{stop} Temperaturen zuzuordnenden Aktivierungsenergien ermitteln. Diese sind in Abbildung 28b dargestellt. Für kleine T_{stop}

Temperaturen sind mit wachsenden T_{stop} Werten steigende Aktivierungsenergien zu verzeichnen, bei höheren Temperaturen aber sind zwei diskrete Plateaus bei 380 und 495 meV erkennbar, wobei der Sprung vom ersten Plateau zum zweiten bei etwa 180 K stattfindet. Korreliert man nun die Temperaturbereiche dieser Plateaus mit den konventionellen TSC Spektren der undotierten und dotierten Probe (vgl. Abbildung 26), so wird klar, daß alle Aktivierungsenergien, die zu T_{stop} Temperaturen unterhalb von 180 K gehören, der undotierten Probe zugeordnet werden müssen, wohingegen das zweite Plateau, welches sich oberhalb von 180 K befindet, den durch die Dotierung verursachten Fallen zugeschrieben werden muß. Da in einer solchen Auftragung gleichbleibende Aktivierungsenergien über einen größeren Temperaturbereich bedeuten, daß die Ladungsträger innerhalb dieses Temperaturbereichs aus einem energetisch diskreten Fallenniveau befreit werden, muß aus diesem Ergebnis geschlossen werden, daß eine Verunreinigung von 1-NaphDATA in einer α -NPD Matrix eine Ladungsträgerfalle mit einer diskreten Aktivierungsenergie von 495 meV verursacht. Besonders bemerkenswert ist dabei, daß diese Energie in den Bereich der in der Literatur berichteten Differenz der HOMO-Energien der beiden Lochtransportmaterialien fällt. Somit scheint sich die zu Beginn des Kapitels 5 dargestellte modellhafte Vorstellung vom direkten Vergleich der HOMO-Niveaus bei gemeinsamem Vakuumniveau für das System α -NPD/1-NaphDATA bestätigt.

Nachdem die Aktivierungsenergien der beteiligten Ladungsträgerfallen ermittelt worden sind, soll nun die Menge der elektrischen Ladung untersucht werden, die bei den jeweiligen Aktivierungsenergien befreit wird. Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, wird diese Ladungsmenge aus der Flächendifferenz zweier aufeinanderfolgender $T_{\text{start}}-T_{\text{stop}}$ Spektren ermittelt und dann mit Hilfe der E_a-T_{stop} -Korrelation aus Abbildung 28b dem $T_{\text{start}}-T_{\text{stop}}$ Spektrum mit kleinerer T_{stop} Temperatur bzw. dessen Aktivierungsenergie zugeordnet. Die Ladungen, die einer ähnlichen Aktivierungsenergie zugeordnet sind, z.B. jeweils die, die zu den beiden in Abbildung 28b gezeigten Plateaus gehören, lassen sich addieren und in einem Balkendiagramm gegen E_a auftragen (s. Abbildung 28c). So entsteht ein Bild der Besetzungsdichte (engl. *density of occupied states*, *DOOS*), also eine Auftragung der Anzahl der nach dem optischen Laden der dotierten Probe E_a besetzten Zustände gegen den energetischen Abstand vom Transportniveau, hier vom HOMO des α -NPD. In Abbildung 28c ist eine solche Auftragung durch eine Gaußkurve (schwarze Linie) ergänzt, die den charakteristischen Aufbau der energetischen Fallenverteilung verdeutlichen soll: bei einer Aktivierungsenergie von 495 meV ist eine relativ scharfe Bande zu erkennen, die die durch die 1-NaphDATA-Dotierung hinzugefügten

Fallen repräsentiert. Darunter liegt eine breite Verteilung von Zuständen mit einem Maximum bei ca. 400 meV. Da diese Zustände im wesentlichen den TSC Signalen unterhalb von 180 K zugeordnet werden können, entspricht die breite Verteilung dem undotierten α -NPD.

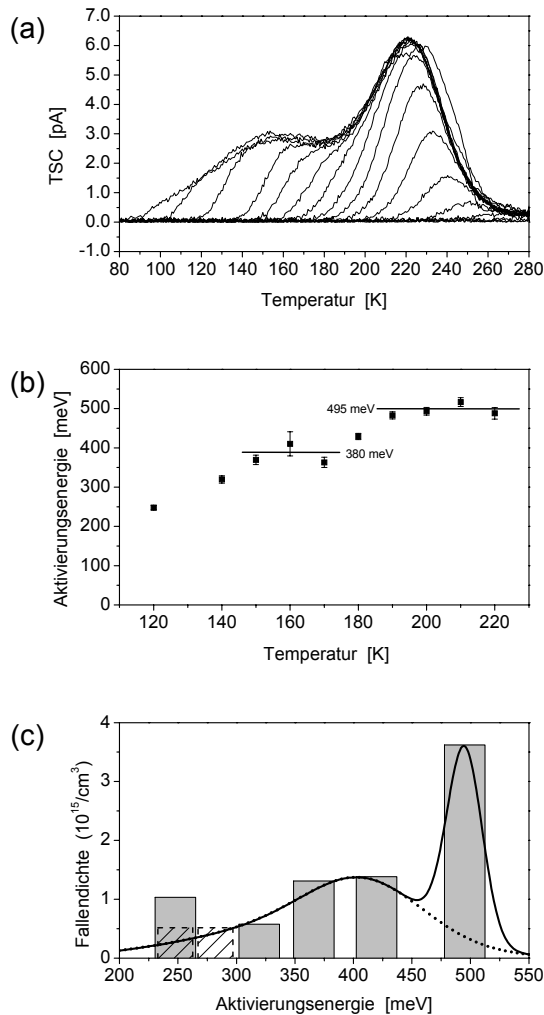


Abbildung 28: TSC Ergebnisse eines 1-NaphDATA-dotierten α -NPD Einschicht-Bauelements: (a) T_{start} - T_{stop} Spektren für verschiedene Temperaturen T_{stop} , (b) Korrelation der Aktivierungsenergien mit den zugehörigen T_{stop} Temperaturen, (c) DOOS (gestrichelte Säulen werden für äquidistante T_{stop} Schritte erwartet, die gaußförmige Kurve wurde zur Verdeutlichung der Meßdaten hinzugefügt).

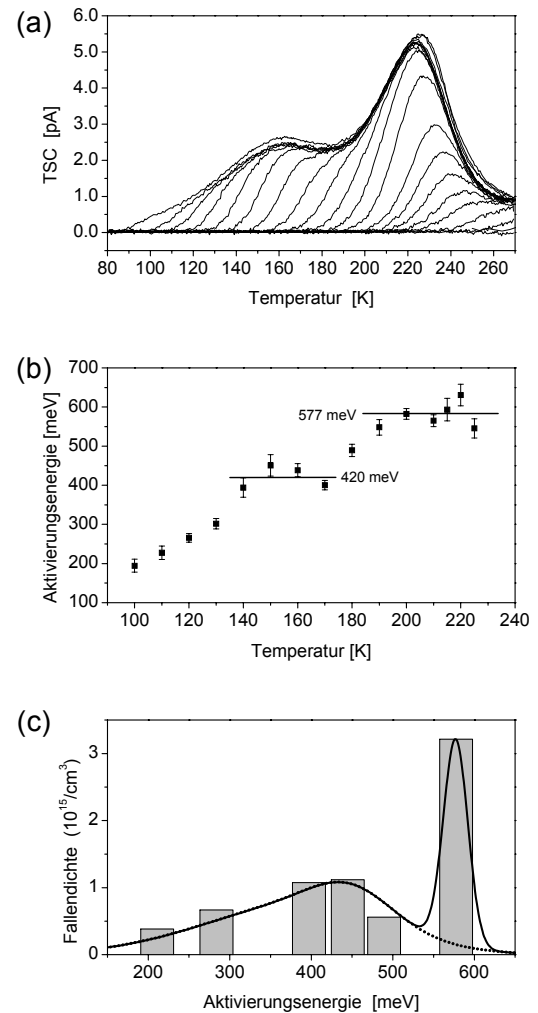


Abbildung 29: TSC Ergebnisse eines MTDATA-dotierten α -NPD Einschicht-Bauelements: (a) T_{start} - T_{stop} Spektren für verschiedene Temperaturen T_{stop} , (b) Korrelation der Aktivierungsenergien mit den zugehörigen T_{stop} Temperaturen, (c) DOOS (die gaußförmige Kurve wurde zur Verdeutlichung der Meßdaten hinzugefügt).

Obwohl das System α -NPD/1-NaphDATA der zu Beginn des Kapitels 5 dargestellten Idee der Erhaltung der Vakuumniveaus recht gut folgt, bleibt offen, ob das beobachtete Verhalten mit den spezifischen elektronischen und sterischen Wechselwirkungen zwischen α -NPD-

Molekülen und 1-NaphDATA-Molekülen zusammen hängt oder ob diese Vorstellung auch auf andere Systeme übertragbar ist. Um dieser Frage nachzugehen, wurde analog zu $E\alpha$ ein Einschicht-Bauelement präpariert, welches statt mit 1-NaphDATA mit 2 % MTDATA dotiert wurde. MTDATA weist zwar eine kleinere LUMO-Energie auf als 1-NaphDATA, besitzt jedoch die gleiche HOMO-Energie. Auch dieses Bauteil wurde der $T_{\text{start}}-T_{\text{stop}}$ Analyse unterworfen, die $T_{\text{start}}-T_{\text{stop}}$ Spektren für steigende Temperaturen T_{stop} sind in Abbildung 29a zu sehen. Es zeigt sich ein sehr ähnliches Bild wie bei der 1-NaphDATA-dotierten Probe: die Tieftemperaturbande des undotierten α -NPD ist fast verschwunden und bei 223 K erscheint eine neue deutlich ausgeprägte Bande. Auch die Auftragung der Aktivierungsenergien gegen T_{stop} (s. Abbildung 29b) liefert eine ähnliche Situation wie im Falle der 1-NaphDATA-Dotierung. Nach mit T_{stop} wachsenden Aktivierungsenergien bei tieferen Temperaturen bilden sich zwei Plateaus aus, eines bei 420 meV, ein weiteres bei 577 meV. Wieder kann durch Vergleich der TSC Spektren der dotierten und der undotierten Probe das Plateau bei höheren T_{stop} Werten den durch die MTDATA-Dotierung verursachten Fallen zugeschrieben werden, während die Aktivierungsenergien unterhalb von $T_{\text{stop}} = 180$ K auf die intrinsischen Fallen des α -NPD zurückzuführen sind. Nach Auswertung der Flächen unter den $T_{\text{start}}-T_{\text{stop}}$ Spektren läßt sich auch für das MTDATA-dotierte α -NPD Einschicht-Bauelement ein Bild der energetischen Fallenverteilung erzeugen (s. Abbildung 29c). Gleichermäßen zeigt sich die bei ca. 420 meV zentrierte breite Verteilung des undotierten α -NPD, der bei 577 meV eine scharfe und intensive Bande überlagert ist, welche die durch die Dotierung verursachten Fallenzustände repräsentiert. Der Unterschied in der energetischen Lage des Verteilungsmaximums der intrinsischen α -NPD-Fallen in dieser Probe zum Verteilungsmaximum der mit 1-NaphDATA dotierten Probe zeigt die Grenzen der verwendeten $T_{\text{start}}-T_{\text{stop}}$ Methode auf. Dennoch stellen die Ergebnisse dieses Dotierexperiments deutlich klar, daß bei der Frage, ob eine in einem Matrixmaterial enthaltene Verunreinigung auch eine Ladungsträgerfalle darstellt, nicht der genaue chemische Aufbau oder die räumliche Struktur des Fremdmoleküls eine Rolle spielt, sondern lediglich die Lage seiner Grenzorbitale relativ zu denen des Matrixmaterials.

5.3 Kennlinien

Die Ergebnisse des vorangehenden Kapitels haben deutlich gemacht, daß sich die energetische Fallenverteilung in einem α -NPD Einschicht-Bauelement durch eine Verunreinigung von 1-NaphDATA drastisch verändert. Für die kommerzielle Anwendung von OLEDs ist

allerdings eher die Frage wichtig, ob diese Veränderung des Fallenspektrums auch im Betrieb der Diode bei Raumtemperatur Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften des Bauelements hat. Diese Fragestellung erfordert die Untersuchung der Strom-Spannung-Kennlinien der in Kapitel 5.1 vorgestellten Bauelemente. Zunächst wurden die I-U-Kennlinien der Einschicht-Bauelemente aufgenommen, an der Probe E α wurden auch temperaturabhängige Messungen durchgeführt.

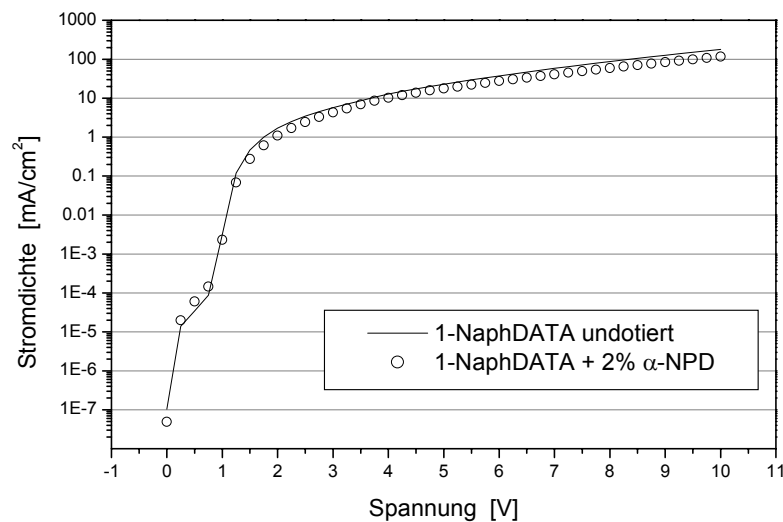


Abbildung 30: I-U-Kennlinie eines mit 2% α -NPD dotierten 1-NaphDATA Einschicht-Bauelements und der undotierten Referenzprobe.

Die bei Raumtemperatur aufgenommenen I-U-Kennlinien der dotierten und undotierten 1-NaphDATA Probe E1 sind in Abbildung 30 wiedergegeben. Es ist klar zu erkennen, daß sich die beiden Kennlinien kaum voneinander unterscheiden. Die TSC Daten aus Kapitel 5.2, die zeigen, daß sich das Fallenspektrum von E1 durch die α -NPD-Dotierung kaum verändert, lassen dieses Ergebnis zwar schon vermuten, die fehlende Veränderung der I-U-Kennlinie macht jedoch deutlich, daß sich die energetisch ungünstiger gelegenen HOMOs der in der dotierten Probe enthaltenen α -NPD Moleküle nicht hinderlich auf den Ladungsträgertransport auswirken. Der Hopping-Transport toleriert also die Anwesenheit von Streuzentren bis zu einer Konzentration von mindestens 2 Vol%. Dieses Ergebnis unterstützt die Vorstellung, daß schon in der undotierten Matrix der Ladungstransport wesentlich durch Streuzentren bestimmt wird, so daß ein Hinzufügen von weiteren Streuzentren in niedriger Konzentration den Transport nicht beeinträchtigt.

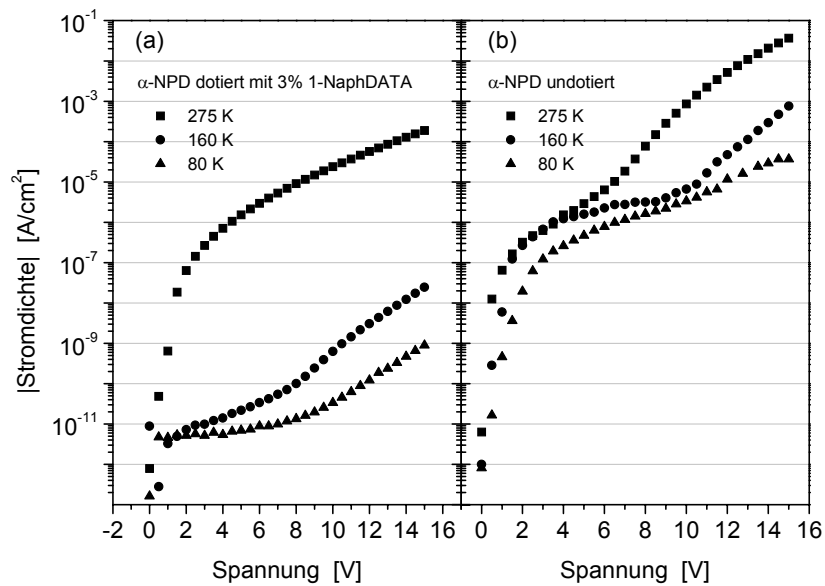


Abbildung 31: I-U-Kennlinie eines mit 3% 1-NaphDATA dotierten α -NPD Einschicht-Bauelements (a) und der undotierten Referenzprobe (b) bei verschiedenen Temperaturen.

Ganz anders als bei der 1-NaphDATA Probe verhalten sich die I-U-Kennlinien des dotierten und undotierten α -NPD Einschicht-Bauelements $E\alpha$. Abbildung 31 zeigt die bei drei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Kennlinien. Im Falle der undotierten Probe fällt auf, daß bei angelegten Spannungen unterhalb von 5 V der Strom durch Erhöhung der Temperatur von 80 auf 160 K um eine Größenordnung steigt, sich bei weiterer Erhöhung auf 275 K aber kaum noch verändert. Ein Vergleich mit dem TSC Spektrum der undotierten Probe (s. Abbildung 26) erklärt dieses Temperaturverhalten: ab einer Temperatur von 160 K sind bereits fast alle intrinsischen Ladungsträgerfallen am Transport beteiligt, so daß von einer weiteren Temperaturerhöhung kaum ein Effekt zu erwarten ist. Bei tieferen Temperaturen jedoch behindern diese Fallen den Ladungstransport durch ihren Einfluß auf die Beweglichkeit. Bei höheren elektrischen Feldern kann ein solches Verhalten nicht mehr beobachtet werden, hier steigt der Strom mit jeder Temperaturerhöhung an. Da der Strom sowohl durch den Transport im Volumen als auch durch die Injektion der Ladungsträger an der Elektrodengrenzfläche limitiert werden kann, kann diese Beobachtung durch eine zusätzlich zur thermischen Injektion auftretende stark temperaturabhängige thermionische Feldemission erklärt werden, die besonders bei hohen elektrischen Feldern auftritt.

Ein anderes Verhalten zeigen die I-U-Kennlinien der dotierten Probe $E\alpha$. Bei niedrigen Temperaturen von 80 oder 160 K liegt der Strom um mindestens drei Größenordnung unter dem

der undotierten Probe. Dies ist auf den starken Einfluß der durch die Dotierung verursachten Fallen zurückzuführen, deren TSC Maximum bei 225 K liegt (vgl. Abbildung 26). Werden diese tiefen Fallen mit injizierten Ladungsträgern gefüllt, so werden sie nicht oder nur sehr langsam entleert und die gefangenen Ladungsträger erzeugen ein elektrisches Feld, welches dem extern angelegten Feld entgegen gerichtet ist. Das dadurch verminderte effektiv wirkende Feld vermag daher nur einen deutlich kleineren Strom zu treiben. Erst bei einer Temperatur, die deutlich oberhalb von 225 K liegt, können die den 1-NaphDATA Molekülen zuzuschreibenden Fallen schnell entleert werden, so daß die Kennlinie bei einer Temperatur von 275 K etwa vier Größenordnungen über der bei 160 K aufgenommenen liegt. Dennoch nehmen die Fallen auch bei Raumtemperatur noch am Transport teil und besonders bei höheren Spannungen übersteigt der im undotierten Bauteil fließende Strom den des dotierten deutlich. Die bei Raumtemperatur aufgenommenen I-U-Kennlinien eines mit 2 % MTDATA dotierten Einschicht-Bauelements und seiner undotierten Referenzprobe sind in Abbildung 32 dargestellt. Wegen der im Vergleich zur 1-NaphDATA -Dotierung etwas größeren Aktivierungsenergie der erzeugten Falle (vgl. Abbildung 29) übersteigt hier der Strom der undotierten Probe den der dotierten um mehr als drei Größenordnungen (bei $U = 10 \text{ V}$).

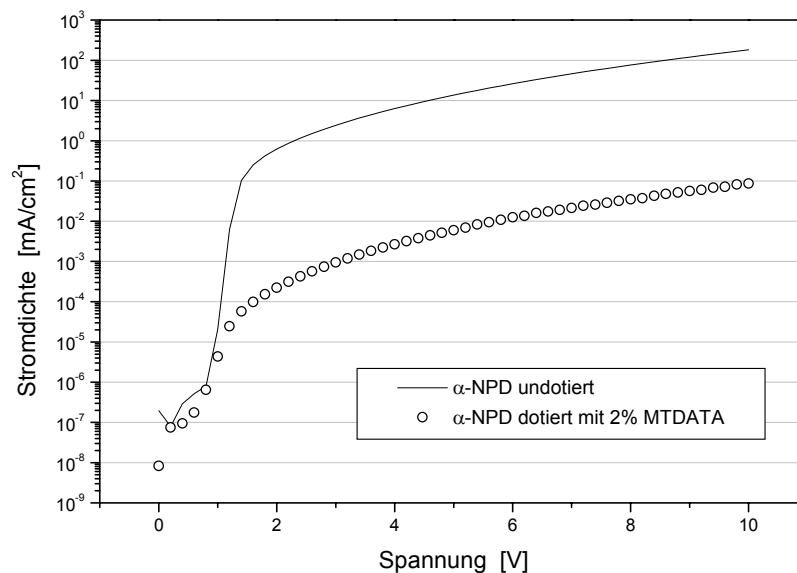


Abbildung 32: I-U-Kennlinie eines mit 2% MTDATA dotierten α -NPD Einschicht-Bauelements und der undotierten Referenzprobe.

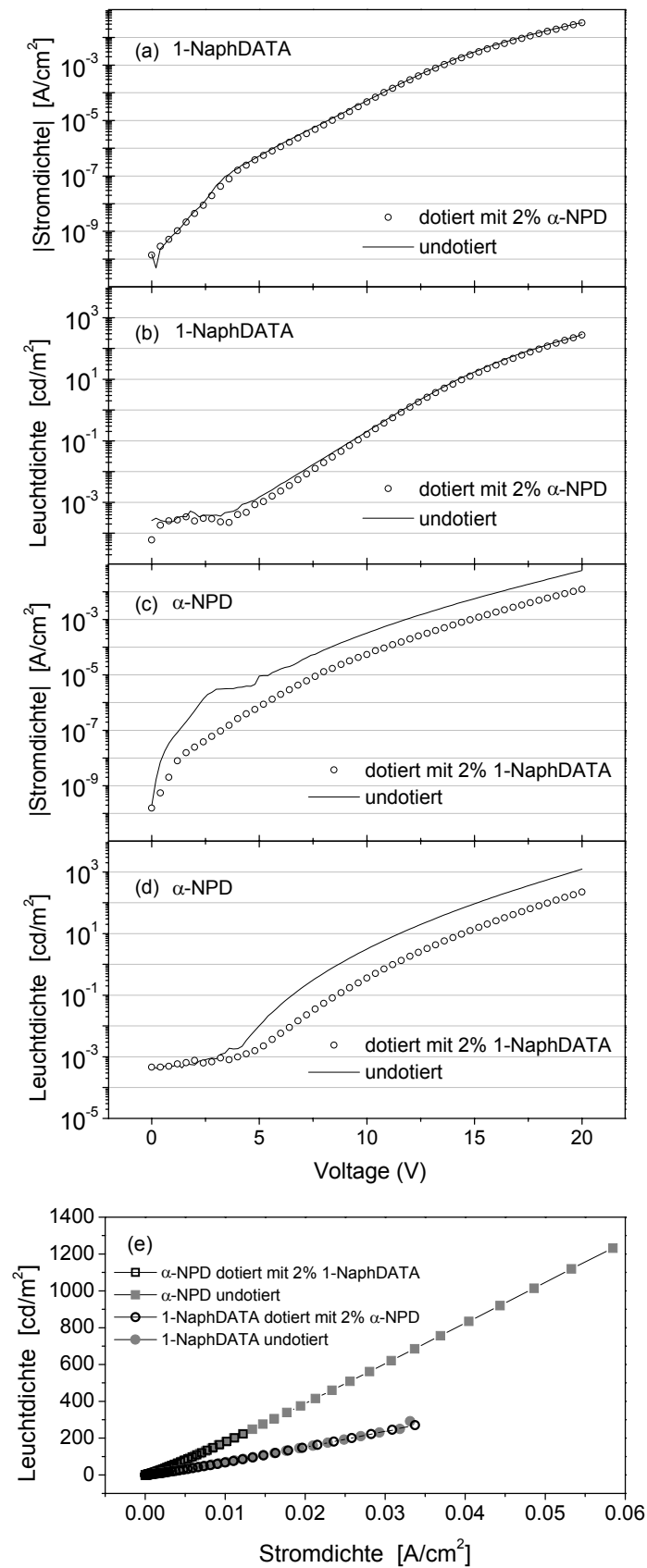


Abbildung 33: (a)-(d) I-U- und L-U-Kennlinien der dotierten (offene Kreise) und undotierten (schwarze Linie) α -NPD und 1-NaphDATA Zweischicht-Bauelemente. (e) Leuchteffizienzen der Bauelemente.

Die diskutierten I-U-Kennlinien der α -NPD Einschicht-Bauelemente aus Abbildung 31 und Abbildung 32 haben gezeigt, daß sich die durch die Dotierung verursachten Ladungsträgerfallen besonders bei tieferen Temperaturen, aber auch bei Raumtemperatur hinderlich auf den Ladungsträgertransport auswirken. Allerdings bestehen technisch relevante organische Leuchtdioden zwecks höherer Effizienz durch balancierten Ladungstransport oft aus zwei Schichten, nämlich einer Lochtransportschicht und einer Elektronentransportschicht. Für letztere wird bei aus kleinen Molekülen hergestellten OLEDs gewöhnlich das Material Alq₃ verwendet. Von solchen Lochleiter/Alq₃-Bauteilen, wie sie auch die in Kapitel 5.1 vorgestellten Zweischicht-Bauelemente Z1 und Z α repräsentieren, ist bekannt, daß die elektrischen und optischen Eigenschaften weitestgehend durch die Alq₃-Schicht bestimmt werden: die Rekombinationszone liegt praktisch vollständig in dieser Schicht und auch der Strom wird durch die kleinere Elektronenbeweglichkeit im Alq₃ im Vergleich zur Lochbeweglichkeit im Lochleiter begrenzt. Es stellt sich daher die Frage, ob sich eine Veränderung des Fallenspektrums durch Dotierung innerhalb der Lochtransportschicht überhaupt auf die Eigenschaften eines Zweischicht-Bauelements auswirken kann. Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurden sowohl I-U-Kennlinien, als auch L-U-Kennlinien von den beiden Zweischicht-Bauelementen Z1 und Z α aufgenommen, sie sind in Abbildung 33 wiedergegeben. Die als Lochtransportschicht 1-NaphDATA enthaltende OLED Z1 zeigt sowohl in der I-U- als auch in der L-U-Kennlinie keine Unterschiede zwischen dotierter und undotierter Probe. Dies bestätigt die schon im Falle des entsprechenden Einschicht-Bauelements gemachte Beobachtung (vgl. Abbildung 30) und ist gleichfalls auf die marginalen Veränderungen des Fallenspektrums durch die Dotierung mit α -NPD zurückzuführen (vgl. Abbildung 25). Ganz anders verhält es sich mit den Dioden E α , in denen α -NPD als Matrixmaterial für die Lochtransportschicht dient. Hier unterscheiden sich im Vergleich zwischen dotierter und undotierter Probe sowohl der Strom als auch die Leuchtdichte bei gegebener Spannung um etwa eine Größenordnung. Da wegen der zwischen Anode und Lochtransportschicht eingefügten undotierten Injektionsschicht die Ladungsträgerinjektion durch das Dotieren nicht beeinflusst sein kann, weist dieses Ergebnis darauf hin, daß sich durch das Hinzufügen der tiefen Falle durch die Dotierung die Beweglichkeit der Löcher in der Lochtransportschicht so stark vermindert, daß sie kleiner wird als die Beweglichkeit der Elektronen im Alq₃ ($\mu_e = 3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [NOO00]). Diese Vorstellung soll in Kapitel 5.4 näher untersucht werden.

In Abbildung 33e ist für die untersuchten dotierten und undotierten Zweischicht-Bauelemente die Leuchtdichte bei gegebener Spannung gegen den bei dieser Spannung fließenden Strom

aufgetragen, die Steigung der Graphen gibt also die Leuchteffizienz der Dioden wieder (vgl. Definition der Leuchtdichte in Kapitel 2.1.4). In dieser Darstellung wird deutlich, daß sich sowohl für Z_1 als auch für Z_α die Effizienz durch die Dotierung nicht verändert. Das bedeutet, daß die in der L-U-Kennlinie der dotierten Probe Z_α erkennbare deutlich absinkende Leuchtdichte lediglich auf den im gleichen Maße schwächeren Strom zurückzuführen ist, nicht aber auf einen veränderten Rekombinationsmechanismus. Dieses Ergebnis stimmt bestens mit berichteten Beobachtungen an anderen Lochleiter/Alq₃-Dioden überein [GAB99], wonach die Effizienz des Bauelements nicht von der Ladungsträgerbeweglichkeit des Lochleiters, sondern wesentlich von der Höhe der Energiebarriere zwischen Lochleiter und Alq₃ abhängt.

Abbildung 33e enthält aber noch eine weitere Information. Die Effizienz der OLED mit α -NPD als Lochtransportschicht ist mehr als doppelt so groß wie die der 1-NaphDATA Diode. Dies kann verstanden werden, wenn bedacht wird, daß die Energiebarriere für den Übertritt eines Lochs aus dem Lochleiter in das Alq₃ für 1-NaphDATA deutlich größer ist als für α -NPD. Die Folge ist eine kleinere Wahrscheinlichkeit für diesen Übertritt und mithin eine längere Aufenthaltsdauer der Löcher an der Grenzfläche zum Alq₃. Durch eine dort stattfindende Exziplexbildung kann die Wahrscheinlichkeit einer strahlungslosen Rekombination mit Elektronen aus dem Alq₃ erhöht sein [GAB99] und der Anteil strahlend zerfallender Exzitonen sinkt.

5.4 Ladungsträgerbeweglichkeit

Die Erkenntnisse aus der Untersuchung der I-U- und L-U-Kennlinien haben zu der Vorstellung geführt, daß die Erzeugung der tiefen Fallen durch die Dotierung mit 1-NaphDATA die Beweglichkeit der Löcher innerhalb der Lochtransportschicht stark verringert, so daß diese den durch die Diode fließenden Strom begrenzt und nicht mehr die Elektronenbeweglichkeit im Alq₃. Um eine erste Abschätzung zu erhalten, ob sich die Lochbeweglichkeit einer α -NPD-Schicht durch Zufügen einer Dotierung von 2 % 1-NaphDATA tatsächlich ändert, wurde die Feldeffektbeweglichkeit bestimmt. Dazu wurden organische Feldeffekt-Transistoren aus dotiertem und undotiertem α -NPD hergestellt, deren Ausgangskennlinienfelder (I_D gegen U_D bei U_G als Parameter) und Transferkennlinienfelder (I_D gegen U_G bei U_D als Parameter) aufgezeichnet wurden. Die beiden Auftragungen sind jeweils für dotierte und undotierte Proben in Abbildung 34 zusammengefaßt. In den Ausgangskennlinienfeldern bei-

der Transistoren ist das typische OFET-Verhalten gut zu erkennen: bei kleinen Spannungen U_D zeigt sich ein linearer Anstieg des Drainstroms I_D , dessen Steigung proportional zur gewählten Gatespannung U_G ist. Bei höheren Drainspannungen flacht der Anstieg jedoch ab und es findet eine Sättigung des Stroms statt. Der Vergleich der beiden Transistoren zeigt für das undotierte Bauelement bei gleicher Gatespannung sehr viel höhere Ströme als für die dotierte Probe. Diese Tendenz ist auch aus den Transferkennlinienfeldern ersichtlich. In dieser Auftragung steigt der Strom zunächst quadratisch an, um dann bei höheren Gatespannungen in ein lineares Verhalten überzugehen.

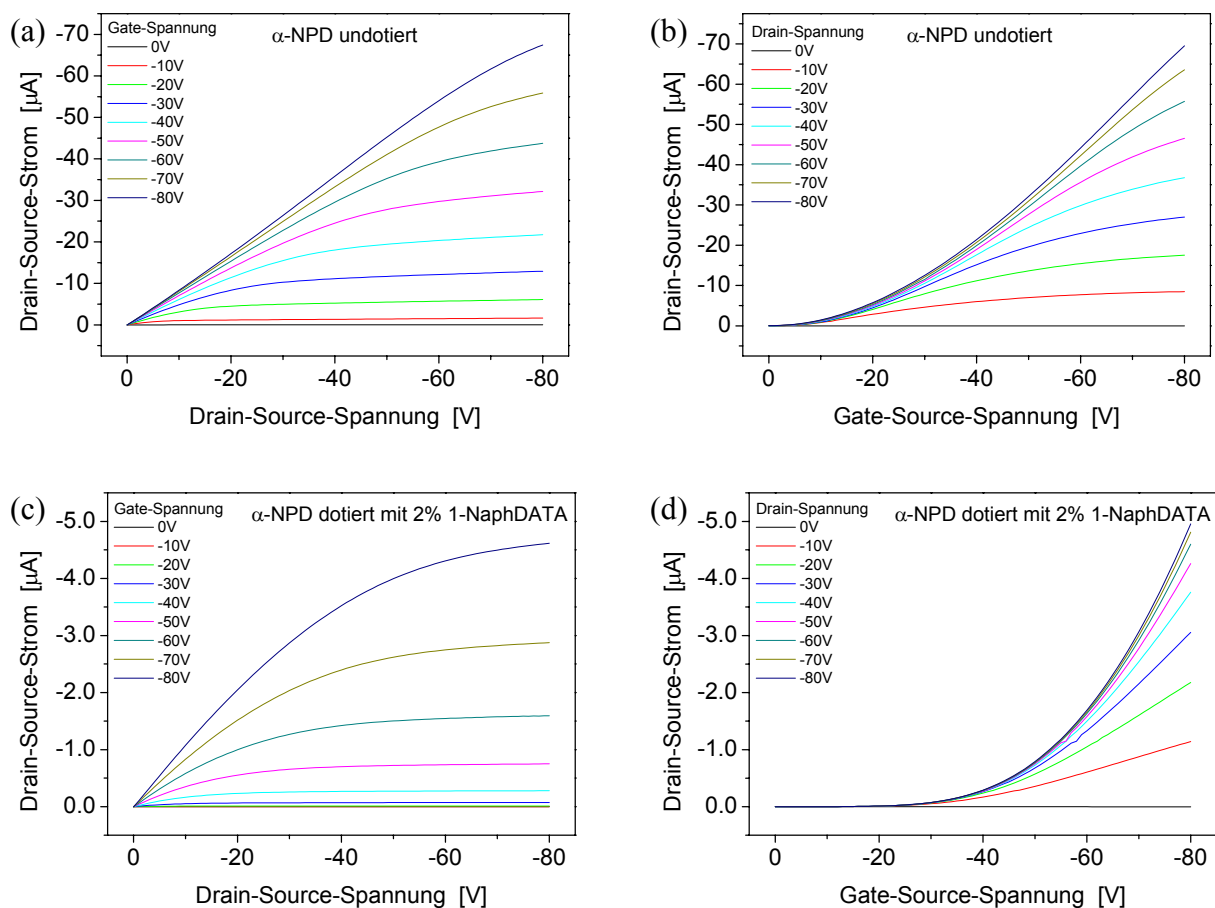


Abbildung 34: Ausgangs- (a, c) und Transferkennlinienfelder (b, d) des 1-NaphDATA-dotierten und undotierten α -NPD OFETs.

Um eine Aussage über die Feldeffektbeweglichkeit machen zu können, ist in Abbildung 35 für beide Proben die Wurzel des Drainstroms für eine Drainspannung von -80 V gegen die Gatespannung aufgetragen. Gemäß Gleichung 14 kann so der quadratische Anstieg der Trans-

ferkennlinie linear angepaßt werden und aus der Steigung dieser Geraden ergibt sich die Feldeffektbeweglichkeit μ . Für die undotierte Probe wird dabei ein Wert von $\mu = 4.58 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ermittelt, für den dotierten Transistor ergibt sich $\mu = 7.40 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, also eine um den Faktor 6.2 geringere Feldeffektbeweglichkeit.

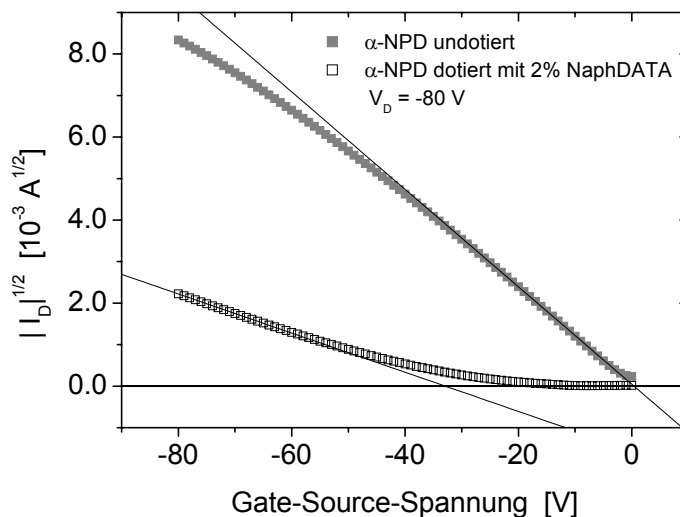


Abbildung 35: Auftragung der Wurzel des Drain Stroms gegen die Gatespannung für den dotierten und undotierten α -NPD OFET.

Die Auftragung in Abbildung 35 enthält neben den Feldeffektbeweglichkeiten noch eine weitere Information. Bei der Kennlinie des dotierten Transistors beginnt der lineare Anstieg des Stroms erst nach Erreichen einer Schwellspannung von etwa -32 V , während der Strom des undotierten Bauelements schon bei einer Gatespannung von wenigen Volt den linearen Bereich erreicht. Der verzögerte Anstieg für den dotierten Fall ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß in diesem Transistor die durch die Gatespannung im organischen Halbleiter erzeugten Ladungsträger zunächst Ladungsträgerfallen auffüllen und daher nicht am Transport teilnehmen können. Erst wenn U_G die Schwellspannung U_T überschreitet, stehen freie Ladungsträger für den Source-Drain Strom zur Verfügung. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem veränderten Fallenspektrum des mit 1-NaphDATA dotierten α -NPD.

Die aus den Transferkennlinien bestimmten Feldeffektbeweglichkeiten sind jedoch nicht ohne weiteres auf die Ladungsträgerbeweglichkeit in einer OLED übertragbar, denn im Betrieb des Feldeffekt-Transistors findet der Ladungstransport vornehmlich in einer dünnen Schicht des organischen Halbleiters statt, die sich direkt an der Grenzfläche zwischen Isolator und Halb-

leiter befindet. Dadurch wirkt sich die Beschaffenheit der Grenzfläche, insbesondere deren Einfluß auf die Ordnung der ersten Monolage des organischen Halbleiters direkt auf die Feldeffektbeweglichkeit aus. Ferner ist in der dünnen Kanalschicht durch die Akkumulation von Ladungsträgern die Ladungsträgerdichte so hoch, daß bei hinreichend hoher Gatespannung viele Fallen im Kanal bereits aufgefüllt sind und somit nicht mehr am Transport teilnehmen. Daher kann sich die Feldeffektbeweglichkeit erheblich von der Volumenbeweglichkeit unterscheiden, die für den Ladungsträgertransport in einer OLED bestimmend ist. Ein geeignetes Experiment, um diese Volumenbeweglichkeit in einer OLED direkt zu messen, ist die Flugzeit (engl. *time-of-flight*, TOF) Technik. Mit dieser Methode werden durch optische Anregung mit einem gepulsten Laser an einer der Elektroden Ladungsträger beider Polarität erzeugt. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes kann dann eine Ladungsträgersorte durch die Diode getrieben werden, die anderen werden unmittelbar an der bestrahlten Elektrode entladen. Aus dem aufgezeichneten Strom wird so die Transitzeit der Ladungsträger ermittelt und nach Gleichung 6 ergibt sich daraus die Beweglichkeit. Um eine solche Messung durchzuführen, wurden dotierte und undotierte α -NPD Einschicht-Bauelemente mit einer Dicke von ca. 1 μm und einer Silber-Kathode präpariert.

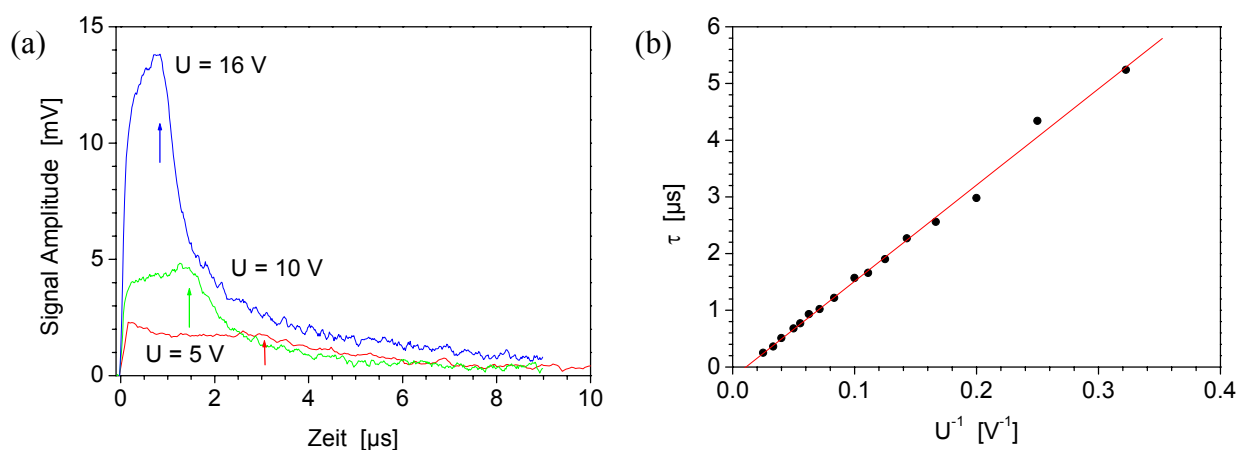


Abbildung 36: Ergebnisse der TOF Messung an einem undotierten α -NPD Einschicht-Bauelement: (a) TOF Signal (Löcher) für drei verschiedene Werte der angelegten Spannung, die Pfeile markieren die Transitzeit; (b) Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit durch lineare Anpassung an die Auftragung der Transitzeiten gegen die reziproke Spannung.

TOF-Messungen der undotierten Probe ergaben einen Verlauf des Stroms mit der Zeit wie ihn Abbildung 36a exemplarisch für drei ausgewählte äußere Spannungen zeigt. Dabei bedeuten positive Spannungen einen Transport der Löcher durch die organische Schicht. Deutlich zu

erkennen sind die Plateaus, die sich nach dem ersten Anstieg des Stroms ausbilden. Das Ende eines solchen Plateaus (durch Pfeile gekennzeichnet) markiert die Transitzeit der Ladungsträger. Werden diese Transitzeiten für verschiedene Spannungen gemessen und gegen die reziproke Spannung aufgetragen, so läßt sich aus der Steigung einer linearen Anpassung an die Meßpunkte (s. Abbildung 36b) ein gut reproduzierbarer Wert für die Lochbeweglichkeit ermitteln. Im Falle der undotierten Probe ergibt sich auf diese Weise eine Lochbeweglichkeit bei Raumtemperatur von $\mu = (5.56 \pm 0.10) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dabei zeigt die Probe über einen Bereich des elektrischen Feldes von 3×10^4 bis $4 \times 10^5 \text{ V/cm}$ ein lineares Verhalten der Beweglichkeit mit der reziproken Spannung. Der ermittelte Wert für die Lochbeweglichkeit stimmt gut mit den in der Literatur berichteten und aus TOF-Messungen gewonnenen Lochbeweglichkeiten in α -NPD überein [DLW99, NOO00].

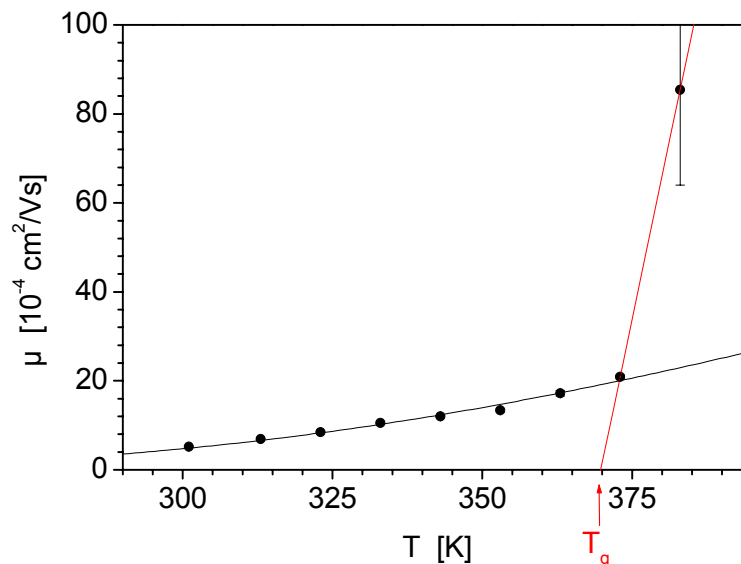


Abbildung 37: Lochbeweglichkeit in α -NPD als Funktion der Temperatur. Die schwarze Kurve ergibt sich aus einer numerischen Anpassung nach Gleichung 5. Eine Gerade durch die letzten beiden Meßpunkte vor dem Versagen des Bauelements schneidet die Temperatur-Achse gerade bei der Glasübergangstemperatur von α -NPD.

Werden die TOF-Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, so erhält man mit der gleichen Methode der Auswertung die Abhängigkeit der Lochbeweglichkeit von der Temperatur. Eine solche Auftragung ist in Abbildung 37 zu sehen. Bis zu einer Temperatur von 373 K wächst die Beweglichkeit mit der Temperatur langsam, ab 373 K steigt sie sprunghaft an. Wird der numerische Parameter in Gleichung 5 zu $c = 2/3$ gewählt und wird die Gleichung an die Meßpunkte bis 373 K numerisch angepaßt, so ergibt sich die in Abbildung 37

eingefügte schwarze Kurve und eine Standardabweichung der gaußförmigen Zustandsdichte im HOMO von 78 meV. Dieser Wert stimmt mit anderen berechneten und experimentell bestimmten Standardabweichungen von 50 – 100 meV [Bäs93 und Referenzen darin] gut überein. Verlängert man die Verbindungslinie zwischen den Datenpunkten bei 373 und 383 K auf die x-Achse, so ergibt sich ein Schnittpunkt von ca. 368 K (95 °C). Diese Temperatur entspricht recht genau der Glasübergangstemperatur des α -NPD von 96 °C [SIK98]. Die ab 373 K sprunghaft ansteigende Beweglichkeit ist also möglicherweise auf eine Annäherung der Kathode an die Anode zurückzuführen, die durch das anliegende elektrische Feld und die beginnende Erweichung des organischen Materials ermöglicht wird. Diese Vorstellung wird dadurch unterstützt, daß die Diode ab einer Temperatur von 393 K ein Kurzschlußverhalten zeigt.

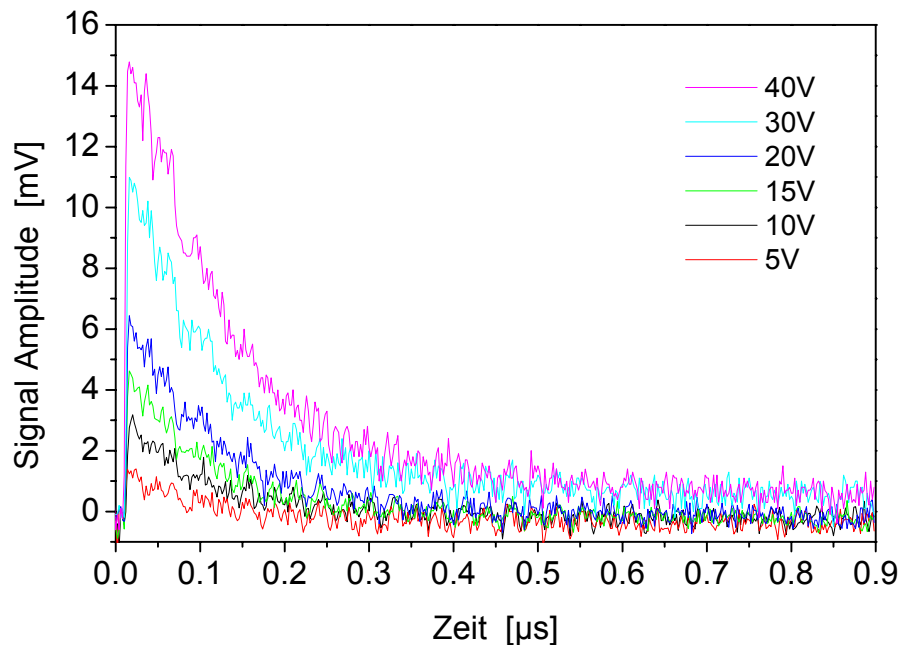


Abbildung 38: Ergebnisse der TOF Messung an einem mit 2% 1-NaphDATA dotierten α -NPD Einschicht-Bauelement: TOF Signal (Löcher) für verschiedene Werte der angelegten Spannung.

Analoge TOF-Messungen wurden auch an der mit 2 % 1-NaphDATA dotierten Probe durchgeführt, einige repräsentative Meßkurven sind in Abbildung 38 wiedergegeben. Der Verlauf des Stroms mit der Zeit weist bei dieser Probe jedoch kein Plateau auf, es ist ein sofortiger exponentieller Abfall des Stroms auf einen Wert nahe der Detektionsgrenze festzustellen. Diese Beobachtung legt nahe, daß die freien Ladungsträger unmittelbar nach ihrer optischen Generation in tiefen Fallen gefangen werden und daher nicht mehr zu einem meßbaren Strom

beitragen können. Aus diesem Grund konnte aus den TOF-Messungen an der dotierten Probe kein Wert für die Beweglichkeit ermittelt werden. Allerdings kann aus dem Ergebnis zumindest geschlossen werden, daß sich die Beweglichkeit der Löcher in α -NPD nach dem Hinzufügen von tiefen Fallen durch die 1-NaphDATA -Dotierung erheblich verringert.

5.5 Elektro- und Photolumineszenz

In den Kapiteln 5.3 und 5.4 konnte gezeigt werden, wie sich ein durch Dotierung verändertes Fallenspektrum auf die elektrischen Eigenschaften von organischen Leuchtdioden auswirkt. Die Frage, die konsequenterweise als nächste gestellt werden muß, ist die nach dem Einfluß des Fallenspektrums auf die optischen Eigenschaften der OLED.

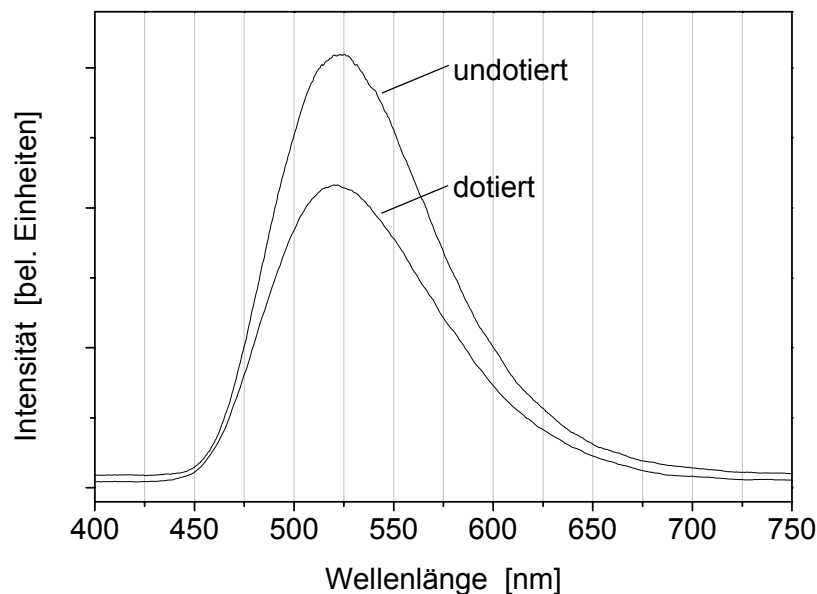


Abbildung 39: Elektrolumineszenzspektren der 1-NaphDATA-dotierten und undotierten α -NPD Zweischicht-Bauelemente Z α .

Zunächst wurden die Elektrolumineszenz-Spektren der Zweischicht-Bauelemente aufgenommen, um eine mögliche Veränderung in der Emissionswellenlänge durch die Dotierung zu untersuchen. Die Spektren der mit 15 V betriebenen OLED Z α sind in Abbildung 39 wiedergegeben. Es ist klar erkennbar, daß die deutliche Änderung der Fallverteilung (vgl. Abbildung 26) keinerlei Differenzen in den Elektrolumineszenzspektren verursacht. Das Maximum der Emission befindet sich bei beiden Proben bei 523 nm und liegt damit in dem in der Literatur berichteten Bereich der für Alq₃ typischen Emissionswellenlänge [OkS00]. Dieses

Ergebnis bestätigt die schon in Kapitel 5.3 abgeleitete Aussage, daß in einem Zweischicht-Bauelement eine Änderung der Fallenverteilung durch das Einbringen einer Dotierung innerhalb der Lochtransportschicht zwar den Transport der Löcher zur inneren Grenzfläche beeinträchtigt, nicht aber die im Alq_3 stattfindende Rekombination der Ladungsträger beeinflusst. Ferner wird dadurch auch die Erkenntnis untermauert, daß es sich bei den im TSC Spektrum des dotierten α -NPD Einschicht-Bauelements gefundenen knapp 500 meV tiefen Fallen um Lochfallen handelt. Wären diese nämlich Elektronenfallen, so wäre über die Zwischenstufe der Falle ein erleichterter Übertritt von Elektronen aus dem Alq_3 in die Lochtransportschicht zu erwarten. Dieser jedoch müßte sich in einer sichtbaren Ladungsträgerrekombination innerhalb der Lochtransportschicht und damit in einer Veränderung des Elektrolumineszenzspektrums äußern.

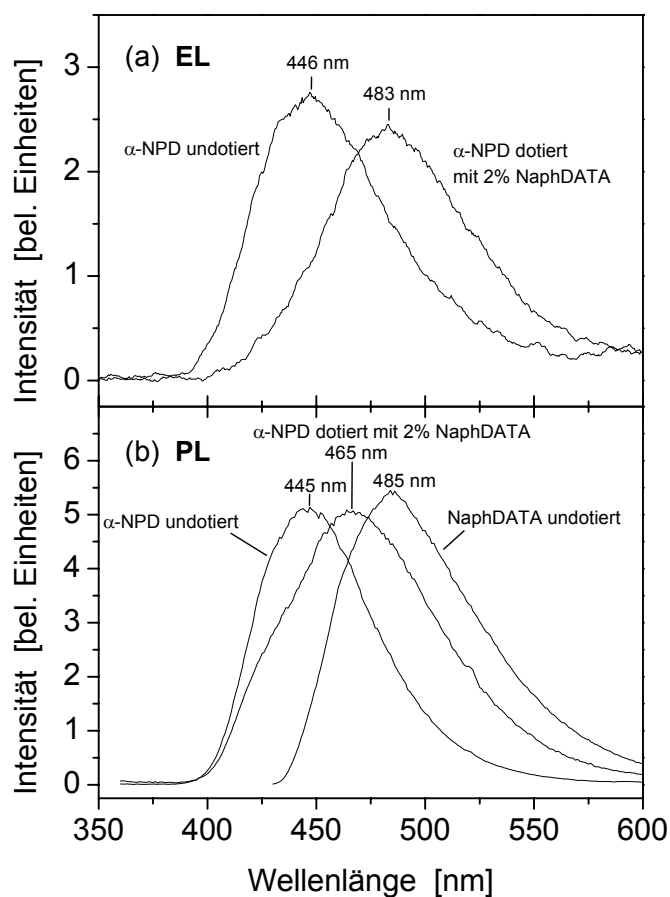


Abbildung 40: Elektrolumineszenz- (a) und Photolumineszenzspektren (b) der Einschicht-Bauelemente, $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ (α -NPD), 390 nm (1-NaphDATA), Betriebsspannung = 20 V (undotiert) und 34 V (dotiert).

Gänzlich anders stellt sich die Situation in den Einschicht-Bauelementen dar, entsprechende Elektro- und Photolumineszenzspektren sind in Abbildung 40 zu sehen. Da die Energiebarriere-

re für die Injektion von Elektronen aus der Al-Kathode in die Lochtransportschicht knapp 2 eV beträgt, müssen die Einschicht-Bauelemente bei recht hohen Spannungen betrieben werden, um eine meßbare Elektrolumineszenz zu erhalten. Die beiden Elektrolumineszenzspektren der dotierten und der undotierten Diode $E\alpha$ unterscheiden sich erheblich voneinander. Die dotierte Probe erzeugt ein Emissionsmaximum bei 483 nm, die undotierte bei 446 nm. Letztere Wellenlänge stimmt exakt mit dem Photolumineszenzmaximum des undotierten α -NPD-Films überein (s. Abbildung 40b). Die Elektrolumineszenzbande der dotierten α -NPD Probe wiederum entspricht sehr gut dem Photolumineszenzspektrum einer undotierten 1-NaphDATA -Schicht. Das bedeutet, daß die Ladungsträgerrekombination in der dotierten α -NPD-Schicht ausschließlich auf 1-NaphDATA Molekülen stattfindet. Dafür gibt es nun zwei mögliche Mechanismen:

- (1) Die injizierten Löcher werden von den als tiefe Lochfallen wirkenden 1-NaphDATA Molekülen gefangen gehalten, so daß durch die Schicht wandernde Elektronen bevorzugt dort ihren Rekombinationspartner finden und sich daher Exzitonen nur dort bilden.
- (2) Die Exzitonenbildung findet zunächst in der gesamten Schicht statt, die Exzitonen werden jedoch innerhalb ihrer Diffusionslänge auf 1-NaphDATA Moleküle übertragen, da sie dort eine um 0.5 eV geringere Energie besitzen.

Die Erkenntnisse aus den TSC Daten und den temperaturabhängigen Kennlinien der dotierten Diode $E\alpha$ legen eine Rekombination nach Mechanismus (1) nahe. Die knapp 500 meV tiefen 1-NaphDATA -Fallen werden bei Raumtemperatur nicht oder nur sehr langsam entleert, so daß ein Zusammentreffen eines Elektrons mit einem Loch gerade dort am wahrscheinlichsten ist. Ob gleichzeitig auch Mechanismus (2) eine Rolle spielt, klärt ein Blick auf das Photolumineszenzspektrum der dotierten α -NPD-Schicht. Da beide Moleküle, α -NPD und 1-NaphDATA, Licht einer Wellenlänge von 330 nm absorbieren, sollte die optische Anregung bei einer solchen Fluoreszenz-Messung im wesentlichen beide Moleküle im Verhältnis ihrer Konzentrationen zum Leuchten bringen. Tatsächlich aber liegt das Maximum dieses Spektrums genau in der Mitte zwischen undotiertem α -NPD und undotiertem 1-NaphDATA (s. Abbildung 40b). Daher ist es wahrscheinlich, daß viele der durch die optische Anregung in der α -NPD Matrix entstandenen Exzitonen auf 1-NaphDATA Moleküle übertragen werden und dort strahlend zerfallen. Die Mechanismen (1) und (2) tragen also sehr wahrscheinlich beide zur Ladungsträgerrekombination bei.

5.6 Betriebslebensdauer

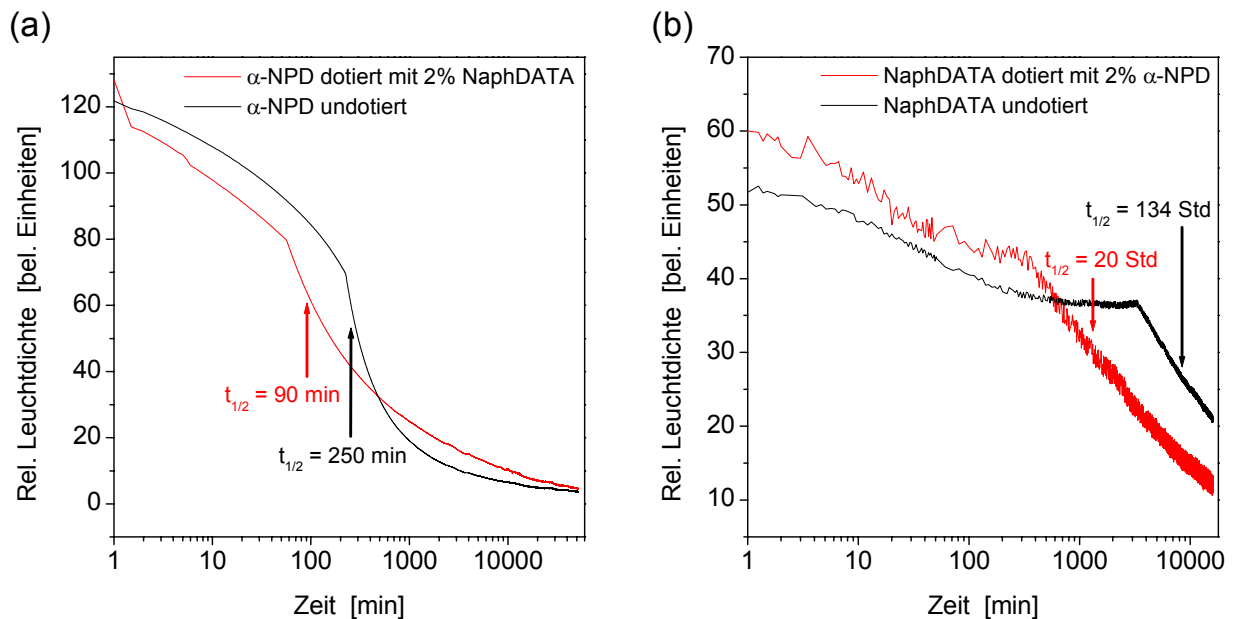


Abbildung 41: Betriebslebensdauer der α -NPD (a) und 1-NaphDATA (b) Einschicht-Bauelemente anhand der Halbwertszeit der Leuchtdichte bei Pulsbetrieb.

Eine für die technische Anwendung von OLEDs ganz entscheidende Kenngröße ist die Lebensdauer des Bauelements, die meist anhand der Halbwertszeit der Leuchtdichte verglichen wird. Aus diesem Grund sollen die Auswirkungen einer veränderten Fallenverteilung in der Lochtransportschicht auch auf die Lebensdauer der Zweischicht-Bauelemente $Z1$ und $Z\alpha$ untersucht werden. Dazu wurde je eine dotierte und eine undotierte Probe über mehrere Tage im Pulsbetrieb mit konstantem Strom versorgt, während die Leuchtdichte aufgezeichnet wurde. Repräsentative Ergebnisse dieser Messungen mitsamt den ermittelten Halbwertszeiten der Leuchtdichte zeigt Abbildung 41. Deutlich ist in der logarithmischen Auftragung für alle Graphen ein Abknicken der Leuchtdichte zu erkennen und bei beiden Materialien erscheint dieser Knick im dotierten Bauelement zu einem früheren Zeitpunkt, als im undotierten. Als Folge daraus liegen auch die Halbwertszeiten der undotierten Proben erheblich höher als die der dotierten. Bei α -NPD als Matrixmaterial der Lochtransportschicht verkürzt die Dotierung die Lebensdauer um den Faktor 2,8, bei 1-NaphDATA sogar um den Faktor 6,7. Da weder die TSC Daten, noch die elektrischen Eigenschaften der mit 1-NaphDATA als Matrix präparierten Dioden Anzeichen für eine Veränderung der Fallenverteilung durch eine Dotierung enthalten, die Halbwertszeit der Lebensdauer aber bei beiden Lochtransportmaterialien von der

Anwesenheit einer Dotierung in der Lochtransportschicht verringert wird, kann ein Zusammenhang der Lebensdauer mit dem Fallenspektrum für die hier untersuchten Zweischicht-Bauelemente nicht hergestellt werden. Der Mechanismus der Bauteilermüdung sollte also maßgeblich nicht mit der mittleren Verweildauer der Löcher auf bestimmten Molekülen in der Lochtransportschicht zusammenhängen, sondern möglicherweise mit Einflüssen der dotierten Lochtransportschicht auf die Morphologie der emittierenden Alq₃ Schicht bzw. der Grenzfläche zwischen beiden. Die genaue Aufklärung dieses Mechanismus ist jedoch Gegenstand eines Projekts im Rahmen eines Sonderforschungsbereiches und soll in dieser Arbeit über Ladungsträgerfallen nicht näher betrachtet werden.

6 Elektronische Eigenschaften von polymeren Halbleitern

Obwohl die derzeit kommerziell erhältlichen aus OLEDs aufgebauten Displays in ihren emittierenden Schichten aus niedermolekularen Materialien bestehen, wurde die Forschung an polymeren Leuchtdioden in den letzten Jahren intensiviert, um die Vorteile der Polymere in der Verarbeitung nutzen zu können. Insbesondere die Möglichkeit, komplette Vollfarbdisplays aus drei in den Grundfarben emittierenden Polymeren durch Tintenstrahldruck realisieren zu können, macht OLEDs aus polymeren Halbleitern technologisch hoch interessant.

Auch in polymeren OLEDs wird der Ladungsträgertransport durch einen Hopping-Mechanismus beschrieben [Bäs93], der eine starke Abhängigkeit von flachen und tiefen Ladungsträgerfallen aufweist [CBW00, GLM97]. Obwohl der Einfluß dieser Ladungsträgerfallen bekannt ist, existieren bisher nur wenige Berichte, die die Fallenverteilungen in für Displayanwendungen vorgesehenen Polymeren direkt untersuchen [MKZ98, LKS00]. Auch konnte eine genaue Vorstellung bezüglich der Anteile von Ladungsträgertransport innerhalb der makromolekularen Ketten und Transport durch Sprung von Kette zu Kette bisher noch nicht etabliert werden. Aus diesen Gründen sollen im folgenden Kapitel die energetischen Verteilungen der Ladungsträgerfallen in poly(p-Phenylenvinyl)-Derivaten untersucht, sowie Erkenntnisse über deren elektronische Eigenschaften beschrieben werden.

6.1 Fallenverteilung

Die Methode der TSC hat sich in Kapitel 5 als geeignetes Mittel zur Aufklärung der Fallenstruktur organischer Halbleiter erwiesen. Daher wurden auch aus den Polymeren P1 und P2 (s. Kapitel 2.1.5) Einschicht-Bauelemente mit dem Aufbau ITO/Polymer/Al hergestellt und TSC Spektren aufgenommen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 42 wiedergegeben. Die Fallen wurden optisch bei 80 K gefüllt und liefern für beide Materialien eine dominante TSC Bande, die im Falle von P1 bei 173 K ihr Maximum erreicht, im Falle von P2 bei ein wenig höheren Temperaturen (178 K). Bei ca. 100 K ist in beiden Graphen ein plötzliches Abknicken des Stroms zu kleineren Absolutwerten zu beobachten (in Abbildung 42 durch Pfeile markiert). Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß während der Wartezeit zwischen Laden bei 80 K und Beginn der Temperaturrampe bereits die Ladungsträger thermisch befreit werden, deren Aktivierungsenergie gerade dieser Temperatur entspricht. Der Grund ist, daß mit exponentiell abfallender Wahrscheinlichkeit auch Ladungsträger höherer

Aktivierungsenergie befreit werden können. Daher steht bei Beginn der Temperaturrampe, also unterhalb von ca. 90 K, keine ausreichende Anzahl an gefangenen Ladungsträgern mehr zur Verfügung, um einen meßbaren TSC Strom zu erzeugen. Danach steigt der Strom dann auf die Intensität des eigentlichen Spektrums an. Aus einem solchen Anstieg ist also zwingend zu schließen, daß es in der mit flüssigem Stickstoff durchgeführten Messung nicht zugängliche Ladungsträgerfallen gibt, deren Aktivierungsenergien kleiner sind und deren TSC Banden bei Temperaturen von 80 K und darunter liegen. Das TSC Spektrum von P1 weist neben dem Hauptsignal noch eine weitere Bande auf, die als kleine Schulter bei ca. 220 K wahrgenommen werden kann. Eine solche Schulter taucht im Spektrum des Polymers P2 nicht auf.

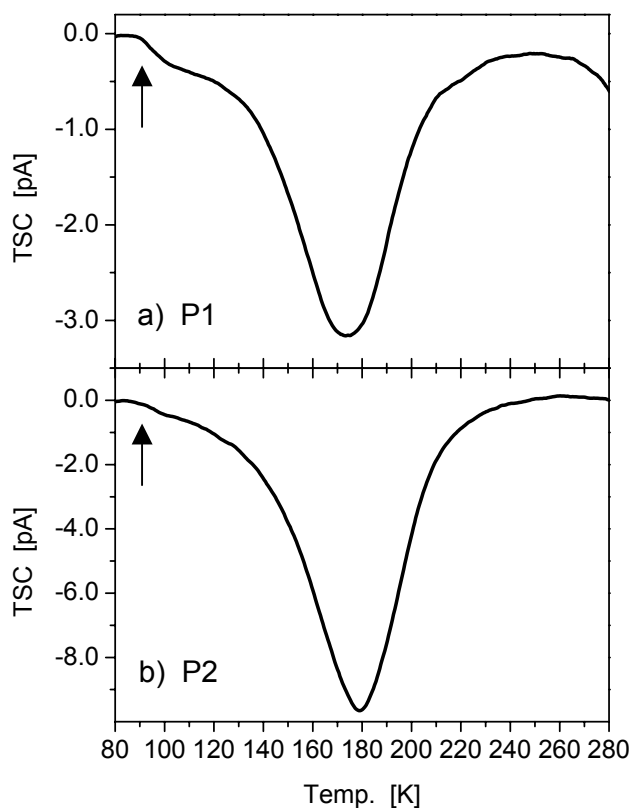


Abbildung 42: Konventionelle TSC Spektren der untersuchten Polymere P1 (a) und P2 (b) in einem ITO/Polymer/Al Bauelement. Die Pfeile markieren ein Abknicken des Signals, daß durch thermische Befreiung von Ladungsträgern bei 80 K während der Wartezeit nach dem Füllen der Fallen verursacht wird.

Von diesen kleineren Unterschieden abgesehen zeigen die beiden Polymere ein recht ähnliches TSC Spektrum mit einer breiten Bande, die bereits darauf hindeutet, daß es sich bei den verantwortlichen Ladungsträgerfallen nicht um ein energetisch diskretes Niveau, sondern um eine Verteilung von Fallenzuständen handelt. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde bei beiden polymeren OLEDs die schon in Kapitel 5.2 verwendete $T_{\text{start}}-T_{\text{stop}}$ Methode zur Anwendung gebracht. In Abbildung 43a ist exemplarisch der vollständige Satz der $T_{\text{start}}-T_{\text{stop}}$ Spektren des Polymers P2 abgebildet. Wieder belegt die Auftragung die Stabilität der Probe

gegenüber Alterungseffekten über den Zeitraum der Messung. Die mit wachsender Temperatur T_{stop} in ihrer Intensität abnehmenden Maxima und deren zunehmende Verschiebung zu höheren Temperaturen ist für eine energetische Verteilung von Fallenzuständen typisch [KSV01]. Die $T_{\text{start}}-T_{\text{stop}}$ Kurven, deren Initial-Rise Bereich in der Arrhenius-Auftragung über mindestens eine Größenordnung linear verläuft, können zur Ermittlung der den T_{stop} -Temperaturen entsprechenden Aktivierungsenergien herangezogen werden. Die resultierende Auftragung der Aktivierungsenergien gegen T_{stop} ist in Abbildung 43b zu sehen. Im Gegensatz zu den in Kapitel 5.2 diskutierten analogen Auftragungen sind im Falle der Polymere keinerlei ausgeprägte Stufen oder Plateaus in der Aktivierungsenergie zu erkennen, es handelt sich hier also eindeutig um eine energetische Verteilung der Ladungsträgerfallen im Bereich von 200 bis 500 meV, nicht um einzelne diskrete Niveaus.

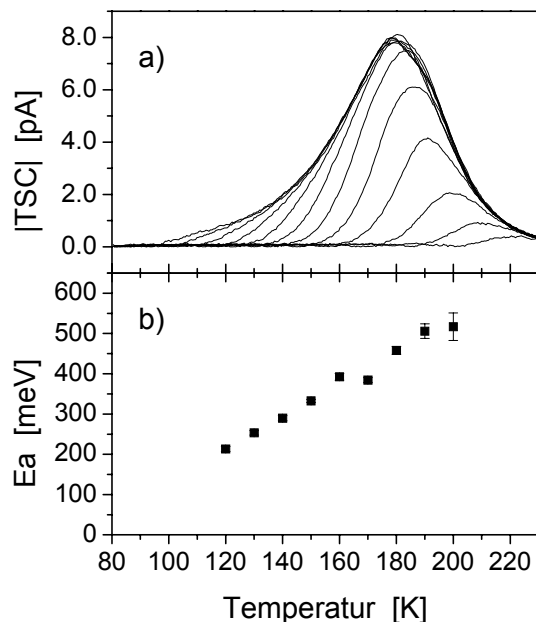


Abbildung 43: Ergebnisse der $T_{\text{start}}-T_{\text{stop}}$ Analyse von P2: (a) T_{stop} Spektren für verschiedene T_{stop} Temperaturen, (b) Aktivierungsenergie- T_{stop} Korrelation.

Die Analyse der befreiten Ladung liefert die in Abbildung 44 wiedergegebene energetische Verteilung der besetzten Fallenzustände für die beiden Polymere P1 und P2. Beide weisen eine recht breite Verteilung der Aktivierungsenergien auf. Dabei ist zu beachten, daß mögliche Fallen mit einer Tiefe von weniger als 200 meV in dieser Graphik nicht erscheinen können, da sie wegen der Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kühlmittel zu Beginn der Temperaturrampe bereits entleert waren. Im Gegensatz zu P2, dessen Verteilung aus nur einem bei etwa 400 meV gelegenen Maximum besteht, scheint P1 über zwei Maxima in der Fallendichte zu verfügen, eines bei 350 meV, das zweite bei 450 meV. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit der im konventionellen TSC Spektrum gemachten Beobachtung ei-

ner Schulter, die im Fuß des Hauptsignals erscheint. Ebenfalls korreliert die bei P2 um 50 meV höhere Temperatur maximaler Fallendichte mit einem leicht zu höheren Temperaturen verschobenen Maximum des TSC Spektrums von P2. *Kadashchuk* und Mitarbeiter haben bei Polymeren einen linearen Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie im Maximum des TSL Spektrums und der energetischen Unordnung innerhalb des Transportniveaus festgestellt [KWB00]. Überträgt man dies auf die Polymere P1 und P2 unter Berücksichtigung der beobachteten Verschiebung in der Aktivierungsenergie, so würde das für eine größere energetische Unordnung in P2 sprechen. Diese wiederum kann durch eine geringere räumliche Ordnung der Polymerketten untereinander verursacht sein. Eine solche ist in P2 aufgrund der chemischen Konstitution auch zu erwarten. Während P1 nur eine Monomereinheit enthält, ist P2 ein statistisches Kopolymer mit einer sperrigen Alkoxyphenyl-Seitengruppe an einer der Monomereinheiten. Die Verschiebung in den Aktivierungsenergien gibt also Aufschluß über elektronische sowie morphologische Unterschiede zwischen P1 und P2.

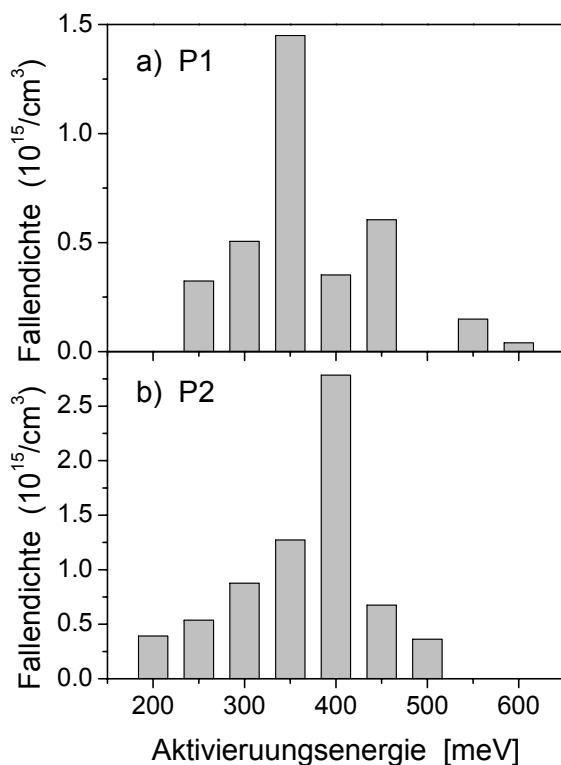


Abbildung 44: DOOS in P1 (a) und P2 (b).

Ein Vergleich mit den Fallenverteilungen von niedermolekularen organischen Halbleitern und anderen Polymeren zeigt, daß die beschriebene breite Verteilung keineswegs für polymere Transportmaterialien typisch oder gar auf sie beschränkt ist. Das aus kleinen Molekülen bestehende Elektronentransportmaterial Alq₃ weist beispielsweise eine ebenso breite Fallenverteilung auf wie P1 [Ste01]. Dagegen zeigt unsubstituiertes PPV eine schmalere Verteilung

[MKZ98] und die Fallenzustände von leiterartig verknüpftem poly(para-Phenylen) (MeLPPP) beschränken sich sogar auf einen Bereich von 20 bis 120 meV [KSV01]. Die MeLPPP-Ketten werden durch die chemische Konstitution starr und planar gehalten, weisen also einen hohen Grad an räumlicher Ordnung auf [KSV01]. Über unsubstituiertes PPV zu den hier untersuchten PPV-Derivaten mit sterisch anspruchsvollen Substituenten sollte diese Ordnung immer weiter abnehmen. Auch für die annähernd sphärischen Alq₃ Moleküle ist keine Ordnung innerhalb der organischen Schicht zu erwarten. Die Breite der energetischen Fallerverteilung ist mithin also nicht von der Materialklasse abhängig, sondern sehr wahrscheinlich vom Grad der räumlichen Ordnung innerhalb des Transportmaterials.

6.2 Polarität der Fallen

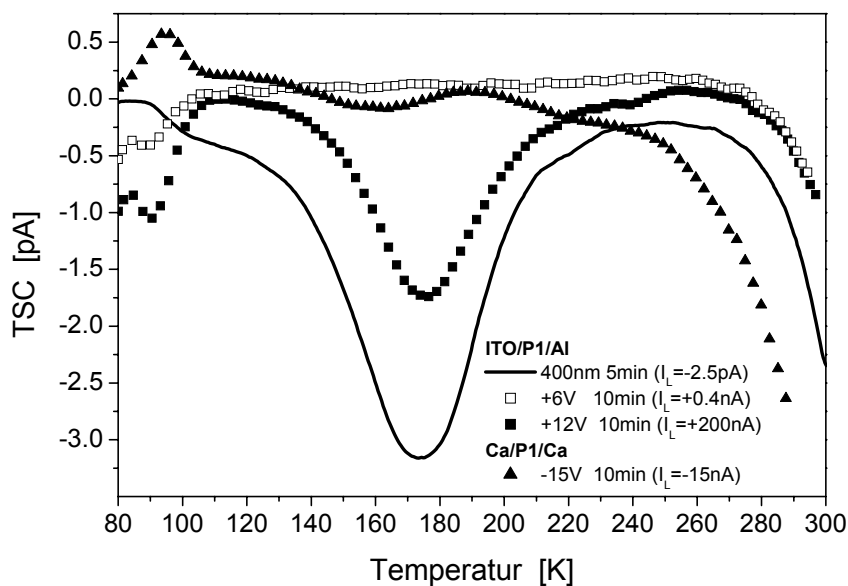


Abbildung 45: Ergebnisse der TSC Messungen an P1 mit elektrischem Füllen der Fallen. Für alle Spektren ist die Ladespannung und der resultierende Ladestrom angegeben.

Nachdem klar ist, daß es sich bei den in P1 und P2 beobachteten Ladungsträgerfallen um Zustände einer breiten energetischen Verteilung handelt, stellt sich die Frage nach der Polarität der Fallen, ob also die beobachteten TSC Signale von befreiten Elektronen oder Löchern erzeugt werden. Da sich diese Frage aus dem TSC Experiment mit optischem Füllen der Fallen nicht beantworten läßt, wurden die gleichen ITO/Polymer/Al Bauelemente in TSC Messungen mit elektrischem Füllen untersucht. Ein Blick auf die Lage der Grenzorbitale der beiden Po-

lymere in Relation zu den Austrittsarbeiten der Elektroden zeigt, daß sich bei Anlegen einer positiven Spannung eine Lochinjektionsbarriere von 0.2 eV auf der Seite der ITO-Anode und eine Elektroneninjektionsbarriere von 1.5 eV auf der Seite der Al-Kathode ergibt. Daher ist davon auszugehen, daß bei nicht zu hohen Spannungen ein durch das Bauteil fließender Strom nahezu ausschließlich von Löchern getragen wird; Elektronen sollten nur in verschwindend geringem Maße injiziert werden. Ist die im Falle der optisch vorbereiteten TSC Spektren beobachtete Falle also eine Lochfalle, sollte in dieser Messung ein ähnliches TSC Signal zu sehen sein. Handelt es sich jedoch um Elektronenfallen, dürfte kein Signal meßbar sein. Die Ergebnisse solcher Messungen am Polymer P1 sind in Abbildung 45 zusammengefaßt. Zum Vergleich ist auch das optisch erzeugte Spektrum hinzugefügt. Ferner sind in der Legende die Ströme verzeichnet, die beim Füllen der Falle durch das Anlegen der angegebenen Spannung geflossen sind. Sie werden im Folgenden mit Ladestrom (I_L) bezeichnet. Die kleineren Banden zwischen 80 und 100 K sind keine eigentlichen TSC-Signale und sollen daher hier nicht weiter betrachtet werden. Ihre Herkunft wird in Kapitel 6.4 näher beleuchtet. Betrachtet man die Ladeströme, so fällt auf, daß der während des optischen Ladens geflossene Photostrom bei weitem der kleinste Ladestrom aller gezeigten Messungen ist. Wird die Probe 5 min lang unter einer Spannung von +6 V gehalten, so fließt zwar ein Ladestrom von 0.4 nA, ein meßbares TSC-Signal wird jedoch nicht erhalten. Das bedeutet, daß kaum eines der injizierten Löcher in den Fallen der Probe gefangen wird, obwohl die Ladedauer doppelt so lang und der Ladestrom sogar um mehr als zwei bzw. drei Größenordnungen größer ist als im Falle des optischen Füllens. Eine Erklärung für diese Beobachtung wird in Kapitel 6.3 gegeben. Wird das Experiment mit einer Ladespannung von +12 V wiederholt, resultiert ein viel größerer Ladestrom von 200 nA. Unter diesen Bedingungen wird ein TSC Spektrum erhalten, welches dem der optisch geladenen Probe in Form und Lage des Maximums stark ähnelt. Wegen der stark unterschiedlichen Injektionsbarrieren für Elektronen und Löcher belegt dieses Ergebnis die Existenz von Lochfallen im Polymer P1. Unter der relativ hohen Spannung von +12 V, die zur Beobachtung eines meßbaren elektrisch vorbereiteten TSC Spektrums nötig ist, kann die Injektion von Elektronen und damit die Anwesenheit von Elektronenfallen allerdings nicht ausgeschlossen werden. Um hier Klarheit zu schaffen, wurde durch geeignete Wahl der Elektrodenmaterialien ein sogenanntes „electron-only device“ [Par94] hergestellt, also ein Einschicht-Bauelement, in dem unabhängig von der Polung der angelegten Spannung im wesentlichen nur Elektronen injiziert werden. Dies kann durch das Positionieren der Polymerschicht zwischen zwei Calciumelektroden geschehen, die mit dem LUMO von P1 einen nahezu ohmschen Kontakt bilden (s. Abbildung 7). Somit ist in diesem Bauteil die Injektion

von Elektronen fast barrierefrei möglich, während eine Lochinjektion durch eine Barriere von 2.1 eV verhindert wird. Eine solche Probe liefert nach dem Laden mit einer Spannung von -15 V das in Abbildung 45 mit Dreieck-Symbolen dargestellte TSC Spektrum. Zu erkennen sind zwei voneinander getrennte schwache Signale mit Maxima bei etwa 160 und 220 K. Da diese nicht mit der Lage der TSC Bande übereinstimmen, die im Falle der positiven Ladespannung am ITO/P1/Al Bauteil beobachtet wurde, ist somit gezeigt, daß neben den Lochfallen in P1 auch Elektronenfallen enthalten sind. Die Übereinstimmung der Bande bei 220 K mit der Schulter, welche im TSC Spektrum der optisch geladenen Probe zu sehen ist, macht ferner deutlich, daß es sich bei dieser Schulter um das TSC Signal der Elektronenfallen handelt, welches von der Bande der Lochfallen überlagert wird. Da das Spektrum der mit +12 V geladenen ITO/P1/Al Probe bei 220 K kein erkennbares überlagertes Signal aufweist, ist davon auszugehen, daß in diesem Fall keine oder eine zu vernachlässigende Menge an Elektronen injiziert wurde.

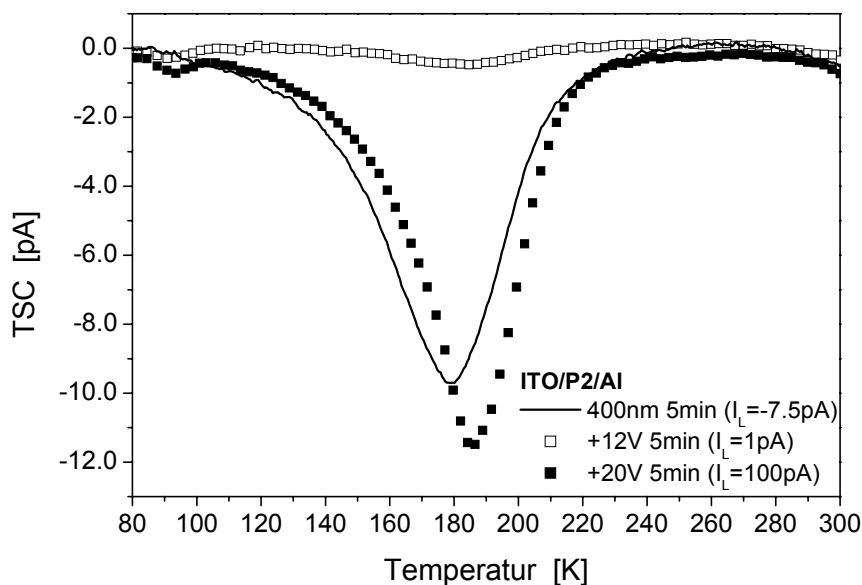


Abbildung 46: Ergebnisse der TSC Messungen an P2 mit elektrischem Füllen der Fallen. Für alle Spektren ist die Ladespannung und der resultierende Ladestrom angegeben.

Analoge TSC Experimente mit elektrischem Füllen der Ladungsträgerfallen wurden auch für das Kopolymer P2 durchgeführt. Die resultierenden Spektren eines ITO/P2/Al Bauelements sind in Abbildung 46 zusammengefaßt. Ähnlich wie bei P1 sind auch hier Ladespannungen von +12 V nötig, um ein schwaches, aber meßbares TSC Signal zu erzeugen. Bei einer Spannung von +20 V und einem resultierenden Ladestrom von 100 pA wird ein Spektrum erhal-

ten, welches dem aus der optisch geladenen Probe entspricht. Der leichte Unterschied in der Lage des Bandenmaximums kann durch eine Verminderung der Falltiefe durch den Poole-Frenkel Effekt während des elektrischen Ladens erklärt werden: durch das angelegte hohe elektrische Feld wird die wirksame Barriere für die Ladungsträgerbefreiung vermindert (vgl. Abbildung 22), flachere Fallen werden mit größerer Wahrscheinlichkeit schon während des Ladens wieder entleert und die Besetzungsverteilung der Fallen verschiebt sich somit zugunsten der tieferen Fallen. Die Ladeströme, die zur Erzeugung eines meßbaren TSC Signals nötig sind, sind im Vergleich zu P1 hier viel geringer. Durch eine zum vorigen Abschnitt analoge Argumentation unter Heranziehen der beiden unterschiedlichen Injektionsbarrieren gelangt man zu der Vermutung, daß es sich bei den durch die positive Spannung gefüllten Fallen um Lochfallen handeln sollte. Um dies zu beweisen, wurde eine Probe präpariert, deren Elektroden ausschließlich die Injektion von Löchern gestatten („hole-only device“). Wird ein solches ITO/P2/Ag Bauelement mit +8 V geladen, so ergibt sich ein TSC Spektrum, welches dem der ITO/P2/Al Diode gleicht, wie Abbildung 47 zeigt. Mithin ist die Existenz von Lochfallen im Polymer P2 eindeutig bewiesen. Um im Gegenzug auszuschließen, daß bei der elektrisch geladenen ITO/P2/Al Probe auch injizierte Elektronen zum beobachteten TSC Spektrum beigetragen haben, wurde ein drittes Bauelement mit dem Aufbau Ca/P2/Ca hergestellt, das durch die beinahe ohmschen Kontakte für die Elektroneninjektion und die sehr große Injektionsbarriere für Löcher als „electron-only device“ gilt. Diese Probe liefert selbst bei einem Lade-strom, der 3000 mal größer ist als bei der „hole-only“ Probe, kein meßbares TSC-Signal (s. Abbildung 47). Somit sind die im TSC Spektrum der optisch geladenen Probe beobachteten Ladungsträgerfallen in P2 klar als reine Lochfallen identifiziert.

Bedenkt man, daß es sich bei P2 um ein Kopolymer handelt, das statistisch etwa zur Hälfte aus den gleichen Monomereinheiten besteht wie P1, so scheint es zunächst überraschend, daß die in P1 detektierten Elektronenfallen in P2 nicht vorhanden sind. TSC Experimente mit α -NPD haben Hinweise darauf ergeben, daß sich die Fallenstruktur eines organischen Halbleiters allein durch morphologische Änderungen in der organischen Schicht beeinflussen läßt. Das Fehlen der Elektronenfallen in P2 läßt sich also dadurch erklären, daß durch die zusätzlichen Phenylgruppen und die fehlenden Methoxygruppen der zweiten Monomereinheit in P2 eine gänzlich andere räumliche Anordnung der Polymerketten entsteht. Dies bestätigt den schon in Kapitel 6.1 vermuteten Unterschied zwischen den beiden Polymeren P1 und P2 in ihrer Ordnung und Morphologie.

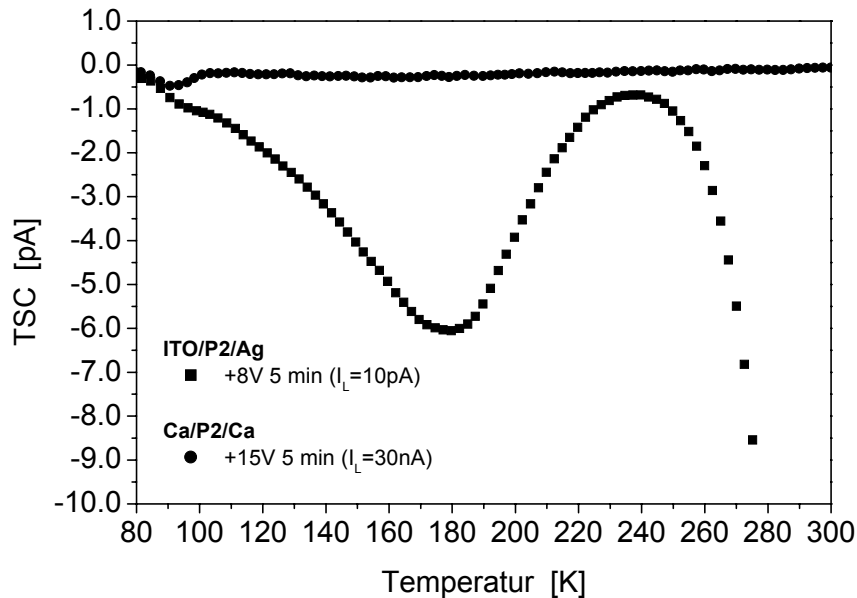


Abbildung 47: TSC Spektren mit elektrischem Füllen der Fallen für hole-only und electron-only Bauelemente aus dem Polymer P2. Für alle Spektren ist die Ladespannung und der resultierende Ladestrom angegeben.

6.3 Strompfade

Eine in den TSC Spektren von P1 und P2 bisher nicht interpretierte Beobachtung ist die, daß bei P1 nur dann ein meßbares TSC Signal beobachtet wird, wenn der Ladestrom den Photostrom, der während des optischen Füllens der Ladungsträgerfallen entsteht, um vier bis fünf Größenordnungen übersteigt (vgl. Abbildung 45). Die im Halbleiter vorhandenen Ladungsträgerfallen können also offensichtlich nur bei hohen elektrischen Feldern gefüllt werden. Diese Beobachtung kann durch die Existenz von Strompfaden in der Polymerschicht erklärt werden. Ähnlich wie sich eine Klamm durch ein Gebirge zieht, stellt ein solcher Strompfad für einen Ladungsträger einen Weg geringster Energie durch die molekulare Halbleiterschicht dar. Bei kleinen elektrischen Feldern fließen nun die injizierten Ladungsträger auf diesen Strompfaden von einer Elektrode zur anderen und vermögen daher nur die Fallen zu füllen, die sich in unmittelbarer Nähe der Strompfade befinden. Die Situation ist in Abbildung 48 bildhaft dargestellt, der besseren Übersichtlichkeit wegen werden nur Elektronen als Ladungsträger berücksichtigt. Erst bei sehr hohen Feldern ist das gesamte Transportniveau des Halbleiters so weit verkippt, daß durch den Schottky-Effekt und durch effizientes Tunneln eine flächige Injektion stattfinden kann und die gesamte Schicht mit Ladungsträgern „überschwemmt“ wird. Damit sind alle Fallen im Material zugänglich, können gefüllt werden und liefern so ein meßbares TSC Signal. Im Falle des optischen Füllens wird die gesamte Probe

mit Licht bestrahlt, so daß an jeder Stelle in der Schicht freie Ladungsträger erzeugt und somit überall Fallen gefüllt werden können. Daher reicht in diesem Fall schon ein recht geringer Photostrom aus, um ein sichtbares TSC Spektrum zu ermöglichen.

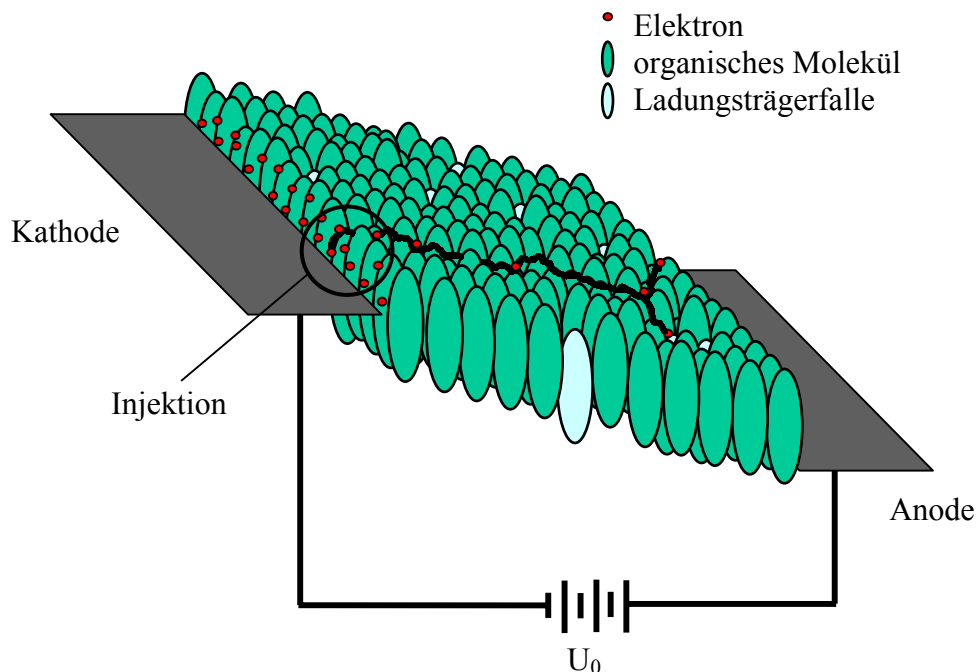


Abbildung 48: Bildhafte Darstellung der Strompfade, hier für Elektronen.

Anders als bei P1 reicht bei P2 für ein meßbares TSC Signal jedoch schon ein Ladestrom aus, der in seiner Größenordnung dem beim optischem Füllen gemessenen Photostrom entspricht (vgl. Abbildung 46 und Abbildung 47). Daraus muß geschlossen werden, daß das Bild der Strompfade im Polymer P2 nicht anwendbar ist. Wieder stellt sich die Frage, warum die in P1 gefundenen Pfade gerade in einem Kopolymer, welches zur Hälfte aus der gleichen Monomereinheit besteht wie P1, nicht detektiert werden können. Auch dieser Unterschied in den elektrischen Eigenschaften kann auf eine geringere Ordnung innerhalb des statistischen Kopolymers P2 zurückgeführt werden. Denn mit einer geringeren Ordnung der Ketten untereinander geht auch ein häufigeres Abwinkeln der Ketten einher, was zu vermehrten Brüchen in der π -Konjugation und damit zu einer kürzeren effektiven Konjugationlänge führt. Dies sollte sich in einem größeren energetischen Abstand zwischen HOMO und LUMO äußern. Tatsächlich ergeben Absorptionsmessungen eine Blauverschiebung bei P2 im Vergleich zu P1. Diese abgewinkelten und ungeordneten Ketten können dafür verantwortlich sein, daß sich in

P2 keine von Elektrode zu Elektrode reichenden Strompfade ausbilden, während in P1 durch eine bessere Nahordnung räumlich ausgedehnte Bereiche niedriger Zustandsenergie die Ausbildung solcher Pfade begünstigt. Dabei kann die energetische Verteilung der Zustandsdichte und die Lage des effektiven Transportniveaus innerhalb der Zustandsverteilung in den beiden Polymeren durchaus ähnlich sein, denn diese Größen geben nur eine über die gesamte organische Schicht gemittelte Information über die energetische Lage von Zuständen wieder, sagen jedoch nichts über die räumliche Verteilung dieser Zustände aus.

6.4 Polarisation

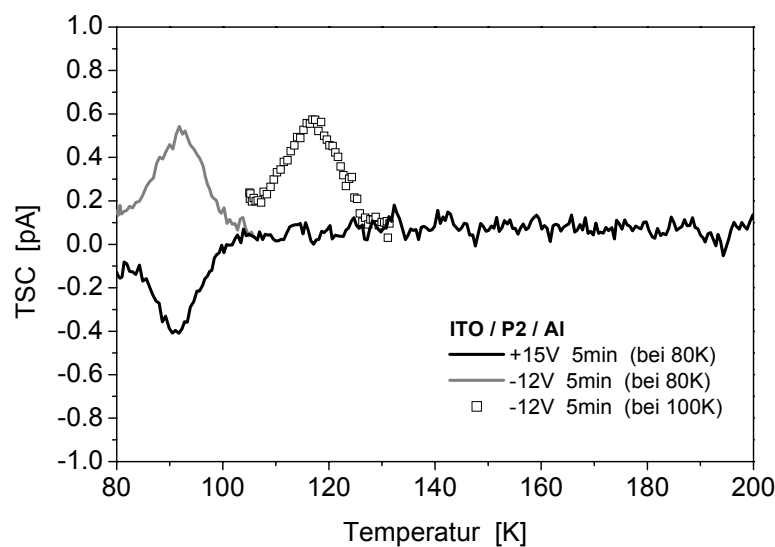


Abbildung 49: Ergebnisse der TSC Experimente an P2 nach Anlegen einer Spannung bei tiefen Temperaturen, die jedoch noch nicht zum Füllen der Fallen ausreicht. Für jede Messung ist die Ladespannung, Ladedauer und die Ladetemperatur angegeben.

Alle durch elektrisches Füllen der Ladungsträgerfallen erzeugten TSC Spektren der beiden Polymere P1 und P2 weisen eine Gemeinsamkeit auf: gleich nach Beginn der Temperaturrampe, also bei Temperaturen von 80 bis 100 K, erscheint eine kleine Bande, die in den Spektren der optisch gefüllten Fallen nicht zu sehen ist. In diesem Abschnitt soll daher die Frage beantwortet werden, um welchen physikalischen Effekt es sich bei dieser Art von Signalen handelt. Dazu wurde an eine ITO/P2/Al Diode bei einer Temperatur von 80 K für 5 min eine positive Spannung angelegt, die gerade noch so klein ist, daß sie nicht zu Ladungsträgerinjektion und damit zum Füllen der Fallen ausreicht. Die anschließende Tempe-

raturrampe lieferte den in Abbildung 49 durch geschlossene Kreise dargestellten Verlauf des Stroms. Deutlich erkennbar ist die Bande in negative Stromrichtung mit einem Maximum bei etwa 92 K. Wird nun der Versuch mit einer negativen Spannung gleichen Betrages durchgeführt, so wird die gleiche Bande beobachtet, jedoch jetzt in positiver Stromrichtung (geschlossene Quadrate in Abbildung 49). Der gemessene thermisch stimulierte Strom ist also dem vorher angelegten Feld immer entgegen gerichtet. Dieses Ergebnis führt zu der Erkenntnis, daß es sich hier um ein Polarisationsphänomen handeln muß, nicht aber um ein TSC Signal. Auffällig ist hierbei, daß die beobachtete Bande kurz nach dem Beginn der Temperaturrampe erscheint. Um dies weiter zu untersuchen, wurde die gleiche negative Spannung bei einer Temperatur von 100 K an die Probe angelegt. Auch dann erscheint die gleiche Bande kurz nach dem Beginn der Temperaturrampe (offene Quadrate in Abbildung 49). Das bedeutet, daß es sich um ein Polarisationsphänomen handelt, welches sich bei verschiedenen Temperaturen erzeugen läßt. Um diese Beobachtung über den gesamte Temperaturbereich zu untersuchen, wurde die Spannung schon bei Raumtemperatur eingeschaltet und die Probe unter anliegendem Feld auf 10 K gekühlt. Nach dem Abschalten der Spannung wurde die Temperatur linear erhöht und der resultierende thermisch stimulierte Strom aufgezeichnet. Eine solche Meßmethode ist in der Literatur als thermisch stimulierte Depolarisation (TSD) bekannt [CMK97]. In Abbildung 50 sind die TSD Spektren von P2 für eine Spannung von +10 V und -10 V wiedergegeben. Als Referenz ist das ohne Anlegen einer Spannung erhaltene Signal hinzugefügt.

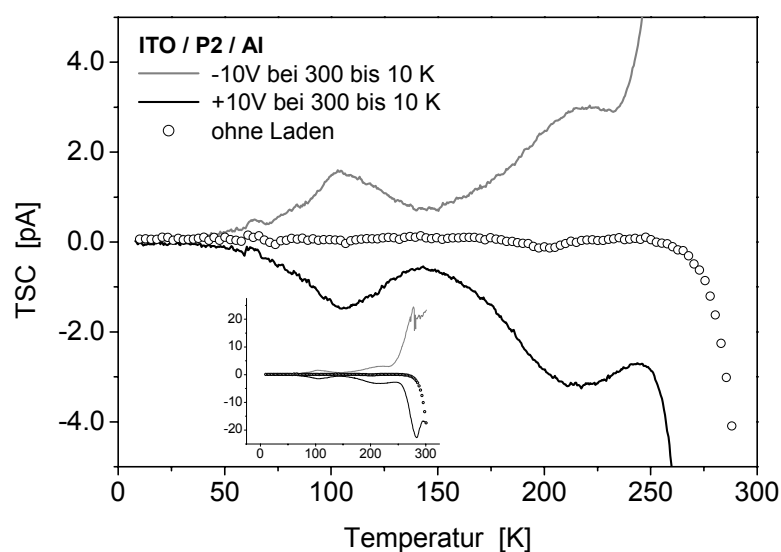


Abbildung 50: TSD Spektren von P2. Als Referenz ist das Spektrum ohne vorheriges Anlegen einer Spannung hinzugefügt. Im Einschub sind die selben Spektren in verkleinerter Skalierung gezeigt.

Es ist gut zu erkennen, daß die beiden TSD Spektren genau spiegelsymmetrisch zueinander sind. Dies belegt auch, daß der beobachtete Depolarisationsstrom keinen Anteil an aus Fallen befreiten Ladungsträgern, also keinen TSC Strom, enthält, denn dieser würde unabhängig vom vorher angelegten Feld einen Beitrag in negative Stromrichtung liefern. Die TSD Kurven bestehen aus drei Banden, von denen die beiden bei tieferer Temperatur breit und von mittlerer Intensität sind, die dritte Bande aber ist scharf und zeigt eine Intensität von über 20 pA, so daß sie im Einschub von Abbildung 50 verkleinert dargestellt werden muß. Der negative Anstieg des Stroms bei hohen Temperaturen, der besonders gut für das Referenzsignal zu erkennen ist, ist auf einsetzende thermische Ladungsträgerinjektion zurückzuführen. Die dem insgesamt fließenden Depolarisationsstrom entsprechende Ladung beträgt 6.0 nC. Als Ursache für das Erscheinen von TSD Banden wird die Ausrichtung der Polymerketten und ihrer Seitengruppen gemäß ihres Dipolmoments betrachtet [Tur78]. Während des stationären Betriebs einer OLED wirkt sich eine solche Polarisierbarkeit des organischen Halbleiters nicht aus, denn die im elektrischen Feld ausgerichteten Dipole werden durch Bildladungen in den Elektroden kompensiert. Die effektiv auf die Diode wirkende Spannung wird somit nicht verändert. Wird die OLED jedoch gepulst betrieben, wie dies z. B. in Passiv-Matrix-Displays der Fall ist, so entfällt bei jedem Schaltvorgang ein Teil des Stroms auf den Polarisationsstrom, der beim Ausrichten der Dipole fließt. Gibt es neben dem Widerstand der organischen Schichten noch einen von null verschiedenen Reihenwiderstand (z. B. ITO-Zuleitungen), oder erzeugt die Ausrichtung der Dipole eine innere Reibung im Material, so verbraucht der Polarisationsvorgang auch elektrische Leistung, die Leistungseffizienz der OLED wird damit geringer.

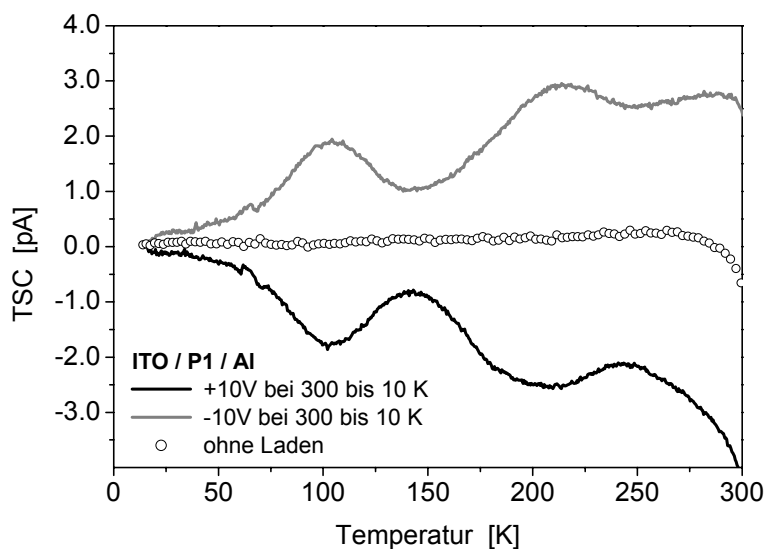


Abbildung 51: TSD Spektren von P1. Als Referenz ist das Spektrum ohne vorheriges Anlegen einer Spannung hinzugefügt.

In analoger Weise wurde auch das TSD Spektrum von Polymer P1 in einer ITO/P1/Al Struktur untersucht. Abbildung 51 zeigt die Ergebnisse der TSD Messungen zusammen mit dem Referenzsignal ohne angelegte Spannung. Auch hier sind drei Banden zu beobachten, jedoch ist die Hochtemperaturbande nicht so intensiv wie bei P2. Das Polymer P3, das nur den Dimethyloctyloxy-Rest als Seitengruppe enthält (vgl. Abbildung 7), zeigt in einer ITO/P3/Al Struktur ein TSD Spektrum, das dem von P1 und P2 sehr ähnelt. Die Hochtemperaturbande liegt in der Ausprägung zwischen P1 und P2, die beiden Tieftemperaturbanden sind identisch. Dies legt die Vermutung nahe, daß es sich zumindest bei den beiden Tieftemperaturbanden um die Ausrichtung der Dimethyloctyloxy-Seitengruppe handelt. Um diese Vermutung zu überprüfen, sind in der Zukunft weitere TSD-Experimente mit Derivaten von P1 nötig, die eine solche Seitengruppe nicht enthalten.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die energetische Verteilung der Ladungsträgerfallen sowie andere elektrische und optische Eigenschaften von amorphen organischen Halbleitern untersucht. Besonderes Augenmerk lag dabei auf der Veränderung dieser Eigenschaften durch das Hinzufügen einer molekularen chemischen Verunreinigung (Dotierung) im Falle der aus kleinen Molekülen bestehenden Halbleiter und durch das Hinzufügen einer zweiten Monomereinheit im Falle der polymeren Halbleiter.

Die Auswertung der gemessenen Fallenverteilungen in Dotierexperimenten mit den Lochtransportmaterialien α -NPD, 1-NaphDATA und MTDATA führte zu der Erkenntnis, daß bei der Frage, ob eine chemische Verunreinigung in einem Matrixmaterial eine Ladungsträgerfalle verursacht, nicht der genaue chemische Aufbau oder die räumliche Struktur des Fremdmoleküls eine Rolle spielt, sondern lediglich die Lage seiner Grenzorbitale relativ zu denen des Matrixmaterials. Es stellt also nicht jede chemische Verunreinigung automatisch auch eine Ladungsträgerfalle dar, sondern nur diejenige, deren Grenzorbital zwischen HOMO und LUMO des Matrixmaterials liegt.

Die durch geeignete Dotierung verursachten tiefen Lochfallen zeigten deutliche Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften von Ein- und Zweischichtbauelementen. Der Ladungstransport in der dotierten Lochtransportschicht wird durch die Fallen auch bei Raumtemperatur stark behindert, da die Ladungsträgerbeweglichkeit um eine bis zwei Größenordnungen abnimmt. Dadurch wird auch die Leuchtdichte von Zweischichtbauelementen mit dotierter Lochtransportschicht geringer, die Effizienz dieses Bauteils bleibt jedoch unverändert. Auch die optischen Eigenschaften von Lochtransportschichten werden durch die Dotierung beeinflusst: die resultierenden Fallen wirken hier als Rekombinationszentren und verschieben die Wellenlänge der Elektrolumineszenz. Die Messung der Betriebslebensdauer von Zweischichtbauelementen mit dotierter und undotierter Lochtransportschicht ergab hingegen keine Abhängigkeit von der Verteilung der Ladungsträgerfallen. Der Mechanismus der Ermüdung dieser OLEDs scheint also mit der Anwesenheit von Fremdmolekülen verbunden zu sein, nicht mit der Tiefe enthaltener Ladungsträgerfallen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden polymere organische Halbleiter im Hinblick auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht. Insbesondere wurde anhand eines Kopolymers der Ein-

fluß einer statistisch in den Makromolekülen verteilten zweiten Monomereinheit auf die Fallenverteilung und den elektrischen Transport aufgezeigt. Sowohl das Homopolymer P1 als auch das Kopolymer P2 zeigten eine sehr breite energetische Verteilung von Ladungsträgerfallen. Bei P2 handelt es sich dabei ausschließlich um Lochfallen, das Homopolymer weist hingegen Loch- und Elektronenfallen auf. In diesem Polymer konnte auch die Existenz von Strompfaden belegt werden. Diese sorgen dafür, daß bei kleinen Strömen der Ladungstransport durch das Bauelement von nur wenigen Molekülen entlang der Pfade getragen wird. Die Ausbildung solcher Strompfade kann durch das Hinzufügen der zweiten Monomereinheit unterbunden werden, denn im Kopolymer P2 konnten keine Hinweise auf Strompfade gefunden werden. Die Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften der beiden Polymere konnten auf eine geringere Linearität der Ketten, eine geringere intermolekulare Ordnung und damit einer veränderten Morphologie innerhalb des statistischen Kopolymers zurückgeführt werden.

Die Untersuchung der thermisch stimulierten Depolarisation (TSD) ergab eine starke Polarisierbarkeit der betrachteten Polymere. Diese ist der Ausrichtung der Polymerketten und ihrer Seitengruppen gemäß ihres Dipolmoments im elektrischen Feld zuzuschreiben. Insbesondere scheint die in allen untersuchten Polymeren enthaltene Dimethyloctyloxy-Seitengruppe dabei eine wichtige Rolle zu spielen. Diese These sollte durch die Untersuchung von PPV-Derivaten ohne Dimethyloctyloxy-Seitengruppe in zukünftigen Arbeiten weiter verfolgt werden.

8 Literaturverzeichnis

- [AEB01] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova and H. Bässler, *Philos. Mag. B* *81*, 985 (2001).
- [AzP02] H. Aziz und Z. D. Popovic, *Appl. Phys. Lett.* *80*, 2180 (2002).
- [Bäs93] H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. B* *175*, 15 (1993).
- [Bas98] P. Bastiaansen, *Polymer Electronics*, Philips Research (1998).
- [BBB90] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. M. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, O. L. Burns und A. B. Holmes, *Nature* *347*, 539 (1990).
- [BCC02] BCC Inc., *Materials Today* *5*, 18 (2002).
- [BCH00] S. D. Baranovskii, H. Cordes, F. Hensel und G. Leising, *Phys. Rev. B* *62*, 7934 (2000).
- [BSB96] P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarthy, S. R. Forrest, J. A. Cronin und M. E. Thompson, *J. Appl. Phys.* *79*, 7991 (1996).
- [BSK00] H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Schenk, I. Parker und Y. Cao, *Advanced Mater.* *12*, 42 (2000).
- [BuF94] R. E. Burrows und S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* *64*, 2285 (1994).
- [CBW00] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, E. Werner und W. Brütting, *Organic Electronics* *1*, 21 (2000).
- [CDT03] CDT Ltd., <http://www.cdttltd.co.uk> (2003).
- [ChL80] Y. C. Cheng und R. O. Loutfy, *J. Chem. Phys.* *73*, 2911 (1980).
- [ChP99] A. Chowdhury und A. J. Pal, *Synth. Met.* *106*, 85 (1999).
- [CLL00] L. F. Cheng, L. S. Liao, W.Y.Lai, X. H. Sun, N. B. Wong, C. S. Lee und S. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.* *319*, 418 (2000).

-
- [CMK97] R. Chen und S. W. S. McKeever, *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*, World Scientific, Singapore (1997).
- [Cov02] COVION Organic Semiconductors GmbH, private Mitteilung (2002).
- [CrP70] R. A. Creswell und M. M. Perlman, *J. Appl. Phys.* *41*, 2365 (1970).
- [CVG02] M. Cocchi, D. Virgili, G. Giro, V. Fattori, P. D. Marco, J. Kalinowski und Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.* *80*, 2401 (2002).
- [Dau00] R. Daum, *Börse Online* *50*, 72 (2000).
- [DBF99] R. S. Deshpande, V. Bulovic und S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* *75*, 888 (1999).
- [DeB97] M. Deußen und H. Bässler, *ChiuZ* *31*, 76 (1997).
- [DiM02] C. D. Dimitrakopoulos und P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* *14*, 99 (2002).
- [DLW99] Z. Deng, S. T. Lee, D. P. Webb, Y. C. Chan und W. A. Gambling, *Synth. Met.* *107*, 107 (1999).
- [Dod97] A. Dodabalapur, *Solid State Commun.* *102*, 259 (1997).
- [Fin01] T. Finnberg, Unveröffentlichte Ergebnisse (2001).
- [FMT98] E. W. Forsythe, D. C. Morton, C. W. Tang und Y. L. Gao, *Appl. Phys. Lett.* *73*, 1457 (1998).
- [GAB99] C. Giebeler, H. Antoniadis, D. D. C. Bradley und Y. Shirota, *J. Appl. Phys.* *85*, 608 (1999).
- [GaG48] G. F. J. Garlick und A. F. Gibson, *Proc. Phys. Soc.* *60*, 574 (1948).
- [GLM97] W. T. Gruenbaum, L.-B. Lin, E. H. Magin und P. M. Borsenberger, *Phys. Stat. Sol. (b)* *204*, 729 (1997).
- [GuL67] F. Gutmann und L. E. Lyons, *Organic Semiconductors*, John Wiley & Sons, New York (1967).
- [HiK99] I. G. Hill und A. Kahn, *J. Appl. Phys.* *86*, 4515 (1999).
- [Hor98] G. Horowitz, *Adv. Mater.* *10*, 365 (1998).

-
- [Hor00] G. Horowitz, in *Semiconducting Polymers*, G. Hadziioannou, P. F. van Hutten (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim (2000).
- [KaH81] K. C. Kao und W. Hwang, *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press, Oxford (1981).
- [Kar90] N. Karl in *Defect Control in Semiconductors*, K. Sumino (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam (1990).
- [KAT99] Y. Kijima, N. Asai und S. Tamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5274 (1999).
- [KBJ95] E. G. Keppler, P. M. Beeson, S. J. Jacobs, R. A. Anderson, M. S. Sinclair, V. S. Valencia und P. A. Cahill, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3618 (1995).
- [KCZ02] L. Ke, S.-J. Chua, K. Zhang und N. Yakovlev, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2195 (2002).
- [KSS00] S. Karg, J. Steiger und H. von Seggern, *Synth. Met.* **111-112**, 277 (2000).
- [KSV01] A. Kadashchuk, Y. Skryshevskii, A. Vakhnin, N. Ostapenko, V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova und H. Bässler, *Phys. Rev. B* **63**, 115205 (2001).
- [KWB00] A. Kadashchuk, D. S. Weiss, P. M. Borsenberger, N. Ostapenko, V. Zaika und Y. Skryshevski, *Synth. Met.* **109**, 177 (2000).
- [KWF00] J. Kovac, T. C. Wong, M. K. Fung, M. W. Liu, V. Kremnican, I. Bello und S. T. Lee, *Materials Science und Engineering B* **85**, 172 (2001).
- [LFN00] Q.-T. Le, E. W. Forsythe, F. Nüesch, L. J. Rothberg, L. Yan und Y. Gao, *Thin Solid Films* **363**, 42 (2000).
- [LKS00] E. J. W. List, C. H. Kim, J. Shinar, A. Pogantsch, G. Leising und W. Graupner, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2083 (2000).
- [MBB00] A. G. Mückl, S. Berleb, W. Brütting und M. Schwoerer, *Synth. Met.* **111-112**, 91 (2000).
- [MKC00] R. L. Martin, J. D. Kress, I. H. Campbell und D. L. Smith, *Phys. Rev. B* **61**, 15804 (2000).

-
- [MKZ98] M. Meier, S. Karg, K. Zuleeg, W. Brütting und M. Schwoerer, *J. Appl. Phys.* *84*, 87 (1998).
- [MMK98] H. Murata, C. D. Merritt und Z. H. Kafafi, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* *4*, 119 (1998).
- [NiW64] K. H. Nicholas und J. Woods, *Brit. J. Appl. Phys.* *15*, 783 (1964).
- [NJD98] T. P. Nguyen, P. Jolinat, P. Destruel, R. Clergereaux und J. Farenc, *Thin Solid Films* *325*, 175 (1998).
- [NOO00] S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, Y. Yamaguchi und T. Tsutsui, *Synth. Met.* *111-112*, 331 (2000).
- [OkS00] K. Okumoto und Y. Shirota, *J. Lumin.* *87-89*, 1171 (2000).
- [Par94] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* *75*, 1656 (1994).
- [PKM63] M. Pope, H. P. Kallmann und P. Magnante, *J. Chem. Phys.* *38*, 2042 (1963).
- [PrK75] K. H. Probst und N. Karl, *Phys. Stat. Sol. A* *27*, 449 (1975); eratum: *A* *31*, 793 (1975).
- [RaW45] J. T. Randall und M. H. F. Wilkins, *Proc. Roy. Soc. A* *184*, 366 (1945).
- [Roh74] H. Rohrbacher, Dissertation, Universität Stuttgart (1974).
- [SHS98] T. Sano, Y. Hamada und K. Shibata, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* *4*, 34 (1998).
- [SIK98] Y. Sato, S. Ichinosawa und H. Kanai, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* *4*, 40 (1998).
- [Sil80] E. A. Silinsh, *Organic Molecular Crystals*, Springer Verlag, Berlin (1980).
- [SMN00] D. Sainova, T. Miteva, G. G. Nothofer, U. Scherf, I. Glowacki, J. Ulanski, H. Fujikawa und D. Neher, *Appl. Phys. Lett.* *76*, 1810 (2000).
- [Sta99] J. Staudigel, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1999).
- [Ste01] J. Steiger, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2001).

-
- [Str95] B. G. Streetman, *Solid State Electronic Devices*, Prentice Hall Series in Solid State Physical Electronics, 4. Aufl., Prentice Hall, New Jersey (1995).
- [SYT98] A. A. Shoustikov, Y. J. You und M. E. Thompson, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 4, 3 (1998).
- [TBF99] M. E. Thompson, P. E. Burrows und S. E. Forrest, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 4, 369 (1999).
- [Tur78] J. v. Turnhout, *Electrets*, G. M. Sessler (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin (1978).
- [TVS87] C. W. Tang und S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 51, 913 (1987).
- [Zal83] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, John Wiley & Sons, New York (1983).

9 Symbole

| Symbol | Bedeutung | Einheit |
|---------------|---|-----------------------|
| A_r | Richardson-Konstante | $A m^{-2} K^{-1}$ |
| β_{PF} | Poole-Frenkel-Faktor | $C V^{-1/2} m^{-1/2}$ |
| B | Breite des Transistorkanals | m |
| C_i | Kapazität pro Flächeneinheit | F/cm^2 |
| d | Schichtdicke des organischen Festkörpers | m |
| ΔE | Energiebarriere, Aktivierungsenergie | eV |
| ΔE_e | Injektionsbarriere für Elektronen | eV |
| ΔE_l | Injektionsbarriere für Löcher | eV |
| $\Delta \Phi$ | Austrittsarbeitdifferenz der Elektroden | eV |
| e | Elementarladung | C |
| ϵ_0 | Dielektrizitätszahl des Vakuums | $A s V^{-1} m^{-1}$ |
| ϵ_r | Dielektrizitätskonstante | - |
| E_a | Aktivierungsenergie | eV |
| E_F | Ferminiveau | eV |
| E_t | Fallenniveau | eV |
| E_{vac} | Vakuumniveau | eV |
| F | elektrische Feldstärke | $V cm^{-1}$ |
| Φ_1 | Austrittsarbeit der Anode | eV |
| Φ_2 | Austrittsarbeit der Kathode | eV |
| h | Planck'sches Wirkungsquantum | J s |
| I | Stromstärke | A |
| I_{TSC} | thermisch stimulierter Strom | A |
| j | Stromdichte | $A cm^{-2}$ |
| k_B | Boltzmann-Konstante | $J K^{-1}$ |
| L | Länge des Transistorkanals | m |
| m_{eff} | effektive Masse des Elektrons im Festkörper | kg |
| μ | Ladungsträgerbeweglichkeit | $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ |
| μ_e | Elektronenbeweglichkeit | $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ |
| μ_l | Lochbeweglichkeit | $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ |

| | | |
|------------------|---|------------------|
| n_t | Dichte der gefüllten Ladungsträgerfallen | cm^{-3} |
| N_t | Dichte aller Ladungsträgerfallen | cm^{-3} |
| ν_0 | Sprungfrequenz eines gefangenen Ladungsträgers | s^{-1} |
| n_{int} | intrinsische Ladungsträgerdichte | cm^{-3} |
| Q | elektrische Ladung | C |
| σ | Standardabweichung der gaußförmigen Zustandsdichte | eV |
| t | Zeit | s |
| T | Temperatur | K |
| T' | laufende Temperatur (für Integration benutzt) | K |
| T_m | Temperatur des Maximums der TSC Bande | K |
| τ | Lebensdauer eines Ladungsträgers im Transportniveau | s |
| τ_T | Transitzeit | s |
| U | Spannung | V |
| U_{bi} | built-in Spannung | V |
| U_D | Source-Drain-Spannung | V |
| U_{ext} | äußere Spannung | V |
| U_G | Source-Gate-Spannung | V |
| U_L | Ladespannung in TSC Messungen | V |
| U_S | Auslesespannung in TSC Messungen | V |
| U_T | Schwellspannung | V |
| U_{TFL} | Spannung des Übergangs zum fallenfreien SCLC | V |
| U_{Ω} | Spannung des Übergangs von ohmschem Transport nach SCLC | V |

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die mir in jeglicher Form bei der Erstellung dieser Dissertation behilflich waren.

Mein erster Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. von Seggern. Er gab mir als Chemiker die Möglichkeit, meine Kenntnisse in einer eher physikalisch orientierten Arbeitsgruppe einzubringen, von dieser viel zu lernen und die dieser Arbeit zu Grunde liegenden Forschungsarbeiten durchzuführen. Insbesondere bedanke ich mich für das von Beginn an entgegen gebrachte Vertrauen, auch fachfremde Aufgaben lösen zu können, das stetige Interesse an meiner Arbeit, sowie die fachlichen Diskussionen, die so oft neue Perspektiven aufzeigten.

Für seine spontane Zusage, als Zweitgutachter meiner Arbeit zur Verfügung zu stehen, danke ich Herrn Prof. Dr. M. Rehahn.

Sehr viel Zeit hat Dr. R. Schmechel für die Diskussion meiner Forschungsergebnisse aufgebracht. Daher möchte ich auch ihm ganz besonders dafür danken, daß er stets offen war für Fragen und mich mit vielen Ideen und Anregungen in Planung und Interpretation meiner Experimente unterstützte.

Daß mir die Arbeit im Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften sehr viel Freude gemacht hat, verdanke ich der äußerst angenehmen Arbeitsatmosphäre in der Gruppe. Dafür möchte ich mich herzlich bei allen Kollegen, Doktoranden und Diplomanden bedanken. Besondere fachliche Unterstützung erhielt ich von T. Finnberg, vor allem was Meßtechnik und Mathematik anging. H. Heil danke ich für viele engagierte Fachdiskussionen und seine (beinahe) grenzenlose Geduld beim Mittagessen. Bei B. Stoll, S. Hesse, G. Andreß und dem Werkstattleiter J. Korzer bedanke ich mich für die technische Unterstützung bei Planung und Aufbau meiner Experimente. Unserer Sekretärin G. Dietrich spreche ich meinen Dank aus für die rasche Meisterung aller bürokratischen Hürden.

„Meinen“ Diplomanden A. Hepp und T. Keith sowie den „anorganischen Kollegen“ M. Schlapp, R. Kolb und J. Zimmermann danke ich für die angenehme Zusammenarbeit. Letzteren sei insbesondere für die unvergessenen Dieburger Faschingsfeiern gedankt.

Die präsentierten TOF Messungen sind am 3. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart durchgeführt worden. Ich danke daher Herrn Prof. N. Karl für die Erlaubnis zur Benutzung seines Meßplatzes und Herrn Dr. Jens Pflaum für seine tatkräftige Unterstützung.

Eine kritische Durchsicht dieser Arbeit mit vielen Verbesserungsvorschlägen verdanke ich R. Schmechel, M. Ahles und A. Hepp. Auch dafür meinen besonderen Dank.

Finanziell wurde diese Arbeit durch die Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Bundesministeriums für Bildung und Forschung ermöglicht. Ferner danke ich den Firmen COVION Organic Semiconductors GmbH, Frankfurt und SYNTEC GmbH, Wolfen für ihre Sachbeihilfen.

Für die stetige moralische Unterstützung, insbesondere während des Verfassens dieser Arbeit, bedanke ich mich herzlichst bei meiner Freundin N. Gockenbach. Besonders wichtig ist mir der Dank an meine Familie, vor allem an meine Eltern, die mir durch ihre materielle und ideelle Hilfe meine Ausbildung und damit auch diese Arbeit ermöglichten.

Lebenslauf

Name: Norwin von Malm

Geburtsdatum: 06.10.1972

Geburtsort: Koblenz

Schulbildung:

1979 - 1992 Grundschule und Gymnasium in Koblenz

Bundeswehr:

1992 – 1994 Soldat auf Zeit (2 Jahre) mit der Laufbahn des Reserveoffiziers beim Instandsetzungsbataillon 220 in Montabaur

Studium:

1994 – 1996 Studium an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg in der Fachrichtung Chemie

Diplom-Vorprüfung

1996 – 2000 Studium an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg in der Fachrichtung Chemie

Diplomarbeit am Lehrstuhl für Silicatchemie zum Thema:

„NIR-fluoreszente II-IV-Halbleiterkolloide aus heterometallischen Er^{3+} -haltigen Komplexen“

Diplom-Chemiker

Promotion:

2000 – 2003 Promotion an der Technischen Universität Darmstadt im Fachbereich Materialwissenschaft (Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften)