



Martin Reufer (Autor)
**Exziton- und Spindynamik organischen
Halbleiterlasern**

Martin Reufer

**Exziton- und Spindynamik in
organischen Halbleiterlasern**



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2177>

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>

Einleitung

Organische Materialien eignen sich durch ihre besonderen Eigenschaften für eine Vielzahl von optoelektronischen Bauelementen. Die Grundlage dieser Entwicklung bildeten die Arbeiten von Heeger, MacDiarmid und Shirakawa, die im Jahr 1977 zeigen konnten, dass die elektrische Leitfähigkeit von Polyacetylen durch Dotierung mit Jod oder AsF_5 um Größenordnungen verbessert werden kann [1]. Dieser Erfolg wurde im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis gewürdigt [2]. Die Entdeckung der Elektrolumineszenz in organischen Dünnschichten durch Tang [3] in den achtziger Jahren verstärkte das weltweite Forschungsinteresse, da sich nun die Möglichkeit der Entwicklung von organischen Leuchtdioden eröffnete. Der Vorteil der organischen Leuchtdiode im Vergleich zum anorganischen Pendant besteht in erster Linie in der deutlich einfacheren und günstigeren Herstellung. Da es sich bei den organischen Schichten um amorphe Schichten handelt, können solche Leuchtdioden ohne kostspielige und zeitaufwändige Epitaxieprozesse hergestellt werden. Verschiedene Verfahren wie Aufdampfen, Aufschleudern oder Rakeln ermöglichen die großflächige Herstellung auf unterschiedlichen, insbesondere flexiblen, Trägermaterialien. Zum heutigen Zeitpunkt haben organische Displays schon die Marktreife erreicht und etablieren sich in unterschiedlichsten Produkten [4]. Neben der Verwendung als aktives Emittermaterial für Displays bieten sich organische Materialien auch für eine Reihe von weiteren elektrischen und optischen Anwendungen wie Solarzellen [5] und Transistoren an [6].

Neben der Entwicklung von OLEDs rückte die Realisierung von organischen Laserdioden in den Mittelpunkt der Forschung. Stimulierte Emission und Lasing in organischen Materialien konnte unter optischer Anregung bereits im Jahre 1996 von Hide [7] sowie von Tessler [8] nachgewiesen werden. Ein wesentlicher Unterschied zu Laserkonzepten, die auf der Verwendung von Farbstoffen als aktives Material in Lösungen bzw. als Dotierstoff in isolierenden Filmen basieren, ist die halbleitende Eigenschaft des organischen Materials. Sie ermöglicht prinzipiell die Realisierung von elektrisch betriebenen Halbleiterlaserdioden auf der Basis der organischen Halbleiter. Die spektrale Verteilung der optischen Verstärkung ermöglicht die Realisierung von weit abstimmbaren Lasern [9]. Die großen Variationsmöglichkeiten bei der Synthese neuer Mate-

rialien führten zu einer grossen Auswahl an organischer Halbleiter, die mittlerweile den kompletten sichtbaren Spektralbereich erschlossen haben [10, 11]. Daneben weisen organische Laser im Vergleich zu ihren anorganischen Pendanten einen geringen Einfluss der Emissionswellenlänge und der Laserschwelle von der Umgebungstemperatur auf [12]. Diese Eigenschaften, verbunden mit einer kostengünstigen und technologisch einfachen Herstellung, machen die Realisierung von organischen Laserdioden zu einer hochinteressanten Aufgabenstellung an der Schnittstelle zwischen grundlagen- und anwendungsorientierter Forschung, die eine grosse Nachfrage erfährt [13–16].

Obwohl in den vergangenen Jahren intensive Anstrengungen in diesem Gebiet unternommen wurden, konnte bisher in organischen Filmen keine stimulierte Emission unter elektrischer Anregung nachgewiesen werden. Anders als bei optisch gepumpten Lasern, bei denen die Absorption der Pump photons direkt zu einer ausreichend hohen Exzitonendichte führen kann und damit die stimulierte Emission ermöglicht, ergeben sich unter elektrischer Anregung eine Reihe von fundamentalen physikalischen Fragestellungen, die derzeit - auch im Hinblick auf organische Leuchtdioden - kontrovers diskutiert werden und zentraler Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind.

Aufgrund der amorphen Struktur und der damit verbundenen energetischen und strukturellen Unordnung erfolgt die Rekombination von Elektronen und Löchern über die Bildung eines schwach gebundenen Elektron-Loch Paares, dem Polaronenpaar. Den Auswahlregeln der Spinstatistik folgend, erwartet man, dass nur jedes vierte Ladungsträgerpaar einen Singulettzustand bildet, der unter Aussendung eines Photons rekombiniert. Demnach stehen nur 25% aller Anregungen für die Lumineszenz beziehungsweise für die stimulierte Emission zur Verfügung. Allerdings wird diese Thematik derzeit kontrovers diskutiert [17–20], wobei angenommen wird, dass die Singulettbildungsrate mit der Konjugationslänge ansteigt [19, 21–24]. Der Erklärungsansatz basiert auf einer Mischung der Spinkonfiguration im Polaronenpaarzustand. Allerdings variieren die publizierten Ergebnisse auch bei gleichen Materialien stark, so dass diese Fragestellung nicht als geklärt angesehen werden kann [18, 25, 26]. Darüber hinaus bleibt die externe Quanteneffizienz deutlich unter der Ausbeute von phosphoreszierenden OLEDs zurück, bei denen durch strahlende Rekombination der Triplets nahezu 100% der Anregungen in Licht umgewandelt werden [27, 28].

Als weitere zentrale Fragestellung auf dem Weg zum elektrisch betriebenen Polymerlaser werden die Einflüsse von Kontaktmaterialien auf die Verluste für die stimulierte Emission in Laserstrukturen diskutiert. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit amorpher organischer Halbleiter wird zur Realisierung einer Dünnschichtstruktur favorisiert, bei der die Schichtdicke des aktiven Materials in der Größenordnung der

Wellenlänge des Lichtes ist. Kontaktmaterialien beeinflussen durch ihren Brechungsindex und die Absorption die Modenform und die Verluste im Wellenleiter für die stimulierte Emission. Bisherige Arbeiten untersuchten primär den absorptiven Einfluss und zeigten durchweg unter optischer Anregung einen substantiellen Anstieg der Laserschwellen, sobald die Laserstruktur mit Kontaktmaterialien versehen wird.

Kapitel 1 beschreibt die Grundlagen organischer Halbleiter wobei der Schwerpunkt sowohl auf die Dynamik von Polaronenpaaren als auch auf organische Halbleiterlaserkonzepte gelegt wird. Mit Kapitel 2 folgt eine Darstellung der Probenherstellung, der experimentellen Techniken, sowie einer grundlegenden Charakterisierung von organischen Materialien. Darauf aufbauend widmet sich Kapitel 3 der Wechselwirkung von Kontaktmaterialien mit organischen Dünnschichten. Hier werden, basierend auf Wellenleitersimulationen, verschiedene Ansätze gezeigt, die eine Kontaktierung von Dünnschichtlasern erlauben, ohne wesentliche Verluste zu induzieren.

In Kapitel 4 wird ein neuartiges konjugiertes Polymer (PhLPPP) eingeführt, das neben der gewöhnlichen Singulettmission auch eine starke Triplettmission aufweist. Die stark erhöhte strahlende Rekombination der Triplettexzitonen ist auf eine Wechselwirkung mit geringsten Mengen an schweren Atomkernen zurückzuführen und ist selbst bei Raumtemperatur zu beobachten. Eine detaillierte Studie des zeitabhängigen Triplettzerfalls zeigt, dass die Rekombination der Triplettexzitonen über die fundamentale Einstein-Smoluchowski Diffusion beschrieben werden kann.

Das gleichzeitige Auftreten von Singulett- und Triplettmission des PhLPPP wird im Kapitel 5 genutzt, um die Polaronenpaardynamik in konjugierten Polymeren zu untersuchen. Dabei wird erstmals gezeigt, dass es im Zuge der Rekombination von freien Ladungsträgern zu Exzitonen keine Mischung der Singulett und Triplett-polaronenpaare gibt. Eine Fluoreszenz-Quantenausbeute von $\eta > 25\%$ in konjugierten Polymeren ist daher unwahrscheinlich. Die starke Energiedifferenz (Austauschenergie) zwischen Singulett und Triplett im Polaronenpaarzustand führt vielmehr dazu, dass die Spin-konfiguration des Paares über μs erhalten bleibt und daher konjugierte Polymere ideal für spintronische Anwendungen geeignet sind. Die Arbeit schließt mit Elektrolumineszenzmessungen an organischen Leuchtdioden in Magnetfeldern. Selbst ohne besondere Spininjektionskontakte weisen gewöhnliche Leuchtdioden einen Magnetwiderstand in der Größenordnung von 20% auf und eröffnen so die Perspektive für optische Magnetfeldsensoren.

Kapitel 1

Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen der optischen und elektrischen Eigenschaften organischer Halbleiter diskutiert. Insbesondere spielt die Dynamik von Polaronenpaaren als Zwischenzustand bei der Rekombination von freien Ladungsträgern in gebundene Exzitonen eine zentrale Rolle für die Ergebnisse dieser Arbeit. Die Dynamik von langlebigen exzitonischen Triplet-Anregungen wird mit Hilfe eines einfachen Diffusionsmodells beschrieben. Das Kapitel endet mit einer Beschreibung von organischen Leuchtdioden sowie einer Einführung in die Funktion und Bauweise von organischen Laserstrukturen.

1.1 Moleküle mit delokalisierten Elektronensystemen

Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern sind organische Halbleiter aus Kohlenstoffketten oder Ringen aufgebaut. Die wesentlichen optischen und elektronischen Eigenschaften dieser Materialien werden daher durch die Art der Bindungen zwischen den benachbarten Kohlenstoffatomen bestimmt. Die elektronische Konfiguration des Kohlenstoffs mit 4 Valenzelektronen ermöglicht die Bildung von Mehrfachbindungen zwischen den Atomen. Dabei kommt es je nach Art der Bindung zu Hybridorbitalen. Im Fall von Einfachbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen, wie z.B. beim Polyethylen, liegt die Elektronenkonfiguration als sp^3 -Hybrid vor. Alle vier Valenzelektronen bilden dabei gleichartige tetraedrische Orbitale. Die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen sind in diesem Fall als kovalente σ -Bindungen ausgeprägt. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Polymeren kommt es zu einer Alternierung von Doppel- und Einfachbindung zwischen den Atomen. In diesem Fall bildet der Kohlenstoff drei

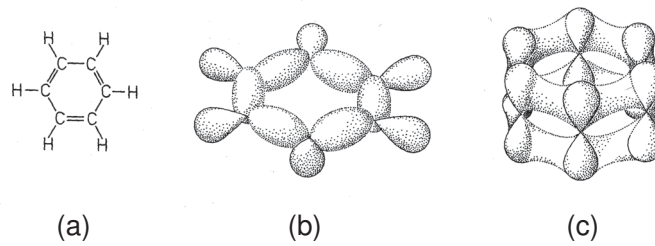


Abbildung 1.1: Benzol, (a) chemische Struktur, (b) Verteilung der σ -Elektronen, (c) die π -Elektronen bilden eine delokalisierte Elektronenwolke.

σ -Bindungen und eine π -Bindung aus.

Abbildung 1.1 zeigt die chemische Struktur und die Verteilung der Elektronenwolken für das aromatische Molekül Benzol (a). Drei der vier Valenzelektronen bilden eine Bindung zu den benachbarten Kohlenstoff- oder Wasserstoffatomen (b). Diese σ -Elektronen bilden eine sp^2 -Hybridisierung und sind für das strukturelle Gerüst des Moleküls verantwortlich. Die restlichen freien Elektronen besetzen das orthogonale p_z -Orbital (c). Durch die Kombination der benachbarten p_z -Orbitale entstehen delokalisierte π -Elektronenwolken. Eine eindeutige Zuordnung der π -Elektronen zu zwei benachbarten Kohlenstoffatomen ist nicht möglich. Aufgrund der geringeren Überlappung ist die π -Bindung schwächer als die σ -Bindung und bestimmt entscheidend die elektronischen und optischen Eigenschaften der Moleküle [29].

Abbildung 1.2 zeigt exemplarisch einige Beispiele der in dieser Arbeit verwendeten organischen Materialien.

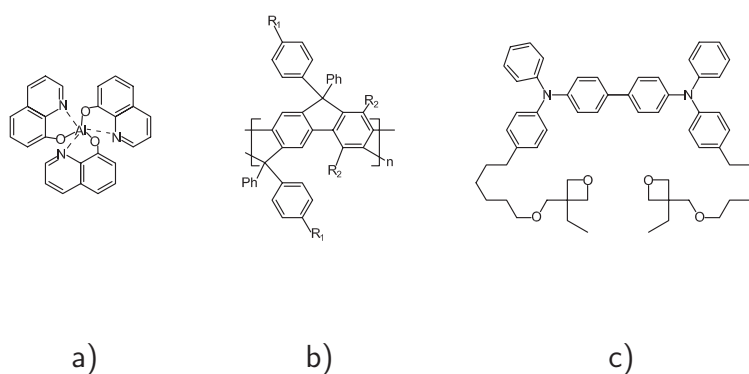


Abbildung 1.2: Chemische Struktur des „kleinen“ Moleküls Alq₃ (a), des konjugierten Polymers PhLPPP (b), sowie eines Derivates des Ladungstransportmaterials TPD (c).

Alq₃ (Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)) ist ein relativ kleines Molekül, dessen π -System im wesentlichen auf die drei Ligandenarme beschränkt ist (a). Komplexere konjugierte Systeme kombinieren die halbleitenden Eigenschaften des elektronischen

π -Systems mit funktionalisierten Seitengruppen, die die Löslichkeit und Wechselwirkung zwischen den Ketten im Film wesentlich beeinflussen. Im Fall des Polymers PhLPPP (Diaryl(diphenyl)-substituiertes Poly(para-Phenylen)) (b) bedingt die Doppelverbrückung zwischen den Monomereinheiten eine leiterartige Struktur, so dass das Polymer eine große mechanische Stabilität besitzt. Neben optisch aktiven Materialien bestehen organische optoelektronische Bauelemente auch aus Ladungstransportschichten. Ein Beispiel ist das TPD-Derivat (c), das durch Beleuchtung mit UV-Licht in ein Polymer-Netzwerk transformiert werden kann.

1.2 Elektronische und optische Eigenschaften organischer Halbleiter

Aufgrund der Komplexität der organischen Strukturen ist eine ab-initio Kalkulation der energetischen Eigenzustände organischer Halbleiter nur mit erheblichem Aufwand möglich. Aus diesem Grund wurden im Laufe der Zeit verschiedene semiempirische Modelle zur Vorhersage der optoelektronischen Eigenschaften entwickelt. Die zwei wichtigsten Modelle sollen im folgenden kurz vorgestellt werden.

1.2.1 Bandmodell

Ein Standardmodell für die Beschreibung der elektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter geht auf die Arbeiten von Su-Schrieffer-Heeger (SSH-Modell) zurück [30]. In diesem Modell geht man von einem Tight-Binding Ansatz aus und schließt zur Berechnung der Bandstrukturen Elektron-Phonon Kopplungen mit ein. Allerdings vernachlässigt dieses Modell Elektron-Elektron-Wechselwirkungen. Das SSH-Modell beschreibt die Bildung von Valenz- und Leitungsband aufgrund einer starken Kopplung der Elektronen mit den vibronischen Anregungen im Polymer. Das SSH-Modell eignet sich insbesondere für die Beschreibung der Bandstruktur idealisierter Polymerketten, wie zum Beispiel dem Polymer Polyacetylen, bei denen Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen vernachlässigt werden können.

Die Anwendbarkeit dieses Modells auf die in dieser Arbeit verwendeten organischen Halbleiter ist allerdings beschränkt. Defekte oder morphologische Einflüsse unterbrechen die Konjugation und schränken das delokalisierte π -Elektronensystem auf kurze Polymersegmente ein, so dass das reale konjugierte Polymer als eine Ansammlung von lokalisierten Elementen aufgefasst werden kann. Darüber hinaus vernachlässigt das SSH-Modell Coulomb- und Austauschwechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern,

so dass sich nach Voraussage des Modells unter optischer Anregung freie Ladungsträger bilden würden, was in realen Polymeren nicht beobachtet wird [31].

1.2.2 Molekulares Modell

Eine gebräuchliche und einfache Beschreibung von organischen Halbleitern wird durch das molekulare Modell gegeben. Die elektronischen Anregungszustände können in einer ersten Näherung mit dem Modell von Elektronen im eindimensionalen Potentialtopf beschrieben werden. Die diskreten Energieeigenwerte für Elektronen mit der Masse m_0 im Potentialtopf der Länge a ergeben sich zu:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8a^2 m_0}, \quad n = 1, 2, 3.. \quad (1.1)$$

Entsprechend des Pauli-Prinzips werden die Energieniveaus sukzessive mit den vorhandenen π Elektronen besetzt. Der energetische Abstand vom höchsten besetzten Zustand (HOMO, engl.: **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) zum niedrigsten unbesetzten Zustand (LUMO, engl.: **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital) bestimmt die Energielücke des Systems. Wäre die Delokalisierung über die gesamte Kettenlänge ausgeprägt, würde dies in einer verschwindend geringen Energielücke resultieren. In realen Systemen wird die Konjugation und damit die Delokalisierung der Wellenfunktion allerdings auch durch Knicke, Wechselwirkungen mit der Matrix oder durch Fremdatome unterbrochen. Der Polymerfilm muss daher als eine Ansammlung konjugierter Kettensegmente aufgefasst werden. Jedes Kettensegment (auch Chromophor oder Site genannt) ist für sich im molekularen Bild beschreibbar. Die statistische Verteilung der Konjugationslängen sowie der Einfluss der Umgebung führen zu einer Verteilung der Energielücken, was eine inhomogene Verbreiterung der Energieübergänge bedingt.

1.2.3 Optische Eigenschaften

Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, bildet sich in konjugierten Systemen eine energetische Lücke zwischen dem HOMO und LUMO-Niveau aus. Elektronische Übergänge aus dem LUMO in das HOMO Niveau führen zur Emission von Photonen, der Lumineszenz. Je nach Art der Anregung unterscheidet man zwischen Photolumineszenz oder Elektrolumineszenz. Bei der Photolumineszenz wird das Molekül durch Absorption von Photonen angeregt, während die Elektrolumineszenz durch strahlende Rekombination von freien Ladungsträgern erfolgt. Obwohl die Ursache des angeregten Zustandes unterschiedlicher Natur ist, ist das weitere Verhalten der Anregung

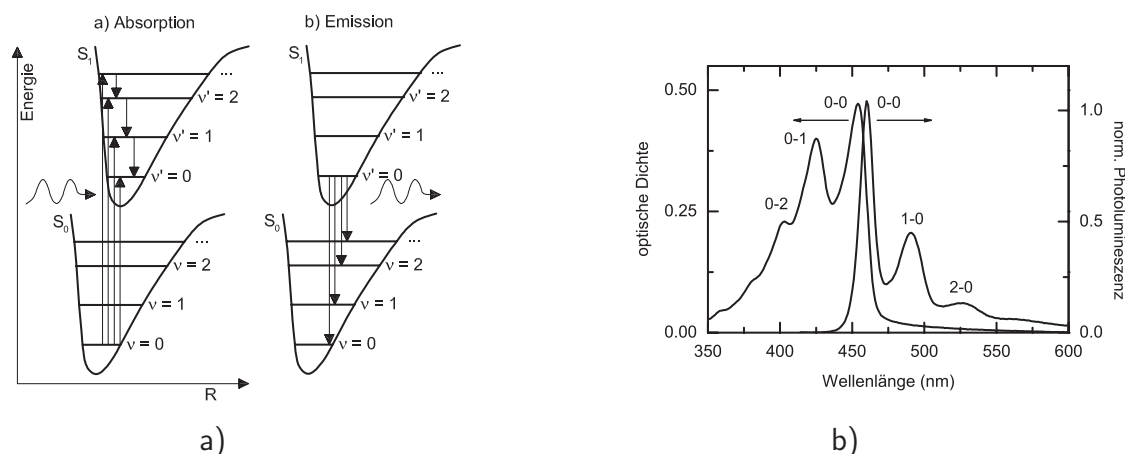


Abbildung 1.3: Elektronische Übergänge in organischen Halbleitern (a). Durch die Ankopplung an Schwingungsfreiheitsgrade sind Übergänge in verschiedene Schwingungsniveaus möglich. Absorption und Emission weisen daher vibronische Seitenbänder auf, wie am Beispiel des Polymers MeLPPP gezeigt ist (b).

unabhängig von der Art der Entstehung. Insbesondere ist es möglich, mit Hilfe von Photolumineszenz-Untersuchungen Rückschlüsse auf das Verhalten von elektrisch injizierten Anregungen zu ziehen.

Die Absorptions- und Emissionsspektren organischer Systeme sind nicht nur durch die rein elektronischen Übergänge, sondern auch durch eine starke Ankopplung der Anregung an vibronische Schwingungen bestimmt, die in den Spektren als Seitenbänder des elektronischen Übergangs auftreten.

In Abbildung 1.3 a) ist neben dem Grundzustand (S_0) der erste angeregte Zustand (S_1) mit jeweils mehreren Schwingungsniveaus ν dargestellt. Die parabelförmige Einhüllende beschreibt die Potentialkurve des Moleküls. Der Gleichgewichtsabstand der Potentialkurve ist im angeregten Zustand meist größer als im Grundzustand, da eine Anregung bindungslockernd auf das Kerngerüst wirkt [32].

Da die vibronische Energie im allgemeinen größer als die thermische Energie bei Raumtemperatur ist, liegt das Molekül im thermischen Gleichgewicht überwiegend im Zustand $S_{0,\nu=0}$ vor.

Durch Absorption eines Photons mit geeigneter Energie kommt es zum Übergang in das angeregte Niveau S_1 . Im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung erfolgt dieser Übergang senkrecht, da er als unabhängig von der Bewegung des Kerngerüsts betrachtet werden kann. D.h. aufgrund des grossen Massenunterschieds zwischen Kern und Elektronen wird das Kerngerüst innerhalb der Zeitdauer des Übergangs als statisch angesehen.