

2. Grundlagen organischer Halbleiter

2.1. Aufbau organischer Moleküle

Organische Moleküle setzen sich vorwiegend aus Kohlenwasserstoffverbindungen zusammen, wobei Heteroatome, wie z.B. Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel vorhanden sein können. Das atomare Hauptgerüst besteht jedoch primär aus Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Aufgrund der besonderen Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffes, besitzt er die Fähigkeit zur Bildung von komplexen Molekülen und weist damit von allen chemischen Elementen die größte Vielfalt an chemischen Verbindungen auf. Die in dieser Arbeit betrachteten Substanzen gehören zur Klasse der π -konjugierten kleinen Moleküle. Anhand der räumlichen Orbitalverteilung in einem Benzolring soll die Bedeutung dieses Strukturprinzips für die energetische Lage der Molekülorbitale (MO) dargestellt werden (Abbildung 2.1) [8,9].

Um ein tieferes Verständnis der unterschiedlichen Eigenschaften des Kohlenstoffs zu erlangen, muss die atomare Bindungsstruktur betrachtet werden. Beim Kohlenstoff sind die vier Valenzelektronen, welche die 2s- und 2p-Orbitale besetzen, für die Bindung der Atome verantwortlich. Durch Überlappung der Grundorbitale entstehen sogenannte Hybridorbitale [10]. Im Fall der Kohlenstoffe des Benzols entstehen durch die sp^2 -Hybridisierung drei in einer Ebene liegende sp^2 -Hybrid-Orbitale mit einem Bindungswinkel von 120° . Durch die Überlappung der sp^2 -Hybrid-Orbitale bilden sich auf der Kernverbindungsachse zylindersymmetrische σ -Bindungen aus, die in Abbildung 2.1 durch die roten Bindungslinien dargestellt sind. Die σ -Elektronen sind hauptsächlich entlang der Verbindungslinie zweier Atomkerne konzentriert und sind somit stark lokalisiert. Das vierte Valenzelektron befindet sich im senkrecht zur sp^2 -Ebene stehenden p_z -Orbital, welches nun ebenfalls mit den p_z -Orbitalen der benachbarten Moleküle überlappen kann. Die Bereiche, in denen diese Orbitale zusammentreffen, werden durch je zwei Elektronen besetzt. Man spricht in diesem Fall von einem π -Elektronenpaar bzw. von einer π -Bindung [11]. Im Gegensatz zu der σ -Bindung existiert hier keine rotationssymmetrische Verteilung der Elektronenladung. Dies hat zur Folge, dass die Rotation um die C-C-Achse blockiert wird [12,13]. Die Elektronen, die die π -bindenden Molekülorbitale besetzen, sind oberhalb und unterhalb der Molekülebene über den gesamten Kohlenstoffring delokalisiert und sind damit innerhalb des Moleküls frei beweglich. Elektrische und chemische Störungen können sich sehr leicht durch solche π -Elektronen über

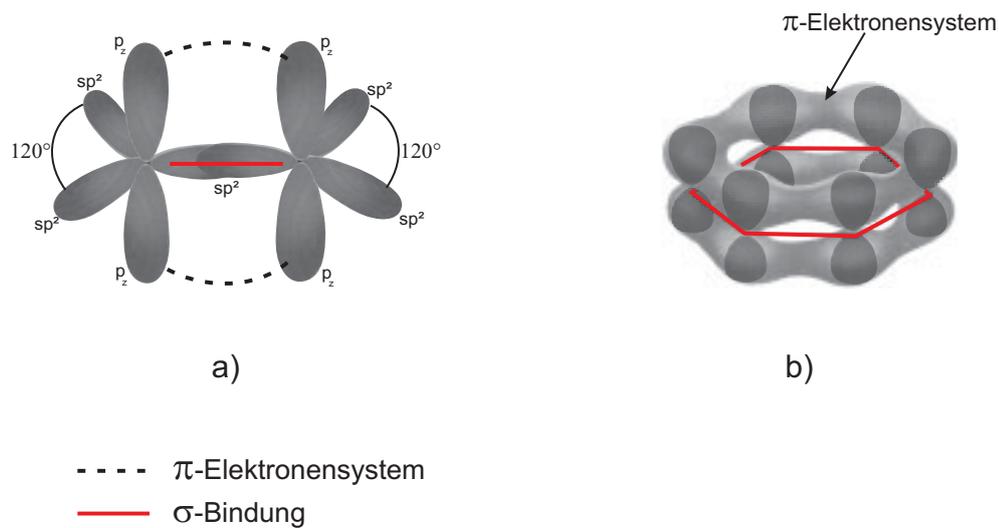


Abbildung 2.1.: a) Schematische Darstellung der sp^2 -Hybridisierung und b) Bindungen der Kohlenstoffatome eines Benzolrings: Ausbildung des delokalisierten π -Elektronensystems aus den p_z -Orbitalen und lokalisierte σ -Bindungen in der Molekülebene.

die ganze Ausdehnung des konjugierten Systems delokalisieren und ermöglichen somit einen effizienten intramolekularen Ladungstransport [14, 15].

Bei n konjugierten gebundenen Kohlenstoffatomen in einem organischen Molekül ergeben sich n π -Molekülorbitale, die mit jeweils zwei Elektronen besetzt werden können. Mit den zur Verfügung stehenden n Elektronen werden die energetisch am tiefsten liegenden und bindenden π -Orbitale aufgefüllt. Die energetisch am höchsten liegenden antibindenden Orbitale, sogenannte π^* -Orbitale, bleiben unbesetzt. Das energetisch höchste besetzte π -Orbital wird als HOMO (engl.: highest occupied molecular orbital) bezeichnet, während das niedrigste unbesetzte π^* -Orbital als LUMO (engl.: lowest unoccupied molecular orbital) bezeichnet wird (Abbildung 2.2). Diese Orbitale sind über eine Energielücke (auch als Bandlücke bekannt) voneinander getrennt. Die π und π^* Zustände sind entscheidend für die physikalischen und elektrischen Eigenschaften des Halbleiters [8, 16].

2.2. Elektrische Eigenschaften

Organische Halbleiter werden oft mit den Modellen und Grundgrößen der anorganischen Halbleiterphysik beschrieben. Diese Betrachtung ist nur bedingt richtig, da sich einige prin-

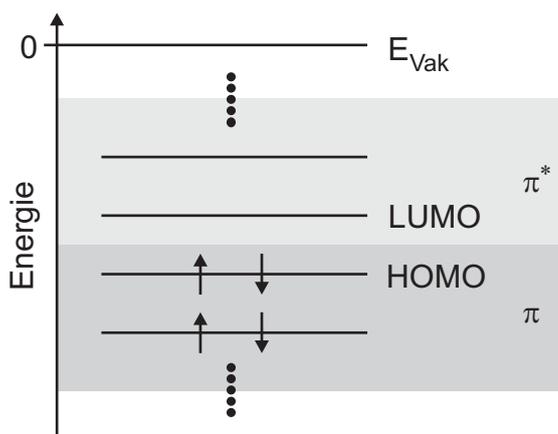


Abbildung 2.2.: Energieschema der Molekül-Orbitale des π -Elektronensystems für organische Halbleitern.

zielle elektrische Eigenschaften der organischen von den anorganischen Halbleitern unterscheiden.

Im Fall der organischen Halbleiter gehen benachbarte π -Elektronensysteme keine kovalente Bindung ein, sondern wechselwirken über schwache Van-der-Waals-Kräfte miteinander. Somit können sich keine Bänder, bzw. im Fall hoher Translationssymmetrie in Einkristallen kleiner Moleküle, nur extrem schmale Bänder (<100 meV) ausbilden [8]. Es wird daher angenommen, dass der Ladungstransport bei den organischen Halbleitern nicht in einem delokalisierten Leitungs- (E_L) und Valenzband (E_V) stattfindet, sondern in den stark lokalisierten LUMO- und HOMO-Orbitalen. Darüber hinaus zeigen organische Halbleiter eine niedrige Dielektrizitätskonstante ϵ_r im Bereich von drei bis vier [17]. Im Gegensatz dazu weisen anorganische Materialien, wie z.B. Silizium, aufgrund der niedrigen effektiven Masse, eine hohe Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_r = 11$ auf.

2.2.1. Energiezustände in organischen Festkörpern

Aufgrund der geringen Überlappung der π -Orbitale benachbarter Moleküle, bleiben die besetzten und niedrigsten unbesetzten Orbitale auf dem Molekül lokalisiert. Die intermolekulare Wechselwirkung im Van-der-Waals-gebundenen organischen Festkörper führt lediglich zu einer kleinen energetischen Aufspaltung. Die Ladungsträgerbeweglichkeit als makroskopische Beschreibung des intermolekularen Ladungstransfers ist niedrig [8].

Durch Ionisation eines Moleküls wird die umgebende Materie polarisiert. Es wird zwischen zwei Arten von Ionisation unterschiedet: Unter Zufuhr der Ionisierungsenergie I kann ein

Elektron aus dem neutralen Molekülverbund herausgelöst werden. Dadurch entsteht ein Kation M_0^+



Eine negative Ionisation, bei der ein Anion entsteht, erfolgt durch Injektion eines Elektrons in ein unbesetztes Orbital des neutralen Moleküls M_0 gemäß



Die dabei frei werdende Energie wird als Elektronenaffinität A bezeichnet.

Die Polarisierbarkeit des umgebenden Molekülverbundes führt dazu, dass sich die Energien der Molekülzustände im Festkörper verschieben. Hierbei sind mehrere intra- und intermolekulare Mechanismen zu berücksichtigen, die sich in ihren Zeitkonstanten sowie ihrer energetischen Lage unterscheiden. Den größten Anteil nimmt hierbei die elektronische Polarisierung der angrenzenden Moleküle ein. Diese ergibt sich aus einer Verschiebung der Elektronendichte innerhalb des Moleküls und der Ausbildung eines Dipols. Die typischen Werte für die elektronischen Polarisierungsenergien liegen in der Größenordnung von 1 eV [18]. Weitere Anteile kommen durch die Umordnung der Kerne der ionisierten Moleküle (intramolekulare Polarisierung) oder durch die Verschiebung der Molekülmittelpunkte der neutralen Nachbarmoleküle in Richtung des ionisierten Moleküls (intermolekulare Polarisierung). Die Polarisierungsenergien beider Prozesse sind recht gering und liegen unter 100 meV [18].

Wie schnell sich die Änderung der Systemenergie im Rahmen der drei beschriebenen Wechselwirkungsprozesse vollzieht, wird durch die jeweiligen Zeitkonstanten beschrieben. Für diese Zeitkonstanten gilt

$$\tau_e < \tau_v < \tau_l \quad . \quad (2.3)$$

Wobei τ_e die Zeitkonstante der elektrischen Polarisierung, τ_v die der intramolekularen Polarisierung und τ_l die der intermolekularen Polarisierung entspricht [8].

Die Polarisierungsenergie führt zu einer energetischen Stabilisierung der Kationen bzw. Anionen im Molekülverbund im Vergleich zum Einzelmolekül. Das Gesamtsystem, bestehend aus Ladungsträger und Polarisierung, lässt sich als ein Quasiteilchen beschreiben. Diese werden als Polaronen und ihre energetischen Positionen mit E_p^- für ein Elektron-Polaron und E_p^+ für ein Loch-Polaron bezeichnet. Die Ionisierungsenergie I_{FK} und Elektronenaffinität A_{FK} im Festkörper ergeben sich aus den entsprechenden Energien des Einzelmoleküls I_M und A_M (Abbildung 2.3) gemäß [8]

$$I_{FK} = I_M - P_+ \quad \text{bzw.} \quad A_{FK} = A_M + P_- \quad . \quad (2.4)$$

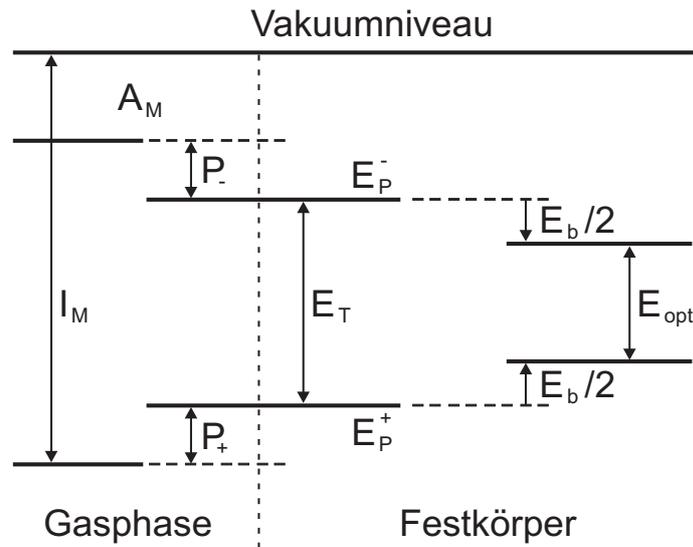


Abbildung 2.3.: Energieniveaus eines Moleküls in der Gasphase und deren Verschiebung im organischen Festkörper.

Die Polarisationsenergien P_+ für ein positives und P_- für ein negatives Ion können dabei als etwa gleich groß angenommen werden: $P = P_+ = P_-$. Diese Symmetrie ($P_+ = P_-$) ergibt sich in erster Näherung aus der Annahme, dass die Polarisationsenergie wesentlich durch die Wechselwirkung der Ladung mit der von ihr induzierten Dipolmomenten bestimmt ist. Diese Wechselwirkung ist unabhängig vom Vorzeichen der Ladung [11, 19]. Insgesamt ergibt sich damit die zum ungestörten Molekül um $P_+ + P_- = 2P$ verkleinerte Transportbandlücke. Diese lässt sich auch aus dem Abstand zwischen den relaxierten, ionisierten Niveaus E_p^- und E_p^+ ermitteln.

Wenn zwei Polaronen mit unterschiedlichen Vorzeichen ein Exziton bilden, wird dabei die Bindungsenergie E_b frei. Aufgrund der gegenseitigen Coulombanziehung beider Polaronen besitzt das Exziton eine kleinere Energie als der energetische Unterschied zweier weit voneinander entfernter Polaronen. Die Exzitonbindungsenergie ist definiert als die Differenz aus der Energie E_T und der optischen Bandlücke E_{opt} , die die Grenzwellenlänge der spinerlaubten Absorption beschreibt. E_b kann Werte bis 1,0 eV annehmen [20].

Im amorphen bzw. polykristallinen organischen Festkörper weisen die einzelnen Moleküle keine exakte Anordnung zueinander auf. Demzufolge ist die Stärke der Polarisation, die ein Überschussladungsträger in seiner Umgebung erzeugt, nicht konstant. Die sich durch die Polarisation ergebende Absenkung der Energie von geladenen Zuständen unterliegt folglich einer Verteilung. Mit Hilfe der Site-Selective-Spektroskopie konnte eine gaußförmige

Zustandsdichteverteilung für amorphe organische Halbleiter nachgewiesen werden [21]. Ein typischer Wert für die Breite der Energieniveaus ist 0,1 eV [22, 23].

Die jeweilige energetische Lage der HOMO- und LUMO-Niveaus eines organischen Materials ist von großer Bedeutung, da die Ladungsträger auf diesen Niveaus am Transport teilnehmen. Die Bestimmung der HOMO-Energie am realen Festkörper erfolgt experimentell durch die ultraviolette Photoelektronenspektroskopie (UPS). Die Messung des Transportniveaus der Elektronen bzw. des LUMO-Niveaus kann experimentell durch die inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES) bestimmt werden [24]. Ein in der Literatur weit verbreiteter Ansatz besteht darin, die optische Bandlücke von der bestimmten HOMO-Energie zu addieren, um daraus die LUMO-Energie zu erhalten [25]. Die Zustandsenergien der in dieser Arbeit verwendeten Materialien sind durch quantenmechanische Berechnungen bestimmt¹. Die Berechnung berücksichtigt die dielektrische Umgebung im Festkörper und erfolgt für den Fall eines geladenen Moleküls [19]. Aufgrund der zusätzlichen existierenden Grenzflächen zwischen den verschiedenen organischen Schichten, sind die ermittelten Werte für die HOMO- und LUMO-Niveaus nicht deckungsgleich mit den eigentlichen Werten in den Bauteilen. Allerdings dienen die bestimmten Zustandsenergien der qualitativen Beschreibung jener elektrischer Prozesse in der OLED.

Zur Vereinfachung der Diskussion im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird nicht mehr zwischen Polaronen und freien Ladungsträgern unterschieden. Die Begriffe Loch und Elektron stehen für die polaronischen Zustände im organischen Halbleiter.

2.2.2. Ladungstransport in ungeordneten Schichten

Bässlers Transportmodell für ungeordnete (amorphe) organische Schichten beruht im Wesentlichen auf zwei Annahmen [26]. An erster Stelle besitzen die Transportzustände eine gaußförmige Zustandsdichte $Z(E)$ der Breite σ

$$Z(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right), \quad (2.5)$$

wobei die Energie E relativ zum Zentrum der Zustandsdichte gemessen wird.

Die zweite wichtige Annahme betrifft die Sprungrate ν_{ij} für das Hüpfen eines Ladungsträgers von einem lokalisierten Zustand i mit der Energie E_i auf den nächsten lokalisierten Zustand j mit der Energie E_j . Diese Rate kann nach dem Miller-Abrahams-Formalismus als

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp(-2\gamma\Delta R_{ij}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{E_j - E_i - qF(x_j - x_i)}{k_B T}\right) & \text{für } E_j > E_i \\ 1 & \text{für } E_j \leq E_i \end{cases} \quad (2.6)$$

¹Die quantenmechanische Berechnungen wurden bei der BASF SE durchgeführt.

angegeben werden. Hierbei bezeichnet ν_0 die *attempt-to-escape*-Frequenz, d.h. die Frequenz mit der der Ladungsträger versucht, sich aus dem lokalisierten Zustand zu befreien. Diese liegt im Bereich der Phononen-Frequenz von 10^{11} Hz bis 10^{13} Hz. Die Konstante γ steht für den Überlappungsparameter der Wellenfunktionen und ΔR_{ij} ist der räumliche Abstand der beiden Zustände. $k_B T$ ist der temperaturabhängige Term in der Gleichung. Das angelegte Feld F erniedrigt den energetischen Unterschied zwischen beiden Stellen [26, 27]. Der erste Exponentialterm in Gleichung 2.6 umfasst die Kopplung zwischen den Zuständen, die sich aus der Orbitalüberlappung ergibt. Der Boltzmann-Term beschreibt den Einfluss des Energieunterschieds für den thermisch aktivierten Aufwärtssprung zu höheren Energieniveaus. Für Sprünge zu tieferen Energien wird angenommen, dass aufgrund der starken Phononenwechselwirkung keine Energieanpassung notwendig ist [8].

Die Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit μ von der Temperatur und dem elektrischen Feld für ungeordnete organische Schichten kann durch den Poole-Frenkel-Effekt beschrieben werden. Ein Elektron wird in diesem Modell von einer positiv geladenen Haftstelle² eingefangen. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron durch thermionische Emission wieder freigegeben wird, ist abhängig von der Energie des Haftstellen-Niveaus. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes F verringert die Coulomb-Anziehung zwischen Elektron und Loch die Bandlücke um die Energie

$$\Delta E = \sqrt{\frac{q^3 F}{\pi \varepsilon}} = \beta \sqrt{F} \quad , \quad (2.7)$$

wobei $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ die Dielektrizitätszahl des Mediums angibt [28].

In formaler Anlehnung an die Poole-Frenkel-Theorie entwickelte Gill für die Ladungsträgerbeweglichkeit μ eine empirische Formel [29, 30]

$$\mu(E, T) = \mu_o \cdot \exp\left(-\frac{E_a - \beta \sqrt{E}}{k_B T_{eff}}\right) \quad (2.8)$$

mit der Aktivierungsenergie E_a , die sich trotz der nicht erfüllten formalen physikalischen Voraussetzungen für zahlreiche Materialien als brauchbar erwies. Mit der effektiven Temperatur $1/T_{eff} = 1/T - 1/T_0$ wird ein Schnittpunkt der Beweglichkeitskurven berücksichtigt, der für unterschiedliche Feldstärken in der Arrheniusdarstellung bei der Temperatur T_0 zu beobachten ist [16].

Die Ladungsträgerbeweglichkeiten von amorphen organischen Halbleitern liegen im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-4} cm^2/Vs . Teilkristalline bzw. polykristalline organische Halbleiter weisen höhere Beweglichkeiten auf, die auf Werte bis $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ steigen können [16]. Für Einkristalle wurde über die größten Beweglichkeiten berichtet, die organische Halbleiter erreichen

²Der Begriff „Haftstellen“ wird im Abschnitt 2.3.1 erläutert.

können. Diese liegen im Bereich von 1 bis $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur und bei mehr als $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei tiefen Temperaturen [31]. Im Vergleich dazu zeigten kristallines und amorphes Silizium Ladungsträgerbeweglichkeiten von $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bzw. etwa $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

2.2.3. Exzitonen in organischen Materialien

Bei einer optischen oder elektrischen Anregung von anorganischen und organischen Halbleitern wird ein elektrisch neutrales Elektron-Loch-Paar bzw. ein sogenanntes Exziton (engl.: exciton) gebildet. Diese lassen sich in Abhängigkeit vom Abstand der beiden Ladungsträger (Bindungsradius) unter Frenkel-, Wannier-Mott-Exziton oder Charge-Transfer-Komplex einordnen (Abbildung 2.4) [32]. Zwischen den gebundenen Ladungsträgern eines Exzitons wirkt die anziehende Coulomb-Kraft, die stark von der Größe der relativen Dielektrizitätskonstante abhängt.

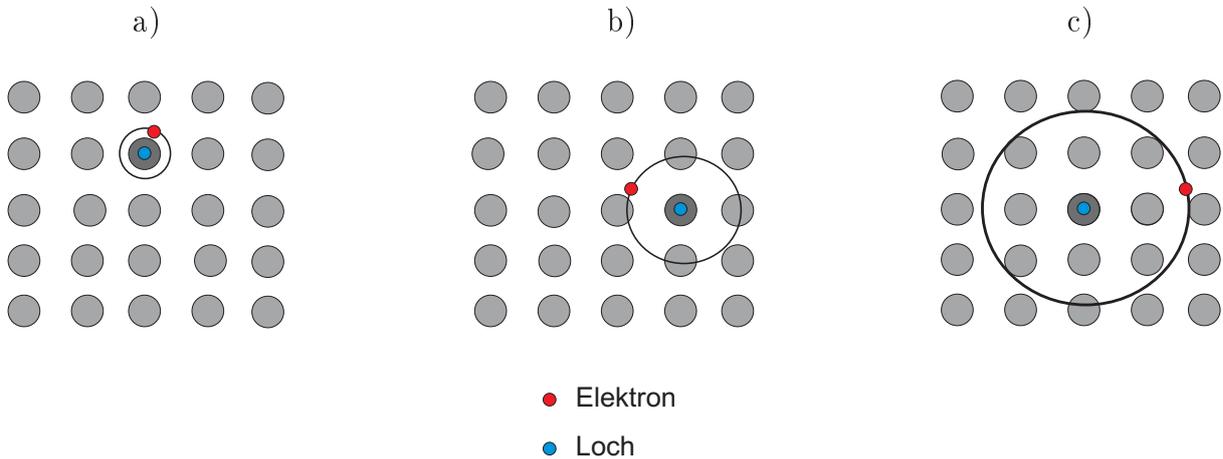


Abbildung 2.4.: Die verschiedenen Typen von Exzitonen in organischen und anorganischen Halbleitern. a) Frenkel-Exziton, b) Charge-Transfer-Komplex und c) Wannier-Mott-Exziton.

In organischen Halbleitern ist die Dielektrizitätskonstante mit $\epsilon_r \approx 3$ relativ klein. Aus diesem Grund ist im Elektron-Loch-Paar die Coulomb-Wechselwirkung sehr stark, wodurch das Exziton auf ein Molekül lokalisiert ist. Das Exziton wird hier als Frenkel-Exziton bezeichnet, welches einen kleinen Exzitonradius R_{exz} (in der Größenordnung der Molekülabmessungen) besitzt. Die Bindungsenergie eines solchen Exzitons liegt bei 1 eV und lässt sich gemäß

$$E_b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R_{exz}} \quad (2.9)$$

beschreiben [18,33].