

# Organische Elektronik

## Elektronische Prozesse in organischen Halbleitern

### 12. Diffusion und Zerfall angeregter Zustände

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg



**UNI  
FREIBURG**

Dr. Till Biskup

Institut für Physikalische Chemie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Sommersemester 2018



- Der Energietransfer in kondensierter Phase besteht aus einer Abfolge inkohärenter Transferschritte.
- Die Exzitonendiffusion in amorphen Systemen gleicht einer Zufallsbewegung durch eine rauhe Energielandschaft.
- Exzitonen können durch Fluoreszenz und Phosphoreszenz und durch bimolekulare Prozesse zerfallen.
- Die Phosphoreszenzausbeute konjugierter Polymere ist in der Regel sehr gering.
- Exzitonen können wechselwirken. Je nach Spinmultiplizität führt das zu unterschiedlichen bimolekularen Prozessen.

Diffusion von Exzitonen

Zerfall von Exzitonen: Fluoreszenz

Zerfall von Exzitonen: Phosphoreszenz

Zerfall von Exzitonen: bimolekulare Prozesse

- ▶ Singulett- und Triplett-Exzitonen
  - dominierende optische Anregungen in kondensierter Phase
  - führen Zufallsbewegungen (*random walk*) aus
- ▶ Besonderheit des Energietransfers in kondensierter Phase
  - kein Ein-Schritt-Prozess
  - Abfolge inkohärenter Transferschritte
  - jeweils über dipolare oder Austausch-Wechselwirkung zwischen Donator und Akzeptor kontrolliert
- ▶ Zufallsbewegung der Exzitonen
  - essentiell insbesondere in organischen Solarzellen
  - Exziton in der Donatorphase kann Akzeptor erreichen
  - Dissoziation (d.h. Ladungstrennung) an der Grenzfläche

## Diffusion in einem molekularen Kristall

- ▶ Exzitonendiffusion in organischen Festkörpern
  - Grundlegende Arbeiten an Anthracen dotiert mit Tetracen
  - Anthracen wird angeregt
  - Fluoreszenzspektrum Überlagerung beider Einzelspektren
  - konzentrationsabhängig
  - Anthracen-Fluoreszenz blau, Tetracen-Fluoreszenz grün
- ▶ Interpretation der experimentellen Ergebnisse
  - inkohärenter Hüpftransport von Singulett-Exzitonen
  - unter den Gastgebermolekülen
  - Gastmoleküle „fangen“ Exzitonen des Gastgebers
  - eingefangene Exzitonen fluoreszieren längerwellig

Ratenkonstanten für Erzeugung und Zerfall von Singulett-Zuständen in Gastgeber- (*host*) und Gastmolekül:

$$\frac{d[S_h]}{dt} = G - \left( \frac{1}{\tau_h} + \nu_h c \right) [S_h]$$
$$\frac{d[S_g]}{dt} = (\nu_h c) [S_h] - \frac{1}{\tau_g} [S_g]$$

mit der Erzeugungsrate  $G$  und der Konzentration  $[S]$  von Singulett-Zuständen, den Lebenszeiten  $\tau$  der angeregten Zustände, der Hüpfrequenz  $\nu_h$  der Exzitonen zwischen den Gastgeberrmolekülen und der relativen Konzentration  $c$  der Gastmoleküle; Gastgeber (*host*, *h*) und Gast (*g*).

Unter Gleichgewichtsbedingungen, d.h.

$$\frac{d[S_h]}{dt} = \frac{d[S_g]}{dt} = 0$$

lassen sich die Verhältnisse der Exzitonen, und entsprechend die Verhältnisse der Emissionen, schreiben als:

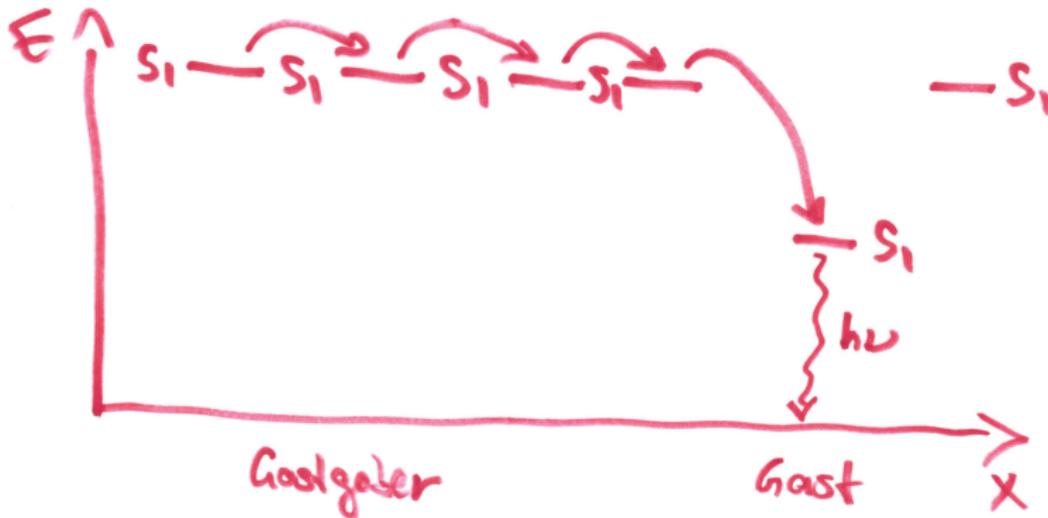
$$\frac{[S_g]}{[S_h]} = \frac{I_g}{I_h} = \tau_h \nu_h c$$

Hierbei ist  $\tau_h \nu_h$  die Zahl der Sprünge, die ein Exziton während seiner Lebenszeit ausführen kann.

- ▶ Messungen des Verhältnisses  $I_g/I_h$ 
  - $\tau_h \nu_h \approx 10^5$
  - Dotierung mit  $10^{-5}$  molarem Anteil sorgt für 50% Fluoreszenz vom Gast
- ▶ Messung der Exzitonendiffusion
  - über konzentrationsabhängige empfindlichkeitsgesteigerte Fluoreszenz
  - von Gast-Chromophoren mit bekannter Konzentration
  - erlaubt Abschätzung des Diffusionskoeffizienten
  - erlaubt Abschätzung der Exzitonen-Diffusionslänge

# Diffusion von Exzitonen

Diffusion in einem molekularen Kristall



## Diffusion in amorphen kondensierten Phasen

- ▶ Materialien in organischen elektronischen Bauelementen
  - ungeordnet, nicht kristallin
  - starker Einfluss auf Analyse experimenteller Ergebnisse
- ▶ Diffusion von Anregungen in einem amorphen System
  - beschreibbar durch Zufallsbewegung durch eine rauhe Energielandschaft
  - Konzept ursprünglich für Ladungstransfer entwickelt
- ▶ ungeordneter organischer Festkörper
  - Energien beider Ladungen und neutraler angeregter Zustände im Ensemble sind inhomogen verbreitert
  - Gauß-förmige Zustandsdichte (DOS)
  - Gauß-förmiges spektrales Profil

- ▶ Hüpftransport von Ladungen
  - durch Austausch-Kopplung benachbarter Chromophore
  - Eigenschaften unabhängig von der Art der Kopplung
  - Konzept des Hüpfens einer Anregung in einer Gauß-förmigen DOS anwendbar auf Exzitonentransport
- ▶ zwei Voraussetzungen
  - Quasigleichgewichts-Bedingung:  $\sigma < 3k_B T$
  - Unordnung dominiert über geometrische Reorganisation
- ▶ Erweiterung für Nichtgleichgewichts-Bedingungen
  - analytisch schwierig
  - Problem: Wechselspiel zwischen abwärtsgerichteten und thermisch aktivierten Sprüngen einer Anregung innerhalb einer zufälligen Energielandschaft
  - bislang (meist) nur über Monte-Carlo-Simulationen

- ▶ Möglichkeiten für den Zerfall von Singulett-Zuständen
  - strahlend
  - nichtstrahlend
  
- ▶ nichtstrahlender Zerfall, Rate  $k_{nr_i}$ 
  - interne Konversion
  - Interkombination (*intersystem crossing*)
  - Exzitonendissoziation
  - Energietransfer
  
- ▶ strahlender Zerfall, Rate  $k_r$ 
  - Fluoreszenz

Konzentration der Singulett-Zustände [S] hängt von der Erzeugung  $G$  und den Zerfallsraten  $k_r, k_{nr}$  ab:

$$\frac{d[S]}{dt} = G - \frac{1}{\tau_S} [S] \quad \tau_S = \left( k_r + \sum_i k_{nr_i} \right)^{-1}$$

$\tau_S$  ist die Lebenszeit der Singulett-Zustände.

Nach einem initialen *Lichtpuls* zerfällt die Konzentration der Singulett-Zustände wie folgt:

$$\frac{d[S(t)]}{[S(t)]} = -\frac{1}{\tau_S} dt$$

Das führt zu einem monoexponentiellen Zerfall:

$$[S(t)] = [S_0] \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right)$$

- ▶ Voraussetzung
  - Zerfallsraten zeitunabhängig
  - gegeben für interne Konversion und Interkombination
- ▶ Kriterien für nicht-monoexponentiellen Zerfall
  - Dissoziation und Energietransfer überwiegen
  - in der kondensierten Phase mitunter gegeben



- ▶ Fluoreszenzintensität  $I_{\text{Fl}}$  hängt ab von
  - der strahlenden Zerfallsrate  $k_r$  von Singulettzuständen
  - der Konzentration  $[S]$  von Singulettzuständen

$$I_{\text{Fl}} = k_r[S] = \frac{\Phi_{\text{Fl}}}{\tau_S}[S]$$

$\Phi_{\text{Fl}}$  ist die Fluoreszenzquantenausbeute,  $\tau_S$  die Lebensdauer des Singulett-Zustands.

- ▶ Unterscheidung nach der Herkunft der Singulett-Exzitonen
  - optisch: Photolumineszenz (PL)
  - elektrisch: Elektrolumineszenz (EL)

- ▶ Anisotropie  $r$  der Polarisation
  - für gegebene Anregungsenergie quantifizierbar
  - Differenz zwischen der PL-Intensität mit paralleler ( $I_{\parallel}$ ) und senkrechter ( $I_{\perp}$ ) Polarisation zur Anregung
  - normiert auf die gesamte PL-Intensität

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}$$

- Depolarisation kann genutzt werden, um die Effizienz und Rate des Energietransfers abzuschätzen

Drei Arten von Fluoreszenz sind unterscheidbar:

- ▶ prompte Fluoreszenz
  - spontane Emission nach Anregung
- ▶ stimulierte Emission
  - einfallendes Photon löst die Emission eines zweiten Photons aus
  - zweites Photon kohärent mit dem einfallenden
- ▶ verzögerte Fluoreszenz (*delayed fluorescence*, DF)
  - längere Lebenszeit als prompte Fluoreszenz
  - durch längerlebige Vorläuferzustände

- ▶ stimulierte Emission
  - oft beobachtet in ultraschnellen Anregungs-Abfrage-Experimenten (*pump-probe*)
  - wichtig für optisch gepumpte Laser
- ▶ elektrisch gepumpte Laser
  - mit organischen Halbleitern deutlich schwerer zu realisieren
  - technologisch reizvolles Ziel
  - Ladungstransport führt zur Absorption eines Teils der stimulierten Emission
  - Absorption der Ladungsträger überlappt spektral mit der Fluoreszenz
  - hinderlich für Nettoverstärkung des Lichtes

- ▶ verzögerte Fluoreszenz
  - Lebenszeit überschreitet die der prompten Fluoreszenz
  - längerlebiger Vorläuferzustand des Singulettzustands
- ▶ typische Gründe für verzögerte Fluoreszenz
  - Triplett-Triplett-Auslöschung (TTA, P-Typ verzögerte Fluoreszenz)
  - thermisch aktivierte reverse Interkombination (TADF, E-Typ verzögerte Fluoreszenz)
  - Rekombination eines Ladungsträgerpaares
- ▶ Unterscheidung der Gründe
  - durch Abhängigkeit von Anregungsenergie und Lebenszeit

- ▶ Triplet-Triplett-Auslöschung (TTA)
  - verzögerte Fluoreszenz hängt von der Quadratwurzel der Anregungsenergie ab
  - hat dieselbe Lebensdauer wie der Vorläufer-Triplettzustand
- ▶ thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF)
  - verzögerte Fluoreszenz hängt linear von der Anregungsenergie ab
  - Lebensdauer folgt der des Vorläufer-Triplettzustands
- ▶ Ladungsträgerrekombination
  - verzögerte Fluoreszenz hängt linear von der Anregungsenergie ab
  - Lebensdauer unabhängig von der Triplett-Lebensdauer

## Phosphoreszenz

strahlender Zerfall eines angeregten Triplettzustandes  
in den Singulett-Grundzustand

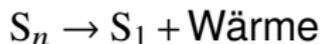
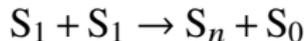
- ▶ monomolekularer Zerfall
  - unter geringen Anregungsintensitäten  $I_{exc}$
  - Nachweis durch lineare Abhängigkeit der Emission von der Anregungsintensität
- ▶ Phosphoreszenz notorisch schwierig zu detektieren
  - Ausnahme: Emitter enthält Schweratome
  - Spin-Bahn-Kopplung abhängig von der Kernladungszahl
  - in der Frühzeit Triplett-Zustände überwiegend durch verzögerte Fluoreszenz nachgewiesen

- ▶ geringe Triplett-Ausbeute in organischen Molekülen
  - Ratenkonstanten für die Interkombination:  $r_{ISC} \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$
  - für Singulett-Lebenszeiten  $< 1 \text{ ns}$ : Triplett-Ausbeute  $< 1\%$
- ▶ Triplett-Triplett-Auslöschung
  - verhindert ausreichende Triplett-Konzentration
  - besonders wichtig in Kristallen
  - Kristallstruktur begünstigt Triplett-Diffusion
- ▶ Verunreinigungen
  - fungieren als Fallen
  - Defekt-Lumineszenz statt intrinsischer Phosphoreszenz
  - diffusionskontrolliert, deshalb in Kristallen dominierend
- ▶ Überlagerung durch intensive Fluoreszenz
  - vor allem in zeitaufgelösten Experimenten

- ▶ Situation in amorphen Filmen
  - Triplet-Diffusion ist gering
  - TTA und Defekt-Lumineszenz spielen eine geringere Rolle
- ▶ konjugierte Polymere mit geringer Bandlücke
  - Phosphoreszenz schwer zu beobachten
  - geringe Bandlücke und konstanter Abstand zwischen  $S_1$  und  $T_1$  impliziert niedrig liegenden  $T_1$
  - Gesetz der Energielücke: nichtstrahlender Zerfall von  $T_1$  nimmt exponentiell mit abnehmender Energie zu
  - nichtstahlende Deaktivierung überschreitet Phosphoreszenzrate um Größenordnungen
- ☞ Phosphoreszenzausbeute für Polymere mit Fluoreszenz im Grünen und Roten normalerweise extrem gering

- ▶ Exzitonen sind mobil
  - können bimolekular wechselwirken
  - unterschiedliche Prozesse je nach Spinmultiplizität und beteiligten Partnern
- ▶ Übersicht über die möglichen Prozesse
  - Singulett-Singulett-Auslöschung
  - Triplett-Triplett-Auslöschung
  - Triplett-Ladungs-Auslöschung
  - Singulett-Triplett-Auslöschung
- ☞ werden nachfolgend in mehr Detail besprochen
- ▶ bimolekulare Prozesse, Ratenkonstante abhängig von
  - Produkt der Diffusionskoeffizienten der Reaktanten
  - kritischem Abstand, bei dem die Reaktion stattfindet

- ▶ Kollision zweier angeregter Singulett-Zustände
  - führt zu höher angeregtem Singulett-Zustand  $S_n$  eines beteiligten Chromophors
  - kann in Ladungsträgerpaar dissoziieren
  - zerfällt bevorzugt in  $S_1$ -Zustand durch interne Konversion
  - ein Singulett-Exziton ist verloren für Fluoreszenz
  - Ergebnis:  $I_{Fl} \propto \sqrt{I_{Ex}}$



Ratengleichung für die Erzeugung und den Zerfall von Singulett-Exzitonen:

$$\frac{d[S]}{dt} = G - \frac{1}{\tau_S} - \gamma_{SS}[S]^2$$

mit der Erzeugung  $G$ , der Konzentration  $[S]$  und Lebensdauer  $\tau_S$  der Singulett und der Ratenkonstante  $\gamma_{SS}$  für die bimolekulare Singulett-Singulett-Auslöschung.

- ☛ unter stationären Bedingungen nicht erreichbar
- ☛ kann relevant werden bei gepulster Anregung

Im Falle gepulster Anregung mit hoher Konzentration von Singulett-Exzitonen ergibt sich:

$$[S(t)] = \frac{[S_0] \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right)}{1 + \gamma_{SS}[S_0] \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right)\right)}$$

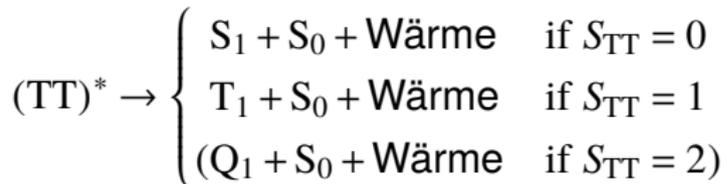
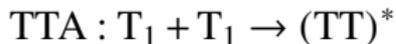
mit  $[S_0] = [S(t = 0)]$ .

Für  $\tau_S \gg \gamma_{SS}[S_0]$  gilt  $\exp(-t/\tau_S) \simeq 1 - (t/\tau_S)$  und damit:

$$[S(t)] = \frac{[S_0](1 - (t/\tau_S))}{1 + \gamma_{SS}[S_0](t/\tau_S)}$$

- ▶ Triplett-Triplett-Auslöschung
  - Gesamtspindrehimpuls muss erhalten bleiben
  - führt zu unterschiedlichen Ergebnissen je nach Spin
- ▶ Gesamtspin  $S_{TT} = 0$ 
  - beide Triplets haben entgegengesetzten Spin
  - resultierendes Triplett-Triplett-Paar ist ein Singulett-Zustand
  - für Energien  $\gtrsim S_1$  verzögerte Fluoreszenz möglich
- ▶ Gesamtspin  $S_{TT} = 1$ 
  - strahlungslose Löschung eines der beiden Triplets
- ▶ Gesamtspin  $S_{TT} = 2$ 
  - grundsätzlich durch Erhalt des Spins möglich
  - in der Praxis nicht beobachtet
  - molekulare Kristalle:  $E(Q_1) > 2 \times E(T_1)$

### Mögliche Reaktionen bei der Triplett-Triplett-Auslöschung



Ratengleichung für die Konzentration von Triplett-Zuständen:

$$\frac{d[\text{T}]}{dt} = G_{\text{T}} - \beta_0[\text{TT}] - \gamma_{\text{TTA}}[\text{T}]^2$$

mit Erzeugungsrate  $G_{\text{T}}$  und Summe  $\beta_0$  der Zerfallskonstanten der Triplets und bimolekularer Auslöschungskonstante  $\gamma_{\text{TTA}}$ .

Zeitabhängigkeit der Phosphoreszenzintensität  $I(t)_{\text{Ph}} = k_r[\text{T}(t)]$   
für niedrige Anregungsdichten

$$I_{\text{Ph}}(t) = k_r[\text{T}_0] \exp(-\beta_0 t) \quad \gamma_{\text{TTA}} \ll \beta_0[\text{T}]$$

und für hohe Anregungsdichten

$$I_{\text{Ph}}(t) = \frac{k_r[\text{T}_0]}{1 + \gamma_{\text{TTA}}[\text{T}_0]t} \quad \gamma_{\text{TTA}} \gg \beta_0[\text{T}]$$

Zeitabhängigkeit der Intensität  $I_{\text{DF}}(t)$  der damit verbundenen  
verzögerten Fluoreszenz

$$I_{\text{DF}}(t) = \frac{1}{2} f \gamma_{\text{TTA}} [\text{T}(t)]^2$$

Mit der Zeitabhängigkeit des Phosphoreszenzintensität ergibt sich für niedrige bzw. hohe Anregungsdichten:

$$I_{DF}(t) = \frac{1}{2} f \gamma_{TTA} [T_0]^2 \exp(-2\beta_0 t) \quad \gamma_{TTA} [T]^2 \ll \beta_0 [T]$$

$$I_{DF}(t) = \frac{1}{2} f \gamma_{TTA} [T_0]^2 (1 + \gamma_{TTA} [T_0] t)^{-2} \quad \gamma_{TTA} [T]^2 \gg \beta_0 [T]$$

mit der Wahrscheinlichkeit  $f$  für  $S_{TT} = 0$ .

- Für niedrige Anregungsdichten zerfällt das verzögerte Fluoreszenzsignal exponentiell mit einer Zeitkonstante zweimal größer als das Phosphoreszenzsignal.

Für hohe Anregungsdichten und moderat kurze Zeiten ist die verzögerte Fluoreszenz zeitunabhängig:

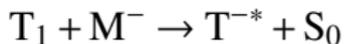
$$I_{\text{DF}}(t) = \frac{1}{2} f \gamma_{\text{TTA}} [\text{T}_0]^2 \quad \gamma_{\text{TTA}} [\text{T}_0] t \ll 1$$

Für lange Zeiten wird die Intensität der verzögerten Fluoreszenz unabhängig von der Anregungsdichte:

$$I_{\text{DF}}(t) = \frac{1}{2} \frac{f}{\gamma_{\text{TTA}} t^2} \quad \gamma_{\text{TTA}} [\text{T}_0] t \gg 1$$

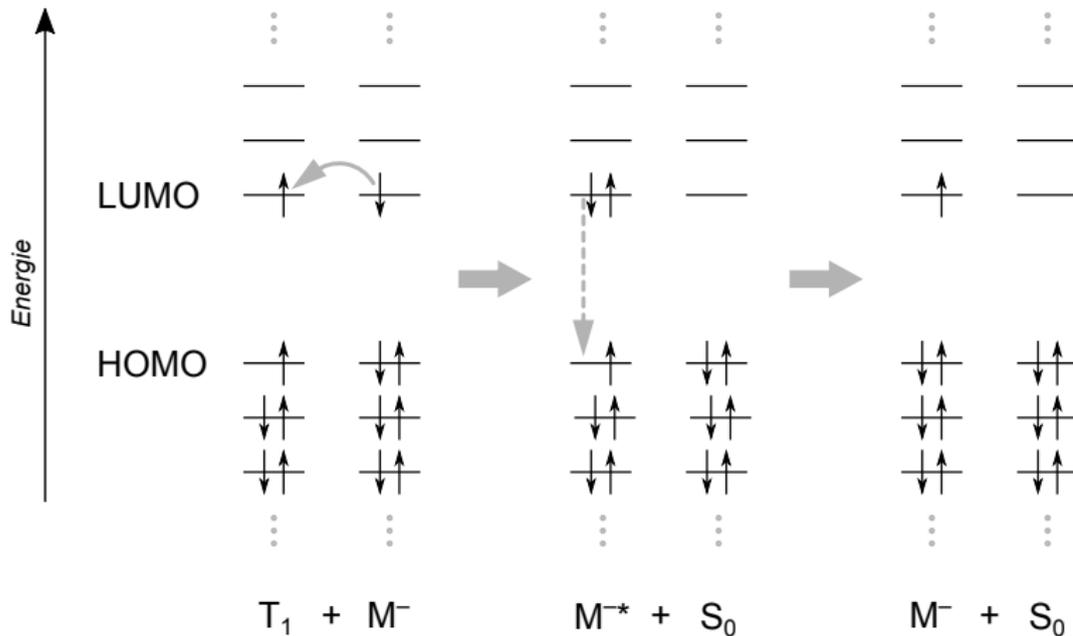
- Situation deutlich komplexer für ungeordnete Systeme

- ▶ bimolekulare Reaktionen zwischen Triplett-Exzitonen und Ladungsträgern
  - weit verbreitet in OLEDs mit Triplett-Emittern
  - nachteilig für die Effizienz
- ▶ Aufeinandertreffen von Triplett und geladenem Molekül
  - entgegengesetzte Spins
  - Chromophor hat Gesamtspin  $S = 0$
  - Energie des Triplett-Zustands dissipiert nichtstrahlend

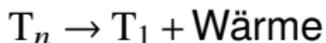
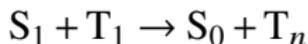


# Zerfall von Exzitonen: bimolekulare Prozesse

## Triplett-Ladungs-Auslöschung



- ▶ Spin-Auswahlregeln
  - Gesamtspin muss bei Kollision von Singulett und Triplett erhalten bleiben
  - nach der Begegnung müssen wieder ein Singulett und ein Triplett vorliegen
  - nur möglich, wenn die Singulett-Anregung das Triplett in einen höheren Zustand hebt



- ▶ spin-erlaubter Energietransfer vom Förster-Typ
  - Akzeptor ist ein Molekül im  $T_1$

- ▶ experimenteller Nachweis
  - schwierig eindeutig zu führen
  - kurze Singulett-Lebensdauer, geringe STA-Effizienz
  - andere bimolekulare Prozesse maskieren STA
- ▶ Ergebnisse des experimentellen Befunds
  - Förster-Radien für STA deutlich größer als Abstand zwischen Chromophoren
  - größer als Abstand für Reaktion in Triplett-Triplett-Paar
  - charakteristisch für Förster-Prozess
- ▶ Konsequenz
  - Triplett-Exziton löscht ein Singulett effizienter als einen Triplett-Zustand
  - Kollision zwischen Singulett und Triplett selten wegen der begrenzten Singulett-Lebensdauer



- Der Energietransfer in kondensierter Phase besteht aus einer Abfolge inkohärenter Transferschritte.
- Die Exzitonendiffusion in amorphen Systemen gleicht einer Zufallsbewegung durch eine rauhe Energielandschaft.
- Exzitonen können durch Fluoreszenz und Phosphoreszenz und durch bimolekulare Prozesse zerfallen.
- Die Phosphoreszenzausbeute konjugierter Polymere ist in der Regel sehr gering.
- Exzitonen können wechselwirken. Je nach Spinmultiplizität führt das zu unterschiedlichen bimolekularen Prozessen.