

Monte-Carlo Simulationen zu Injektion und Transport von Ladungsträgern in amorphen organischen Halbleitern

Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von
Ulrich Wolf
aus Bad Wildungen

Marburg/Lahn 2000

Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation am 16. Juni 2000 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. H. Bäßler
Zweitgutachter: Prof. Dr. J. H. Wendorff

Tag der mündlichen Prüfung am 3. Juli 2000

Für Annette

Der Satz dieser Arbeit erfolgte mit pdfL^AT_EX. Die Veröffentlichung erfolgt als CD-ROM im PDF-, PS- und HTML-Format. Das Literaturverzeichnis wurde mit BibT_EX in Anlehnung an DIN 1505 Teil 2 und 3 erstellt. Zur Erstellung wurde, außer zum Zeichnen von Graphen, ausschließlich frei verfügbare Software verwendet.

Veröffentlichungen

Im Rahmen seiner Promotion war der Autor an folgenden Publikationen beteiligt:

- [1] U. WOLF; H. BÄSSLER; P. BORSENBERGER; W. GRUENBAUM: Hole trapping in molecularly doped polymers. *Chem. Phys.* **222** (1997):259–267
- [2] P. BORSENBERGER; W. GRUENBAUM; U. WOLF; H. BÄSSLER: Hole trapping in tri-*p*-tolylamin-doped poly(styrene). *Chem. Phys.* **234** (1998):277–284
- [3] U. WOLF; V. ARKHIPOV; H. BÄSSLER: Current injection from a metal to a disordered hopping system. I. Monte Carlo simulation. *Phys. Rev. B* **59** (1999):7507–7513
- [4] V. ARKHIPOV; U. WOLF; H. BÄSSLER: Current injection from a metal to a disordered hopping system. II. Comparison between analytic theory and simulation. *Phys. Rev. B* **59** (1999):7514–7520
- [5] S. BARTH; U. WOLF; H. BÄSSLER; P. MÜLLER; H. RIEL; H. VESTWEBER; P. SEIDLER; W. RIESS: Current injection from a metal to a disordered hopping system. III. Comparison between experiment and Monte Carlo simulation. *Phys. Rev. B* **60** (1999):8791–8797
- [6] U. WOLF; S. BARTH; H. BÄSSLER: Electrode versus space-charge-limited conduction in organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999):2035–2037
- [7] U. WOLF; H. BÄSSLER: Enhanced electron injection into light-emitting diodes via interfacial tunneling. *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999):3848–3850
- [8] S. BARTH; P. MÜLLER; H. RIEL; P. SEIDLER; W. RIESS; H. VESTWEBER; U. WOLF; H. BÄSSLER: Optoelectronic processes in π -conjugated oligomers and polymers. *Synth. Met.* **111-112** (2000):327–330
- [9] S. BARTH; H. BÄSSLER; D. HERTEL; V. NIKITENKO; U. WOLF: Optoelectronic processes in π -conjugated oligomers and polymers (2000). Eingereicht

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	6
1 Einleitung	8
2 Grundlagen	11
2.1 Organische Festkörper	11
2.2 Injektion	14
2.3 Transport	22
2.3.1 Raumladungsbegrenzter Strom	22
2.3.2 Trapkontrollierter Transport	24
2.4 Simulation	25
3 Trappingsimulationen	31
3.1 Ergebnisse	32
4 Injektions-Simulationen	50
4.1 Simulationsalgorithmus	51
4.2 Injektion von Ladungsträgern	52
4.3 Raumladungs- und injektionsbegrenzte Ströme	68
4.4 Injektion durch dünne Isolatorschichten	74
5 Zusammenfassung	81

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	7
Abbildungsverzeichnis	83
Tabellenverzeichnis	86
Literaturverzeichnis	87
Danksagung	93

Kapitel 1

Einleitung

Organische und anorganische Chemie eröffnen dem Chemiker jeweils unterschiedliche Möglichkeiten, neue Verbindungen mit neuen interessanten Eigenschaften zu synthetisieren. Die anorganische Chemie ist dabei stark geprägt durch die Vorherrschaft nichtkovalenter Bindungen. Damit einher geht, daß viele anorganische Feststoffe kristalline Gitter bilden. Die organische Chemie ist dagegen mehr die Domäne der kovalenten Bindung. Organische Feststoffe liegen deswegen nicht selten in einem amorphen oder nur schwach gebundenen kristallinen Zustand vor. Von physikalischer Seite her ermöglicht die Periodizität kristalliner Gitter eine gegenüber amorphen Strukturen einfachere mathematische Behandlung der in Festkörpern auftretenden physikalischen Effekte. Dies ist einer Gründe dafür, daß Phänomene wie die elektrische Leitfähigkeit für anorganische kristalline Materialien schon wesentlich länger erforscht wurden und somit auch heute noch besser verstanden werden. Elektrische Leitfähigkeit tritt jedoch auch bei amorphen Feststoffen auf. So wird im Xerox-Kopierverfahren die Photoleitung amorphen Selens ausgenutzt. Inzwischen werden aber auch organische Polymere in der Xerographie benutzt

[10]. Aber auch in anderen Bereichen entwickeln sich organische amorphe Halbleiter zu einer konkurrenzfähigen Grundlage für Produkte, die bisher anorganischen Halbleitern vorbehalten waren. Hervorzuheben ist dabei sicherlich die Entwicklung von organischen Leuchtdioden (OLED). Sie ermöglichen die Herstellung großflächiger und leuchtstarker Displays, die gerade vor dem Hintergrund eines stark wachsenden Multimedia- und Telekommunikationsmarktes sehr gefragt sind. Die Eigenschaften von organischen Farbstoffen, Oligomeren und Polymeren lassen sich während ihrer Synthese gezielt steuern. Zudem bieten gerade Polymere vielfältige und erprobte Möglichkeiten zur Verarbeitung und besitzen durch ihre Flexibilität Möglichkeiten, die von anorganischen, oft monokristallinen, Halbleitern nicht erreicht werden können.

Vor diesem wirtschaftlichen Hintergrund hat die Entwicklung organischer Halbleiter in den letzten Jahren einen rasanten Verlauf genommen. Erste Beobachtungen von Elektrolumineszenz in organischen Materialien wurden Anfang der sechziger Jahre von Pope *et. al.* [11, 12] und von Helfrich und Schneider [13, 14] gemacht. Ihre Untersuchungen zur Elektrolumineszenz an Anthracen-Kristallen versprachen zunächst noch keinen nennenswerten technologischen Erfolg, da sie einerseits schwer zu präparieren waren und andererseits sehr hohe Spannungen zu ihrer Ansteuerung notwendig waren.

Ende der siebziger Jahre gelang es erstmals, durch Einwirkung starker Oxidationsmittel die Leitfähigkeit eines Polymers (Polyacetylen) um mehrere Größenordnungen zu steigern [15]. Durch verstrecken von Polyacetylenfilmen konnte Ende der achtziger Jahre sogar die Leitfähigkeit von Kupfer erreicht werden [16]. Etwa zur gleichen Zeit berichteten Tang und VanSlyke von Elektrolumineszenz in Aufdampfschichten organischer Moleküle [17]. Drei Jahre später wurde Elektrolumineszenz in Poly-(*p*-Phenylenvinyl) (PPV) ent-

deckt [18]. Damit stand erstmals ein π -konjugiertes Polymer als Grundlage für die Konstruktion von OLEDs zur Verfügung. Es kam zu einer rasanten Entwicklung, so daß in den folgenden Jahren die Effizienz und Lebensdauer von OLEDs deutlich verbessert werden konnten [19]. Erste kommerzielle Materialien, hochauflösende Displays und sogar Consumer-Produkte wurden von verschiedenen Firmen (Philips [20], Uniax [21], Cambridge Display Technologies (CDT)/Epson [22], Idemitsu Kosan [23], Pioneer [24], Covion [25]) hergestellt und vertrieben [26].

Trotz des großen Interesses an organischen Halbleitern sind noch immer nicht alle Vorgänge rund um den Transportprozeß von Ladungsträgern in amorphen Systemen verstanden. Für eine weitere Verbesserung der optischen Eigenschaften und der Lebensdauer von organischen Leuchtdioden ist es nach wie vor wichtig, neue Erkenntnisse zu Injektion, Transport und Rekombination von Ladungsträgern in amorphen Systemen zu sammeln und zu verstehen. Diese Arbeit versucht dazu einen Beitrag zu leisten, indem die Injektion von Ladungsträgern und ihr Transport in einem energetisch ungeordneten Hoppingsystem mit einer gaußförmigen Zustandsdichte ($DOS = \textit{Density Of States}$) anhand von Monte-Carlo (MC) Simulationen untersucht werden.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen dargestellt werden. Zunächst werden einige grundlegende strukturelle Eigenschaften typischer organischer Halbleiter dargestellt (Abschnitt 2.1). Anschließend folgt eine kurze Darstellung verschiedener Modelle zur Injektion von Ladungsträgern in organischen Halbleitern (Abschnitt 2.2). In Abschnitt 2.3 folgen einige gängige Modelle, die zur Erklärung des Ladungsträgertransports herangezogen wurden. Abschließend erfolgt eine Beschreibung des allgemeinen Simulationsalgorithmus, wie er zur Modellierung von Injektion und Transport in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde (Abschnitt 2.4).

2.1 Organische Festkörper

Organische Festkörper unterscheiden sich in ihrer physikalischen Struktur deutlich von den meisten anorganischen Festkörpern. Während z. B. Metalle

und Salze aufgrund der großen elektronischen Wechselwirkung ihrer Bausteine ein wohlgeordnetes Gitter bilden, ist die Anordnung der Moleküle in organischen Feststoffen fast immer ungeordneter. Der Grund hierfür liegt in der im Vergleich zu organischen Feststoffen größeren elektronischen Wechselwirkung der Gitterbausteine untereinander.

Fügt man einzelne Atome oder Ionen zu einem Festkörper zusammen, so führt die Überlappung und Wechselwirkung der Elektronenorbitale zu einer Veränderung der Energiezustände der Elektronen gegenüber denjenigen im isolierten Molekül. Die regelmäßige Anordnung der Gitterbausteine führt dazu, dass die Valenzelektronen ein sich räumlich-periodisches Potential erfahren. Je nach Größe der elektronischen Wechselwirkung bilden sich dabei mehr oder weniger stark ausgeprägte Bandstrukturen. In anorganischen Festkörpern können diese Bänder aufgrund der starken Wechselwirkung sehr breit und die Lücken zwischen den Bändern sehr schmal werden oder gar verschwinden. Diese Bänder bilden die Grundlage für den Transport von Ladungsträgern (Elektronen und Löchern) in Metallen und Kristallen. Je nach Besetzung der Bänder und der Größe der Lücke zwischen benachbarten Bändern unterscheidet man Leiter, Halbleiter und Isolatoren.

Der andere Extremfall sind organischen Festkörper, die in der Regel aus Molekülen aufgebaut sind, zwischen denen die Wechselwirkung der Orbitale geringer ist. Während bei metallischen und ionischen Verbindungen fast immer eine verhältnismäßig starke ungerichtete Coulomb-Wechselwirkung mit einer relativ geringen Ausdehnung der am Gitter beteiligten Bausteine einhergeht, ist die Situation in organischen Festkörpern grundlegend anders. In organischen Molekülen herrschen kovalente (und damit gerichtete) Bindungen vor. Ionische oder polare Gruppen in solchen Molekülen tragen aufgrund der relativ großen Ausdehnung und sterischen Hinderung der Moleküle nur

in geringem Umfang zu intermolekularen Wechselwirkungen bei. Die herausragende Rolle bei der Bildung von Molekülkristallen spielen stattdessen die relativ schwachen van-der-Waals Kräfte, deren Stärke in der sechsten Potenz mit dem Abstand der wechselwirkenden Teilchen abnimmt. Die in kristallinen Systemen herrschende Ordnung ist in diesen Systemen deshalb mehr oder weniger aufgehoben. Der Übergang von Systemen, die geordnete Gitter bilden über solche mit einer gewissen Nahordnung zu rein amorphen ungeordneten Systemen kann dabei fließend sein.

Die geringere Wechselwirkung der Moleküle und die geringere oder sogar fehlende Ordnung führt zu einer Lokalisierung der elektronischen Zustände. Der Ladungsträgertransport erfolgt zwischen lokalisierten Zuständen durch thermisch aktiviertes tunneln, die Ladungsträger „hüpfen“ sozusagen von Transportzustand zu Transportzustand. Deswegen wird diese Art des Ladungsträgertransports auch als Hoppingtransport (*to hop* (engl.) = hüpfen) bezeichnet.

Der Verlauf der Zustandsdichte der lokalisierten Zustände ist lange Zeit Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion gewesen. Schon aus Gründen der vereinfachten mathematischen Behandlung wurde er oft als exponentiell angenommen. Eine direkte Beobachtung der Ladungsträgerdichte im Valenz- und Leitungsband mit spektroskopische Methoden ist nicht möglich, da die Spektren von molekularen Festkörpern von Exzitonübergängen bestimmt werden. Man geht heute jedoch i. a. von einem gaußförmigen Verlauf der Zustandsdichte aus. Wenn man bedenkt, daß es sich bei den lokalisierten Zustände um funktionelle Gruppen in den beteiligten Molekülen handelt, die in irgendeiner Form Ladungen stabilisieren können, ist diese Annahme durchaus vernünftig, denn in einem von struktureller Unordnung bestimmten System muß die Position solcher Gruppen oder z. B. bei konjugierten

Polymeren die Konjugationslänge auf ungestörten Teilketten, statistisch um einen Mittelwert schwanken. Es sollte also eine gaußförmige Verteilung der *räumlichen* Anordnung der lokalisierten Zustände vorliegen. In vielen Systemen bilden nur eine einzige oder nur sehr wenige Arten von unterschiedlichen funktionellen Gruppen die lokalisierten Zustände. Die relative Energie dieser Zustände zueinander wird also maßgeblich nicht von ihren intrinsischen Struktureigenschaften, sondern von der aufgrund ihrer positionellen Unordnung fluktuierenden Wechselwirkung untereinander bestimmt. Gleichzeitig ist ihre Anzahldichte gering gegenüber der sie umgebenden Molekül- oder Polymermatrix. Somit sollte auch die *energetische* Unordnung einer gaußförmigen Verteilung gehorchen [27]. Tatsächlich lassen sich die niederenergetischen Ausläufer von Absorptionskurven organischer Festkörper häufig durch Gaußfunktionen beschreiben. Für die auf diese Weise beobachteten Singulett-Anregungen erhält man typische Bandbreiten von $\sigma_{ex} = 60 \text{ meV}$ [28]. Die Größenordnung der Bandbreite für lokalisierte Zustände sollte um den Faktor 1.5 größer sein [29], also bei etwa 100 meV liegen. Auf jeden Fall sollte die Verteilung der Zustände ebenso einer gaußförmigen Verteilung gehorchen.

2.2 Injektion

In aller Regel ist die Konzentration von Verunreinigungen, die als Quelle von Ladungsträgern dienen könnten, in organischen Halbleitern zu gering. Um einen Transport von Ladungsträgern zu ermöglichen müssen diese deshalb von einer (metallischen) Kontaktelektrode injiziert werden. Dazu müssen sie eine Energie Barriere $\Delta_h = I - \Phi_{\text{anode}}$ für Löcher bzw. $\Delta_e = \Phi_{\text{kathode}} - A$ für Elektronen überwinden. Φ ist dabei die Austrittsarbeit der jeweiligen Elektrode, I die Ionisationsenergie und A die Elektronenaffinität des Dielektri-

kums. Diese Energiebarriere unterscheidet sich deutlich von den Verhältnissen in anorganischen Halbleitern, bei denen der Übergang von intrinsischen Ladungsträgern zu den Kontakten zu einer Angleichung der Bänder und der Fermi-niveaus sorgen.

Von der Größe der Injektionsbarrieren Δ an den Elektroden hängt maßgeblich ab, ob der Strom durch die Probe vom Injektionsvorgang in den Halbleiter oder vom Transportvorgang innerhalb des Halbleiters bestimmt wird. Bei einer geringen Injektionsbarriere könnten die Elektroden mehr Ladungsträger zur Injektion in das Dielektrikum zur Verfügung stellen, als innerhalb des Dielektrikums transportiert werden können. Dem wirkt jedoch der Aufbau einer Raumladungszone entgegen, so daß der maximale Strom durch die Probe von der Beweglichkeit der Ladungsträger abhängt. Man spricht in diesem Fall von raumladungsbegrenztem (SCL = *space-charge-limited*)-Strom. Eine genauere Betrachtung dazu erfolgt in Abschnitt 2.3.

Ist dagegen die Injektionsbarriere relativ groß, können die Kontakte weniger Ladungsträger zur Verfügung stellen, als innerhalb der Probe transportiert werden können. In diesem Fall bestimmt der Injektionsschritt den Strom durch die Probe. Die quantitative Behandlung der Ladungsträgerinjektion wird, angelehnt an die Verhältnisse in anorganischen Halbleitern, häufig im Rahmen des Fowler-Nordheim Modells (FN) oder des Richardson-Schottky Modells (RS) vorgenommen.

Das FN-Modell beschreibt die Feldemission von Ladungsträgern aus Metallen ins Vakuum und geht dabei von einer dreieckigen Energiebarriere der Form $W(x) = W_0 - eEx$ (e ist die Elementarladung, E das angelegte Feld und x die Position; s. Abb. 2.1) aus. Der Übergang der Elektronen erfolgt dabei in ungebundene Kontinuums-Zustände. Da zum Tunneln keine thermische

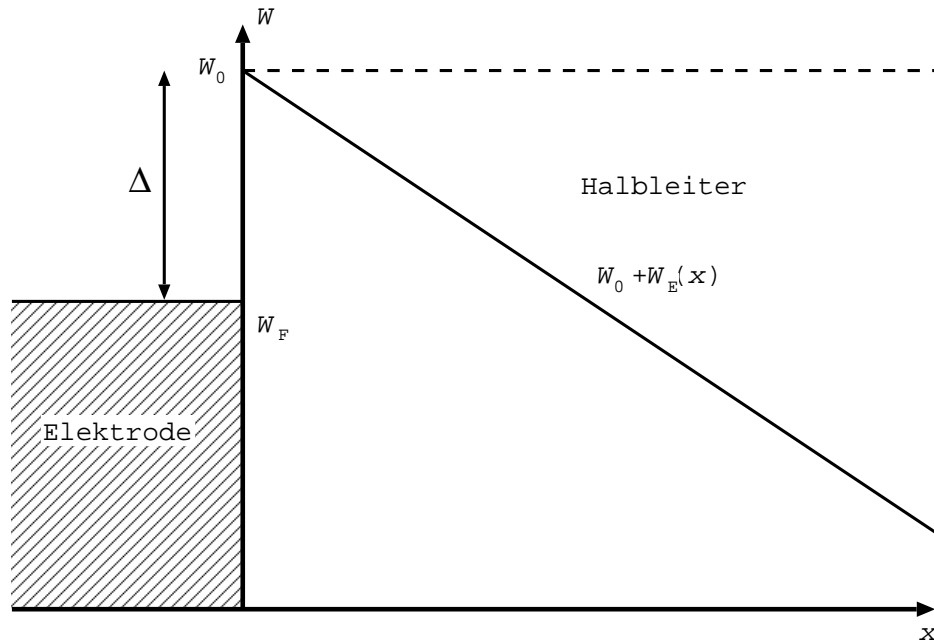


Abbildung 2.1: Die Emission von Elektronen aus Metallen ins Vakuum. W_0 ist das Vakuumpotential, W_F bezeichnet das Fermi-niveau.

Aktivierung benötigt wird, sagt das FN-Modell einen von der Temperatur unabhängigen Strom voraus:

$$j(E) = BE^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m_{\text{eff}}}\Delta^{3/2}}{3\hbar eE}\right) \quad (2.1)$$

mit

$$B = \frac{e^3}{2\pi\hbar} .$$

Dabei bedeutet m_{eff} die effektive Masse des Elektrons im Metall und Δ die Höhe der Energiebarriere. Eine augenscheinliche Schwäche dieses Modells liegt darin, daß in organischen Halbleitern keine Kontinuums-Zustände vorliegen können. Außerdem bleibt die Wechselwirkung des injizierten Ladungs-

trägers mit seiner Bildladung unberücksichtigt. Dies wirkt sich, wie bei der Beschreibung der RS-Theorie gezeigt wird, auf die Gestalt der Injektionsbarriere Δ aus.

Das RS-Modell behandelt die Glühemission von Elektronen ins Vakuum. Dabei handelt es sich um einen aktivierten Vorgang, die Energiebarriere Δ muß durch thermische Anregung eines Ladungsträgers überwunden werden:

$$j(T) = AT^2 \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \quad (2.2)$$

mit

$$A = \frac{4\pi em_0 k^2}{h^3} = 120 \text{ A/cm}^2\text{K}^2 \quad .$$

Auf den ersten Blick ist dieser Vorgang nur von der Temperatur T , nicht jedoch vom Feld abhängig. Genauer betrachtet ist aber die tatsächlich zu überwindende Energiebarriere geringer, da sie durch das Bildkraftpotential in Abhängigkeit vom angelegten Feld abgesenkt wird: Hat ein Elektron der Ladung $-e$ eine Elektrode verlassen, stellt sich aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung des freien Elektrons mit den Metallelektronen innerhalb der Elektrode eine Ladungsverteilung ein, die einer spiegelbildlich zum Elektron angeordneten positiven Ladung gleichen Betrags entspricht. Zwischen dem Elektron und seiner Spiegelbild wirkt dann die Kraft $F = -e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0(2x)^2$, das zugehörige Bildkraftpotential beträgt

$$W_B(x) = W_0 + \int_{\infty}^x \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0(2x')^2} dx' = W_0 - \frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x} \quad . \quad (2.3)$$

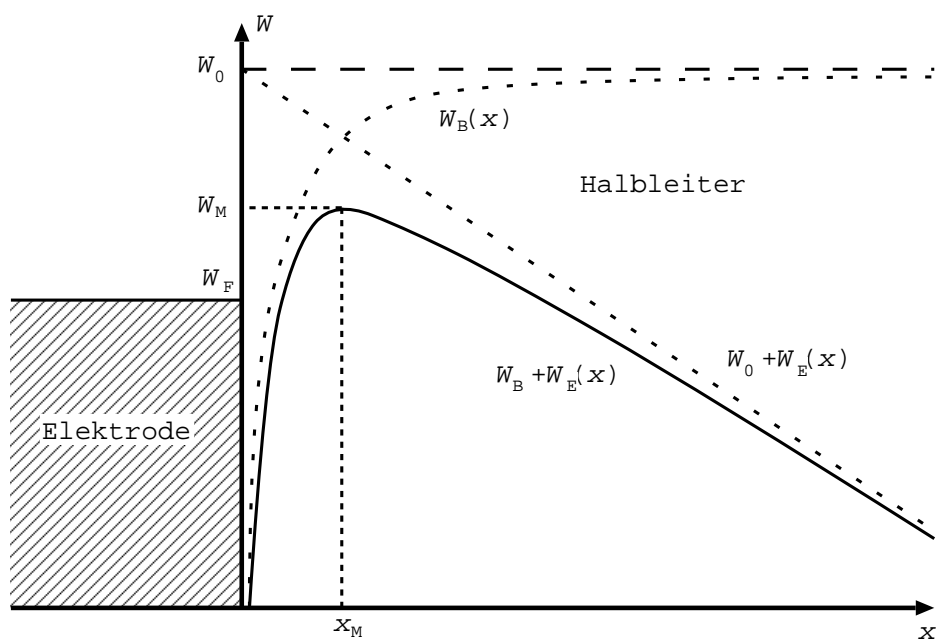


Abbildung 2.2: Die Emission von Elektronen aus Metallen ins Vakuum. W_0 ist das Vakuumpotential, W_F bezeichnet das Fermi-niveau und W_B das Bildkraftpotential

Die resultierende Gestalt $W(x) = W_B(x) - eEx$ der Barriere bei angelegtem Feld E ist in Abb. 2.2 dargestellt. Das Maximum der potentiellen Energie befindet sich in einem Abstand von

$$x_m = \left(\frac{e}{16\pi\epsilon\epsilon_0|E|} \right)^{1/2}$$

bei einem Wert von

$$W_m = W_0 - \left(\frac{e^3|E|}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \right)^{1/2} .$$

Man erkennt hier, daß die Absenkung der Injektionsbarriere nicht vernachlässigt werden kann, wie dies in Gl. 2.1 und Gl. 2.2 geschehen ist: Nimmt man für die Dielektrizitätskonstante typischer organischer Halbleiter einen Wert von 3.5 an, resultiert eine Absenkung der Injektionsbarriere um 0.06–0.28 eV bei Feldstärken zwischen 10^5 V/cm und 2×10^6 V/cm. Der Abstand des Potential-Maximums liegt dabei zwischen 3.2 und 0.8 nm von der Elektrode entfernt.

Unter Berücksichtigung der erniedrigten Barriere erhält man aus Gl. 2.2:

$$j(T, E) = AT^2 \exp \left(- \frac{\Delta - \left(\frac{e^3|E|}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \right)^{1/2}}{kT} \right) . \quad (2.4)$$

Die größte Schwäche des RS-Modells liegt in der vollständigen Vernachlässigung unelastischer Streuprozesse, da die mittlere freie Weglänge in organischen Halbleitern in der Größenordnung des Molekülabstands (typischerweise etwa 0.6 nm) liegt. Hat ein Ladungsträger diese Strecke zurückgelegt, erfährt er mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Streuung, ohne daß er aber sicher das

Potentialmaximum überschritten hat. Weitere „Sprünge“ sind nötig, damit sich der Ladungsträger von der Elektrode befreien kann. Im ungünstigsten Fall kann er sogar mit seinem Spiegelbild an der Elektrode rekombinieren. Dem RS-Modell entspräche eine Situation, in der ein Ladungsträger bei genügend hoher Energiezufuhr mit einem einzigen Sprung das Potential-Maximum erreichen würde.

Beide Theorien wurden in der Vergangenheit häufig zur Analyse der Ladungsträgerinjektion in organische Halbleiter verwendet. Eine logarithmische Auftragung von Injektionsströmen über dem reziproken Feld ergab z. B. häufig Kurvenverläufe, die Gl. 2.1 entsprechen [30, 31, 32]. Inwieweit diese Ergebnisse jedoch wirklich ihre Ursache in den Vorgängen, die den beiden Theorien zugrundeliegen, ist aufgrund der oben angesprochenen Diskrepanzen fraglich. Unter Berücksichtigung des inkohärenten Ladungstransports entwickelten deshalb Abkowitz *et. al.* ein neues Modell zur Beschreibung der Ladungsträgerinjektion in organische Halbleiter [33]. Sie konnten in einem 1-dimensionalen numerischen Modell die Injektion als thermisch assistiertes Tunneln beschreiben, bei dem Ladungsträger durch einen Hoppingprozeß vom Fermi-niveau der Elektrode in das LUMO des Dielektrikums injiziert werden und sich anschließend durch weitere Hoppingprozesse von der Elektrode entfernen. Unberücksichtigt blieb jedoch sowohl der Einfluß einer Bildladung, als auch energetische Unordnung im organischen Halbleiter.

In Monte-Carlo Simulationen griffen Gartstein und Conwell [34] dieses Konzept auf. Sie gingen von einer anfänglichen Besetzung der vorhandenen lokalisierten Zustände innerhalb eines organischen Halbleiters aus und simulierten das Entkommen dieser Ladungsträger aus dem Coulombfeld ihrer Bildladungen im Rahmen des Hopping-Modells. Dabei wurde neben dem Bildkraftpotential auch die energetische Unordnung in der Probe berücksichtigt. Nicht

berücksichtigt wurde dagegen der primäre Injektionsschritt vom Fermi-niveau in die lokalisierten Zustände des organischen Halbleiters. Da dies der energetisch aufwendigste Schritt bei der Ladungsträgerinjektion ist, konnten sie die Temperatur-Abhängigkeit des Prozesses nicht direkt ermitteln.

In einem analytischen Modell konnten Arkhipov *et. al.* [35] sowohl den primären Injektionsschritt, als auch die anschließende Drift von Ladungsträgern in einem energetisch und räumlich ungeordneten Dielektrikum darstellen. Um die Potentialschwelle zu überwinden genügt dem Ladungsträger weder ein einzelner aktivierter Sprung, noch ein einzelner Tunnel-Vorgang.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Vorgänge bei der Injektion von Ladungsträgern als eine Folge von thermisch aktivierten Sprüngen, zunächst vom Fermi-Level einer Injektionselektrode in energetisch gaußförmig verteilte lokalisierte Zustände innerhalb des Halbleiters, und daran anschließend innerhalb der Gaußverteilung der lokalisierten Zustände bzw. zurück zur Elektrode simuliert. Diese Modellierung ist äquivalent zum analytischen Modell von Arkhipov *et. al.* und stellt eine Erweiterung des von Gartstein vorgeschlagenen Modells um den primären und energetisch bedeutendsten Injektionsschritt vom Metall in den organischen Halbleiter dar. Die Ausdehnung des von Bässler formulierten Hopping-Modells des Ladungsträgertransports in amorphen organischen Halbleitern [29] auf den primären Injektionsvorgang stellt seine Leistungsfähigkeit im Vergleich mit dem analytischen Modell von Arkhipov [4] und experimentellen Daten von Barth *et. al.* [5] unter Beweis. Es liefert einen Beitrag zur Erklärung des von Hung *et. al.* festgestellten Effekts, daß die Einführung einer dünnen Isolatorschicht (z. B. LiF) zwischen Elektrode und Dielektrikum zu einer deutlichen Zunahme des Injektionsstroms führen kann [36].

2.3 Transport

Wie in Abschnitt 2.1 schon angedeutet, ist der Transport von Ladungsträgern in organischen Halbleitern in der Regel ein inkohärenter Prozeß. Die mittlere freie Weglänge liegt in der Größenordnung des Abstands der molekularen Bausteine, aus denen sich der organische Festkörper zusammensetzt. Die Anwendbarkeit des für anorganische Halbleiter üblicherweise verwendeten Bandmodells zur Behandlung des Transports von Ladungsträgern ist daher fraglich. Stattdessen hat sich heute die Darstellung des mikroskopischen Transportprozesses als phononenassistiertes, inkohärentes Tunneln bewährt. Im Rahmen dieser Arbeit werden u. a. raumladungsbegrenzte und trapkontrollierte Ströme betrachtet. In den folgenden beiden Abschnitten werden einige grundlegende Konzepte in diesem Zusammenhang dargestellt.

2.3.1 Raumladungsbegrenzter Strom

In Abschnitt 2.2 wurden Injektionsströme besprochen, die durch den Injektionsvorgang selber kontrolliert werden. Voraussetzung dafür ist jedoch daß die injizierten Ladungsträger quasi sofort abtransportiert werden und sich keine nennenswerte Raumladungszone aufbaut. Erreichen kann man dies entweder durch eine hohe Injektionsbarriere Δ , so daß verhältnismäßig wenige Ladungsträger injiziert werden, oder durch eine hohe Beweglichkeit μ der Ladungsträger im Dielektrikum, so daß die injizierten Ladungsträger rasch abtransportiert werden können. Unter solchen Bedingungen kann man für die Feldstärke innerhalb des Dielektrikums $F = U/L$ annehmen, wobei L die Probendicke und U die angelegte Spannung ist. Erreicht die Raumladung jedoch die Größenordnung der Kondensatorladung CU der Probe, verschwin-

det das Feld an der Injektionselektrode, so daß eine weitere Injektion von Ladungsträgern nicht mehr möglich ist. Die ausschlaggebenden Parameter für das Vorliegen von SCL-Bedingungen sind also die Injektionsbarriere und die Beweglichkeit der Ladungsträger.

Die Ladungsträgerbeweglichkeit in ungeordneten organischen Feststoffen ist mit typischerweise $\mu \ll 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ relativ gering[37]. Bei einer ausreichend niedrigen Injektionsbarriere für Ladungsträger können deswegen unter Umständen SCL-Bedingungen erreicht werden. Die Elektrode stellt dann einen ohm'schen Kontakt dar und fungiert gegenüber der Probe als unerschöpfliche Quelle von Ladungsträgern [38, 39, 40, 41, 42]. Dadurch baut sich eine Raumladung auf, die das elektrische Feld an der Elektrode abschirmt. Der raumladungsbegrenzte Strom gehorcht für feldunabhängige Beweglichkeiten dem Child'schen Gesetz

$$j_{\text{SCL}} = (9/8)\varepsilon\varepsilon_0\mu F^2/L \quad . \quad (2.5)$$

Die stationäre Ladungsträgerkonzentration beträgt unter diesen Bedingungen $\frac{3}{2}CU/e = \frac{3}{2}\varepsilon\varepsilon_0F$ [43]. Für unipolare Injektion kann die sich aufbauende Raumladung nicht durch ungleichnamige Ladungsträger kompensiert werden und j_{SCL} ist der größtmögliche Strom, der in einer Probe erreicht werden kann.

Die genaue Abhängigkeit der Ladungsträgermobilität μ , bei der ein raumladungsbegrenzter Strom auftritt von der Injektionsbarriere Δ soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit genauer untersucht werden. Das dahinterstehende Interesse liegt darin begründet, daß für eine hohe Effizienz von OLEDs eine möglichst hohe Ladungsträgerdichte ($\approx \frac{3}{2}CU/e$) und eine möglichst ausgeglichene Ladungsträgerinjektion erreicht werden muß. Im Sinne eines diffu-

siven Onsager-Prozesses ermöglicht dies eine möglichst effiziente Rekombination von Elektronen und Löchern [38, 44, 45]. Beide Kontakte müssen also auf eine möglichst effiziente Injektion hin untersucht und konstruiert werden.

2.3.2 Trapkontrollierter Transport

Anorganischen Halbleiter werden in der Regel in Form von hoch reinen Einkristallen eingesetzt. Haftstellen (Traps) in Form von Verunreinigungen behindern den Ladungsträgertransport in solchen Systemen. Organische Halbleiter sind dagegen meist amorph und Verunreinigungen sind, gerade bei polymeren Materialien, eher die Regel als die Ausnahme. Die Rolle solcher Traps für den Transport in diesen Materialien ist jedoch unterschiedlich. Die Trapzustände in amorphen Materialien sind grundsätzlich den gleichen Einflüssen unterworfen wie die intrinsischen Zustände des Dielektrikums. Sie bilden deswegen eine eigene Verteilung (Trap-DOS) lokalisierter Zustände, deren Breite derjenigen der intrinsischen Zustandsdichte entspricht. Bei geringen Konzentrationen und moderater Traptiefe E_t fügen sie sich in den niederenergetischen Ausläufer der intrinsischen Zustandsdichte ein. Ihr Einfluß auf die Transporteigenschaften sollte also relativ gering sein. Anders ausgedrückt, unterscheiden sie sich in ihrer Auswirkung auf den Transport in keiner Weise von den intrinsischen Zuständen niedriger Energie. Effektiv tragen sie nur zu einer größeren Zustandsdichte in den Ausläufern der DOS bei. Tatsächlich scheinen Time-of-Flight (TOF) Experimente [10] und Dunkelstrommessungen [46] unter SCL-Bedingungen auf einen trapfreien Transport hinzudeuten, obwohl Verunreinigungen in polymeren Materialien so gut wie nicht auszuschließen sind. Die gezielte Simulation von Trapzuständen im Ausläufer der DOS soll eine genauere Abschätzung über die Auswirkung von Traps auf den

Ladungsträgertransport in amorphen organischen Halbleitern liefern.

2.4 Simulation

Zur Untersuchung der elektronischen Vorgänge in organischen Halbleitern wurden schon vielfach Simulationen unter Verwendung eines Monte-Carlo Verfahrens erfolgreich angewandt [29, 47]. Die Vorstellungen des Hopping-Modells wurden dabei unter Einbeziehung einiger Vereinfachungen direkt in einen Simulationsalgorithmus umgesetzt. Die Ergebnisse solcher Simulationen konnten in den Grenzen der vorgenommenen Vereinfachungen stets die in amorphen organischen Systemen beobachteten Effekte bestätigen, was gleichzeitig auch eine Bestätigung für den Ansatz des zugrundeliegenden Modells lieferte. Erweiterungen des Simulationsalgorithmus, z. B. bezüglich verdünnter Systeme [48] oder Dipol-Systeme [49, 50], zeigten die weit gefächerte Anwendung des Hopping-Konzepts auf elektronische Vorgänge in amorphen, organischen Systemen auf. Der grundlegende Algorithmus zur Simulation solcher Systeme soll im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

Die lokalisierten Zustände des Hopping-Systems werden bei den Simulationen zunächst in Form eines dreidimensionalen Arrays von Fließkommavariablen dargestellt. Die Indizes eines solchen Arrays beschreiben die Koordinaten der Gitterpunkte in einem regelmäßigen kubischen Gitter. Die Implementierung der energetischen (diagonalen) Unordnung des Hopping-Systems wird vorgenommen, indem jede Variable eines solchen Arrays einen aus einer gaußförmigen Verteilung von Zufallszahlen

$$\varrho(\varepsilon) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.6)$$

entnommenen Wert für die Energie des betreffenden lokalisierten Zustandes aufnimmt. Zur Implementierung räumlicher (nicht-diagonaler) Unordnung kann man weitere genauso organisierte Arrays definieren, welche aus entsprechenden Verteilungen ermittelte Zufallswerte für z. B. den Wellenfunktionsabfallparameter γ (s. u.) enthalten. In der vorliegenden Arbeit wird räumliche Unordnung jedoch nicht berücksichtigt.

Besetzt ein Ladungsträger einen lokalisierten Zustand, wird ihm in der Simulation ein Index-Tripel aus dem oben beschriebenen Fließkomma-Array und damit ein Ort und eine Energie zugeschrieben. Von diesem Ort mit dieser Energie aus werden die Sprungraten zu allen nächsten und übernächsten Nachbar-Zuständen unter Verwendung der Miller-Abrahams-Formel berechnet:

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp(2\gamma R_{ij}) \text{Bol}(\varepsilon_i, \varepsilon_j) \quad (2.7)$$

mit

$$\text{Bol}(\varepsilon_i, \varepsilon_j) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i - eE\Delta x}{kT}\right) & \text{für } \varepsilon_j - eE\Delta x > \varepsilon_i, \\ 1 & \text{für } \varepsilon_j - eE\Delta x \leq \varepsilon_i. \end{cases} \quad (2.8)$$

In dieser Formel ist γ der Wellenfunktionsabfallparameter, R_{ij} ist die Entfernung zwischen den beiden betrachteten lokalisierten Zuständen und ε_i bzw. ε_j sind die Energien dieser Zustände. Die Phononenfrequenz $\nu_0 \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ als Vorfaktor gibt die Frequenz der Entkommversuche aus einem lokalisierten Zustand an. Sie ist ein Maß für die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung. Im Exponentialterm wird ein angelegtes elektrisches Feld berücksichtigt, welches die Energie der Zustände in x-Richtung absenkt. Sprünge zu Zuständen

höherer Energie sind thermisch aktiviert. Bergabsprünge sind dagegen unabhängig von der relativen Energie der beteiligten Zustände möglich. Physikalisch gerechtfertigt ist dies durch die starke Elektron-Phonon-Kopplung, die die Dissipation eines jeden überschüssigen Energiebetrags an das Phononenspektrum erlaubt.

Die so erhaltene Sprungrate ν_{ij} entspricht der Wahrscheinlichkeit für die Realisierung des entsprechenden Sprungs. Entsprechend dieser Wahrscheinlichkeiten wird aus der Gesamtzahl der Sprünge einer ausgewürfelt, der tatsächlich realisiert wird. Die Verweildauer auf dem Ausgangszustand ergibt sich als Reziprokwert der Wahrscheinlichkeitssumme:

$$t_i = \left(\sum_j \nu_{ij} \right)^{-1} \quad (2.9)$$

Jeder Simulationsschritt besteht also aus der Berechnung der Sprungraten vom aktuellen lokalisierten Zustand zu allen in Frage kommenden Zielzuständen und der Auswahl eines realisierten Sprunges. Der Ladungsträger bekommt dann das Index-Tripel des realisierten Zielzustandes zugeschrieben und seine Lebenszeit wird um die Verweildauer erhöht. Der Zielzustand wird damit zum Ausgangszustand eines neuen Simulationsschritts.

Im verwendeten Programm wird grundsätzlich immer eine festgelegte Zahl voneinander unabhängiger Ladungsträgern gleichzeitig betrachtet. Die Simulation schreitet in logarithmischen Zeitabschnitten fort. Innerhalb eines solchen Zeitfensters wird jeder Ladungsträger einzeln behandelt bis er das Zeitfenster verläßt, bevor der nächste Ladungsträger betrachtet wird. Haben alle Ladungsträger das aktuelle Zeitfenster verlassen, wird mit dem nächsten Zeitfenster fortgefahren, solange bis entweder alle Ladungsträger die

Probe verlassen haben, rekombiniert sind oder die Gesamt-Simulationszeit abgelaufen ist. Während der Simulation können verschiedene Variablen zur Auswertung mitgeschrieben werden.

Die Simulation läßt sich durch verschiedene Parameter steuern. An erster Stelle zu nennen wären dabei die Breite σ der DOS, die Temperatur T und das elektrische Feld E . Weitere Parameter sind aber auch die Gitterkonstante a_0 , die Phononenfrequenz ν_0 und der Wellenfunktionsabfallparameter γ . Je nach Art der Simulation kann auch die Größe des Simulationsgitters, die Größe des als Sprungziel zur Verfügung stehenden Subgitters und eine große Anzahl weiterer, intern verwendeter Parameter eingestellt werden.

Bei der Simulation von Trap-Zuständen in den Ausläufern der DOS werden z. B. eine Reihe weiterer Parameter eingeführt: die Konzentration der Traps c_t , die energetische Traptiefe E_t relativ zum Maximum der intrinsischen DOS und die Breite der Zustandsdichte der Traps σ_t (die für die hier vorgestellten Simulationen allerdings identisch mit der Breite der intrinsischen DOS angenommen wird). Die Energien für das Simulationsgitter werden dann mit einer der jeweiligen Konzentration entsprechenden Wahrscheinlichkeit aus der intrinsischen Zustandsdichte und der Zustandsdichte der Traps gezogen. Die Trapzustände ersetzen dadurch entsprechend ihrer Häufigkeit die intrinsischen Zustände.

Die Erzeugung der Ladungsträger erfolgt im einfachsten Falle durch Bestimmung einer Anfangsposition im Simulationsgitter mit Hilfe eines Zufallszahlengenerators. Die resultierende Dichteverteilung besetzter Zustände (Besetzungs-DOS) hat die gleiche Lage und Breite, wie die zugrundeliegende intrinsische DOS. Dies entspricht einer Ladungsträgererzeugung durch optische Anregung von Exzitonen, bei deren Dissoziation einer der Ladungsträger

an der nahegelegenen Elektrode neutralisiert wird. Zur Simulation der Injektion von einer Elektrode in das Dielektrikum werden für die Ladungsträger die Sprungraten vom Fermi-Level des Metalls zu allen Zielzuständen in der DOS berechnet und ein solcher Übergang entsprechend der Sprungrate ausgewählt. Berücksichtigt werden in der Regel die ersten beiden Schichten des Sprunggitters. Während für die Simulation von Transportvorgängen, die entfernt von einer Injektionselektrode ablaufen, nur ein Kippen der DOS durch das elektrische Feld berücksichtigt werden muß, wird für Injektionssimulationen das Bildkraftpotential gemäß Gl. 2.3 für die Sprungraten berücksichtigt:

$$\text{Bol}(\varepsilon_i, \varepsilon_j) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right) & \text{für } \Delta\varepsilon > 0, \\ 1 & \text{für } \Delta\varepsilon \leq 0. \end{cases} \quad (2.8')$$

mit

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon &= \left(\varepsilon_j - eEx_j - \frac{e^2}{16\pi\varepsilon\varepsilon_0x_j} \right) - \left(\varepsilon_i - eEx_i - \frac{e^2}{16\pi\varepsilon\varepsilon_0x_i} \right) \\ &= \varepsilon_j - \varepsilon_i - eE\Delta x - \frac{e^2}{16\pi\varepsilon\varepsilon_0} (1/x_j - 1/x_i) \end{aligned}$$

Bei der Simulation von Injektionsvorgängen durch eine dünne Isolatorschicht kommen als Parameter noch die Dicke d der Schicht, die Dielektrizitätskonstante ε_{int} und der Wellenfunktionsabfallparameter γ_{int} des Isolators hinzu. Wegen der geänderten Dielektrizitätskonstante ändert sich das Bildkraftpotential (Gl. 2.3) zu

$$W_{\text{B}}(x) = W_0 - \frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0 [\varepsilon(x-d) + \varepsilon_{\text{int}}d]} \quad . \quad (2.10)$$

Aus der Miller-Abrahams-Sprungrate (Gl. 2.7) wird

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp \{2\gamma [R_{ij} + (f - d)]\} \text{Bol}(\varepsilon_i, \varepsilon_j) \quad (2.7')$$

mit

$$f = \gamma_{\text{int}}/\gamma \quad . \quad (2.11)$$

Kapitel 3

Trappingsimulationen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Simulation von Ladungsträgertransport unter Berücksichtigung von Trappzuständen im niederenergetischen Ausläufer der DOS. Es wird sich zeigen, daß die Transporteigenschaften von Ladungsträgern sich durch „flache Traps“ qualitativ nicht ändern. Die auftretenden quantitativen Änderungen kann man durch die Einführung einer effektiven DOS-Breite σ_{eff} erfassen, deren Quadrat logarithmisch mit der Trappkonzentration und linear mit der Traptiefe steigt. Unterhalb einer kritischen Trappkonzentration, deren Logarithmus mit der Traptiefe sinkt, zeigen Traps keinen Effekt.

Zur Simulation wurde der in Abschnitt 2.4 beschriebene Algorithmus verwendet. Für das Simulationsgitter wurde eine Größe von $84 \times 84 \times 84$ Punkten angenommen. Zur Vermeidung von Oberflächeneffekten wurden periodische Randbedingungen angenommen. In x -Richtung wurde die Simulation auf 8000 Gitterebenen beschränkt, was bei einer Gitterkonstanten von $a = 6 \text{ \AA}$ einer Probenstärke von $4.8 \mu\text{m}$ entspricht. Für die Breite der gaußförmigen DOS wurde eine Standardabweichung von $\sigma = 0.065 \text{ eV}$ angenommen. Für

die Trap-DOS wurde die gleiche Breite angenommen, ihre Lage relativ zur intrinsischen DOS wurde durch den Parameter E_t bestimmt. Der Wellenfunktionsabfallparameter γ wurde auf 0.83 \AA^{-1} festgelegt. Es wurden Sprünge zu Zielzuständen, die sich in einem Würfel von $5 \times 5 \times 5$ rund um den jeweiligen Ausgangszustand befinden, berücksichtigt. Für die einzelnen Simulationen wurden zwischen 100 und 200 Ladungsträger betrachtet.

3.1 Ergebnisse

Aus dem Mittelwert der Ankunftszeiten aller Ladungsträger wurde die Beweglichkeit μ als Funktion der Temperatur ermittelt. In Abb. 3.1 und 3.2 sind die Resultate parametrisch in der Trapkonzentration c bzw. der Traptiefe E_t aufgetragen. Es ergeben sich nahezu perfekte Geraden. Die Steigung ist im Vergleich zum trapfreien Fall (gestrichelte Linie in Abb. 3.1) jedoch kleiner. Für die erwartete Abhängigkeit

$$\mu(T) = \mu_0 \exp \left[- (2\hat{\sigma}/3)^2 \right] \quad (3.1)$$

muß der Unordnungsparameter $\hat{\sigma} = \sigma/kT$ durch einen effektiven Unordnungsparameter $\hat{\sigma}_{\text{eff}}$ ersetzt werden, um die ermittelte Steigung korrekt wiederzugeben.

Wie in Abb. 3.3 und 3.4 zu erkennen ist, steigt das Quadrat der effektiven DOS-Breite linear mit der Traptiefe und mit dem Logarithmus der Trapkonzentration. Aus den Schnittpunkten mit $(\sigma_{\text{eff}}/\sigma)^2 = 1$ kann man eine kritische Traptiefe und eine kritische Trapkonzentration ablesen, ab der sich dieser Effekt bemerkbar macht, abhängig vom jeweils anderen Parameter. Für die kritische Konzentration c_c läßt sich aus Abb. 3.5 erkennen, daß sie

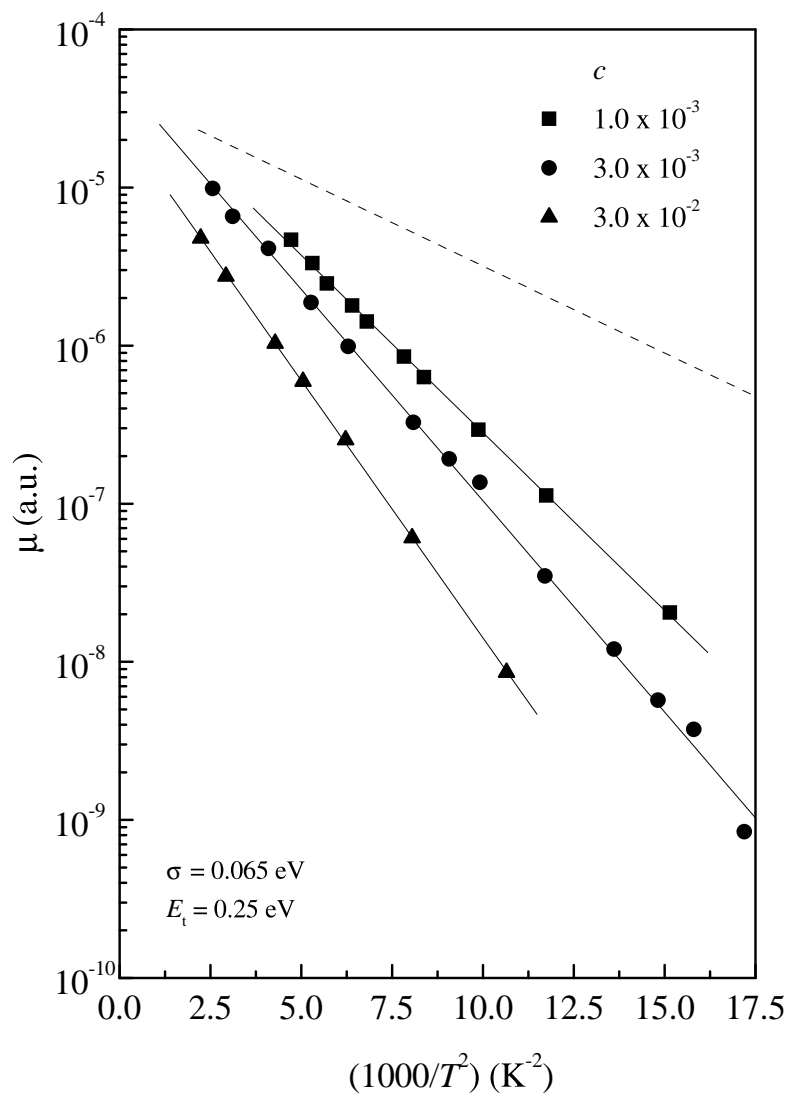


Abbildung 3.1: Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit simuliert für $\sigma = 0.065 \text{ eV}$ für verschiedene Trapkonzentrationen. Die Traptiefe beträgt 0.25 eV , die Feldstärke $2 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$. Die gestrichelte Linie zeigt die erwartete Temperaturabhängigkeit für den trapfreien Fall.

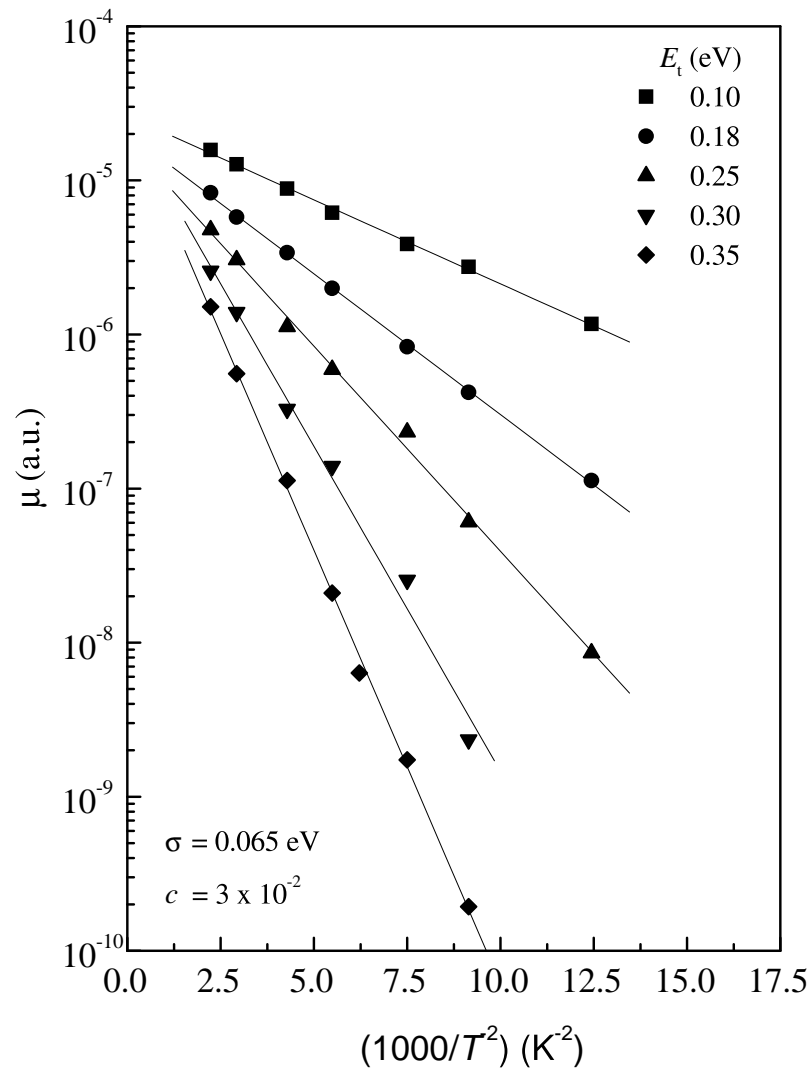


Abbildung 3.2: Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit simuliert für verschiedene Traptiefen. Die Trapkonzentration beträgt 3×10^{-2} , die Feldstärke 2×10^5 V cm $^{-1}$.

logarithmisch mit der Traptiefe absinkt.

Bei hohen Trapkonzentrationen wird erwartet, daß die Beweglichkeit der Ladungsträger wieder zunimmt. Der Grund dafür ist, daß zwischen den intrinsischen Zuständen und den Trapzuständen kein prinzipieller, qualitativer Unterschied besteht. Ab einer bestimmten Trapkonzentration erfolgt der Transport der Ladungsträger mehr und mehr durch die Trapzustände. Dieser, auch experimentell gestützte [51] Effekt, ist in Abb. 3.6 gut zu erkennen. Die Beweglichkeit nimmt bei steigender Trapkonzentration zunächst ab. Bei einer bestimmten Konzentration (abhängig von der Traptiefe) durchläuft sie ein Minimum, bevor sie wieder stark ansteigt.

Während der Simulation kann man u. a. den Versatz der Ladungsträger bei jedem Simulationsschritt mitschreiben. Man erhält auf diese Weise ein Maß für die zum jeweiligen Zeitpunkt herrschende Stromstärke in der Probe. Trägt man diese über der Zeit auf, bekommt man ein simuliertes TOF-Signal. Bei TOF-Experimenten wird eine Probe, die sich zwischen zwei Elektroden befindet, mit einem Laserpuls beleuchtet. Die entstehenden Ladungsträgerpaare werden durch das angelegte elektrische Feld getrennt und einer der Ladungsträger rekombiniert mit der benachbarten ungleichnamigen Elektrode (Abb. 3.7).

Im thermischen Gleichgewicht sind die Energien der Ladungsträger um einen Mittelwert herum verteilt. Die mikroskopische Beweglichkeit der Ladungsträger unterscheidet sich untereinander. Es kommt daher zu einer gaußförmigen Verbreiterung des Ladungsträgerpaketes. Die mittlere Geschwindigkeit der Ladungsträger und damit die Stromtransiente ist jedoch konstant. Dies äußert sich in einem Plateau im TOF-Signal. Erst wenn das Ladungsträgerpaket die Gegenelektrode erreicht, sinkt die mittlere Beweglichkeit der Ladungsträ-

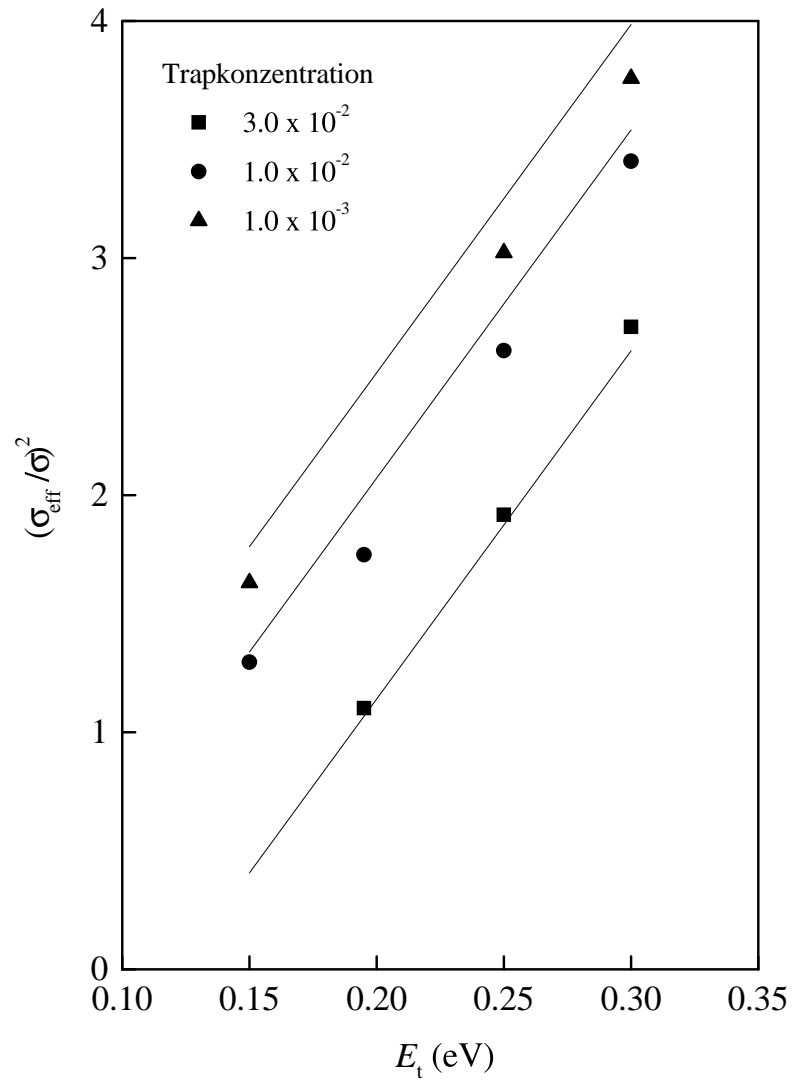


Abbildung 3.3: Der Parameter $(\sigma_{\text{eff}}/\sigma)^2$ in Abhängigkeit von der Traptiefe für verschiedene Trapkonzentrationen. Die Linien entsprechen der Voraussage nach Gl. 3.5.

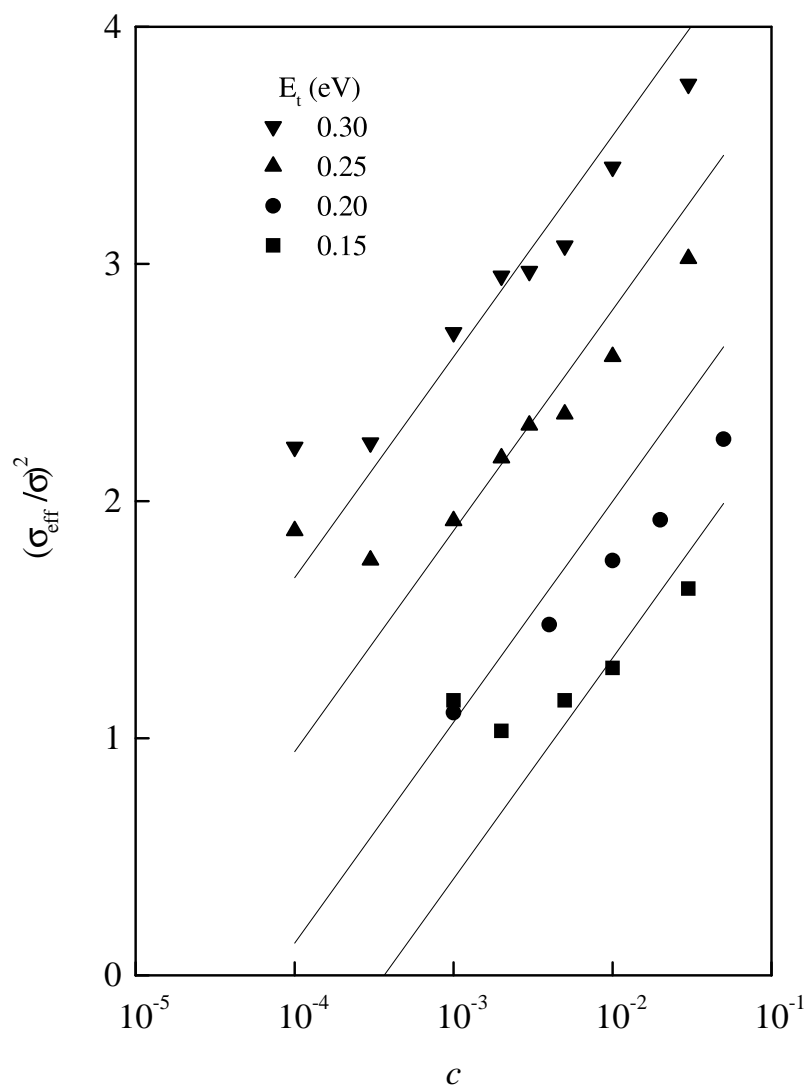


Abbildung 3.4: Der Parameter $(\sigma_{\text{eff}}/\sigma)^2$ in Abhängigkeit von der Trapkonzentration für verschiedene Traptiefen. Die Linien entsprechen der Voraussage nach Gl. 3.5.

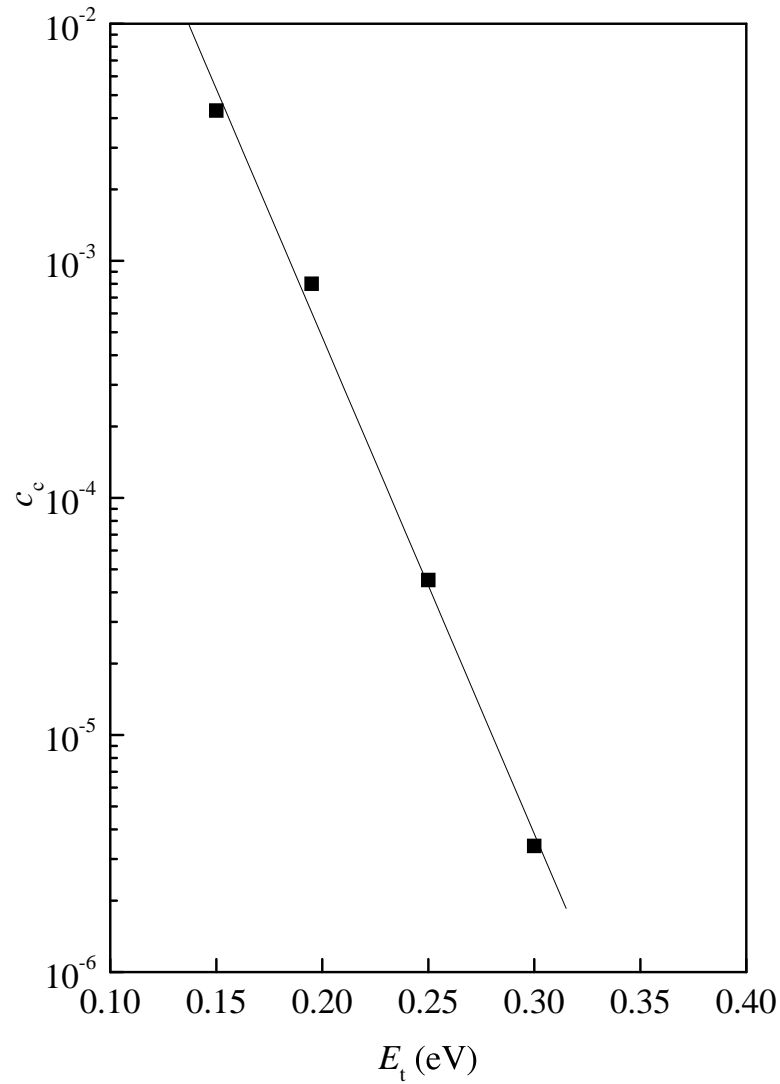


Abbildung 3.5: Abhängigkeit der kritischen Trapkonzentration, ab der Traps die Breite der DOS beeinflussen, von der Traptiefe. Die Werte wurden aus den Schnittpunkten der Ausgleichsgeraden in Abb. 3.4 mit der Linie $(\sigma_{\text{eff}}/\sigma)^2 = 1$ ermittelt.

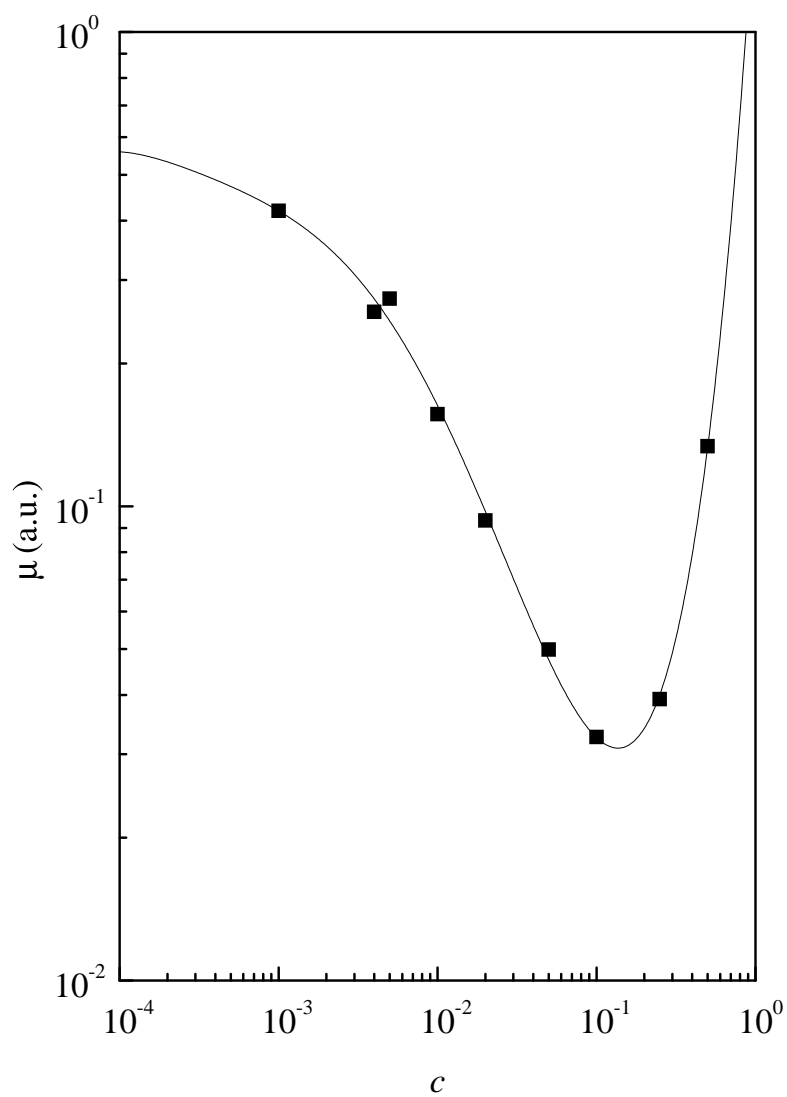


Abbildung 3.6: Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Trapkonzentration für $\sigma = 0.065$ eV, $E_t = 0.195$ eV, $T = 400$ K und $F = 2 \times 10^5$ V cm $^{-1}$.

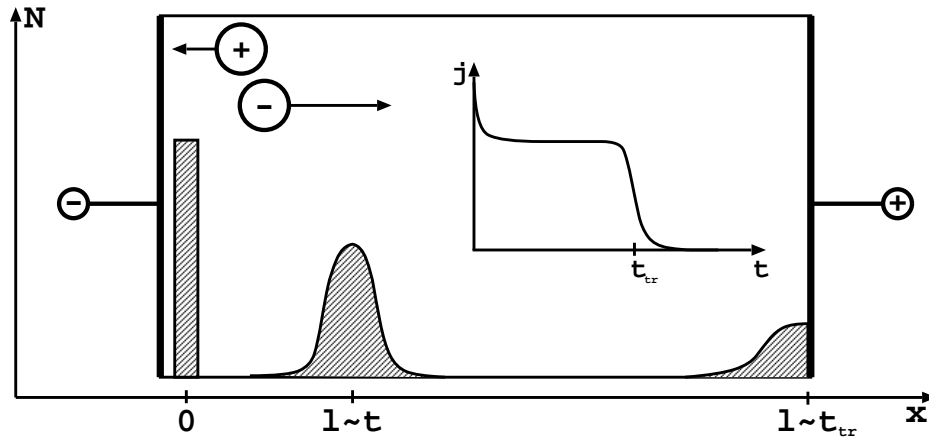


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung eines TOF-Experiments. Die schraffierten Flächen zeigen die Verteilung der Ladungsträger zu verschiedenen Zeitpunkten des Experiments an verschiedenen Orten. Die grundlegende Form eines TOF-Signals ist im Inset dargestellt.

ger ab. In realen Experimenten unterscheiden sich die TOF-Signale von der schematischen Darstellung in Abb. 3.7 jedoch teils erheblich. Die meisten Ladungsträger starten entfernt von der Gleichgewichtsenergie und besitzen deswegen anfangs eine erhöhte Beweglichkeit. Die Stromtransiente hat deswegen zunächst einen erhöhten Wert und sinkt erst im weiteren Verlauf auf einen konstanten Wert ab (dies entspricht dem Erreichen der Gleichgewichtsenergie). Wird die Gleichgewichtsenergie nicht erreicht, erfolgt ein Übergang zu dispersiven Transienten, bei denen kein konstanter Stromverlauf erreicht wird. Der Übergang zu dispersivem Transport hängt u. a. von der Temperatur, der Probenlänge und dem Unordnungsparameter ab. Den Transienten in Abb. 3.8 liegt ein System zugrunde, welches bei einer DOS von 65 meV Breite Traps einer Tiefe von 0.25 eV und einer relativen Konzentration von 3×10^{-3} enthält. Die effektive DOS-Breite beträgt dann nach Abb. 3.3 80 meV. Ein Unterschied zu früheren Simulationen von Systemen mit $\sigma = \sigma_{\text{eff}}$ ist nicht erkennbar. Auch dies läßt darauf schließen, daß Traps im Ausläufer der DOS

hauptsächlich zu einer effektiven Verbreiterung der DOS führen.

Nach Hoesterey und Letson [52] läßt sich der Effekt von Traps auf die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit durch

$$\mu(T) = \mu_0 [1 + c \exp(E_t/kT)] \quad (3.2)$$

darstellen, wobei μ_0 die Beweglichkeit im trapfreien Fall ist. Der Trappingfaktor

$$f_t = [1 + c \exp(E_t/kT)] \quad (3.3)$$

beschreibt die Zunahme der Transitzeit um einen Betrag, den ein Ladungsträger in einem Trappzustand verbringt. Er entspricht dem Verhältnis $\mu/\mu_{c=0}$, das leicht aus der Simulation gewonnen werden kann. In Abb.3.9 erkennt man, daß Gl. 3.2 die Verhältnisse für $E_t > 0.3$ eV recht gut beschreibt. Bei geringeren Traptiefen lassen sich jedoch deutliche Abweichungen erkennen.

Vernachlässigt man diese Abweichungen, kann man mit Gl. 3.1 und 3.2 in nullter Näherung schreiben

$$\begin{aligned} \mu(c) &= \mu_0 \exp [-(2\hat{\sigma}_{\text{eff}}(c)/3)^2] \\ &= \exp [-(2\hat{\sigma}/3)^2] [1 + c \exp(E_t/kT)]^{-1} \quad . \end{aligned} \quad (3.4)$$

Für $c \exp(E_t/kT) \gg 1$ läßt sich dies umformen zu

$$(\sigma_{\text{eff}}/\sigma)^2 = 1 + (3/(2\hat{\sigma}))^2 (E_t/kT + \ln c) \quad . \quad (3.5)$$

Diese Gleichung sagt für $(\sigma_{\text{eff}}/\sigma)^2$ einen linearen Anstieg mit der Traptiefe

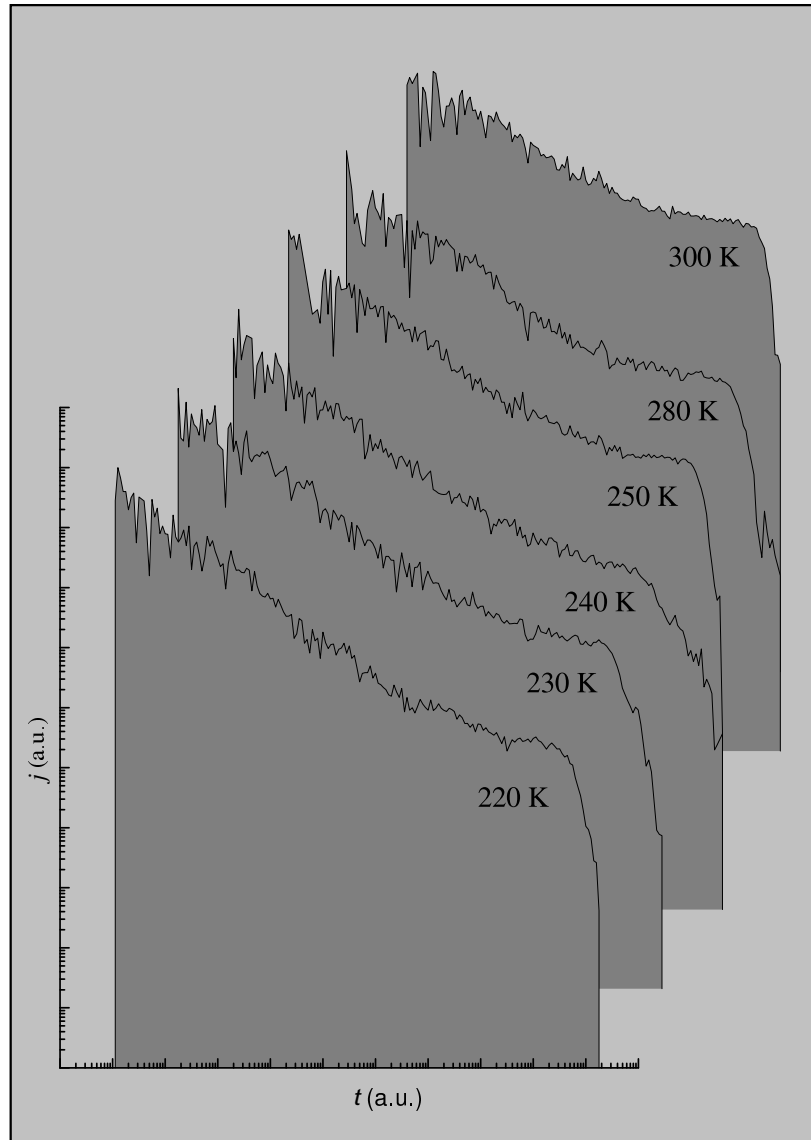


Abbildung 3.8: Photostromtransienten für verschiedene effektive DOS-Breiten σ_{eff} . Die Simulationsparameter betragen $\sigma = 0.065$ eV, $c = 3 \times 10^{-3}$ und $E_t = 0.25$ eV. Die einzelnen Transienten sind zur besseren Übersichtlichkeit gegeneinander verschoben.

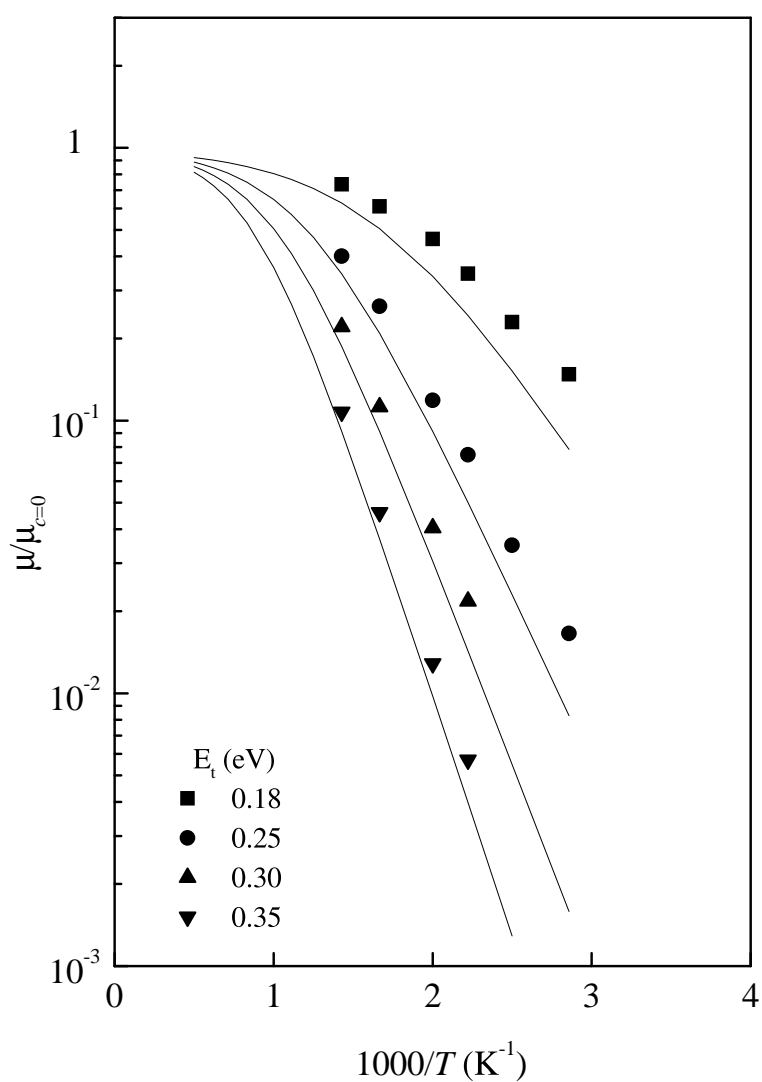


Abbildung 3.9: Auswirkung der Traptiefe auf die Temperaturabhängigkeit des Trappingfaktors $\mu(c)/\mu(c=0)$ bei $\sigma = 0.065 \text{ eV}$ und $c = 0.3$ bei einer Feldstärke von $2 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$. Die durchgezogenen Linien ergeben sich aus Gl. 3.2 (d. h. für ein geordnetes System).

E_t und mit $\ln c$ voraus, solange die Trapkonzentration einen kritischen Wert

$$\ln c_c = -E_t/kT \quad (3.6)$$

überschreitet. Gleichung 3.5 ist damit in der Lage, die in Abb. 3.1 und 3.2 gezeigten Ergebnisse zu beschreiben. Im Gegensatz zur Simulation wird aber eine Abhängigkeit der Steigung von $(\sigma_{\text{eff}}/\sigma)^2$ als Funktion von $\ln c$ bzw. E_t vorausgesagt. Der Fehler liegt am Ansatz $c \exp(E_t/kT)$ für den Trappingfaktor, welcher spezifisch für ein geordnetes System gilt. Diese Annahme vernachlässigt die aufgrund der Unordnung vorhandenen zusätzlichen Pfade zur Energierelaxation eines Ladungsträgerpaketes im Ausläufer der DOS. Trotzdem ist sie nützlich zur Abschätzung des Effekts von Traps auf die Transporteigenschaften. Illustriert wird das durch die in Abb. 3.3 und 3.4 gezeigten Kurvenverläufe für Gl. 3.5 im Vergleich mit den Simulationswerten.

In Abb. 3.10 ist die Abhängigkeit von $(\sigma_{\text{eff}}/\sigma)^2$ vom Logarithmus der Trapkonzentration, parametrisch in der Breite der DOS des reinen Systems zu sehen. Dies entspricht der Voraussage, daß aufgrund des $\hat{\sigma}$ -Terms in Gl. 3.5 die relative Auswirkung von Traps auf die effektive Breite der DOS geringer wird.

Die aufgrund des verwendeten Modells getroffenen Aussagen werden gestützt durch experimentelle Arbeiten von Borsenberger *et. al.* [1, 2]. Untersucht wurden dabei Systeme von tri-*p*-Toluylamine-(TTA)-dotiertem Polystyrol (PS), welchen jeweils unterschiedliche Mengen di-*p*-Toluyl-*p*-anisylamin (DTA), di-*p*-Anisyl-*p*-toluylamin (DAT) oder tri-*p*-Anisylamin (TAA) beigemischt wurden (s. Tab. 3.1). Die Beimischungen fungierten dabei als Traps unterschiedlicher Traptiefe. Für verschiedene Trapkonzentrationen wurden Nullfeldbeweglichkeiten und effektive DOS-Breiten ermittelt (siehe z. B. Tab. 3.2), die

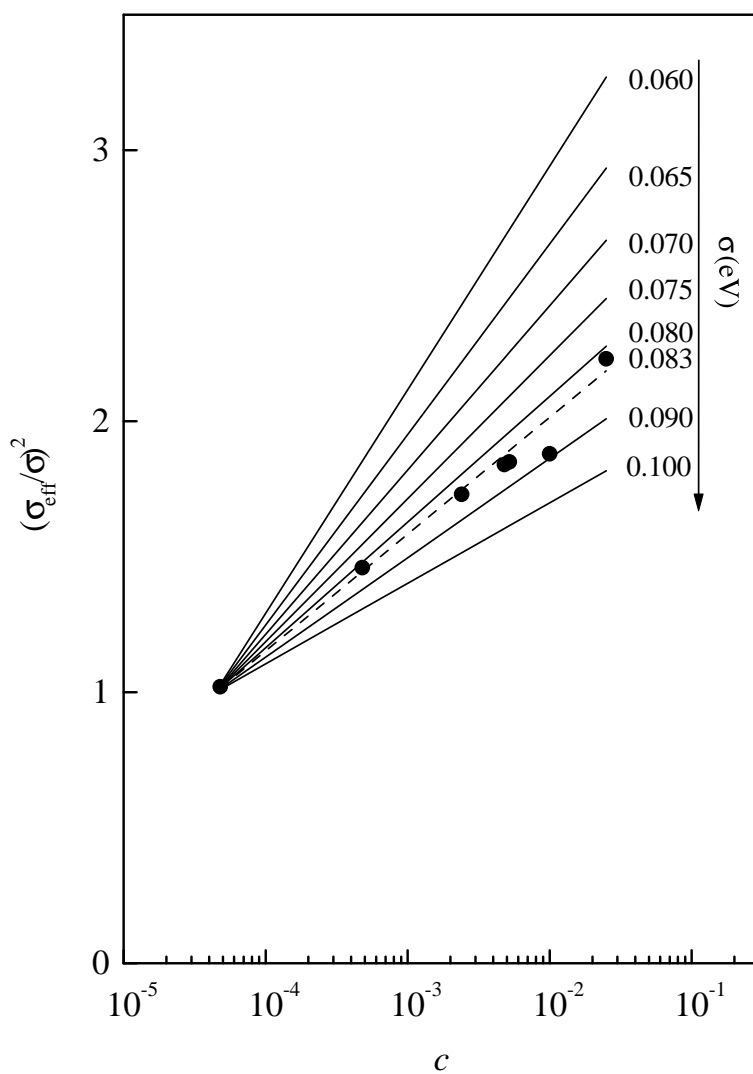


Abbildung 3.10: Konzentrationabhängigkeit von $(\sigma_{\text{eff}}/\sigma)^2$ für verschiedene Breiten der intrinsischen DOS bei einer Traptiefe von 0.24 eV. Die Punkte sind experimentelle Werte.

Tabelle 3.1: Molekülstruktur und Traptiefen von TTA, DTA, DAT und TAA.

	R ¹	R ²	R ³	E _t
TTA	CH ₃	CH ₃	CH ₃	—
DTA	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	0.08 eV
DAT	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0.15 eV
TAA	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0.22 eV

Die Traptiefen wurden aus Oxidationspotentialen berechnet, die in Dichlormethan gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode gemessen wurden [2].

Tabelle 3.2: Experimentelle Transportparameter für TTA (40% in PS), dotiert mit verschiedenen molaren Anteilen TAA [2].

TAA-Konzentration	σ (eV)	μ_0 (cm ² /Vs)
4.0×10^{-5}	0.085	2.9×10^{-2}
4.0×10^{-4}	0.101	3.0×10^{-2}
2.4×10^{-3}	0.110	3.5×10^{-2}
4.7×10^{-3}	0.113	3.0×10^{-2}
5.0×10^{-3}	0.112	2.5×10^{-2}
1.0×10^{-2}	0.117	2.2×10^{-2}
1.7×10^{-2}	0.116	1.9×10^{-2}
2.6×10^{-2}	0.124	1.8×10^{-2}
4.0×10^{-2}	0.124	2.0×10^{-2}

den Voraussagen der Gl. 3.5 entsprechen. Für reine TTA-Systeme und für Mischsysteme mit einem molaren Anteil von 1×10^{-2} DTA, DAT und TAA wurde eine DOS-Breite von jeweils $\sigma = 0.083, 0.084, 0.101$ und 0.117 eV ermittelt. Abbildung 3.10 enthält Meßpunkte für verschiedene Konzentrationen von TAA. Die Simulationen wurden bei einer Traptiefe von 0.024 eV für verschiedene Breiten der intrinsischen DOS durchgeführt. Man erkennt, daß die Meßpunkte einer intrinsischen DOS von etwa 0.08 eV Breite entsprechen, was gut mit dem Wert für reine TTA-Systeme (0.083 eV) übereinstimmt.

Verständlich wird die gute Anwendbarkeit des beschriebenen Formalismus, wenn man die Gestalt der DOS für Systeme mit und ohne Traps miteinander vergleicht. Für ein System mit Traps der Konzentration c und der Traptiefe E_t , die einer Verteilung gleicher Breite wie die intrinsische DOS gehorchen, ergibt sich die Verteilung der lokalisierten Zustände durch eine Überlagerung beider Verteilungen:

$$g(\varepsilon) = (2\pi\sigma)^{1/2} \left[\exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma^2}\right) + c \exp\left(-\frac{(\varepsilon + E_t)^2}{2\sigma^2}\right) \right] \quad . \quad (3.7)$$

In Abb. 3.11 sieht man, wie sich die Verteilung der Zustände mit größer werdender Konzentration von Traps ändert. Die gepunkteten Linien deuten die zu erwartenden Steigungen für eine gaußförmige Zustandsdichte mit der jeweiligen effektiven Breite $\sigma = \sigma_{\text{eff}}(c)$, wie sie der Tabelle 3.2 für die jeweilige Trapkonzentration entnommen werden kann.

Für die beiden höheren Konzentrationen stimmt diese Steigung bei Energien $\varepsilon \leq 0.15 \text{ eV}$ sehr gut mit derjenigen der kumulierten intrinsischen und Trap-Zustandsdichte überein. Die Gleichgewichtsenergie eines Ladungsträgerpaketes in einer gaußförmigen DOS liegt bei einer Energie von $-\sigma^2/kT$ unterhalb des Zentrums der DOS, bei einer DOS von 0.083 eV Breite und bei Raumtemperatur sind das etwa 0.276 eV . Für den Transport der Teilchen ist aber eine Aktivierung auf eine Energie

$$-\left(\frac{\sigma^2}{kT} - \frac{4\sigma^2}{9kT}\right) = -\frac{5\sigma^2}{9kT} \quad (3.8)$$

unterhalb des Zentrums der DOS [53] nötig, was etwa 0.153 eV entspricht. Gerade dieser Energiebereich ist demnach ausschlaggebend für die Transporteigenschaften von Ladungsträgern in den betreffenden Systemen. Bei

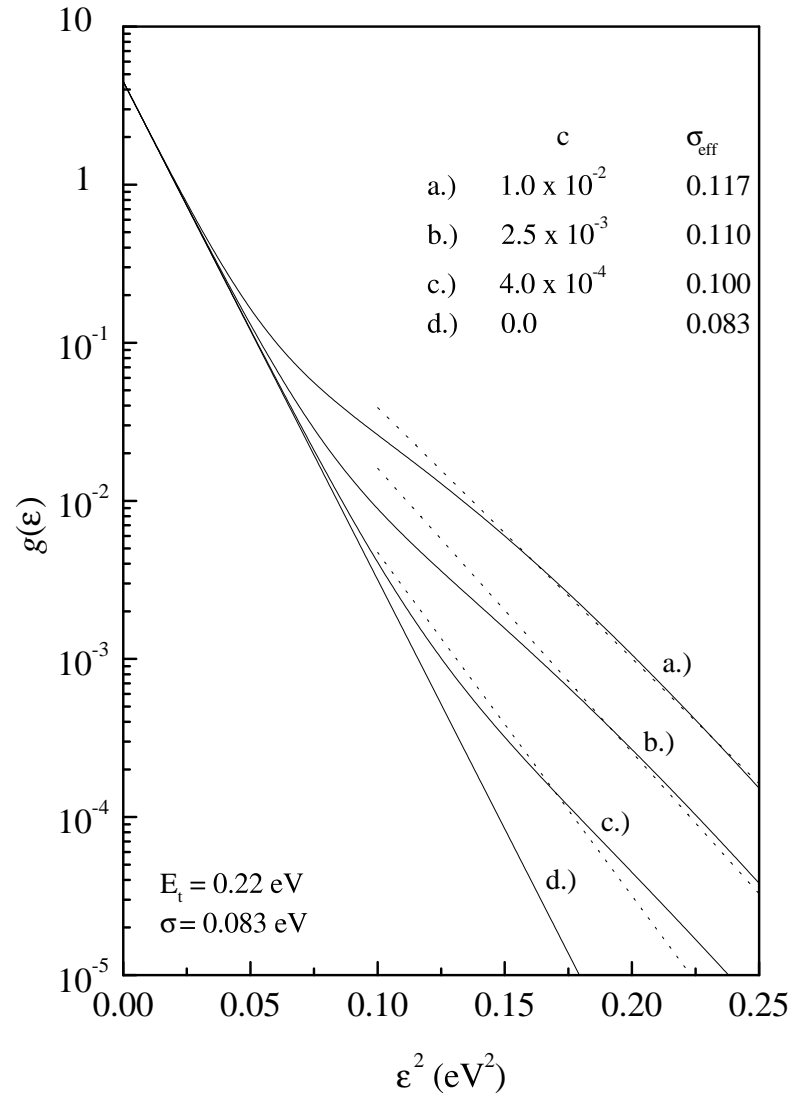


Abbildung 3.11: Kumulative Zustandsdichteverteilung für ein System mit $\sigma = 0.083 \text{ eV}$ und unterschiedlichen Konzentrationen von Traps einer mittleren Tiefe von $E_t = 0.22 \text{ eV}$. Die Energie ist vom Zentrum der DOS her aufgetragen. Die gepunkteten Linien geben die Steigung einer Zustandsdichteverteilung mit einem der jeweiligen Konzentration entsprechenden Wert von σ_{eff} an.

$c = 4.0 \times 10^{-4}$ ist die Abweichung größer, ein Zeichen dafür, daß sich die Traps erst bei höheren Konzentrationen bemerkbar machen.

Kapitel 4

Injektions-Simulationen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Simulation der Injektion von Ladungsträgern von einer Elektrode in ein energetisch ungeordnetes Hopping-System. Für den initialen Injektionsschritt wird die Simulation des Hoppingtransports ausgeweitet auf den Sprung eines Ladungsträgers vom Fermi-Niveau der Elektrode in lokalisierte Zustände innerhalb des Dielektrikums und die Rekombination von Ladungsträgern im Dielektrikum mit ihrer Bildladung in der Elektrode. Der Vergleich der simulierten Injektionsdaten mit experimentell bestimmten Injektionsstromdichten führt zu einem Verfahren zur Unterscheidung von injektionsbegrenzten und raumladungsbegrenzten Strömen. Außerdem wird die verstärkte Injektion von Ladungsträgern durch eine dünne Isolatorschicht behandelt.

4.1 Simulationsalgorithmus

Für die Injektionssimulationen werden gemäß Gl. 2.7 Sprungraten vom als Parameter vorgegebenen Fermi-niveau E_f zu allen Gitterpunkten von (in der Regel) zwei benachbarten Gitterebenen berechnet. Die erste der beiden Gitterebenen wird dann für den entsprechenden Ladungsträger als 1. Gitterebene der Simulation definiert ($x = 1$). Da die Sprünge als orthogonal zur Elektrodenoberfläche angenommen werden, wird die Sprungweite zu allen Zielpunkten der n -ten Gitterebene auf $R = na_0$ gesetzt. Zur Simulation von Injektion durch eine dünne Isolatorschicht wird die Dicke dieser Schicht hinzu addiert. Für den Boltzmann-Faktor wird das Bildkraftpotential gemäß Gl. 2.8' berücksichtigt.

Das Simulationsgitter wird mit $170 \times 170 \times 20$ Gitterpunkten aufgesetzt. Durch die Möglichkeit von 20 möglichen primären Injektionsebenen in x -Richtung und die hohe Anzahl ($170 \times 170 = 28900$) möglicher Injektionszustände in jeder dieser Ebenen wird sichergestellt, daß die Ladungsträgerdichte in der Injektionsschicht nicht zu groß wird. Jeder Ladungsträger, der von seinem Startpunkt innerhalb des Dielektrikums aus die neunte Gitterebene erreicht, wird als dissoziiert betrachtet.

Die Wahrscheinlichkeit für die Injektion eines Ladungsträgers vom Fermi-niveau des Metalls zu einem der lokalisierten Zustände im Dielektrikum ist proportional zur entsprechenden Sprungrate:

$$P_{Fj} = \frac{\nu_{Fj}}{\sum_j \nu_{Fj}} \quad . \quad (4.1)$$

In der Simulation wird die Relaxation der Ladungsträger von den angeregten Zuständen des Metalls als Konkurrenzprozeß zur Injektion nicht berücksich-

tigt, die Summe über die Injektionswahrscheinlichkeiten vom Fermi-niveau zu einem der lokalisierten Zustände ist also

$$\sum_j P_{Fj} = \frac{\sum_j \nu_{Fj}}{\sum_j \nu_{Fj}} = 1 \quad . \quad (4.2)$$

Stattdessen werden die simulierten Injektionsströme mit einem Faktor

$$\begin{aligned} f &= \frac{\sum_j \nu_{Fj}}{\nu_0 + \sum_j \nu_{Fj}} = \frac{\sum_j \exp(-2\gamma R_{Fj}) \text{Bol}(F, \varepsilon_j)}{1 + \sum_j \exp(-2\gamma R_{Fj}) \text{Bol}(F, \varepsilon_j)} \\ &\approx \sum_j \exp(-2\gamma R_{Fj}) \text{Bol}(F, \varepsilon_j) \end{aligned} \quad (4.3)$$

normalisiert, wobei angenommen wird, daß die Rate des Relaxationsprozesses ν_0 ist.

4.2 Injektion von Ladungsträgern

In Abbildung 4.1 ist die Effizienz der Ladungsträgerinjektion als Funktion des elektrischen Feldes, parametrisch in der feldfreien Injektionsbarriere Δ , aufgetragen. Man erkennt, daß die Injektionseffizienz deutlich mit der Injektionsbarriere abnimmt, während die Steigung der Kurve zunimmt. Die Abhängigkeit der Injektionseffizienz von der Barriere ist in Abb. 4.2 dargestellt. Sie sinkt exponentiell mit der Barrierenhöhe Δ ab. Unterhalb eines kritischen Wertes für Δ zeigt sich, abhängig von der elektrischen Feldstärke, eine Tendenz zur Sättigung.

Ein Vorteil von Monte Carlo Simulationstechniken ist, daß man auf einfache Weise Systemparameter ändern kann, die sich experimentell nicht unabhängig von anderen Parametern ändern lassen. Beispielsweise läßt sich die

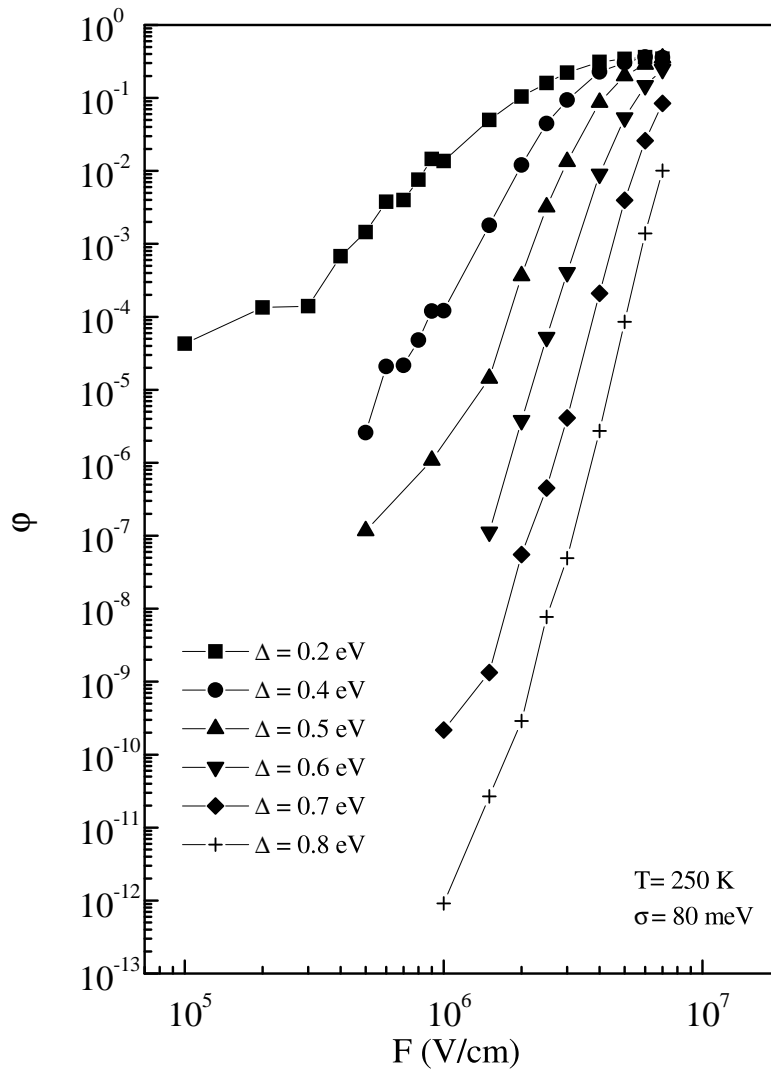


Abbildung 4.1: Feldabhängigkeit der Injektionseffizienz parametrisch in der Injektionsbarriere.

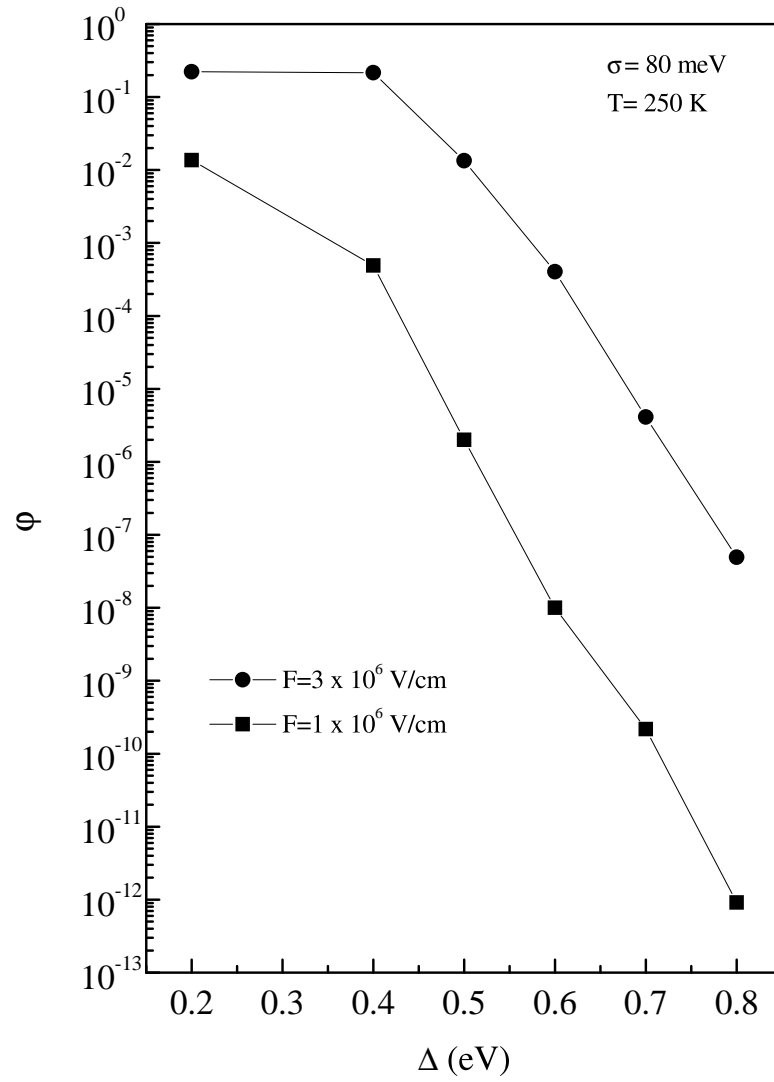


Abbildung 4.2: Abhängigkeit der Injektionseffizienz von der Injektionsbarriere bei verschiedenen Feldstärken.

Sprungweite in der Simulation auf nächste Nachbarn beschränken. Sprünge zu übernächsten Nachbarn werden sozusagen ausgeschaltet. Abbildung 4.3 zeigt einen Vergleich der Injektionseffizienz für verschiedene Injektionsbarrieren, bei denen Sprünge zu übernächsten Nachbarn entweder erlaubt oder verboten waren. Es zeigt sich, daß die Injektionseffizienz bei höheren Barrieren nahezu unabhängig davon ist, ob langreichweitige Sprünge erlaubt sind. Bei niedrigeren Barrierenhöhen wird die Injektion durch langreichweitige Sprünge sogar etwas behindert.

Die Temperaturabhängigkeit ist für $\Delta = 0.4 \text{ eV}$ und $\sigma = 150 \text{ meV}$ und für $\Delta = 0.6 \text{ eV}$ und $\sigma = 80 \text{ meV}$ in Abb. 4.4 und 4.5 dargestellt. Für hohe Temperaturen gehorchen sie einem Arrhenius-Gesetz. Bei niedrigeren Temperaturen verlaufen die Kurven aber wesentlich flacher. Dieses Verhalten ist typisch für Hopping-Systeme mit einer gaußförmigen Zustandsdichte [54]. In Abb. 4.6 sieht man, daß für eine relativ geringe Barrierenhöhe ($\Delta = 0.4 \text{ eV}$) kein nennenswerter Einfluß der DOS-Breite auf die Injektionseffizienz vorhanden ist. Bei einem höheren Wert von $\Delta = 0.7 \text{ eV}$ ist in Abb. 4.7 dagegen ein deutlicher Effekt erkennbar.

Wie in Abschnitt 2.2 schon angerissen, werden für die Behandlung der Injektion von Ladungsträgern in organische Halbleiter oft Theorien herangezogen, die aus Anwendungsbereichen stammen, die eine Anwendung auf organische ungeordnete Systeme nicht problemlos ermöglichen. Zwar kann man aufgrund der Fowler-Nordheim Theorie gut übereinstimmende Werte für die Injektionsbarriere ermitteln, logarithmische Plots von Injektionsströmen als Funktion des reziproken Felds lassen sich bei nicht zu kleinen Feldern auch tatsächlich durch eine Gerade nähern. Bei kleineren Feldern jedoch, etwa $\lesssim 10^6 \text{ V/cm}$, werden die Abweichungen mitunter sehr groß, die Kurvenverläufe werden wesentlich flacher. In Abb. 4.8 erkennt man dieses Verhalten auch

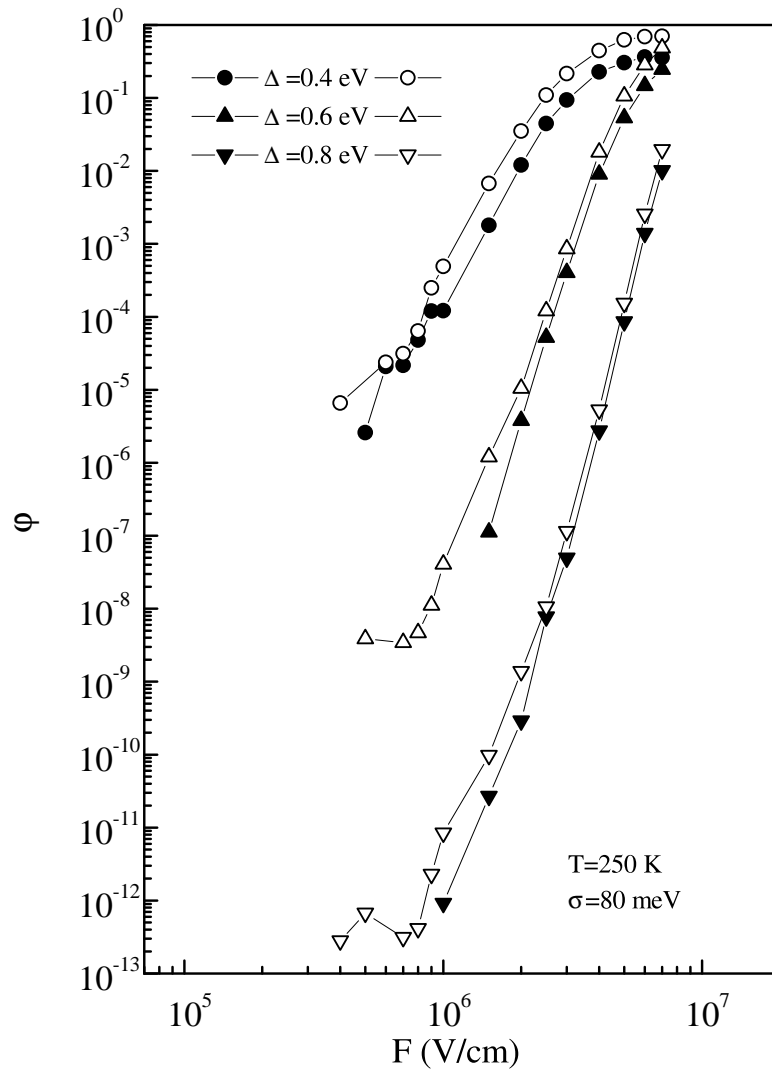


Abbildung 4.3: Vergleich der Injektionseffizienz für verschiedenen Barrierenhöhen bei unterschiedlicher erlaubter Sprungweite.

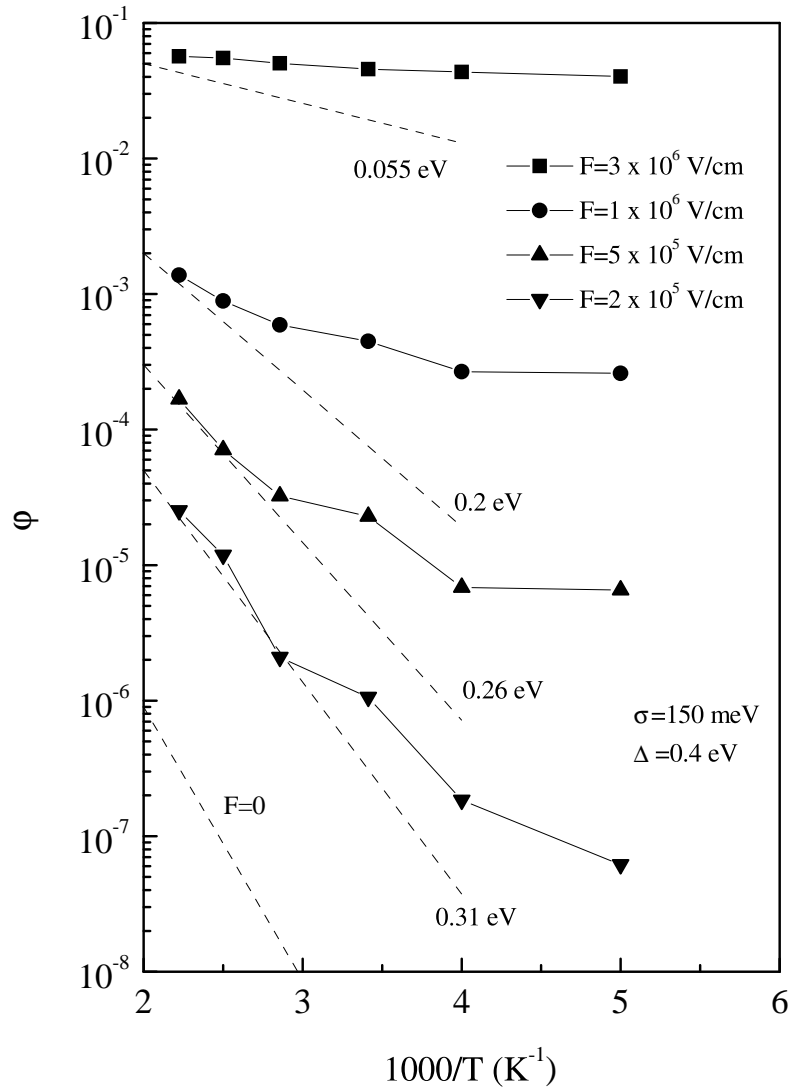


Abbildung 4.4: Temperaturabhängigkeit der Injektionseffizienz für ein ungeordnetes Hoppingsystem mit $\Delta = 0.4 \text{ eV}$ und $\sigma = 150 \text{ meV}$.

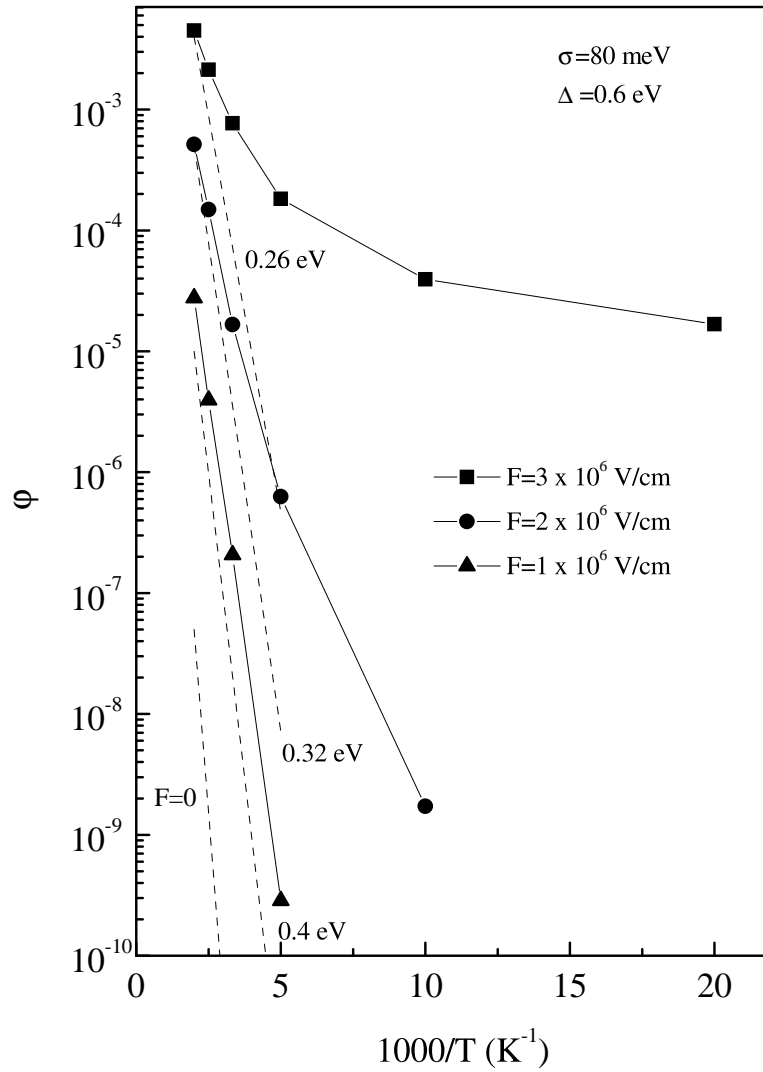


Abbildung 4.5: Temperaturabhängigkeit der Injektionseffizienz für ein ungeordnetes Hoppingsystem mit $\Delta = 0.6 \text{ eV}$ und $\sigma = 80 \text{ meV}$.

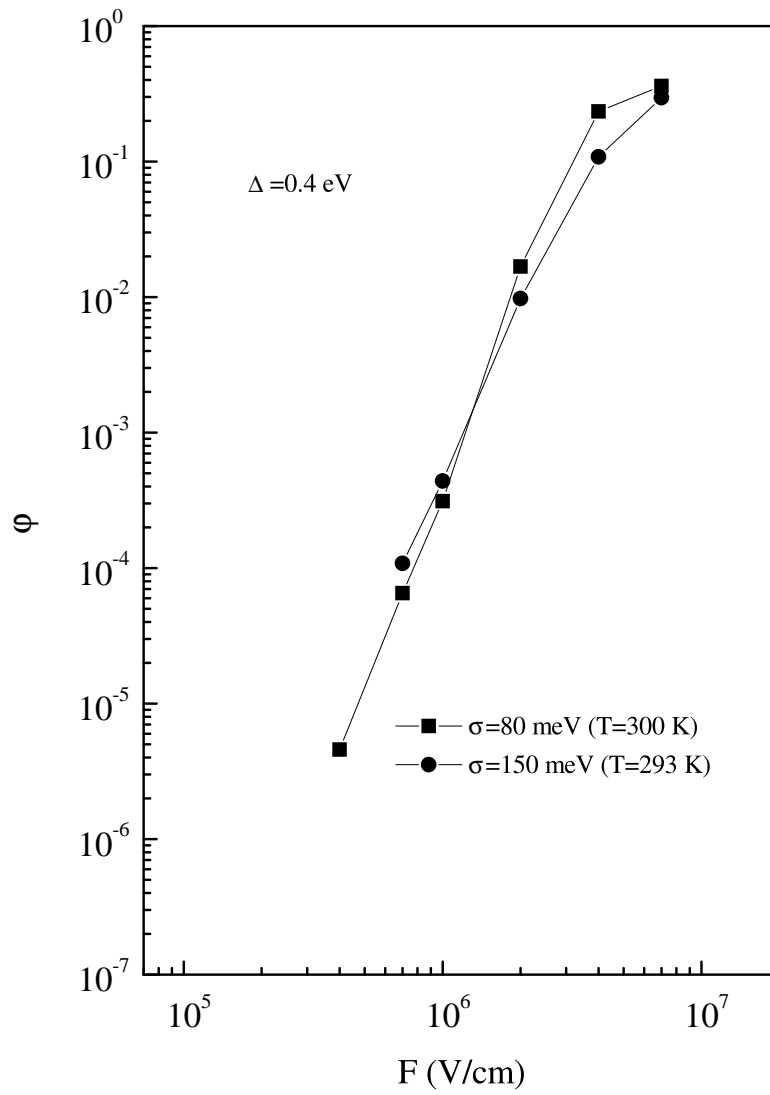


Abbildung 4.6: Feldabhängigkeit der Injektionseffizienz bei niedriger Barriere für verschiedene DOS-Breiten.

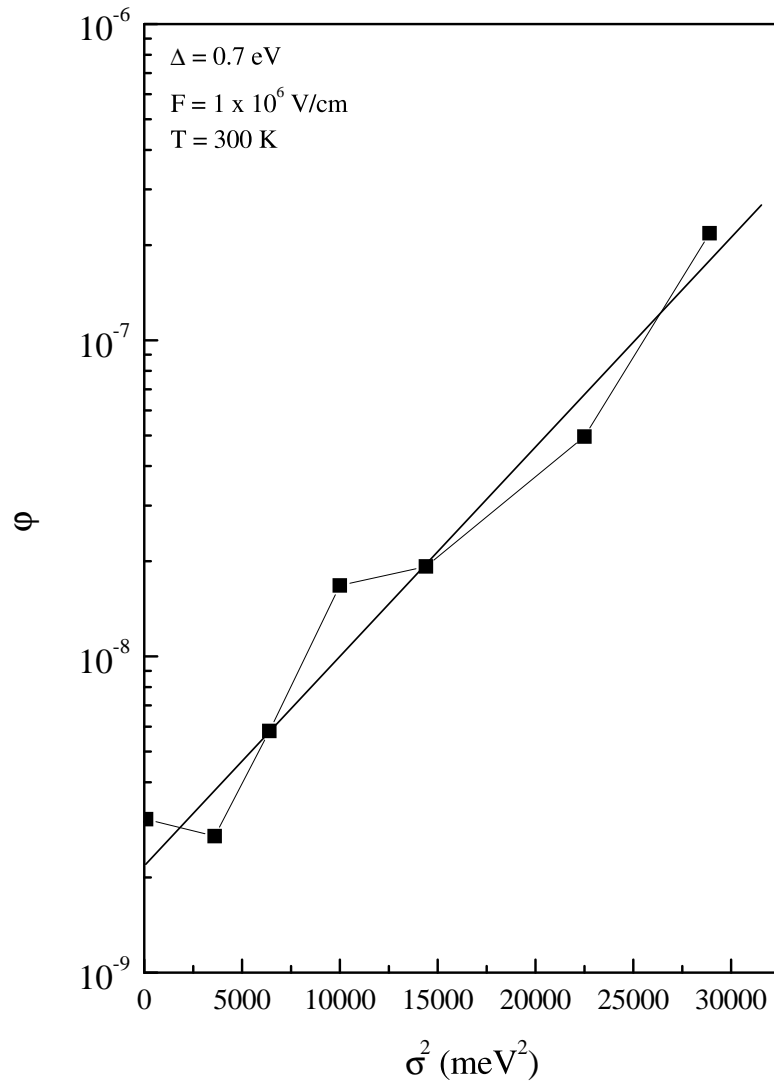


Abbildung 4.7: Abhängigkeit der Injektionseffizienz von σ^2 bei einer Injektionsbarriere von $\Delta = 0.7 \text{ eV}$.

für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen. Tatsächlich waren Tunnelvorgänge bei diesen Simulationen jedoch nicht bedeutend, wie Abb. 4.3 zeigt. Auch bei einer genaueren Betrachtung der Verhältnisse bei der Injektion kommt man zu diesem Schluß: Bei einem elektrischen Feld von $3 \times 10^6 \text{ V/cm}$ und einer Dielektrizitätskonstanten von $\varepsilon = 3.5$ liegt das Potentialmaximum etwa bei 0.6 nm. Bei einem Tunnelprozeß müßten also selbst bei einem solch hohen Feld mindestens zwei Gitterebenen überwunden werden. Soll ein Ladungsträger vom Fermi-Level des Metalls eine Barriere von 0.7 eV durchtunneln, müßte er mindestens 2 nm, also etwa 3.5 Gitterabstände, zurücklegen. Außerdem scheint die Berücksichtigung von längerreichweitigen Sprüngen in der Simulation wegen der dadurch erhöhten Rekombinationsrate sogar kontraproduktiv zu sein. Wenn trotzdem ein FN-artiges Verhalten erreicht wird, läßt sich auch für das Experiment folgern, daß die Übereinstimmung mit der FN-Theorie eher zufällig ist.

Trägt man die Simulationsergebnisse für die Injektionseffizienz über der Wurzel des angelegten Feldes auf, bekommt man eine Darstellung der Daten, wie sie der Richardson-Schottky-Theorie entspräche (Abb. 4.9). Tatsächlich sieht man, wie erwartet, eine Schar paralleler Kurven, die zu höheren Feldern hin einen Sättigungsbereich zeigen. Die Steigung der Kurven im linearen Bereich sollte dem RS-Koeffizienten $\beta_{\text{RS}} = (e^3/4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^{1/2}$ entsprechen. Für $\varepsilon = 3.5$ entspricht $\beta_{\text{RS}} = 0.77 \times 10^{-2} (\text{cm/V})^{1/2}$. Die Steigung $\partial \lg \phi / \partial F^{1/2}$ der Kurven aus Abb. 4.9 beträgt dagegen etwa $1.4 \dots 1.5 \times 10^{-2} (\text{cm/V})^{1/2}$.

Auch die Sättigung des Injektionsstroms stimmt nicht quantitativ mit den Voraussagen der RS-Theorie überein. Die Steigung von $\lg j_{\text{RS}}$ sollte demnach bei einer Feldstärke von $F_{\text{sat}}^{1/2} = \Delta / (e^3/4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^{1/2}$ sättigen. Für einen Auftrag des Injektionsstroms gegen die Injektionsbarriere beträgt die kritische Barrierenhöhe ab der eine Sättigung auftritt analog $\Delta_{\text{sat}} = (e^3 F / 4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^{1/2}$.

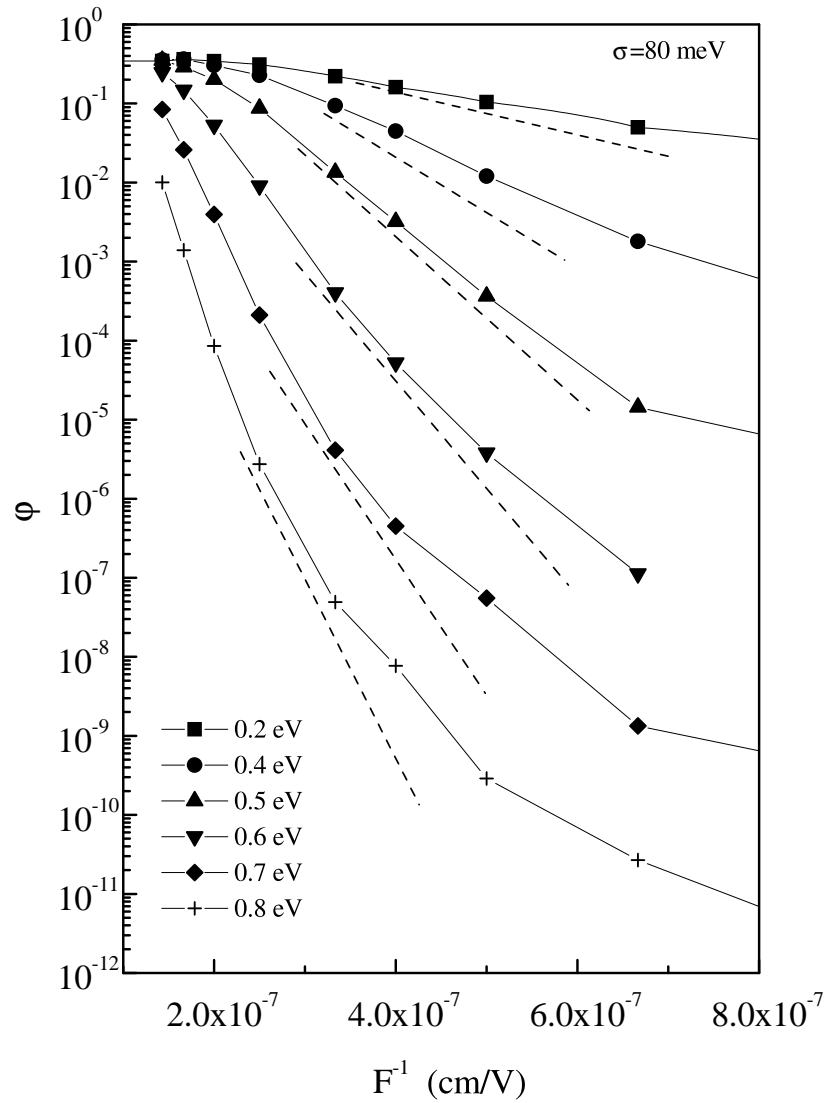


Abbildung 4.8: Fowler-Nordheim Plot der Injektionseffizienz für verschiedene Barrierenhöhen Δ . Die gestrichelten Linien entsprechen der Steigung $\partial \ln \phi / \partial F^{-1}$ entsprechend der Fowler-Nordheim Theorie unter Vernachlässigung des Faktors F^2 .

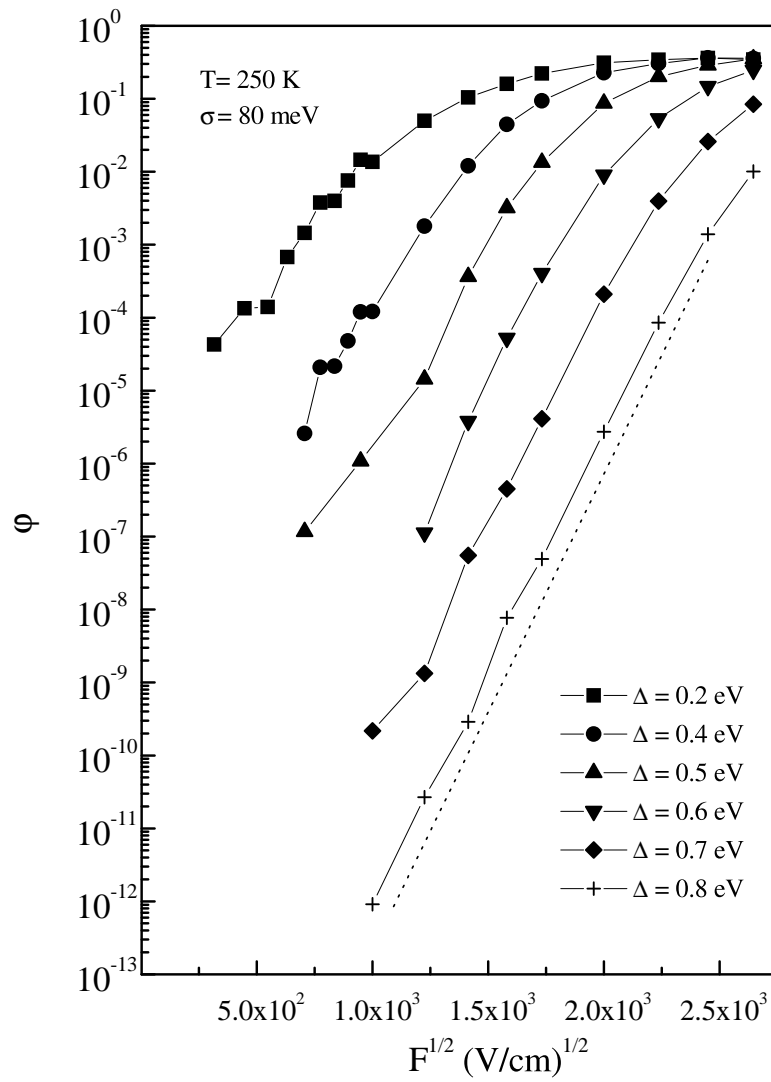


Abbildung 4.9: Injektionseffizienz für verschiedene Barrierenhöhen als Funktion von $F^{1/2}$. Die gestrichelte Linie entspricht einer Steigung von $\partial \ln \phi / \partial F^{1/2} = 1.5 \times 10^{-2} (\text{V/cm})^{-1/2}$.

Für Barrierenhöhen $\Delta = 0.2, 0.4$ und 0.7 eV beträgt die Sättigungsfeldstärke nach der RS-Theorie $1 \times 10^6, 4 \times 10^6$ bzw. 1×10^7 V/cm. Die Simulation liefert dagegen Werte von $F_{\text{sat}} \approx 1 \times 10^6, 2 \times 10^6$ bzw. 5×10^6 V/cm (Abb. 4.10).

Die qualitative Übereinstimmung der Kurvenverläufe mit der RS-Theorie ist leicht erklärbar, wenn man die Situation bei hohen Feldern ($\approx 3 \times 10^6$ V/cm) betrachtet. Das Maximum des elektrostatischen Potentials befindet sich dann sehr nahe an der ersten molekularen Gitterebene. Die Absenkung der Barrierenhöhe wirkt sich dann nahezu ganz im Sinne der RS-Theorie durch eine Sättigung der Injektionseffizienz aus. Verringert man jedoch das Feld, wandert das Maximum des zu überwindenden Potentials immer weiter weg von der Elektrode. Bis Ladungsträger, die in die erste Gitterebene injiziert wurden, die Lage des Potentialmaximums erreichen, erfahren sie aufgrund des Hoppingtransports eine um so größere energetische Relaxation, je weiter das Potentialmaximum von der Elektrodenfläche entfernt liegt bzw. je kleiner das angelegte elektrische Feld ist. Die Beweglichkeit der Ladungsträger nimmt dabei ab, so daß der Injektionsstrom in der Simulation und auch im Experiment [32, 55] bei kleiner werdendem Feld stärker abnimmt, als die RS-Theorie vorhersagt. Im Gegensatz zur klassischen RS-Theorie, bei der ein Ladungsträger mit genügend Energie zur Überwindung der Injektionsbarriere auch tatsächlich injiziert wird, handelt es sich bei dem hier beschriebenen thermisch assistierten Hopping um einen Optimierungsprozeß zwischen der Anzahldichte der zur Verfügung stehenden lokalisierten Zustände und der für Ihre Besetzung aufzubringenden Energie. Er ähnelt damit einem Onsager-Prozeß, solange man davon absieht, daß die Onsager-Theorie von einem homogenen Medium ausgeht. Der Unterschied ist auch in der Temperaturabhängigkeit zu erkennen: Sowohl in früheren Simulationen zur Dissoziation von Ladungsträgerpaaren [45], als auch in Experimenten zur intrinsischen und extrinsischen

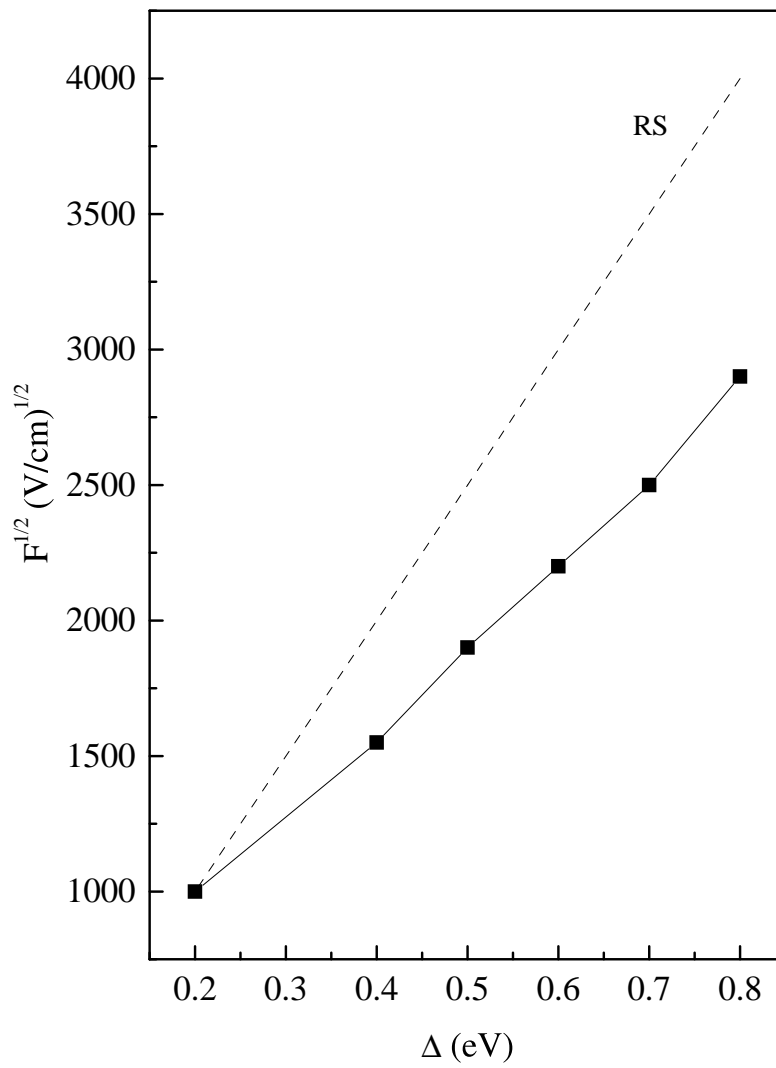


Abbildung 4.10: Abhängigkeit der Sättigungsfeldstärke von der Barrierenhöhe Δ . Die gestrichelte Linie stellt die Voraussage der RS-Theorie dar. Die Sättigungsfeldstärken wurden aus Asymptotenschnittpunkten bestimmt.

Photoleitung [56] wurde eine sublineare Abhängigkeit von der Temperatur im Arrhenius-Plot gefunden. Der Grund dafür ist, daß die Injektion der Ladungsträger nicht bei der Gleichgewichtsenergie erfolgt, die bei einer gaußförmigen DOS um $-\sigma^2/kT$ unterhalb des Zentrums der DOS liegt. Bei einer Erniedrigung der Temperatur (oder Erhöhung der Gaussbreite) nimmt der Abstand zur Gleichgewichtsenergie noch weiter zu, was gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Effizienz des Injektionsvorganges ist. Bei höheren Temperaturen dagegen verschwindet der Einfluß der Unordnung und die Injektionsrate nähert sich den Voraussagen der RS-Theorie an. Daraus ergibt sich eine wichtige Konsequenz für die Auswertung experimenteller Daten: Wie man an den aus Abb. 4.3 und 4.4 ermittelten Barrierenhöhen sehen kann, liefert ein Arrhenius-Plot, wenn nur ein eingeschränkter Temperaturbereich betrachtet wird, notorisch zu geringe Barrierenhöhen.

Die Anwendung der Monte-Carlo Simulationstechnik auf die Injektion von Ladungsträgern ermöglicht die gezielte Untersuchung von Parametern, die auf experimentellem Wege nur schwer beherrschbar sind. Auf diese Weise konnte z. B. in dieser Arbeit die Rolle von Tunneleffekten bei den in beispielsweise Leuchtdioden vorliegenden Rahmenbedingungen, geklärt werden. Auch im Vergleich zu analytischen Theorien, liefert die Monte-Carlo Technik Argumente für die Anwendbarkeit der zur analytischen Lösung nach Arkhipov [35] notwendigen Vereinfachungen. Beispielsweise betragen die Unterschiede im direkten Vergleich zwischen Daten aus der analytischen Theorie und der Simulation (Abb. 4.11) über einen weiten Feldbereich weniger als eine Größenordnung [4]. Im Gegensatz zu analytischen Lösungen, die in aller Regel auf Näherungen angewiesen sind, ist die Monte-Carlo Simulationstechnik in der Lage, „exakte“ Ergebnisse zu liefern, solange die benutzten Parameter und das benutzte Modell adäquat gewählt werden. Eine Überprüfung ist dabei im

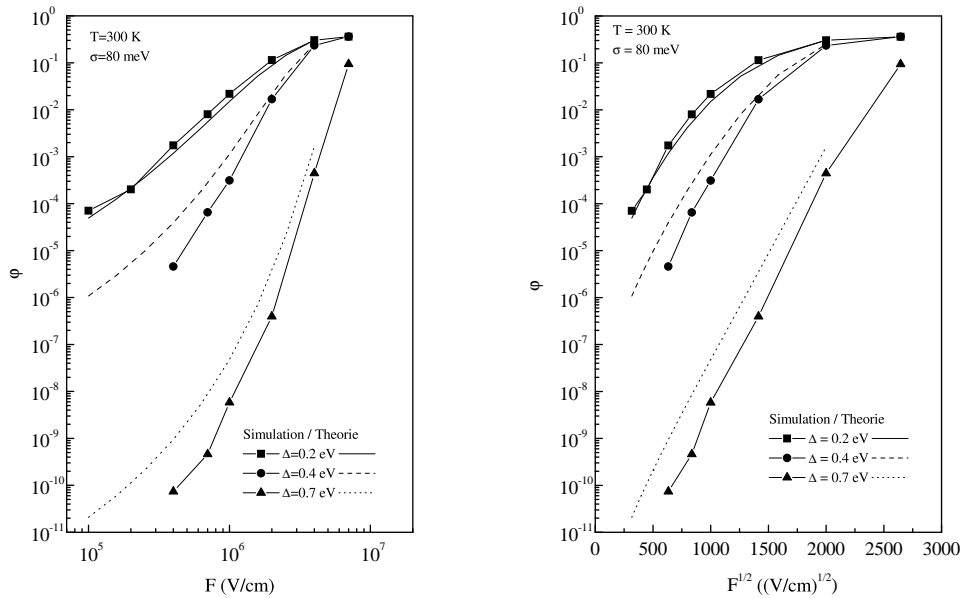


Abbildung 4.11: Vergleich von Simulation und analytischer Theorie für verschiedene Barrierenhöhen. Die analytischen Daten wurden auf die simulierten Ergebnisse für $F = 4 \times 10^6 \text{ V/cm}$ und $\Delta = 0.2 \text{ eV}$ normalisiert

Vergleich zu experimentellen Daten möglich. In Abb. 4.12 sind experimentelle Daten zu unipolaren Injektionsströmen von einer Mg:Ag-Elektrode in eine 150 nm dicke Schicht von tris-(8-Hydroxyquinolino) Aluminium (Alq_3) dargestellt. Die Übereinstimmung über einen weiten Temperaturbereich ist bemerkenswert und der ablesbare Wert $\Delta = 0.52 \text{ eV}$ für die Injektionsbarriere stimmt relativ gut mit dem für dieses System erwarteten Wert $\Delta = 0.7 \text{ eV}$ überein. Eine genauere Diskussion erfolgt im nächsten Abschnitt.

4.3 Unterscheidung raumladungs- und injektionsbegrenzter Ströme

Die Simulationen liefert keine absoluten Injektionsströme, sondern lediglich eine Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein injizierter Ladungsträger die Umgebung der Injektionselektrode verlassen kann. Erst der Vergleich mit experimentellen Daten ermöglicht eine Umrechnung dieser Daten in absolute Injektionsströme. In Abb. 4.12 werden simulierte Temperaturabhängigkeiten der Injektionseffizienz verglichen mit dem Injektionsstrom einer organischen Leuchtdiode (OLED). Die Diode bestand aus einer 150 nm dicken Aufdampfschicht von Alq_3 (Abb. 4.13, eingebettet zwischen einer Kathode aus einer Mg:Ag-(10:1)-Legierung und einer Anode aus Aluminium. In dieser Anordnung wird sichergestellt, daß nur Elektronen in die Diode injiziert werden.

Durch Verschieben der Ordinatenachsen lassen sich die simulierten Daten in eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten bringen. Man erkennt, daß die beste Übereinstimmung für eine Barrierenhöhe von $\Delta = 0.52 \text{ eV}$ erreicht wird. Die Austrittsarbeit der Mg:Ag-Legierung beträgt 3.7 eV . Die Position des niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des Alq_3 liegt bei -3.0 eV [57]. Zieht man die relativ große Unsicherheit von je ca. 0.1 eV dieser Daten in Betracht, stimmt die Barrierenhöhe aus der Simulation in befriedigender Weise mit dem berechneten Erwartungswert von $\Delta = 0.7 \text{ eV}$ überein. Die bei der Injektion von Ladungsträgern in energetisch ungeordnete Systeme immer wieder beobachtete Sublinearität im Arrhenius-Plot führt bei einem eingeschränkten Temperaturbereich dagegen zu einer wesentlich niedrigeren Einschätzung der Barrierenhöhe (für das hier betrachtete System z. B. $\Delta_{T=300\text{K}} = 0.3 \text{ eV}$).

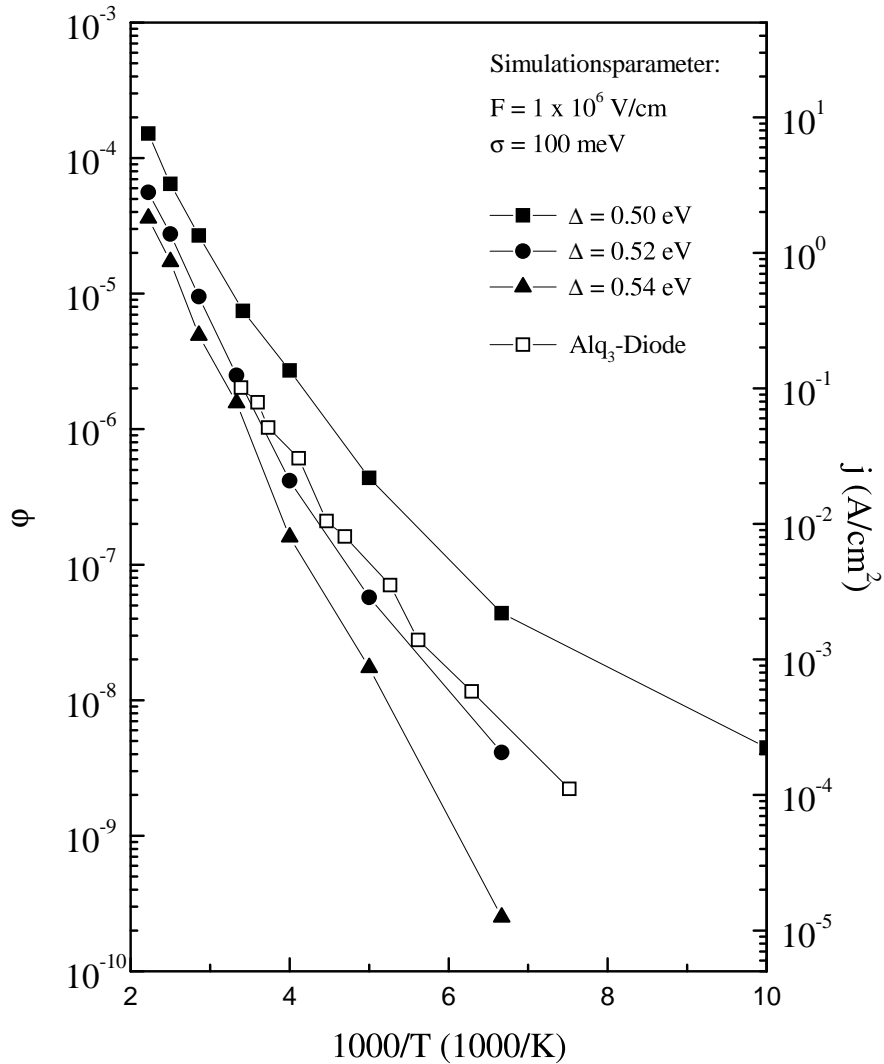


Abbildung 4.12: Vergleich von simulierter Injektionseffizienz und experimentellen Injektionsstromdichten. Linke Ordinate: Injektionseffizienz als Funktion der Temperatur für verschiedene Barrierenhöhen. Rechte Ordinate: Injektionsstrom für Elektronen einer Mg:Ag-Elektrode in eine Alq_3 -Schicht. Die Feldstärke betrug $F = 0.95 \times 10^6 \text{ V/cm}$. Beide Ordinaten wurden auf einander abgeglichen, so daß aus den simulierten Daten absolute Injektionsströme abgelesen werden können.

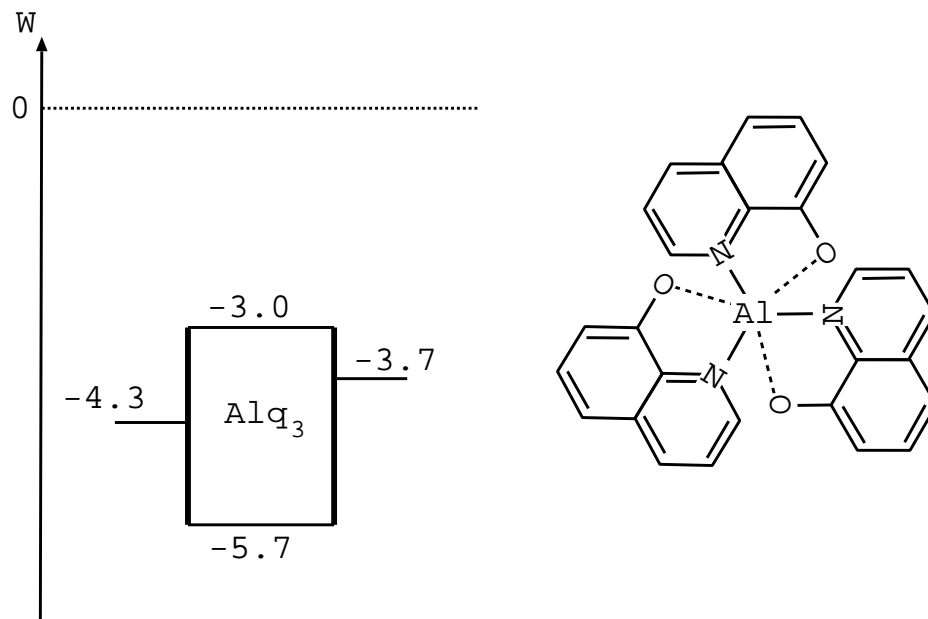


Abbildung 4.13: Strukturformel für Alq_3 und Energieniveau-Schema für eine $\text{Mg}:\text{Ag}|\text{Alq}_3|\text{Al}$ -Diode.

Für den Umrechnungsfaktor zwischen simulierter Injektionseffizienz und experimenteller Stromdichte kann man aus der Auftragung den Wert $f = j/\varphi = 5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ ablesen. Mit Hilfe dieses Faktors läßt sich beispielsweise auch die Abhängigkeit der Injektionseffizienz von $F^{1/2}$, wie in Abb. 4.14 gezeigt, in absolute Werte umrechnen. Dies ermöglicht den Vergleich der für eine bestimmte Barrierenhöhe zu erwartenden Injektionsstromdichte mit den für bestimmte Ladungsträgerbeweglichkeiten maximal erreichbaren unipolaren SCL-Strömen. Für den idealen Fall von raumladungsbegrenztem Transport verschwindet durch die Raumladungsabschirmung das elektrische Feld an der injizierenden Elektrode. Beim Übergang von injektionslimitiertem Strom zu SCL-Strom bei einem beliebigen Feld wird der letztere gerade größer. Durch Extrapolation der simulierten Daten zu $F = 0$ läßt sich die Größe dieses Grenzstromes für die verschiedenen Barrierenhöhen Δ ermitteln. Durch Um-

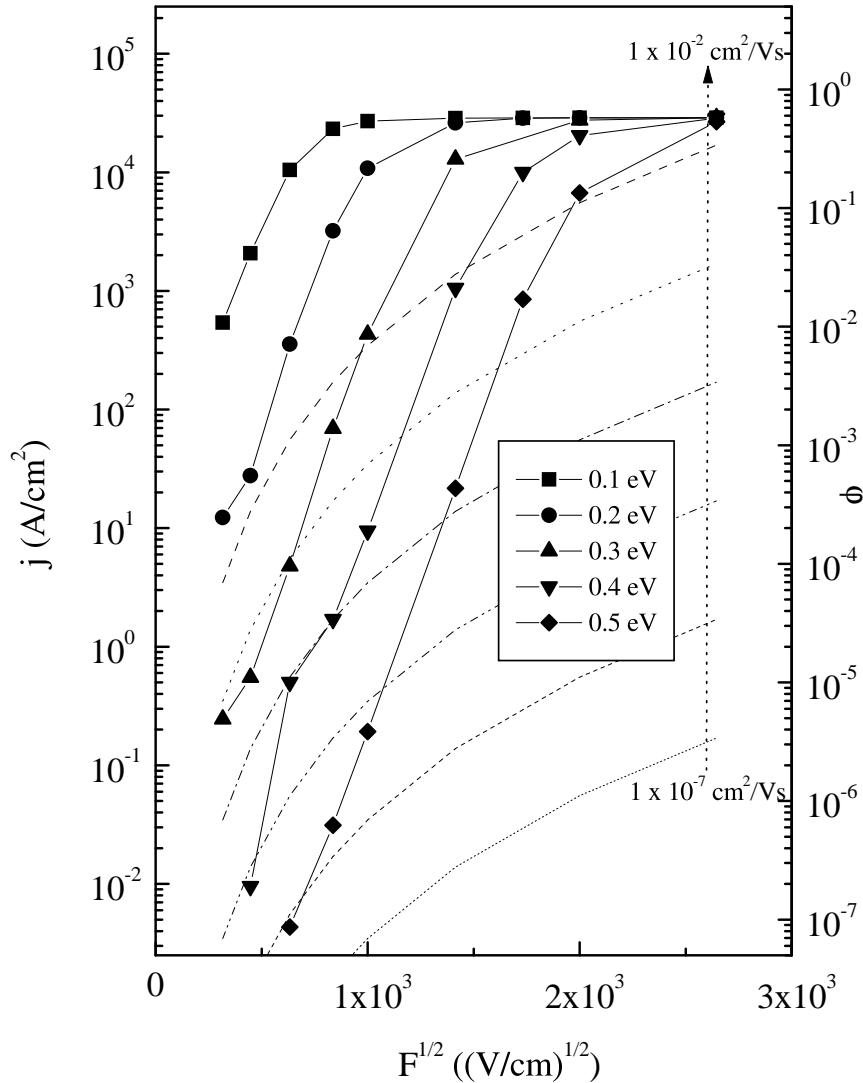


Abbildung 4.14: Abhängigkeit der Injektionsstromdichte von $F^{1/2}$ für verschiedene Barrierenhöhen Δ . Die Umrechnung der simulierten Injektionseffizienz erfolgte anhand des Faktors $f = 5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$. Für die Simulation wurde $T = 295 \text{ K}$ und $\sigma = 0.1 \text{ eV}$ angenommen. Die gestrichelten Linien entsprechen SCL-Strömen nach dem Child'schen Gesetz für verschiedene Ladungsträgerbeweglichkeiten μ .

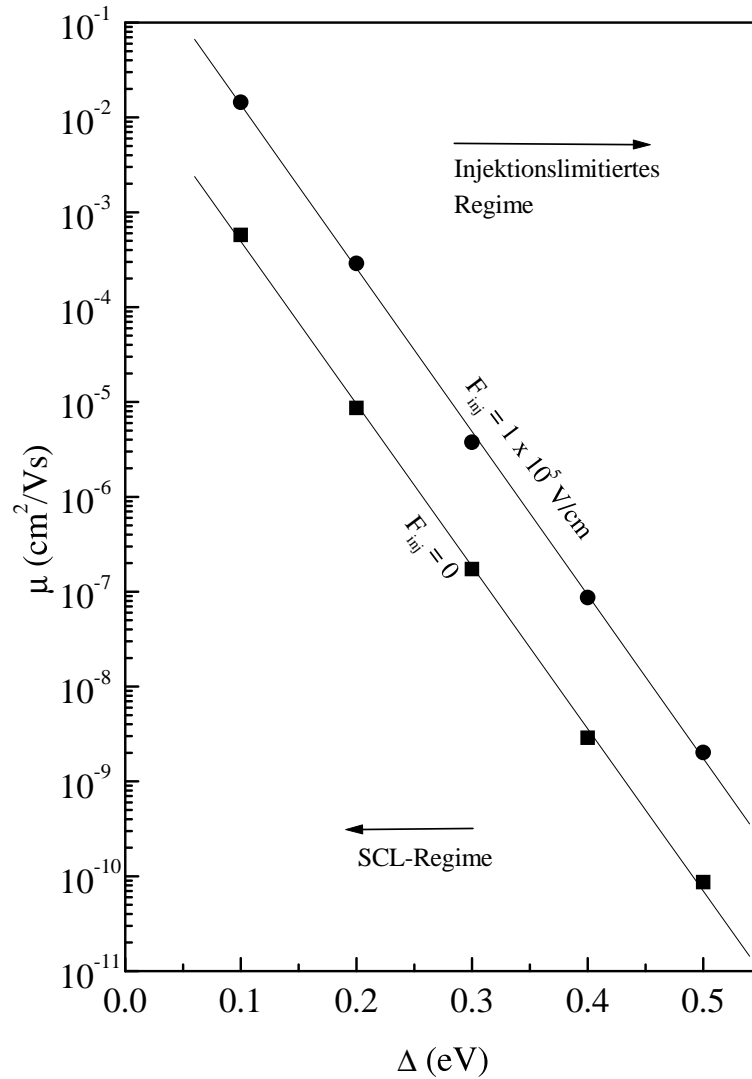


Abbildung 4.15: Abhängigkeit der kritischen Ladungsträgerbeweglichkeit μ von der Injektionsbarriere für den Fall eines verschwindenden elektrischen Feldes und eines Restfeldes von $F = 1 \times 10^5 \text{ V/cm}$ an der Injektionselektrode. Die Fläche zwischen diesen beiden Linien separiert die Regimes, in denen entweder SCL- oder injektionslimitierte Ströme resultieren. Das externe elektrische Feld wurde zu $F = 1 \times 10^6 \text{ V/cm}$ angenommen.

formen der Child'schen Gleichung 2.5 zu

$$\mu = 8/9 \frac{L}{\varepsilon \varepsilon_0 F^2} j_{\text{SCL}} \quad (2.5')$$

kann man nun die zu der jeweiligen Injektionsbarriere gehörende kritische Ladungsträgerbeweglichkeit errechnen, unterhalb derer der Strom raumladungsbegrenzt wird. Eine Abschätzung dieses Wertes kann man schon durch Vergleich der extrapolierten Nullfeld-Stromdichte mit den in Abb. 4.14 eingezeichneten Kurvenverläufen für die SCL-Stromdichte bei unterschiedlichen Ladungsträgerbeweglichkeiten ablesen. Die Auftragung des Logarithmus der ermittelten kritischen Ladungsträgerbeweglichkeiten (hier für eine Feldstärke von $F = 1 \times 10^6 \text{ V/cm}$) über der Injektionsbarriere (Abb.4.15) ergibt eine Gerade mit der Steigung $-(kT)^{-1}$.

Beispiele für ideale unipolare SCL-Kontakte für Löcher bzw. Elektronen sind ITO|MEH-PPV [39] bzw. Ca|CF₃-PQP [58]. Die Ladungsträgerbeweglichkeiten für diese Systeme betragen $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bzw. $8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Daraus lassen sich anhand Abb.4.15 Injektionsbarrieren von 0.26 bzw. 0.37 eV ablesen. Dies stimmt relativ gut mit den erwarteten Barrieren überein, die man anhand der Austrittsarbeit von ITO (4.8 eV) und dem LUMO von MEH-PPV (-4.9 eV) bzw. der Austrittsarbeit von Ca (2.7 eV) und dem HOMO von CF₃-PQP (-2.15 eV) berechnen kann. Zudem konnten Campbell *et. al.* nachweisen, daß Löcherströme in MEH-PPV bei einer Injektionsbarriere $\Delta < 0.4 \text{ eV}$ raumladungsbegrenzt sind [59].

Der ideale Fall von verschwindendem elektrischen Feld an der Injektionselektrode ist nicht immer gegeben. Nimmt man stattdessen ein „Restfeld“ von $F_{\text{inj}} = 1 \times 10^5 \text{ V/cm}$ an, vergrößert sich die tolerierte Injektionsbarriere für „quasi“-SCL-Ströme um etwa 0.1 eV (s. Abb. 4.15).

Die Unterscheidung von SCL- und injektionslimitierten Strömen wird durch das hier vorgestellte Modell wesentlich erleichtert. Gerade bei höheren Injektionsbarrieren ist die Unterscheidung anhand der Stromkennlinien oft nicht möglich. Prinzipiell ist es möglich, durch Variation der Probedicke eine Unterscheidung zu treffen. Die lineare Abhängigkeit der Stromdichte von der Probedicke ist jedoch nur schwer meßbar, da definierte Schichtdicken nur schwer herstellbar sind und auch nur ein begrenzter Schichtdickenbereich zugänglich ist.

4.4 Injektion durch dünne Isolatorschichten

Abbildung 4.16 zeigt die Abhängigkeit der Injektionseffizienz für verschiedene Barrierenhöhen als Funktion der Schichtdicke der Isolatorschicht. Für den Wellenfunktionsabfallradius der Isolatorschicht wurde ein Wert von $\gamma_{\text{int}}^{-1} = 1.2 \text{ nm}$ angenommen. Für alle Simulationen in diesem Abschnitt wurde der Wellenfunktionsabfallradius γ_0^{-1} des Dielektrikums zu 0.12 nm angenommen, in diesem Falle also um einen Faktor $f = 0.1$ kleiner (s. Gl. 2.11). Für Barrierenhöhen $\Delta \geq 0.3 \text{ eV}$ erkennt man einen deutlichen Anstieg der Injektionseffizienz, bis abhängig von der Barrierenhöhe ein Maximum erreicht wird. Danach sinkt die Injektionseffizienz wieder ab. Für $\Delta < 0.3 \text{ eV}$ ist kein solcher Effekt zu erkennen. In Abb. 4.17 ist die Injektionseffizienz als Funktion der Dicke der Isolatorschicht für $f = 1, 0.4$ und 0.2 und $\Delta = 0.4 \text{ eV}$ dargestellt. Dies entspricht Wellenfunktionsabfallradien von $\gamma_{\text{int}}^{-1} = 0.12, 0.3$ und 1.2 nm . Im Inset ist die Lage des Maximums in Abhängigkeit vom Wellenfunktionsabfallradius γ_{int}^{-1} aufgetragen. Für $\gamma_{\text{int}}^{-1} = 0.4 \text{ nm}$ liegt das Maximum bei $d = 0.8 \text{ nm}$.

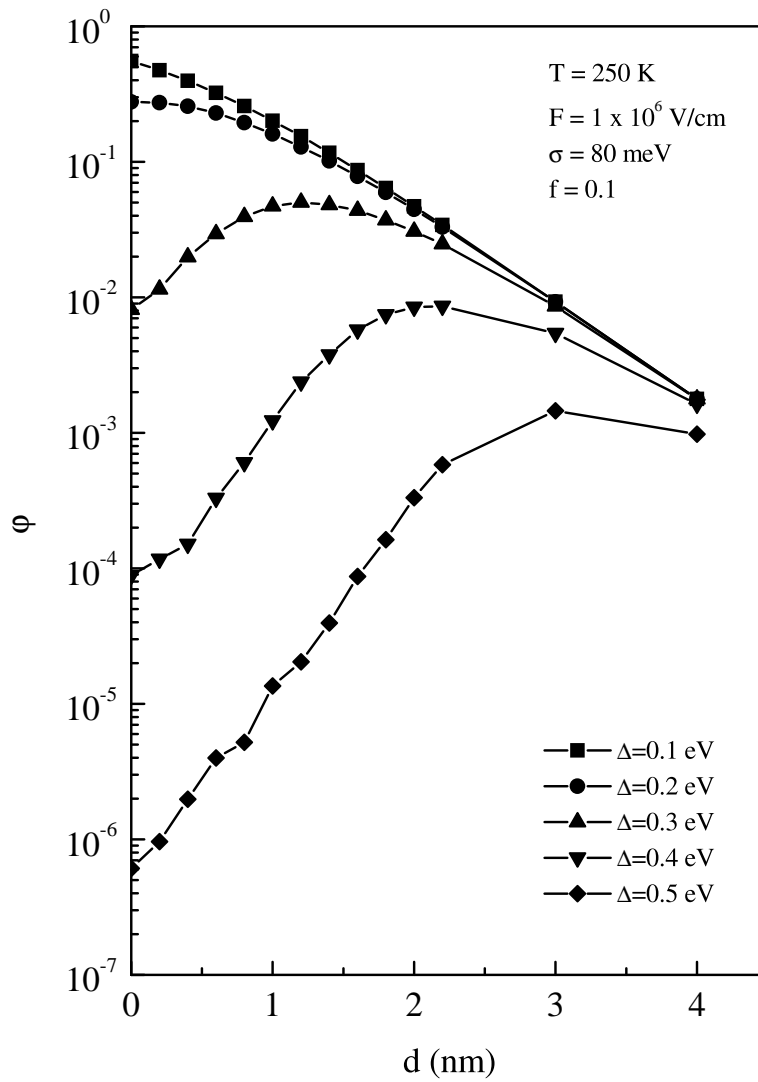


Abbildung 4.16: Effizienz der Ladungsträgerinjektion durch eine dünne Isolatorschicht in ein ungeordnetes Hoppingsystem als Funktion der Schichtdicke für verschiedene Injektionsbarrieren.

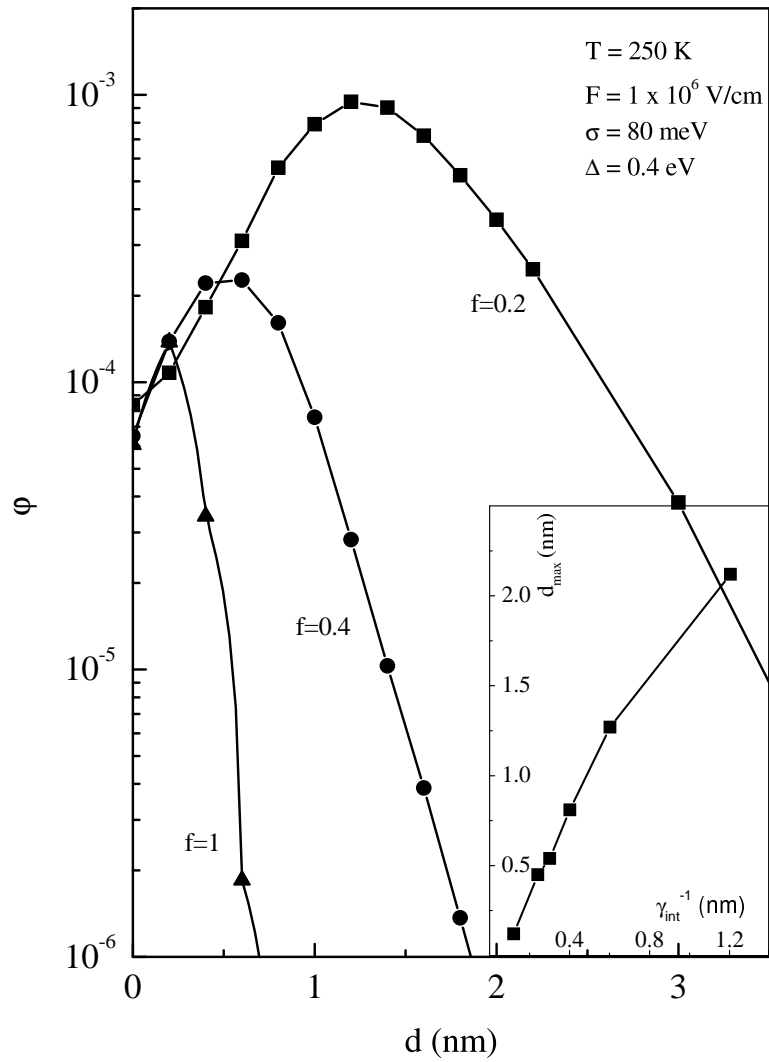


Abbildung 4.17: Effizienz der Ladungsträgerinjektion durch eine dünne Isolatorschicht in ein ungeordnetes Hoppingsystem als Funktion der Schichtdicke für verschiedene Wellenfunktionsabfallparameter.

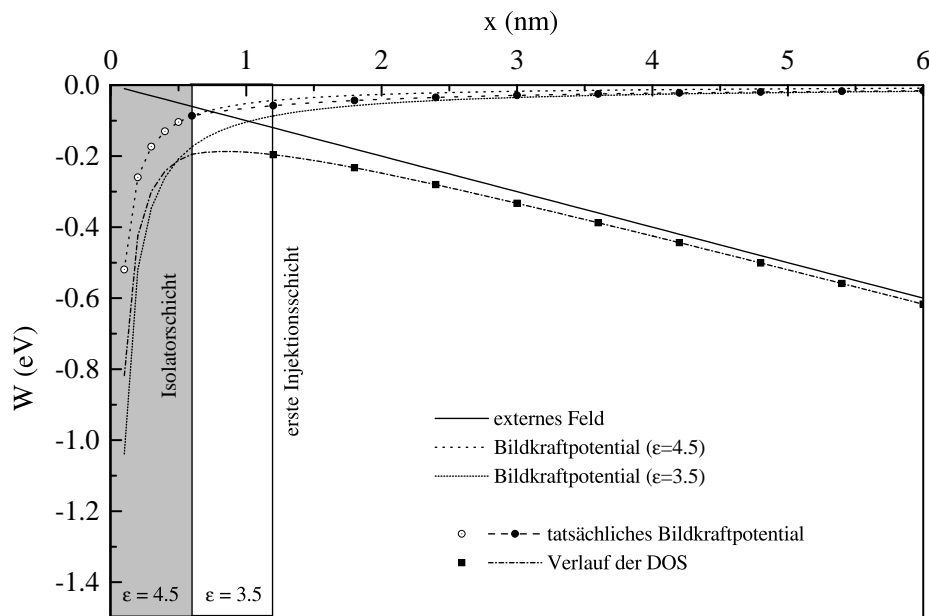


Abbildung 4.18: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs bei einer Injektionselektrode mit Isolatorschicht.

Der Grund für die Zunahme der Injektionseffizienz liegt darin, daß durch die Isolatorschicht der Abstand zwischen der Elektrode und dem Dielektrikum erhöht wird. Der Verlauf der potentiellen Energie wird auch bei einer veränderten relativen Dielektrizitätskonstante innerhalb der Isolatorschicht nur unwesentlich geändert, wie man in Abb. 4.18 erkennen kann. Das Maximum der potentiellen Energie, die ein Ladungsträger überwinden muß, liegt jedoch näher an der Kontaktfläche, so daß die primäre Injektion, je nach zugrundeliegenden Parametern sogar schon hinter diesem Maximum erfolgen kann. Die elektronische Kopplung $2\gamma a$ liegt für organische Materialien in der Größenordnung von 10 [51]. Bei einem typischen Abstand von 0.6 nm zwischen den lokalisierten Zuständen beträgt der Wellenfunktionsabfallradius also, wie in der Simulation angenommen, $\gamma^{-1} = 0.12$ nm. Für amorphes Silizium erwartet man einen um einen Faktor von etwa 3 erhöhten Wert, während für

Al|AlO₂|Al Tunnelnennungen von Elektronen gefunden wurden, die um eine Größenordnung größer waren. Durch die größere Streulänge der Ladungsträger in der Isolatorschicht wirkt sich die vergrößerte Sprungweite für den ersten Injektionsschritt erst bei höheren Schichtdicken der Isolatorschicht aus. Solange die Schichtdicke einen bestimmten Wert nicht übersteigt, verschlechtert sich die Injektionseffizienz durch die erhöhte Sprungweite nur wenig und wird durch den Vorteil, daß der Ladungsträger seinen Weg durch das Dielektrikum schon nahe dem Potentialmaximum beginnen kann, überkompensiert. Für die Elektroneninjektion von einer Al|LiF Kathode in Alq₃ fanden Jabbour *et. al.* eine optimale Schichtdicke von 0.8 nm [60]. Die Injektionseffizienz ließ bei noch größeren Schichtdicken wieder nach. Die Simulation spiegelt dieses Verhalten qualitativ wieder und ergibt für die optimale Schichtdicke auch quantitativ befriedigende Ergebnisse.

Betrachtet man die Feldabhängigkeit der Injektionseffizienz (Abb. 4.19) erkennt man, daß deren Steigung mit zunehmender Schichtdicke größer wird. Das ist eine direkte Auswirkung davon, daß bei größer werdenden Feldern die primäre Injektion durch ein Durchtunneln der Isolatorschicht gegenüber der Rekombination stark begünstigt wird. In einem Arrhenius-Plot der simulierten Injektionseffizienz (Abb. 4.20) erkennt man einen deutlich sublinearen Verlauf der Kurven, wie dies für Hoppingtransport in einer gaußförmigen DOS üblich ist [54]. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Steigung der Kurven stark ab. Die Asymptote für $T \rightarrow \infty$ ist wesentlich geringer, als die bei den Simulationen zugrundegelegte Barrierenhöhe $\Delta = 0.5 \text{ eV}$ erwarten läßt.

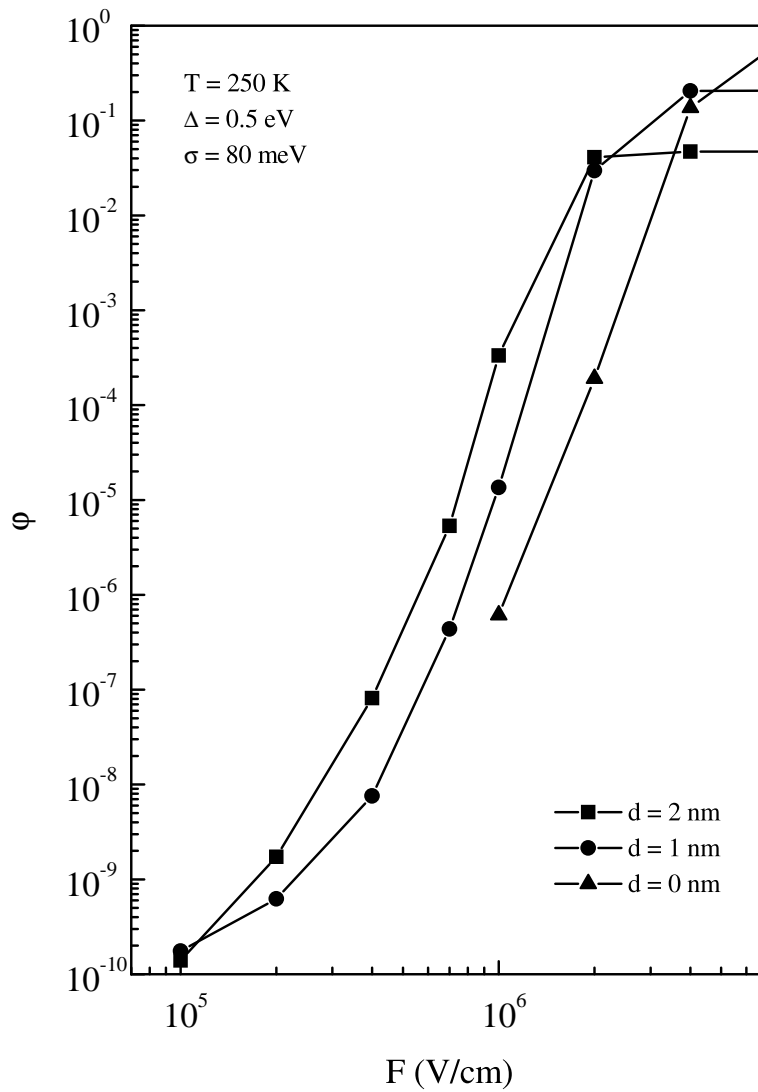


Abbildung 4.19: Feldabhängigkeit der Injektionseffizienz für verschiedene Dicken einer Isolatorschicht.

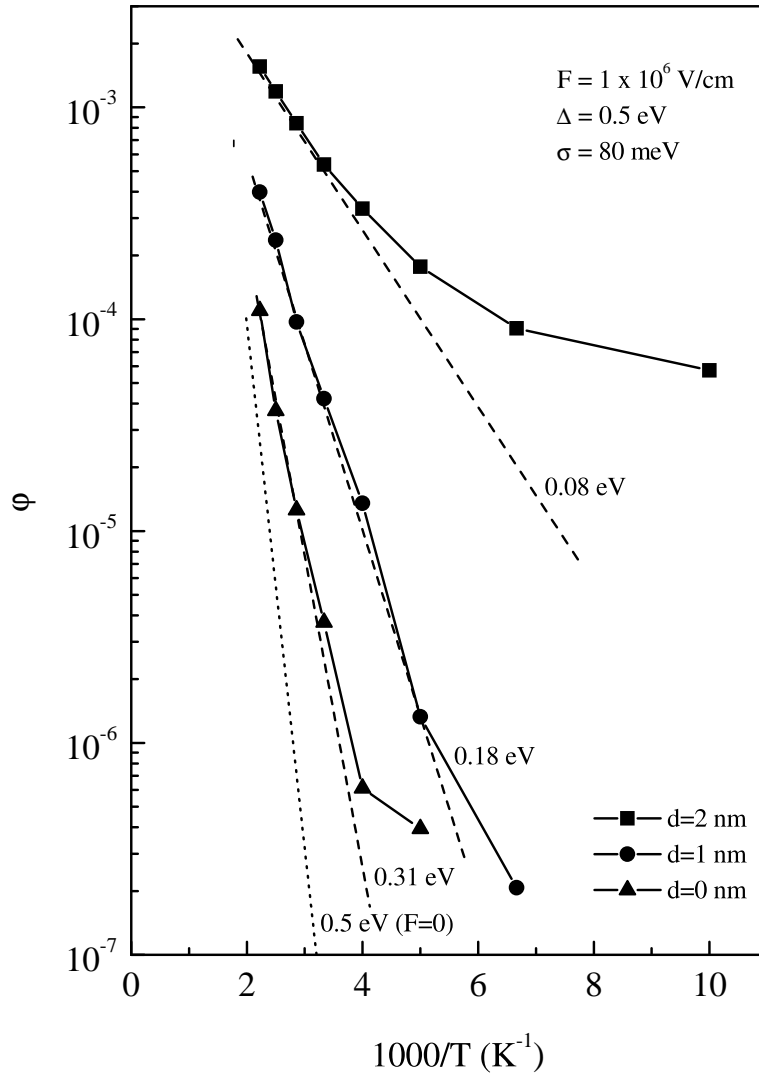


Abbildung 4.20: Temperaturabhängigkeit der Injektionseffizienz für verschiedene Dicken einer Isolatorschicht. Die gestrichelten Linien zeigen die Asymptoten für $T \rightarrow \infty$ zur Berechnung der effektive Injektionsbarriere. Die gepunktete Linie zeigt eine Arrheniusfunktion für eine Aktivierungsenergie von 0.5 eV.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Simulation der Ladungsträgerinjektion und des Transports von Ladungsträgern in organische Halbleitern aufgrund eines Hopping-Modells die experimentell gefundenen Sachverhalte gut reproduzieren kann. So läßt sich der Einfluß von Störstellen innerhalb des Ausläufers der DOS in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen simulieren. Der Einfluß von Traps auf die effektive Breite der DOS eines Hoppingsystems läßt sich quantitativ beschreiben.

Darüber hinaus ermöglicht der Simulationsansatz die gezielte Beeinflussung von Parametern, die experimentell nur schwer zugänglich sind. So konnte anhand der Simulationen erklärt werden, warum experimentelle Injektionsdaten zwar anhand der Fowler-Nordheim- oder Richardson-Schottky-Theorie untersucht werden konnten und in bestimmten Bereichen auch oft gute Ergebnisse lieferten, in Details aber deutlich von den Voraussagen dieser Theorien abwichen. Die Interpretation des Injektionsvorganges als thermisch unterstütztes Tunneln erlaubt eine wesentlich konsistentere Behandlung der Injektion und verzichtet dabei vollständig auf Beschreibungen, die auf dem Gebiet der an-

organischen Halbleiter entwickelt wurden. Dabei konnte die Anwendbarkeit des verwendeten Formalismus durch Vergleich mit analytischer Theorie und experimentellen Daten untermauert werden.

Die konkrete Anwendung der Simulation zur Unterscheidung von injektions- und raumladungsbegrenzten Strömen eröffnet eine neue Möglichkeit zur Behandlung dieses immer wiederkehrenden Problems. Am deutlichsten werden die Vorteile des Simulationsansatzes jedoch bei der Beschreibung der erhöhten Injektionseffizienz von Ladungsträgern durch eine dünne Isolatorschicht: Sie liefert eine sehr einfache Erklärung für diesen Effekt, die auf einem gut verstandenem mikroskopischen Modell beruht. Die Ergebnisse der Simulation besagen dabei *nicht* automatisch, daß nicht auch anderer Effekte an den Kontaktflächen zwischen organischen Halbleitern und Injektionselektroden auftreten. Vorgeschlagen wurden beispielsweise Dotierung des organischen Materials mit Li^+ [61] oder eine Absenkung der Barrierenhöhe [62]. Auch Effekte wie die Akkumulation von Ladungen an der Injektionsschicht [63] wurden nicht berücksichtigt. Dies ist jedoch gerade ein Vorteil des Simulationsansatzes: die Behandlung eines bestimmten herausgegriffenen Effektes. Die Modellierung weiterer Aspekte der Ladungsträgerinjektion ist dabei prinzipiell möglich und nur eine Frage der Umsetzung in einen konkreten Algorithmus. Durch die Verfügbarkeit immer schnellerer Prozessoren ist es heute möglich, in diesem Bereich sehr schnell Simulationsergebnisse zu erhalten. Neben dem Wert, den dies an sich darstellt, erlaubt dies auch einen schnellen Feedback bei der Entwicklung immer feinerer Simulationsmodelle. Gleichzeitig steht für diese Modelle dann auch die entsprechende Rechenleistung bereit.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Feldemission nach Fowler-Nordheim	16
2.2	Glühemission nach Richardson-Schottky	18
3.1	Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit für verschiedene Trapkonzentrationen	33
3.2	Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit für verschiedene Trapkonzentrationen	34
3.3	$(\sigma_{\text{eff}}/\sigma)^2$ vs. Traptiefe	36
3.4	$(\sigma_{\text{eff}}/\sigma)^2$ vs. Trapkonzentration	37
3.5	Abhängigkeit der kritischen Trapkonzentration von der Traptiefe	38
3.6	Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Trapkonzentration . .	39
3.7	Schematische Darstellung eines TOF-Experiments.	40
3.8	Photostromtransienten für verschiedene effektive DOS-Breiten	42
3.9	Auswirkung der Traptiefe auf die Temperaturabhängigkeit des Trappingfaktors	43
3.10	Konzentrationsabhängigkeit von $(\sigma_{\text{eff}}/\sigma)^2$, parametrisch in σ . .	45
3.11	Kumulative Zustandsdichteverteilung für ein Trap-System mit $\sigma = 0.083 \text{ eV}$	48
4.1	Feldabhängigkeit der Injektionseffizienz parametrisch in der Injektionsbarriere	53
4.2	Abhängigkeit der Injektionseffizienz von der Injektionsbarriere bei verschiedenen Feldstärken	54

4.3	Vergleich der Injektionseffizienz bei unterschiedlicher erlaubter Sprungweite	56
4.4	Temperaturabhängigkeit der Injektionseffizienz für ein ungeordnetes Hoppingsystem mit $\Delta = 0.4$ eV und $\sigma = 150$ meV . .	57
4.5	Temperaturabhängigkeit der Injektionseffizienz für ein ungeordnetes Hoppingsystem mit $\Delta = 0.6$ eV und $\sigma = 80$ meV . . .	58
4.6	Feldabhängigkeit der Injektionseffizienz bei niedriger Barriere für verschiedene DOS-Breiten	59
4.7	Abhängigkeit der Injektionseffizienz von σ^2 bei einer Injektionsbarriere von $\Delta = 0.7$ eV	60
4.8	Fowler-Nordheim Plot der Injektionseffizienz für verschiedene Barrierenhöhen Δ	62
4.9	Injektionseffizienz für verschiedene Barrierenhöhen als Funktion von $F^{1/2}$	63
4.10	Abhängigkeit der Sättigungsfeldstärke von der Barrierenhöhe Δ	65
4.11	Vergleich von Simulation und analytischer Theorie für verschiedene Barrierenhöhen	67
4.12	Vergleich von simulierter Injektionseffizienz und experimentellen Injektionsstromdichten	69
4.13	Strukturformel für Alq ₃ und Energieniveau-Schema für eine Mg:Ag Alq ₃ Al-Diode	70
4.14	Abhängigkeit der Injektionsstromdichte von $F^{1/2}$ für verschiedene Barrierenhöhen Δ	71
4.15	Abhängigkeit der kritischen Ladungsträgerbeweglichkeit μ von der Injektionsbarriere	72
4.16	Effizienz der Ladungsträgerinjektion durch eine dünne Isolatorschicht als Funktion der Schichtdicke für verschiedene Injektionsbarrieren	75
4.17	Effizienz der Ladungsträgerinjektion durch eine dünne Isolatorschicht als Funktion der Schichtdicke für verschiedene Wellenfunktionsabfallparameter	76
4.18	Schematische Darstellung des Potentialverlaufs bei einer Injektionselektrode mit Isolatorschicht	77

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

85

4.19	Feldabhängigkeit der Injektionseffizienz für verschiedene Dicken einer Isolatorschicht	79
4.20	Temperaturabhängigkeit der Injektionseffizienz für verschiedene Dicken einer Isolatorschicht	80

Tabellenverzeichnis

3.1	Molekülstruktur und Traptiefen von TTA, DTA, DAT und TAA	46
3.2	Experimentelle Transportparameter für TTA/TAA	46

Literaturverzeichnis

- [1] U. WOLF; H. BÄSSLER; P. BORSENBERGER; W. GRUENBAUM: Hole trapping in molecularly doped polymers. *Chem. Phys.* **222** (1997):259–267
- [2] P. BORSENBERGER; W. GRUENBAUM; U. WOLF; H. BÄSSLER: Hole trapping in tri-*p*-tolylamin-doped poly(styrene). *Chem. Phys.* **234** (1998):277–284
- [3] U. WOLF; V. ARKHIPOV; H. BÄSSLER: Current injection from a metal to a disordered hopping system. I. Monte Carlo simulation. *Phys. Rev. B* **59** (1999):7507–7513
- [4] V. ARKHIPOV; U. WOLF; H. BÄSSLER: Current injection from a metal to a disordered hopping system. II. Comparison between analytic theory and simulation. *Phys. Rev. B* **59** (1999):7514–7520
- [5] S. BARTH; U. WOLF; H. BÄSSLER; P. MÜLLER; H. RIEL; H. VESTWEBER; P. SEIDLER; W. RIESS: Current injection from a metal to a disordered hopping system. III. Comparison between experiment and Monte Carlo simulation. *Phys. Rev. B* **60** (1999):8791–8797
- [6] U. WOLF; S. BARTH; H. BÄSSLER: Electrode versus space-charge-limited conduction in organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999):2035–2037
- [7] U. WOLF; H. BÄSSLER: Enhanced electron injection into light-emitting diodes via interfacial tunneling. *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999):3848–3850
- [8] S. BARTH; P. MÜLLER; H. RIEL; P. SEIDLER; W. RIESS; H. VESTWEBER; U. WOLF; H. BÄSSLER: Optoelectronic processes in π -conjugated oligomers and polymers. *Synth. Met.* **111-112** (2000):327–330

- [9] S. BARTH; H. BÄSSLER; D. HERTEL; V. NIKITENKO; U. WOLF: Optoelectronic processes in π -conjugated oligomers and polymers. *Pure Appl. Chem.* (2000). Eingereicht
- [10] P. BORSENBERGER; D. WEISS: *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*. New York: Mancel Dekker (1993)
- [11] M. POPE; H. KALLMANN; P. MAGNANTE: Electroluminescence in organic crystals. *J. Chem. Phys.* **38** (1963):2042–2043
- [12] M. SANO; M. POPE; H. KALLMANN: Electroluminescence and band gap in anthracene. *J. Chem. Phys.* **43** (1965):2920–2921
- [13] W. HELFRICH; W. SCHNEIDER: Recombination radiation in anthracene crystals. *Phys. Rev. Lett.* **14** (1965):229–231
- [14] W. HELFRICH; W. SCHNEIDER: Transients of volume-controlled current and of recombination radiation in anthracene. *J. Chem. Phys.* **44** (1966):2902–2909
- [15] C. CHIANG; C. FINCHER, JR.; Y. PARK; A. HEEGER; H. SHIRAKAWA; E. LOUIS; S. GAU; A. MCDIARMID: Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977):1098–1101
- [16] N. BASESCU; Z.-X. LIU; D. MOSES; A. HEEGER; H. NAARMANN; N. THEOPILOU: High electrical conductivity in doped polyacetylen. *Nature* **327** (1987):403–405
- [17] C. TANG; S. VANSLYKE: Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987):913–915
- [18] J. BURROUGHS; D. BRADLEY; A. BROWN; R. MARKS; K. MACKAY; R. FRIEND; P. BURN; A. HOLMES: Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **347** (1990):539–541
- [19] N. GREENHAM; R. FRIEND: Semiconductor device physics of conjugated polymers. In: H. EHRENREICH; F. SPAEPEN (Hrsg.), *Solid State Physics — Advances in Research and Applications*, San Diego: Academic Press, Bd. 49, Kap. 1 (1994), S. 2–149
- [20] *Philips Research — Press Release 9802e / March 1998*. URL <http://www.research.philips.com/pressmedia/releases/9802e.htm%1>
- [21] *Uniax Home Page*. URL <http://www.uniax.com>
- [22] *CDT Home Page*. URL <http://www.ctdltd.co.uk>

- [23] Y. HARA: EL display utilizes organic materials — Idemitsu prototype supports video rates; full-color version promised by fall. WWW-Seite. URL <http://www.techweb.com/se/directlink.cgi?EET19970526S0038>
- [24] *Pioneer Electronics Deutschland GmbH*. URL <http://www.pioneer.de/caraudio/c1201001.htm>
- [25] *Covion Homepage*. URL <http://www.covion.com>
- [26] D. BRAUN: EE Expert David Braun — Polymer and Organic Flexible Displays. WWW-Seite. URL <http://www.edtn.com/eexpert/dbraun/dbraun002.html>. Eine Seite mit vielen Links zu einschlägigen Firmen.
- [27] L. KADOR: Stochastic theory of inhomogenous spectroscopic line shapes reinvestigated. *J. Chem. Phys.* **95** (1991):5574–5581
- [28] R. JANKOWIAK; K. ROCKWITZ; H. BÄSSLER: Absorption spectroscopy of amorphous tetracene. *J. Phys. Chem.* **87** (1983):552–557
- [29] H. BÄSSLER: Charge transport in disordered organic photoconductors — a Monte Carlo study. *phys. stat. sol. (b)* **175** (1993):15–56
- [30] I. PARKER: Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **75** (1994):1656–1666
- [31] A. HEEGER; I. PARKER; Y. YANG: Carrier injection into semiconducting polymers: Fowler-Nordheim field emission tunneling. *Synth. Met.* **67** (1994):23–29
- [32] H. VESTWEBER; J. POMMEREHNE; R. SANDER; R. MAHRT; A. GREINER; W. HEITZ; H. BÄSSLER: Majority carrier injection from ITO anodes into organic light-emitting diodes based upon polymer blends. *Synth. Met.* **68** (1995):263–268
- [33] M. ABKOWITZ; H. MIZES; J. FACCI: Emission limited injection by thermally assisted tunneling into a trap-free transport polymer. *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995):1288–1290
- [34] Y. GARTSTEIN; E. CONWELL: Field-dependent thermal injection into a disordered molecular solid. *Chem. Phys. Lett.* **255** (1996):93–98
- [35] V. ARKHIPOV; E. EMELIANOVA; Y.-H. TAK; H. BÄSSLER: Charge injection into light emitting diodes: Theory and experiment. *J. Appl. Phys.* **84** (1998):848–856

- [36] L. HUNG; C. TANG; M. MASON: Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode. *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997):152–154
- [37] P. BORSENBERGER; L. PAUTMEIER; H. BÄSSLER: Charge transport in disordered molecular solids. *J. Chem. Phys.* **94** (1991):5447–5454
- [38] C. SWENBERG; M. POPE: An observation on the mobility and the carrier effective mass in naphthalene. *Chem. Phys. Lett.* **278** (1998):535–536
- [39] P. BLOM; M. DE JONG; J. VLEGGAR: Electron and hole transport in poly(*p*-phenylene vinylene) devices. *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996):3308–3310
- [40] A. CAMPBELL; D. BRADLEY; D. LIDZEY: Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **82** (1997):6326–6342
- [41] E. CONWELL; M. WU: Contact injection into polymer light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997):1867–1869
- [42] H. ANTONIADIS; J. MILLER; D. ROITMAN; I. CAMPBELL: Effects of hole carrier injection and transport in organic light-emitting diodes. *IEEE Trans. Electron Devices* **44** (1997):1289–1294
- [43] M. LAMPERT; P. MARK: *Current Injection in Solids*. New York: Academic (1970)
- [44] U. ALBRECHT; H. BÄSSLER: Langevin-type charge carrier recombination in a disordered hopping system. *phys. stat. sol. (b)* **191** (1995):455–459
- [45] U. ALBRECHT; H. BÄSSLER: Efficiency of charge carrier recombination in organic light emitting diodes. *Chem. Phys.* **199** (1995):207–214
- [46] M. ABKOWITZ; D. PAI: Comparison of the drift mobility measured under transient and steady-state conditions in a prototypical hopping system. *Philos. Mag. B* **53** (1986):193–216
- [47] G. SCHÖNHERR; H. BÄSSLER; M. SILVER: Dispersive hopping transport via sites having a gaussian distribution of energies. *Philos. Mag. B* **44** (1981):47–61
- [48] B. HARTENSTEIN: *Monte-Carlo-Simulation von elektronischem Transport in amorphen Halbleitern*. Dissertation, Philipps-Universität Marburg (1995)

- [49] A. DIECKMANN; H. BÄSSLER; P. BORSENERBERGER: An assessment of the role of dipoles on the density-of-states function of disordered molecular solids. *J. Chem. Phys.* **99** (1993):8136–8141
- [50] U. WOLF: *Simulation des Ladungstransports in amorphen organischen Festkörpern mit dipolarer Unordnung*. Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg (1995)
- [51] D. PAI; J. YANUS; M. STOLKA: Trap-controlled hopping transport. *J. Phys. Chem.* **88** (1984):4714–4717
- [52] D. HOESTEREY; G. LETSON: The trapping of photocarriers in anthracene by anthraquinone, anthrone and naphthalene. *J. Phys. Chem. Solids* **24** (1963):1609–1615
- [53] B. HARTENSTEIN; H. BÄSSLER: Transport energy for hopping in a Gaussian density of states distribution. *J. Non-Cryst. Solids* **190** (1995):112–116
- [54] S. BARTH; H. BÄSSLER; H. ROST; H. HÖRHOLD: Extrinsic and intrinsic photoconductivity in a conjugated polymer. *Phys. Rev. B* **56** (1997):3844–3851
- [55] O. SCHÄFER; A. GREINER; J. POMMEREHNE; W. GUSS; H. VESTWEBER; Y.-H. TAK; H. BÄSSLER; C. SCHMIDT; G. LÜSSEM; B. SCHARTEL; V. STÜMPFLEN; J. WENDORFF; S. SPIEGEL; C. MÖLLER; H. SPIESS: Poly(*p*-phenylenevinylene) by chemical vapor deposition: Synthesis, structural evaluation, glass transition, electroluminescence, and photoluminescence. *Synth. Met.* **82** (1996):1–9
- [56] S. BARTH; D. HERTEL; Y.-H. TAK; H. BÄSSLER; H. HÖRHOLD: Geminate pair dissociation in random organic systems. *Chem. Phys. Lett.* **274** (1997):165–170
- [57] S. ALVARADO; L. LIBIOULLE; P. SEIDLER: STM-excited luminescence on organic materials. *Synth. Met.* **91** (1997):69–72
- [58] J. POMMEREHNE; A. SELZ; K. BOOK; F. KOCH; U. ZIMMERMANN; C. UNTERLECHNER; J. WENDORFF; W. HEITZ; H. BÄSSLER: Electron tunneling in organic bilayer light-emitting diodes with a novel electron-transporting polymer. *Macromolecules* **30** (1997):8270–8277
- [59] I. CAMPBELL; P. DAVIDS; D. SMITH; N. BARASHKOV; J. FERRARIS: The Schottky energy barrier dependence of charge injection in organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998):1863–1865

- [60] G. JABBOUR; Y. KAWABE; S. SHAHEEN; J. WANG; M. MORRELL; B. KIPPELEN; N. PEYGHAMBARIAN: Highly efficient and bright organic electroluminescent devices with an aluminium cathode. *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997):1762–1764
- [61] J. KIDO; T. MATSUMOTO: Bright organic electroluminescent devices having metal-doped electron-injecting layer. *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998):2866–2868
- [62] T. MORI; H. FUJIKAWA; S. TOKITO; Y. TAGA: Electronic structure of 8-hydroxyquinoline aluminium/LiF/Al interface for organic electroluminescent device studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998):2763–2765
- [63] D. KHRAMTCHENKOV; V. ARKHIPOV; H. BÄSSLER: Charge carrier recombination in organic bilayer electroluminescent diodes. I. Theory. *J. Appl. Phys.* **81** (1997):6954–6962

Danksagung

Mein Dank gehört allen, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben:

- ANNETTE, für die Geduld, Aufmunterung und Unterstützung,
- MEINEN ELTERN, die mir das Studium ermöglicht haben,
- PROF. DR. H. BÄSSLER, für die hervorragende Betreuung der Arbeit und seine Geduld, wenn der Server mal wieder mehr Zeit benötigte, als geplant.
- PROF. DR. J. H. WENDORFF, für die Übernahme des Koreferats.

Einen wesentlichen Beitrag hat außerdem die gesamte Arbeitsgruppe geleistet. Besonders hervorheben möchte ich:

- PROF. DR. V. I. ARKHIPOV, dessen analytische Modelle einen wesentlichen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben,
- DR. SIEGFRIED BARTH, dessen Experimente das Salz in der Suppe waren,
- DIPL.-CHEM. JÖRG RISSLER, für die orthographische und semantische Unterstützung,
- DIPL.-CHEM. ANJA GERHARD, für die angenehme Zusammenarbeit in 5504 und den morgendlichen Aufstieg auf die Lahnberge,
- DIPL.-PHYS. KLAUS BOOK, der mit rheinischem Humor so manchen Tag gerettet hat und immer noch in 5508 wohnt,
- DR. BERND SCHWEITZER, für seine ruhige Art, physikalische Fragen zu erläutern,
- DIPL.-CHEM. DIRK HERTEL, der Modelle immer gründlich hinterfragt,

- DIPL.-CHEM. CHAN IM, der mich bei der Administration der Fachbereichsserver während der „heißen“ Phase tatkräftig unterstützt hat,
- DR. MARTIN DEUSSEN, für den Anfang und die Einführung in der Arbeitsgruppe,
- DR. UWE ALBRECHT, der entscheidende Anstöße bei der Entwicklung des Simulationsprogramms gegeben hat,
- FRAU H. ROTHE, die oft die letzte Rettung für meine Büropflanzen war.

Wesentlich zum Gelingen meines Studium beigetragen haben u. a. Dipl.-Chem. Jürgen (Joscho) Müller und Dr. Uli Sievers, mit denen in vielen Jahren so manch kreativer oder schräger Gedanke das Licht der Welt erblickte.