

## 2. Grundlagen

### 2.1. Photophysikalische Prozesse organischer Halbleiter

Verbindungen, die im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffeinheiten aufgebaut sind, werden als organische Moleküle bezeichnet. Neben Kohlenstoff und Wasserstoff werden oft auch weitere Materialien (z.B. Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel) am Molekülaufbau beteiligt, jedoch dominieren die Kohlenstoff-Bindungen.

Eben dieser Kohlenstoff ist mit seinen einzigartigen Merkmalen verantwortlich für die besonderen Eigenschaften einer ganzen Stoffklasse. Kohlenstoff besitzt vier Valenzelektronen von denen im isolierten Grundzustand zwei im 2s-Orbital und zwei in den 2p-Orbitalen untergebracht sind. Durch die Umordnung in energetisch günstigere Hybrid-Orbitale, die einen größeren interatomaren Orbitalüberlapp erlauben, werden sehr komplexe und zudem stabile Verbindungen möglich. Die Vielfalt reicht hierbei von einer nicht-leitenden, transparenten und extrem harten Verbindung, dem Diamant (über  $sp^3$ -Hybridisierung), bis hin zum Graphit (über  $sp^2$ -Hybridisierung), der hoch-leitfähig, opak und sehr weich ist. Vor allem die Fähigkeit zum Aufbau großer stabiler Moleküle und Ringstrukturen ist verantwortlich für die enorme Bandbreite an organischen Verbindungen.

Bei der  $sp^2$ -Hybridisierung verschmelzen zwei 2p-Orbitale mit dem 2s-Orbital zu drei  $sp^2$ -Hybridorbitalen. Diese besitzen im Vergleich zu den p-Orbitalen gleiche Knotenzahl jedoch mit einer starken asymmetrischen Richtungscharakteristik entlang der Längsachse, was einen größeren Überlapp mit dem benachbarten Bindungsorbital ermöglicht. Kommt es zur Bindung zweier Kohlenstoffatome hat dies starke C-C-Bindungen zur Folge, die als  $\sigma$ -Bindungen bezeichnet werden. Das verbleibende, einfach besetzte  $p_z$ -Orbital steht senkrecht auf der von den drei  $sp^2$ -Hybridorbitalen aufgespannten Ebene. Eine starke  $\sigma$ -Bindung zwischen den beteiligten C-Atomen bewirkt eine geringe Bindungslänge und sorgt somit für einen seitlichen Überlapp benachbarter  $p_z$ -Orbitale. Eine solche Verschmelzung der  $p_z$ -Orbitale generiert einen neuen Bindungstyp, der als  $\pi$ -Bindung bezeichnet wird. Die so entstandenen (atomübergreifenden) Orbitale werden als Molekülorbitale (engl.: **M**olecular **O**rbital, MO) bezeichnet. Aufgrund der schwachen atomaren Anbindung der  $\pi$ -Elektronen in den  $\pi$ -MOs sind diese delokalisiert und innerhalb des Orbitals quasi frei beweglich.

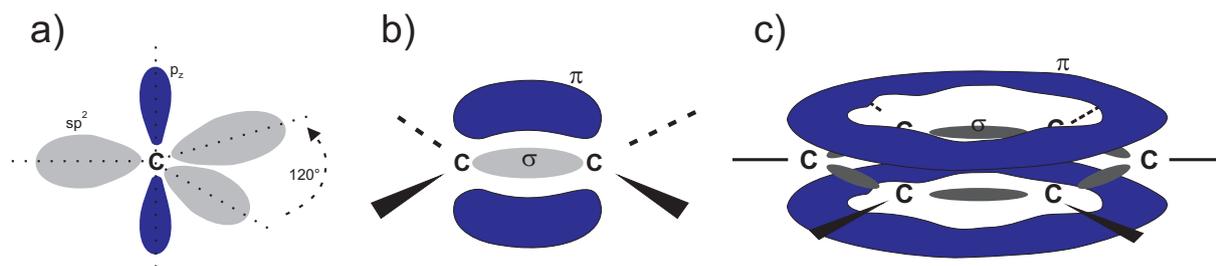


Bild 2.1.: Ausprägung eines  $\pi$ -Elektronensystems organischer Verbindungen: a)  $sp^2$ -Hybridisierung des Kohlenstoffs, b) Doppelbindung am Beispiel von Ethen, c)  $\pi$ -Elektronensystem von Benzol.

Die Bindung zwischen den C-Atomen besteht also aus der Kombination einer zentralen  $\sigma$ -Bindung und einer  $\pi$ -Bindung, die sich ober- und unterhalb der Molekülebene aufspannt. Ein solches Konstrukt wird allgemein als Doppelbindung bezeichnet. Eine große Bedeutung kommt Molekülen mit alternierender Anordnung von Doppelbindungen zu. Diese so genannten *konjugierten Doppelbindungen* führen zur Ausprägung weit ausgedehnter  $\pi$ -Elektronensysteme, in der die  $\pi$ -Elektronen delokalisiert sind.

Molekülorbitale lassen sich quantenmechanisch als Linearkombination der beteiligten Atomorbitale darstellen (LCAO-Methode [28]). Diese Linearkombination schafft aufgrund des wechselnden Vorzeichens der Wellenfunktion  $\psi$  ein System von bindenden und antibindenden Molekülorbitalen. Die Anzahl der MOs entspricht dabei der Anzahl der beteiligten Zentralatome. Auch für diese MOs gilt das Pauli-Prinzip, d.h. sie können mit maximal zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt werden. Die Besetzung der MOs mit den  $\pi$ -Elektronen erfolgt beginnend mit den niederenergetischen und daher bindenden MOs. Allgemein sind im molekularen Grundzustand alle bindenden MOs besetzt.

### 2.1.1. Energieübergänge in organischen Molekülen

Für die in dieser Arbeit untersuchten optischen und elektrischen Effekte ist im Wesentlichen das  $\pi$ -Elektronensystem verantwortlich. Das von ihnen energetisch höchstgelegene besetzte Orbital wird als HOMO (engl.: **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) und das niedrigste unbesetzte Orbital als LUMO (engl.: **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital) bezeichnet.

Kommt es unter Energiezufuhr zur Ausprägung eines exzitonischen Zustandes, d.h. aus dem HOMO wird eine Elektron in das LUMO angehoben, so sind aufgrund der Spin-Multiplizität zwei Szenarien unterscheidbar, man spricht von Singulett- und Triplett-Zuständen. Die Singulett-Zustände ( $S_i$ ) zeichnen sich durch anti-parallelen und die Triplett-Zustände ( $T_i$ ) durch parallelen Elektronenspin aus. Der molekulare Grundzustand ist in der Regel ein Singulett-

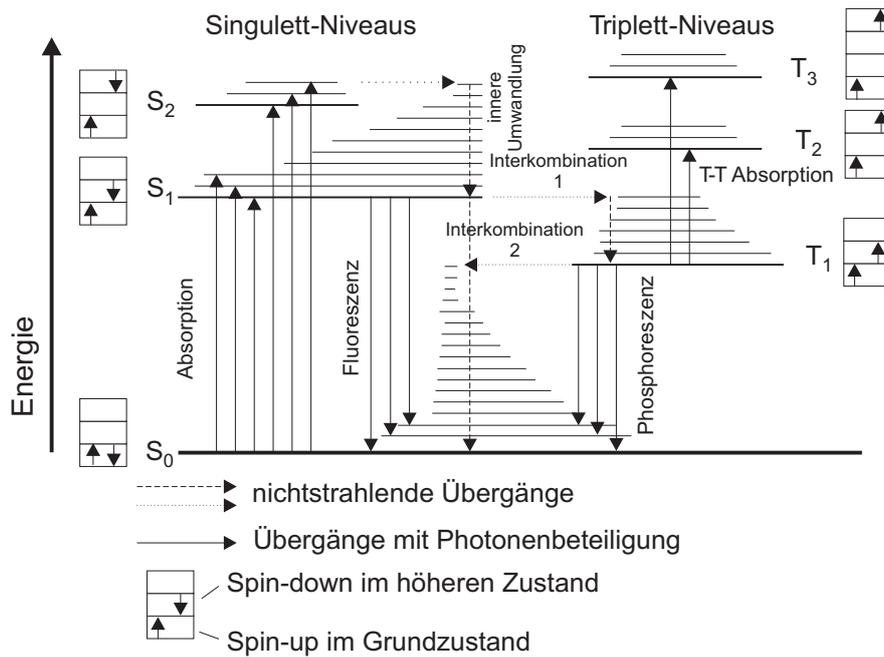


Bild 2.2.: Jablonski-Energiediagramm.

Zustand ( $S_0$ ). Eine Übersicht der energetischen Prozesse wird in Bild 2.2 mittels eines Jablonski-Diagramms gegeben [29].

Das Energiediagramm zeigt den molekularen Singulett-Grundzustand mit den darüber liegenden angeregten Niveaus. Die einzelnen Hauptniveaus sind in eine Vielzahl von Vibrations- und Rotations-Niveaus aufgespalten. Der Übersichtlichkeit halber seien jedoch nur einige wenige Vibrationsniveaus eingezeichnet.

Unter Energiezufuhr, z.B. der Absorption eines Photons, können nun die angeregten Molekülzustände besetzt werden, d.h. es folgt eine Population energetisch höher gelegener MOs. Durch interne Umwandlungsprozesse (engl.: **I**nternal **C**onversion, IC,  $k_{IC} \approx 10^{12}/s$ ) kommt es zur Besetzung des angeregten vibronischen Grundzustands  $S_1$ . Diese Relaxationsprozesse sind strahlungslos. Aus dem angeregten Grundzustand folgt anschließend der Übergang in den molekularen Grundzustand (*Kasha-Regel*). Im Fall eines strahlenden Übergangs  $S_1 \rightarrow S_0$  spricht man von Fluoreszenz. Die Raten eines solchen Übergangs liegen typischer Weise im Bereich  $k \approx 10^9/s$ . Alle stimulierten Prozesse in organischen Halbleitern unterliegen diesem Übergang.

Der Übergang zwischen Energiezuständen unterschiedlicher Spin-Multiplizität ist im Allgemeinen aufgrund geringer Spin-Bahn-Kopplung mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit verknüpft. Die Besetzung eines angeregten Triplett-Zustands  $T_1$  aus einem Singulett-Niveau

wird als Interkombination (engl.: Intersystem Crossing, ISC) bezeichnet. Solche Übergänge werden auch als spinverboten klassifiziert. Manche Moleküle besitzen Atome mit hoher Massenzahl, was eine Spin-Bahn-Kopplung begünstigt (z.B. bei Triplettemittern). Dennoch sind die Raten solcher Übergänge vergleichsweise niedrig. Typische Lebensdauern eines  $T_1$ -Niveaus liegen im Bereich  $10^{-3} - 10^2$  s. Solch lange Lebensdauern disqualifizieren derartige Übergänge für stimulierte Prozesse. Die strahlende Abregung des  $T_1$ -Niveaus wird allgemein als Phosphoreszenz bezeichnet.

Eine direkte Besetzung des  $T_1$ -Niveaus durch Absorption eines Photons ist in der Regel vernachlässigbar. Dies ist vor allem deswegen bedeutsam, da die Energie des  $T_1$ -Niveaus unterhalb des  $S_1$ -Niveaus liegt [30], was zur erhöhten Absorption eigens emittierter Strahlung führen würde.

Dem gegenüber ist die Absorption aus dem  $T_1$ -Niveau ( $T_1 \rightarrow T_n$ ) ein erlaubter Prozess, da hierfür keine Spinumkehr notwendig ist. Ein solcher Absorptionsprozess spielt in der Gesamtbilanz stimulierter Prozesse demnach sehr wohl eine Rolle, besonders da die Energiedifferenz zwischen den Triplet-Niveaus geringer ist als die des fluoreszierenden Übergangs und es so zu unerwünschten Absorptions- und Quenchingprozessen kommen kann.

Neben der Besetzung des  $T_1$ -Niveaus durch Interkombination spielt für die Betrachtungen einer organischen Laserdiode vor allem die Besetzung durch Ladungsträgerrekombination eine große Rolle, besonders da hierbei aufgrund der Spinstatistik vorzugsweise Triplet-Exzitonen erzeugt werden (s. a. Kap. 2.2.5).

### **Franck-Condon-Prinzip**

Die optischen Prozesse Emission und Absorption basieren auf elektronischen Übergängen zwischen unterschiedlichen MOs. Solche elektronischen Übergänge lassen sich mit Hilfe von Bild 2.3 darstellen. Neben den Potentialkurven der beteiligten elektronischen Zustände sind zusätzlich einige vibronische Niveaus eingezeichnet. Aufgrund unterschiedlicher elektronischer Anordnung besitzen beide Zustände verschiedene Kernkonfigurationen. Die Potentialkurve des angeregten Zustands ist zu größeren Kernkoordinaten hin verschoben. Dies ist in der Regel der Fall, da bei der Anregung antibindende MOs besetzt werden, was eine Abschwächung der Bindungen unter den Atomen und somit größere Bindungslängen zu Folge hat.

Aufgrund der hohen Massendifferenz zwischen Elektron und Kern können die Bewegungen beider Teilchen getrennt voneinander betrachtet werden (Born-Oppenheimer-Approximation). Während der elektronische Übergang bei der Anregung und damit die Besetzung

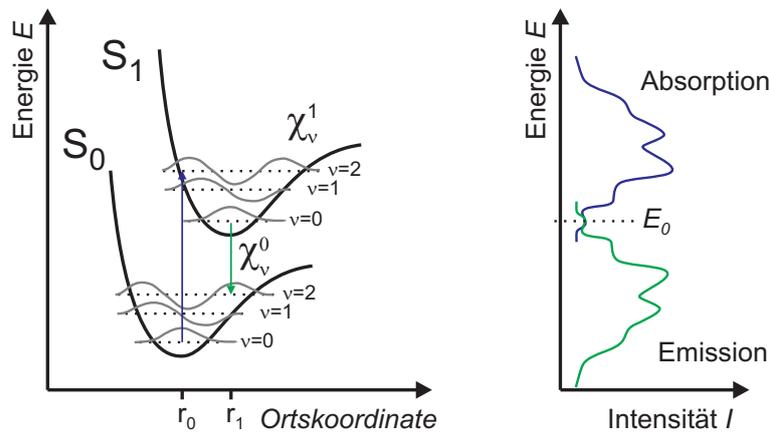


Bild 2.3.: Darstellung eines elektronischen Übergangs zwischen  $S_0$  und  $S_1$  nach dem Franck-Condon-Prinzip.

eines energetisch höher gelegenen MOs Zeitkonstanten im Bereich vom  $10^{-15}$  s aufweist, kann sich die Kernkonfiguration erst innerhalb größerer Zeitskalen der neuen Elektronenverteilung anpassen ( $\tau \approx 10^{-13}$  s). Beide Prozesse laufen demnach sequenziell ab. Als Folge dessen findet ein elektronischer Übergang in Bild 2.3 immer vertikal statt. Die Wahrscheinlichkeit und damit auch die Intensität  $I$  des Übergangs ist dem Überlapp der beteiligten Kernwellenfunktionen  $\chi_i$  der Vibrationsniveaus direkt proportional.

$$I \sim |\langle \chi_v^a | \chi_0^0 \rangle|^2 (\text{Absorption}) \quad (2.1)$$

Dieser Term wird auch als Franck-Condon-Faktor bezeichnet.

Der Prozess der spontanen Emission findet immer aus dem vibronischen Grundniveau des  $S_1$ -Zustandes statt. Daher folgt für die Emission eine Rotverschiebung gegenüber der Absorption (Stokes-Verschiebung [29]). Des Weiteren sind beide Spektren annähernd spiegelsymmetrisch, wobei sich durch die Übergänge zwischen den vibronischen Grundniveaus ein Schnittpunkt ergibt.

### 2.1.2. Bimolekularer Energietransfer

Neben dem Energietransfer zwischen verschiedenen Energieniveaus innerhalb eines Moleküls findet man auch verschiedene intermolekulare Energietransfermechanismen. Die wohl einfachste Art des Energietransfers ist ein zweistufiger Prozess via Emission und anschließender Absorption von Photonen. Ein solcher Transfer kann aufgrund der Beteiligung eines Photons über eine große Reichweite ( $d \gg 100$  nm) wirken. In organischen Dünnschichtbauelementen spielt dieser Mechanismus allerdings eine untergeordnete Rolle. Zum einen ist der

beteiligte Emissionsprozess spontan und findet damit in alle Raumrichtungen statt, was in Verbindung mit den niedrigen Schichtdicken und Akzeptorkonzentrationen eine Reabsorption unwahrscheinlich macht. Zum anderen führen hohe Zeitkonstanten (spontane Emission) zu einer Benachteiligung eines zweistufigen Energietransfers gegenüber Transfermechanismen ohne Photonenbeteiligung.

Solche Mechanismen werden bei Übereinstimmung der Energiebeträge von  $D^* \rightarrow D$  und  $A \rightarrow A^*$  sowie einer geeigneten Kopplung zwischen Donator und Akzeptor möglich.



Entscheidend für eine effiziente Kopplung ist ein möglichst großer spektraler Überlapp zwischen Donatoremission und Akzeptorabsorption, der mit Hilfe des Überlappintegrals

$$J = \int_0^\infty \tilde{I}_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (2.3)$$

beschrieben wird.  $\tilde{I}_D(\lambda)$  ist das flächennormierte Emissionsspektrum des Donators und  $\varepsilon_A(\lambda)$  der Extinktionskoeffizient des Akzeptors.

Betrachtet man die Geschwindigkeit der Prozesse kann allgemein die Transferrate mit

$$k_{tr_{D^* \rightarrow A}} = \frac{2\pi}{\hbar} \beta^2 \varrho_E, \text{ mit } \beta = \langle \Psi_a | \mathcal{H} | \Psi_e \rangle \quad (2.4)$$

angegeben werden (Fermis goldene Regel). Hierbei bezeichnet  $\varrho_E$  die Endzustandsdichte.  $\beta$  ist das Übergangsmatrixelement des Transfers mit dem Störoperator  $\mathcal{H}$ , der alle elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Donator und Akzeptor beinhaltet.  $\Psi_a$  und  $\Psi_e$  sind die jeweiligen Produkt-Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes [31].

Der Wechselwirkungsparameter  $\beta$  ergibt sich aus der Überlagerung eines Coulomb- und eines Austauschmechanismus ( $\beta = \beta_C - \beta_A$ ). Der Coulomb-Term steht für die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung und lässt sich mit Hilfe der entsprechenden Dipolmomente  $M$  und dem mittleren Donator-Akzeptor-Abstand  $R_{DA}$  zu  $\beta_C = M_D M_A / R_{DA}^3$  angeben. Für die Übergangsrate des Coulomb-Anteils folgt daraus

$$k_{tr_{Coulomb}} \sim \frac{f_D f_A \lambda^2}{R_{DA}^6} \cdot J. \quad (2.5)$$

Ein solcher Übergang wird allgemein als Förster-Transfer bezeichnet [32, 33]. Die Transfer-rate ist somit den beiden Oszillatorstärken  $f_D$  und  $f_A$ , sowie dem Überlappintegral direkt proportional. Trotz der starken Abstandsabhängigkeit in der sechsten Potenz wirkt dieser Prozess über bis zu ca. 10 nm. Mit dem so genannten Försterradius  $R_0$  lässt sich der Coulomb-Transfer anschaulich mit der Gleichung

$$k_{tr} = k_{sp} \left( \frac{R_0}{R_{DA}} \right)^6 \text{ mit } R_0^6 = \frac{9000(\ln 10) \kappa^2 Q_D}{128\pi^5 N_A n^4} \cdot J \quad (2.6)$$

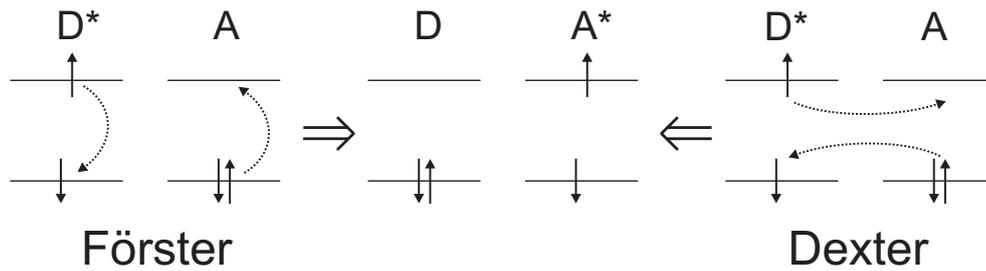


Bild 2.4.: Darstellung des Energieaustausches zwischen Donator und Akzeptor für Förster- und Dextertransfer.

quantifizieren [29].  $n$  und  $N_A$  bezeichnen hierbei den Brechungsindex und die Avogadro-Konstante.  $Q_D$  ist die Quanteneffizienz des Donators und  $\kappa$  stellt einen Orientierungsfaktor dar, der den Winkel zwischen den wechselwirkenden Dipolen berücksichtigt. Im statischen Fall, also unter der Annahme, dass sich Donator- und Akzeptorausrichtung während der Lebensdauer des angeregten Zustandes nicht ändern, ist  $\kappa^2=0,476$ . Dies kann für die untersuchten Dünnschichten angenommen werden. Ist  $R_{DA} = R_0$  so ist nach Definition die Transferrate gleich der spontanen Deaktivierungsrate  $k_{sp} = 1/\tau_{sp}$  des angeregten Donatormoleküls in Abwesenheit des Akzeptors. Für typische laseraktive Gast-Wirt-Systeme liegt  $R_0$  zwischen 20 und 40 Å [34].

Der Austauschmechanismus nach Dexter ist ein Kollisionsprozess, welcher nur bei geeignetem Orbitalüberlapp stattfinden kann, da hier ein wechselseitiger Ladungstransfer vollzogen wird (vgl. Bild 2.4). Aufgrund der Verteilung der Elektronendichte innerhalb der Orbitale ergibt sich ein exponentielles Abstandsgesetz für die Transferrate [35]:

$$k_{tr_{Austausch}} \sim e^{-2R_{DA}/L} \cdot J. \quad (2.7)$$

$L$  stellt in diesem Zusammenhang einen mittleren effektiven Orbitalradius dar und liegt üblicherweise im Bereich 1-2 nm.

Sowohl der Förster-Transfer als auch der Dexter-Transfer unterliegen Regularien für die Spin-Erhaltung. Im ersten Fall muss der Spin der Teilkomponenten beim Energietransfer erhalten bleiben. Es gilt:



Neben dem Singulett-Singulett-Transfer (Gl. 2.8) ist demnach auch der Singulett-Triplett-Transfer (Gl. 2.9) erlaubt, jedoch muss sich der Akzeptor bereits in einem Triplett-Zustand befinden. In der Regel ist der Grundzustand organischer Moleküle ein Singulett-Zustand. Für

hohe Triplettichten, welche bei extrem hohen Stromdichten in einer organischen Laserdiode entstehen (Stromdichten  $> 10 \text{ A/cm}^2$ ), stellt dies jedoch einen möglichen Verlustpfad dar.

Für den Austauschmechanismus nach Dexter gelten die Spinerhaltungsregeln nach Wigner und Witmer [36]. Diese besagen, dass der Spincharakter des Gesamtsystems erhalten bleiben muss.

$$D_S^* + A_S \longrightarrow D_S + A_S^* \quad (2.10)$$

$$D_T^* + A_S \longrightarrow D_S + A_T^*. \quad (2.11)$$

Beim Dexter Transfer ist demnach auch der Triplett-Triplett-Übergang erlaubt.

Innerhalb effizienter Gast-Wirt-Systeme basiert die optische Verstärkung auf einem fluoreszenten Übergang. Wegen der hohen Reichweite und Transferrate des Energieübergangs verbunden mit der niedrigen Akzeptorkonzentration (wenige %), ist hier der Förstertransfer der vorherrschende Mechanismus.

### 2.1.3. Optische Verstärkung in organischen Halbleitern

Eine ganze Reihe fluoreszenter organischer Emitter eignen sich auch als Laserfarbstoffe. Grundlage eines jeden Lasers ist die stimulierte Emission, also die dritte mögliche Wechselwirkung zwischen Licht und Materie neben spontaner Emission und stimulierter Absorption. Aufgrund der Übergangsraten finden stimulierte Prozesse hauptsächlich zwischen den Singulett-Niveaus  $S_0$  und  $S_1$  statt. Aus den Überlegungen des Franck-Condon-Prinzips ergibt sich dabei ein 4-Niveau-System (vgl. Bild 2.5). In einem solchen System tritt die für stimulierte Emission notwendige Besetzungsinversion der beteiligten Zustände direkt nach Beginn des Pumpprozesses auf, wenn der strahlende Zerfall des oberen Laserniveaus langsamer von statten geht als die Konversionsprozesse innerhalb der Niveaus. Dies wird durch die Ratenkoeffizienten  $k_{IC} \approx 10^{12}/\text{s}$  und  $k_{sp} \approx 10^6 \dots 10^9/\text{s}$  gewährleistet. Zusätzlich sorgen die hohen spontanen Zerfallsraten für einen entsprechend großen stimulierten Wirkungsquerschnitt, der mit der Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{sp} = 1/k_{sp}$  zu

$$\sigma_{st}(\lambda) = \frac{\lambda^4 \tilde{I}(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_{sp}} \quad (2.12)$$

angegeben werden kann [37].  $\tilde{I}(\lambda)$  bezeichnet hierbei das flächennormierte Fluoreszenzspektrum des Emitters,  $n$  den Brechungsindex und  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Typische Werte für  $\sigma_{st}(\lambda)$  liegen bei guten organischen Laserfarbstoffen im Bereich  $10^{-16} \text{ cm}^2$ . Den optischen Materialgewinn  $g(\lambda)$  erhält man nun mit Hilfe der Exzitonendichte  $N_{exz}$ :

$$g(\lambda) = \sigma_{st}(\lambda) N_{exz}. \quad (2.13)$$

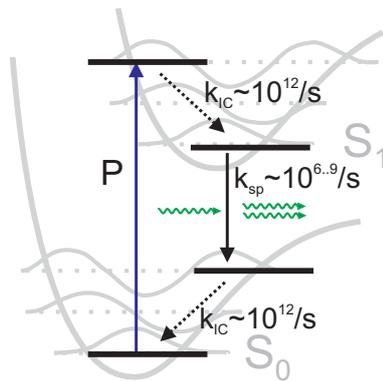


Bild 2.5.: Energetisches 4-Niveau-System innerhalb der beteiligten Singulett-Zustände.

Eine von außen eingestrahelte elektromagnetische Welle kann in einem solchen Medium verstärkt werden. Ist  $g(\lambda)$  größer als die Materialabsorption  $\alpha(\lambda)$  so kommt es zu einer exponentiellen Verstärkung der Lichtwelle beim Durchlaufen des Materials:

$$I = I_0 e^{g_{net}(\lambda)L} \quad \text{mit} \quad g_{net}(\lambda) = g(\lambda) - \alpha(\lambda). \quad (2.14)$$

$L$  bezeichnet hierbei die Wechselwirkungslänge.

Wirkt der Verstärkungsmechanismus auf die eigene Emission, so spricht man auch von verstärkter spontaner Emission oder ASE (engl: **A**mplified **S**pontaneous **E**mission). Ein solcher Prozess zeigt ein ähnliches Schwellenverhalten mit anschließender starker Intensitätszunahme wie eine Laserkennlinie. Des Weiteren bewirkt die Verstärkung eine drastische Einschnürung des oft breiten Ausgangsspektrums. Der Grund hierfür ist die Exponentialfunktion in Gleichung 2.14 in Verbindung mit der spektralen Verteilung des Gewinnkoeffizienten  $g(\lambda)$ . Die optische Verstärkung ist im Maximum des Gewinnspektrums am größten. Somit wird dieser Spektralbereich überproportional verstärkt.

Aufgrund der Ähnlichkeit einiger ASE-Eigenschaften mit denen eines Lasers wird in diesem Zusammenhang oft von einem spiegellosen Laser (engl.: mirrorless laser) gesprochen.

## 2.2. Ladungstransport in organischen Halbleitern

Bisher wurden die wesentlichen intra- und intermolekularen Energieumwandlungsprozesse behandelt. Im Folgenden soll nun ein Überblick der Mechanismen gegeben werden, die für den Austausch elektrischer Ladungen zwischen den Molekülen eines Molekülverbands verantwortlich sind. Dafür wird zunächst die Natur der Ladungsträger erläutert. Anschließend folgt eine Beschreibung des Bässler-Modells zum intermolekularen Ladungstransport und ein Einblick in die Theorie raumladungsbegrenzter Ströme.