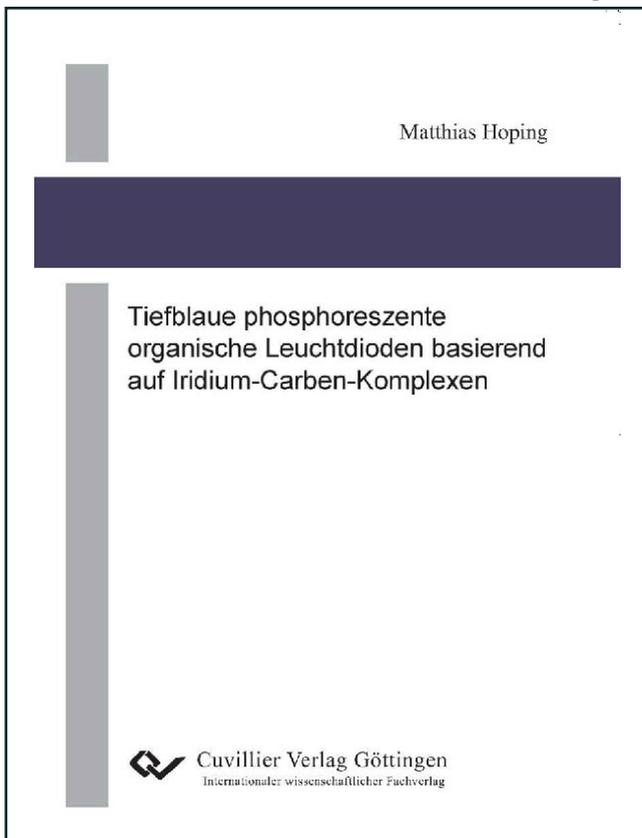




Matthias Hoping (Autor)

Tiefblaue phosphoreszente organische Leuchtdioden basierend auf Iridium-Carben-Komplexen



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/955>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

2 Grundlagen

In diesem Grundlagenkapitel sollen die atomare Struktur und die elektronischen Eigenschaften eines zunächst einzelnen isolierten organischen Moleküls und weiter die Wechselwirkung im Molekülverbund untersucht werden. Dabei steht zunächst der Ladungstransport im Mittelpunkt der Betrachtungen. Im Anschluss werden die theoretischen Grundlagen vorgestellt, denen die in Kapitel 4 verwendeten Methoden zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit zugrunde liegen. Im Hinblick auf effiziente OLEDs werden schließlich die Vorgänge der Lichtabsorption und -emission und des nicht-strahlenden Energietransfers in dünnen Filmen betrachtet.

2.1 Ladungstransport in organischen Halbleitern

2.1.1 Struktur und elektronische Eigenschaften

Organische Substanzen bestehen im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffverbindungen. Bedenkt man die relativ geringe Anzahl an chemischen Elementen, die an solchen Verbindungen beteiligt sind (Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor, Schwefel und Halogene), so ist es doch erstaunlich, dass die Zahl organischer Verbindungen bereits heute um ein Vielfaches größer ist als die Zahl der übrigen, anorganischen Verbindungen [17]. Kohlenstoffatome besitzen die Eigenschaft, sich durch ihre Bindungsvielfalt zu nahezu beliebig großen räumlichen Strukturen zu verbinden. Darüber hinaus können solche Verbindungen praktisch beliebig modifiziert werden, worin die nahezu unerschöpfliche Vielfalt organischer Strukturen begründet liegt.

Die in dieser Arbeit betrachteten Substanzen gehören zur Klasse der π -konjugierten kleinen Moleküle. Um ein tieferes Verständnis der elektrischen Leitung zu erlangen, muss die atomare Bindungsstruktur betrachtet werden. Im Kohlenstoffatom besetzen die vier Valenzelektronen die 2s- und 2p-Orbitale. Im Fall der Kohlenstoffe des Benzols entstehen durch sp^2 -Hybridisierung drei in einer Ebene liegende Orbitale mit einem Winkelabstand von 120° . Durch den Überlapp der Orbitale mit den Valenzorbitalen der Nachbarmoleküle bilden sich die kovalenten σ -Bindungen aus, deren Elektronen stark lokalisiert sind. Das vierte Valenzelektron befindet sich im senkrecht zur sp^2 -Ebene stehenden p_z -Orbital. Die Elektronen

im p_z -Orbital nehmen nicht an der kovalenten Bindung teil und bilden mit benachbarten Orbitalen eine π -Bindung, die nur auf schwachen van der Waals-Kräften beruht [18]. Die Elektronen, die diese π -bindenden Molekülorbitale besetzen, sind oberhalb und unterhalb der Molekülebene über den gesamten Kohlenstoffring delokalisiert und ermöglichen so den Ladungstransport entlang angrenzender Moleküle. Das höchste mit Elektronen besetzte (bindende) π -Orbital wird HOMO genannt, während das niedrigste unbesetzte (nicht bindende) π^* -Orbital als LUMO bezeichnet wird.

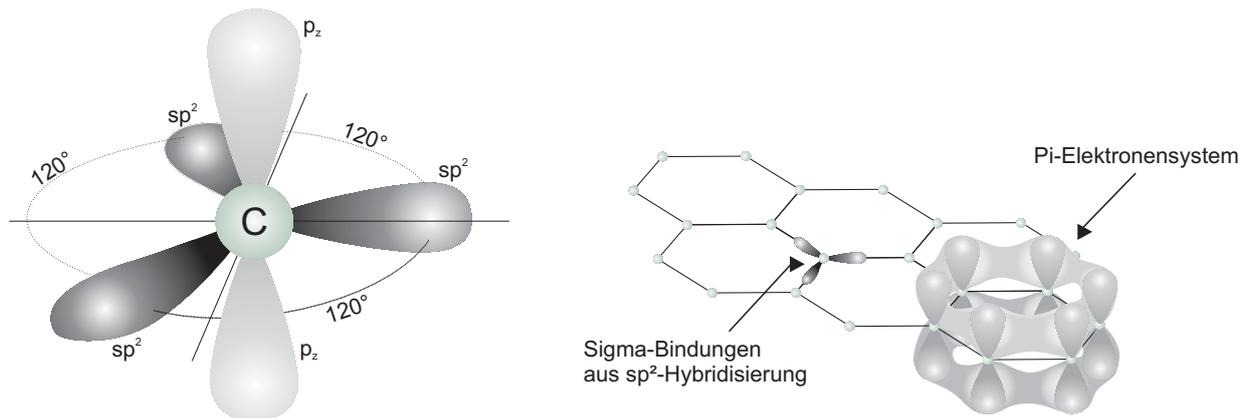


Bild 2.1: Links: sp^2 -Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms. Rechts: Ausbildung des π -Elektronensystems am Beispiel eines Benzolrings und der σ -Bindungen längs der Ebene zwischen den Kohlenstoffatomen.

Während die *intramolekulare* Wechselwirkung durch die Anzahl delocalisierter Elektronen aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen erhöht werden kann, stellt der *intermolekulare* Überlapp der Moleküle den limitierenden Faktor bezüglich der Leitung im Film dar. Beispielsweise liegt die Beweglichkeit von Naphthalenkristallen bei Raumtemperatur unter Anlegung eines elektrischen Feldes von 10^4 V/cm nur bei 1 cm^2/Vs [19]. Aufgrund des geringen Molekülüberlapps der in dieser Arbeit eingesetzten amorphen Schichten reduzieren sich die Beweglichkeiten auf $\leq 10^{-3}$ cm^2/Vs . Dafür bieten amorphe Filme den Vorteil, dass sie sehr dünn abgeschieden werden können und eine bei Kristallen erforderliche Gitteranpassung fällt bei Mehrschichtbauelementen weg.

Transportzustände im organischen Festkörper

Während in anorganischen Halbleitern die starke Kopplung der Wellenfunktionen zu einer Bildung von elektronischen Bändern mit einer starken Delocalisierung der Löcher und Elektronen führt, haben wir im vorangegangenen Abschnitt gesehen, dass in organischen Verbindungen die Kopplung der π -Systeme untereinander relativ schwach ist. Daraus resul-

tiert eine Polarisation der Umgebung bei Injektion eines Ladungsträgers. Den größten Anteil (bis 1,0 eV [20]) nimmt hierbei die elektronische Polarisation der angrenzenden Moleküle ein, deren Ladungsträgerdichten sich durch die Coulombsche Anziehungskraft verschieben. Weitere, geringere und langsamere Anteile kommen durch die Veränderung der Molekülgeometrie (intramolekulare Polarisation, ~ 100 meV [20]) oder der Molekülposition (intermolekulare Polarisation, < 100 meV [20]) zustande. Ein das die Umgebung polarisierendes Elektron oder Loch kann dabei als ein Quasiteilchen, das Polaron, beschrieben werden. Man erhält so die in Bild 2.2 dargestellte Transportbandlücke W_T , die im Vergleich zum ungestörten Molekül um die Energie $P_e + P_h = 2P$ geringer ausfällt [18].

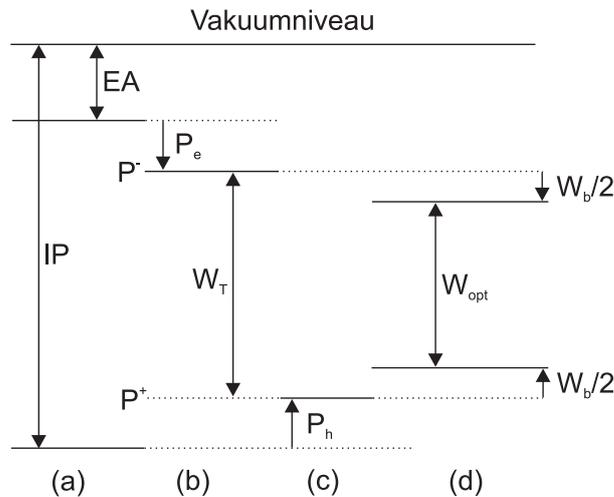


Bild 2.2: Energiezustände eines Moleküls (a) im neutralen Zustand, (b) unter Einfluss eines Elektronpolarons, (c) unter Einfluss eines Lochpolarons und (d) nach Bildung eines Exzitons.

Zwischen einem Lochpolaron und Elektronpolaron besteht eine attraktive Wechselwirkung aufgrund der coulombschen Anziehungskraft. Der gebundene Zustand eines Elektron-Loch-Paares wird als Exziton bezeichnet. In diesem Zusammenhang können drei Arten von Exzitonen unterschieden werden. Wannier-Mott-Exzitonen besitzen nur eine schwache Bindung und sind in leitfähigen anorganischen Materialien anzutreffen. Charge-Transfer-Exzitonen besitzen einen Bindungsradius von mehreren Moleküleinheiten. Die Einordnung als Frenkel-Exziton ist gerechtfertigt, wenn das Elektronen-Loch-Paar auf einer molekularen Einheit begrenzt und damit am stärksten lokalisiert ist. Diese Art von Exzitonen ist in organischen Verbindungen vorzufinden, da die Molekülkopplung hier nur schwach ausgeprägt ist. Bei der Bildung eines Exzitons wird die Bindungsenergie W_b frei. Diese bezeichnet die Energie, die benötigt wird, um ein Exziton zu erzeugen und ist definiert als die Differenz aus der Energie W_T

und der optischen Bandlücke W_{opt} [21]. W_T entspricht der Differenz zwischen dem Polarisationsniveau P^- des Elektrons und dem Polarisationsniveau P^+ des Lochs und W_{opt} kann über das optische Absorptionsspektrum, gemessen an der Absorptionskante, oder dem Schnittpunkt zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum, gewonnen werden. Die Bindungsenergie wurde in [22] beispielsweise für Poly[(2-methoxy-5-dodecyloxy)-1,4-phenylvinyl-co-1,4-phenylvinyl] (MEH-PPV) zu 0,36 eV und für Poly(9,9'-dioctylfluoren) (PFO) zu 0,30 eV bestimmt. Sie kann jedoch für andere Materialien auch größere Werte bis 1,0 eV annehmen [22].

2.1.2 Molekülberechnungen: Vergleich zwischen Modell und Experiment

Die Größe der HOMO- und LUMO-Energie spielt in einem organischen Film eine entscheidende Rolle, da die Ladungsträger auf diesen Niveaus am Transport teilnehmen. Im Hinblick auf eine optimale Bauteilarchitektur mit einem balancierten Ladungstransport in der OLED müssen beide Energien für die verwendeten Materialien bekannt sein. Die HOMO-Energie kann mit Hilfe der ultravioletten Photoelektronenspektroskopie (UPS) durch Messung des Ionisationspotentials IP zugänglich gemacht werden. Da bei der Photoemission eines Elektrons das übrig gebliebene Loch schnell genug relaxieren kann, wird direkt das Transportenergieniveau des Lochs gemessen [23]. Das HOMO-Niveau kann somit im Falle von literaturbekannten Molekülstrukturen aus veröffentlichten UPS-Messungen entnommen werden. Für die von dem Projektpartner neu entwickelten Materialien sind quantenmechanische Rechnungen der Zustandsenergien durchgeführt worden [24], mit deren Hilfe im Vorfeld bereits ohne langwierige Synthesen geeignete Strukturen identifiziert werden können¹. Die Berechnung berücksichtigt die dielektrische Umgebung im Festkörper und erfolgt für den Fall eines geladenen Moleküls. Um berechnete Daten mit UPS-Messungen zu vergleichen wurden nicht nur neu entwickelte Materialien, sondern auch literaturbekannte Moleküle bezüglich ihrer Energieeigenwerte berechnet. Ebenso sind UPS-Messungen an den Neuentwicklungen durchgeführt worden [26]. Bei der Zusammenstellung der experimentellen Daten wurde darauf geachtet, dass diese aus möglichst wenig Referenzen stammen, um Streuungen untereinander möglichst zu minimieren. Trägt man die gemessenen Werte über die experimentellen Daten auf, wie in Bild 2.3 (a) dargestellt, so lässt sich näherungsweise eine lineare Abhängigkeit ablesen. In der Tat ist eine Stauchung und Verschiebung um einen konstanten Faktor in vorherigen Veröffentlichungen bereits zur Anwendung gekommen [27, 28], um UPS-Spektren mit berechneten Energieeigenwerten in Einklang zu bringen. Die Standardabweichung des linearen Fits liegt bei den HOMO-Energien bei $\pm 0,2$ eV und ist durchaus akzeptabel, da

¹Eine detaillierte Beschreibung der Methode ist [25] zu entnehmen.

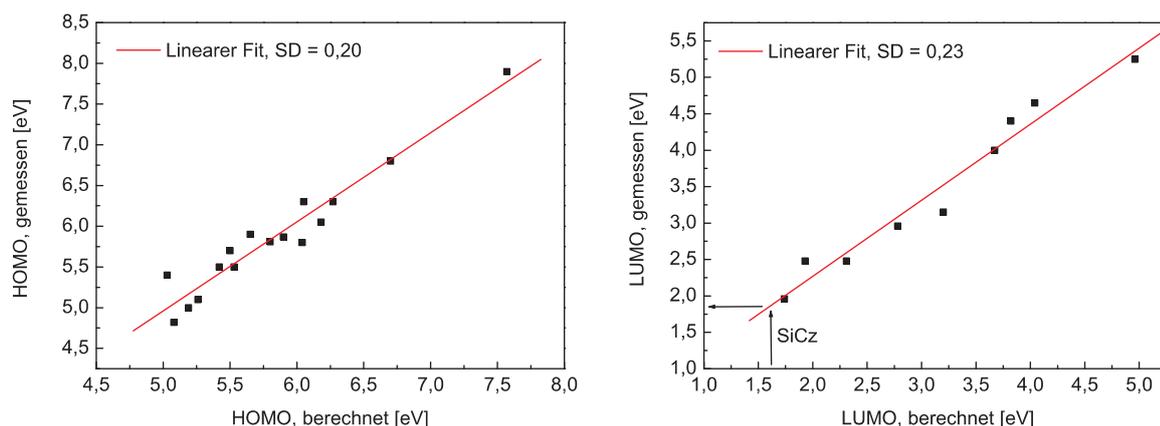


Bild 2.3: Gegenüberstellung der per UPS (links) [26,29,30] bzw. IPES (rechts) [29] gemessenen und berechneten HOMO- und LUMO-Energien. Über einen linearen Fit können die berechneten Werte mit den Messwerten in Beziehung gesetzt werden, wie am Beispiel des Matrixmaterials SiCz gezeigt.

selbst die Literaturdaten um $\pm 0,2$ eV schwanken.

Die Bestimmung der LUMO-Energie erweist sich vom messtechnischen Standpunkt als deutlich schwieriger [25]. Ein in der Literatur weit verbreiteter Ansatz besteht darin, die optische Bandlücke von der bestimmten HOMO-Energie zu subtrahieren, um daraus die LUMO-Energie zu erhalten. Dabei wird jedoch die nicht unerhebliche Exzitonenbindungsenergie unterschlagen, die bis zu 1,0 eV betragen kann. Außerdem existiert kein konsistentes Vorgehen bei der messtechnischen Erfassung der optischen Bandlücke. So wird diese entweder als der Schnittpunkt des normierten Absorptionsspektrums mit dem Emissionsspektrum definiert oder durch den Einsatzpunkt der Absorption. Ein deutlich verlässlicheres Ergebnis bietet die inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES) [28, 31]. Die nach dieser Methode ermittelten LUMO-Werte sind für eine Reihe von Materialien in Bild 2.3 (b) aufgetragen. Auch hier ist eine lineare Regression das Mittel der Wahl, um die berechneten Daten mit den Messwerten in Einklang zu bringen. Die Standardabweichung ist mit $\pm 0,23$ eV immer noch akzeptabel. Für die in dieser Arbeit verwendeten Moleküle werden die berechneten Energieniveaus entsprechend dieser Korrelation angepasst, insofern keine UPS- bzw. IPES-Daten zur Verfügung stehen. So ergibt sich beispielsweise für das Matrixmaterial SiCz ein berechneter LUMO-Wert von 1,6 eV, der nach einer Kalibrierung auf $1,85 \pm 0,23$ eV angepasst wird. Die HOMO-Energie wurde in diesem Fall bereits durch UPS-Messungen von Philips zu 5,87 eV experimentell bestimmt, so dass hier keine Kalibrierung erforderlich ist.

Abschließend sei darauf hingewiesen, dass die beschriebene Methode der Berechnung und anschließenden Kalibrierung nur einen Richtwert für die Molekülenergien liefert. Für eine

genauere Bestimmung sind daher weitere Experimente notwendig, wie z. B. die direkte UPS- und IPES-Messung an Molekülen mit berechneten HOMO- und LUMO-Werten.

2.1.3 Stromtransport in ungeordneten Schichten

Nach der qualitativen Beschreibung des Stromtransports soll nun dessen quantitative Analyse auf Basis des Transportmodells nach Bässler folgen.

Die in dieser Arbeit betrachteten Materialien besitzen eine ungeordnete Morphologie. Diese führt dazu, dass alle Transportzustände stark lokalisiert sind. Ihre Verteilung wird durch eine Gaußfunktion mit der Breite σ , verteilt um das HOMO- bzw. LUMO-Niveau, beschrieben:

$$Z(W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{W^2}{2\sigma^2}\right). \quad (2.1)$$

Hier bezeichnet W die Energie, gemessen relativ zum Zentrum der Zustandsdichte. Der Ursprung dieser energetischen Unordnung ist auf die variierenden Abstände und Orientierungen der Moleküle zu ihren Nachbarmolekülen zurückzuführen. Die angenommene Gauß-Verteilung resultiert zum einen aus den ebenfalls gaußförmig auftretenden Absorptionsbanden in ungeordneten Filmen [32]. Zum zweiten wurde in [33] gezeigt, dass die Kopplung zwischen einem Ladungsträger und einer beliebigen Verteilung von Dipolen ebenso mit einer gaußförmigen Zustandsdichte korreliert.

In dem von Bässler aufgestellten Transportmodell [32] wird angenommen, dass

- sowohl die energetische Verteilung der Transportzustände (diagonale Unordnung) als auch die räumliche Kopplung der Moleküle (nicht-diagonale Unordnung) gemäß Gl. 2.1 gaußförmig ist,
- der Transport über den Miller-Abrahams-Ausdruck (vgl. Gl. 2.2) beschrieben werden kann,
- die Hüpfprozesse der Ladungen in Übereinstimmung mit dem Scher-Montroll-Formalismus inkohärent sind.

Die Hüpftrate ν zwischen zwei Transportzuständen i und j entspricht demnach einem Vorfaktor ν_0 (attempt-to-escape Frequenz), der exponentiell abfallenden Wellenfunktion und einer Boltzmann-Verteilung für Aufwärtssprünge:

$$\nu_{i \rightarrow j} = \nu_0 \cdot \exp(-2\gamma\Delta R_{ij}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{W_j - W_i - qE(x_j - x_i)}{k_B T}\right) & \text{für } W_j > W_i. \\ 1 & \text{für } W_j \leq W_i. \end{cases} \quad (2.2)$$

k_b bezeichnet dabei die Boltzmann-Konstante, γ den inversen Lokalisierungsradius, ΔR_{ij} den Abstand zwischen den Zuständen i und j und W_i und W_j ihre Energieniveaus. Das angelegte Feld E erniedrigt den energetischen Unterschied zwischen beiden Stellen in Richtung des Feldes (siehe Bild 2.4). Im Gegensatz zum Bändermodell nimmt die Hüpftrate und damit die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur T zu.

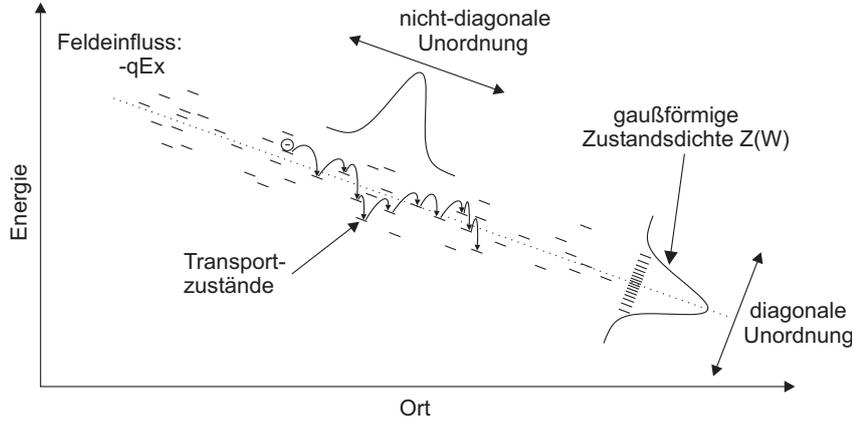


Bild 2.4: Hüpftransport in ungeordneten Schichten nach Bässler.

Eine geschlossene analytische Lösung für das von Bässler entwickelte Modell ist nicht möglich. Von Bässler *et al.* durchgeführte Monte-Carlo-Simulationen konnten jedoch übereinstimmende Ergebnisse mit experimentellen Beobachtungen nachweisen [32]. Die Abhängigkeiten zwischen der Ladungsträgerbeweglichkeit und dem E-Feld sowie der Temperatur werden für $\Sigma \geq 1,5$ in Gl. 2.3 beschrieben:

$$\mu(\sigma, \Sigma, E, T) = \underbrace{\mu_0^* \exp \left[- \left(\frac{2\sigma}{3k_b T} \right)^2 \right]}_{\mu_0} \exp \left[\underbrace{C \left(\left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - \Sigma^2 \right)}_{\beta} \sqrt{E} \right]. \quad (2.3)$$

Hier beschreibt Σ den Parameter der nicht-diagonalen Unordnung und wird für $\Sigma < 1,5$ durch den konstanten Faktor 1,5 ersetzt. C ist eine empirische Konstante mit dem Wert $2,9 \cdot 10^{-4} \text{ (cm/V)}^{1/2}$. Es sei darauf hingewiesen, dass Gl. 2.3 vollständig äquivalent ist mit der im folgenden Kapitel im Zusammenhang mit Beweglichkeiten häufig verwendeten Gl.

$$\mu(E) = \mu_0 \exp(\beta \sqrt{E}), \quad (2.4)$$

welche die nach Poole und Frenkel wurzelförmige Abhängigkeit des E-Feldes wiedergibt. In dieser Gleichung bezeichnet μ_0 die Nullfeldbeweglichkeit und β den Feldaktivierungsfaktor.