



TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT
FACHBEREICH MATERIAL- UND GEOWISSENSCHAFTEN
FACHGEBIET ELEKTRONISCHE MATERIALEIGENSCHAFTEN

Ladungstransport und elektrische Ermüdung in organischen Leuchtdioden

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Arne Fleißner
geboren am 29.05.1978 in Darmstadt

Darmstadt 2008

D17

Erstgutachter:	Prof. Dr. Heinz von Seggern
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Matthias Rehahn
Tag der Einreichung:	11.01.2008
Tag der Prüfung:	23.04.2008

„Curiosity is the essence of the scientific mind.“ [1]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen	7
2.1	Organische Halbleiter	7
2.2	Ladungstransport	9
2.3	Organische Leuchtdioden	14
2.4	Kennlinien	17
2.5	Elektrische Ermüdung	22
3	Experimentelles	25
3.1	Materialien	25
3.2	Probenpräparation	32
3.3	Messmethoden	37
3.4	Flugzeitmessungen	39
4	Fallenkontrollierter Ladungstransport	49
4.1	Nicht-dispersiver Transport	49
4.2	Fallenkontrollierter nicht-dispersiver Transport	52
4.3	Dispersiver Transport	55
5	Raumladungsbegrenzte Ströme bei räumlicher Fallenverteilung	61
5.1	Allgemeine analytische Formulierung	61
5.2	Analytische Lösung für ein Dreischichtsystem	65
5.3	Verifikation am experimentellen Modellsystem	67
5.4	Auswirkungen auf das Bauteil	73
6	Optimierung der Gilch-Synthese von Poly(<i>p</i>-phenylenvinylen)	77
6.1	Defekte in Poly(<i>p</i> -phenylenvinylen)	77
6.2	Nachteilige Wirkung von Brom	81
6.3	Lebensdauererhöhung mittels optimierter Dehydrohalogenierung	82
6.4	Diskussion der Bauteileigenschaften	88

7 Elektrische Ermüdung und Ladungstransport	97
7.1 Ermüdung von Poly(<i>p</i> -phenylenvinylen)	97
7.2 Auswirkung auf den Lochtransport	100
8 Zusammenfassung	107
Abkürzungen und Symbole	109
Abbildungsverzeichnis	112
Literatur- und Quellenverzeichnis	115
Danksagung	125

Kapitel 1

Einleitung

Seitdem Tang und VanSlyke 1987 effiziente Elektrolumineszenz von Bauteilen aus dünnen, amorphen Schichten organischer Materialien zeigten [2], wächst das akademische und industrielle Interesse an organischen Leuchtdioden (engl.: *organic light-emitting diodes*, OLEDs). In den zwei Jahrzehnten seit dieser bahnbrechenden Arbeit nahmen das wissenschaftliche Verständnis für die in OLEDs ablaufenden Prozesse und die praktische Umsetzung der OLED-Technologie eine rasante Entwicklung. Nach Tang und VanSlykes OLED aus zwei niedermolekularen organischen Verbindungen folgten 1990 und 1991 die ersten polymeren Leuchtdioden [3, 4]. Mit dem Ausgang des zwanzigsten Jahrhunderts fanden die ersten Bildschirme (engl.: *displays*) auf der Basis von organischen Leuchtdioden Eingang in Produkte für den Endverbraucher: Pioneer stellte 1997 ein Autoradio (DEH-P6500) mit einer mehrfarbigen, passiv-matrix gesteuertem OLED-Anzeige vor. Inzwischen haben aktiv-matrix gesteuerte, vollfarbige Flachbildschirme die Marktreife erreicht. Kodak präsentierte 2003 mit der EasyShare LS633 die erste Digitalkamera mit OLED-Display und Sony konnte Ende 2007 den ersten OLED-Fernseher in die Serienfertigung bringen, den auf OLEDs aus niedermolekularen Verbindungen basierenden XEL-1.

Das Interesse an OLED-Displays begründet sich durch eine Reihe von Vorteilen gegenüber anderen Flachbildschirmtechniken. Während Flüssigkristallbildschirme (engl.: *liquid crystal displays*, LCDs) eine weiße Hintergrundbeleuchtung verwenden, bestehen OLED-Displays aus selbstleuchtenden organischen Leuchtdioden. Dies macht den hohen Bildkontrast und die brillante Farbwiedergabe der OLED-Displays im Gegensatz zu LCDs praktisch unabhängig vom Blickwinkel und ermöglicht zudem eine hohe Energieeffizienz. Damit zeichnen sich OLED-Displays auch gegenüber den Plasmabildschirmen aus. Außerdem lassen sich die organischen Materialien, auf denen OLEDs basieren, bei niedrigen Temperaturen verarbeiten und sind mechanisch flexibel. Sie können daher auch

auf biegsame, aber temperaturempfindliche Substrate wie Kunststofffolien aufgebracht werden, was die Herstellung flexibler Displays ermöglicht [5].

Für die Zukunft ist auch die Nutzung von OLEDs für energieeffiziente Beleuchtungssysteme angestrebt [6]. Da organische Leuchtdioden auch großflächig herzustellen sind, können mit ihnen im Gegensatz zu den anorganischen LEDs, die punktförmige Lichtquellen darstellen, flächige Lichtquellen realisiert werden. Dies eröffnet die Möglichkeit völlig neuer Anzeige- und Beleuchtungskonzepte wie selbstleuchtende Straßenschilder oder leuchtende Zimmerdecken.

OLEDs basieren auf Kohlenwasserstoffmolekülen mit konjugierten Doppelbindungen. Diese organischen Halbleiter können in Polymere und niedermolekulare Verbindungen unterschieden werden. Da polymere organische Halbleiter aus Lösung verarbeitet werden können, ermöglichen sie im Prinzip besonders kostengünstige drucktechnische Verfahren zur Bauteilherstellung [7]. Ein Problem der organischen Leuchtdioden ist ihre elektrische Ermüdung, die durch eine Abnahme der Lichtemission und eine Zunahme der Impedanz im Langzeitbetrieb gekennzeichnet ist [8]. Produkte wie der OLED-Fernseher von Sony zeigen, dass niedermolekulare OLEDs inzwischen die für solche Anwendungen nötige Lebensdauer von einigen zehntausend Betriebsstunden bieten. Polymere Leuchtdioden hingegen erreichen im Allgemeinen noch geringere Lebensdauern als OLEDs aus niedermolekularen organischen Verbindungen [9].

Aus akademischer Sicht stellen organische Leuchtdioden ein interessantes, komplexes System dar, in dem im elektrischen Betrieb eine Vielzahl verschiedener Prozesse zur Elektrolumineszenz führen. Wichtige Mechanismen sind dabei die Injektion von Ladungsträgern, also Elektronen und Löchern, in den organischen Halbleiter, der Transport dieser Ladungen im organischen Halbleiter und der strahlende Zerfall von Exzitonen, die sich aus den Elektronen und Löchern gebildet haben. OLEDs vereinen klassische Disziplinen wie Physik, Chemie und Elektrotechnik und sind damit ein Musterbeispiel für materialwissenschaftliche Forschung.

Die vorliegende Arbeit hat den Ladungstransport und die elektrische Ermüdung in organischen Leuchtdioden zum Thema. An einem Modellsystem aus niedermolekularen Verbindungen wird der Einfluss von Fallenzuständen auf den Ladungstransport in amorphen organischen Halbleitern untersucht. Dabei wird auf die Wirkung der Fallenkonzentration und der räumlichen Verteilung der Fallenzustände eingegangen. Die elektrische Ermüdung von OLEDs wird für ein Derivat des weit verbreiteten polymeren Halbleiters Poly(*p*-phenylenvinyl) (PPV) untersucht. Zunächst werden die Auswirkungen eines während der Synthese des Polymers entstehenden Defekts auf die Leistungsfähigkeit und die Lebensdauer der Leuchtdioden aufgeklärt und ein Mechanismus zur Vermei-

dung des Defekts gezeigt. Schließlich soll für das PPV-Derivat geklärt werden, ob die elektrische Ermüdung einen Einfluss auf den Lochtransport hat, der die im Langzeitbetrieb auftretende Impedanzerhöhung der OLEDs erklären kann.

Kapitel 2

Grundlagen

Im Folgenden werden die Grundlagen zu organischen Halbleitern vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt auf der Diskussion organischer Leuchtdioden und dem elektronischen Ladungstransport durch ungeordnete organische Halbleiter. Dieses Kapitel soll dabei keine vollständige Zusammenfassung des vorhandenen Wissens über organische Halbleiter und Bauelemente darstellen. Vielmehr vermittelt es die Grundlagen, die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig sind. Für weiterführende Betrachtungen sei auf die einschlägigen Fachbücher verwiesen [10–13].

2.1 Organische Halbleiter

Organische Halbleiter sind Kohlenwasserstoffverbindungen, in denen konjugierte Doppelbindungen vorliegen, also abwechselnde Einfach- und Doppelbindungen zwischen den vierwertigen Kohlenstoffatomen [10–13]. Diese konjugierten Kohlenstoffbindungen sind verantwortlich für die halbleitenden Eigenschaften dieser organischen Materialien. Sie entstehen durch die sp^2 -Hybridisierung der Valenzorbitale der beteiligten Kohlenstoffe. Während die drei hybridisierten Atomorbitale jedes Kohlenstoffatoms σ -Bindungen eingehen, bildet das nicht-hybridisierte p-Orbital eine π -Bindung mit dem p-Orbital eines benachbarten Kohlenstoffatoms. Es entsteht ein konjugiertes π -Elektronensystem entlang der Kohlenstoffkette, das mit einem Elektron pro konstituierendem Kohlenstoffatom besetzt ist und das über die gesamte Konjugationslänge delokalisiert ist. Die im Gegensatz zu den starken σ -Bindungen verhältnismäßig schwache Wechselwirkung der p-Orbitale führt zu einer geringeren energetischen Aufspaltung zwischen bindendem π und antibindendem π^* -Molekülorbital. Diese bilden somit die Grenzorbitale des Moleküls, also das energetisch höchste mit Elektronen besetzte Molekülorbital (engl.: *highest occupied molecular orbital*, HOMO) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (engl.:

lowest unoccupied molecular orbital, LUMO), mit der zwischen den beiden Molekülorbitalen liegenden Fermienergie E_f . HOMO und LUMO sind damit verantwortlich für die elektronischen und optischen Eigenschaften des organischen Halbleiters. Der energetische Abstand vom HOMO zum Vakuumniveau E_{vac} ist die Ionisationsenergie des Moleküls, der Abstand vom LUMO zum Vakuumniveau die Elektronenaffinität. Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO liegt in π -konjugierten Kohlenstoffverbindungen im Bereich einiger Elektronenvolt und deckt damit den sichtbaren Bereich des optischen Spektrums ab. Dies macht organische Halbleiter interessant für optische Anwendungen wie organische Leuchtdioden, auf die in Abschnitt 2.3 eingegangen wird.

Man kann organische Halbleiter in zwei Klassen einteilen: Polymere und niedermolekulare Verbindungen. Während beider das konjugierte π -Elektronensystem gemeinsam ist, liegt ein wesentlicher Unterschied in der Verarbeitung zum Festkörper. Niedermolekulare organische Halbleiter können thermisch verdampft, aber wegen ihrer schlechten Löslichkeit in der Regel nicht aus Lösung verarbeitet werden. Polymere hingegen erreichen hohe Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln und lassen sich daher gut aus Lösung verarbeiten. Sie können aber nicht thermisch verdampft werden, da sie sich auf Grund des hohen Molekulargewichts zersetzen, bevor sie in die Gasphase übergehen.

Betrachtet man nicht ein einzelnes Molekül mit einem konjugierten π -Elektronensystem, sondern den organischen Halbleiter in kondensierter Form im Festkörper, so müssen zum Verständnis seiner elektronischen und optischen Eigenschaften eine Reihe weiterer Effekte berücksichtigt werden. Organische Halbleiter können durch aufwändige Verfahren in kristalline Form gebracht werden. In diesen Molekülkristallen bilden sich dann analog zu den anorganischen, kristallinen Halbleitern Bänder aus. Diese sind jedoch sehr schmal, da Molekülkristalle im Gegensatz zu den kovalenten oder ionischen Bindungen in anorganischen Halbleitern lediglich durch schwache van-der-Waals-Kräfte gebunden sind. Üblicherweise liegen die organischen Halbleiter aber ohnehin ungeordnet vor. In diesen amorphen Schichten können sich dann auf Grund der fehlenden Translationssymmetrie keine Bänder ausbilden und die lokalisierten Zustände der einzelnen Moleküle bleiben bestehen. Ladungsträger im amorphen organischen Halbleiter sind somit nicht über den Festkörper delokalisiert, sondern liegen auf einem Molekül im HOMO bzw. LUMO vor. Während in einer niedermolekularen Verbindung HOMO und LUMO in der Regel über das gesamte Molekül delokalisiert sind, ist dies in Polymeren normalerweise nicht der Fall. Hier wird die Konjugation durch Defekte gestört, so dass die effektive Konjugationslänge im Bereich einiger Wiederholeinheiten liegt [9]. Diese Defekte können durch Fehler in der chemischen Struktur, wie Fremdatome oder Abweichungen in den Bindungsverhältnissen, oder der Konformation bedingt sein. So unterbrechen in kon-

densierter Form Knicke innerhalb der Polymerkette die Konjugation. Die elektronischen Zustände in einem Makromolekül sind somit räumlich nicht weiter delokalisiert als in einer niedermolekularen Verbindung.

Die energetische Lage der Grenzorbitale HOMO und LUMO ist im organischen Festkörper nicht nur durch die Aufspaltung der Atomorbitale zu den Molekülorbitalen bestimmt, sondern wird auch durch die Wechselwirkung mit der Umgebung des Moleküls beeinflusst. Den wichtigsten Beitrag stellt dabei die elektrische Polarisierung der Umgebung dar. Wird das HOMO oder das LUMO mit einem Loch bzw. Elektron besetzt, so liegt das Molekül geladen vor, also als Kation bzw. Anion. Im Festkörper ist das Molekül von anderen Molekülen umgeben, die durch diese Überschussladung polarisiert werden. Dies resultiert in einem Energiegewinn gegenüber dem geladenen Zustand eines einzelnen, isolierten Moleküls. Daher liegen HOMO und LUMO eines organischen Halbleiters in kondensierter Form energetisch etwa 1 eV günstiger als in der Gasphase [10]. Dieser Energieunterschied ist gegeben durch die Polarisierung der Umgebung des Moleküls. In der amorphen Schicht eines organischen Halbleiters ist jedoch die Umgebung verschiedener Moleküle unterschiedlich. Die Unordnung bedingt somit eine unterschiedliche Polarisierbarkeit für verschiedene Moleküle, und damit unterschiedlich große Polarisationsenergien. Die energetische Lage des HOMOs und des LUMOs ist somit in amorphen organischen Halbleitern von Molekül zu Molekül verschieden. Es ergibt sich eine Verteilung der HOMO- und LUMO-Energien, die durch eine gaußförmige Zustandsdichte (engl.: *density of states*, DOS) [14] beschrieben werden kann:

$$\text{DOS}(E) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (2.1)$$

mit der Energie E , der Mitte der Gaußverteilung E_0 und der räumlichen Zustandsdichte N . Die durch die Standardabweichung σ beschriebene Breite der gaußförmigen Zustandsdichte beträgt für organische Halbleiter typischerweise um 100 meV [14]. Die gaußförmige Verteilung der Grenzorbitale ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Der Ladungstransport im organischen Halbleiter findet durch Ladungstransfer zwischen diesen Grenzorbitalen statt und wird im folgenden Abschnitt besprochen.

2.2 Ladungstransport

Der Ladungstransport in amorphen organischen Halbleitern ist bestimmt durch die Sprünge der Ladungsträger von lokalisiertem Zustand zu lokalisiertem Zustand. Er wird deshalb auch als Hoppingtransport bezeichnet (engl.: *to hop*, springen). Die Frequenz

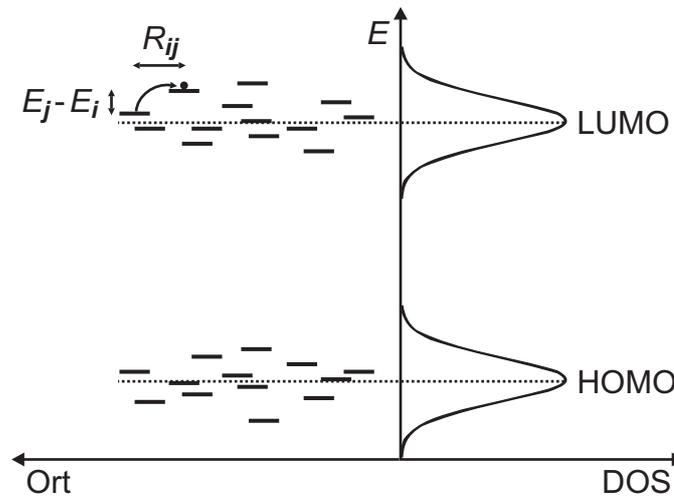


Abbildung 2.1: Links ist die energetische und räumliche Verteilung der HOMOs und LUMOs im organischen Halbleiter schematisch dargestellt. Rechts ist die Zustandsdichte (DOS) in Abhängigkeit der Energie E wiedergegeben. In der Verteilung der LUMOs ist der Sprung eines Elektrons von einem Ausgangszustand i in einen Zielzustand j veranschaulicht, bei dem die Energiedifferenz $E_j - E_i$ und der Molekülabstand R_{ij} überwunden werden müssen.

ν_{ij} , mit der ein Übergang von Zustand i zu Zustand j stattfindet, kann dabei mit dem Miller-Abrahams-Modell [15] beschrieben werden:

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp(-2\alpha R_{ij}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{kT}\right) & \text{für } E_j > E_i, \\ 1 & \text{für } E_j \leq E_i, \end{cases} \quad (2.2)$$

dabei ist ν_0 die sogenannte „attempt to escape“-Frequenz (engl.: *attempt to escape*, Fluchtversuch), α der räumliche Abfall der Wellenfunktion des Ladungsträgers (inverser Lokalisierungsradius), R_{ij} der räumliche Abstand zwischen den beiden Zuständen i und j , E_i und E_j ihre energetische Lage, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Der Vorfaktor ν_0 liegt im Bereich der Phononenfrequenz des Festkörpers, also etwa bei 10^{13} - 10^{14} Hz. Der erste Exponentialterm in Gleichung (2.2) steht für die Tunnelwahrscheinlichkeit des Ladungsträgers vom Start- in den Endzustand. Sie wird durch die räumliche Unordnung im amorphen System beeinflusst, da sich diese in uneinheitlichen Molekülabständen ausdrückt. Tunneln ist ein isoenergetischer Prozess. Der energetische Unterschied zwischen Startzustand i und Zielzustand j muss deshalb durch Phononenabgabe oder -aufnahme ausgeglichen werden. Dies wird durch die Fallunterscheidung in Gleichung (2.2) berücksichtigt. Liegt der Zielzustand über dem Ausgangszustand ($E_j > E_i$), so muss der Ladungsträger vor dem isoenergetischen Tunneln zunächst hin-

reichend thermische Energie aufnehmen. Die Wahrscheinlichkeit dafür wird über die Boltzmann-Verteilung abgeschätzt und geht entsprechend in Gleichung (2.2) ein. Liegt der Zielzustand dagegen energetisch unter dem Ausgangszustand ($E_j < E_i$), so tunnelt der Ladungsträger in einen angeregten Schwingungszustand des Zielmoleküls und relaxiert im Zielzustand durch Abgabe der überschüssigen Schwingungsenergie an die Umgebung. Die thermische Aktivierung entfällt. Liegt ein elektrisches Feld vor, so ist der Energieunterschied zwischen Start- und Zielzustand auch durch das über den Molekül-Abstand R_{ij} abfallende Potential beeinflusst. Für diesen Fall kann E_j in Gleichung (2.2) durch $(E_j - qR_{ij}F)$ ersetzt werden, wobei q für die Ladung eines Ladungsträgers und F für die elektrische Feldstärke steht. Sprünge in Richtung (bzw. entgegen) des elektrischen Feldes werden für Löcher (bzw. Elektronen) damit im Mittel wahrscheinlicher als Sprünge in die Gegenrichtung.

Betrachtet man die schematische Darstellung der energetischen und räumlichen Verteilung der lokalisierten Zustände in Abbildung 2.1 und die in Gleichung (2.2) gegebene Frequenz für die Sprünge zwischen den Zuständen, so wird klar, dass ein Ladungsträger, der sich in einem energetisch hohen Zustand der DOS befindet, im Schnitt schneller auf ein anderes Molekül wechseln kann, als ein Ladungsträger, der sich in einem energetisch tiefen Zustand befindet. Letzterer hat in der nahen Umgebung nur energetisch höher liegende Zustände und einen großen mittleren Abstand zu isoenergetischen Zuständen. Damit sind für einen Sprung eine große thermische Aktivierung, das Tunneln über einen großen Abstand hinweg oder ein Kompromiss daraus nötig. Ein Ladungsträger in einem hohen Zustand der DOS hat dagegen viele energetisch tiefer liegende potentielle Zielzustände. Übergänge in diese energetisch tiefer liegenden Zustände weisen eine größere Sprungfrequenz auf als die thermisch aktivierten Sprünge eines Ladungsträgers aus einem tiefen Zustand der DOS.

Durch Mittelung der Sprünge eines Ladungsträgers durch die Zustandsdichte kann die mittlere Beweglichkeit für Ladungsträger in diesem System bestimmt werden. Makroskopisch ist die Ladungsträgerbeweglichkeit μ definiert als die Proportionalitätskonstante zwischen mittlerer Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger v und der elektrischen Feldstärke:

$$v = \mu F. \quad (2.3)$$

Für den Ladungstransport in ungeordneten organischen Halbleitern mit einer gaußförmigen Zustandsdichte ergibt sich aus dem Miller-Abrahams-Modell für die Ladungsträgerbeweglichkeit [14]

$$\mu^* = \tilde{\mu} \exp\left(-\left(\frac{2}{3}\hat{\sigma}\right)^2\right). \quad (2.4)$$

Dabei ist $\hat{\sigma}$ der sogenannte Unordnungsparameter, der als $\hat{\sigma} = \sigma/kT$ definiert ist und der Vorfaktor $\tilde{\mu}$ ist die Ladungsträgerbeweglichkeit für $\hat{\sigma} \rightarrow 0$.

Das in Gleichung (2.4) definierte μ^* ist die Nullfeldbeweglichkeit, also die Beweglichkeit, die in Abwesenheit eines elektrischen Feldes vorliegen würde. In organischen Halbleitern ist die Ladungsträgerbeweglichkeit feldabhängig und steigt mit zunehmender elektrischer Feldstärke an. Die bei bestimmter elektrischer Feldstärke vorliegende Beweglichkeit ist [14]

$$\mu = \mu^* \exp\left(\gamma\sqrt{F}\right), \quad (2.5)$$

mit der Materialkonstante γ , welche die Stärke der Feldabhängigkeit beschreibt. Auf Grund der exponentiellen Abhängigkeit der Beweglichkeit von \sqrt{F} wird dabei oft von einer Poole-Frenkel-artigen Feldabhängigkeit gesprochen.¹ Die Materialkonstante γ ist auch abhängig von der energetischen Unordnung im System und nimmt mit steigender Breite der gaußförmigen Zustandsdichte zu [14].

Mit den dargestellten Gleichungen für die Ladungsträgerbeweglichkeit lässt sich der Ladungstransport im ungeordneten organischen Halbleiter beschreiben. Eine einfache Abschätzung über die Boltzmann-Verteilung [16] zeigt jedoch, dass für den Ladungstransport im organischen Halbleiter kaum intrinsische Ladungsträger zur Verfügung stehen. Bei einer typischen Energielücke von $E_g = 2,5$ eV und einer durch die Moleküldichte gegebenen Zustandsdichte N von etwa 10^{21} cm^{-3} ergibt sich, dass bei Raumtemperatur nur $N \cdot \exp(-E_g/2kT) \approx 1 \text{ cm}^{-3}$ Elektronen thermisch vom HOMO ins LUMO angeregt sind. Die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration analog zu einer für anorganische Halbleiter üblichen Substitutionsdotierung ist für organische Halbleiter nicht möglich, da der Austausch eines Atoms in einem Molekül durch ein Atom mit höherer oder niedriger Wertigkeit keine Dotierung mit zusätzlicher Ladung im Molekül ergibt. Durch den Austausch des Atoms entsteht vielmehr ein neues, neutrales Molekül mit eigenen

¹Der Poole-Frenkel-Effekt beschreibt eine feldabhängige Reduzierung der effektiven energetischen Tiefe von geladenen Fallenzuständen in anorganischen Halbleitern und Isolatoren mit Bandleitung. Diese führt zu einer feldabhängigen elektrischen Leitfähigkeit mit exponentieller Abhängigkeit von \sqrt{F} . Außer der gleichen funktionalen Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke hat dieser Effekt jedoch nichts mit der feldabhängigen Beweglichkeit in organischen Halbleitern gemein, die eine intrinsische Eigenschaft des Hoppingtransports in einer gaußförmigen Zustandsdichte ist. Auch für die Diskussion der Ladungstransporteigenschaften organischer Halbleiter im Zusammenhang mit Fallenzuständen ist ein Rückgriff auf den Poole-Frenkel-Effekt in der Regel physikalisch nicht sinnvoll, da er auf einer coulombschen Falle basiert, also einem Fallenzustand, der im unbesetzten Zustand eine dem Ladungsträger entgegengesetzte Ladung trägt und nur bei Besetzung mit dem gefangenen Ladungsträger nach außen hin neutral ist. Dementgegen werden bei der Untersuchung organischer Halbleiter aber regelmäßig neutrale Fallen untersucht, also Fallenzustände, die per se keine Ladung tragen und nur bei Besetzung mit dem gefangenen Ladungsträger nach außen hin geladen sind.

Molekülorbitalen. Die Ladungsträger für den Ladungstransport müssen daher optisch erzeugt oder aus Elektroden in den organischen Halbleiter injiziert werden. Während die optische Erzeugung von Ladungsträgern die in Abschnitt 3.4 beschriebenen Flugzeitmessungen ermöglicht, spielt die Injektion aus Elektroden eine wesentliche Rolle für die im folgenden Abschnitt 2.3 behandelten organischen Leuchtdioden.

Ein wichtiger Einfluss auf den Ladungstransport in organischen Halbleitern geht von Fallen aus [17]. Dies sind Zustände, die energetisch zwischen den Transportzuständen HOMO und LUMO des organischen Halbleiters liegen. So ist ein Ladungsträger in einem Zustand der Energie E_{Trap} , der um die Fallentiefe E_t unterhalb der Energie E_{Trans} des entsprechenden Transportzustandes (also HOMO oder LUMO) des organischen Halbleiters liegt, in diesem Zustand gefangen, bis er durch ausreichende thermische Energie aus ihm befreit wird. Fallenzustände können z. B. durch Verunreinigungen bedingt sein, deren HOMO und/oder LUMO in der Energielücke des organischen Halbleiters liegt, oder durch strukturelle Defekte entstehen. Ladungsträger in Fallen stehen nicht für den Ladungstransport zur Verfügung. Das Verhältnis von freien Ladungsträgern zur Gesamtzahl der Ladungsträger kann für lokales thermisches Gleichgewicht zwischen HOMO oder LUMO und den Loch- bzw. Elektronenfallen einfach berechnet werden [18]. Ausgegangen wird von einer Dichte an Transportzuständen (also HOMO respektive LUMO) N_{Trans} und von einer Dichte an Fallenzuständen N_{Trap} . Die Dichte der freien Ladungsträger n_f und die Dichte der Ladungsträger in Fallenzuständen n_t ist dann nach der Fermi-Dirac-Statistik gegeben als

$$\begin{aligned} n_f &= N_{Trans} \left[\exp \left(\frac{E_{Trans} - E_F}{kT} \right) + 1 \right]^{-1}, \\ n_t &= N_{Trap} \left[\exp \left(\frac{E_{Trap} - E_F}{kT} \right) + 1 \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Für einen hinreichend großen energetischen Abstand der Fallenzustände von der Fermienergie ist $\exp(E_{Trap} - E_F/kT)$, und damit auch $\exp(E_{Trans} - E_F/kT)$ für die energetisch noch weiter von der Fermienergie liegenden Transportzustände, groß gegen eins. Die Fermi-Dirac-Statistik kann dann mit der Boltzmann-Verteilung angenähert werden. Dies ist gegeben für Elektronen- und Lochfallen, die einige kT über bzw. unter der Fermienergie liegen. Diese Fallenzustände werden als flache Fallen bezeichnet. Für das Verhältnis der Dichte freier Ladungsträger zur Gesamtdichte der Ladungsträger n ergibt sich damit

$$\frac{n_f}{n} = \frac{n_f}{n_f + n_t} = \frac{N_{Trans} \left[\exp \left(\frac{E_{Trans} - E_F}{kT} \right) \right]^{-1}}{N_{Trans} \left[\exp \left(\frac{E_{Trans} - E_F}{kT} \right) \right]^{-1} + N_{Trap} \left[\exp \left(\frac{E_{Trap} - E_F}{kT} \right) \right]^{-1}}. \quad (2.7)$$

Ist die Dichte an freien Zuständen groß gegen die Dichte der Fallenzustände, so kann die Fallenkonzentration als $c = N_{\text{Trap}}/N_{\text{Trans}}$ berechnet werden. Mit diesem Zusammenhang und der durch $E_t = E_{\text{Trans}} - E_{\text{Trap}}$ gegebenen Fallentiefe vereinfacht sich der vorhergehende Ausdruck zu

$$\frac{n_f}{n} = \left[1 + c \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (2.8)$$

Liegen Fallenzustände im organischen Halbleiter vor, stehen dementsprechend weniger Ladungsträger für den Ladungstransport zu Verfügung.

2.3 Organische Leuchtdioden

Der Aufbau und die Funktionsweise einer organischen Leuchtdiode (engl.: *organic light-emitting diode*, OLED) sind in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt. Eine dünne Schicht des organischen Halbleiters mit einer Dicke in der Größenordnung von 100 nm befindet sich zwischen zwei Elektroden. Im Betrieb der Diode laufen gleichzeitig fünf grundlegende Schritte ab, die zur Elektrolumineszenz des Bauteils führen:

1. Ladungsträgerinjektion,
2. Ladungsträgertransport,
3. Rekombination der Ladungsträger zu Exzitonen,
4. Exzitonendiffusion,
5. Strahlender Zerfall der Exzitonen.

In Schritt 1 werden Ladungsträger von den Elektroden in das HOMO bzw. LUMO des organischen Halbleiters injiziert. Die zu überwindende Injektionsbarriere entspricht für Löcher dabei im einfachsten Fall der Differenz zwischen Fermienergie der Elektrode und Ionisationspotential des organischen Halbleiters. Für Elektronen ist sie entsprechend durch die Differenz zwischen Austrittsarbeit des elektroneninjizierenden Kontakts und Elektronenaffinität des Halbleiters bestimmt. Die Injektionsbarrieren können durch thermisch aktiviertes Tunneln überwunden werden [19]. Je größer die Injektionsbarriere, umso niedriger ist dabei der Injektionsstrom. Um eine gute Ladungsträgerinjektion zu ermöglichen, müssen somit Elektrodenmaterialien gewählt werden, die an das HOMO bzw. LUMO des organischen Halbleiters angepasst sind. Für die Kathode, aus der Elektronen injiziert werden sollen, werden üblicherweise unedle Metalle mit niedriger Austrittsarbeit W_K verwendet. Für die Anode, aus der Löcher in das HOMO des organischen Halbleiters

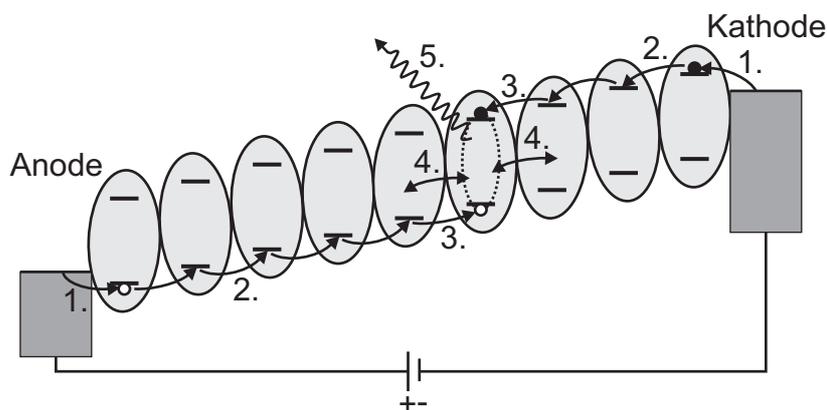


Abbildung 2.2: Aufbau und Funktionsweise einer organischen Leuchtdiode in schematischer Darstellung. Jede Ellipse repräsentiert ein Molekül mit HOMO und LUMO, das mit einem Loch (offener Kreis) bzw. Elektron (geschlossener Kreis) besetzt sein kann. Im Betrieb führen 1. Ladungsträgerinjektion, 2. Ladungsträgertransport, 3. Ladungsträgerrekombination zu Exzitonen, 4. Exzitonendiffusion und 5. strahlender Zerfall der Exzitonen zu Elektrolumineszenz.

injiziert werden sollen, kommen dementsprechend Materialien mit hoher Austrittsarbeit W_A in Frage. Da außerdem mindestens eine der Elektroden transparent sein muss, um das entstehende Licht auch aus dem Bauteil auskoppeln zu können, hat sich das transparente Indiumzinnoxid (engl.: *indium tin oxide*, ITO) als standardmäßig verwendete Anode durchgesetzt, die z. B. auf einem ebenfalls transparenten Glassubstrat vorliegt. Ist die Austrittsarbeit einer Elektrode sehr gut an HOMO bzw. LUMO des organischen Halbleiters angepasst, so spielt die Ladungsträgerinjektion gegenüber dem Ladungstransport durch das Volumen des organischen Halbleiters keine limitierende Rolle und man spricht von einem ohmschen Kontakt und ohmscher Injektion. Im Betrieb wird eine positive Spannung an die OLED angelegt, so dass die Anode positiv und die Kathode negativ gepolt wird.

Für hinreichend hohe positive Spannungen werden die injizierten Ladungsträger in Schritt 2 von dem an die Leuchtdiode angelegten elektrischen Feld durch die organische Schicht getrieben. Aus chemischer Sicht handelt es sich dabei um eine Abfolge von Redoxreaktionen. Geht ein injiziertes Elektron von einem Molekül auf das nächste über, so wird das Zielmolekül durch die Aufnahme des Überschusselektrons zum einfach geladenen Anion reduziert, während das Ursprungsmolekül durch die Abgabe des Elektrons oxidiert wird. Entsprechendes gilt für den Transport der Löcher, also der Defektelektronen. Das Zielmolekül wird zum einfach geladenen Kation oxidiert und das Ursprungsmolekül durch Abgabe des Lochs, d. h. Aufnahme eines Elektrons, reduziert.

Die physikalischen Aspekte des Ladungstransports durch die ungeordneten organischen Halbleiter wurden bereits in Abschnitt 2.2 eingehend behandelt.

Treffen in Schritt 3 ein Elektron und ein Loch in der organischen Schicht aufeinander, können sie zu einem gebundenen Zustand rekombinieren, einem sogenannten Exziton, das keine Nettoladung mehr trägt. Liegen Elektron und Loch dabei auf einem Molekül vor, so handelt es sich um ein Frenkel-Exziton, dessen Bindungsenergie im organischen Halbleiter einige zehntel Elektronenvolt beträgt [20–24]. Ein Frenkel-Exziton entspricht einem Molekül mit einem vom HOMO ins LUMO angeregten Elektron. Die Exzitonen können sich durch Diffusion innerhalb der organischen Schicht bewegen (Schritt 4). Der Bereich des Bauteils, in dem Elektronen und Löcher Exzitonen bilden, wird als Rekombinationszone bezeichnet. Die Lage und Ausdehnung der Rekombinationszone hängen von den Injektions-, Transport- und Rekombinationseigenschaften des Materials ab.

Damit es letztendlich zur Elektrolumineszenz kommt, müssen die Exzitonen in Schritt 5 strahlend zerfallen. Die Energie des emittierten Photons ist dabei gegeben durch den HOMO-LUMO-Abstand des Moleküls abzüglich der Exzitonenbindungsenergie. Durch Auswahl eines Moleküls mit geeigneter Energielücke kann somit die Emissionsfarbe der OLED gewählt werden. Die große Auswahl an π -konjugierten organischen Molekülen mit verschiedenen HOMO-LUMO-Abständen macht das gesamte Lichtspektrum zugänglich. In Konkurrenz zum strahlenden Zerfall der Exzitonen, und damit die Effizienz der OLEDs verringernd, ist jedoch der strahlungslose Zerfall [25]. Zum einen ergibt sich aus statistischen Überlegungen, dass nur zu 25 % Singulett-Exzitonen gebildet werden, die strahlend zerfallen können. Zu 75 % bilden sich Triplett-Exzitonen, für die ein optischer Übergang in den Grundzustand spinverboten ist. Diese Exzitonen relaxieren strahlungslos. Zum anderen gibt es auch für Singulett-Exzitonen strahlungslose Zerfallskanäle. Zum Beispiel können Defekte innerhalb der organischen Schicht lumineszenzlöschend wirken und es kann bei hohen Exzitonenkonzentrationen zur sogenannten Konzentrationslöschung kommen. Auch kann ein Exziton, das in die Nähe einer Elektrode diffundiert, dort seine Energie strahlungsfrei abgeben, so dass es nicht zur Lumineszenz beiträgt [26, 27]. Außerdem kann ein Exziton besonders in starken elektrischen Feldern auch wieder dissoziieren, was die Rekombination der Ladungsträger aus Schritt 3 wieder rückgängig macht [21, 28].

Um die Effizienz der verschiedenen Schritte zu erhöhen, werden OLEDs meist komplizierter aufgebaut, als die in Abbildung 2.2 schematisch dargestellte Diode mit einer einzigen organischen Schicht [25]. In mehrschichtigen OLEDs können unterschiedliche organische Materialien verwendet werden, die jeweils eine spezielle Funktion erfüllen. So kommen besonders bei OLEDs aus niedermolekularen Verbindungen Elektron- und

Lochtransportmaterialien zum Einsatz, die einen effizienten Ladungstransport in die Rekombinationszone ermöglichen. In der Mitte des Bauteils eingesetzte Emitterschichten können des Weiteren dazu genutzt werden, die Emissionsfarbe zu varrieren, ohne Einfluss auf den Ladungstransport zu nehmen, und sorgen dafür, dass die Rekombinationszone an definierter Stelle, entfernt von den Elektroden liegt. Auch die Ladungsträgerinjektion kann optimiert werden. Für polymere Leuchtdioden beispielsweise werden leitfähige Polymere als Zwischenschicht zwischen ITO und organischem Halbleiter verwendet [29,30]. Diese stellen dann die eigentliche Anode dar und verbessern die Lochinjektion.

2.4 Kennlinien

In Strom-Spannungs-Kennlinien organischer Leuchtdioden ist deren gleichrichtendes Verhalten zu beobachten. Es ist zurückzuführen auf die oben beschriebene Verwendung verschiedener Materialien für Anode und Kathode. Die unsymmetrischen Kontakte mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten machen aus dem elektrolumineszierenden Bauteil überhaupt erst eine Diode. In der schematischen Darstellung der Leuchtdiode in Abbildung 2.2 ist zu sehen, dass die Injektionsbarrieren für Löcher und Elektronen durch die Anpassung der Austrittsarbeiten der Anode bzw. Kathode an HOMO bzw. LUMO des organischen Halbleiters klein sind, wenn eine positive Spannung an die OLED angelegt wird. In diesem Fall ist eine gute Injektion der Ladungsträger gegeben und man spricht von der Durchlass- oder auch Vorwärtsrichtung der Leuchtdiode. Wird eine negative Spannung angelegt, wird also die Anode negativ und die Kathode positiv gepolt, müssen die Elektronen aus der Anode und die Löcher aus der Kathode in den organischen Halbleiter injiziert werden. Es liegen somit für beide Ladungsträgersorten große Injektionsbarrieren vor, welche die Ladungsträgerinjektion blockieren und den Stromfluss durch die Diode limitieren. Man spricht in diesem Fall von der Sperrrichtung der Diode.

Im Folgenden soll zunächst der qualitative Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie in Durchlassrichtung besprochen werden. In Abbildung 2.3 ist links das Energieniveauschema des organischen Halbleiters und der Elektrodenmaterialien vor dem elektrischen Kontakt dargestellt. Im Kontakt gleichen sich, wie in der Mitte von Abbildung 2.3 dargestellt, die unterschiedlichen Fermi-niveaus der Elektroden durch Ladungsträgerdiffusion aus. Der damit verbundene Ladungstransfer baut ein elektrisches Feld auf, das einen der Diffusion entgegengerichteten Driftstrom verursacht. Ohne Anlegen einer äußeren Spannung gleichen sich der Diffusions- und der Driftstrom aus und es fließt kein Nettostrom durch das Bauteil. Der über die gesamte Diode auftretende Potentialunter-

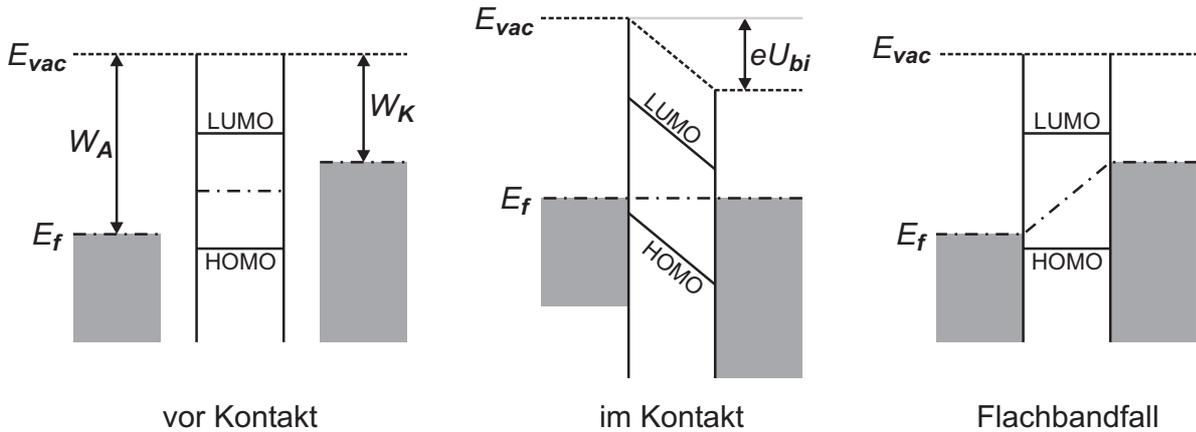


Abbildung 2.3: Energieniveauschema einer organischen Leuchtdiode. Zur Vereinfachung und in Analogie zu kristallinen, anorganischen Halbleitern sind die eigentlich lokalisierten Energiezustände im organischen Halbleiter als durchgehende Energieniveaus gezeichnet. Links sind die Elektrodenmaterialien und der organische Halbleiter vor dem elektrischen Kontakt dargestellt. In der Mitte ist die Situation im Kontakt, ohne äußere Spannung, wiedergegeben. Über die organische Schicht fällt die Built-In-Spannung U_{bi} ab, die sich aus der Differenz der Austrittsarbeiten der Elektroden ergibt. Rechts ist der Flachbandfall dargestellt, in dem die von außen angelegte Spannung die Built-In-Spannung kompensiert.

schied entspricht dabei der Differenz der Austrittsarbeiten der Elektroden. Falls sich an den Grenzflächen zwischen den Elektroden und dem organischen Halbleiter keine Dipolschichten ausbilden, verläuft das Vakuumniveau, wie in Abbildung 2.3 gezeigt, ohne Sprünge und man spricht von Schottky-Mott-Grenzflächen. In diesem Fall ist die über die organische Schicht abfallende sogenannte Built-In-Spannung U_{bi} durch den Potentialunterschied zwischen Anode und Kathode gegeben [31] und berechnet sich mit der Elementarladung e aus den Austrittsarbeiten der Elektroden zu

$$U_{bi} = \frac{W_K - W_A}{e}. \quad (2.9)$$

Liegt allerdings eine Dipolschicht an einer Elektrodengrenzfläche vor [32, 33], so muss der Spannungsabfall über die Dipolschicht bei der Berechnung der Built-In-Spannung berücksichtigt werden. Je nach Richtung des Dipols kann die über die organische Schicht abfallende Built-In-Spannung U_{bi} größer oder kleiner sein, als der Wert, der sich aus der Differenz der Austrittsarbeiten der Elektroden ergibt.

Unter Vernachlässigung von Raumladungseffekten bestimmt zunächst die Built-In-Spannung das in der organischen Schicht vorliegende elektrische Feld. Wird eine kleine positive Spannung an das Bauteil angelegt, so verringert diese entsprechend das elektri-

sche Feld und damit den Driftstrom. Es kommt zu einem kleinen Nettostrom in Durchlassrichtung, der mit zunehmender Spannung ansteigt. Wird die äußere Spannung bis auf den Betrag der Built-In-Spannung erhöht, so liegt wie in Abbildung 2.3 rechts dargestellt im Innern des Bauteils kein elektrisches Feld mehr vor. Dies wird in Anlehnung an kristalline Halbleiter als Flachbandfall bezeichnet. Erst für eine weitere Erhöhung der angelegten Spannung ergibt sich innerhalb der organischen Schicht ein Feld, das einen Driftstrom der injizierten Ladungsträger in Durchlassrichtung der Diode verursacht. In Strom-Spannungs-Kennlinien liegt daher im Bereich von U_{bi} ein starker Anstieg des Stroms vor. Im Betrieb der organischen Leuchtdiode überschreitet die angelegte Spannung die Built-In-Spannung. Die Größe des bei einer bestimmten angelegten Spannung durch die OLED fließenden Stroms ist dabei abhängig von der Injektion, dem Transport und der Rekombination der Ladungsträger. Zwei für diese Arbeit relevante Grenzfälle werden im Folgenden diskutiert. Dabei ist zu beachten, dass die Spannung U nicht für die äußere, an das Bauteil angelegte Spannung steht. Letztere muss vielmehr um die Built-In-Spannung korrigiert werden, um die tatsächlich über die organische Schicht abfallende innere Spannung U zu erhalten.

Der Ladungstransport in organischen Halbleitern wird von elektrisch injizierten oder optisch erzeugten Ladungsträgern getragen. Die elektrische Ladung dieser Überschussladungsträger hat einen Einfluss auf das elektrische Feld, der mit der Gaußgleichung beschrieben werden kann:

$$\frac{dF(x)}{dx} = \frac{q}{\epsilon_r \epsilon_0} n_{inj}(x). \quad (2.10)$$

Dabei ist x die Ortskoordinate, n_{inj} die Dichte der Überschussladungsträger, q die Ladung eines Ladungsträgers (also die negative oder positive Elementarladung für Elektronen bzw. Löcher), ϵ_r die relative Permittivität des Materials und ϵ_0 die Permittivität des Vakuums. Ist der Stromfluss nicht durch die Injektion der Ladungsträger begrenzt, sondern durch den Ladungstransport durch das Volumen des organischen Halbleiters, und übersteigt die Anzahl der injizierten Ladungsträger die der intrinsischen Ladungsträger, so kommt es zu Raumladungseffekten [18,34]. Hier soll zunächst die Abhängigkeit der Stromdichte von der Spannung für unipolare raumladungsbegrenzte Ströme (engl.: *space charge limited currents*, SCLC) hergeleitet werden, also der Fall, in dem nur eine Ladungsträgersorte vorliegt. Dieser ist in einem Bauteil gegeben, in dem eine Elektrode einen ohmschen Kontakt darstellt, während die andere Elektrode die Ladungsträgerinjektion blockiert. Im Anschluss wird auf den bipolaren SCLC eingegangen. In jedem Fall wird die eindimensionale Lösung betrachtet, die sich auf Grund der Bauteilgeometrie anbietet, in der die laterale Ausdehnung groß gegen die Dicke der Schicht ist.

Überschussladungsträger, die von der Elektrode auf Grund einer angelegten Spannung in den organischen Halbleiter injiziert werden, bauen gemäß der Gaußgleichung (2.10) ein elektrisches Feld auf, das dem durch die Spannung eingeprägten Feld entgegengerichtet ist und somit einer weiteren Injektion von Ladungsträgern entgegenwirkt. Für den Fall, dass der Stromfluss durch den Transport der injizierten Ladungsträger durch das Volumen des Bauteils limitiert ist, und nicht durch die Injektion der Ladungsträger aus der Elektrode, bauen die injizierten Ladungsträger eine Raumladung auf, die das an der Elektrode vorliegende elektrische Feld bis auf Null abschirmt [18, 34]. Bei Vernachlässigung der Diffusion der injizierten Ladungsträger und unter der Annahme, dass die injizierte Ladungsträgerdichte die intrinsische Ladungsträgerdichte bei weitem übersteigt, ist die Stromdichte j an jedem Ort des Bauteils gegeben als die Driftstromdichte der injizierten Ladungsträger:

$$j = q \mu n_{inj}(x) F(x). \quad (2.11)$$

Dabei wird die Ladungsträgerbeweglichkeit als konstant angenommen. Die in Abschnitt 2.2 besprochene Feldabhängigkeit der Beweglichkeit bleibt also unberücksichtigt, ebenso wie eine mögliche räumliche Inhomogenität der organischen Schicht, wie sie z. B. durch räumlich verteilte Fallenzustände gegeben sein können. Auf letzteres wird in Kapitel 5 eingegangen. Das Auflösen von Gleichung (2.11) nach n_{inj} , Einsetzen in die Gaußgleichung (2.10) und Umformen liefert

$$F(x) dF(x) = \frac{j}{\epsilon_r \epsilon_0 \mu} dx. \quad (2.12)$$

Diese nach Variablen getrennte Differentialgleichung kann nun über die Ortskoordinate x integriert werden. Der Ursprung $x = 0$ wird dabei auf die ladungsträgerinjizierende Elektrode gelegt und aus den obigen Überlegungen zur Abschirmung des elektrischen Feldes heraus kann die Randbedingung $F(x=0) = 0$ verwendet werden. Es ergibt sich damit

$$F(x) = \sqrt{\frac{2j}{\epsilon_r \epsilon_0 \mu} x}. \quad (2.13)$$

Die elektrische Feldstärke steigt also von Null am injizierenden Kontakt mit \sqrt{x} an. Sie ist nicht über die Schichtdicke konstant U/d , wie sie es in einem Bauteil ohne injizierte Ladungsträger wäre. Das Einsetzen von Gleichung (2.13) in die Stromdichtegleichung (2.11) liefert nach Umformen den räumlichen Verlauf der Ladungsträgerdichte zu

$$n_{inj}(x) = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 j}{2q^2 \mu} \frac{1}{x}}. \quad (2.14)$$

Die Ladungsträgerdichte fällt mit $1/\sqrt{x}$ vom Kontakt her ab. Für $x \rightarrow 0$ geht $n_{inj}(x)$ gegen unendlich, was der Vorstellung eines ohmschen Kontakts entspricht, der beliebig viele Ladungsträger zur Verfügung stellen kann. Die Integration der elektrischen Feldstärke über den Ort liefert die Spannung an der Position x . Damit ergibt sich aus Gleichung (2.13) der Verlauf der Spannung im organischen Halbleiter zu

$$U(x) = -\frac{2}{3} \sqrt{\frac{2j}{\epsilon_r \epsilon_0 \mu}} x^{\frac{3}{2}}. \quad (2.15)$$

Der Betrag der Spannung nimmt also von der injizierenden Elektrode her mit $x^{3/2}$ zu. Für $x = d$ ergibt die vorliegende Gleichung einen Ausdruck für die über das Bauteil der Dicke d abfallende Spannung, der nach Umformen schließlich die als Mott-Gurney-Gesetz [35] bekannte Gleichung für die Stromdichte in Abhängigkeit der Spannung liefert:

$$j = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3} \quad (2.16)$$

Besonders auffällig ist die quadratische Abhängigkeit der Stromdichte von der Spannung. In einer doppellogarithmischen Auftragung der Stromdichte gegen die Spannung liefert sie eine Gerade mit der Steigung zwei, die den raumladungsbegrenzten Strom deutlich auszeichnet. Liegt in einem Bauteil unipolarer raumladungsbegrenzter Strom vor, so kann durch eine Anpassung von Gleichung (2.16) an die Stromdichte-Spannungskennlinie bei bekannter Schichtdicke und relativer Permittivität die Ladungsträgerbeweglichkeit bestimmt werden. Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass die Spannung im Mott-Gurney-Gesetz die über die organische Schicht abfallende innere Spannung bezeichnet. Diese kann von der äußeren an das Bauteil angelegten Spannung abweichen, falls eine Built-In-Spannung vorliegt.

Das Mott-Gurney-Gesetz gilt für den Grenzfall des unipolaren raumladungsbegrenzten Stroms. In einer organischen Leuchtdiode liegen aber beide Ladungsträgersorten vor und tragen zum Stromfluss bei. Ist sowohl für Elektronen als auch für Löcher ein ohmscher Kontakt gegeben, so kommt es zum bipolaren SCLC. Dabei spielt auch die Rekombination der Ladungsträger im Bauteil eine Rolle. Für einen endlichen Wert des Rekombinationskoeffizienten B ergibt sich eine räumlich ausgedehnte Rekombinationszone, innerhalb derer sich die beiden Ladungsträgersorten neutralisieren und ein injiziertes Plasma bilden. Auf Grund der gegenseitigen Neutralisation können mehr Ladungsträger in das Bauteil injiziert werden als unter unipolaren raumladungsbegrenzten Bedingungen. Unter Vernachlässigung der Diffusion der Ladungsträger erstreckt sich die Rekombinationszone über die gesamte organische Schicht und der Stromfluss durch die Diode

kann mit einem modifizierten Mott-Gurney-Gesetz beschrieben werden, in dem die Ladungsträgerbeweglichkeit durch eine analytisch hergeleitete effektive Beweglichkeit

$$\mu_{eff} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{\pi e \mu_e \mu_h (\mu_e + \mu_h)}{\epsilon_r \epsilon_0 B}}, \quad (2.17)$$

ersetzt wird, die von der Elektronenbeweglichkeit μ_e und der Lochbeweglichkeit μ_h abhängt [36]. In organischen Halbleitern ist die Ladungsträgerrekombination vom Langevin-Typ, für den der Rekombinationskoeffizient als

$$B = \frac{e (\mu_e + \mu_h)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (2.18)$$

gegeben ist [11, 37]. Damit folgt aus Gleichung (2.17) und dem Mott-Gurney-Gesetz (2.16) für die Stromdichte

$$j = \frac{3}{2} \sqrt{\pi \epsilon_r \epsilon_0} \sqrt{\mu_e \mu_h} \frac{U^2}{d^3}. \quad (2.19)$$

Gleichung (2.19) stellt zumindest insofern eine Näherung dar, als dass die Diffusion der Ladungsträger nicht berücksichtigt ist. Unter Berücksichtigung der Ladungsträgerdiffusion ist das Problem der bipolaren raumladungsbegrenzten Ströme nicht mehr analytisch lösbar. Numerische Berechnungen zeigen aber, dass sich die Rekombinationszone unter Berücksichtigung der Diffusion nicht über die gesamte organische Schicht erstreckt und dass ihre Lage vom Verhältnis der Elektronen- und Lochbeweglichkeiten abhängt [38]. Für unterschiedliche Ladungsträgerbeweglichkeiten verschiebt sich die Rekombinationszone von der Mitte der organischen Schicht in Richtung der Elektrode, welche die langsameren Ladungsträger injiziert.

2.5 Elektrische Ermüdung

Im elektrischen Langzeitbetrieb verringert sich die Lichtemission organischer Leuchtdioden auf Grund vielfältiger Ursachen [8]. In diesem Abschnitt werden zunächst wichtige Ausfallmechanismen organischer Leuchtdioden vorgestellt, die inzwischen weitgehend verstanden und technologisch vermeidbar sind. Im Anschluss wird auf die elektrische Ermüdung durch die sogenannte intrinsische Degradation eingegangen, die Gegenstand der aktuellen Forschung ist.

Die Kathode einer OLED besteht üblicherweise aus unedlen, und damit reaktiven Metallen, was sie anfällig für Oxidation macht. Eine teilweise oxidierte Kathode kann in den oxidierten Bereichen keine Elektronen mehr injizieren, so dass innerhalb der aktiven Fläche sogenannte „dark spots“ (englisch für „dunkle Flecken“) beobachtet werden.

Diese verringern die effektive aktive Fläche der Leuchtdiode und damit auch die Lichtemission [39]. Als weitere Ursache für das Auftreten der „dark spots“ wurde die teilweise Delamination der Kathode von der organischen Schicht identifiziert [40], die durch Umgebungsfeuchtigkeit induziert sein kann [41]. Diese Phänomene sind bereits während der Lagerung von OLEDs zu beobachten, sie werden allerdings durch den elektrischen Betrieb verstärkt [8, 41]. Die Bildung von „dark spots“ lässt sich aber durch den Schutz der organischen Leuchtdioden vor Sauerstoff und Feuchtigkeit vermeiden, indem OLEDs, die an Luft betrieben werden sollen, hermetisch verkapselt werden [39]. Für den wissenschaftlichen Forschungsbetrieb kann auf eine Verkapselung verzichtet werden, wenn die Leuchtdioden keiner Umgebungsatmosphäre ausgesetzt, sondern ausschließlich in inerter Atmosphäre oder unter Vakuum gehandhabt werden.

Ein anderer Mechanismus kann zu einem Totalausfall der Leuchtdiode führen, auch für OLEDs, die nicht dem Einfluss von Sauerstoff oder Feuchtigkeit aus der Luft ausgesetzt sind: Das sogenannte katastrophale Bauteilversagen zeichnet sich durch einen Kurzschluss der Diode aus [8]. Der Stromfluss durch die OLED findet dann im Wesentlichen durch den niederohmigen Kurzschluss statt, während praktisch keine Ladung mehr durch die funktionsfähigen Bereiche mit höherem Widerstand transportiert wird. Die Leuchtdichte fällt somit schlagartig ab. Ursächlich für diesen Mechanismus ist die Instabilität der organischen Schicht. Es ist bekannt, dass Leuchtdioden ausfallen, wenn sie auf Temperaturen über der Glastemperatur eines der verwendeten organischen Materialien erwärmt werden [42, 43]. Dies ist auch für den Ausfall der Leuchtdioden im elektrischen Betrieb relevant, da davon ausgegangen wird, dass im Betrieb elektrische Energie teilweise in Wärmeenergie umgewandelt wird (die sogenannte Joule-Erwärmung) [42]. Auslöser für das katastrophale Versagen der Leuchtdiode können morphologische Defekte in der organischen Schicht sein, die im Betrieb zu sogenannten „hot spots“ (im Englischen wörtlich für „heiße Flecken“ bzw. bildlich für „Brennpunkte“ oder „Gefahrenherde“) mit einer erhöhten Belastung der organischen Schicht werden können, die sich zu Kurzschlüssen zwischen den Elektroden entwickeln [44]. Abhilfe gegen diese Prozesse schafft die Verwendung von organischen Halbleitern mit guten Filmbildungseigenschaften und hoher morphologischer Stabilität [45]. Für niedermolekulare organische Halbleiter konnte dies durch Verbindungen mit verhältnismäßig hoher Glastemperatur erreicht werden [42, 43, 46]. Für polymere Halbleiter lässt sich dementsprechend vermuten, dass hohe Polymerisationsgrade Voraussetzung für die Stabilität gegen das katastrophale Bauteilversagen sind, da sie eine hohe Glastemperatur mit sich bringen [47].

Zum Abschluss dieses Kapitels soll nun auf die elektrische Ermüdung durch die sogenannte intrinsische Degradation der organischen Leuchtdioden eingegangen werden [8].

Sie äußert sich durch zwei Effekte, die im Betrieb der OLED auftreten: Die Abnahme der Lichtemission und die Zunahme der Impedanz des Bauteils. Letzteres hat zur Folge, dass bei gleicher angelegter Spannung weniger Strom durch die Diode getrieben wird, respektive dass die für die Aufrechterhaltung einer konstanten Stromdichte nötige Klemmspannung steigt. Die Abnahme der Lichtemission ist dabei nicht einfach mit der Abnahme der Stromdichte bei konstanter Spannung korreliert, sondern ist auch im Betrieb bei konstanter Stromdichte zu beobachten [48–51]. Sie resultiert somit aus einer verringerten Effizienz der Diode bei der Umwandlung von elektrischem Strom in emittiertes Licht. Im Gegensatz zu den „dark spots“ und dem katastrophalen Bauteilversagen, deren Mechanismen im Prinzip unabhängig vom verwendeten organischen Halbleiter für alle organischen Leuchtdioden ähnlich, weitgehend verstanden und technologisch vermeidbar sind, werden die zugrunde liegenden Mechanismen der elektrischen Ermüdung durch die sogenannte intrinsische Degradation als spezifisch für das jeweilige Materialsystem angenommen [8]. Z. B. wird für niedermolekulare Zweischicht-OLEDs, die aus einer Lochtransportschicht und Tris(8-hydroxychinolinato)aluminium (Alq_3) als Elektronentransport- und Emitterschicht bestehen, die elektrische Ermüdung vor allem auf die Instabilität der Alq_3 -Kationen zurückgeführt, die im Betrieb der OLED durch Aufnahme der durch die Lochtransportschicht transportierten Löcher gebildet werden [48]. Die Zerfallsprodukte der Alq_3 -Kationen wirken als lumineszenzlöschende Defekte [52] und als Ladungsträgerfallen [53] und verschlechtern so die Leistungsfähigkeit der elektrisch ermüdeten Leuchtdiode. Dieser spezielle Ermüdungsmechanismus ist inzwischen gut belegt, gilt aber nur für niedermolekulare Leuchtdioden mit Alq_3 [8]. Auf die in dieser Arbeit untersuchte elektrische Ermüdung von Derivaten des Poly(*p*-phenylenvinylens) (PPV) wird in den Kapiteln 6 und 7 im Detail eingegangen.

Kapitel 3

Experimentelles

Dieses Kapitel bietet einen Überblick über die experimentellen Grundlagen dieser Arbeit. Im ersten Teil werden die verwendeten Materialien vorgestellt und für das Polymer Poly(*p*-phenylenvinyl) auch die Synthese besprochen. Im zweiten Teil werden der Aufbau der Proben und deren Herstellung erläutert. Abgeschlossen wird das Kapitel durch die Darstellung der wesentlichen Messmethoden, wobei der Schwerpunkt der Betrachtung auf der Untersuchung des Ladungstransports mit Flugzeitmessungen liegt.

3.1 Materialien

Elektrodenmaterialien

Die in dieser Arbeit verwendeten Elektrodenmaterialien sind mit ihren jeweiligen Austrittsarbeiten in Abbildung 3.1 zusammengefasst. Als elektroneninjizierende Kathode wird Calcium verwendet. Für die Anode finden ITO oder PEDOT:PSS Verwendung. Letzteres ist ein leitfähiges Polymer, und zwar das mit Poly(styrolsulfonat) (PSS) dotierte Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT). Seine Verwendung bringt drei Vorteile: Mit einer höheren Austrittsarbeit als ITO erleichtert es die Lochinjektion, durch gute Filmbildungseigenschaften kann es Ungleichmäßigkeiten der ITO-Oberfläche ausgleichen und es verringert die Diffusion von Sauerstoff aus dem ITO in die aktive organische Schicht [30]. Es wird aus einer gebrauchsfertigen Formulierung in wässriger Dispersion (Baytron[®]-P VP AI 4083 von H. C. Starck GmbH) verarbeitet. Das Indiumzinnoxid (ITO) wurde in der Form ITO-beschichteter Glassubstrate von Merck Display Technologies Ltd. bezogen. Nach der später in Abschnitt 3.2 vorgestellten Vorbehandlung in UV-generierter Ozonatmosphäre weist es eine Austrittsarbeit von 4,9 eV auf. Dieser Wert wurde an den in dieser Arbeit verwendeten, ozonisierten ITO-Substraten mit Pho-

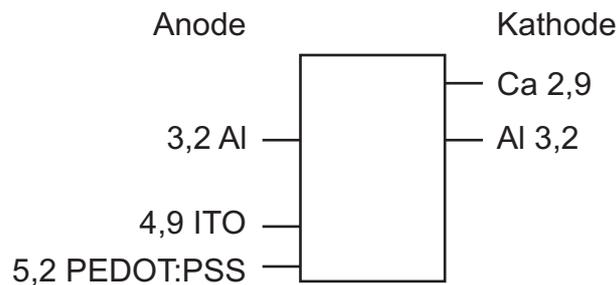


Abbildung 3.1: Übersicht über die in dieser Arbeit als Anoden und Kathoden verwendeten Elektrodenmaterialien und ihre Austrittsarbeiten in Elektronenvolt. Die Angaben für PEDOT:PSS und Ca sind Literaturwerte und stammen aus [31] und [54]. Details zu den Austrittsarbeiten von ITO und Al sind im Text besprochen.

toelektronenspektroskopie (PES) bestimmt [55] und bestätigt in etwa den für die gleiche Vorbehandlung veröffentlichten Wert von 4,75 eV [56]. Aluminium wird anoden- und kathodenseitig als ein die Ladungsträgerinjektion blockierender Kontakt eingesetzt. Es wird in dieser Arbeit in einer Dünnschichtdepositions-Anlage bei Drücken im Bereich von 10^{-6} mbar durch thermische Gasphasenabscheidung aufgebracht, worauf in Abschnitt 3.2 eingegangen wird. Die Austrittsarbeit von in dieser Anlage hergestellten Aluminiumschichten ist mit Kelvinsondenmessungen zu etwa 3,2 eV bestimmt worden [57]. Die Abweichung zum Literaturwert 4,3 eV [54] ist vermutlich durch eine Kontamination mit geringen Restmengen Wasser verursacht, die im verwendeten Druckbereich auftreten kann und einen großen Einfluss auf die Austrittsarbeit von Aluminium hat [58].

Niedermolekulare organische Halbleiter

In Abbildung 3.2 sind die molekularen Strukturen und die Lagen der Grenzorbitale der in dieser Arbeit verwendeten niedermolekularen Verbindungen dargestellt. Es handelt sich dabei um die beiden organischen Halbleiter N,N'-Bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin (α -NPD)² und 4,4',4''-Tris(N-(1-naphthyl)-N-phenylamino)-triphenylamin (1-NaphDATA). Diese zu den Aminen gehörenden Verbindungen sind Lochleiter, insbesondere α -NPD findet häufig in organischen Leuchtdioden als Lochtransporterschicht Verwendung [59–61]. Es bildet beim thermischen Aufdampfen im Vakuum amorphe Schichten [62]. Die Materialien werden von Sensient Imaging Technologies GmbH in durch Sublimation aufgereinigter Form zur Verfügung gestellt. In Abbildung

²In der Literatur sind für N,N'-Bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin zwei Abkürzungen geläufig: Neben α -NPD wird auch α -NPB verwendet.

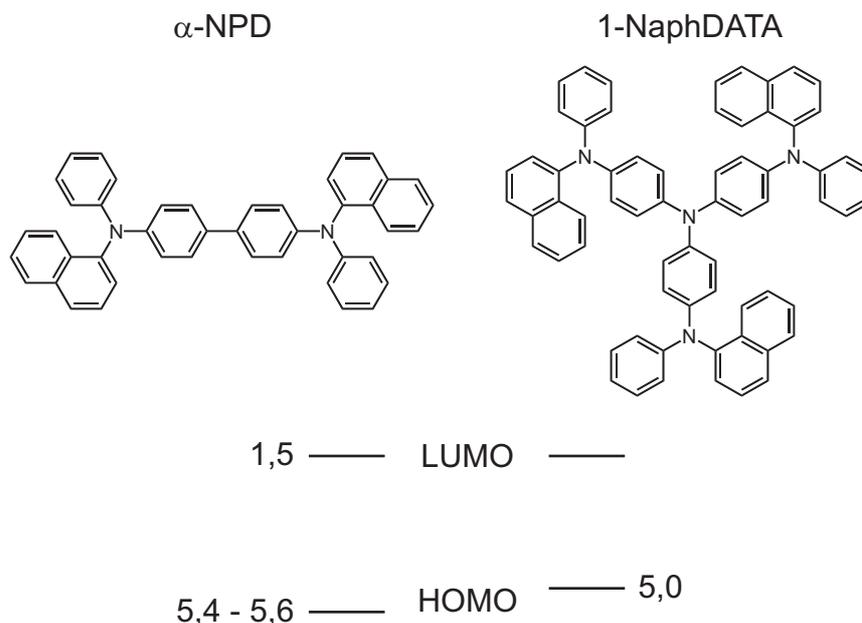


Abbildung 3.2: Die in dieser Arbeit verwendeten niedermolekularen organischen Halbleiter α -NPD und 1-NaphDATA und die Lage ihrer Grenzorbitale in Elektro-nenvolt. Die Herkunft der Werte wird im Text diskutiert.

3.3 ist das Transmissionsspektrum von α -NPD gezeigt. Es zeigt bei etwa 350 nm ein breites Minimum in der Transmission, das von der Fundamentalabsorption, also der optischen Anregung eines Elektrons vom HOMO ins LUMO stammt.

Die Ionisationsenergie, d. h. die energetische Lage des HOMOs von α -NPD, wurde vielfach mit Photoelektronenspektroskopie untersucht. Die veröffentlichten Werte reichen von 5,2 eV [63–65] bis etwa 5,7 eV [66, 67]. Die meisten Studien belegen aber eine Ionisationsenergie im Bereich von 5,4–5,6 eV [68–73]. Die Lage des LUMOs, also die Elektronenaffinität von α -NPD, wurde in einer Arbeit mittels inverser Photoelektronenspektroskopie zu 1,5 eV bestimmt [73]. Für 1-NaphDATA wird die Ionisationsenergie, also die energetische Lage des HOMOs mit 5,0 eV angegeben [74], für die Lage des LUMOs finden sich keine Angaben in der Literatur.³

³Für die energetische Lage der LUMOs von organischen Halbleitern, so auch α -NPD und 1-NaphDATA, werden häufig Werte angegeben, die aus der mit Photoelektronenspektroskopie bestimmten Lage des HOMOs und der durch Absorptionsmessungen bestimmten optischen Energielücke des organischen Halbleiters berechnet wurden. Dies beschreibt aber nicht die energetische Lage eines Überschusselektrons in einem am Ladungstransport beteiligten LUMO, da mit den Absorptionsmessungen nicht die Erzeugung eines einzelnen Überschusselektrons, sondern die Erzeugung von Exzitonen untersucht wird. Bei der Abschätzung der LUMO-Lage über die optische Energielücke bleiben die Bindungsenergie des Exzitons und die Polarisation der Umgebung durch den Überschussladungsträger unberücksichtigt.

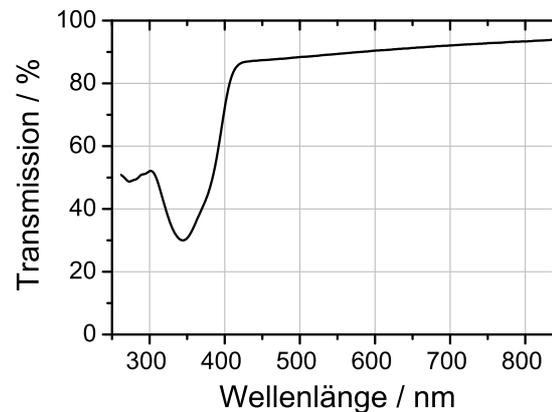


Abbildung 3.3: Transmissionsspektrum einer 60 nm dicken α -NPD-Schicht. Die experimentellen Details für Transmissionsmessungen sind in Abschnitt 3.3 beschrieben.

Aus der Differenz der HOMO-Lagen von 0,4-0,6 eV ergibt sich, dass 1-NaphDATA-Moleküle in einer α -NPD-Matrix als Lochfalle wirken. Dies wurde durch Untersuchungen an diesem Materialsystem mit der Methode der thermisch stimulierten Ströme (engl.: *thermally stimulated currents*, TSC) bestätigt [75]. Mit 1-NaphDATA dotiertes α -NPD kann daher als ein Modellsystem verwendet werden, um den Einfluss von Ladungsträgerfallen auf den Lochtransport in ungeordneten organischen Halbleitern zu studieren. 1-NaphDATA stellt dabei eine neutrale Dotierung dar, die nur auf Grund der für Löcher energetisch günstigeren Lage des HOMOs als Lochfalle wirkt.

Poly(*p*-phenylenvinyl)-Derivate

In dieser Arbeit wird ein Derivat des Poly(*p*-phenylenvinyl)s (PPV) mit löslichkeitsfördernden Seitenketten als polymerer Halbleiter verwendet. PPV und seine Derivate kommen häufig in einfach aufgebauten polymeren Leuchtdioden zum Einsatz, in denen Elektronen- und Lochtransport, Rekombination zu Exzitonen und deren strahlender Zerfall in einer einzigen organischen Funktionsschicht ablaufen [76]. Während das unsubstituierte PPV unlöslich ist, weisen die in Abbildung 3.4 dargestellten dialkoxy-substituierten PPV-Derivate gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf. Das in der Abbildung links gezeigte Poly[(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenyl)vinyl] (MEH-PPV) und das rechts dargestellte Poly[(2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-*p*-phenyl)vinyl] (OC1C10) sind zwei seit über zehn Jahren eingesetzte Vertreter der Dialkoxy-PPVs [4, 77]. Die Strukturformel des in dieser Arbeit untersuchten PPV-Derivats Poly[(2,5-di(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenyl)vinyl] ist in der Mitte von Abbil-

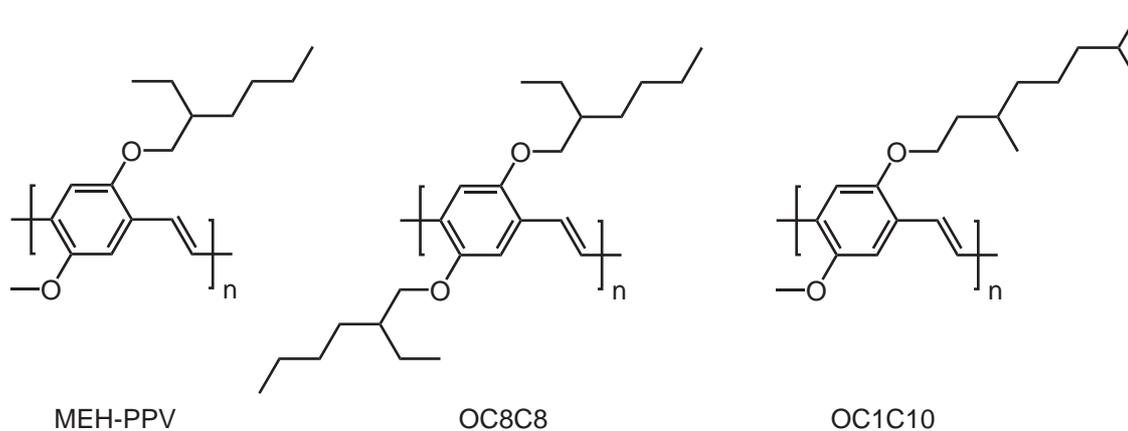


Abbildung 3.4: Drei dialkoxy-substituierte PPV-Derivate mit unterschiedlichen Seitenketten.

dung 3.4 wiedergegeben. Es ist mit zwei Ethylhexyloxy-Seitenketten symmetrisch substituiert. In Anlehnung an die gängige Abkürzung OC1C10 des Poly[(2-methyloxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-*p*-phenylen)vinyl]⁴ wird es im Weiteren als OC8C8 bezeichnet.

Das Transmissionsspektrum des OC8C8 in Abbildung 3.5 links zeigt um 510 nm das breite Minimum der Fundamentalabsorption. Die Emissionsfarbe des OC8C8 ist wie für MEH-PPV und OC1C10 orange. Ein typisches Elektrolumineszenzspektrum einer Leuchtdiode aus OC8C8 ist in Abbildung 3.5 rechts wiedergegeben. Es zeigt ein breites Emissionsspektrum mit einem Maximum bei 584 nm und einer Halbwertsbreite von 70 nm. Die Farbkoordinaten im Normfarbsystem der CIE (franz.: *Commission internationale de l'éclairage*, Internationale Beleuchtungskommission) betragen $x = 0,57 \pm 0,01$ und $y = 0,43 \pm 0,01$. Die im Vergleich zur Fundamentalabsorption rotverschobene Emission des OC8C8 erklärt sich durch den Stokes-Shift.

Gilch-Synthese von Poly(*p*-phenylenvinyl)

Das in dieser Arbeit verwendete OC8C8 wurde von Dipl.-Ing. Thorsten Schwalm im Arbeitskreis Chemie der Polymeren (Prof. Matthias Rehahn) im Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt über die Gilch-Route synthetisiert und aufbereitet. Die Polymersynthese als solche ist nicht Inhalt dieser Arbeit, soll aber an dieser Stelle erläutert werden, um das Verständnis der in Kapitel 6 vorgestellten Ergebnisse zu ermöglichen. Zunächst wird der Mechanismus der PPV-Synthese nach Gilch vorgestellt, im Anschluss wird die konkrete experimentelle Durchführung be-

⁴Gelegentlich wird Poly[(2-methyloxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-*p*-phenylen)vinyl] in der Literatur auch als MDMO-PPV bezeichnet.

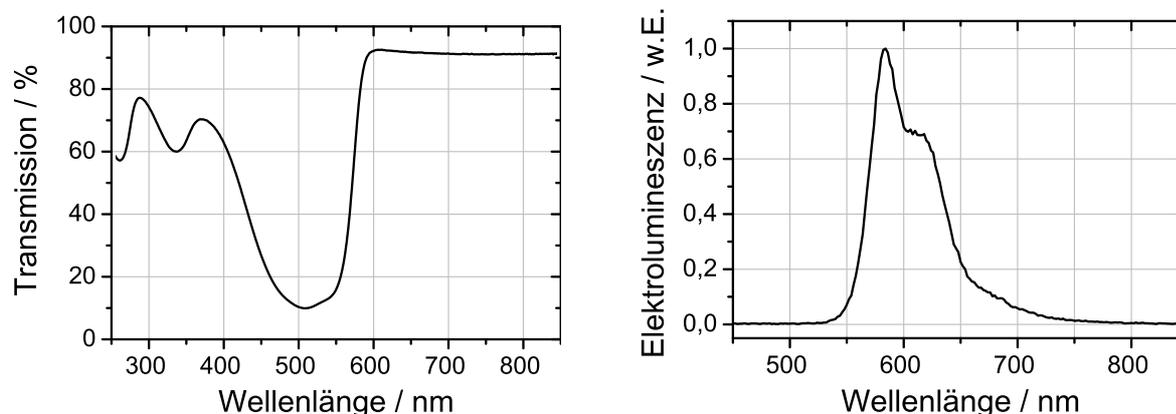


Abbildung 3.5: Das Transmissionsspektrum einer 80 nm dicken OC8C8-Schicht (links) und das Elektrolumineszenzspektrum einer OC8C8-basierten Leuchtdiode (rechts). Das Elektrolumineszenzsignal ist in willkürlichen Einheiten gegen die Emissionswellenlänge aufgetragen. Die Messung der Elektrolumineszenz wurde unter Stickstoffatmosphäre an einem Cary-Eclipse-Fluoreszenzspektrometer des Herstellers Varian Inc. durchgeführt.

sprochen. Da die Ausführungen dabei nicht über das für diese Arbeit Wesentliche hinaus gehen sollen, wird für eine tiefergehende Diskussion der Gilch-Synthese auf die Literatur verwiesen [78–80].

Die für die Synthese des PPV-Derivats verwendete Gilch-Route [81] ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Die Synthese geht von einem bereits mit den gewünschten Seitenketten substituierten 1,4-Di(halogenmethyl)benzol **1** in Lösung aus. Bei dem Halogen kann es sich um Chlor oder Brom handeln. Das Ausgangsmaterial wird in Schritt 1 durch eine baseinduzierte 1,6-Eliminierung in ein Chinodimethan **2** überführt. Das Chinodimethan **2** stellt das eigentliche aktive Monomer der Polymerisation dar. Es polymerisiert in Schritt 2 durch radikalisches Kettenwachstum [78, 79] zum Precursorpolymer **3**, in dem noch in jeder Wiederholeinheit ein benzyliches Halogenatom vorliegt. Das Precursorpolymer **3** wird in Schritt 3 durch eine baseinduzierte 1,2-Eliminierung in das vollständig konjugierte PPV **4** überführt. Für beide Eliminierungsschritte 2 und 3 wird jeweils ein Äquivalent Base benötigt. In der Gilch-Route wird mit einem Basenüberschuss gearbeitet, so dass beide Schritte parallel ablaufen – während die Polymerkette wächst (Schritt 2) findet bereits die Dehydrohalogenierung zum konjugierten Polymer (Schritt 3) statt. Während das Kettenwachstum innerhalb weniger Minuten abgeschlossen ist, kann die vollständige Dehydrohalogenierung, wie sich in Kapitel 6 zeigen wird, etliche Stunden in Anspruch nehmen.

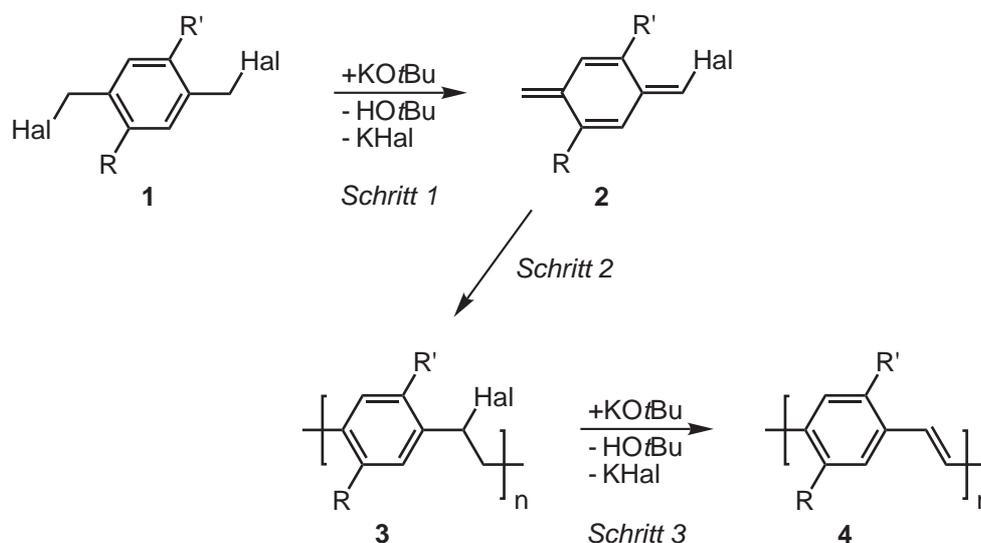


Abbildung 3.6: Die Synthese von PPV-Derivaten nach Gilch. Das mit „Hal“ abgekürzte Halogen steht für ein Chlor- oder Bromatom, R und R' stehen für löslichkeitsvermittelnde Seitenketten. Für das in dieser Arbeit verwendete OC8C8 gilt $\text{R} = \text{R}' = 2\text{-Ethylhexyloxy}$ (OC_8H_{17}) und $\text{Hal} = \text{Br}$.

Die Synthese des in dieser Arbeit untersuchten OC8C8 findet in Stickstoffatmosphäre unter vollständigem Sauerstoffausschluss statt. Als Ausgangsmaterial dient 1,4-Di(brommethyl)-2,5-di(2-ethylhexyloxy)benzol. In diesem Fall stehen also die in Abbildung 3.6 dargestellten Halogenatome für Bromatome und die Seitenketten R und R' sind identisch. Das Ausgangsmaterial wird in absolutiertem, also wasserfreiem und entgastem, Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Die Lösung wird anschließend durch ein Eisbad auf 0°C temperiert und während der gesamten Synthese gerührt. Als Base wird Kalium-*tert.*-Butanolat (KOtBu) verwendet, das Kaliumsalz des *tert.*-Butanols (HOtBu). Es werden vier Äquivalente der Base unter Luftausschluss in THF gelöst und der Reaktionsmischung zugegeben. Die zuvor farblose Lösung ändert innerhalb einiger Minuten ihre Farbe über gelb, gelb-orange, orange bis zu orange-rot. Dies zeigt bereits, dass die Polymerisation binnen weniger Minuten abläuft. Diese Annahme wird durch die Bestimmung des Molekulargewichts mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) für Proben, die der Reaktionslösung zu unterschiedlichen Zeiten nach Beginn der Polymerisation entnommen wurden, bestätigt. Es zeigt sich dabei, dass die endgültige Kettenlänge des Polymers von einigen tausend Wiederholeinheiten bereits nach wenigen Minuten erreicht ist.

Nach Ablauf der Synthesezeit, die zwischen 1,5 h und 96 h liegt, wird das Polymer an Luft aufgearbeitet. Dazu wird die Polymerlösung tropfenweise in hochreines Metha-

nol gegeben, in welchem das Polymer ausfällt. Die Nebenprodukte der Synthese – bei den baseinduzierten Eliminierungen entstandenes Kaliumbromid (KBr) und HO*t*Bu – und unverbrauchtes KO*t*Bu sind hingegen in Methanol löslich, so dass auf diese Weise das Polymer von diesen Verunreinigungen getrennt wird. Das ausgefällte Polymer wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und anschließend erneut in THF gelöst. Der Aufbereitungsschritt mit Methanol wird insgesamt drei Mal durchgeführt, um eine gründliche Reinigung des OC8C8 zu gewährleisten. Abschließend wird das Polymer im Vakuum getrocknet und steht dann zur weiteren Verarbeitung in organischen Leuchtdioden zur Verfügung.

3.2 Probenpräparation

Probenaufbau

Die organischen Dioden werden auf ITO-beschichtetem Floatglas der Dicke 1 mm aufgebaut. Die 100 nm dicke ITO-Schicht hat einen Flächenwiderstand $\leq 20 \Omega/\square$. Mit einem Glasschneider werden Substrate mit den Abmessungen 18 mm x 25 mm hergestellt, auf denen die ITO-Schicht photolithographisch strukturiert wird. Es ergeben sich die links in Abbildung 3.7 gezeigten vier ITO-Bahnen und eine weitere kleinere ITO-Fläche. Letztere ermöglicht die Kontaktierung der später aufgebracht Kathode. Die vier L-förmigen ITO-Bahnen stellen im fertigen Bauteil je nach Aufbau der Probe die Anoden dar oder erlauben die Kontaktierung des aktiven Anodenmaterials, welches auf das ITO-Substrat aufgebracht wird.

Nach der flächigen Deposition des organischen Halbleiters wird die Kathode in Streifenform aufgebracht. Der resultierende Probenaufbau ist rechts in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt. Pro Substrat entstehen an den Kreuzungsbereichen zwischen dem Kathodenstreifen und den vier ITO-Anodenstreifen vier einzelne Dioden. Die aktive Fläche der Dioden ist durch die Überlappung der Elektroden gegeben und beträgt 10 mm^2 . Im Weiteren soll beginnend mit der Substratreinigung die Präparation der Proben beschrieben werden.

Substratvorbereitung

Die strukturierten ITO-Substrate werden direkt vor der Probenherstellung gereinigt. Die Substrate werden dabei unter staubarmen Bedingungen im gefilterten, laminaren Luftstrom einer Flowbox gehandhabt und folgenden Reinigungsschritten unterzogen:

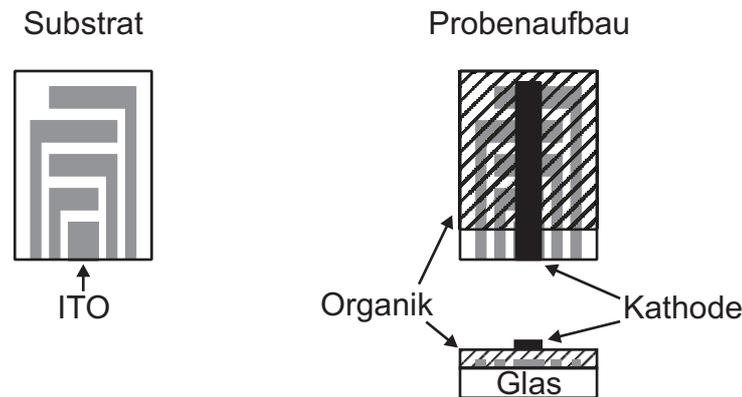


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Probenaufbaus. Links ist die Anodenstruktur der ITO-Schicht gezeigt, rechts der Aufbau der fertigen organischen Diode.

1. Abspülen mit deionisiertem Wasser,
2. 15 min Ultraschallbad in alkalischer Detergenz (Deconex[®], 5 Vol.-% in deionisiertem Wasser) bei 60 °C,
3. Abspülen mit deionisiertem Wasser,
4. Trocknen im Stickstoffstrom,
5. 15 min Ultraschallbad in hochreinem Aceton bei Raumtemperatur,
6. Trocknen im Stickstoffstrom.

Im Anschluss wird das Substrat für 15 min in einem UV-Ozon-Photoreaktor (UVP100 von Ultra-Violet Products Ltd.) mit UV-generiertem Ozon behandelt. Die Ozonisierung entfernt zum einen eventuell verbliebene organische Adsorbate und erhöht zum anderen die Austrittsarbeit des ITOs [56].

Rotationsbeschichtung der Polymere

Für polymere Leuchtdioden wird als Anode das leitfähige Polymer PEDOT:PSS verwendet. Es wird aus wässriger Dispersion durch Rotationsbeschichtung (engl.: *spin coating*) auf das ozonisierte ITO-Substrat aufgebracht. Dazu wird die Dispersion durch einen Filter aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) mit der Porengröße 0,45 μm auf das Substrat gegeben und dieses im Anschluss für 30 s mit 50 Hz rotiert. Die Verwendung des Filters verhindert, dass eingetrocknete Partikel mit der Dispersion auf das Substrat aufgebracht

werden. Das beschichtete Substrat wird für 5 min bei 110 °C auf einer Heizplatte ausgeheizt, um das verbleibende Wasser aus der PEDOT:PSS-Schicht zu entfernen. Die resultierende Schicht hat eine Dicke von etwa 30 nm. Auch die Beschichtung mit PEDOT:PSS findet in einer staubarmen Flowbox statt.

Die anschließende Abscheidung des halbleitenden Polymers erfolgt in einer Handschuhkiste (engl.: *glove box*) mit trockener Stickstoffatmosphäre mit einem Sauerstoff- und Wassergehalt von jeweils < 10 ppm. Das OC8C8 wird dazu in wasserfreiem Toluol gelöst und vor der Beschichtung des Substrats durch einen Filter aus Polytetrafluorethen (PTFE) mit einer Porengröße von 5 µm gegeben, wodurch eventuelle Gelanteile aus der Lösung entfernt werden. Durch Wahl der Konzentration des Polymers in der Lösung sowie Spingeschwindigkeit und -dauer kann die gewünschte Schichtdicke eingestellt werden. Für den Aufbau einer im weiteren Verlauf dieser Arbeit als „Standard-OLED“ bezeichneten Probe wird eine 130 nm dicke Polymerschicht auf einer PEDOT:PSS-Anode aufgebracht. Diese Polymerdicke wird in der Regel mit einer Konzentration der Lösung von 0,5-1 Gew.-%, einer Spindauer von 30 s und einer Spinfrequenz von 50 Hz erreicht. Für Polymerschichten der Dicke von 1-2 µm liegt die Konzentration bei wenigen Gewichtsprozent und es werden niedrigere Umdrehungsfrequenzen im Bereich von 10-20 Hz gewählt. Die Spindauer wird dabei auf mehrere Minuten erhöht, da die Verdampfung des Lösungsmittels aus diesen dickeren Schichten mehr Zeit in Anspruch nimmt. Nach dem Aufschleudern der Polymerschicht wird die Probe unter inerter Stickstoffatmosphäre oder im Vakuum für das Aufbringen der Kathode in eine Dünnschicht-Depositionsanlage transferiert.

Aufdampfen der Metalle und niedermolekularen Verbindungen

Die Metallelektroden werden ebenso wie die niedermolekularen organischen Halbleiter durch physikalische Gasphasenabscheidung in einer Dünnschicht-Depositionsanlage der Firma Balzers aufgebracht. Aufbau und Funktionsweise der Anlage sind in vorangegangenen Dissertationen detailliert beschrieben [82–85]. In der Depositionsanlage können vier Substrate gleichzeitig gehandhabt werden. Dies erlaubt eine gute Vergleichbarkeit dieser vier Proben untereinander, da z. B. Unterschiede durch etwaige Schwankungen im Dampfprozess der Elektroden bei gleichzeitiger Beschichtung mehrerer Proben ausgeschlossen sind. Die aufzubringenden Materialien werden im Vakuum bei Drücken von rund 10^{-6} mbar aus resistiv beheizten Quellen thermisch verdampft. Calcium und die niedermolekularen Halbleiter α -NPD und 1-NaphDATA werden aus Molybdänquellen (Umicore AG & Co. KG und Kurt J. Lesker Company GmbH) verdampft, für Alumi-

nium kommen Keramikquellen (CreaPhys GmbH) zum Einsatz. Die bedampfte Fläche kann durch die Verwendung einer Schattenmaske definiert werden. Die Depositionsrate des verdampften Materials wird mit einem Schwingquarz überwacht.

Kathoden werden durch eine Schattenmaske in Streifenform aufgedampft (siehe rechts in Abbildung 3.7). Die typischen Raten betragen für Calcium $2 \text{ \AA}/\text{s}$ und für Aluminium $5 \text{ \AA}/\text{s}$. Für die Kathode einer Standard-OLED werden zunächst 20 nm Calcium aufgebracht und diese abschließend mit 100 nm Aluminium bedeckt. Das unedle Calcium mit seiner niedrigen Austrittsarbeit ermöglicht dabei eine gute Elektroneninjektion, während die Aluminiumdeckschicht das Calcium vor Oxidation durch den auch im Vakuum und in Stickstoffatmosphäre vorhandenen Restsauerstoff schützt. Für eine blockierende Kathode werden hingegen ausschließlich 100 nm Aluminium abgeschieden. Für Flugzeitmessungen, die in Abschnitt 3.4 noch besprochen werden, wird auch eine blockierende Anode verwendet. Dazu wird das Substrat noch vor der Beschichtung mit dem organischen Halbleiter mit einer 10 nm dicken Aluminiumschicht durch eine Maske beschichtet, welche die ITO-Struktur (links in Abbildung 3.7) abbildet.

Neutrale Dotierung niedermolekularer organischer Halbleiter

Für die Deposition niedermolekularer organischer Verbindungen wird das ITO-Substrat direkt nach der Reinigung in die Dünnschicht-Depositionsanlage eingeschleust und dort mit dem organischen Halbleiter beschichtet. Dabei ist besonders die Möglichkeit hervorzuheben, zwei niedermolekulare organische Verbindungen gleichzeitig zu verdampfen. Dieser als Koverdampfen bezeichnete Prozess gestattet die Dotierung eines organischen Halbleiters mit einer definierten Konzentration einer zweiten niedermolekularen Verbindung. Die Dotierkonzentration wird dabei über das Verhältnis der Depositionsraten festgelegt.⁵ Dazu werden zwei Verdampfungsquellen gleichzeitig betrieben und die Depositionsrate der beiden Materialien wird unabhängig voneinander mit zwei verschiedenen Schwingquarzen gemessen. Die schematische Darstellung dieses Aufbaus in Abbildung 3.8 zeigt, dass eine Blende zwischen den beiden Quellen dazu verwendet wird, um mit jedem Schwingquarz jeweils nur die Rate einer Quelle zu messen.

Die Depositionsrate des Matrixmaterials α -NPD beträgt $10 \text{ \AA}/\text{s}$ und stellt die Obergrenze dar, die für dieses Material in der verwendeten Anlage in einem stabilen Bedampfungsprozess erreicht werden kann. Für das Dotiermaterial 1-NaphDATA können keine beliebig kleinen Depositionsraten stabil gehalten und zuverlässig mit dem Schwing-

⁵Konzentrationsangaben beim Koverdampfen und den damit hergestellten dotierten Proben sind somit also immer auf das Volumen bezogen.

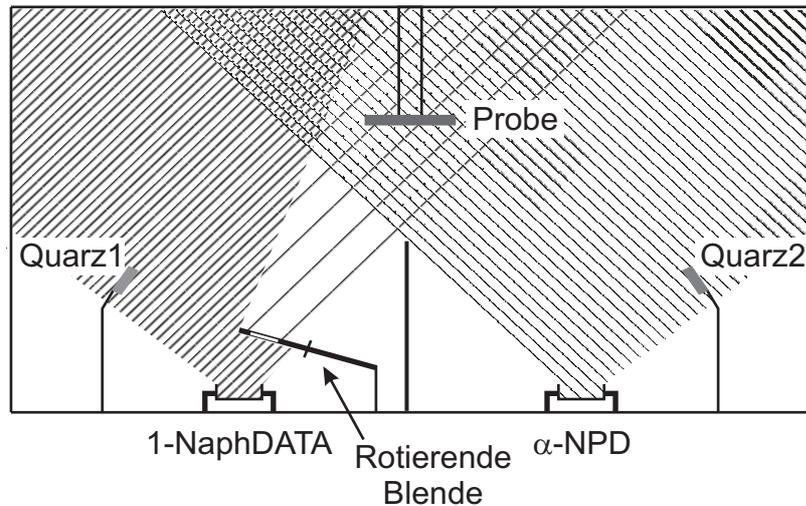


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Koverdampfens zweier niedermolekularer organischer Halbleiter.

quarz gemessen werden. Die technische Untergrenze in der Größenordnung von $0,1 \text{ \AA/s}$ limitiert somit die kleinsten realisierbaren Dotierkonzentrationen auf den Prozentbereich. Um die für diese Arbeit notwendigen kleineren Dotierkonzentrationen zu erreichen, wird eine rotierende Blende verwendet. Dabei handelt es sich um eine mit etwa 100 Hz rotierende Scheibe, die nur einen kleinen offenen Schlitz aufweist. Durch das kleine Verhältnis zwischen Schlitzbreite und Scheibenumfang wird der Materialstrom verringert. Die rotierende Blende wird wie in Abbildung 3.8 dargestellt in der Vakuummehre platziert, so dass sie den Materialfluss von der Verdampfungsquelle des Dotiermaterials zur Probe beeinflusst, nicht aber den Materialfluss zum Schwingquarz. So kann die Rate, mit der das Dotiermaterial auf der Probe deponiert wird, reduziert werden, während die Verdampfungsrate der Quelle und die mit dem Schwingquarz gemessene Rate im technisch machbaren Bereich bleibt. Auf diese Weise sind auch Dotierkonzentrationen im Bereich von Promillebruchteilen möglich.

Nach dem Aufdampfen der niedermolekularen organischen Halbleiter wird wie oben beschrieben die Metallkathode aufgebracht. Die fertige Probe wird für die folgende Charakterisierung aus dem Dünnschicht-Depositionssystem unter Stickstoff oder im Vakuum in eine Glove-Box mit trockener Stickstoffatmosphäre transferiert. Ab der Beschichtung mit dem polymeren oder niedermolekularen Halbleiter in inerter Atmosphäre bzw. Vakuum wird die Probe also nicht mehr der Umgebungsatmosphäre ausgesetzt.

3.3 Messmethoden

Schichtdickenbestimmung

Für die Bestimmung der Schichtdicken der organischen und der metallischen Materialien werden in dieser Arbeit drei Methoden verwendet. Schichten aus niedermolekularen Verbindungen und aus Metallen werden mit einem Profilometer (Dektak IIA) vermessen. Diese Methode kann auch für dicke Polymerschichten (1 - 2 μm) verwendet werden, nicht jedoch für dünnere Polymerschichten in der Größenordnung von 100 nm. Die Nadel des Profilometers dringt wenige dutzend Nanometer in die verhältnismäßig weichen Polymerschichten ein, was die Bestimmung der Schichtdicke verfälscht. Dies verursacht einen noch vertretbaren relativen Fehler für die dicken Polymerschichten, schließt aber eine Verwendung der einfachen Profilometermessung für die dünnen Polymerschichten aus. Die Dicke dieser Schichten wird daher mit einem Spektralellipsometer (SE 850 der Firma Sentech) oder mit einem Rasterkraftmikroskop (Autoprobe CP von Park Scientific Instruments) gemessen.

Transmission

Transmissionsmessungen werden an einem Lambda900-Spektrometer der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Als Substrat dient dabei Quarzglas, das mit weitgehender Transparenz im Bereich von etwa 200 - 2500 nm Transmissionsmessungen vom nahen UV über den sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums bis hin zum nahen IR ermöglicht. Die Transmission der auf dem Quarzglassubstrat abgeschiedenen organischen Schichten wird mit Hilfe einer Referenzmessung an einem unbeschichteten Quarzglas bestimmt.

Kennlinien

Die Messung der Stromdichte-Leuchtdichte-Spannungs-Charakteristiken der organischen Leuchtdioden erfolgt unter Lichtausschluss in einer Glove-Box unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur mit einem HP4155A-Halbleitermessgerät der Firma Hewlett Packard. Parallel zu dem bei einer bestimmten angelegten Spannung durch die Leuchtdiode getriebenen Strom wird auch der durch die Lichtemission der OLED in einer Silizium-Photodiode generierte Photostrom gemessen. Zur Umrechnung des gemessenen Photostroms in die photometrische Größe der Leuchtdichte, angegeben in cd/m^2 , wird für jedes organische Material eine Kalibrierungsmessung mit einem Spotphotometer (Minolta CS-100) durchgeführt. Diese liefert zudem auch die Farbkoordinaten gemäß dem

Normfarbsystem der CIE. Aus den bei unterschiedlichen Spannungen jeweils erzielten Leucht- und Stromdichten kann durch einfache Division die Leuchteffizienz bestimmt werden, die in der Einheit cd/A angegeben wird.

Lebensdauer

Um die elektrische Ermüdung der OLEDs zu charakterisieren, wird das Langzeitverhalten der organischen Leuchtdioden unter dauerhaftem elektrischen Betrieb in einem Lebensdaueremessplatz untersucht. Auch dieser befindet sich in einer Glove-Box mit trockener Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur. In ihm werden vier Substrate mit insgesamt sechzehn Dioden gleichzeitig mit konstanter Stromdichte betrieben. Dabei wird für jede Leuchtdiode die dafür notwendige Spannung und die resultierende Lichtemission mit einem Keithley-2000-Multimeter gemessen, das mit einem automatischen Messstellenumschalter ausgestattet ist. Die Lichtemission wird wie in den Messungen der Kennlinien durch den Photostrom einer gegenüber der OLED angebrachten Silizium-Photodiode detektiert. In der Auftragung gegen die Zeit wird die Leuchtdichte üblicherweise auf ihren jeweiligen Anfangswert normiert dargestellt. Die Lebensdauer $t_{1/2}$ der organischen Leuchtdioden ist definiert als die Zeit, zu der die Leuchtdichte der OLED bei gleicher Stromdichte auf die Hälfte ihres Anfangswertes abgefallen ist [25].

Der Lebensdaueremessplatz kann maximal eine Spannung von etwa 32 V für den Betrieb einer jeden OLED liefern. Dies ist für die elektrische Ermüdung dicker organischer Schichten nicht ausreichend. Für den Dauerbetrieb der Dioden mit 1 - 2 μm Schichtdicke wird deshalb ein Mittelspannungsnetzgerät als Stromquelle verwendet, das den Zugang zu dem experimentell notwendigen Spannungsbereich von einigen hundert Volt ermöglicht.

In einer Modifikation des Messaufbaus kann gleichzeitig zur angelegten Spannung und der Elektrolumineszenz (EL) auch die Photolumineszenz (PL) der organischen Schicht gemessen werden. Das dazu verwendete Messprinzip ist in Abbildung 3.9 schematisch dargestellt. Die organische Leuchtdiode wird bei konstanter, dauerhaft fließender Stromdichte alle 60 s für 5 s mit UV-Licht beleuchtet. Dadurch wird für diesen Zeitraum Photolumineszenz der organischen Schicht angeregt, die einen zusätzlichen Beitrag zum dauerhaften Elektrolumineszenzsignal liefert. Durch Verwendung des EL-Signals als Grundlinie kann das PL-Signal bestimmt werden. Auf diese Art kann der zeitliche Verlauf der Photolumineszenz der organischen Schicht in situ während des Dauerbetriebs bestimmt werden. Die Beleuchtung mit UV-Licht wird durch im Messaufbau angebrachte UV-Dioden realisiert. Um die unbeabsichtigte Detektion von reflektiertem UV-Licht durch

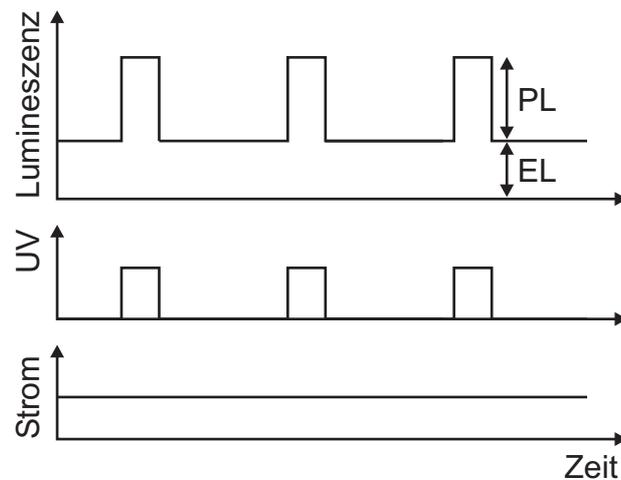


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Messprinzips zur Erfassung der Photolumineszenz (PL) zusätzlich zur Elektrolumineszenz (EL) der organischen Leuchtdiode im elektrischen Dauerbetrieb. Die OLED wird mit konstanter Stromdichte betrieben (unten) und in regelmäßigen Abständen kurzzeitig mit UV-Licht beleuchtet (Mitte). Das resultierende Lumineszenzsignal des Bauteils ist eine Überlagerung aus Elektro- und Photolumineszenz (oben).

die Photodioden zu vermeiden, die den Photostrom messen, sind diese mit einem UV-Filter versehen, der die UV-Anteile des einfallenden Lichts herausfiltert. Weiterhin wurde durch Referenzmessungen ohne die Verwendung der UV-Dioden ausgeschlossen, dass die bei der Messung der PL auftretende UV-Belastung der OLEDs [86] einen beobachtbaren Einfluss auf die Langzeitstabilität der Leuchtdioden hat.

3.4 Flugzeitmessungen

Messprinzip

Flugzeitmessungen sind eine häufig verwendete Methode zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit in organischen Halbleitern [87, 88]. Namensgebend ist die Bestimmung der sogenannten Flugzeit (engl.: *time of flight*) eines optisch erzeugten Ladungsträgerpakets, also der Transitzeit, die das Ladungsträgerpaket unter Einwirkung eines elektrischen Feldes für die Durchquerung einer Schicht des untersuchten Materials benötigt. Ein großer Vorteil dieser Methode liegt darin, dass mit ihr ausschließlich der Ladungstransport als Volumeneigenschaft untersucht wird, was eine vollständige Entkopplung z. B. von der Ladungsträgerinjektion ermöglicht. Das Messprinzip ist in Abbildung 3.10 schematisch dargestellt. Die zu untersuchende Schicht des organischen Ma-

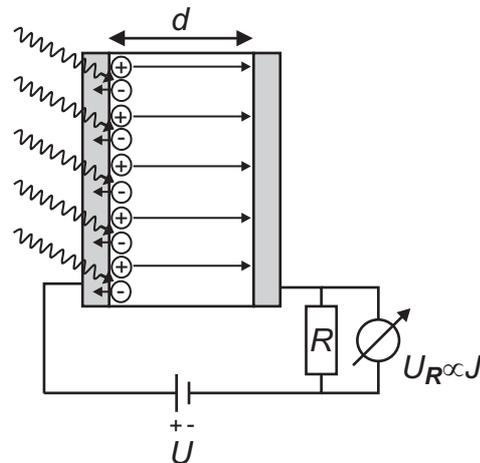


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des Messprinzips für Flugzeitmessungen. Die angelegte Spannung U treibt eine Sorte der optisch erzeugten Ladungsträger durch die Schicht der Dicke d . Der resultierende Verschiebestrom J wird als Spannungsabfall U_R über den Widerstand R gemessen.

terials befindet sich zwischen zwei die Ladungsträgerinjektion blockierenden Kontakten. Durch blockierende Kontakte wird gewährleistet, dass keine von den Elektroden injizierten Ladungsträger die Flugzeitmessung beeinflussen. Zudem muss mindestens eine der Elektroden transparent oder zumindest semitransparent sein. Durch diese wird das organische Material mit einem Laserpuls, dessen Pulsbreite klein gegen die Transitzeit der Ladungsträger ist, angeregt, so dass im Bereich der durchstrahlten Elektrode Ladungsträger, also Elektronen und Löcher, optisch generiert werden. Durch ein von einer außen angelegten Spannung erzeugtes elektrisches Feld werden die Elektronen und Löcher getrennt und eine Ladungsträgersorte fließt in die durchleuchtete Elektrode ab. Die andere Ladungsträgersorte wird durch die Schicht zur Gegenelektrode getrieben, wobei die Wahl der Polarität der angelegten Spannung die Ladungsträgersorte bestimmt. Das durch das Bauteil driftende Ladungsträgerpaket erzeugt einen Verschiebestrom J , der als Spannungsabfall an einem Messwiderstand detektiert wird. Mit dem Erreichen der Gegenelektrode fließen die Ladungsträger in diese ab und es kommt zu einem Abfall im Verschiebestrom, der die Transitzeit des Ladungsträgerpakets markiert.

Es ist eine wichtige Voraussetzung für Flugzeitmessungen, dass die Ladungsträger nur in einem kleinen Bereich an der durchstrahlten Elektrode erzeugt werden, da ansonsten keine definierte Transitzeit zu beobachten ist. Das verwendete Laserlicht muss daher so stark vom organischen Material absorbiert werden und die Schichtdicke muss so groß sein, dass die Eindringtiefe des Lichts nur einen Bruchteil der Schichtdicke ausmacht. Es bietet sich deshalb die Auswahl einer Wellenlänge im Bereich der Fundamentalabsorption der

Organik an. Als Abschätzung, ob die optische Ladungsträgererzeugung hinreichend nah an der durchschienenen Elektrode lokalisiert ist, hat sich empirisch etabliert, dass etwa 90 % des einfallenden Lichts innerhalb der ersten 10 % der Schicht absorbiert werden sollten [88]. Anders ausgedrückt sollte innerhalb eines Zehntels der Mindestschichtdicke d_{min} die Intensität I auf ein Zehntel der einfallenden Intensität I_0 abgefallen sein. Damit ergibt sich aus dem Lambert-Beerschen-Gesetz [89]

$$0,1 = \frac{I}{I_0} = \exp\left(-\alpha \frac{d_{min}}{10}\right), \quad (3.1)$$

woraus als Abschätzung für die Mindestschichtdicke

$$d_{min} = \frac{-10 \ln 0,1}{\alpha} \approx 23\alpha^{-1} \quad (3.2)$$

folgt. In dieser Arbeit werden Flugzeitmessungen an α -NPD und OC8C8 durchgeführt, wobei die Wellenlänge der optischen Anregung 355 nm für α -NPD und 532 nm für OC8C8 beträgt. Aus den in Abschnitt 3.1 gezeigten Transmissionsspektren der Materialien können die Absorptionskoeffizienten mit dem Lambert-Beerschen-Gesetz für diese Wellenlängen zu $\alpha_{\alpha\text{-NPD},355\text{nm}} = 18,7 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ und $\alpha_{\text{OC8C8},532\text{nm}} = 26,5 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ berechnet werden. Mit Gleichung (3.2) kann damit die erforderliche Mindestschichtdicke für α -NPD zu etwa $1,2 \mu\text{m}$ und für OC8C8 zu $0,9 \mu\text{m}$ abgeschätzt werden.

Nicht-dispersiver Transport im Kleinsignalfall

In Abbildung 3.11 sind der Transit eines Ladungsträgerpakets durch eine Schicht der Dicke d und der resultierende Verschiebestrom als Funktion der Zeit t schematisch für den Fall dargestellt, dass der Ladungstransport im lokalen thermischen Gleichgewicht abläuft. Man spricht in diesem Fall von gaußschem oder nicht-dispersivem Transport, um den Ladungstransport im lokalen thermischen Gleichgewicht abzugrenzen vom dispersiven Transport, auf den später noch eingegangen wird. Der hohe Strom der Transienten bei kleinen Zeiten ist durch die Trennung der optisch generierten Elektronen und Löcher im durch die angelegte Spannung U gegebenen elektrischen Feld und durch das Abfließen einer Ladungsträgersorte in die nahe Elektrode bedingt. Im Transit verbreitert sich das durch die Probe getriebene Ladungsträgerpaket zwar auf Grund der Diffusion, es läuft aber mit einer konstanten mittleren Geschwindigkeit durch die Schicht und es ergibt sich dementsprechend ein Plateaubereich in der Stromtransienten. Sobald das Ladungsträgerpaket die Gegenelektrode erreicht, fließen Ladungsträger in diese ab und es kommt zu einem Abfall im Verschiebestrom. Aus dem Schnittpunkt zweier Geraden, die

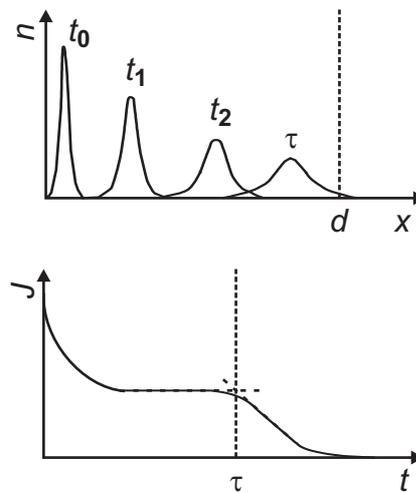


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des nicht-dispersiven Ladungstransports. Oben ist das Ladungsträgerpaket zu verschiedenen Zeiten von t_0 kurz nach der optischen Erzeugung der Ladungsträger bis zur Transitzeit τ dargestellt. Unten ist die resultierende Stromtransiente abgebildet. Das Abfallen der Stromtransiente markiert die Transitzeit des Ladungsträgerpakets.

an den Plateaubereich bzw. die abfallende Flanke der Stromtransiente angepasst werden, wird die Transitzeit τ bestimmt. Mit der daraus nach $v = d/\tau$ berechneten mittleren Geschwindigkeit des Ladungsträgerpakets und der elektrischen Feldstärke $F = U/d$ kann aus Gleichung (2.3) die Ladungsträgerbeweglichkeit berechnet werden:

$$\mu = \frac{v}{F} = \frac{d^2}{U\tau} \quad (3.3)$$

Die in Abschnitt 2.2 vorgestellte Feldabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit kann mit Flugzeitmessungen einfach untersucht werden, indem Messungen bei verschiedenen angelegten Spannungen durchgeführt werden. Die Ladungsträgerbeweglichkeit, die aus der durch das Ende des Plateaubereichs bestimmten Transitzeit berechnet wird, liegt systematisch etwas höher als Werte, die für das gleiche Material für die Beweglichkeit aus Stromdichte-Spannungs-Kennlinien, z.B. durch Anpassung des Mott-Gurney-Gesetzes (2.16), erhalten werden. Dies liegt daran, dass die Transitzeit auf Grund der Definition über den Abfall in der Stromtransiente durch die Front des Ladungsträgerpakets bestimmt ist und nicht durch die Mitte des Pakets. Mit der so bestimmten Transitzeit wird die mittlere Transitzeit aller Ladungsträger unterschätzt, diese systematische Abweichung spielt jedoch für den Vergleich von Flugzeitmessungen untereinander keine wesentliche Rolle [14].

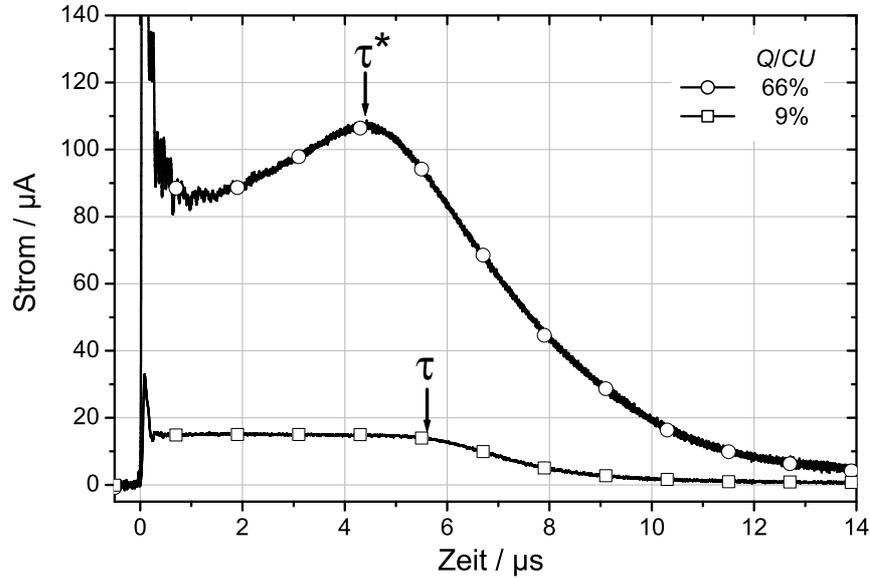


Abbildung 3.12: Lochstromtransiente für eine α -NPD-Probe der Dicke $1,23 \mu\text{m}$ im Kleinsignalfall (Quadrate) und unter raumladungsbegrenzten Bedingungen (Kreise). Die elektrische Feldstärke beträgt bei beiden Messungen 49 kV/cm . In der Legende ist für beide Messungen das Q/CU -Verhältnis angegeben. Die Transitzeiten im Kleinsignalfall $\tau = 5,6 \mu\text{s}$ und unter Raumladungsbedingungen $\tau^* = 4,4 \mu\text{s}$ sind mit Pfeilen an den Stromtransienten markiert. Das Verhältnis der Transitzeiten beträgt $\tau^*/\tau = 0,79$.

Nicht-dispersiver Transport unter Raumladungsbedingungen

Abbildung 3.11 zeigt den nicht-dispersiven Transport im Kleinsignalfall, also für eine optisch erzeugte Ladungsträgermenge Q , die das durch die angelegte Spannung aufgebaute elektrische Feld nicht maßgeblich beeinflusst. Dies ist gegeben, wenn Q klein gegen die elektrostatisch bestimmte Ladung auf den Elektroden CU ist, mit $C = \epsilon_r \epsilon_0 A/d$ der geometrischen Kapazität der Probe und A der Elektrodenfläche. Die Gesamtladung der transportierten Überschussladungsträger kann gemäß

$$Q = \int J dt \quad (3.4)$$

als das Integral des Verschiebestroms über der Zeit aus den Stromtransienten bestimmt werden. Werden bei hohen Lichtintensitäten so viele Überschussladungsträger erzeugt, dass Q in der Größenordnung von CU liegt, treten Raumladungseffekte auf und es werden transiente raumladungsbegrenzte Ströme beobachtet [87]. An Stelle des Plateaus in der Stromtransienten tritt dann ein Maximum, das die Transitzeit der Ladungsträger unter raumladungsbegrenzten Bedingungen τ^* markiert. Abbildung 3.12 zeigt exemplarisch

jeweils eine Stromtransiente, die im Kleinsignalfall bzw. unter raumladungsbegrenzten Bedingungen an der gleichen Probe aufgenommen wurde. Der einzige experimentelle Unterschied zwischen beiden Messungen ist eine verschieden hohe Lichtintensität. Man sieht deutlich den Wechsel vom Kleinsignalfall bei einem Q/CU -Verhältnis von 9% zur raumladungsbegrenzten Stromtransiente mit $Q/CU = 66\%$. Die Form der letztgenannten Transiente ist typisch für einen durch einen optischen Puls erzeugten, transienten raumladungsbegrenzten Strom [18, 87].

Die Transitzeit unter raumladungsbegrenzten Bedingungen τ^* ist mit der Transitzeit im Kleinsignalfall nach $\tau^* = 0,786 \cdot \tau$ verknüpft [18]. Damit ergibt sich aus Gleichung (3.3) für die Berechnung der Beweglichkeit unter raumladungsbegrenzten Bedingungen

$$\mu = 0,786 \frac{d^2}{U \tau^*}. \quad (3.5)$$

Die Ladungsträgerbeweglichkeit kann also sowohl im Kleinsignalfall als auch unter raumladungsbegrenzten Bedingungen bestimmt werden.⁶ Welcher Fall vorliegt, ist im Grunde bereits der Form der Stromtransienten zu entnehmen, aber auch über das Q/CU -Verhältnis quantifizierbar. Für die Stromtransienten in Abbildung 3.12 kann aus der Transitzeit im Kleinsignalfall $\tau = 5,6 \mu\text{s}$ die Ladungsträgerbeweglichkeit mit Gleichung (3.3) zu $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ berechnet werden. Die unter Raumladungsbedingungen bestimmte Transitzeit $\tau^* = 4,4 \mu\text{s}$ liefert nach Gleichung (3.5) den identischen Wert. Messungen unter raumladungsbegrenzten Bedingungen liefern höhere Ströme als Messungen im Kleinsignalfall. Dies kann für das Signal-Rausch-Verhältnis von entscheidendem Vorteil sein, wenn Materialien mit sehr kleinen Beweglichkeiten und folglich sehr kleinen transienten Strömen untersucht werden.

⁶Für die Untersuchung der in Abschnitt 2.2 vorgestellten Feldabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit wird die bei einer angelegten Spannung U unter Raumladungsbedingungen bestimmte Ladungsträgerbeweglichkeit wie im Kleinsignalfall der elektrischen Feldstärke $F = U/d$ zugeordnet. Unter raumladungsbegrenzten Bedingungen ist die elektrische Feldstärke für die die Transitzeit bestimmenden Ladungsträger während des Transits jedoch nicht konstant, sondern erhöht sich von U/d zu Beginn des Transits auf $1,65 \cdot U/d$ für $t \rightarrow \tau^*$ [18]. Diese Feldüberhöhung ist u. a. für den Anstieg des Stroms zum Maximum bei τ^* verantwortlich. Streng genommen ist die bei einer Spannung U unter Raumladungsbedingungen bestimmte Ladungsträgerbeweglichkeit also nicht nur durch die Beweglichkeit $\mu(F=U/d)$ gegeben, sondern auch durch die bis zu $\mu(F=1,65 \cdot U/d)$ erhöhte Beweglichkeit beeinflusst. In der Praxis muss diese Abweichung allerdings keine wesentliche Rolle spielen. Dies zeigt sich in dem hier durchgeführten exemplarischen Vergleich der Stromtransienten im Kleinsignalfall und unter Raumladungsbedingungen und in den Flugzeitmessungen in Kapitel 4.

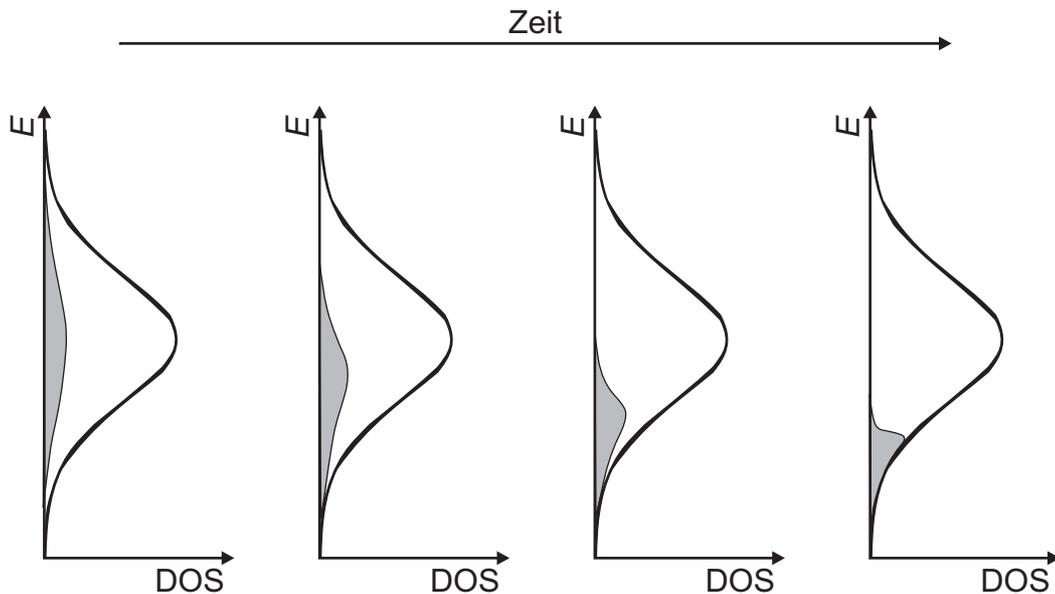


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der Relaxation von Ladungsträgern in der DOS. Die Besetzung der Zustandsdichte mit Ladungsträgern ist von links nach rechts für fortschreitende Zeit jeweils durch die graue Fläche veranschaulicht.

Dispersiver Transport

Die bisherige Betrachtung des Ladungstransports ist von lokalem thermischen Gleichgewicht ausgegangen. Für diesen Fall ist die Besetzung der gaußförmigen Zustandsdichte mit den optisch erzeugten Ladungsträgern durch die Boltzmannverteilung gegeben – es sind also vor allem die energetisch tiefen Zustände der DOS besetzt – und der Ladungstransport folgt der Beschreibung aus Abschnitt 2.2. Direkt nach der optischen Erzeugung der Ladungsträger sind diese jedoch zunächst innerhalb der Zustandsdichte verteilt und relaxieren erst ins lokale thermische Gleichgewicht, wie es in Abbildung 3.13 schematisch dargestellt ist. Während dieses Relaxationsprozesses nimmt die mittlere Hoppingrate der Ladungsträger ab [14], da Ladungsträger, die sich in energetisch hohen Zuständen der DOS befinden, wie in Abschnitt 2.2 besprochen wurde, im Schnitt schneller auf ein anderes Molekül wechseln können, als Ladungsträger, die sich in energetisch tiefen Zuständen befinden. Liegt die Relaxationszeit der Ladungsträger im Bereich der Transitzeit oder darüber, so ist der Ladungstransport dispersiv.

In der schematischen Darstellung des dispersiven Transports in Abbildung 3.14 ist zu erkennen, dass die Ladungsträger nicht als Paket durch die Schicht laufen. Vielmehr läuft das ursprüngliche Ladungsträgerpaket stark auseinander, was dem dispersiven Transport auch seinen Namen gibt (aus dem lateinischen *dispergere* für ausbreiten, verteilen, zer-

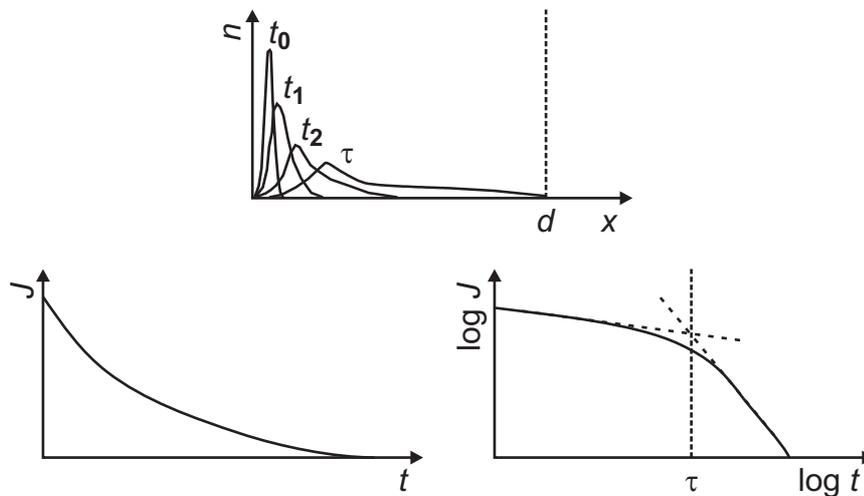


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung des dispersiven Ladungstransports. Oben ist die räumliche Verteilung der Ladungsträger zu verschiedenen Zeiten dargestellt. Die resultierende Stromtransiente zeigt in linearer Auftragung (unten links) ein merkmalsloses Abfallen, in doppellogarithmischer Auftragung (unten rechts) markiert ein Knick in der Stromtransienten den Zeitpunkt, zu dem die schnellsten Ladungsträger die Gegenelektrode erreichen.

streuen). Während der Schwerpunkt der Ladungsträger nahe der Elektrode bleibt, laufen die schnellsten Ladungsträger weit in die organische Schicht hinein. Es handelt sich dabei um die Ladungsträger, die in hohen Zuständen der DOS erzeugt wurden und während der Relaxation hohe Hoppingraten aufweisen. Die Summe der Ladungsträger bewegt sich also nicht mit einer gemeinsamen, konstanten mittleren Geschwindigkeit durch die Schicht, vielmehr nimmt die mittlere Hoppingrate und damit auch die mittlere Geschwindigkeit der Ladungsträger ab. Dies führt zu einem Abfall der transienten Stromdichte und die Stromtransiente erscheint in der linearen Auftragung merkmalslos. Erreichen die schnellsten Ladungsträger die Gegenelektrode, so werden sie an dieser ausgelesen. Für den weiteren Transport stehen also weniger und dabei im Schnitt langsamere Ladungsträger zur Verfügung, die außerdem weiter relaxieren und ihre Hoppingrate so weiter verringern. Ab diesen Zeitpunkt sinkt der transiente Strom somit noch schneller ab, was sich in der doppellogarithmischen Auftragung der Stromtransiente als Knick bemerkbar macht. Dieser Knick markiert die Transitzeit der schnellsten Ladungsträger, welche die Schicht allerdings nicht im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht durchquert haben. Die Transitzeit wird aus dem Schnittpunkt zweier in der doppellogarithmischen Auftragung im Vor- und Nachtransitbereich angepasster Geraden bestimmt [90]. Eine aus dieser Transitzeit mit Gleichung (3.3) berechnete Ladungsträgerbeweglichkeit stellt

aber keinen Materialparameter dar. Sie kann eher als Bauteileigenschaft verstanden werden, die z. B. auch von der Schichtdicke abhängig ist, da den Ladungsträgern, je dünner die Schicht ist, umso weniger Zeit zur Relaxation zur Verfügung steht, bevor die ersten und schnellsten Ladungsträger die Gegenelektrode erreicht haben. Die aus dieser Transitzeit berechnete Beweglichkeit ist dann umso mehr von den Sprüngen aus energetisch hohen Zuständen der DOS bestimmt und beschreibt umso weniger den Transport im lokalen thermischen Gleichgewicht. Die so bestimmte Größe kann deshalb allenfalls als Obergrenze für die Ladungsträgerbeweglichkeit des Materials gelten, da sie den Transit der schnellsten, nicht-relaxierten Ladungsträger beschreibt. Ein direkter Vergleich zu Werten, die im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt wurden, ist somit nicht sinnvoll.

Experimentelle Umsetzung

Zum Abschluss dieses Kapitels soll die experimentelle Umsetzung der Flugzeitmessungen mit dem im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Flugzeitmessplatz beschrieben werden. Verwendet wird ein Nd:YAG-Laser⁷ (LQ129/LG103) der Firma Solar Systems mit einer Pulsfrequenz von 10 Hz und einer Pulsbreite von 10 ns. Flugzeitmessungen an OC8C8 werden mit frequenzverdoppeltem Laserlicht der Wellenlänge 532 nm und Messungen an α -NPD mit frequenzverdreifachtem Licht der Wellenlänge 355 nm durchgeführt. Für die Abschwächung des Laserstrahls auf Intensitäten, die zur Anregung der organischen Schichten geeignet sind, stehen Quarzglasabschwächer und Neutralglasfilter zur Verfügung. Für die Flugzeitmessungen befinden sich die organischen Dioden in inerter Atmosphäre, dazu werden sie in der Stickstoffatmosphäre einer Glove-Box in einen speziell angefertigten, gasdichten Probenhalter eingebaut, der die optische Anregung durch ein Quarzglasfenster ermöglicht. Die Messungen werden nominell bei Raumtemperatur durchgeführt, jedoch kann eine leichte Erwärmung der Proben durch die Anregung mit dem Laser nicht ausgeschlossen werden. Als Spannungsquelle dient ein Labornetzgerät und der Verschiebestrom wird durch einen Stromspannungswandler (DHPCA-100 der Firma Femto) in ein Spannungssignal umgewandelt, das mit einem digitalen Speicheroszilloskop (Tektronix TDS5052) gemessen wird. Dabei wird für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis über einige hundert Messungen gemittelt.

⁷Nd:YAG steht für Neodym dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat.

Kapitel 4

Fallenkontrollierter Ladungstransport

Der Ladungstransport in organischen Halbleitern wird stark von Ladungsträgerfallen beeinflusst [17]. In diesem Kapitel wird dies mittels optischer Flugzeitmessungen für Lochtransport in amorphen Schichten niedermolekularer Halbleiter untersucht. Die Lochbeweglichkeit in α -NPD kann durch gezieltes Einbringen einer niedrigen Konzentration neutraler Lochfallen durch Koverdampfen von 1-NaphDATA um Größenordnungen reduziert werden. Dabei bleibt der nicht-dispersive Lochtransport des undotierten α -NPD erhalten. Bei einer weiteren Erhöhung der Fallendichte lässt sich der Übergang zu dispersivem Transport beobachten. Dieser Übergang ist bedingt durch die erhöhte energetische Unordnung des Systems beim Einbringen zusätzlicher Fallenzustände.

4.1 Nicht-dispersiver Transport

Für die Untersuchung des fallenkontrollierten Ladungstransports in organischen Halbleitern wird mit 1-NaphDATA dotiertes amorphes α -NPD als Modellsystem verwendet. Die Ladungsträgerbeweglichkeit und -transportart werden mit optischen Flugzeitmessungen an 1-2 μm dicken Schichten bestimmt, die mit blockierenden Al-Elektroden kontaktiert sind. Die Schichtdicke ist dabei gemäß den Überlegungen aus Abschnitt 3.4 so gewählt, dass sie hinreichend groß gegen die Eindringtiefe des verwendeten Laserlichts der Wellenlänge 355 nm ist. Bei allen diskutierten Stromtransienten handelt es sich um Lochströme, d. h. an der semitransparenten Elektrode, an der die Ladungsträger optisch erzeugt werden, wird eine positive Spannung angelegt. Die Messungen werden unter SCLC-Bedingungen durchgeführt. Dies erlaubt eine eindeutige Bestimmung der

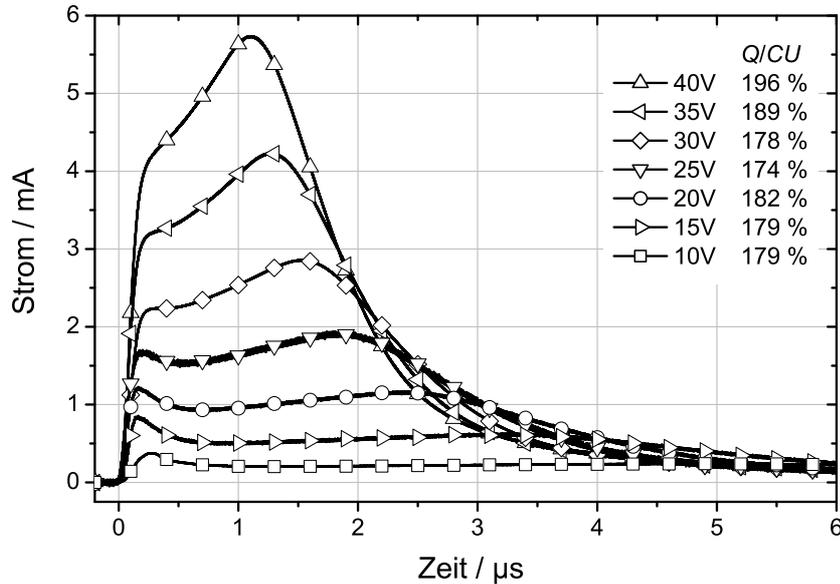


Abbildung 4.1: Lochstromtransienten für undotiertes α -NPD bei verschiedenen Spannungen. In der Legende ebenfalls angegeben ist das Q/CU -Verhältnis für die verschiedenen Stromtransienten.

Transitzeit auch für dotierte Schichten mit kleinen Lochbeweglichkeiten und damit eingehenden kleinen transienten Strömen.

In Abbildung 4.1 sind Lochstromtransienten für undotiertes α -NPD bei verschiedenen angelegten Spannungen U dargestellt. Die Form der Transienten kennzeichnet den nicht-dispersiven Transport unter raumladungsbegrenzten Bedingungen [18,87]. Die nach Gleichung (3.4) bestimmte Ladungsmenge Q ist in der Legende für jede Stromtransiente im Verhältnis zu CU angegeben. Mit 179%-196% überschreitet sie CU für alle angelegten Spannungen. Entsprechend ist in den Stromtransienten das SCLC-Maximum zu sehen, das die Transitzeit τ^* der Ladungsträger markiert. Es verschiebt mit kleineren elektrischen Feldern hin zu größeren Zeiten und kleineren Stromwerten. Dies entspricht der Erwartung, da die optisch erzeugten Löcher bei kleinerem angelegten elektrischen Feld eine kleinere treibende Kraft in der Probe erfahren.

Die nach Gleichung (3.5) aus den Transitzeiten, den angelegten Spannungen und der Schichtdicke $d = 1,85 \mu\text{m}$ berechnete Ladungsträgerbeweglichkeit ist in Abbildung 4.2 (gefüllte Quadrate) logarithmisch gegen die Wurzel der nach $F = U/d$ berechneten elektrischen Feldstärke aufgetragen. Zum Vergleich sind in Abbildung 4.2 auch Werte für die Ladungsträgerbeweglichkeit eingetragen, die im Kleinsignalfall bestimmt wurden (offene Rauten). Die Übereinstimmung der im Kleinsignalfall und unter raumladungsbegrenzten Bedingungen ermittelten Werte ist sehr gut. Die Lochbeweglichkeit liegt im untersuch-

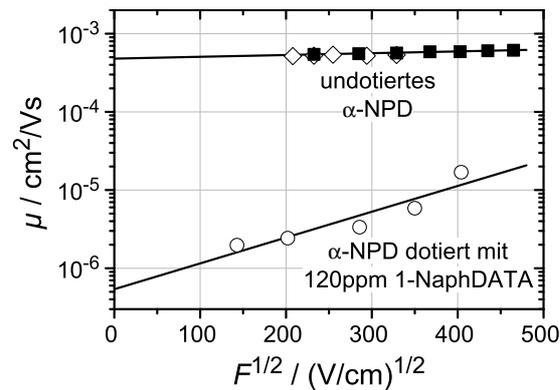


Abbildung 4.2: Lochbeweglichkeit μ für undotiertes α -NPD (gefüllte Quadrate) und mit 120 ppm 1-NaphDATA dotiertes α -NPD (offene Kreise) als Funktion der Wurzel des angelegten elektrischen Feldes F . Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen von Gleichung (2.5) an die Messdaten. Die Beweglichkeiten wurden unter Raumladungsbedingungen bestimmt. Als Referenz sind einige Werte für undotiertes α -NPD dargestellt, die im Kleinsignalfall ermittelt wurden (offene Rauten).

ten Feldbereich von 50–200 kV/cm bei $5\text{--}6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Diese Werte stimmen gut mit aus Flugzeitmessungen bestimmten Literaturwerten für die Lochbeweglichkeit in α -NPD überein, die im betrachteten Feldbereich zwischen $4\text{--}10 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ liegen [91–94].

Nach dem in Abschnitt 2.2 vorgestellten Modell für den Ladunstransport in ungeordneten organischen Halbleitern sollte die Ladungsträgerbeweglichkeit in der logarithmischen Auftragung gegen die Wurzel des elektrischen Feldes eine lineare Abhängigkeit aufweisen. Dies ist für undotiertes α -NPD gut gegeben. Eine Anpassung von Gleichung (2.5) liefert die Nullfeldbeweglichkeit $\mu^* = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und die Materialkonstante $\gamma = 5,3 \cdot 10^{-4} (\text{cm/V})^{1/2}$, welche die Stärke der Feldabhängigkeit beschreibt. In der Literatur findet sich nur eine Arbeit für α -NPD, in der diese beiden Werte für die mit Flugzeitmessungen ermittelte Lochbeweglichkeit bestimmt wurden [93]. Chen et al. fanden mit $\mu^* = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ eine etwas kleinere Nullfeldbeweglichkeit und ein größeres $\gamma = 3,5 \cdot 10^{-3} (\text{cm/V})^{1/2}$, was beides durch eine größere Breite der Zustandsdichte im organischen Halbleiter erklärbar ist (siehe Abschnitt 2.2). Diese Verbreiterung kann durch Unterschiede in der Reinheit des verwendeten α -NPDs oder durch unterschiedliche Prozessparameter bei der Probenherstellung verursacht sein, welche die energetische Ordnung im organischen Halbleiter beeinflussen. Die Breite der Zustandsdichte ist, wie auch im Verlauf dieses Kapitels gezeigt wird, stark von vorsätzlich oder unabsichtlich ins Material eingebrachten Dotierungen bzw. Verunreinigungen beeinflusst. Außerdem kann sie sich durch unterschiedliche Prozessparameter – wie Aufdamprate oder Sub-

strattemperatur – ändern, was teilweise auch schon für α -NPD durch TSC-Messungen gezeigt wurde [95]. Da sich zumindest die in dieser Arbeit verwendete Aufdampftrate für α -NPD mit 10 \AA/s von den $3\text{-}5 \text{ \AA/s}$ von Chen et al. unterscheiden, können die beobachteten Abweichungen von μ^* und γ auf unterschiedliche Prozessparameter zurückgeführt werden.

4.2 Fallenkontrollierter nicht-dispersiver Transport

Durch Koverdampfen von 1-NaphDATA kann α -NPD mit neutralen Lochfallen dotiert werden (siehe Abschnitte 3.1 und 3.2). Dabei kann schon mit kleinen Konzentrationen der Lochtransport maßgeblich beeinflusst werden. In Abbildung 4.3 sind Lochstromtransienten für mit 120 ppm 1-NaphDATA dotiertes α -NPD vergleichend mit ausgewählten Stromtransienten des undotierten α -NPDs aus Abbildung 4.1 für verschiedene Spannungen in doppellogarithmischer Auftragung dargestellt. Für eine Zustandsdichte von ungefähr 10^{21} cm^{-3} im organischen Halbleiter entsprechen 120 ppm 1-NaphDATA einer Fallendichte von $1,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Diese Fallenkonzentration beeinflusst den Lochtransport bereits maßgeblich. In der doppellogarithmischen Auftragung ist zu erkennen, dass sich für das dotierte Material um etwa drei Größenordnungen kleinere transiente Ströme und um etwa zwei Größenordnungen längere Transitzeiten ergeben. Die prinzipielle Form der Stromtransienten verändert sich jedoch nicht. Es liegt weiterhin nicht-dispersiver Transport vor, jedoch fallenkontrolliert mit einer reduzierten Beweglichkeit. Dies ist ebenfalls im Einschub von Abbildung 4.3 zu erkennen, in dem exemplarisch eine Stromtransiente für das mit 120 ppm 1-NaphDATA dotierte α -NPD linear aufgetragen ist. Auch hier ist das SCLC-Maximum zu sehen. Die aus den Stromtransienten für das dotierte α -NPD ermittelten Q/CU -Werte sind in der Legende von Abbildung 4.3 angegeben. Sie liegen mit 158 - 195 % im Bereich von CU und bestätigen somit das Vorliegen der raumladungsbegrenzten Bedingungen.

In Abbildung 4.2 ist die aus den Lochstromtransienten gewonnene Lochbeweglichkeit für die mit 120 ppm 1-NaphDATA dotierte, $2,5 \mu\text{m}$ dicke α -NPD-Schicht (offene Kreise) zusammen mit den Werten des undotierten α -NPDs (gefüllte Quadrate und offene Rauten) abgebildet. Aus den längeren Transitzeiten ergibt sich eine um ein bis zwei Größenordnungen kleinere Beweglichkeit, die im untersuchten Feldbereich zwischen $2 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ liegt. Außerdem nimmt die Stärke der Feldabhängigkeit der Beweglichkeit durch die Dotierung zu. Eine Anpassung von Gleichung (2.5) an die Daten liefert die Nullfeldbeweglichkeit $\mu_{120 \text{ ppm}}^* = 5,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und die Materialkonstante

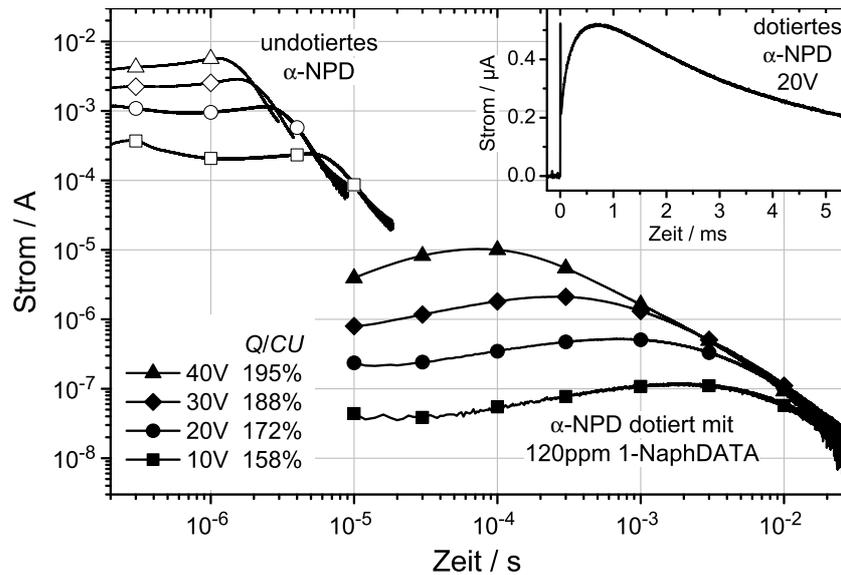


Abbildung 4.3: Lochstromtransienten für undotiertes α -NPD (offene Symbole) und mit 120 ppm 1-NaphDATA dotiertes α -NPD (gefüllte Symbole) bei verschiedenen Spannungen in doppellogarithmischer Darstellung. Die in der Legende angegebenen Spannungswerte gelten für beide Proben. In der Legende sind zudem auch die Q/CU -Verhältnisse für die Stromtransienten der dotierten Probe angegeben. Im Einschub ist exemplarisch die bei 20 V aufgenommene Stromtransiente für dotiertes α -NPD in linearer Auftragung dargestellt.

$\gamma_{120\text{ ppm}} = 7,6 \cdot 10^{-3} (\text{cm/V})^{1/2}$. Die Nullfeldbeweglichkeit wird also durch die Dotierung mit 120 ppm Lochfallen bereits um drei Größenordnungen reduziert.

Die Abnahme der Beweglichkeit ist bestimmt durch den häufigen Einfang der Löcher in die Lochfallen, die durch die Dotierung eingebracht wurden. Die Zeit, die ein Ladungsträger bis zur thermischen Befreiung unbeweglich in Lochfallen verbringt, verlängert die Transitzeit. Dies bedeutet auch, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt im Mittel nur ein Bruchteil der Ladungsträger als freie Ladungsträger vorliegen. Nur diese können zum Transport beitragen. Daher sollte die effektive Beweglichkeit im dotierten Material gegenüber der Beweglichkeit im undotierten α -NPD im gleichen Maße abnehmen, wie die Zahl der freien Ladungsträger durch die Dotierung mit Lochfallen verringert wird.⁸ Das

⁸Bei dieser Bezeichnung wird davon ausgegangen, dass die Gesamtzahl der Ladungsträger im undotierten α -NPD als freie Ladungsträger für den Transport zur Verfügung steht. In Wirklichkeit sind auch im reinen α -NPD Ladungsträger zwischenzeitlich in tiefen Ausläufern der Zustandsdichte unbeweglich und nicht immer alle Ladungsträger frei. Dies drückt sich aber bereits in der Beweglichkeit des undotierten α -NPDs aus. Streng genommen bezeichnen die freien Ladungsträger n_f im vorliegenden Fall die Ladungsträger, die nicht in 1-NaphDATA-Fallenzuständen gefangen sind, sondern in der „ursprünglichen“ Zustandsdichte des α -NPD verteilt sind.

Verhältnis von durch die Fallenkonzentration c reduzierter Beweglichkeit μ_c^* zur Beweglichkeit im undotierten Material μ_0^* entspricht also dem Verhältnis zwischen der Dichte der freien Ladungsträgern n_f und der Gesamtdichte der Ladungsträger n :

$$\frac{\mu_c^*}{\mu_0^*} = \frac{n_f}{n}. \quad (4.1)$$

Bei dem hier betrachteten nicht-dispersiven Transport befinden sich die Ladungsträger im lokalen thermischen Gleichgewicht. Für diesen Fall ist n_f/n nach Gleichung (2.8) mit der Fallentiefe und -konzentration sowie der Temperatur verknüpft und es ergibt sich der Zusammenhang

$$\frac{\mu_c^*}{\mu_0^*} = \left[1 + c \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (4.2)$$

Die Gültigkeit von Gleichung (4.2) wurde bislang für organische Molekülkristalle [96] und feste Lösungen aus niedermolekularen Verbindungen in einem polymeren Bindemittel [97] gezeigt. Mit der vorliegenden Arbeit kann die Gültigkeit für ein System überprüft werden, das ausschließlich aus niedermolekularen Halbleitern besteht. Ein solches Materialsystem kann durch einfache thermische Abscheidung verarbeitet werden und schließt den möglichen Einfluss eines polymeren Bindemittels aus. Unter Verwendung der oben bestimmten Nullfeldbeweglichkeiten und der Fallenkonzentration von 120 ppm erhält man aus Gleichung (4.2) eine Fallentiefe von $E_t = 406$ meV. Dieser Wert liegt im Bereich der Differenz der HOMO-Lagen von α -NPD und 1-NaphDATA, die etwa zwischen 0,4-0,6 eV liegt (siehe Abschnitt 3.1). Mit der Methode der thermisch stimulierten Ströme wurde eine ähnliche Fallentiefe von 495 meV für 1-NaphDATA in α -NPD ermittelt [75]. Die in dieser Arbeit aus den Flugzeitmessungen ermittelte Fallentiefe liegt etwa 20 % darunter. Diese Abweichung lässt sich möglicherweise darauf zurückführen, dass das der hier erfolgten Auswertung zugrunde liegende Modell von monoenergetischen Fallenzuständen ausgeht und eine energetische Verteilung der Fallenzustände, die im amorphen System von 1-NaphDATA in α -NPD sicherlich gegeben ist, damit unberücksichtigt bleibt. Im Rahmen dieser Unsicherheit kann jedoch auch dieses System durch das verwendete Modell beschrieben werden. Damit ist am Modellsystem von mit 1-NaphDATA dotiertem α -NPD exemplarisch gezeigt, dass Gleichung (4.2) auch für Systeme verwendet werden kann, die ausschließlich aus niedermolekularen Halbleitern bestehen.

Im vorliegenden Fall fallenkontrollierten nicht-dispersiven Ladungstransports lässt sich die Ladungsträgerbeweglichkeit durch das Einbringen einer definierten Konzentration von Lochfallen gezielt herabsetzen. Bei bekannter Fallentiefe, die aus der Differenz der HOMO-Lagen abgeschätzt werden kann, kann mit Gleichung (4.2) somit die resultierende Ladungsträgerbeweglichkeit vorhergesagt werden. Dies kann z. B. für Bauteile

wichtig sein, in denen durch eine Reduzierung der Beweglichkeit einer Ladungsträgersorte die Ladungsträgerbalance ausgeglichen werden soll. So konnte bereits die Lebensdauer einer Zweischicht-OLED verbessert werden, indem der Lochtransport durch Dotierung der Lochtransportschicht mit Lochfallen herabgesetzt wurde [49]. Die Berücksichtigung des vorgestellten Modells kann dabei helfen, bei solchen oder ähnlichen Ansätzen Dopant und Dotierkonzentration bestmöglich zu wählen.

In der bisherigen Betrachtung wurden die durch Dotierung in das System eingebrachten Zustände als Lochfallen betrachtet, welche die Anzahl der freien Ladungsträger reduzieren, die für den Ladungstransport in den Zuständen der ursprünglichen DOS des Matrixmaterials zur Verfügung stehen. In einer anderen Sichtweise erhöhen die durch die Dotierung eingebrachten zusätzlichen Zustände die energetische Unordnung des Systems und der Ladungstransport ist durch die Sprünge aller Ladungsträger durch diese erweiterte Zustandsdichte bestimmt. Unter dieser Betrachtung lässt sich die stärkere Feldabhängigkeit der Lochbeweglichkeit im dotierten Fall verstehen, die sich durch die Erhöhung von $\gamma = 5,3 \cdot 10^{-4} (\text{cm/V})^{1/2}$ auf $\gamma_{120 \text{ ppm}} = 7,6 \cdot 10^{-3} (\text{cm/V})^{1/2}$ ausdrückt, da der Materialparameter γ mit steigender energetischer Unordnung zunimmt [14]. Eine drastische Auswirkung der Erhöhung der energetischen Unordnung auf den Ladungstransport wird im folgenden Abschnitt behandelt.

4.3 Dispersiver Transport

Es stellt sich nun die Frage, wie sich eine weitere Erhöhung der Fallenkonzentration auf den Lochtransport auswirkt und ob die damit einhergehende Vergrößerung der energetischen Unordnung im System letztendlich einen Übergang zu dispersivem Transport bewirkt. Um dieser Frage auf den Grund zu gehen, wurde eine Probe mit 1160 ppm 1-NaphDATA dotiert. Dies entspricht einer Fallenkonzentration von $1,16 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. In Abbildung 4.4 sind die dazugehörigen Lochstromtransienten in doppellogarithmischer Auftragung dargestellt. Im Einschub ist exemplarisch eine Stromtransiente in linearer Auftragung wiedergegeben. In der linearen Auftragung ist ein merkmalsloses Abfallen der Stromtransiente zu beobachten. Erst in der doppellogarithmischen Auftragung ergeben sich Knicke. Diese Form der Stromtransienten ist charakteristisch für dispersiven Transport [90].

Aus den Knicken der Stromtransienten in der doppellogarithmischen Auftragung kann die Transitzeit τ bestimmt werden. Dazu werden im Vor- und Nachtransitbereich Ausgleichsgeraden an die Stromtransienten angepasst und deren Schnittpunkt ermittelt. Aus der so gewonnenen Transitzeit, der angelegten Spannung und der Schichtdicke $d = 1,2 \mu\text{m}$

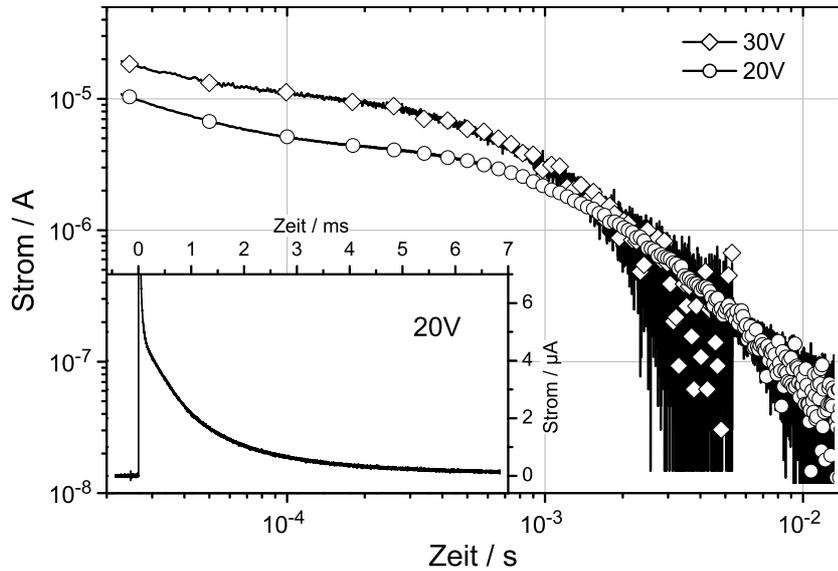


Abbildung 4.4: Lochstromtransienten für mit 1160 ppm 1-NaphDATA dotiertes α -NPD bei verschiedenen Spannungen in doppellogarithmischer Darstellung. Im Einschub ist exemplarisch die Stromtransiente für 20 V in linearer Auftragung wiedergegeben.

errechnet sich die Lochbeweglichkeit des mit 1160 ppm 1-NaphDATA dotierten α -NPDs nach Gleichung (3.3) zu $6,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einem Feld von $170 \text{ kV}/\text{cm}$ und $6,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei $260 \text{ kV}/\text{cm}$. Bei gleichem Feld liegt die so ermittelte Beweglichkeit somit nur um eine Größenordnung unter der des mit 120 ppm 1-NaphDATA dotierten α -NPDs und um drei Größenordnungen unter der des undotierten α -NPDs. Allerdings können die Werte für die Lochbeweglichkeiten auf Grund des dispersiven Lochtransports im Falle der Dotierung mit 1160 ppm 1-NaphDATA nicht wirklich verglichen werden. In diesem Fall ist die Beweglichkeit keine reine Materialeigenschaft, sondern eine Eigenschaft der Probe, da sie z. B. auch von der Schichtdicke abhängt. Im Gegensatz dazu erlaubt der nicht-dispersive Transport im lokalen thermischen Gleichgewicht für undotiertes und moderat dotiertes α -NPD Beweglichkeiten zu ermitteln, die Materialeigenschaften darstellen.

Der beobachtete Übergang zu dispersivem Transport bei der Erhöhung der Fallenkonzentration von 120 ppm zu 1160 ppm ist durch die erhöhte energetische Unordnung auf Grund der erhöhten Anzahl an zusätzlichen Fallenzuständen verursacht. Je größer die energetische Unordnung des organischen Halbleiters ist, desto länger benötigen die optisch erzeugten Ladungsträger, um das lokale thermische Gleichgewicht zu erreichen. Monte-Carlo-Simulationen haben gezeigt, dass diese Relaxationszeit proportional zu $\exp((1,07 \hat{\sigma})^2)$ ist [14], mit dem in Abschnitt 2.2 eingeführten Unordnungsparameter

$\hat{\sigma} = \sigma/kT$. Andererseits geht mit einer vergrößerten Unordnung im System nach Gleichung (2.4) auch eine verringerte Beweglichkeit und somit nach Gleichung (3.3) eine größere Transitzeit für Transport im lokalen thermischen Gleichgewicht einher. Aus der Kombination dieser beiden Gleichungen ergibt sich, dass die Transitzeit proportional zu $\exp((2/3)\hat{\sigma})^2$ steigt. Liegt die Relaxationszeit der Ladungsträger im Bereich der Transitzeit, so benötigen die Ladungsträger eine längere Zeit für die Relaxation als für den Transit und es liegt dispersiver Transport vor, da der Transport im Ungleichgewicht stattfindet. Die tatsächliche Transitzeit im dispersiven Transport ist dabei noch kleiner als die Transitzeit für Transport im lokalen thermischen Gleichgewicht, da die unrelaxierten Ladungsträger höhere Hoppingraten aufweisen als relaxierte Ladungsträger im Gleichgewicht. Da die Transitzeit eine schwächere Abhängigkeit vom Unordnungsparameter $\hat{\sigma}$ aufweist als die Relaxationszeit, überschreitet die Relaxationszeit die Transitzeit für eine ausreichende Erhöhung von $\hat{\sigma}$ und es liegt dispersiver Transport vor.

Der Übergang von nicht-dispersivem zu dispersivem Transport durch Erhöhung des Unordnungsparameters $\hat{\sigma} = \sigma/kT$ wurde bislang für kleine Moleküle [98], Transportmoleküle in einem polymeren Bindemittel [99] und polymere organische Halbleiter [100] bei einer Verringerung der Temperatur beobachtet. Durch den Vergleich zwischen Monte-Carlo-Simulationen und temperaturabhängigen Flugzeitmessungen wurde gezeigt [98], dass der beim Absenken der Temperatur beobachtete Übergang zu dispersivem Transport auftritt, wenn der Unordnungsparameter $\hat{\sigma}$ einen kritischen Wert $\hat{\sigma}_c$ überschreitet:

$$\hat{\sigma}_c = \sqrt{K_1 + K_2 \log\left(\frac{d}{10^{-2} \text{ m}}\right)}, \quad (4.3)$$

mit den empirischen Konstanten $K_1 = 44,8$ und $K_2 = 6,7$. In der vorliegenden Arbeit wird der Unordnungsparameter jedoch nicht durch eine Variation der Temperatur vergrößert, sondern indem direkt die energetische Unordnung im System durch zusätzliche Fallenzustände erhöht wird. Es bietet sich daher an, eine kritische Breite der Zustandsdichte $\sigma_c = kT \hat{\sigma}_c$ für den Übergang zu dispersivem Transport zu definieren. Für die $2,5 \mu\text{m}$ dicke Probe des mit 120 ppm 1-NaphDATA dotierten α -NPDs ergibt sich für Raumtemperatur demnach eine kritische Breite der Zustandsdichte für den Übergang zu dispersivem Transport von $\sigma_{c,120 \text{ ppm}} = 117 \text{ meV}$. Für die mit 1160 ppm 1-NaphDATA dotierte Probe der Dicke $1,2 \mu\text{m}$ ergibt sich auf Grund der kleineren Schichtdicke eine etwas niedrigere kritische Breite von $\sigma_{c,1160 \text{ ppm}} = 111 \text{ meV}$.

Wolf et al. haben durch den Vergleich von Monte-Carlo-Simulationen und Experimenten an mit Transportmolekülen dotiertem Polystyren die Wirkung von Fallenzuständen auf die Temperatur- und Feldabhängigkeit des Ladungstransports im lokalen thermi-

schen Gleichgewicht durch organische Halbleiter mit einer gaußförmigen Zustandsdichte untersucht [97]. Sie studierten den Ladungstransport durch eine ursprünglich gaußförmige Zustandsdichte der Breite σ_0 bei Zusatz von Fallenzuständen, die ebenfalls gaußförmig verteilt, aber einen energetischen Abstand E_t zur ursprünglichen Zustandsdichte haben. Wolf et al. konnten zeigen, dass der Ladungstransport durch ein solches System im lokalen thermischen Gleichgewicht in guter Näherung als Transport durch eine einzige gaußförmige Zustandsdichte mit einer größeren effektiven Breite σ_{eff} beschrieben werden kann. Der quantitative Zusammenhang zwischen σ_{eff} und der Fallentiefe und -konzentration kann aus Gleichung (4.2), die das Verhältnis der Beweglichkeiten im System mit und ohne Fallen beschreibt, und Gleichung (2.4), welche die Beweglichkeit mit der Breite der Zustandsdichte verknüpft, abgeleitet werden. Einsetzen von Gleichung (2.4) mit μ_0^* und σ_0 für das System ohne zusätzliche Fallenzustände bzw. mit μ_c^* und σ_{eff} für das System mit Fallen in Gleichung (4.2) liefert nach Auflösen für die effektive Breite der durch Fallen vergrößerten Zustandsdichte

$$\sigma_{eff} = \sqrt{\sigma_0^2 + \left(\frac{3}{2}kT\right)^2 \left(\frac{E_t}{kT} + \ln(c)\right)}. \quad (4.4)$$

Voraussetzung für die Herleitung von Gleichung (4.4) ist $c \gg \exp(-E_t/kT)$. Dies ist für alle untersuchten dotierten Proben gegeben. Die Gültigkeit von Gleichung (4.4) zur Beschreibung der Feld- und Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit bei nicht-dispersivem Transport im lokalen thermischen Gleichgewicht wurde für feste Lösungen aus Transportmolekülen in einem polymeren Bindemittel gezeigt [97, 101].

Mit der Annahme, dass die für nicht-dispersiven Transport im lokalen thermischen Gleichgewicht abgeleitete effektive Breite der gaußförmigen Zustandsdichte auch den Übergang zu dispersivem Transport beschreiben kann, sollte nicht-dispersiver Transport vorliegen, solange die effektive Breite σ_{eff} unter der kritischen Breite σ_c liegt. Mit dem Zusammenhang $\sigma_{eff,120\text{ ppm}} \leq \sigma_{c,120\text{ ppm}}$ für die moderat dotierte Probe und der oben bestimmten Fallentiefe kann σ_0 aus Gleichung (4.4) bestimmt werden zu $\sigma_0 \leq 60\text{ meV}$. Die Breite σ_0 der Zustandsdichte ist für α -NPD nicht literaturbekannt. Es wurden jedoch für N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin (TPD), einen dem α -NPD ähnlichen niedermolekularen Halbleiter, Werte von 74 meV [102] und 77 meV [103] veröffentlicht. Insofern sind 60 meV ein plausibler Wert für α -NPD. Mit $\sigma_0 = 60\text{ meV}$ kann die effektive Breite der Zustandsdichte für die Dotierung mit 1160 ppm 1-NaphDATA aus Gleichung (4.4) zu $\sigma_{eff,1160\text{ ppm}} = 130\text{ meV}$ berechnet werden. Dies liegt weit über $\sigma_{c,1160\text{ ppm}} = 111\text{ meV}$ und impliziert somit dispersiven Transport, in Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis.

Aus den dargestellten Überlegungen heraus wird der Übergang von nicht-dispersivem zu dispersivem Transport auf Grund der erhöhten energetischen Unordnung im System durch die zusätzlichen Fallenzustände plausibel. Außerdem zeigt sich, dass die aus dem lokalen thermischen Gleichgewicht abgeleitete effektive Breite der Zustandsdichte eines organischen Halbleiters mit Fallenzuständen auch den Übergang zum dispersiven Transport im Ungleichgewicht beschreiben kann. Mit der hier eingeführten Kombination der Konzepte der effektiven und der kritischen Breite der Zustandsdichte kann der Übergang von nicht-dispersivem zu dispersivem Transport bei Erhöhung der Fallenkonzentration im organischen Halbleiter vorhergesagt werden.

In diesem Kapitel wurde der Einfluss von Fallenzuständen auf den Ladungsträgertransport mit optischen Flugzeitmessungen untersucht. Der Ladungstransport durch organische Halbleiter wird durch Fallenzustände stark beeinflusst. Durch das gezielte Einbringen von Fallen mit definierter Tiefe und Konzentration lässt sich der Ladungstransport des ursprünglichen Matrixmaterials kontrollieren. Bereits Konzentrationen im Bereich einiger hundert ppm können die Beweglichkeit maßgeblich reduzieren. Wird die energetische Unordnung im System durch ausreichend Fallenzustände erhöht, so kann auch die Ladungstransportart beeinflusst werden. All dies verdeutlicht zum einen, wie sensibel derartige Systeme auf Störungen reagieren, die z. B. durch Verunreinigungen oder Defektzustände verursacht sein können. Dies wird in Kapitel 6 eine tragende Rolle spielen. Zum anderen zeigt es auf, dass schon geringfügige Änderungen im System, wie sie bei der elektrischen Ermüdung auftreten können, maßgeblichen Einfluss auf das Bauteil haben. Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen veranschaulichen auch die Sensitivität der Flugzeitmessungen für Veränderungen im Volumen des organischen Halbleiters. Dies soll in Kapitel 7 ausgenutzt werden, um den Einfluss der elektrischen Ermüdung auf den Lochtransport in einem polymeren Halbleiter zu untersuchen. Im folgenden Kapitel soll aber zunächst das Modellsystem des mit 1-NaphDATA dotiertem α -NPDs verwendet werden, um den Einfluss einer räumlichen Verteilung von Ladungsträgerfallen auf den Ladungstransport zu untersuchen.

Kapitel 5

Raumladungsbegrenzte Ströme bei räumlicher Fallenverteilung

Das vorhergehende Kapitel beschäftigte sich mit dem Einfluss von räumlich homogen verteilten Fallenzuständen auf den Ladungstransport. In diesem Kapitel sollen nun inhomogene Verteilungen untersucht werden. Dazu wird zunächst das analytische Modell für unipolare raumladungsbegrenzte Ströme so erweitert, dass räumliche Verteilungen von Fallenzuständen berücksichtigt und auch für diesen Fall der Verläufe der Ladungsträgerdichte und der elektrischen Feldstärke berechnet werden können. Mittels des im vorhergehenden Kapitel charakterisierten Modellsystems des mit 1-NaphDATA dotierten α -NPDs werden experimentell Bauteile mit inhomogenen Fallenverteilungen realisiert, mit denen sich die Vorhersagen der analytischen Lösung überprüfen lassen. Es zeigt sich, dass die Fallen den Ladungstransport umso stärker beeinflussen, je näher sie bei der die Ladungsträger injizierenden Elektrode liegen, und dass der Einfluss der unterschiedlichen Fallenverteilungen auf die Strom-Spannungs-Charakteristik der organischen Diode mit dem analytischen Modell quantitativ beschrieben wird. Zum Ende des Kapitels werden die Auswirkungen der unterschiedlichen räumlichen Fallenverteilungen auf den Verlauf der Ladungsträgerdichte und der elektrischen Feldstärke im Bauteil diskutiert.

5.1 Allgemeine analytische Formulierung

Der Einfluss verschiedener energetischer Verteilungen von Fallenzuständen auf raumladungsbegrenzte Ströme ist gut untersucht und hat ausführlich Eingang in Fachbücher gefunden [18, 34]. Dabei wird in der Regel von einer räumlich homogenen Fallenverteilung ausgegangen. Räumlich inhomogene Fallenverteilungen sind dagegen seltener Gegenstand der Forschung. Insbesondere die Verknüpfung experimenteller Ergebnisse mit

den theoretischen Lösungen für raumladungsbegrenzte Ströme stellt eine Herausforderung dar. Denn es ist kaum möglich, aus der Strom-Spannungs-Charakteristik einer gegebenen Probe eindeutig eine etwaige räumliche Fallenverteilungen zu bestimmen [104]. In der vorliegenden Arbeit wird ein anderer Ansatz verfolgt, um die theoretische Beschreibung räumlich verteilter Fallenzustände experimentell zu überprüfen. Dazu werden gezielt Proben mit einer definierten Fallenverteilung hergestellt. Die räumliche Fallenverteilung ist dann bekannt und kann als Eingangsparameter für das theoretische Modell verwendet werden. Mit dem im vorherigen Kapitel untersuchten Materialsystem aus mit 1-NaphDATA dotierten α -NPD steht ein geeignetes Modellsystem zur Verfügung, um solche Proben herzustellen.

Der allgemeine Fall räumlich inhomogen verteilter flacher Fallen lässt sich mathematisch verhältnismäßig einfach in das analytische Modell der raumladungsbegrenzten Ströme einführen. Sworakowski wählte dazu eine Fallenverteilungsfunktion, welche die Dichte der Fallenzustände als Funktion des Ortes abbildet [105]. Die Herleitung des Zusammenhangs zwischen Spannung und raumladungsbegrenztem Strom entspricht dann prinzipiell der in Abschnitt 2.4 für räumlich homogene Materialien gezeigten Herleitung des Mott-Gurney-Gesetzes. Auch die dort eingeführten Näherungen, Voraussetzungen und Randbedingungen für die Herleitung gelten weiterhin. In dieser Arbeit wird, ohne dass sich dadurch die mathematische Herleitung grundsätzlich ändert, ein etwas anderer Ansatz gewählt, der die einfache Verwendung des entwickelten Modells auch über den Kontext von Fallenzuständen hinaus erlaubt. Dazu wird die im weiteren Verlauf als Trappingparameter bezeichnete Größe $\theta(x)$ definiert.

Der Trappingparameter kann je nach Fragestellung unterschiedliche physikalische Bedeutungen haben. Für flache Fallen, deren Besetzung mit Ladungsträgern durch lokales thermisches Gleichgewicht zwischen den Fallen und den freien Zuständen bestimmt ist, beschreibt $\theta(x)$ das durch Gleichung (2.8) gegebene Verhältnis zwischen freien Ladungsträgern und der Gesamtzahl der Ladungsträger, d. h. die Verringerung der Zahl der freien Ladungsträger durch die Fallenzustände. Liegt kein lokales thermisches Gleichgewicht vor, so lässt sich $\theta(x)$ besser allgemein beschreiben als das Verhältnis zwischen einer durch die Fallen reduzierten effektiven Beweglichkeit und der Beweglichkeit des fallenfreien Materials. Dies zeigt auch die mögliche Anwendung des zu entwickelnden Modells jenseits von räumlichen Fallenverteilungen auf: $\theta(x)$ kann auch ganz allgemein Schichtfolgen von verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen Beweglichkeiten abbilden. $\theta(x)$ wird dann zweckmäßig als das Verhältnis der Beweglichkeit des Materials am Ort x zu der des Materials mit der höchsten Beweglichkeit definiert. Voraussetzung für die Gültigkeit der folgenden Herleitung ist in diesem Fall, dass auch zwischen

den organischen Materialien ohmsche Kontakte vorliegen. An den Grenzflächen zwischen den organischen Halbleitern dürfen also keine großen Barrieren vorhanden sein, vielmehr müssen die Transportniveaus der verschiedenen Materialien untereinander gut angepasst sein. Außerdem müssen die Materialien vergleichbare relative Permittivitäten aufweisen, da ansonsten auch eine ortsabhängige relative Permittivität $\epsilon_r(x)$ berücksichtigt werden müsste. Unabhängig von der physikalischen Bedeutung kann $\theta(x)$ als ein die Beweglichkeit oder die Ladungsträgerdichte reduzierender Faktor in Gleichung (2.11), welche die Driftstromdichte beschreibt, eingeführt werden:

$$j = q \mu \theta(x) n_{inj}(x) F(x). \quad (5.1)$$

Dabei bezeichnet n_{inj} die Gesamtdichte der injizierten Ladungsträger, also die Summe der freien und der in Ladungsträgerfallen gefangenen Fallen. Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ wird für die Herleitung als unabhängig von der elektrischen Feldstärke angenommen. Für ein Mehrschichtsystem aus verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen Beweglichkeiten entspricht μ dem Wert des Materials mit der höchsten Beweglichkeit.

Das Einsetzen von Gleichung (5.1) in die Gauß-Gleichung (2.10) und Integration über x ergibt mit der in Abschnitt 2.4 eingeführten Randbedingung $F(x=0) = 0$ für den Verlauf des elektrischen Feldes

$$F(x) = G(x) \sqrt{\frac{2j}{\epsilon_r \epsilon_0 \mu}}, \quad (5.2)$$

mit

$$G(x) = \sqrt{\int_0^x \frac{1}{\theta(\tilde{x})} d\tilde{x}}. \quad (5.3)$$

Die Integration von $F(x)$ über die Schichtdicke d liefert einen Ausdruck für die über die Probe abfallende Spannung:

$$U = H \sqrt{\frac{2j}{\epsilon_r \epsilon_0 \mu}}, \quad (5.4)$$

mit

$$H = \int_0^d G(x) dx. \quad (5.5)$$

Daraus lässt sich durch Umformen schließlich ein Ausdruck für die Stromdichte in der Form

$$j = j_0 \Phi \quad (5.6)$$

herleiten. Dabei ist

$$j_0 = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3} \quad (5.7)$$

der Strom, der bei gleicher Spannung U durch das Bauteil fließt, wenn keine Fallen bzw. Bereiche mit verringerter Beweglichkeit vorhanden sind. Dieser Ausdruck entspricht dem in Abschnitt 2.4 hergeleiteten Mott-Gurney-Gesetz (2.16) für raumladungsbegrenzte Ströme durch räumlich homogenes Material. Desweiteren bezeichnet

$$\Phi = \left(\frac{3}{2} d^{-3/2} H \right)^{-2} \quad (5.8)$$

den Faktor, um den j_0 durch die Anwesenheit der Fallen bzw. allgemein durch Bereiche mit verminderter Beweglichkeit verringert wird. Definiert man dabei $\theta(x)$ nach Gleichung (2.8) als das Verhältnis zwischen freien Ladungsträgern und der Gesamtzahl der Ladungsträger, so entspricht Gleichung (5.6) Sworakowskis Lösung für flache, monoenergetische Fallen [105].

Mit Gleichung (5.6) ist es möglich, auch für eine inhomogene Fallenverteilung Ausdrücke für den räumlichen Verlauf der elektrischen Feldstärke und der Ladungsträgerdichte als Funktion der Spannung U herzuleiten. Durch Einsetzen von Gleichung (5.6) in Gleichung (5.2) ergibt sich für die elektrische Feldstärke

$$F(x) = \frac{G(x)U}{H}. \quad (5.9)$$

Das Einsetzen dieses Zusammenhangs und Gleichung (5.6) in Gleichung (5.1) und Auflösen nach n_{inj} liefert schließlich für die Gesamtdichte injizierten Ladungsträger

$$n_{inj}(x) = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 U}{2 G(x) H q \theta(x)}. \quad (5.10)$$

Um mit den in diesem Abschnitt hergeleiteten Gleichungen ein reales Bauteil zu beschreiben, muss der ortsabhängige Trappingparameter $\theta(x)$ dem Bauteil entsprechend definiert werden. Für den Fall einer homogenen Verteilungsfunktion von $\theta(x) = \theta$ reduziert sich Gleichung (5.8) auf $\Phi = \theta$. Gleichung (5.6) vereinfacht sich dann auf den bekannten Ausdruck $j = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \theta U^2 / d^3$, der fallenkontrollierten raumladungsbegrenzten Strom bei einer räumlich homogenen Verteilung monoenergetischer Fallen beschreibt [18, 34]. Für andere funktionelle Formen von $\theta(x)$ kann es aber schwierig sein, die Integrale in den Ausdrücken $G(x)$ und H zu lösen. Im folgenden Abschnitt werden die allgemeinen Gleichungen für das in Abschnitt 5.3 zur experimentellen Verifikation verwendete Modellsystem gelöst.

5.2 Analytische Lösung für ein Dreischichtsystem

Das Modellsystem für räumliche Ladungsträgerfallen ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt. Die Funktionsschicht des organischen Halbleiters mit der Dicke d besteht aus den drei Bereichen a, b und c, die jeweils die Dicke $d/3$ haben. Bereich a grenzt dabei an die ladungsträgerinjizierende Elektrode. Diese Grenzfläche bestimmt $x=0$. Jeder einzelne Bereich ist für sich genommen homogen und kann eine jeweils unterschiedliche Fallenkonzentration bzw. Beweglichkeit haben, die durch θ_a , θ_b und θ_c definiert ist.

Der Trappingparameter $\theta(x)$ ist dann abschnittsweise definiert als

$$\theta(x) = \begin{cases} \theta_a & \text{für } 0 < x < \frac{1}{3}d \quad (\text{a}) \\ \theta_b & \text{für } \frac{1}{3}d < x < \frac{2}{3}d \quad (\text{b}), \\ \theta_c & \text{für } \frac{2}{3}d < x < d \quad (\text{c}) \end{cases} \quad (5.11)$$

wobei die hier für die Fallunterscheidung eingeführten Bezeichnungen (a), (b) und (c) auch in der folgenden Gleichung Verwendung finden sollen. Entsprechend zu $\theta(x)$ muss das in Gleichung (5.3) definierte $G(x)$ ebenfalls abschnittsweise bestimmt werden:

$$G(x) = \begin{cases} \sqrt{\int_0^x \frac{1}{\theta_a} d\tilde{x}} = \sqrt{\frac{1}{\theta_a} x} & (\text{a}) \\ \sqrt{\int_0^{\frac{1}{3}d} \frac{1}{\theta_a} d\tilde{x} + \int_{\frac{1}{3}d}^x \frac{1}{\theta_b} d\tilde{x}} = \sqrt{\frac{d}{3\theta_a} + \frac{1}{\theta_b} \left(x - \frac{d}{3}\right)} & (\text{b}). \\ \sqrt{\int_0^{\frac{1}{3}d} \frac{1}{\theta_a} d\tilde{x} + \int_{\frac{1}{3}d}^{\frac{2}{3}d} \frac{1}{\theta_b} d\tilde{x} + \int_{\frac{2}{3}d}^x \frac{1}{\theta_c} d\tilde{x}} = \sqrt{\frac{d}{3\theta_a} + \frac{d}{3\theta_b} + \frac{1}{\theta_c} \left(x - \frac{2d}{3}\right)} & (\text{c}) \end{cases} \quad (5.12)$$

Das nach Gleichung (5.5) gegebene H kann daraus durch abschnittsweise Integration als

$$H = \int_0^{\frac{1}{3}d} G(x) dx + \int_{\frac{1}{3}d}^{\frac{2}{3}d} G(x) dx + \int_{\frac{2}{3}d}^d G(x) dx \quad (5.13)$$

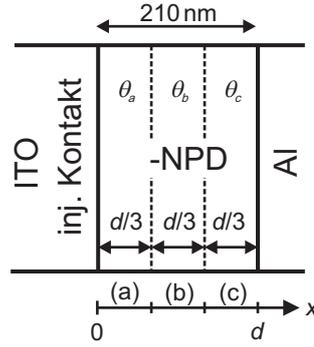


Abbildung 5.1: Die schematische Darstellung des Modellsystems für räumliche Ladungsträgerverteilungen. Die angegebenen Materialien und die Schichtdicke beziehen sich auf die experimentelle Umsetzung.

berechnet werden, woraus schließlich folgt:

$$H = \frac{2}{3} \left(\frac{d}{3} \right)^{3/2} \left[\theta_a \left(\frac{1}{\theta_a} \right)^{3/2} + \theta_b \left(\frac{1}{\theta_a} + \frac{1}{\theta_b} \right)^{3/2} - \theta_b \left(\frac{1}{\theta_a} \right)^{3/2} + \theta_c \left(\frac{1}{\theta_a} + \frac{1}{\theta_b} + \frac{1}{\theta_c} \right)^{3/2} - \theta_c \left(\frac{1}{\theta_a} + \frac{1}{\theta_b} \right)^{3/2} \right]. \quad (5.14)$$

Mit diesem Ausdruck für H und Gleichung (5.8) ergibt sich für den Faktor Φ , der die durch die Bereiche mit verminderter Beweglichkeit bedingte Reduzierung des Stroms beschreibt, die Lösung

$$\Phi = 27 \left[\theta_a \left(\frac{1}{\theta_a} \right)^{3/2} + \theta_b \left(\frac{1}{\theta_a} + \frac{1}{\theta_b} \right)^{3/2} - \theta_b \left(\frac{1}{\theta_a} \right)^{3/2} + \theta_c \left(\frac{1}{\theta_a} + \frac{1}{\theta_b} + \frac{1}{\theta_c} \right)^{3/2} - \theta_c \left(\frac{1}{\theta_a} + \frac{1}{\theta_b} \right)^{3/2} \right]^{-2}. \quad (5.15)$$

Mit dieser Gleichung lässt sich ein Dreischichtsystem beschreiben, das aus drei jeweils homogenen Schichten mit unterschiedlichen Trappingparametern besteht. Voraussetzung ist die Kenntnis der Trappingparameter der einzelnen Schichten. Im folgenden Abschnitt wird die hier hergeleitete Lösung mit einem entsprechenden Modellsystem experimentell überprüft. Ein erster Test der Gültigkeit kann durch die Betrachtung eines einfachen Grenzfalles erfolgen. Für ein homogenes Material ist $\theta_a = \theta_b = \theta_c = \theta$. Für diesen Fall reduziert sich Gleichung (5.15) zu $\Phi = \theta$ und beschreibt damit wie gefordert raumladungsbegrenzten Strom durch ein homogenes Material mit dem Trappingparameter θ .

5.3 Verifikation am experimentellen Modellsystem

In Abbildung 5.1 ist die Diodenstruktur dargestellt, die zur experimentellen Verifikation der im vorhergehenden Abschnitt hergeleiteten analytischen Lösung für den Einfluss von räumlich inhomogenen Fallenzuständen verwendet wird. Die 210 nm dicke Schicht des organischen Halbleiters α -NPD ist auf eine ITO-Elektrode aufgebracht, die als ohmscher Kontakt für die Lochinjektion dient. Abgeschlossen wird der Aufbau des Modellsystems mit einer Gegenelektrode aus Aluminium. Diese stellt auf Grund der hohen Injektionsbarriere einen blockierenden Kontakt dar, aus dem in Durchlassrichtung im untersuchten Spannungsbereich keine Elektronen in das α -NPD injiziert werden. Diese Annahme bestätigt sich durch die Beobachtung, dass keines der in diesem Kapitel vorgestellten Bauteile im untersuchten Spannungsbereich Elektrolumineszenz aufweist. Für die derart aufgebauten Dioden ist somit unipolarer, raumladungsbegrenzter Lochstrom zu erwarten. Um die Auswirkung von verschiedenen Fallenverteilungen zu untersuchen, werden drei verschiedene Bauteile hergestellt, bei denen jeweils einer der drei in Abbildung 5.1 gekennzeichneten Bereiche des organischen Halbleiters homogen mit Fallenzuständen dotiert ist. Dazu wird jeweils ein Drittel der α -NPD-Schicht mit 3 % 1-NaphDATA dotiert. Es ergeben sich somit drei Bauteile, bei denen der dotierte, 70 nm dicke Bereich entweder am ITO, also an der ladungsträgerinjizierenden Elektrode, in der Mitte der organischen Schicht oder an der Al-Gegenelektrode liegt. Der Einfluss der Fallenverteilungen wird sich im Vergleich der Strom-Spannungs-Charakteristiken der dotierten Bauteile mit der Charakteristik einer im selben Experiment hergestellten undotierten Referenzdiode zeigen.

Zur Vorhersage der Wirkung der unterschiedlichen räumlichen Fallenverteilungen auf den Lochtransport kann das in Gleichung (5.8) definierte Φ für die drei verschiedenen Fallenverteilungen angepasst werden. Dazu wird je nach Position der dotierten Schicht im Bauteil jeweils θ_a , θ_b oder θ_c gleich θ gesetzt. Dabei beschreibt der Trappingparameter θ , dessen Zahlenwert für eine Dotierung mit 3 % 1-NaphDATA im weiteren Verlauf dieses Abschnitts noch experimentell ermittelt wird, den Einfluss einer homogenen Fallenverteilung. Voraussetzung für die Gültigkeit der analytischen Lösung ist damit, dass der Trappingparameter innerhalb einer Schicht konstant ist. Dies muss für eine mit Fallen dotierte Schicht nicht unbedingt gegeben sein. Liegt die injizierte Ladungsträgerdichte im Bereich der Fallendichte, so kann es zu einer Sättigung der Fallen durch die Ladungsträger kommen. Der Einfluss der Fallen auf den Ladungstransport wird damit geringer und der Trappingparameter ändert seinen Wert. Für die weitere Betrachtung wird die Fallendichte als groß gegen die Dichte injizierter Ladungsträger angenommen. Dass die-

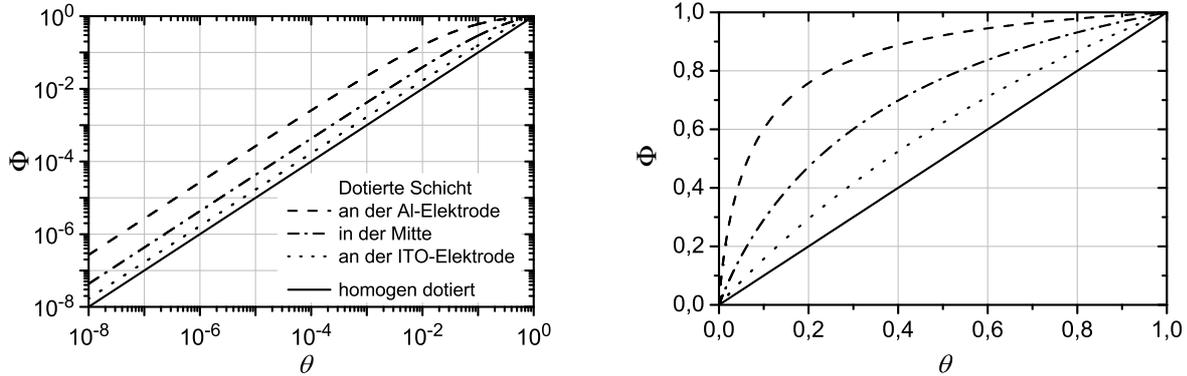


Abbildung 5.2: Der die Stromdichte reduzierende Faktor Φ als Funktion des Trappingparameters θ für die drei verschiedenen Positionen der mit Lochfallen dotierten Schicht. Die aus den Gleichungen (5.16) berechneten Kurven sind links in doppellogarithmischer und rechts in linearer Auftragung wiedergegeben. Ebenfalls dargestellt ist der Zusammenhang $\Phi = \theta$, der eine homogen dotierte Schicht beschreibt.

se Annahme für das hier betrachtete Modellsystem gerechtfertigt ist, wird sich bei der Untersuchung der räumlichen Ladungsträgerdichteverteilung in Abschnitt (5.4) zeigen. Während der Trappingparameter für die dotierte Schicht eines Bauteils auf den Wert θ gesetzt wird, erhalten die jeweils anderen beiden Trappingparameter den Wert 1, da in diesen Bereich keine Fallenzustände vorliegen, die den Ladungstransport beeinflussen. Beispielsweise gilt also für den Fall der Dotierung in der Mitte des Bauteils $\theta_b = \theta$ und $\theta_a = \theta_c = 1$. Für die drei unterschiedlichen Lagen des dotierten Bereichs – am ITO, in der Mitte des Bauteils oder am Al – ergeben sich damit aus Gleichung (5.8) folgende Ausdrücke für Φ :

$$\begin{aligned}
 \Phi_{ITO} &= \left[\left(\frac{1}{27\theta} \right)^{1/2} - \left(\frac{1}{3\theta} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3\theta} + \frac{2}{3} \right)^{3/2} \right]^{-2} \\
 \Phi_{Mitte} &= \left[\left(\frac{1}{3} \right)^{3/2} + \theta \left(\frac{1}{3\theta} + \frac{1}{3} \right)^{3/2} - \theta \left(\frac{1}{3\theta} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3\theta} + \frac{2}{3} \right)^{3/2} - \left(\frac{1}{3\theta} + \frac{1}{3} \right)^{3/2} \right]^{-2} \\
 \Phi_{Al} &= \left[\left(\frac{2}{3} \right)^{3/2} + \theta \left(\frac{1}{3\theta} + \frac{2}{3} \right)^{3/2} - \theta \left(\frac{2}{3\theta} \right)^{3/2} \right]^{-2}.
 \end{aligned} \tag{5.16}$$

Die Gleichungen für Φ_{ITO} und Φ_{Al} stehen dabei in Einklang mit Lösungen, die für homogene Bereiche flacher Fallen vor der injizierenden bzw. der Gegenelektrode veröffentlicht wurden [106].

Die drei verschiedenen Gleichungen (5.16) für Φ sind in Abbildung 5.2 graphisch als Funktion von θ dargestellt. Ebenfalls dargestellt ist die Relation $\Phi = \theta$, die einer homogenen Dotierung der gesamten Schicht entspricht. Der Faktor Φ ist für gleiche θ generell am kleinsten, wenn der dotierte Bereich an der ITO-Elektrode liegt und am größten für die Dotierung nahe der Al-Gegenelektrode. Die Reduzierung der Stromdichte durch die Fallenzustände ist also umso ausgeprägter, je näher die Fallenzustände an der injizierenden Elektrode liegen. Dieses Ergebnis erscheint auch intuitiv plausibel, wenn man berücksichtigt, dass sich im Fall von raumladungsbegrenzten Strömen die Mehrzahl der injizierten Ladungsträger in der Nähe der injizierenden Elektrode befindet. Für $\theta \rightarrow 1$ laufen die Kurven zusammen, da in diesem Fall der Einfluss der Fallen verschwindet. Für $\theta \lesssim 10^{-3}$ liegen die Werte für Φ_{ITO} eine Größenordnung unter Φ_{Al} . Für diesen Fall ist also allein durch die unterschiedliche räumliche Position der Fallenzustände eine Änderung der Stromdichte um eine Größenordnung zu erwarten, obwohl die Gesamtzahl der Fallenzustände im Bauteil identisch ist. In der homogen dotierten Schicht ist die Gesamtzahl der Fallenzustände dagegen sogar drei mal so hoch wie in jedem der teilweise dotierten Bauteile, dennoch liegt $\Phi = \theta$ lediglich um einen Faktor von knapp zwei unter Φ_{ITO} . Dies verdeutlicht, wie wirksam die Fallen nahe der injizierenden Elektrode den Ladungstransport beeinträchtigen.

Um den Einfluss der verschiedenen räumlichen Ladungsträgerverteilungen mit den Gleichungen (5.16) quantitativ vorhersagen zu können, muss die Wirkung der Dotierung mit 3% 1-NaphDATA bekannt sein, d. h. der Trappingparameter θ für eine homogene Dotierung muss bestimmt werden. Dazu werden zunächst in einem unabhängigen Experiment eine undotierte und eine über die gesamte α -NPD-Schicht homogen mit 3% 1-NaphDATA dotierte Probe, jeweils mit einer Dicke von 210 nm, hergestellt. Deren Strom-Spannungs-Charakteristiken sind in Abbildung 5.3 gezeigt. Links ist die Stromdichte doppellogarithmisch gegen die von außen angelegte Spannung aufgetragen. Unterhalb von etwa 1 V bestimmen parasitäre Leckströme die Kennlinien. Es folgt ein Übergangsbereich, bevor die Kennlinien bei etwa 2 V in Geraden mit einer Steigung von knapp 3 münden. Um zu überprüfen, ob es sich dabei um unipolare raumladungsbegrenzte Ströme handelt und um die Kennlinien dahingehend auswerten zu können, muss die Stromdichte gegen die tatsächliche innere Spannung aufgetragen werden. D. h. von der von außen angelegten Spannung muss die in Abschnitt 2.4 eingeführte Built-In-Spannung abgezogen werden. Die Differenz der in Abschnitt 3.1 gegebenen Austrittsarbeiten für ozonisiertes ITO und Aluminium berechnet sich zu 1,7 eV. Allerdings entsteht an der Grenzfläche ITO/ α -NPD ein Grenzflächendipol von 0,3 eV in Richtung der organischen

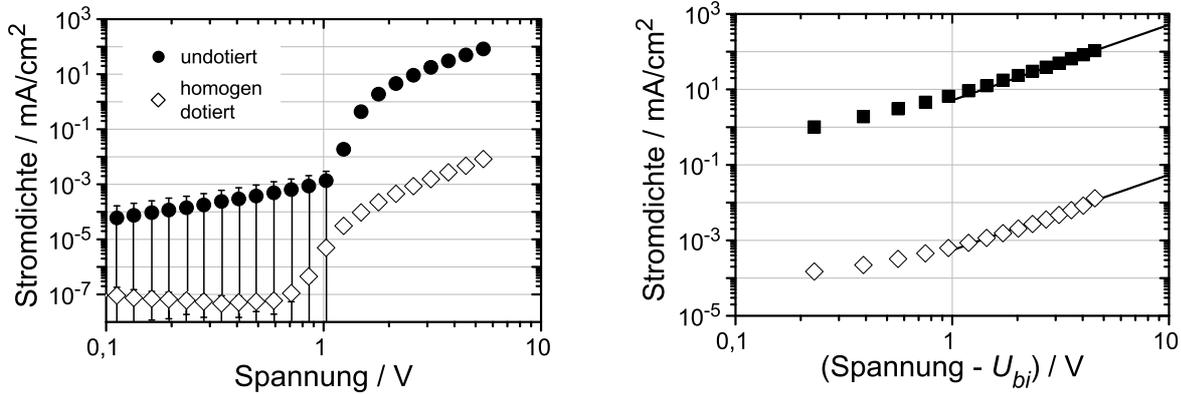


Abbildung 5.3: Strom-Spannungs-Charakteristiken der mit 3% 1-NaphDATA homogen dotierten (offene Rauten) und der undotierten Probe (gefüllte Kreise) in doppellogarithmischer Auftragung. Links ist die Stromdichte gegen die äußere angelegte Spannung aufgetragen. Rechts ist die Stromdichte als Funktion der effektiven inneren Spannung dargestellt, für die die äußere Spannung um die Built-In-Spannung U_{bi} korrigiert wurde. Die durchgezogenen Linien zeigen Anpassungen des Mott-Gurney-Gesetzes an die Messdaten ab 1 V innerer Spannung.

Schicht [107], der das durch die Differenz der Austrittsarbeiten hervorgerufene innere Feld verringert. Für die Built-In-Spannung ergibt sich also $U_{bi} = 1,4 \text{ eV}$.

In Abbildung 5.3 ist rechts die Stromdichte der homogenen Proben doppellogarithmisch gegen die um die Built-In-Spannung korrigierte Spannung aufgetragen. Es ergeben sich ab etwa 1 V innerer Spannung Geraden mit der Steigung 2, wie es für raumladungsbegrenzte Ströme zu erwarten ist. An die Daten ab 1 V wird das Mott-Gurney-Gesetz (2.16) mit der Beweglichkeit als freiem Parameter angepasst. Für die relative Permittivität des organischen Halbleiters wird $\epsilon_r = 3$ verwendet, ein typischer Wert für organische Materialien [54]. Für das undotierte α -NPD ergibt sich aus der Anpassung $\mu_0 = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dieser Wert liegt etwas unter den $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, die im vorherigen Kapitel aus Flugzeitmessungen ermittelt wurden. Dies bestätigt die leichte systematische Abweichung der mit Flugzeitmessungen bestimmten Ladungsträgerbeweglichkeit zu höheren Werten, die in Abschnitt 3.4 besprochen wurde. Für die homogen dotierte Schicht ergibt die Anpassung des Mott-Gurney-Gesetzes $\mu_{dot} = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Aus dem Verhältnis der Beweglichkeiten ergibt sich für eine Dotierung mit 3% 1-NaphDATA somit $\theta = 10^{-4}$.

Mit dem aus den homogenen Bauteilen gewonnenen θ lässt sich aus den Gleichungen (5.16) nun quantitativ berechnen, um welchen Faktor die Stromdichte in den dotierten Bauteilen gegenüber der undotierten Referenzdiode reduziert wird. Es ergeben sich

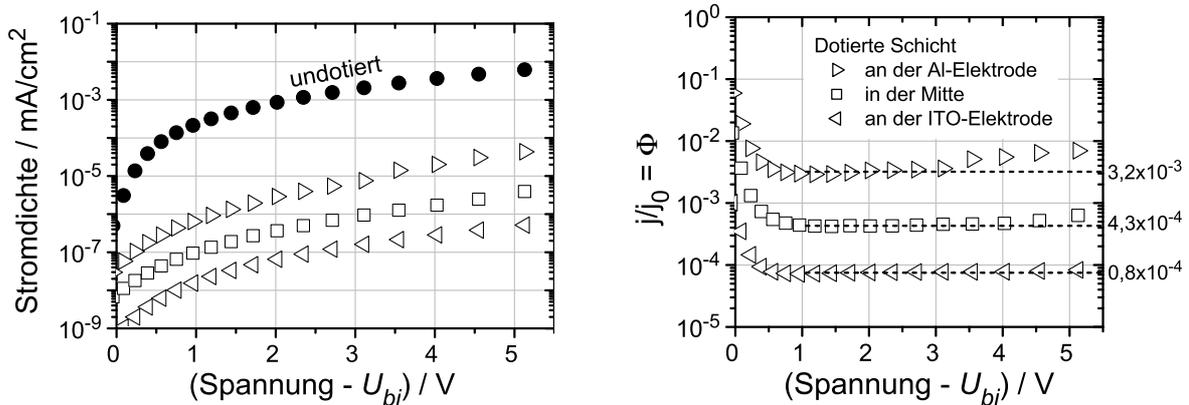


Abbildung 5.4: Logarithmische Auftragung der Stromdichte als Funktion der inneren Spannung für die Dioden mit verschiedenen räumlichen Fallenverteilungen. Jeweils ein Drittel der organischen Schicht ist entsprechend der schematischen Darstellung 5.1 auf Seite 66 homogen mit Fallenzuständen dotiert. Links sind die Messdaten vergleichend mit der Charakteristik der undotierten Referenzdiode (gefüllte Kreise) aufgetragen. Rechts ist für die drei dotierten Bauteile das Verhältnis der Stromdichte zu der Stromdichte der Referenzdiode dargestellt. Dieses Verhältnis liefert den stromreduzierenden Faktor Φ . Die waagrechten Linien mit den dazugehörigen Werten sind Anpassungen an die Daten im Bereich von 1-3 V innerer Spannung.

die Werte $\Phi_{Al} = 2,6 \cdot 10^{-3}$, $\Phi_{Mitte} = 4,3 \cdot 10^{-4}$ und $\Phi_{ITO} = 1,7 \cdot 10^{-4}$. Der letztere Wert liegt nicht weit über dem $\Phi = \theta = 10^{-4}$ des durchgehend homogenen dotierten Bauteils, was die Auswirkung von Fallenzuständen in der Nähe der injizierenden Elektrode unterstreicht.

Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Links sind die Stromdichten der unterschiedlich dotierten Bauteile und der undotierten Referenzdiode logarithmisch gegen die um U_{bi} korrigierte Spannung aufgetragen. Die Dotierung mit Lochfallen reduziert wie erwartet den Lochstrom. Dabei liefert das Bauteil mit den Fallenzuständen nahe der injizierenden ITO-Elektrode die geringste Stromdichte, während die Fallenzustände an der Al-Gegenelektrode den Lochstrom am wenigsten ausgeprägt reduzieren. Die Auswirkung der unterschiedlichen räumlichen Lage der Fallenzustände wird deutlich und entspricht der aus der analytischen Lösung gewonnenen Erwartung: Die Wirkung der Fallenzustände ist umso größer, je näher sie an der injizierenden Elektrode liegen. Für den quantitativen Vergleich mit dem analytischen Modell sind in Abbildung 5.4 rechts die Stromdichten der dotierten Dioden normiert auf die Stromdichte der undotierten Referenz dargestellt. Das Verhältnis j/j_0 zwischen der Stromdichte eines dotier-

ten Bauteils und der Stromdichte der undotierten Refrenzdiode entspricht dabei gerade dem stromreduzierenden Faktor Φ aus Gleichung (5.6) und sollte somit für alle dotierten Bauteile einen jeweils konstanten Wert ergeben. In der Tat laufen die j/j_0 -Kurven ab etwa 0,5 V innerer Spannung, d. h. also nach dem Übergang zu raumladungsbegrenzten Strömen, in waagrechte Linien. Bei höheren Spannungen weichen die Daten für j/j_0 jedoch wieder von den Waagrechten zu größeren Werten hin ab. Grund dafür ist vermutlich eine bei höheren Spannungen einsetzende Elektroneninjektion. Durch Mittelwertbildung des waagrechten Teils der j/j_0 -Kurven im Bereich von 1 - 3 V innerer Spannung können die in Abbildung 5.4 ebenfalls dargestellten experimentellen Werte für die verschiedenen Φ zu $\Phi_{Al} = 3,7 \cdot 10^{-3}$, $\Phi_{Mitte} = 4,2 \cdot 10^{-4}$ und $\Phi_{ITO} = 0,8 \cdot 10^{-4}$ bestimmt werden.

Mit den experimentell bestimmten Werten für Φ können nun die Vorhersagen aus der analytischen Lösung überprüft werden. Für die Diode mit den Fallenzuständen in der Mitte des Bauteils zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Das experimentell ermittelte $\Phi_{Mitte} = 4,2 \cdot 10^{-4}$ entspricht fast exakt dem Wert $4,3 \cdot 10^{-4}$, der aus der Rechnung bestimmt wurde. Auch für die Dotierung an der Gegenelektrode liegt eine gute Übereinstimmung zwischen dem experimentellen Wert von $\Phi_{Al} = 3,7 \cdot 10^{-3}$ und der analytischen Lösung $2,6 \cdot 10^{-3}$ vor. Wie ein Blick in Abbildung 5.4 bestätigt, liegt die Abweichung zwischen beiden Werten im Bereich der experimentellen Schwankungen der Strom-Spannungs-Charakteristiken. Für das Bauteil mit den Fallenzuständen an der ladungsträgerinjizierenden ITO-Elektrode ergibt sich dahingegen eine Diskrepanz zwischen dem erwarteten Wert von $1,7 \cdot 10^{-4}$ und dem experimentell bestimmten $\Phi_{ITO} = 0,8 \cdot 10^{-4}$, die den Rahmen des experimentellen Fehlers für Φ_{ITO} von $\pm 0,3 \cdot 10^{-4}$ übersteigt. Das experimentell bestimmte Φ_{ITO} liegt sogar im Bereich von $\theta = 10^{-4}$, das die homogene Dotierung der gesamten Schicht beschreibt. Der Lochstrom wäre somit nur durch die Fallenzustände am ITO so stark reduziert, wie durch die Dotierung mit Fallen im gesamten Bauteil, was physikalisch nicht sinnvoll ist. Als Ursache für diese Abweichungen muss die Bestimmung von θ in einem gesonderten Experiment gesehen werden, in dem die Fallendichte auf Grund der experimentellen Unsicherheiten möglicherweise leicht von der Fallendichte abweicht, die in den Schichten mit räumlicher Fallenverteilung vorliegt. Damit wird in die analytische Lösung ein Wert für θ eingesetzt, der nicht exakt dem tatsächlichen Wert für die inhomogen dotierten Bauteile entspricht.

Insgesamt wird das analytische Modell durch die experimentellen Daten verifiziert. Die in Abschnitt 5.2 hergeleiteten Gleichungen können also verwendet werden, um den Einfluss einer räumlichen Ladungsträgerfallenverteilung quantitativ zu beschreiben. Dies soll im folgenden Abschnitt genutzt werden, um Informationen über den räumlichen

Verlauf der Ladungsträgerdichte und der elektrischen Feldstärke in Bauteilen mit verschiedenen räumlichen Fallenverteilungen zu gewinnen.

5.4 Auswirkungen auf das Bauteil

Mit den in Abschnitt 5.2 hergeleiteten Gleichungen kann nicht nur die Auswirkung einer räumlichen Verteilung von Fallenzuständen oder allgemein von Bereichen verminderter Ladungsträgerbeweglichkeit auf die Strom-Spannungs-Charakteristik einer organischen Diode berechnet werden, sondern auch die Verteilung der Ladungsträgerdichte und der elektrischen Feldstärke. Das Ergebnis dieser Berechnungen soll in diesem Abschnitt für das oben eingeführte Modellsystem vorgestellt werden.

Der Verlauf der elektrischen Feldstärke und der Ladungsträgerdichte kann bei einer räumlichen Fallenverteilung aus den Gleichungen (5.9) und (5.10) berechnet werden. Nötig ist dafür die Kenntnis von $\theta(x)$, $G(x)$ und H . Für das auf Seite 66 vorgestellte Modellsystem aus drei jeweils homogenen Schichten sind $\theta(x)$ und $G(x)$ gemäß der Gleichungen (5.11) bzw. (5.12) abschnittsweise definiert und H ist durch Gleichung (5.14) gegeben. Für die Anpassung an die drei experimentell realisierten Bauteile mit verschiedenen Fallenverteilungen werden die in diesen Gleichungen verwendeten Trappingparameter θ_a , θ_b und θ_c je nach Lage der dotierten Schicht im Bauteil gleich dem experimentell bestimmten Wert $\theta = 10^{-4}$ oder gleich eins gesetzt, wie es im vorhergehenden Abschnitt auf Seite 67 für die Berechnung des stromreduzierenden Faktors Φ bereits eingeführt wurde. Der so ermittelte Verlauf der Ladungsträgerdichte und der elektrischen Feldstärke ist für die drei unterschiedlich dotierten Bauteile in Abbildung 5.5 wiedergegeben. Die dargestellten Kurven wurden für eine innere Spannung von 3V berechnet. Für die Ladung der Ladungsträger gilt $q = +e$, da die untersuchten Bauteile unipolaren Lochstrom aufweisen, und für die relative Permittivität wurde mit $\epsilon_r = 3$ ein typischer Wert für organische Materialien angenommen [54]. Ebenfalls dargestellt sind die Kurven für ein homogenes Bauteil, in dem über die gesamte Schicht ein konstantes θ vorliegt. Für ein homogenes Bauteil ist der eigentliche Wert von θ unerheblich, da ein ortsunabhängiges θ aus den Gleichungen (5.10) und (5.9), welche die Ladungsträgerdichte und die elektrische Feldstärke in Abhängigkeit der angelegten Spannung ausdrücken, herausfällt.

In einem Bauteil ohne oder mit homogen verteilten Fallenzuständen befinden sich die meisten injizierten Ladungsträger nahe der injizierenden Elektrode und die Ladungsträgerdichte fällt vom injizierenden Kontakt streng monoton und stetig ab. Im Gegenteil dazu liegt, wie in der Darstellung der Ladungsträgerdichteverteilung in Abbildung 5.5

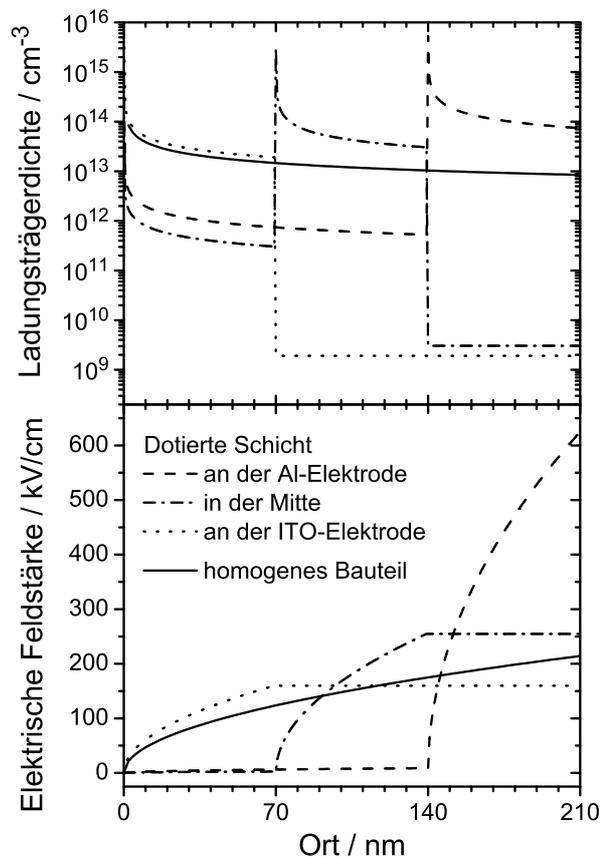


Abbildung 5.5: Ladungsträgerdichte und elektrische Feldstärke als Funktion der Ortskoordinate für Dioden mit verschiedenen räumlichen Fallenverteilungen gemäß der schematischen Darstellung 5.1 auf Seite 66 und für ein homogenes Bauteil. Oben ist die nach Gleichung (5.10) berechnete Gesamtdichte der injizierten Ladungsträger, d. h. die Summe der freien und in Fallen gefangenen Ladungsträger, in logarithmischer Darstellung und unten die nach Gleichung (5.9) berechnete elektrische Feldstärke linear gegen die Ortskoordinate aufgetragen. Alle Kurven wurden berechnet für eine über die organische Schicht abfallende innere Spannung $U = 3 \text{ V}$, $\epsilon_r = 3$, $q = +e$ und den experimentell bestimmten Trappingparameter $\theta = 10^{-4}$.

oben zu erkennen ist, in den Bauteilen mit inhomogener Fallenverteilung die größte Ladungsträgerdichte in dem Bereich vor, der mit Ladungsträgerfallen dotiert ist. Dies ist unabhängig davon, an welcher Stelle des Bauteils sich der dotierte Bereich befindet. Außerdem ist die Ladungsträgerdichte in den dotierten Bereichen gegenüber der homogenen Schicht erhöht. Auf Grund des niedrigen Trappingparameters $\theta = 10^{-4}$ tragen innerhalb der dotierten Schichten praktisch nur die in Fallenzuständen befindlichen Ladungsträger zur dargestellten Gesamtladungsträgerdichte bei. Somit befinden sich also auch über

die gesamten Bauteile betrachtet die meisten Ladungsträger in Fallenzuständen, obwohl jeweils nur ein Drittel der gesamten organischen Schicht mit Fallen dotiert ist.

Für eine Moleküldichte von 10^{21} cm^{-3} entspricht die im untersuchten Modellsystem verwendete Dotierkonzentration von 3 % einer Fallendichte von $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Abgesehen von $n_{inj}(x \rightarrow 0)$ an der injizierenden ITO-Elektrode, an der die Ladungsträgerdichte für raumladungsbegrenzte Ströme gegen unendlich geht, ist die Fallendichte damit in allen betrachteten Bauteilen erheblich größer als die in Abbildung 5.5 oben gezeigte injizierte Ladungsträgerdichte, die sich lokal im Bauteil einstellt. Die auf Seite 67 diesbezüglich gemachte Annahme bestätigt sich also.

Die Verteilung der Ladungsträgerdichte in den inhomogen dotierten Dioden spiegelt sich auch in dem in Abbildung 5.5 unten gezeigten Verlauf der elektrischen Feldstärke wieder. Die Feldstärke ändert sich im Wesentlichen nur in den mit Fallenzuständen dotierten Bereichen, in denen die Ladungsträgerdichte um Größenordnungen höher ist als in den übrigen Bereichen des jeweiligen Bauteils. Beachtenswert ist auch, dass sich die maximal im Bauteil auftretende elektrische Feldstärke je nach Lage der dotierten Schicht im Bauteil unterscheidet. Die kleinste Feldstärke stellt sich für die Dotierung an der ladungsträgerinjizierenden ITO-Elektrode ein, während für die Dotierung an der Aluminiumelektrode die größte Feldstärke auftritt. Dabei ist die maximale elektrische Feldstärke an der Al-Gegenelektrode fast drei mal so hoch wie im homogenen Bauteil. Obwohl die Fallenzustände an der Gegenelektrode wie zuvor gezeigt den kleinsten Einfluss auf die Stromdichte haben, zeigen sie den größten Einfluss auf die räumliche Verteilung der elektrischen Feldstärke.

In diesem Kapitel wurde der Einfluss von räumlich verteilten Ladungsträgerfallen auf unipolaren raumladungsbegrenzten Ladungstransport untersucht. Dazu wurden organische Dioden mit definierten inhomogenen Fallenverteilungen aus dem im vorherigen Kapitel untersuchten Modellsystem des mit 1-NaphDATA dotiertem α -NPD hergestellt. Durch den Vergleich mit den daraus gewonnenen experimentellen Ergebnissen konnte die Gültigkeit der analytischen Lösung bestätigt werden, die für ein System, das aus drei homogenen Bereichen mit verschiedener Beweglichkeit besteht, hergeleitet wurde. Die analytische Lösung beschreibt quantitativ die Wirkung von räumlich verteilten Fallenzuständen auf die Strom-Spannungs-Charakteristik einer organischen Diode. Mit dem analytischen Modell ist es möglich, den Verlauf der Ladungsträgerdichte und der elektrischen Feldstärke in der organischen Schicht zu berechnen. Dies erlaubt einen Einblick in die Verhältnisse, die im Bauteil im elektrischen Betrieb unter raumladungsbegrenzten Bedingungen vorliegen.

Kapitel 6

Optimierung der Gilch-Synthese von Poly(*p*-phenylenvinylen)⁹

Defektstrukturen in organischen Halbleitern haben starken Einfluss auf die Eigenschaften der Bauelemente aus diesen organischen Materialien. So können Fehler in der Polymerstruktur, die während der Gilch-Synthese von PPV-Derivaten entstehen, die Leistung und Lebensdauer von polymeren Leuchtdioden reduzieren. In diesem Kapitel wird die Halogenbenzyl-Gruppe, die durch unvollständige Dehydrohalogenierung während der Synthese nach Gilch im Polymer verbleibt, als ein entscheidender Defekt identifiziert, der die Lebensdauer von PPV-basierten Leuchtdioden stark limitiert. Eine Möglichkeit zu seiner Vermeidung und die daraus resultierende deutlich erhöhte Lebensdauer der Leuchtdioden wird demonstriert. Abgeschlossen wird das Kapitel mit einer Diskussion der Bauteileigenschaften. Der Vergleich von Bauteilen mit hoher und niedriger Defektdichte ermöglicht erste Aussagen über den Mechanismus, mit dem der Fehler in der Polymerstruktur, der aus einer unvollständigen Dehydrohalogenierung hervorgeht, die Leistung der Leuchtdioden beeinflusst.

6.1 Defekte in Poly(*p*-phenylenvinylen)

Poly(*p*-phenylenvinylen) (PPV) fand bereits in der ersten polymeren Leuchtdiode, die Burroughes et al. 1990 vorstellten [3], als aktive elektrolumineszente organische Schicht Verwendung. Die Unlöslichkeit des unsubstituierten PPVs steht jedoch einer einfachen Bauteilherstellung entgegen. So muss zunächst ein lösliches Precursorpolymer formgebend verarbeitet werden, das anschließend auf dem Substrat durch thermische Behand-

⁹Kooperation mit Dipl.-Ing. Thorsten Schwalm, Arbeitskreis Chemie der Polymeren (Prof. Matthias Rehn) im Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt.

lung in die konjugierte Form überführt wird. Nichtsdestoweniger bleibt PPV bis heute einer der wichtigsten und bestuntersuchten polymeren organischen Halbleiter – jedoch in der Form von PPV-Derivaten [76]. Diese haben durch die Wahl geeigneter Seitenketten den Vorteil gegenüber unsubstituiertem PPV, dass sie in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Sie können somit in bereits konjugierter Form direkt aus Lösung verarbeitet werden, ohne dass anschließend ein weiterer Reaktionsschritt nötig ist. Dies vereinfacht die Bauteilherstellung und ermöglicht so z. B. auch erst die Verwendung von temperaturempfindlichen, flexiblen Substraten, wie z. B. Folien aus Poly(ethylenterephthalat) (PET) [108]. Bereits 1991 berichteten Braun und Heeger [4] über eine OLED, deren aktive Schicht aus einem direkt aus Lösung verarbeiteten PPV-Derivat bestand. Für die Synthese solcher PPV-Derivate hat sich inzwischen die in Abschnitt 3.1 vorgestellte Route nach Gilch durchgesetzt [76].

Um die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer von PPV-basierten Leuchtdioden zu erhöhen, wurde in der Vergangenheit untersucht, ob bei der PPV-Synthese nach Gilch Defekte entstehen, in denen das Polymer von der idealen, theoretischen Struktur abweicht. Becker et al. konnten durch Kernresonanzspektroskopie (NMR, engl.: *nuclear magnetic resonance*) lediglich einen Defekt nachweisen, für den sie den Begriff Tolan-Bisbenzyl (TBB) prägten [109]. Der TBB-Defekt ist im unteren Teil von Abbildung 6.1 dargestellt. Dieser Defekt besteht aus einer Störung der Konjugation im Rückgrat des Polymers und entsteht ursächlich während des Wachstums der Polymerkette (Schritt 2 in Abbildung 3.6 auf Seite 31). Nach erfolgter Dehydrohalogenierung liegen dann anstelle der regulären Vinylbindungen, also den Doppelbindungen zwischen den Wiederholeinheiten, eine Dreifachbindung und eine Einfachbindung vor.¹⁰ Für OC1C10 bestimmten Becker et al., dass 3-4,4% der regulären vinylischen Doppelbindungen durch Einfach- oder Dreifachbindungen ersetzt sind. Im Weiteren demonstrierten Becker et al. eine Korrelation zwischen verringertem TBB-Gehalt und erhöhter Lebensdauer polymerer Leuchtdioden [110], was intensive Forschung anregte, um den TBB-Gehalt in PPVs zu reduzieren. Dieses Ziel wurde auf unterschiedlichen Wegen erreicht. So konnte von verschiedenen Arbeitsgruppen der Einfluss der elektronenziehenden oder -schiebenden Wirkung der Seitenketten [110], der Synthesetemperatur [111], des sterischen Anspruchs der Seitenketten und des bei der Synthese verwendeten Lösungsmittels [112] auf die Anzahl der TBB-Defekte in PPV-Derivaten gezeigt werden. Bei der Synthese neuer

¹⁰Die Dreifach- und die Einfachbindung sind in Abbildung 6.1 in Anlehnung an die Literatur als in der Polymerkette direkt aufeinander folgend dargestellt, es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass zwischen ihnen auch einige reguläre Wiederholeinheiten liegen [109].

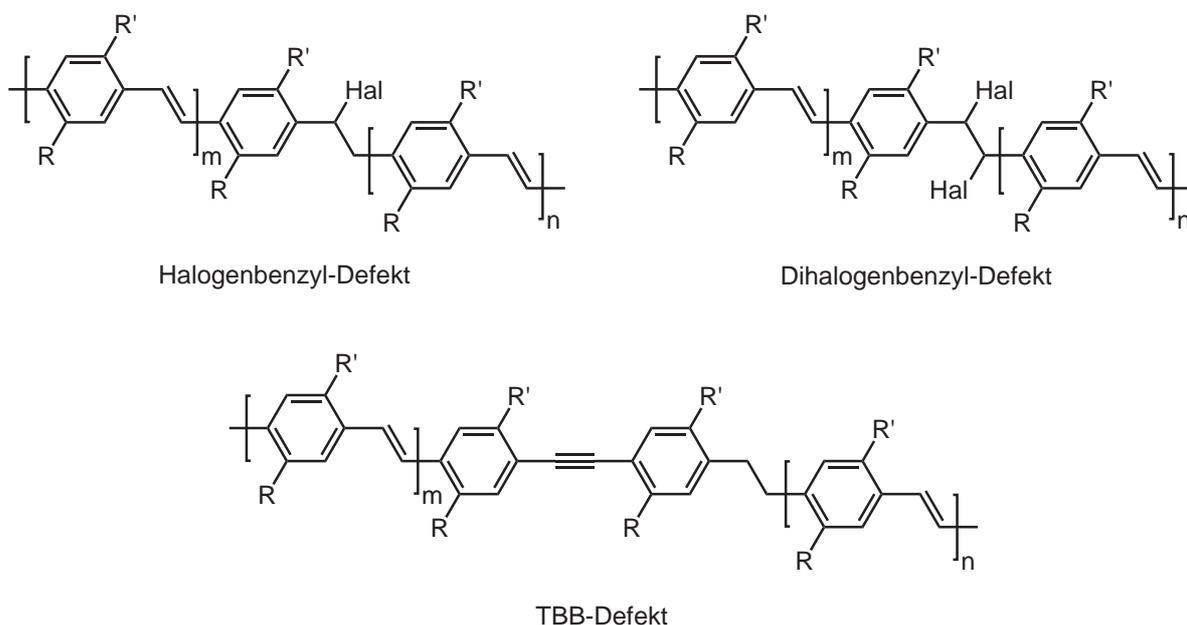


Abbildung 6.1: Einige mögliche Defekte in PPV-Derivaten. „Hal“ ist ein Halogenatom und steht je nach Monomer, das für die Synthese verwendet wurde, für Br oder Cl. Während der unten dargestellte Tolan-Bisbenzyl-Defekt (TBB) ursächlich während des Kettenwachstums entsteht (Schritt 2 in Abbildung 3.6 auf Seite 31) [109], ist der oben links gezeigte Halogenbenzyl-Defekt das Resultat einer unvollständigen Dehydrohalogenierung (Schritt 3). Oben rechts ist die als Dihalogenbenzyl bezeichnete Defektstruktur dargestellt, die sich bei gezielter, nachträglicher Halogenierung eines PPVs ergibt.

PPV-Derivate liegt das Interesse inzwischen häufig auf einem geringen TBB-Gehalt der resultierenden Polymere [113–115].

Im Gegensatz zu dem großen Interesse an TBB-Defekten hat ein anderer möglicher Defekt in den nach der Gilch-Route synthetisierten PPV-Derivaten bislang kaum Beachtung gefunden. Wenn die Dehydrohalogenierung (Schritt 3 in Abbildung 3.6) unvollständig verläuft, so verbleiben nicht-eliminierte Halogenatome in der Polymerstruktur. Dieser Halogenbenzyl-Defekt ist oben links in Abbildung 6.1 dargestellt. Gezeigt ist ein nicht-eliminiertes Halogenatom in der regulären Polymerstruktur. Es ist auch möglich, dass ein nicht-eliminiertes Halogenatom in der Vorstufe des TBB-Defekts verbleibt. Anstelle der Dreifachbindung liegt im TBB-Defekt dann eine Bromethen-Gruppe ($\cdots -\text{CH}=\text{BrC}-\cdots$) vor [116, 117]. Roex et al. konnten durch NMR-Messungen nicht-eliminierte Halogenatome in OC1C10 nachweisen, das nach der Gilch-Route synthetisiert wurde, und bestimmten den Gehalt der davon betroffenen Wiederholeinheiten zu 3,2% [116]. Sie argumentierten, dass dieser Halogenbenzyl-Defekt in den Experimenten von Becker et

al. [109] auf Grund der experimentellen Bedingungen und des geringeren Signal-Rausch-Verhältnisses der NMR-Messungen nicht detektiert wurde. Den möglichen Auswirkungen von in der Polymerkette verbleibenden Halogenbenzyl-Gruppen auf die Leistungsfähigkeit von Leuchtdioden wurde in der Arbeit von Roex et al. jedoch nicht weiter nachgegangen.

Auch Johansson et al. wiesen in der Polymerkette verbleibendes Halogen als einen durch unvollständige Dehydrohalogenierung während der Gilch-Synthese verursachten Defekt nach [118]. Dabei konnten sie zeigen, dass der Halogengehalt im PPV-Derivat umso größer ist, je niedriger die Synthesetemperatur liegt. Für den Temperaturbereich der Polymerisation von 0 °C bis -78 °C fanden sie bei einer Synthesezeit von 4 h einen verbleibenden Bromgehalt von 0,58 Gew.-% bis 4,4 Gew.-%. Für eine effizientere Eliminierung der im Polymer verbleibenden Halogenatome schlugen sie einen Nachbereitungsschritt bei erhöhter Temperatur vor. Aus den experimentellen Daten schlossen Johansson et al. im Weiteren, dass ein erhöhter Bromgehalt in der Polymerkette die PL-Effizienz des Polymers verringert. Ansonsten fokussierte sich ihre Arbeit auf den Einfluss der Synthesetemperatur auf die Kettenlänge und den TBB-Gehalt, ohne die Auswirkungen des Bromgehalts auf Bauteileigenschaften zu untersuchen. In einer folgenden Veröffentlichung untersuchten Johansson et al. den Einfluss der TBB-Konzentration auf die Eigenschaften und Lebensdauer von OLEDs [111]. Bezogen auf im Polymer verbleibende Halogenbenzyl-Gruppen schlossen sie nun, dass ein erhöhter Bromgehalt in der Polymerkette die PL-Effizienz des Polymers *erhöht*. Der mögliche Einfluss der Halogenbenzyl-Defekte auf die Langzeitstabilität der PPV-basierten Leuchtdioden im elektrischen Betrieb blieb in ihren Untersuchungen hingegen unberücksichtigt – veränderte Lebensdauern wurden ausschließlich unterschiedlichen TBB-Konzentrationen zugeschrieben.

Die vorangegangene Diskussion von Defektstrukturen in nach der Gilch-Route synthetisierten PPV-Derivaten zeigt, dass das Hauptaugenmerk der wissenschaftlichen Gemeinschaft auf dem TBB-Defekt und seiner Auswirkung auf die Lebensdauer von Leuchtdioden liegt. Eine unvollständige Dehydrohalogenierung während der Gilch-Synthese wird dagegen kaum beachtet. Vor allem aber liegen keine experimentellen Befunde darüber vor, ob die so in der Polymerkette verbleibenden nicht-eliminierten Halogenatome überhaupt einen Einfluss auf die Eigenschaften und Lebensdauer von PPV-basierten Leuchtdioden haben. Diese Frage soll deshalb im weiteren Verlauf dieses Kapitels geklärt werden.

6.2 Nachteilige Wirkung von Brom

Um den Effekt von Halogenbenzyl-Gruppen in der Polymerkette zu untersuchen, werden in diesem Kapitel zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Zum einen wird der Halogengehalt im Polymer vorsätzlich erhöht. Zum anderen wird die Synthesezeit der Gilch-Polymerisation variiert, was – wie sich in Abschnitt 6.3 zeigen wird – einen Einfluss auf die Vollständigkeit der Dehydrohalogenierung hat.

Im ersten Experiment soll überprüft werden, ob im Polymer eingebaute Halogenatome überhaupt einen Einfluss auf die Bauteileigenschaften haben. Dazu wird ein nach der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Gilch-Route hergestelltes OC8C8-PPV nachträglich bromiert. Die Synthesezeit für die Herstellung des OC8C8 beträgt 4 h. Nach der im experimentellen Teil beschriebenen Aufbereitung des Polymers wird ein Anteil davon in Dichlormethan (CH_2Cl_2) gelöst und ebenfalls in Dichlormethan verdünntes elementares Brom zugegeben. Es entsteht dabei die in Abbildung 6.1 oben rechts dargestellte Defektstruktur. Die Menge an zugegebenem Brom wird so gewählt, dass bei vollständiger Umsetzung des Broms jede zehnte vinylische Doppelbindung im Polymer zu einer Einfachbindung umgewandelt wird. Nach erfolgter Bromierung wird das Polymer wie nach der Polymersynthese in Methanol ausgefällt und aufbereitet. Der durch die nachträgliche Bromierung eingeführte Defekt entspricht nicht genau den Defekten, die durch eine unvollständige Dehydrohalogenierung in der Polymerstruktur verursacht werden (vergleiche Abbildung 6.1). Durch die Bromierung entsteht eine Einfachbindung mit zwei Halogenatomen, während durch unvollständige Dehydrohalogenierung nur ein Halogenatom in der betroffenen Wiederholeinheit verbleibt. Mit der durch die Bromierung eingeführte Defektstruktur soll zunächst untersucht werden, ob Halogenatome im Polymerrückgrat überhaupt einen Einfluss auf die Bauteileigenschaften haben.

Aus bromiertem Polymer und unbromiertem Referenzpolymer werden OLEDs mit einer 80 nm dicken Polymerschicht hergestellt. Als Elektroden dienen ozonisiertes ITO und Ca/Al. Die resultierenden Stromdichte- und Leuchtdichte-Spannungs-Charakteristiken sind in Abbildung 6.2 dargestellt. In den links dargestellten Stromdichte-Spannungs-Kennlinien ist deutlich zu erkennen, dass die Bromierung den Stromfluss vermindert. Die Stromdichte der unbromierten Referenzdiode liegt ein bis zwei Größenordnungen über der Diode, in der das bromierte PPV verarbeitet ist. Einen noch stärkeren Einfluss hat die Bromierung auf die erzielte Leuchtdichte, die in Abbildung 6.2 rechts dargestellt ist. Die Bromierung verringert die Leuchtdichte um zwei bis vier Größenordnungen. Da die bei gleicher Spannung erreichte Leuchtdichte stärker durch die Bromierung reduziert wird als die Stromdichte, ist auch die Effizienz der bromierten Diode verringert.

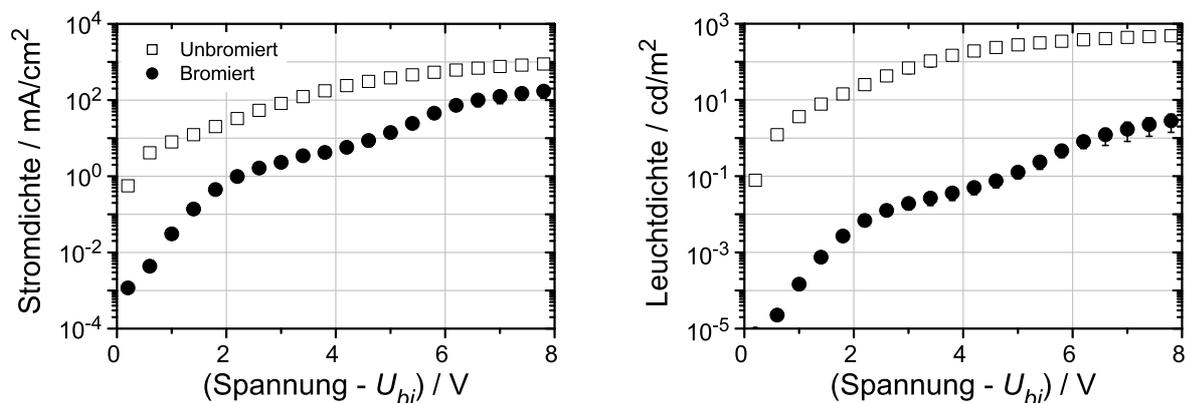


Abbildung 6.2: Stromdichte (links) und Leuchtdichte (rechts) als Funktion der Spannung für bromiertes (gefüllte Kreise) und unbromiertes (offene Quadrate) OC8C8. U_{bi} wurde über die Differenz der Austrittsarbeiten der Elektrodenmaterialien ITO und Ca zu 2 V abgeschätzt.

Insgesamt ist festzustellen, dass die Bromierung des Polymers die Bauteileigenschaften der OLED stark verschlechtert. Es ist also angebracht, den möglichen Einfluss einer unvollständigen Dehydrohalogenierung des nach der Gilch-Route synthetisierten PPV-Derivats auf die Leistungsfähigkeit der polymeren Leuchtdiode zu untersuchen. Dies ist Gegenstand des folgenden Abschnitts.

6.3 Lebensdauererhöhung mittels optimierter Dehydrohalogenierung

Um den Einfluss des Grads der Dehydrohalogenierung auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer polymerer Leuchtdioden zu untersuchen, wird die Synthesezeit der Gilch-Polymerisation von OC8C8 systematisch variiert. Es werden Polymere mit Synthesezeiten zwischen 1,5 h und 96 h hergestellt, was den für die Gilch-Polymerisation typischerweise verwendeten Zeitbereich abdeckt [109, 119]. Diese Polymere werden im Folgenden als „x h-Material“ oder „x h-PPV“ usw. bezeichnet, wobei x für die Synthesezeit steht. Die verlängerte Synthesezeit bei gleicher Temperatur ermöglicht, wie sich in diesem Abschnitt zeigen wird, eine weitergehende Dehydrohalogenierung. Der Gehalt an TBB-Defekten hingegen wird durch die verlängerte Synthesezeit nicht beeinflusst, da diese Defekte während des Kettenwachstums des Polymers entstehen (Schritt 2 in Abbildung 3.6), welches bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen ist.

Synthesezeit / h	Bromgehalt / Gew.-%	Wiederholeinheiten pro Bromatom	Wiederholeinheiten mit Bromatom / %
1,5	0,39	57	1,8
3	0,27	82	1,2
6	0,086	260	0,4
50	0,048	462	0,2

Tabelle 6.1: Bromgehalt für verschiedene Synthesezeiten des OC8C8 bestimmt durch Ionenchromatographie. Aus dem Massenanteil (zweite Spalte) kann unter Berücksichtigung der molaren Massen von Brom und einer OC8C8-Wiederholeinheit ausgerechnet werden, wie viele Wiederholeinheiten durchschnittlich zwischen zwei Bromdefekten liegen (dritte Spalte), bzw. welcher Anteil der Wiederholeinheiten durch einen Bromdefekt betroffen ist (vierte Spalte).

Um zu überprüfen, ob eine verlängerte Synthesezeit in der Gilch-Route eine weitergehende Dehydrohalogenierung bedingt, wird der durch eine unvollständige Eliminierung im Polymer verbleibende Bromgehalt für verschiedene Synthesezeiten durch Ionenchromatographie bestimmt. Der Massenanteil von Brom am gesamten Polymer ist in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Der Bromgehalt nimmt wie erwartet mit steigender Synthesezeit ab und unterscheidet sich um fast eine Größenordnung für die Polymere mit 1,5 h und 50 h Synthesezeit. Die Verlängerung der Synthesezeit ist also eine wirksame Methode, um die Dehydrohalogenierung zu verbessern und so den im Polymerrückgrat verbleibenden Halogengehalt zu minimieren. In der Tabelle ist auch angegeben, in jeder wievielten Wiederholeinheit ein Bromatom verbleibt und welcher Prozentsatz der Wiederholeinheiten somit von einem Bromdefekt betroffen ist. Unter den gewählten experimentellen Bedingungen verbleiben bei der Gilch-Synthese so viele nicht-eliminierte Halogenatome im Polymer, dass je nach Synthesezeit bis zu 1,8 % der regulären Vinylbindungen durch eine Defektstruktur ersetzt sind. Der hier bestimmte Bromgehalt für niedrige Synthesezeiten liegt in der gleichen Größenordnung wie die im vorherigen Abschnitt diskutierten Literaturwerte bei ähnlichen experimentellen Bedingungen der Polymerisation. So wurde für eine Synthesezeit von 4 h bei 0 °C ein Bromgehalt von 0,58 Gew.-% berichtet [118].

Der nachgewiesene Anteil des Brombenzyl-Defekts in der Polymerstruktur und sein im vorherigen Abschnitt gezeigter Einfluss auf die Diodencharakteristiken legen es nahe, die Auswirkungen des unterschiedlichen Grads der Dehydrohalogenierung auf die Eigenschaften der PPV-basierten Leuchtdioden zu untersuchen. Dazu werden aus Polymeren mit verschiedenen Synthesezeiten Standard-OLEDs hergestellt, d. h. Leuchtdioden mit einer Polymerschichtdicke von 130 nm und PEDOT:PSS bzw. Ca/Al als Anode und Ka-

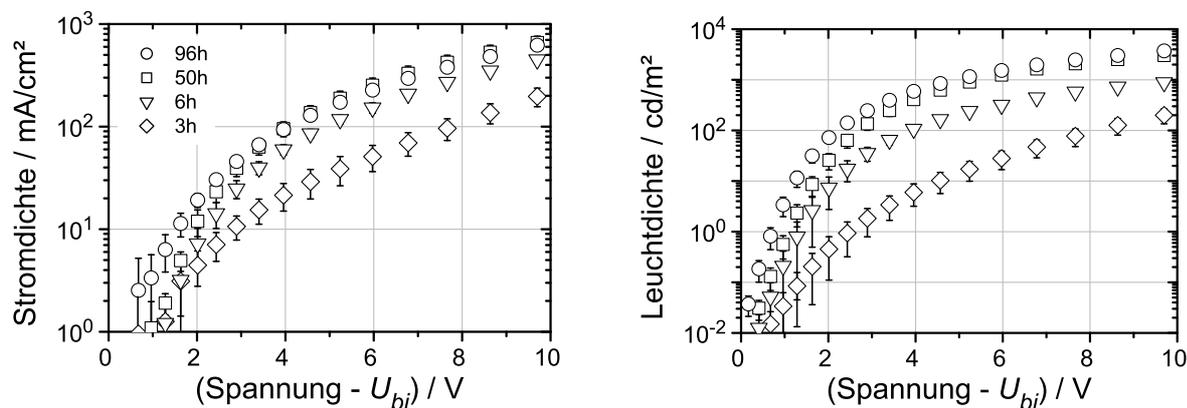


Abbildung 6.3: Stromdichte (links) und Leuchtdichte (rechts) als Funktion der Spannung für verschiedene Synthesedauern des OC8C8.

thode. Die Stromdichte- und die Leuchtdichte-Kennlinien der OLEDs sind in Abbildung 6.3 als Funktion der inneren Spannung dargestellt. Dazu wurde die äußere angelegte Spannung um die Built-In-Spannung korrigiert, welche über die Differenz der Austrittsarbeiten der Elektroden zu 2,3 V abgeschätzt wurde. Die bei gleicher Spannung erreichte Stromdichte nimmt mit steigender Synthesedauer des PPVs zu. Dabei erreichen die Dioden aus 96 h-PPV eine etwa dreimal so große Stromdichte wie die Dioden aus dem 3 h-Material. Die gleiche Tendenz ist in den in Abbildung 6.3 rechts gezeigten Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien zu beobachten. Auch hier erreichen die OLEDs mit längerer Synthesedauer des OC8C8 höhere Werte. Der Unterschied zwischen kurzer und langer Synthesedauer ist hier noch ausgeprägter als in den Stromdichte-Spannungs-Kennlinien. Die Leuchtdichte der Leuchtdioden aus 96 h-PPV liegt ein bis zwei Größenordnungen über den Werten für die Dioden aus 3 h-Material. Da die Leuchtdichte durch die Erhöhung der Synthesedauer noch stärker zunimmt als die Stromdichte, ist es auch aufschlussreich, die Leuchteffizienz der verschiedenen OLEDs zu berechnen. Diese ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Auch bezüglich der Effizienz verbessern sich die Leuchtdioden mit zunehmender Synthesedauer des PPVs. Zwischen 3 h- und 96 h-Material liegt ein Unterschied von bis zu einer Größenordnung. Der positive Einfluss einer verlängerten Synthesedauer in der Gilch-Route auf die Eigenschaften der PPV-basierten Leuchtdioden wird aus diesem Experiment deutlich. Sowohl für die Leuchteffizienzen als auch für die Strom- und Leuchtdichten der OLEDs sind dabei die größten Unterschiede im Bereich verhältnismäßig kurzer Synthesedauern zu beobachten. Die Unterschiede zwischen 50 h und 96 h Synthesedauer liegen dahingegen bereits im Bereich der experimentellen Unsicherheit.

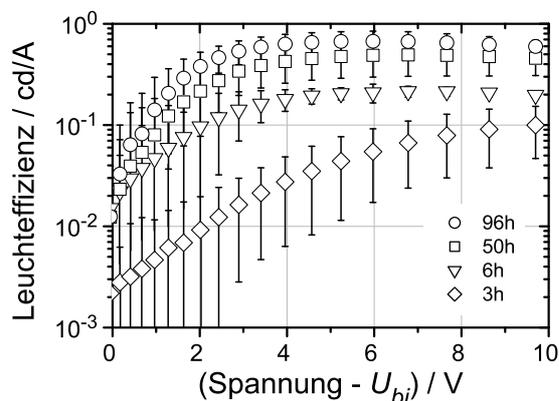


Abbildung 6.4: Leuchteffizienz als Funktion der Spannung für verschiedene Synthesezeiten des OC8C8.

Es stellt sich nun die Frage, ob die durch die verlängerte Synthesezeit verbesserte Dehydrohalogenierung des OC8C8 auch einen Einfluss auf die Lebensdauer der Leuchtdioden hat. Um dies zu beantworten werden mit den Standard-OLEDs Lebensdauer-messungen durchgeführt, für die alle Leuchtdioden mit einer konstanten Stromdichte von 50 mA/cm^2 betrieben werden. In Abbildung 6.5 ist oben die dafür notwendige, von außen angelegte Spannung und unten die Leuchtdichte der OLEDs jeweils als Funktion der Betriebszeit dargestellt. Die Leuchtdichte ist dabei auf den jeweiligen Anfangswert normiert. Die Lebensdauer-messungen zeigen den für die intrinsische Degradation organischer Leuchtdioden allgemein üblichen qualitativen Verlauf für Langzeitmessungen bei konstanter Stromdichte [48–51]. Im Laufe der Messungen sind das Ansteigen der Spannung und das Abfallen der Leuchtdichte zu beobachten. Beides fällt für längere Synthesezeiten des Polymers weniger stark aus. Es wird deutlich, dass die Synthesezeit einen großen Einfluss auf die Lebensdauer der Leuchtdioden hat. Bereits zwischen 3 h und 6 h Synthesezeit ist eine Erhöhung der Zeit bis zum endgültigen Abfall der Leuchtdichte zu beobachten, die für das 6 h-Material bei rund 100 h liegt. Bezogen auf die Lebensdauer $t_{1/2}$, die für diese beiden Polymere im Stundenbereich liegt, zeigt sich hier allerdings auf Grund des schnellen Abfalls der Leuchtdichte zu Beginn der Lebensdauer-messung noch keine Auswirkung. Besonders auffällig ist die Verbesserung des Langzeitsverhaltens der organischen Leuchtdioden für die Erhöhung der Synthesezeit auf 50 h. Die Leuchtdichte der aus diesem Material gefertigten OLEDs fällt erst bei etwa 350 h vollständig ab und die OLEDs erreichen eine Lebensdauer $t_{1/2}$ von etwa 130 h. Die Leistungsfähigkeit im Langzeitbetrieb liegt damit weit über den Dioden aus 6 h-Material. Für die Leuchtdioden aus 96 h-PPV ergeben sich Lebensdauern von etwa 270 h. Der Verlauf der Lebensdauer-

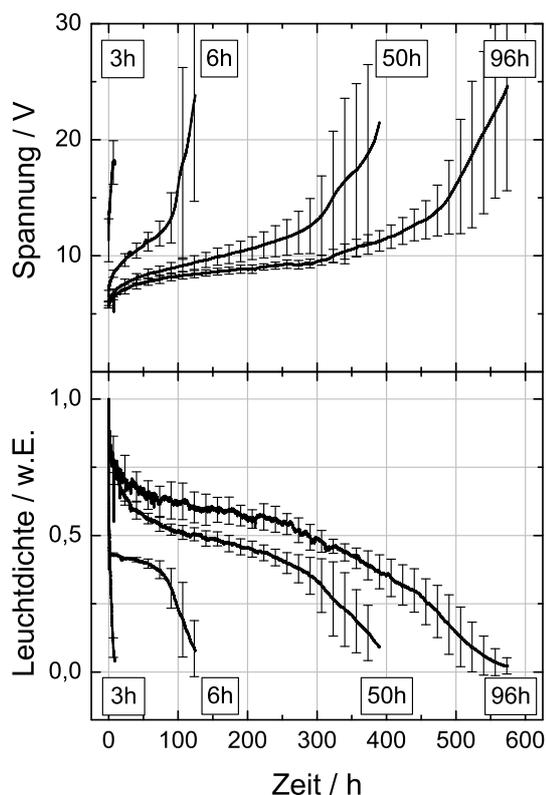


Abbildung 6.5: Lebensdauermessungen bei einer konstanten Stromdichte von 50 mA/cm^2 für verschiedene Synthesenzeiten des OC8C8. Für jedes einzelne Polymer ist jeweils der Mittelwert der Lebensdauermessungen mehrerer Leuchtdioden mit der Standardabweichung als Fehlerbalken gezeigt. Dabei sind oben die angelegte Spannung und unten die auf ihren Anfangswert normierte Leuchtdichte jeweils als Funktion der Zeit dargestellt.

ermessungen in Abbildung 6.5 zeigt aber, dass die Verbesserung der Langzeitstabilität zwischen 50 h- und 96 h-PPV nicht mehr so ausgeprägt ist wie für die Erhöhung der Synthesezeit von 6 h auf 50 h. Die Polymere mit langer Synthesezeit im Bereich einiger Tage erweisen sich als deutlich besser geeignet für den Einsatz in organischen Leuchtdioden als die Materialien, die mit kürzerer Synthesezeit hergestellt wurden und deshalb einen höheren Halogengehalt in der Polymerkette haben.

Aus den Stromdichte-Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien der OLEDs kann entnommen werden, dass die Anfangsleuchtdichten der Leuchtdioden im Betrieb mit 50 mA/cm^2 beispielsweise für das 3 h-Material etwa 35 cd/m^2 und für das 96 h-Material etwa 270 cd/m^2 betragen. Für einen Lebensdauervergleich bei identischer Anfangsleuchtdichte müssen

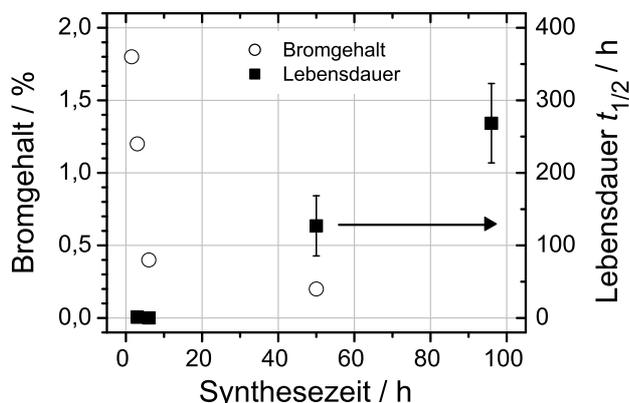


Abbildung 6.6: Bromgehalt und Lebensdauer $t_{1/2}$ in Abhängigkeit der Synthesezeit des OC8C8. Der Bromgehalt ist als prozentualer Anteil der von einem Brombenzyl-Defekt betroffenen Wiederholeinheiten angegeben.

die OLEDs aus OC8C8 mit kürzerer Synthesezeit also mit noch stärkerer Belastung betrieben werden. Der Unterschied in der Lebensdauer fiel damit noch extremer aus.

In Abbildung 6.6 sind der Bromgehalt und die Lebensdauer als Funktion der Synthesezeit des OC8C8 vergleichend aufgetragen. Beachtenswert ist dabei, wie der Bromgehalt im Polymer mit der Lebensdauer der Leuchtdioden korreliert ist. Die Verringerung der Brombenzyl-Gruppen von 1,2 % betroffener Wiederholeinheiten auf 0,4 % bei der Erhöhung der Synthesezeit von 3 h auf 6 h Stunden zeigt keinen derart großen Einfluss auf die Lebensdauer wie die weitere Absenkung auf 0,2 % bei der Erhöhung der Synthesezeit auf 50 h. Dies zeigt die Bedeutung einer unvollständigen Dehydrohalogenierung für die Lebensdauer der PPV-basierten Leuchtdioden, selbst wenn nur Bruchteile eines Prozents der Wiederholeinheiten durch Halogenbenzyl-Gruppen betroffen sind, und verdeutlicht, dass bereits geringe Änderungen im verbleibenden Halogengehalt die Lebensdauer stark beeinflussen.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten experimentellen Ergebnisse zeigen am Beispiel des OC8C8 zum einen, dass die Synthesezeit in der Gilch-Route einen Einfluss auf den Grad der Dehydrohalogenierung des Polymers hat. Eine verlängerte Synthesezeit ermöglicht eine weiterreichende Dehydrohalogenierung und damit einen verringerten Gehalt an verbleibendem Halogen im Polymerrückgrat. Zum anderen beeinflussen diese Defektstrukturen maßgeblich die Stromdichte- und die Leuchtdichte-Spannungs-Charakteristiken und die Lebensdauer der OC8C8-basierten Leuchtdioden. Dies ist selbst dann der Fall, wenn die Dehydrohalogenierung zu weniger als 1 % unvollständig bleibt. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse erscheint es angebracht, die alleinige Fokussierung

auf den TBB-Defekt bei der Untersuchung von Gilch-polymerisierten PPV-Derivaten in Frage zu stellen. Offensichtlich kann nicht a priori angenommen werden, dass der in der Gilch-Route erzielte Grad der Dehydrohalogenierung einen Einfluss der im Polymer verbleibenden Halogenbenzyl-Gruppen auf die Lebensdauer der Bauteile ausschließt. Somit muss zum Beispiel bei der Untersuchung der Korrelation von TBB-Gehalt und Lebensdauer auch sichergestellt sein, dass nicht eine unterschiedlich effiziente Dehydrohalogenierung verschiedener Polymere den Einfluss der untersuchten TBB-Defekte überlagert.

In diesem Kapitel wurde bisher gezeigt, dass eine unvollständigen Dehydrohalogenierung einen starken Einfluss auf die Charakteristiken und die Lebensdauer PPV-basierter Leuchtdioden hat. Im folgenden Abschnitt soll nun der Frage nachgegangen werden, *wie* die Brombenzyl-Gruppen die Bauteileigenschaften beeinflussen.

6.4 Diskussion der Bauteileigenschaften

Im vorhergehenden Abschnitt wurde in Abbildung 6.3 gezeigt, dass eine erhöhte Synthesezeit des OC8C8, d. h. eine weitergehende Dehydrohalogenierung des Polymers, die bei gleicher Spannung erzielten Strom- und Leuchtdichten erhöht. Da der Einfluss auf die Leuchtdichte stärker ausgeprägt ist, schlägt sich dies, wie in Abbildung 6.4 zu sehen ist, auch in einer verbesserten Leuchteffizienz des Materials mit höherer Synthesezeit nieder. Dabei ist zu beachten, dass die höhere Leuchtdichte tatsächlich durch eine größere Anzahl emittierter Photonen begründet ist und nicht durch eine Änderung des Emissionsspektrums. Die Leuchtdichte ist eine physiologische Größe, welche die unterschiedliche Empfindlichkeit des menschlichen Auges für Licht verschiedener Wellenlänge berücksichtigt. Daher hängt sie nicht nur von der Anzahl der emittierten Photonen, sondern auch von deren Energie ab. Dies führt auch dazu, dass sich die Leuchteffizienz bei einer Änderung der Emissionsfarbe ändern kann, selbst wenn die Quanteneffizienz gleich bleibt, also das Verhältnis von emittierten Photonen zur Anzahl der injizierten Elektron-Loch-Paare. Diese Effekte spielen hier aber keine Rolle, da sich die Emissionsfarben der PPVs mit unterschiedlicher Synthesezeit nicht unterscheiden. Dies zeigt sich in der Messung der CIE-Farbkoordinaten, die unabhängig von der Synthesezeit $x = 0,57 \pm 0,01$ und $y = 0,43 \pm 0,01$ betragen. Damit sind Änderungen der Leuchtdichte (und der Leuchteffizienz) für die in diesem Kapitel untersuchten OC8C8-PPVs nicht durch Änderungen der Emissionsfarbe, sondern durch Änderungen in der Anzahl der emittierten Photonen (pro Ladungsträger) verursacht. Dies gilt ebenso für die in den Lebensdauermessungen beobachtete Abnahme der Leuchtdichte. Auch für elektrisch ermüdete Leuchtdioden wurden keine Abweichungen in den Farbkoordinaten festgestellt.

In diesem Abschnitt soll zunächst darauf eingegangen werden, warum die Brombenzyl-Defekte im OC8C8 die Stromdichte verringern. Es folgt eine Betrachtung der möglichen Ursachen für die ebenfalls reduzierte Leuchtdichte und -effizienz. Zum Abschluss wird die kürzere Lebensdauer der Dioden mit höherem Brombenzyl-Gehalt diskutiert.

Für die in Abbildung 6.3 beobachtete Verringerung der Stromdichte durch eine höhere Anzahl an Brombenzyl-Defekten gibt es im Wesentlichen vier mögliche Gründe. Zum einen könnte das im Polymerrückgrat verbleibende Halogen durch Wechselwirkung mit den Elektroden jeweils die Injektionseigenschaften für Elektronen oder für Löcher verschlechtern, z. B. indem sich auf Grund unterschiedlicher Materialeigenschaften eines organischen Halbleiters mit höherem Bromgehalt eine Dipolschicht an einer Elektrode ausbildet, die die Injektionsbarriere vergrößert. Zum anderen können die Defektstrukturen die Ladungsträgerbeweglichkeiten für Elektronen oder für Löcher verringern. Denkbar ist natürlich auch eine Kombination aller vier Möglichkeiten. Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluss der Brombenzyl-Defekte auf den Ladungstransport untersucht werden.

Liegt das nicht-eliminierte Bromatom wie in Abbildung 6.1 dargestellt in einer regulären Wiederholeinheit vor, so ist mit dem Brombenzyl-Defekt auch ein Bruch der Konjugation des Polymers verbunden. Es stellt sich zunächst die Frage, ob allein das Vorliegen der Einfachbindungen, also eine verkürzte Konjugationslänge des Polymers, eine Verringerung der Ladungsträgerbeweglichkeit hinreichend erklären kann. Wie aus Tabelle 6.1 hervorgeht, ist für eine kurze Syntheszeit von 1,5 h, d. h. für eine hohe Defektkonzentration, durchschnittlich jede 57. Wiederholeinheit von einem Brombenzyl-Defekt betroffen. Der durchschnittliche Abstand zwischen zwei Defekten ist also groß im Vergleich zur effektiven Konjugationslänge, die bei einigen wenigen Wiederholeinheiten liegt [9]. Da die Ladungsträger ohnehin nur innerhalb der effektiven Konjugationslänge delokalisiert sind und ihr Transport somit durch Sprünge von lokalisiertem Zustand zu lokalisiertem Zustand bestimmt ist, können die mit dem Brombenzyl-Defekt ggf. einhergehenden Einfachbindungen die Verringerung der Stromdichte nicht erklären, selbst wenn der Bruch der Konjugation als Streuzentrum wirkt. Es ist jedoch denkbar, dass die Halogendefektstruktur einen Zustand bildet, der energetisch zwischen HOMO und LUMO des Halbleiters liegt und so als Ladungsträgerfalle wirkt. Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, können schon kleine Konzentrationen an (zusätzlichen) Fallenzuständen den Ladungstransport in organischen Halbleitern maßgeblich beeinflussen.

Um den Einfluss der unterschiedlichen Anzahl an Brombenzyl-Gruppen auf die Ladungsträgerbeweglichkeit zu prüfen, werden das 3 h- und das 96 h-Material mittels Flugzeitmessungen untersucht. Dies bietet die Möglichkeit, den Ladungstransport getrennt

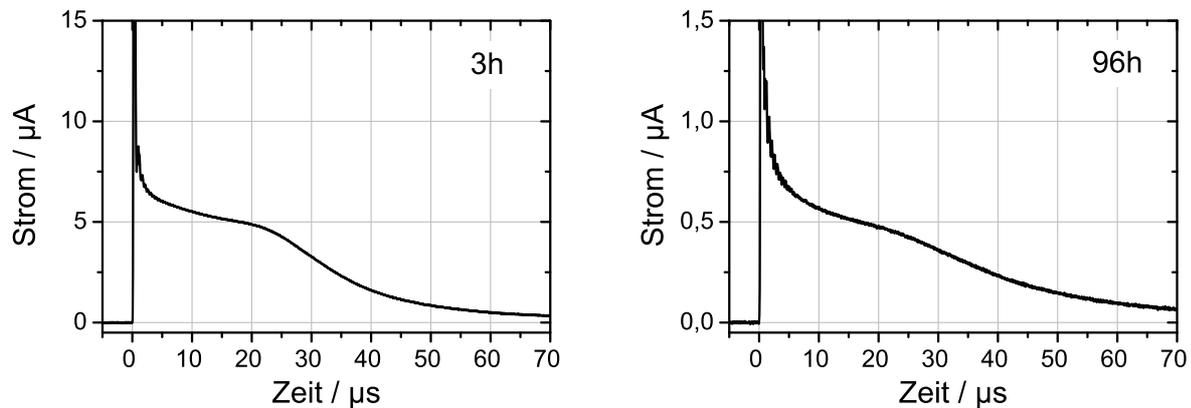


Abbildung 6.7: Ausgewählte Lochstromtransienten für 3 h (links) und 96 h (rechts) Synthesezeit des OC8C8 bei ähnlichen elektrischen Feldstärken von etwa 90 kV/cm bzw. 100 kV/cm . Die Schichtdicke des Polymers beträgt $1,65 \text{ }\mu\text{m}$ für das Material mit 3 h Synthesezeit und $1,99 \text{ }\mu\text{m}$ für das Material mit 96 h Synthesezeit.

von den Injektionseigenschaften zu betrachten. In Abbildung 6.7 ist exemplarisch jeweils eine ausgewählte Lochstromtransiente für OC8C8 mit 3 h und mit 96 h Synthesezeit in linearer Auftragung wiedergegeben. Beide Messkurven zeigen die gleiche Form mit einem nicht vollständig ausgeprägten, aber doch deutlichen Plateau. Es liegt also in beiden Fällen im Wesentlichen nicht-dispersiver Transport vor. Die unterschiedlichen Absolutwerte der beiden Stromtransienten, die bei nominell gleicher Laserintensität aufgenommen wurden, können durch Schwankungen in der exakten Ausleuchtung der Dioden mit dem Laserstrahl oder leicht unterschiedliche Schichtdicken der semitransparenten, vom Laser durchstrahlten Aluminiumelektrode verursacht sein. Zur Bestimmung der Transitzeiten werden die Geraden im Plateau- und Abklingbereich der Stromtransienten, deren Schnittpunkt die Transitzeit definiert, in der doppellogarithmischen Auftragung angepasst. Dies ermöglicht eine klare Bestimmung der Transitzeit τ auch für die dargestellten Stromtransienten mit nicht vollständig ausgeprägtem Plateaubereich. Aus den Transitzeiten für Flugzeitmessungen bei verschiedenen angelegten Spannungen wird nach Gleichung (3.3) die Lochbeweglichkeit berechnet. Sie ist in Abbildung 6.8 logarithmisch gegen die Wurzel des elektrischen Feldes aufgetragen. Die Lochbeweglichkeit unterscheidet sich für die beiden Materialien mit unterschiedlichen Synthesezeiten nicht. Die Brombenzyl-Gruppen im Polymer stellen somit keine Lochfallen dar. Im untersuchten Feldbereich von $50 - 600 \text{ kV/cm}$ liegt die Lochbeweglichkeit des OC8C8 zwischen $0,6 - 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und zeigt in der logarithmischen Auftragung eine lineare Abhängigkeit von der Wurzel der elektrischen Feldstärke. Die Lochbeweglichkeit im OC8C8-PPV folgt damit der durch Gleichung (2.5) gegebenen Abhängigkeit. Die Anpassung der Gleichung

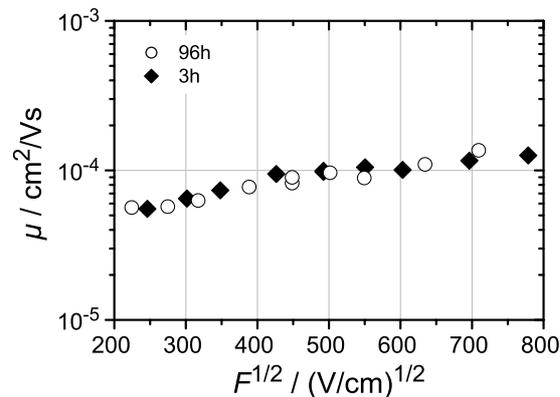


Abbildung 6.8: Lochbeweglichkeit für 3 h (gefüllte Rauten) und 96 h (offene Kreise) Synthesezeit des OC8C8 als Funktion der Wurzel des angelegten elektrischen Feldes.

chung an die Messdaten liefert eine Nullfeldbeweglichkeit von $\mu^* = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und die Materialkonstante $\gamma = 1,5 \cdot 10^{-3} (\text{cm}/\text{V})^{1/2}$.

Im Prinzip kann mit der Flugzeitmethode der Ladungstransport von sowohl Löchern als auch Elektronen durch Wahl der Polarität der angelegten Spannung untersucht werden. Für die hier untersuchten Bauteile erweist sich der Elektronentransport jedoch als experimentell nicht zugänglich. Die für Elektronentransport gemessenen Ströme liefern kein auswertbares Messsignal, sondern sind von Rauschen und Störsignalen bestimmt. Dies ist begründet durch die sehr geringe effektive Elektronenbeweglichkeit der PPV-Derivate. Diese gelten als ausgeprägte Lochleiter [120], wohingegen der Elektronentransport durch den Einfang beweglicher Ladungsträger durch tiefe Fallen bestimmt ist [121]. Um dennoch eine Aussage über den Einfluss des Halogenbenzyldefekts auf den Elektronentransport zu ermöglichen, werden sogenannte „electron only“-Bauteile hergestellt, also unipolare Bauteile, in denen der Ladungstransport ausschließlich von Elektronen getragen wird [122]. Dazu wird für beide Elektroden Calcium verwendet, das auf Grund der hohen Injektionsbarriere für Löcher eine Lochinjektion in den organischen Halbleiter verhindert. Die resultierenden Strom-Spannungs-Kennlinien für 200 nm dicke, unipolare Bauteile aus 3 h- und 96 h-PPV sind in Abbildung 6.9 wiedergegeben. Die Elektronenstromdichten liegen bei vergleichbaren elektrischen Feldstärken rund fünf Größenordnungen unter den Stromdichten der bipolaren Bauteile aus Abbildung 6.3. Im Bereich hoher Spannungen ist der Elektronenstrom für 3 h Synthesezeit des OC8C8, also mit einem hohen Gehalt an Brombenzyl-Defekten, kleiner als für die Synthesezeit von 96 h. Für Spannungen von unter 10 V ist kein Unterschied zu beobachten, da die Kennlinien in diesem Bereich von Leckströmen dominiert sind. Für die „electron only“-Bauteile ist

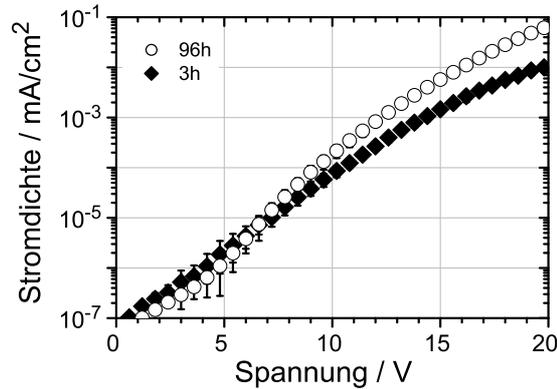


Abbildung 6.9: Elektronenstromdichte als Funktion der Spannung für 3 h (gefüllte Rauten) und 96 h (offene Kreise) Syntheszeit des OC8C8. Die jeweils 200 nm dicken Polymerschichten sind anoden- und kathodenseitig mit Calciumelektroden kontaktiert.

der Spannungsbereich, in dem die Stromdichte von Leckströmen bestimmt ist, größer als für bipolare Bauteile, da die Stromdichte des unipolaren Elektronenstroms an sich sehr gering ist.

Die Reduzierung der Elektronenstromdichte durch den Brombenzyl-Defekt kann die verringerten Stromdichten der bipolaren Leuchtdioden aus OC8C8 mit kurzer Syntheszeit erklären. Bei Verwendung geeigneter Kontaktmaterialien wie PEDOT:PSS und Ca, die eine sehr gute Loch- bzw. Elektroneninjektion erlauben, ist der Stromfluss durch eine PPV-basierte OLED von dem Transport der Elektronen und Löcher durch das Volumen des Polymers abhängig [122]. Da die Ladungsträgerrekombination in PPV-Dioden vom Langevin-Typ ist [37, 123], kann die Stromdichte dann näherungsweise mit Gleichung (2.19) für bipolaren raumladungsbegrenzten Strom beschrieben werden. Die Stromdichte der bipolaren Bauteile ist somit proportional zu $\sqrt{\mu_e \mu_h}$. Aus den Flugzeitmessungen ist bekannt, dass die Lochbeweglichkeit für verschiedene Syntheszeiten des OC8C8 konstant ist. Eine Veränderung des Faktors $\sqrt{\mu_e \mu_h}$ kann also nur durch eine verringerte Elektronenbeweglichkeit verursacht sein. Die Stromdichte der bipolaren OLEDs aus 3 h-PPV in Abbildung 6.3 liegt für eine innere Spannung von 10 V um etwa einen Faktor drei niedriger als die Stromdichte für Leuchtdioden aus 96 h-Material. Eine Spannung von 10 V entspricht für diese 130 nm dicken bipolaren Dioden einer nach $F = U/d$ berechneten elektrischen Feldstärke von 770 kV/cm. Für die 200 nm dicken „electron only“-Bauteile entspricht diese Feldstärke einer Spannung von rund 15 V. Die Elektronenstromdichte des unipolaren Bauteils aus 3 h-Material beträgt für diese Spannung rund ein Viertel der Stromdichte des Bauteils aus 96 h-PPV. Führt man diese Verringerung der Elektronen-

stromdichte auf eine reduzierte Elektronenbeweglichkeit im OC8C8 mit hohem Gehalt an Brombenzyl-Defekten zurück, so ist für die bipolaren Leuchtdioden gemäß der Proportionalität der Stromdichte zu $\sqrt{\mu_e \mu_h}$ eine Verringerung der Stromdichte von etwa $\sqrt{4} = 2$ zu erwarten. Die beobachtete Verringerung der Stromdichte um einen Faktor drei in den bipolaren OLEDs kann somit zumindest teilweise durch die verringerte Elektronenbeweglichkeit des OC8C8 mit kurzer Syntheszeit erklärt werden. Die hier durchgeführte Abschätzung stellt eine einfache Näherung dar, weil Effekte wie z. B. die Feldabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit unberücksichtigt bleiben. Sie veranschaulicht aber, dass die Reduzierung der Stromdichte in den bipolaren Leuchtdioden für einen hohen Gehalt an Brombenzyl-Defekten durch eine verringerte Elektronenbeweglichkeit erklärt werden kann, auf die es mit Abbildung 6.9 einen ersten experimentellen Hinweis gibt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die während der Gilch-Synthese nicht-eliminierten Bromatome als Elektronenfallen wirken und diese so den Ladungstransport in der Leuchtdiode beeinflussen. In zukünftigen Arbeiten kann überprüft werden, ob die Brombenzyl-Gruppen Fallen für Elektronen darstellen. Dazu können die Methoden der thermisch [75, 124] oder auch der optisch stimulierten Ströme [125] verwendet werden.

In den bipolaren OLEDs wird neben der verringerten Stromdichte auch eine verminderte Lichtemission der Leuchtdioden aus OC8C8 mit kurzer Syntheszeit beobachtet. Eine Ursache dafür können lumineszenzlöschende Eigenschaften der Brombenzyl-Defekte sein. Es wurde gezeigt, dass Halogene in PPVs lumineszenzlöschend wirken [126]. Dies kann eine Ursache für die verringerte Leuchtdichte und -effizienz der Dioden mit hohem Bromgehalt sein. Ein weiterer Grund für die verminderte Lumineszenz liegt in der oben gezeigten verringerten Elektronenbeweglichkeit der Polymere mit einem hohen Gehalt nicht-eliminierter Halogenatome. Zum einen werden auf Grund der verringerten Gesamtstromdichte weniger Exzitonen gebildet. Dies erklärt eine Abnahme der Leuchtdichte, nicht aber die Abnahme der Leuchteffizienz. Zum anderen wird durch die verringerte Elektronenbeweglichkeit der Unterschied zwischen der niedrigen Elektronen- und der verhältnismäßig hohen Lochbeweglichkeit im Polymer vergrößert. Die Rekombinationszone liegt, wie in Kapitel 2.4 beschrieben wurde, auf Grund des unausgeglichene Ladungsträgertransports nicht in der Mitte der organischen Schicht, sondern ist in Richtung der elektroneninjizierenden Kathode verschoben [38, 127]. An dieser treten Lumineszenzverluste durch strahlungslosen Zerfall der Exzitonen auf [26, 27]. Für das OC8C8 mit durch Brombenzyl-Defekten herabgesetzter Elektronenbeweglichkeit ist die Rekombinationszone noch weiter an die Kathode verschoben, so dass es verstärkt zu strahlungslosem Zerfall der Exzitonen kommt. Dies kann die Leuchteffizienz der Polymere mit kurzer Syntheszeit verringern.

Auf Grund der dargestellten Ergebnisse und Überlegungen wird angenommen, dass die schlechteren Bauteileigenschaften bei kurzer Syntheszeit, d. h. bei hohem Bromgehalt im Polymer, durch die Wirkung der Brombenzyl-Gruppe als lumineszenzlöschender Defekt und als die Elektronenbeweglichkeit verringernde Elektronenfalle verursacht wird. Um andere Effekte ausschließen zu können, muss in Zukunft untersucht werden, ob die Brombenzyl-Gruppen einen Einfluss auf die Injektionseigenschaften der Elektronen oder Löcher haben. Dazu kann z. B. mit Photoelektronenspektroskopie [128,129] oder Elektroabsorptionsmessungen [31,130] überprüft werden, ob in Abhängigkeit des Bromgehalts unterschiedliche Dipolschichten die Injektionsbarrieren verändern. Zum anderen steht der direkte experimentelle Nachweis aus, dass die Brombenzyl-Gruppen Elektronenfalle darstellen. Dies sollte in Zukunft mit der Methode der thermisch oder der optisch stimulierten Ströme geklärt werden können.

Die mit den Flugzeitmessungen bestimmte Lochbeweglichkeit von OC8C8 ist mit Werten von rund $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei typischen Feldstärken und einer Nullfeldbeweglichkeit von $\mu^* = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ verhältnismäßig hoch für polymere organische Halbleiter. Für die gängigen PPVs OC1C10 und MEH-PPV wurden Nullfeldbeweglichkeiten von $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bzw. $3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ berichtet [131,132]. Dies erklärt die auch für lange Syntheszeiten verhältnismäßig kleinen Absolutwerte der mit OC8C8 erzielten Leuchtdichte und Leuchteffizienz im Vergleich zu anderen polymeren Halbleitern. Die zuvor vorgestellten Leuchtdioden aus 96 h-Material liefern bei 12 V äußerer angelegter Spannung eine Leuchtdichte von etwa $3700 \text{ cd}/\text{m}^2$ (vergleiche Abbildung 6.3) und erreichen ihre maximale Leuchteffizienz von $0,7 \text{ cd}/\text{A}$ bei 8 V (Abbildung 6.4). Zu Vergleichszwecken wurden in der gleichen Bauteilkonfiguration Leuchtdioden aus kommerziellem OC1C10 hergestellt, das von Covion Organic Semiconductors GmbH (jetzt Merck OLED Materials GmbH) bezogen wurde. Diese Dioden erzielten bei 12 V eine Leuchtdichte von etwa $11700 \text{ cd}/\text{m}^2$ und erreichen ihre maximale Leuchteffizienz von $2,2 \text{ cd}/\text{A}$ bereits bei einer äußeren angelegten Spannung von 5 V. Die besseren Kenndaten der OC1C10-Dioden bei gleicher Emissionsfarbe können der niedrigeren Lochbeweglichkeit zugeschrieben werden. Diese wird auch durch Flugzeitmessungen an dem kommerziellen Material bestätigt, die eine Nullfeldbeweglichkeit von etwa $1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ liefern. Die hohe Lochbeweglichkeit des hier untersuchten OC8C8-PPVs ist durch die im Gegensatz zu OC1C10 und MEH-PPV symmetrisch gewählten Seitenketten verursacht.¹¹ Symmetrische Seitenketten führen zu

¹¹Die Substitution mit symmetrischen Seitenketten wurde bevorzugt, da mit den Polymeren, die in dieser Arbeit hinsichtlich Leistungsfähigkeit und Lebensdauer untersucht wurden, im Rahmen einer anderen Arbeit auch NMR-Messungen zur Aufklärung des Mechanismus der Gilch-Polymerisation durchgeführt wurden [80]. Für NMR-Messungen sind symmetrische Seitenketten von Vorteil, da sich so die Anzahl der Signale im Spektrum verringert.

verringertes Unordnungsmaß und damit zu erhöhter Ladungsträgerbeweglichkeit im amorphen Polymer [133]. Mit der hohen Ladungsträgerbeweglichkeit auf Grund der geringeren Unordnung geht auch eine erhöhte Diffusivität der Exzitonen einher, was dazu führt, dass Exzitonen aus einem größeren Bereich der Rekombinationszone zur Kathode diffundieren und dort nicht-strahlend zerfallen [134]. Dies verringert die Lichtausbeute des OC8C8 gegenüber Standardmaterialien wie OC1C10.

Eine Frage, der in diesem Kapitel noch nicht nachgegangen wurde, ist, welcher Mechanismus der Lebensdauererniedrigung durch Halogenbenzyl-Gruppen zu Grunde liegt. Darauf kann es auf Grundlage der bisherigen experimentellen Ergebnisse keine klare Antwort geben. In zukünftigen Arbeiten muss zunächst bestätigt werden, dass die Brombenzyl-Defekte als Elektronenfallen wirken und so die Bauteileigenschaften negativ beeinflussen. Ausgehend von einer vollständigen Aufklärung der Wirkung der Brombenzyl-Gruppen im unermüdeten Bauteil wird auch die Beantwortung der Frage nach dem Mechanismus der durch die Brombenzyl-Gruppen bedingten Ermüdung leichter fallen. An dieser Stelle soll es deshalb bei einem spekulativen Ansatz bleiben. Möglicherweise wird durch den Einfang eines Elektrons durch einen Brombenzyl-Defekt die Abspaltung des Bromatoms von der Polymerkette als Anion oder Radikal begünstigt. Für den Fall eines Bromanions wandert dieses feldgetrieben zur Anode, wo es nach Abgabe der Überschussladung durch Bildung von Indiumbromid oder Zinnbromid die ITO-Elektrode beschädigen könnte. Ein in der Nähe einer Elektrode freigesetztes Bromradikal könnte an die Elektrode diffundieren und diese – für ITO wie oben beschrieben und an der Kathode durch Bildung von Calciumbromid – schädigen. Ein im Volumen der organischen Schicht abgespaltenes Bromradikal würde dagegen auf Grund seiner hohen Reaktivität an anderer Stelle im Polymer bald wieder eine Bindung eingehen und so einen zusätzlichen Defekt im Material erzeugen. Denkbar ist dabei auch, dass es mit einem Wasserstoff aus der Polymerkette HBr bildet, welches zu einer Elektrode diffundieren und diese schädigen könnte.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass durch eine unvollständige Dehydrohalogenierung während der Gilch-Synthese Halogenbenzyl-Defekte im Polymer verbleiben. Diese haben einen starken negativen Einfluss auf die Effizienz und Lebensdauer der PPV-basierten Leuchtdioden. Die Halogenbenzyl-Gruppen beeinträchtigen den Elektronentransport, vermutlich indem sie als Elektronenfallen wirken. Einen Einfluss der Defekte auf die Lochbeweglichkeit wurde durch Flugzeitmessungen ausgeschlossen. Durch eine Erhöhung der Syntheszeit kann eine so weitgehende Dehydrohalogenierung erreicht werden, dass die Bauteileigenschaften nicht mehr maßgeblich durch nicht-eliminierte Halogenatome beeinflusst werden. Auf diese Weise hergestelltes Polymer soll im folgenden

Kapitel verwendet werden, um die verbleibende elektrische Ermüdung PPV-basierter Leuchtdioden zu untersuchen. Im Besonderen sollen die in diesem Kapitel eingeführten Flugzeitmessungen an OC8C8 eingesetzt werden, um zu überprüfen, ob die elektrische Ermüdung einen Einfluss auf die Lochbeweglichkeit des Polymers hat.

Kapitel 7

Elektrische Ermüdung und Ladungstransport

Die bei der elektrischen Ermüdung von organischen Leuchtdioden ablaufenden Prozesse sind nur teilweise verstanden. Eine Vielzahl verschiedener mikroskopischer Mechanismen trägt zur makroskopischen Degradation der Bauteileigenschaften bei. Mit Methoden, Material und Erkenntnissen, die in den vorherigen Kapiteln diskutiert wurden, kann ein bestimmter Aspekt dieses komplexen Vorgangs aufgeklärt werden: In diesem Kapitel wird die Frage geklärt, ob sich die Lochbeweglichkeit in PPV-basierten Leuchtdioden durch den elektrischen Betrieb ändert und ob dieser Materialparameter somit einen Einfluss auf die elektrische Ermüdung hat. Zunächst wird jedoch durch erweiterte Lebensdauer-messungen gezeigt, dass nur ein kleiner Bruchteil des organischen Materials im Betrieb der Leuchtdiode geschädigt wird. Dazu wird während eines Lebensdauerexperiments in situ die Photolumineszenz der aktiven organischen Schicht gemessen.

7.1 Ermüdung von Poly(*p*-phenylenvinylen)

Die elektrische Ermüdung organischer Leuchtdioden durch intrinsische Degradation äußert sich makroskopisch durch die Verringerung der bei gleicher Stromdichte erzielten Leuchtdichte und durch die Zunahme der Impedanz des Bauteils. Letzteres bedeutet die Abnahme der Stromdichte bei gleich bleibender Spannung respektive die Zunahme der Spannung, die zum Aufrechterhalten einer konstanten Stromdichte nötig ist. Die im vorhergehenden Kapitel vorgestellten Lebensdauer-messungen illustrieren dieses Verhalten für das hier untersuchte OC8C8-PPV. Die Suche nach den mikroskopischen Mechanismen, die diese makroskopisch beobachteten Veränderungen bewirken, hat für OLEDs, die auf PPV und dessen Derivaten basieren, verschiedene Erklärungsansätze aufgezeigt.

So wurden u. a. das elektrochemische Auflösen der Elektroden [135] und die beginnende Kristallisation der Polymerschicht [136] als mögliche Mechanismen der Ermüdung identifiziert. Die wesentliche Rolle spielt jedoch die Photooxidation des Polymerrückgrats, mit der ITO-Anode als potentieller Sauerstoffquelle [29, 30, 137–139].

Dabei bleibt unklar, wie weitgehend diese Schädigung des PPVs während des elektrischen Betriebs ist. Eine weitreichende Zerstörung der Polymerstruktur könnte eine drastische Abnahme der Leuchtdichte und ebenso die Zunahme der Klemmspannung bei gleich bleibender Stromdichte leicht erklären. Es soll daher überprüft werden, ob die elektrische Ermüdung durch die Degradation eines großen Teils des organischen Materials bedingt ist. Dazu wird im Betrieb einer Leuchtdiode simultan zum zeitlichen Verlauf der Elektrolumineszenz auch die Photolumineszenz der organischen Schicht gemessen. Während die Photolumineszenz in erster Linie eine Eigenschaft des Volumens der organischen Schicht ist, stellt die Elektrolumineszenz eine Bauteileigenschaft dar, deren Abfall bei der Ermüdung durch das komplexe Wechselspiel aus Ladungsträgerinjektion, -transport und -rekombination und strahlendem Zerfall der Exzitonen bedingt ist. Die Elektrolumineszenz wird somit z. B. durch Veränderungen an den Elektrodenkontakten beeinflusst und kann schon bei kleinen Änderungen einer beteiligten Größe stark variieren. Zwar könnte auch eine Abnahme des Photolumineszenzsignals durch verhältnismäßig kleine Änderungen im Volumen der Organik verursacht werden, wenn sich z. B. in merklichem Ausmaß lumineszenzlöschende Defekte bilden. Aber andererseits würde ein konstantes Photolumineszenzsignal im Betrieb der Leuchtdiode belegen, dass der Großteil der organischen Moleküle nicht zerstört wird. Der Anteil des Polymers, der im Betrieb degradiert, kann maximal so groß sein, dass er der Abnahme der Photolumineszenz entspricht.

In diesem Kapitel wird das in Kapitel 6 diskutierte OC8C8 mit einer Syntheszeit von 96 h verwendet. In Abbildung 7.1 ist der zeitliche Verlauf der Elektrolumineszenz zusammen mit der in situ aufgenommenen Photolumineszenz für eine Standarddiode dargestellt. Der Betrieb bei konstanter Stromdichte von 100 mA/cm^2 ermöglicht eine beschleunigte elektrische Ermüdung. Die Elektrolumineszenz ist nach fast 14 h Dauerbetrieb auf etwa ein Drittel der anfänglichen Leuchtdichte abgefallen. Im klaren Gegensatz dazu ist für die Photolumineszenz keine Abnahme zu beobachten. Dieser Eindruck wird auch durch eine lineare Anpassung der Photolumineszenzmessdaten bestätigt. Die angepasste Gerade (nicht dargestellt) hat im Rahmen der Anpassungsgenauigkeit eine Steigung von Null.

Die bei deutlich abfallender Elektrolumineszenz des Bauteils konstant bleibende Photolumineszenz der organischen Schicht zeigt, dass nur ein kleiner Bruchteil des polyme-

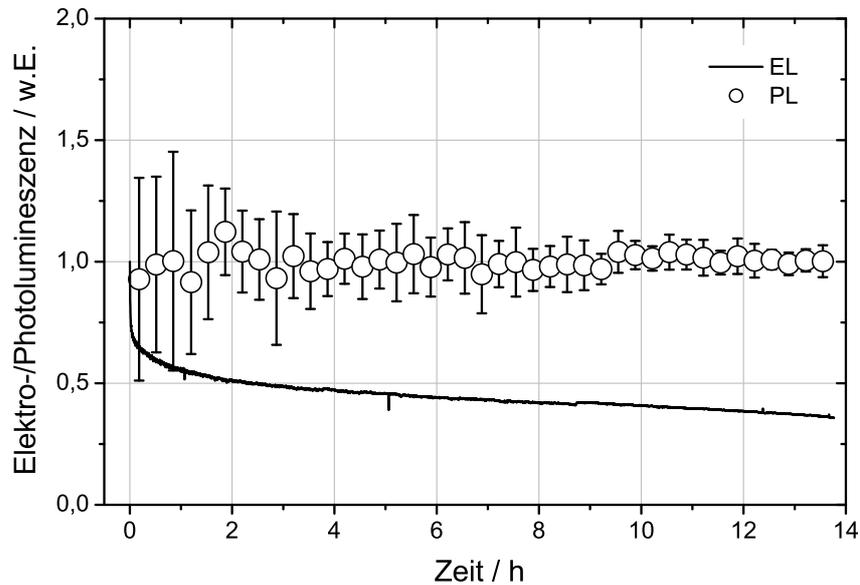


Abbildung 7.1: Zeitlicher Verlauf der Photo- und Elektrolumineszenz im Betrieb der Leuchtdiode bei einer konstanten Stromdichte von 100 mA/cm^2 . Die Elektrolumineszenz (durchgezogene Linie) ist auf ihren Anfangswert, die Photolumineszenz (offene Kreise) auf Grund des verhältnismäßig hohen Rauschens auf ihren Mittelwert normiert. In der Darstellung der Photolumineszenz entspricht jeder Datenpunkt dem Durchschnitt aus zwanzig aufeinanderfolgenden Messpunkten mit der Standardabweichung als Fehlerbalken. Die Synthesezeit des in diesem Kapitel verwendeten OC8C8 beträgt 96 h.

ren Materials von der Degradation betroffen sein kann. Die elektrische Ermüdung ist somit ein komplexerer Vorgang als eine weitgehende Zersetzung der aktiven organischen Schicht. Während also der Großteil des organischen Materials nicht direkt betroffen ist, bewirkt der kleine degradierte Anteil eine drastische Verschlechterung der Bauteileigenschaften im Verlauf der Ermüdung. Dies ist plausibel, wenn dieser Anteil die für die Elektrolumineszenz entscheidenden Mechanismen beeinflusst. So kann eine lokale Degradation an den Kontakten oder in der Rekombinationszone die Injektion der Ladungsträger bzw. den strahlenden Zerfall der Exzitonen negativ beeinflussen. Außerdem ist denkbar, dass zwar nur ein Bruchteil des Materials innerhalb des Volumens geschädigt ist, dieser aber einen maßgeblichen Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit hat. Es gibt Hinweise darauf, dass in polymeren Leuchtdioden der Ladungstransport nicht homogen durch das gesamte Volumen der Schicht, sondern entlang von Perkulationspfaden verläuft [124]. Eine Degradation von wenig Material, das jedoch innerhalb dieser belasteten Pfade liegt und den Ladungstransport entlang der Perkulationspfade stört, kann somit bereits einen

großen Einfluss auf den Ladungstransport haben, ohne dass insgesamt ein großer Anteil des Polymers degradiert ist. Außerdem muss die mögliche Ausbildung von Fallenzuständen in Betracht bezogen werden. Kapitel 4 hat verdeutlicht, dass bereits geringe Fallenkonzentrationen im Volumen des organischen Halbleiters eine große Wirkung auf den Ladungstransport haben können.

7.2 Auswirkung auf den Lochtransport

In ihrer grundlegenden Arbeit zur Ermüdung von MEH-PPV-basierten Leuchtdioden führten Scott et al. die Impedanzerhöhung im Dauerbetrieb auf verringerte Ladungsträgerbeweglichkeiten zurück, ohne dabei zwischen Elektronen- und Lochbeweglichkeit zu unterscheiden [138]. Dane und Gao schlossen aus ihrer Untersuchung lichtemittierender elektrochemischer Zellen mit MEH-PPV als elektrolumineszentes Polymer, dass die elektrische Ermüdung ihrer Bauteile mit einer Reduzierung der Elektronenbeweglichkeit einhergeht [140]. Für diesen Befund ist jedoch unklar, inwieweit er auf organische Leuchtdioden übertragen werden kann. Parker et al. konnten mit ihren Experimenten an OC1C10-Dioden die These von Scott et al. unterstützen, dass die Impedanzerhöhung für PPV-basierte Leuchtdioden nicht durch verschlechterte Injektionseigenschaften, sondern durch einen Einfluss der Ladungsträgerbeweglichkeit bestimmt ist [141]. Des Weiteren untersuchten sie unipolare Bauteile, d. h. Bauteile, in die auf Grund geeigneter gewählter Elektrodenmaterialien jeweils nur eine Ladungsträgersorte injiziert wird und in denen somit der Strom jeweils ausschließlich von Elektronen oder Löchern getragen wird. Auf diese Weise sollte die potentielle Verschlechterung der Ladungsträgerbeweglichkeit für Elektronen und Löcher getrennt nachgewiesen werden. Dabei fanden sie eine Verringerung der Elektronenbeweglichkeit, aber keine Änderung der Lochbeweglichkeit und übertrugen diese Ergebnisse auf das Ermüdungsverhalten von lichtemittierenden PPV-Dioden. Diese Experimente haben jedoch einen prinzipiellen Schwachpunkt, der die Übertragung der gewonnenen Ergebnisse auf die Ermüdung von Leuchtdioden grundsätzlich in Frage stellt. Zwar erlaubt die Verwendung unipolarer Bauteile Veränderungen der Beweglichkeit für Elektronen und Löcher getrennt zu untersuchen. Aber es wird auch nur die unipolare Ermüdung untersucht, also die Effekte, die durch einen reinen Elektronen- oder Lochstrom verursacht werden. Beispielsweise muss so eine Verringerung der Lochbeweglichkeit durch Lochfallen, die aus einer Belastung des Bauteils durch Elektronen entstehen, zwangsläufig unbemerkt bleiben. Vor allem aber liegen in unipolaren Bauteilen zu keiner Zeit Exzitonen vor. Die Rolle des strahlenden und strahlungslosen Zerfalls von Exzitonen und die damit im Bauteil abgegebene Energie für die Ermüdung von

OLEDs bleibt gänzlich außer Acht. Es ist also denkbar, dass mit den unipolaren Bauteilen andere Mechanismen untersucht wurden, als für die Ermüdung von Leuchtdioden maßgeblich sind.

Dies verdeutlicht die Notwendigkeit, den Einfluss der elektrischen Ermüdung auf die Ladungsträgerbeweglichkeit in PPV-Bauteilen zu klären, deren Aufbau dem einer typischen polymeren OLED möglichst weitgehend entspricht. In diese Richtung gehende Arbeiten gibt es für Polyfluoren-basierte Leuchtdioden. Für Polymerschichten mit einigen hundert Nanometern Dicke zwischen ITO/PEDOT:PSS und Aluminium als Anode bzw. Kathode konnte gezeigt werden, dass die Lochbeweglichkeit bei der Ermüdung unverändert bleibt und eine Verschlechterung des Kontakts zum PEDOT:PSS ursächlich für die Impedanzerhöhung ist [142,143]. In beiden Arbeiten wurde die Lochbeweglichkeit mit transienten raumladungsbegrenzten Injektionsströmen und in einem Fall [142] zusätzlich mit Flugzeitmessungen bestimmt. Auch diese Experimente spiegeln jedoch mit der Wahl von Aluminium als Kathode keinen typischen OLED-Aufbau wider. Zudem handelt es sich mit den untersuchten Polyfluorenen um eine andere Polymerklasse als die hier diskutierten PPVs.

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass OC8C8 eine große Lochbeweglichkeit aufweist und diese gut mit Flugzeitmessungen zugänglich ist. Im Folgenden soll geklärt werden, ob sie sich durch elektrische Ermüdung verändert. Dabei wird Wert darauf gelegt, mit dem Aufbau des untersuchten Bauteils möglichst nicht von einer regulären Standarddiode abzuweichen. Diese Zielsetzung wird mit der Verwendung der üblichen Elektroden – also ITO/PEDOT:PSS als Anode und Ca/Al als Kathode – erreicht. Als einziges Zugeständnis an die experimentellen Voraussetzungen der Flugzeitmessung muss die Schichtdicke des Polymers um etwa eine Größenordnung von 130 nm auf über 1 μm erhöht werden. Nur so kann gewährleistet werden, dass der Bereich der optischen Ladungsträgererzeugung klein genug gegenüber der Schichtdicke ist, um sinnvolle Flugzeitmessungen zu ermöglichen. Der Wechsel von den verhältnismäßig einfach zu handhabenden, blockierenden Aluminiumelektroden, die in den vorherigen Kapiteln dieser Arbeit für Flugzeitmessungen zum Einsatz kamen, hin zu den in Vorwärtsrichtung gut injizierenden Elektroden PEDOT:PSS und Calcium erfordert Modifikationen in der experimentellen Durchführung. Um während der Flugzeitmessungen eine Injektion von Ladungsträgern aus den Kontakten zu verhindern, muss die für die Messung verwendete Spannung in Sperrrichtung an das Bauteil angelegt werden, die Ca/Al-Elektrode muss also positiv gepolt werden. Der für die Messung der Lochbeweglichkeit untersuchte Transit der Löcher wird also von der positiv gepolten Ca/Al-Elektrode zur ITO/PEDOT:PSS-Elektrode ablaufen. Dies bedeutet aber andererseits, dass die Erzeugung der Ladungs-

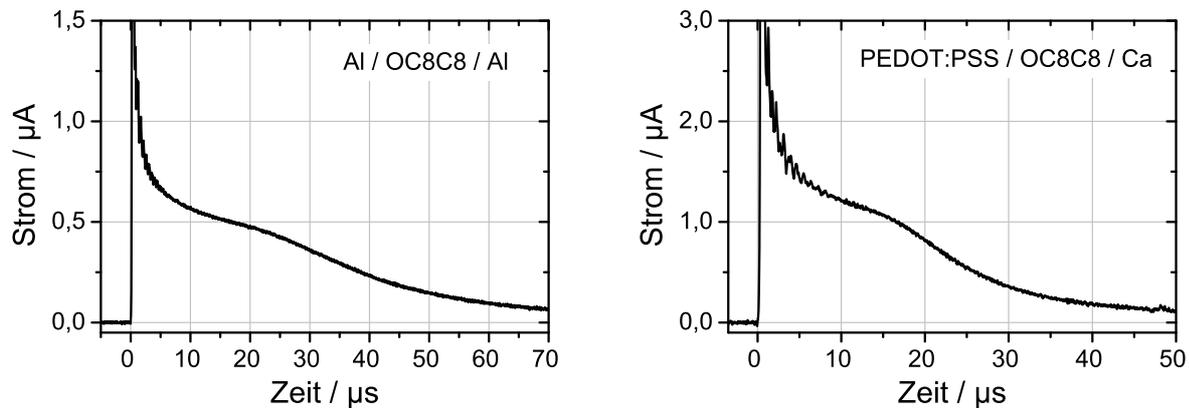


Abbildung 7.2: Ausgewählte Lochstromtransienten für OC8C8 in unterschiedlichen Bauteilkonfigurationen. Links ist die Messkurve aus Abbildung 6.7 wiedergegeben, die mit Aluminiumelektroden aufgenommen wurde. Rechts ist die Lochstromtransiente für das gleiche Material mit PEDOT:PSS und Ca/Al als Anode bzw. Kathode dargestellt. Die Schichtdicken des Polymers betragen $1,99\ \mu\text{m}$ für das Bauteil mit Aluminiumelektroden und $1,70\ \mu\text{m}$ für die Probe mit PEDOT:PSS und Ca/Al. Die elektrischen Feldstärken betragen jeweils rund $100\ \text{kV}/\text{cm}$.

träger im Bereich der Ca/Al-Elektrode stattfinden und somit die Beleuchtung der Probe durch eben diese Elektrode erfolgen muss. Die dafür erforderliche Semitransparenz der Ca/Al-Kathode wird erreicht, indem die Schichtdicke des Aluminiums von den $100\ \text{nm}$ im Standarddiodenaufbau auf $15\ \text{nm}$ reduziert wird, während die Calciumschichtdicke bei $20\ \text{nm}$ belassen wird. Dies liefert eine hinreichend transparente Kathode, ohne den Bauteilaufbau an der Grenzfläche zwischen Kathode und Polymerschicht zu verändern.

Um zu überprüfen, ob mit dem modifizierten experimentellen Vorgehen zuverlässige Flugzeitmessungen erhalten werden, sollen die Ergebnisse für die OLED-typische Struktur mit PEDOT:PSS- und Calciumelektroden zunächst mit den Messungen aus Kapitel 6 verglichen werden, die für das gleiche Material in einem Bauteilaufbau mit blockierenden Aluminiumelektroden aufgenommen wurden. Der Vergleich der zwei Lochstromtransienten für OC8C8 mit $96\ \text{h}$ Syntheszeit in Abbildung 7.2 zeigt keinen prinzipiellen Unterschied für die unterschiedlichen Bauteilkonfigurationen. Die Form der Stromtransienten mit einem nicht vollständig ausgeprägten, aber deutlichen Plateaubereich wird reproduziert. Es liegt im Wesentlichen nicht-dispersiver Lochtransport vor. Auch die Lochbeweglichkeit in Abbildung 7.3, die aus bei verschiedenen elektrischen Feldstärken aufgenommenen Stromtransienten bestimmt wird, stimmt gut mit den zum Vergleich ebenfalls dargestellten Werten aus dem vorherigen Kapitel überein. Die Built-In-Spannung des Bauteils mit PEDOT:PSS- und Calciumelektroden wird über die Differenz der Austritts-

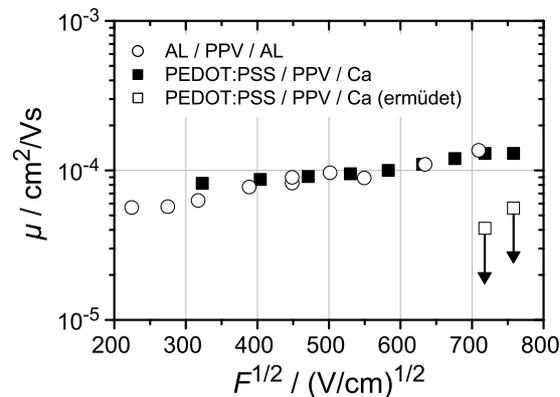


Abbildung 7.3: Lochbeweglichkeit des OC8C8 gemessen in unterschiedlichen Bauteilkonfigurationen als Funktion der Wurzel der elektrischen Feldstärke. Dargestellt sind die Daten aus Abbildung 6.8 für eine Probe mit Aluminiumkontakten (offene Kreise) und die Werte für einen Bauteilaufbau mit PEDOT:PSS und Ca/Al als Anode bzw. Kathode (geschlossene Quadrate). Ebenfalls dargestellt (offene Quadrate) sind die aus dispersivem Transport ermittelten Werte für die Probe mit Elektroden aus PEDOT:PSS und Ca/Al nach elektrischer Ermüdung. Die Pfeile deuten an, dass diese Werte lediglich Obergrenzen für die Lochbeweglichkeit darstellen.

arbeiten von PEDOT:PSS und Calcium zu 2,3 V abgeschätzt und bei der Berechnung der effektiven elektrischen Feldstärken und der Lochbeweglichkeit berücksichtigt. Der Einfluss auf die berechneten Werte ist aber auf Grund der Dicke der organischen Schicht und den damit einhergehenden hohen äußeren angelegten Spannungen (20-100 V) ohnehin gering.

Die Ermüdung des Bauteils mit PEDOT:PSS und Ca/Al als Elektroden ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Der prinzipielle Verlauf entspricht den Lebensdauermessungen der Leuchtdioden mit einer Schichtdicke des Polymers von 130 nm, die in Kapitel 6 vorgestellt wurden. Jedoch laufen Abfall der Leuchtdichte und Anstieg der angelegten Spannung wesentlich schneller ab, obwohl das Bauteil mit einer geringeren Stromdichte von $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ betrieben wird. Bereits nach 3 h ist die Leuchtdichte auf 10 % ihres Anfangswertes abgefallen. Die wesentlich höhere Betriebsspannung, die für die Ermüdung der dickeren Probe nötig ist, kann nur bedingt als mögliche Ursache für die beschleunigte Ermüdung herangezogen werden. Zwar beträgt die zu Beginn der elektrischen Ermüdung angelegte Spannung im Fall der $1,70 \mu\text{m}$ dicken Probe 153 V und für die nur 130 nm dicke Probe aus dem vorherigen Kapitel lediglich 5,6 V, der Unterschied der elektrischen Feldstärken von $900 \text{ kV}/\text{cm}$ bzw. $431 \text{ kV}/\text{cm}$ ist jedoch nicht so stark ausgeprägt.

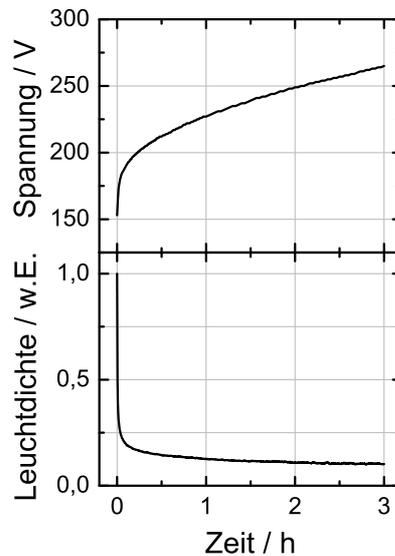


Abbildung 7.4: Elektrische Ermüdung der 1,70 µm dicken OC8C8-Leuchtdiode für Flugzeitmessungen. Oben ist die für das Einprägen der konstanten Stromdichte von 10 mA/cm^2 nötige angelegte Spannung und unten die auf ihren Anfangswert normierte Leuchtdichte dargestellt.

Die beobachtete beschleunigte Ermüdung spricht dafür, dass ein wesentlicher Mechanismus der Ermüdung im Volumen der Polymerschicht abläuft. Eine Verringerung der Ladungsträgerbeweglichkeit hat einen größeren Einfluss auf das Bauteilverhalten, wenn die organische Schicht dicker ist. Dahingegen sollte eine Veränderung der Injektionsbarrieren einen Einfluss auf das Ermüdungsverhalten haben, der nicht wesentlich von der Schichtdicke des Bauteils abhängt.

Die nach der elektrischen Ermüdung aufgenommenen Lochstromtransienten zeigen in linearer Darstellung ein merkmalsloses Abfallen des Stroms. Sie sind in Abbildung 7.5 neben den Messungen, die vor der Ermüdung am gleichen Bauteil gemacht wurden, in doppellogarithmischer Auftragung dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass der Lochtransport durch die elektrische Ermüdung der PPV-basierten Leuchtdiode drastisch beeinflusst wird. Die Stromtransienten des ermüdeten Bauteils zeigen selbst in doppellogarithmischer Darstellung praktisch keine besonderen Merkmale. Die elektrische Ermüdung verursacht also einen Übergang von im Wesentlichen nicht-dispersivem Transport im nicht ermüdeten Bauteil zu fast vollständig dispersivem Transport in der ermüdeten OLED. Lediglich in den beiden Messungen bei den höchsten Spannungen (90 V und 100 V) deutet sich jeweils ein Knick in der Transiente an. Mit den daraus bestimmten Transitzeiten wird die Lochbeweglichkeit nach Gleichung (3.3) zu $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei

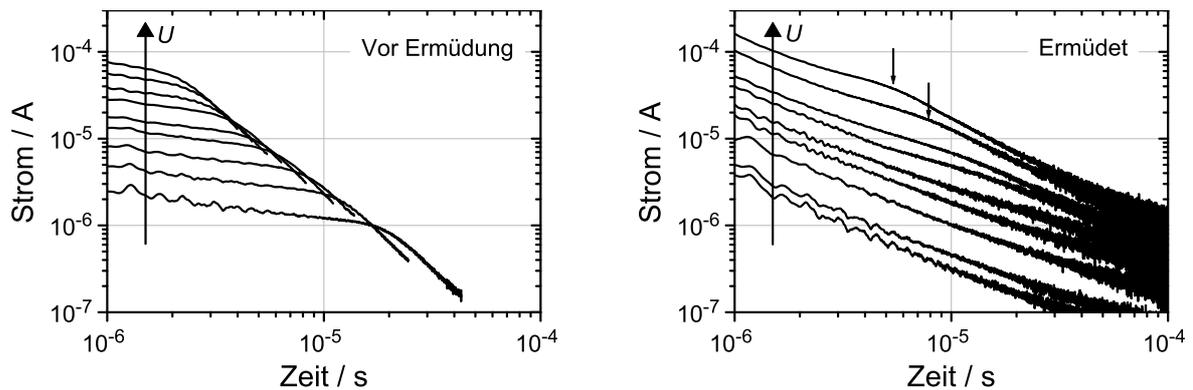


Abbildung 7.5: Lochstromtransienten für OC8C8 vor (links) und nach (rechts) der in Abbildung 7.4 gezeigten elektrischen Ermüdung für verschiedene Spannungen in doppellogarithmischer Auftragung. Die großen Pfeile zeigen die Richtung zunehmender äußerer angelegter Spannung, die für die einzelnen Messungen zwischen 20 V und 100 V liegt. Rechts ist für die zwei Stromtransienten, in denen sich ein Knick andeutet, die daraus bestimmte Transitzeit jeweils mit einem Pfeil markiert.

einer elektrischen Feldstärke von 575 kV/cm und $4,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 516 kV/cm berechnet. Diese Werte betragen rund ein Drittel der Lochbeweglichkeit im nicht ermüdeten Bauteil bei gleicher elektrischer Feldstärke und sind zusammen mit dieser in Abbildung 7.3 dargestellt. Die für die ermüdete Leuchtdiode bestimmten Werte stellen jedoch auf Grund des dispersiven Charakters des Lochtransports nur eine Obergrenze für die tatsächliche Lochbeweglichkeit dar. Wie in Abschnitt 3.4 erläutert wurde, beschreibt die Transitzeit im dispersiven Fall den Transport der nicht relaxierten Ladungsträger, welche die organische Schicht bereits durchquert haben, während sich der Großteil der Ladungsträger noch nahe dem Ort ihrer optischen Erzeugung befindet. Die tatsächliche Lochbeweglichkeit für Transport im thermodynamischen Gleichgewicht liegt also wesentlich unter den Obergrenzen, die aus dem fast vollständig dispersiven Transport des ermüdeten Bauteils ermittelt wurden.

Das Experiment der Flugzeitmessungen vor und nach elektrischer Ermüdung an einer Leuchtdiode aus OC8C8-PPV mit typischen OLED-Elektroden zeigt, dass sich der Lochtransport im Laufe der Ermüdung stark verändert. Damit ist zumindest ein Grund für die durch die Ermüdung erhöhte Impedanz der PPV-basierten Leuchtdioden aufgeklärt. Die starke Verschlechterung des Lochtransports kann durch Lochfallen verursacht sein, die während der Ermüdung des Bauteils entstehen. Aus Kapitel 4 ist bekannt, dass Fallenzustände im amorphen organischen Halbleiter den hier für OC8C8 bei elektrischer Ermüdung beobachteten Übergang von nicht-dispersivem zu dispersivem Ladungstrans-

port verursachen können. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen außerdem, dass die Flugzeitmessung eine sehr sensitive Methode zur Detektion von Veränderungen im Bauteil ist. Damit steht mit den hier eingeführten Flugzeitmessungen an Leuchtdioden aus OC8C8 mit OLED-typischen Elektroden ein interessantes Mittel zur Verfügung, um die elektrische Ermüdung organischer Leuchtdioden weiter aufzuklären. So könnte damit in Zukunft z. B. direkt überprüft werden, ob Änderungen im Aufbau der OLED die Verschlechterung des Lochtransports im Betrieb abmildern. In weiteren Arbeiten sollte zunächst aber untersucht werden, ob der hier beobachtete Effekt generell auch für PPV-Derivate mit anderen Seitenketten als im OC8C8 auftritt. Dies sollte der Fall sein, wenn die Verschlechterung des Lochtransports durch Fallen bedingt ist, die durch die zu Beginn des Kapitels angesprochene Oxidation des Polymerrückgrats entstehen. Ob während der Ermüdung tatsächlich Lochfallen entstehen und diese verantwortlich für die beobachtete Verschlechterung des Lochtransports sind könnte z. B. mit der Methode der thermisch stimulierten Ströme untersucht werden.

Neben der Verschlechterung des Lochtransports müssen auch noch andere Mechanismen eine wesentliche Rolle in der elektrischen Ermüdung der OC8C8-OLEDs spielen. Entsprechend der Diskussion der Bauteileigenschaften in Kapitel 6 würde eine Verringerung der Lochbeweglichkeit ohne sonstige Veränderungen im Bauteil eine Erhöhung der Leuchteffizienz bewirken. Dies ist, wie gesehen, im Langzeitbetrieb der Leuchtdioden nicht der Fall. Es ist also anzunehmen, dass zumindest auch die Elektronenbeweglichkeit durch die Ermüdung beeinflusst wird, und/oder dass die entstandenen Fallen lumineszenzlöschend wirken. Des Weiteren sagen die Ladungstransportmessungen nichts über eine mögliche Degradation der Kontakte während der elektrischen Ermüdung aus. Es bleiben also immer noch Fragen offen, die es in Zukunft zu beantworten gilt.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, den Ladungstransport und die elektrische Ermüdung in organischen Leuchtdioden zu untersuchen und für Leuchtdioden auf Basis eines PPV-Derivats den Einfluss der Ermüdung auf den Lochtransport im polymeren Halbleiter aufzuklären.

Zunächst wurde der Einfluss von Fallenzuständen auf den Ladungstransport in amorphen organischen Halbleitern mit Flugzeitmessungen untersucht. Dazu wurde ein Modellsystem aus niedermolekularen Verbindungen verwendet. In Schichten aus α -NPD wurden durch Dotierung mit 1-NaphDATA gezielt zusätzliche Lochfallen mit definierter Konzentration eingebracht. Für eine moderate Dotierung im Bereich von Promillebruchteilen bleibt der nicht-dispersive Lochtransport des α -NPD erhalten, allerdings mit einer um Größenordnungen verringerten Ladungsträgerbeweglichkeit. Die Abnahme der Lochbeweglichkeit kann mit den in dieser Arbeit vorgestellten theoretischen Grundlagen beschrieben werden. Für eine erhöhte Dotierung mit Lochfallen im Promillebereich wurde der Übergang zu dispersivem Ladungstransport gezeigt. Dieser konnte auf die Erhöhung der energetischen Unordnung im ungeordneten organischen Halbleiter durch die zusätzlichen Fallenzustände zurückgeführt werden. Der Übergang von nicht-dispersivem zu dispersivem Transport bei Erhöhung der energetischen Unordnung wird durch die in dieser Arbeit erstmals vorgeschlagene Kombination aus effektiver und kritischer Breite der energetischen Zustandsdichte des organischen Halbleiters beschrieben.

Mit dem Modellsystem aus mit 1-NaphDATA dotiertem α -NPD wurden weiterhin unipolare Dioden mit einer räumlichen Verteilung von Lochfallen realisiert. Mit diesen konnte die analytische Lösung für raumladungsbegrenzte Ströme mit einer räumlich inhomogenen Fallenverteilung experimentell bestätigt werden. Mit der in dieser Arbeit hergeleiteten analytischen Lösung für ein Dreischichtsystem konnten auch die räumlichen Verteilungen der Ladungsträgerdichte und der elektrischen Feldstärke im inhomogen dotierten Bauteil berechnet werden.

Die elektrische Ermüdung organischer Leuchtdioden wurde an OC8C8 untersucht, einem nach der Gilch-Route synthetisierten löslichen PPV-Derivat. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine unvollständige Dehydrohalogenierung während der Synthese einen Halogenbenzyl-Defekt im Polymer verursacht, der bereits in geringen Mengen die Leistungsfähigkeit und die Lebensdauer der aus dem Material hergestellten Leuchtdioden limitiert. Durch Flugzeitmessungen wurde die Wirkung des Defekts als Lochfalle ausgeschlossen. Erste experimentelle Hinweise deuten darauf hin, dass der Halogenbenzyl-Defekt als Elektronenfalle wirkt. Der genaue Mechanismus, mit dem dieser Defekt die organische Leuchtdiode negativ beeinflusst, muss jedoch in weiteren Arbeiten geklärt werden. Es konnte gezeigt werden, dass der Halogenbenzyl-Defekt durch eine einfache Verlängerung der Synthesezeit weitgehend eliminiert und so die Lebensdauer der Leuchtdioden erheblich erhöht werden kann.

Mit dem auf diese Art optimierten OC8C8 wurde der Einfluss der elektrischen Ermüdung auf den Ladungstransport untersucht. Dazu wurden Flugzeitmessungen realisiert, in denen das untersuchte Bauteil nicht die für Flugzeitmessungen üblicherweise verwendeten blockierenden Aluminiumelektroden aufweist, sondern die in einem regulären OLED-Aufbau verwendete Anode und Kathode aus PEDOT:PSS bzw. Calcium. Durch Flugzeitmessungen vor und nach elektrischer Ermüdung wurde gezeigt, dass der im Wesentlichen nicht-dispersive Lochtransport der unermüdeten Leuchtdiode aus OC8C8 durch den elektrischen Betrieb vollständig dispersiv wird. Aus den Untersuchungen am Modellsystem des mit 1-NaphDATA dotierten α -NPDs ist bekannt, dass dies durch zusätzliche Fallenzustände im Material verursacht sein kann. Mit der nachgewiesenen Verringerung der Lochbeweglichkeit im elektrischen Betrieb der PPV-basierten Leuchtdiode ist eine Ursache für die bei der elektrischen Ermüdung beobachtete Zunahme der Impedanz der OLED aufgeklärt.

Abkürzungen und Symbole

Verwendete Abkürzungen:

1-NaphDATA	4,4',4''-Tris(N-(1-naphthyl)-N-phenylamino)-triphenylamin
α -NPD	N,N'-Bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin
CIE	franz.: <i>Commission internationale de l'éclairage</i> , Internationale Beleuchtungskommission
DOS	engl.: <i>density of states</i> , Zustandsdichte
EL	Elektrolumineszenz
HOMO	engl.: <i>highest occupied molecular orbital</i> , höchstes besetztes Molekülorbital
ITO	engl.: <i>Indium Tin Oxide</i> , Indiumzinnoxid
KOtBu	Kalium- <i>tert.</i> -Butanolat
LUMO	engl.: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> , niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MEH-PPV	Poly[(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)- <i>p</i> -phenylen)vinylen]
NMR	engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernresonanzspektroskopie
OC8C8	Poly[(2,5-di(2-ethylhexyloxy)- <i>p</i> -phenylen)vinylen]
OC1C10	Poly[(2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)- <i>p</i> -phenylen)vinylen]
OLED	engl.: <i>organic light-emitting diode</i> , organische Leuchtdiode
ppm	engl.: <i>parts per million</i> , Teile pro Million
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)
PL	Photolumineszenz
PPV	Poly(<i>p</i> -phenylenvinylen)
PSS	Poly(styrolsulfonat)
SCLC	engl.: <i>space charge limited currents</i> , raumladungsbegrenzte Ströme
TBB	Tolan-Bisbenzyl
THF	Tetrahydrofuran
TSC	engl.: <i>thermally stimulated currents</i> , thermisch stimulierte Ströme

Verwendete Symbole:

A	Diodenfläche
α	Absorptionskoeffizient
B	Rekombinationskoeffizient
c	Fallenkonzentration
C	Probenkapazität
d	Probendicke
e	Elementarladung
E	Energie
E_f	Fermienergie
E_t	Fallentiefe
E_{vac}	Vakuumniveau
ϵ_0	Permittivität des Vakuums
ϵ_r	Relative Permittivität
F	Elektrische Feldstärke
Φ	Stromreduzierender Faktor bei räumlicher Fallenverteilung
G, H	Termabkürzungen (Definitionen auf Seite 63)
γ	Materialkonstante, Stärke der Feldabhängigkeit der Beweglichkeit
I	Lichtintensität
j	Stromdichte
J	Strom
k	Boltzmann-Konstante
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
μ^*	Nullfeldbeweglichkeit
$\tilde{\mu}$	Ladungsträgerbeweglichkeit für $\hat{\sigma} \rightarrow 0$
n	Ladungsträgerdichte
n_f	Dichte der freien Ladungsträger
n_{inj}	Dichte der injizierten Überschussladungsträger
n_t	Dichte der in Fallen gefangenen Ladungsträger
ν	Frequenz
N	Zustandsdichte
q	Ladung eines Ladungsträgers
Q	Ladung
R_{ij}	Räumlicher Abstand zwischen zwei Zuständen i und j

σ	Breite der gaußförmigen Zustandsdichte im organischen Halbleiter
σ_c	Kritische Breite der Zustandsdichte für Übergang zu dispersivem Transport
σ_{eff}	Effektive Breite der Zustandsdichte mit Fallenzuständen
$\hat{\sigma}$	Unordnungsparameter
t	Zeit
$t_{1/2}$	Lebensdauer
T	Temperatur
θ	Trappingparameter
τ	Transitzeit
τ^*	Transitzeit unter raumladungsbegrenzten Bedingungen
U	Elektrische Spannung
U_{bi}	Built-In-Spannung
v	mittlere Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger
W	Austrittsarbeit
x	Ortskoordinate
x, y, z	CIE-Farbkoordinaten

Abbildungsverzeichnis

2.1	Zustandsdichte im organischen Halbleiter	10
2.2	Aufbau und Funktionsweise einer OLED	15
2.3	Built-In-Spannung und Flachbandfall in einer OLED	18
3.1	Elektrodenmaterialien	26
3.2	α -NPD und 1-NaphDATA	27
3.3	Transmissionsspektrum von α -NPD	28
3.4	PPV-Derivate	29
3.5	Transmissions- und Elektrolumineszenzspektrum von OC8C8	30
3.6	PPV-Synthese nach Gilch	31
3.7	Aufbau der organischen Leuchtdioden	33
3.8	Koverdampfen niedermolekularer organischer Halbleiter	36
3.9	Messprinzip zur Erfassung von Photo- und Elektrolumineszenz	39
3.10	Messprinzip für Flugzeitmessungen	40
3.11	Nicht-dispersiver Ladungstransport	42
3.12	Stromtransiente im Kleinsignalfall und für Raumladungsbedingungen	43
3.13	Relaxation von Ladungsträgern in der DOS	45
3.14	Dispersiver Ladungstransport	46
4.1	Lochstromtransienten für undotiertes α -NPD	50
4.2	Lochbeweglichkeit für undotiertes und moderat dotiertes α -NPD	51
4.3	Lochstromtransienten für undotiertes und moderat dotiertes α -NPD	53
4.4	Lochstromtransienten für stark dotiertes α -NPD	56
5.1	Modellsystem für räumliche Ladungsträgerverteilungen	66
5.2	Φ als Funktion von θ für verschiedene räumliche Fallenverteilungen	68
5.3	Stromdichte für undotiertes und homogen dotiertes α -NPD	70
5.4	Stromdichte für verschiedene räumliche Fallenverteilungen	71

5.5	Ladungsträgerdichte und elektrische Feldstärke für verschiedene räumliche Fallenverteilungen	74
6.1	Defekte in PPV-Derivaten	79
6.2	Stromdichte und Leuchtdichte für bromiertes und unbromiertes OC8C8 .	82
6.3	Stromdichte und Leuchtdichte für verschiedene Syntheszeiten des OC8C8	84
6.4	Leuchteffizienz für verschiedene Syntheszeiten des OC8C8	85
6.5	Lebensdauermessungen für verschiedene Syntheszeiten des OC8C8 . . .	86
6.6	Bromgehalt und Lebensdauer für verschiedene Syntheszeiten des OC8C8	87
6.7	Lochstromtransienten für 3 h und 96 h Syntheszeit des OC8C8	90
6.8	Lochbeweglichkeit für 3 h und 96 h Syntheszeit des OC8C8	91
6.9	Elektronenstromdichte für 3 h und 96 h Syntheszeit des OC8C8	92
7.1	Photo- und Elektrolumineszenz im Betrieb der OC8C8-OLED	99
7.2	Lochstromtransienten für OC8C8 in verschiedenen Bauteilkonfigurationen	102
7.3	Lochbeweglichkeit für OC8C8 in verschiedenen Bauteilkonfigurationen und vor und nach elektrischer Ermüdung	103
7.4	Elektrische Ermüdung der OC8C8-OLED für Flugzeitmessungen	104
7.5	Lochstromtransienten für OC8C8 vor und nach elektrischer Ermüdung .	105

Literatur- und Quellenverzeichnis

- [1] B. Watterson, *Calvin and Hobbes*, Universal Press Syndicate, Kansas City (23.04.1993).
- [2] C. W. Tang und S. A. van Slyke, *Applied Physics Letters* **51**(12), 913 (1987).
- [3] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns und A. B. Holmes, *Nature* **347**(6293), 539 (1990).
- [4] D. Braun und A. J. Heeger, *Applied Physics Letters* **58**(18), 1982 (1991).
- [5] A. B. Chwang, M. A. Rothman, S. Y. Mao, R. H. Hewitt, M. S. Weaver, J. A. Silvernail, K. Rajan, M. Hack, J. J. Brown, X. Chu, L. Moro, T. Krajewski und N. Rutherford, *Applied Physics Letters* **83**(3), 413 (2003).
- [6] Osram GmbH, *Gemeinsam neue Lichtmärkte erschließen*, Pressemitteilung (10.09.2006).
- [7] S. R. Forrest, *Nature* **428**(6986), 911 (2004).
- [8] H. Aziz und Z. D. Popovic, *Chemistry of Materials* **16**(23), 4522 (2004).
- [9] D. Hertel, C. D. Müller und K. Meerholz, *Chemie in unserer Zeit* **39**(5), 336 (2005).
- [10] E. Silinsh und V. Capek, *Organic Molecular Crystals*, AIP Press, New York (1994).
- [11] M. Pope und C. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, New York (1999).
- [12] W. Brütting, *Physics of Organic Semiconductors*, Wiley-VCH, Weinheim (2005).
- [13] M. Schwörer und H.-C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper*, Wiley-VCH, Weinheim (2005).

-
- [14] H. Bässler, *Physica Status Solidi B* **175**(1), 15 (1993).
- [15] A. Miller und E. Abrahams, *Physical Review* **120**(3), 745 (1960).
- [16] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley-Interscience, New York (1969).
- [17] N. Karl, *Getting Beyond Impurity-limited Transport in Organic Photoconductors*, Elsevier, in *Defect Control in Semiconductors*, Amsterdam (1990).
- [18] M. A. Lampert und P. Mark, *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York (1970).
- [19] M. A. Abkowitz, H. A. Mizes und J. S. Facci, *Applied Physics Letters* **66**(10), 1288 (1995).
- [20] R. Kersting, U. Lemmer, M. Deussen, H. J. Bakker, R. F. Mahrt, H. Kurz, V. I. Arkhipov, H. Bässler und E. O. Gobel, *Physical Review Letters* **73**(10), 1440 (1994).
- [21] M. Deussen, M. Scheidler und H. Bässler, *Synthetic Metals* **73**(2), 123 (1995).
- [22] J. L. Brédas, J. Cornil und A. J. Heeger, *Advanced Materials* **8**(5), 447 (1996).
- [23] M. Rohlffing und S. G. Louie, *Physical Review Letters* **82**(9), 1959 (1999).
- [24] J. W. van der Horst, P. A. Bobbert, M. A. J. Michels und H. Bässler, *Journal of Chemical Physics* **114**(15), 6950 (2001).
- [25] A. Dodabalapur, *Solid State Communications* **102**(2-3), 259 (1997).
- [26] G. Vaubel, H. Bässler und D. Möbius, *Chemical Physics Letters* **10**(3), 334 (1971).
- [27] H. Becker, S. E. Burns und R. H. Friend, *Physical Review B* **56**(4), 1893 (1997).
- [28] M. Deussen, P. H. Bolivar, G. Wegmann, H. Kurz und H. Bässler, *Chemical Physics* **207**(1), 147 (1996).
- [29] S. Karg, J. C. Scott, J. R. Salem und M. Angelopoulos, *Synthetic Metals* **80**(2), 111 (1996).
- [30] S. A. Carter, M. Angelopoulos, S. Karg, P. J. Brock und J. C. Scott, *Applied Physics Letters* **70**(16), 2067 (1997).

- [31] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik und W. J. Feast, *Applied Physics Letters* **75**(12), 1679 (1999).
- [32] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito und K. Seki, *Advanced Materials* **11**(8), 605 (1999).
- [33] A. Kahn, N. Koch und W. Y. Gao, *Journal of Polymer Science Part B* **41**(21), 2529 (2003).
- [34] K. C. Kao und W. Hwang, *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press, Oxford (1981).
- [35] N. F. Mott und R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Dover Publications, New York (1940).
- [36] R. H. Parmenter und W. Ruppel, *Journal of Applied Physics* **30**(10), 1548 (1959).
- [37] P. Langevin, *Annales de Chimie et de Physique* **28**, 289 (1903).
- [38] F. Neumann, Y.A. Genenko, R. Schmechel und H. von Seggern, *Synthetic Metals* **150**(3), 291 (2005).
- [39] P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty und M. E. Thompson, *Applied Physics Letters* **65**(23), 2922 (1994).
- [40] J. McElvain, H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. N. Miller, D. M. Roitman, J. R. Sheats und R. L. Moon, *Journal of Applied Physics* **80**(10), 6002 (1996).
- [41] H. Aziz, Z. Popovic, C. P. Tripp, N. X. Hu, A. M. Hor und G. Xu, *Applied Physics Letters* **72**(21), 2642 (1998).
- [42] F. Steuber, J. Staudigel, M. Stossel, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Spreitzer, F. Weissortel und J. Salbeck, *Advanced Materials* **12**(2), 130 (2000).
- [43] D. E. Loy, B. E. Koene und M. E. Thompson, *Advanced Functional Materials* **12**(4), 245 (2002).
- [44] Y. Kim, D. Choi, H. Lim und C. S. Ha, *Applied Physics Letters* **82**(14), 2200 (2003).
- [45] H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. McElvain, J. N. Miller, R. L. Moon, D. B. Roitman und J. R. Sheats, *ANTEC'97* **724**(1266) (1997).
- [46] Y. Shirota, K. Okumoto und H. Inada, *Synthetic Metals* **111**, 387 (2000).

- [47] B. Ilschner und R. F. Singer, *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik*, Springer, Berlin (2002).
- [48] H. Aziz, Z. D. Popovic, N. X. Hu, A. M. Hor und G. Xu, *Science* **283**(5409), 1900 (1999).
- [49] Z. D. Popovic, S. Xie, N. Hu, A. Hor, D. Fork, G. Anderson und C. Tripp, *Thin Solid Films* **363**(1-2), 6 (2000).
- [50] G. C. M. Silvestre, M. T. Johnson, A. Giraldo und J. M. Shannon, *Applied Physics Letters* **78**(11), 1619 (2001).
- [51] P. Cusumano, F. Buttitta, A. Di Cristofalo und C. Cali, *Synthetic Metals* **139**(3), 657 (2003).
- [52] Z. D. Popovic, H. Aziz, A. Ioannidis, N. X. Hu und P. N. M. dos Anjos, *Synthetic Metals* **123**(1), 179 (2001).
- [53] Z. D. Popovic, H. Aziz, N. X. Hu, A. Ioannidis und P. N. M. dos Anjos, *Journal of Applied Physics* **89**(8), 4673 (2001).
- [54] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton (1996).
- [55] Y. Gassenbauer, Unveröffentlichte Ergebnisse (2006).
- [56] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi und K. Seki, *Journal of Applied Physics* **87**(1), 295 (2000).
- [57] H. Heil, J. Steiger, S. Karg, M. Gastel, H. Ortner, H. von Seggern und M. Stossel, *Journal of Applied Physics* **89**(1), 420 (2001).
- [58] E. E. Huber und C. T. Kirk, *Surface Science* **5**(4), 447 (1966).
- [59] S. A. VanSlyke, C. H. Chen und C. W. Tang, *Applied Physics Letters* **69**(15), 2160 (1996).
- [60] Z. Q. Gao, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, R. M. Chen, T. Y. Luh, J. Shi und C. W. Tang, *Applied Physics Letters* **74**(6), 865 (1999).
- [61] D. Grozea, A. Turak, Y. Yuan, S. Han, Z. H. Lu und W. Y. Kim, *Journal of Applied Physics* **101**(3), 033522 (2007).

- [62] T. Kato, T. Mori und T. Mizutani, *Thin Solid Films* **393**(1-2), 109 (2001).
- [63] Y. Sato, S. Ichinosawa und H. Kanai, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **4**(1), 40 (1998).
- [64] E. W. Forsythe, V. E. Choong, T. Q. Le und Y. L. Gao, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **17**(6), 3429 (1999).
- [65] Y. Kijima, N. Asai und S. Tamura, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1* **38**(9A), 5274 (1999).
- [66] A. Rajagopal, C. I. Wu und A. Kahn, *Journal of Applied Physics* **83**(5), 2649 (1998).
- [67] B. Lu, H. J. Zhang, H. Y. Li, S. N. Bao, P. He und T. L. Hao, *Physical Review B* **68**(12), 125410 (2003).
- [68] I. G. Hill und A. Kahn, *Journal of Applied Physics* **84**(10), 5583 (1998).
- [69] T. Chassé, C. I. Wu, I. G. Hill und A. Kahn, *Journal of Applied Physics* **85**(9), 6589 (1999).
- [70] I. G. Hill und A. Kahn, *Journal of Applied Physics* **86**(4), 2116 (1999).
- [71] I. G. Hill und A. Kahn, *Journal of Applied Physics* **86**(8), 4515 (1999).
- [72] I. G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz und A. Kahn, *Applied Surface Science* **166**(1-4), 354 (2000).
- [73] W. Y. Gao und A. Kahn, *Journal of Applied Physics* **94**(1), 359 (2003).
- [74] J. Staudigel, *Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg* (1999).
- [75] N. von Malm, R. Schmechel und H. von Seggern, *Synthetic Metals* **126**(1), 87 (2002).
- [76] A. Kraft, A. C. Grimsdale und A. B. Holmes, *Angewandte Chemie - International Edition* **37**(4), 402 (1998).
- [77] D. Braun, E. G. J. Staring, R. Demandt, G. L. J. Rikken, Y. Kessener und A. H. J. Venhuizen, *Synthetic Metals* **66**(1), 75 (1994).

- [78] T. Schwalm und M. Rehahn, *Macromolecules* **40**(11), 3921 (2007).
- [79] T. Schwalm, J. Wiesecke, S. Immel und M. Rehahn, *Macromolecules* **40**(25), 8842 (2007).
- [80] T. Schwalm, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2008).
- [81] H. G. Gilch und W. L. Wheelwright, *Journal of Polymer Science Part A-1* **4**(6PA1), 1337 (1966).
- [82] J. Steiger, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2001).
- [83] N. von Malm, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2003).
- [84] H. Heil, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2004).
- [85] A. Hepp, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2005).
- [86] H. Heil, G. Andress, R. Schmechel, H. von Seggern, J. Steiger, K. Bonrad und R. Sprengard, *Journal of Applied Physics* **97**(12), 124501 (2005).
- [87] N. Karl, *Kurzzeitspektroskopische Untersuchungen*, Steinkopff Verlag, in *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Darmstadt (1995).
- [88] P. M. Borsenberger und D. Weiss, *Organic Photoreceptors for Xerography*, Eastman Kodak Company, Rochester (1998).
- [89] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim (1996).
- [90] H. Scher und E. W. Montroll, *Physical Review B* **12**(6), 2455 (1975).
- [91] Z. B. Deng, S. T. Lee, D. P. Webb, Y. C. Chan und W. A. Gambling, *Synthetic Metals* **107**(2), 107 (1999).
- [92] S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, Y. Yamaguchi und T. Tsutsui, *Synthetic Metals* **111**, 331 (2000).
- [93] B. J. Chen, C. S. Lee, S. T. Lee, P. Webb, Y. C. Chan, W. Gambling, H. Tian und W. H. Zhu, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1* **39**(3A), 1190 (2000).
- [94] S. C. Tse, S. W. Tsang und S. K. So, *Journal of Applied Physics* **100**(6), 063708 (2006).

- [95] A. Hepp, N. von Malm, R. Schmechel und H. von Seggern, *Synthetic Metals* **138**(1-2), 201 (2003).
- [96] D. C. Hoesterey und G. M. Letson, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **24**(12), 1609 (1963).
- [97] U. Wolf, H. Bässler, P. M. Borsenberger und W. T. Gruenbaum, *Chemical Physics* **222**(2-3), 259 (1997).
- [98] P. M. Borsenberger, L. T. Pautmeier und H. Bässler, *Physical Review B* **46**(19), 12145 (1992).
- [99] P. M. Borsenberger, R. Richert und H. Bässler, *Physical Review B* **47**(8), 4289 (1993).
- [100] D. Hertel, H. Bässler, U. Scherf und H. H. Horhold, *Journal of Chemical Physics* **110**(18), 9214 (1999).
- [101] P. M. Borsenberger, W. T. Gruenbaum, U. Wolf und H. Bässler, *Chemical Physics* **234**(1-3), 277 (1998).
- [102] P. M. Borsenberger und J. J. Fitzgerald, *Journal of Physical Chemistry* **97**(18), 4815 (1993).
- [103] S. Heun und P. M. Borsenberger, *Chemical Physics* **200**(1-2), 245 (1995).
- [104] J. Sworakowski und S. Nespurek, *Journal of Applied Physics* **65**(4), 1559 (1989).
- [105] J. Sworakowski, *Journal of Applied Physics* **41**(1), 292 (1970).
- [106] M. A. Nicolet, *Journal of Applied Physics* **37**(11), 4224 (1966).
- [107] Q. T. Le, F. Nuesch, L. J. Rothberg, E. W. Forsythe und Y. L. Gao, *Applied Physics Letters* **75**(10), 1357 (1999).
- [108] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri und A. J. Heeger, *Nature* **357**(6378), 477 (1992).
- [109] H. Becker, H. Spreitzer, K. Ibrom und W. Kreuder, *Macromolecules* **32**(15), 4925 (1999).
- [110] H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Schenk, I. Parker und Y. Cao, *Advanced Materials* **12**(1), 42 (2000).

- [111] D. M. Johansson, X. J. Wang, T. Johansson, O. Inganas, G. Yu, G. Srdanov und M. R. Andersson, *Macromolecules* **35**(13), 4997 (2002).
- [112] Z. K. Chen, N. H. S. Lee, W. Huang, Y. S. Xu und Y. Cao, *Macromolecules* **36**(4), 1009 (2003).
- [113] C. Huang, C. G. Zhen, S. P. Su, C. Vijila, B. Balakrisnan, M. D. J. Auch, K. P. Loh und Z. K. Chen, *Polymer* **47**(6), 1820 (2006).
- [114] H. T. Chang, H. T. Lee und M. Y. Yeh, *Journal of Applied Polymer Science* **103**(4), 2734 (2007).
- [115] H. T. Chang, H. T. Lee, E. C. Chang und M. Y. Yeh, *Polymer Engineering and Science* **47**(9), 1380 (2007).
- [116] H. Roex, P. Adriaensens, D. Vanderzande und J. Gelan, *Macromolecules* **36**(15), 5613 (2003).
- [117] T. Schwalm und M. Rehahn, Persönliche Mitteilung (2007).
- [118] D. M. Johansson, M. Theander, G. Srdanov, G. Yu, O. Inganas und M. R. Andersson, *Macromolecules* **34**(11), 3716 (2001).
- [119] H. Spreitzer, W. Kreuder, H. Becker, H. Schoo und R. Demandt, *Patent WO9827136* (1998).
- [120] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund und W. R. Salaneck, *Nature* **397**(6715), 121 (1999).
- [121] H. Antoniadis, M. A. Abkowitz und B. R. Hsieh, *Applied Physics Letters* **65**(16), 2030 (1994).
- [122] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong und J. J. M. Vlegaar, *Applied Physics Letters* **68**(23), 3308 (1996).
- [123] P. W. M. Blom und M. C. J. M. Vissenberg, *Materials Science & Engineering R* **27**(3-4), 53 (2000).
- [124] N. von Malm, J. Steiger, H. Heil, R. Schmechel und H. von Seggern, *Journal of Applied Physics* **92**(12), 7564 (2002).

- [125] A. Fleißner, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt (2003).
- [126] P. J. Hamer, K. Pichler, M. G. Harrison, R. H. Friend, B. Ratier, A. Moliton, S. C. Moratti und A. B. Holmes, *Philosophical Magazine B* **73**(2), 367 (1996).
- [127] G. G. Malliaras und J. C. Scott, *Journal of Applied Physics* **83**(10), 5399 (1998).
- [128] S. Li, E. T. Kang, Z. H. Ma und K. L. Tan, *Surface and Interface Analysis* **29**(2), 95 (2000).
- [129] W. R. Salaneck, M. Logdlund, M. Fahlman, G. Greczynski und T. Kugler, *Materials Science & Engineering R* **34**(3), 121 (2001).
- [130] I. H. Campbell, M. D. Joswick und I. D. Parker, *Applied Physics Letters* **67**(21), 3171 (1995).
- [131] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong und M. G. van Munster, *Physical Review B* **55**(2), R656 (1997).
- [132] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock und C. Scott, *Physical Review B* **58**(20), 13411 (1998).
- [133] H. C. F. Martens, P. W. M. Blom und H. F. M. Schoo, *Physical Review B* **61**(11), 7489 (2000).
- [134] P. W. M. Blom, H. C. F. Martens, H. E. M. Schoo, M. C. J. M. Vissenberg und J. N. Huiberts, *Synthetic Metals* **122**(1), 95 (2001).
- [135] H. Aziz und G. Xu, *Journal of Physical Chemistry B* **101**(20), 4009 (1997).
- [136] K. K. Lin, S. J. Chua und W. Wang, *Thin Solid Films* **417**(1-2), 36 (2002).
- [137] M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin und T. M. Miller, *Physical Review Letters* **73**(5), 744 (1994).
- [138] J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem und J. A. Goitia, *Journal of Applied Physics* **79**(5), 2745 (1996).
- [139] B. H. Cumpston, I. D. Parker und K. F. Jensen, *Journal of Applied Physics* **81**(8), 3716 (1997).
- [140] J. Dane und J. Gao, *Applied Physics Letters* **85**(17), 3905 (2004).

- [141] I. D. Parker, Y. Cao und C. Y. Yang, *Journal of Applied Physics* **85**(4), 2441 (1999).
- [142] R. U. A. Khan, D. D. C. Bradley, M. A. Webster, J. L. Auld und A. B. Walker, *Applied Physics Letters* **84**(6), 921 (2004).
- [143] A. Papadimitratos, H. H. Fong, G. G. Malliaras, A. Yakimov und A. Duggal, *Applied Physics Letters* **91**(4), 042116 (2007).

Danksagung

Herrn Prof. Dr. von Seggern danke ich für die Möglichkeit einer interessanten Promotion in seinem Fachgebiet. Sein wissenschaftlicher Enthusiasmus und seine Kreativität sind mir stets große Motivation und Vorbild. Für seine offene Art, das in mich gesetzte Vertrauen und die hilfreichen fachlichen Diskussionen möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Ein großes Dankeschön geht an die Postdocs Dr. Roland Schmechel, Dr. Wieland Weise und Dr. Christian Melzer, mit denen ich in der Arbeitsgruppe „Organische Halbleiter“ zusammenarbeiten durfte. Insbesondere möchte ich mich bei Christian Melzer für die kritische und konstruktive Durchsicht meiner Arbeit bedanken und bei Roland Schmechel – inzwischen Professor an der Universität Duisburg-Essen – für die großartige Vermittlung seines profunden Fachwissens.

Meinen jetzigen und ehemaligen Kollegen aus dem Fachgebiet „Elektronische Materialeigenschaften“ danke ich nachdrücklich für die tolle Atmosphäre während und außerhalb der Arbeitszeit. Vielen Dank an „meine“ Diplomandin Hanna Schmid für hervorragende Arbeit, Torsten Finnberg für Ruhe und Gelassenheit, Marcus Ahles für weise Worte, Christopher Siol für seine Mitbewohnerin, Katja Stegmaier für die kompetente Übernahme des Projekts und an alle „e-matler“ für die formidable Zeit, die ich als Doktorand hatte. Erinnern möchte ich an Frederik Neumann, der kurz vor Abschluss seiner Promotion ums Leben kam. Ihm hätte ich an dieser Stelle „*durchaus*“ für die (für mich) waghalsige Fahrt über die unpräparierte schwarze Piste gedankt.

Unseren „Technikern“ und dem Team der Werkstatt danke ich für die Unterstützung bei der praktischen Umsetzung meiner Experimente. Die Werkstatt des Instituts für Materialwissenschaft unter der Führung von Jochen Korzer ist die Ausnahme zur Regel „alles dauert länger als man denkt“, Gabi Andress ist eine unschätzbare Hilfe in den Organiklaboren und Bernd Stoll hat stets eine Lösung für messtechnische Probleme parat.

Weiterhin geht mein Dank an unsere ehemalige Sekretärin Gerlinde Dietrich und ihre Nachfolgerin Gabriele Kühnemundt für ihren effektiven Umgang mit der unvermeidli-

chen Bürokratie, der uns wissenschaftlichen Mitarbeitern das Leben und Arbeiten sehr erleichtert.

Der Sensient Imaging Technologies GmbH danke ich für das kostenlos zur Verfügung gestellte α -NPD. Ermöglicht wurde diese Arbeit durch die finanzielle Unterstützung des Sonderforschungsbereichs „Elektrische Ermüdung von Funktionswerkstoffen“ (SFB 595) durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Bei meinen SFB-Kollegen möchte ich mich für die fachliche Zusammenarbeit und nicht zuletzt für zwei gelungene „Winterschools“ in La Clusaz herzlich bedanken.

Herrn Prof. Matthias Rehahn danke ich für die unkomplizierte Bereitschaft zur Begutachtung meiner Dissertation. Ihm und Thorsten Schwalm gebührt mein Dank für die produktive Zusammenarbeit im Rahmen des SFB und für Einblicke in die organische Chemie.

Meinen Studienkollegen und Freunden Yvonne Gassenbauer und Michael Müller möchte ich für die unbeirrbarere Aufrechterhaltung des Semesterstammtisches danken. Meiner Freundin Bettina Niemeier danke ich für ihre Unterstützung und vor allem für ihre Geduld und ihr Verständnis in der Endphase meiner Promotion. Der letzte Satz, den ich für meine Dissertation schreibe, gilt meinen Eltern: Bei ihnen möchte ich mich für alles bedanken, das sie für mich getan haben.

Lebenslauf

Name: Arne Fleißner
Geburtsdatum: 29.05.1978
Geburtsort: Darmstadt

Schulbildung

09 / 1984 - 06 / 1997 Gymnasium im Schuldorf Bergstraße, Seeheim-Jugenheim

Zivildienst

11 / 1997 - 10 / 1998 Sozialer Fahrdienst, ASB Darmstadt-Starkenburg

Studium

10 / 1998 - 05 / 2003 Materialwissenschaft, Technische Universität Darmstadt

08 / 2001 - 10 / 2001 Praktikum: Siemens AG, München,
Abteilung Ceramics, Corporate Technology

02 / 2002 - 04 / 2002 Auslandsaufenthalt: University of Florida, Gainesville, USA,
Department of Chemical Engineering

11 / 2002 - 05 / 2003 Diplomarbeit: Technische Universität Darmstadt,
Fachbereich Material- und Geowissenschaften,
Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften,
*Optisch stimulierte Ströme in amorphen
molekular dotierten organischen Halbleitern*

Promotion

08 / 2003 - 04 / 2008 Technische Universität Darmstadt,
Fachbereich Material- und Geowissenschaften,
Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus den Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Ich habe keinen vorhergehenden Promotionsversuch unternommen.

Darmstadt, im Januar 2008

(Arne Fleißner)