

Organische Elektronik

Elektronische Prozesse in organischen Halbleitern

12. Diffusion und Zerfall angeregter Zustände

PD Dr. Till Biskup

Physikalische Chemie

Universität des Saarlandes

Wintersemester 2020/21





- 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 sowie 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 Gastgeberrmolekülen
 - 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 τ der angeregten Zustände, der Hüpfrequenz ν_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:

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

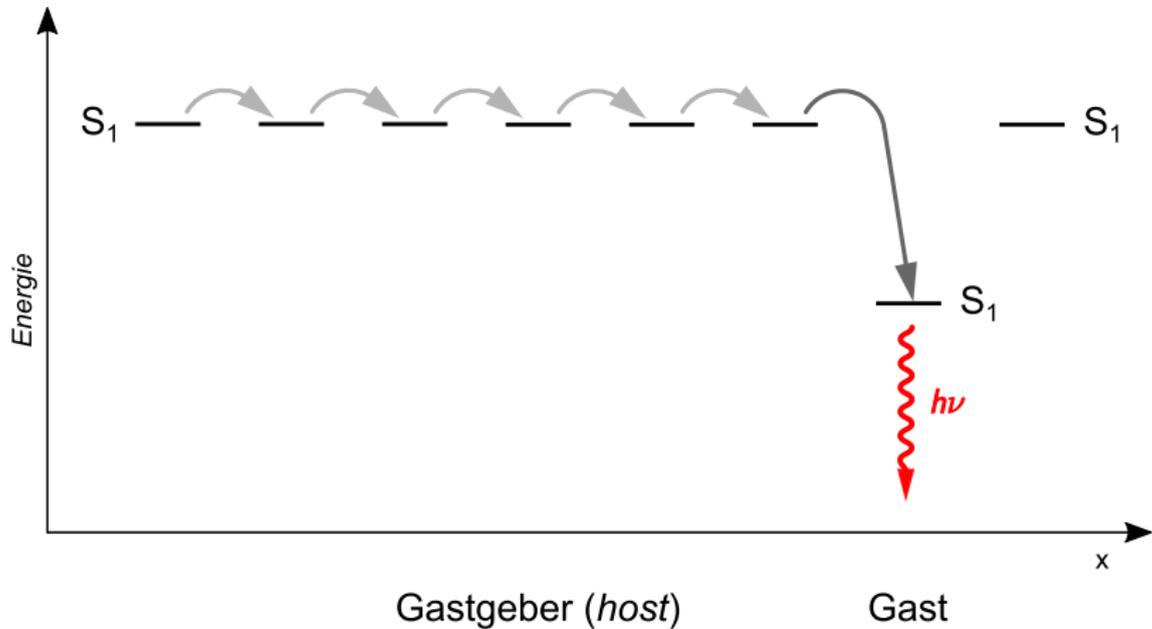
Hierbei ist $\tau_h \nu_h$ die Zahl der Sprünge, die ein Exziton während seiner Lebenszeit ausführen kann.

- ▶ 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

Diffusion von Exzitonen

Zerfall von Exzitonen: Fluoreszenz

Zerfall von Exzitonen: Phosphoreszenz

Zerfall von Exzitonen: bimolekulare Prozesse

- ▶ 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:

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

τ_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_{Fl} hängt ab von
 - der strahlenden Zerfallsrate k_r von Singulettzuständen
 - der Konzentration $[S]$ von Singulettzuständen

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

Φ_{Fl} ist die Fluoreszenzquantenausbeute, τ_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 (Triplets, Ladungstransferkomplexe)

- ▶ 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
 - Absorption der Ladungsträger überlappt spektral mit der Fluoreszenz
 - Ladungstransport führt zur Absorption eines Teils der stimulierten Emission
 - 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
- ▶ experimentelle Unterscheidung der Ursachen
 - 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 Triplet-Lebensdauer

Diffusion von Exzitonen

Zerfall von Exzitonen: Fluoreszenz

Zerfall von Exzitonen: Phosphoreszenz

Zerfall von Exzitonen: bimolekulare Prozesse

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
 - Triplett-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
 - nichtstrahlende Deaktivierung überschreitet Phosphoreszenzrate um Größenordnungen
- 👉 Phosphoreszenzausbeute für Polymere mit Fluoreszenz im Grünen und Roten normalerweise extrem gering

Diffusion von Exzitonen

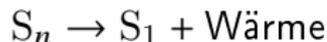
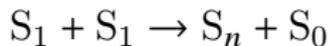
Zerfall von Exzitonen: Fluoreszenz

Zerfall von Exzitonen: Phosphoreszenz

Zerfall von Exzitonen: bimolekulare Prozesse

- ▶ 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: $I_{F1} \propto \sqrt{I_{Ex}}$



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 τ_S der Singuletts und der Ratenkonstante γ_{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:

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

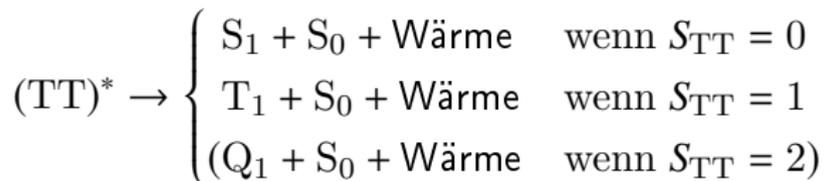
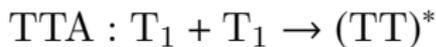
mit $[S_0] = [S(t = 0)]$.

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

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

- ▶ Triplet-Triplet-Auslöschung
 - Gesamtspindrehimpuls muss erhalten bleiben
 - führt zu unterschiedlichen Ergebnissen je nach Spin
- ▶ Gesamtspin $S_{TT} = 0$
 - beide Triplets haben entgegengesetzten Spin
 - resultierendes Triplet-Triplet-Paar ist ein Singulett-Zustand
 - für Energien $\approx S_1$ 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 Triplet-Triplett-Auslöschung



Ratengleichung für die Konzentration von Triplet-Zuständen:

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

mit Erzeugungsrate G_{T} und Summe β_0 der Zerfallskonstanten der Triplets und bimolekularer Auslöschungskonstante γ_{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 den Gesamtspin $S_{TT} = 0$.

- 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:

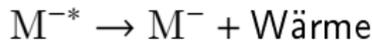
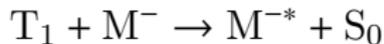
$$I_{DF}(t) = \frac{1}{2} f \gamma_{TTA} [T_0]^2 \quad \gamma_{TTA} [T_0] t \ll 1$$

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

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

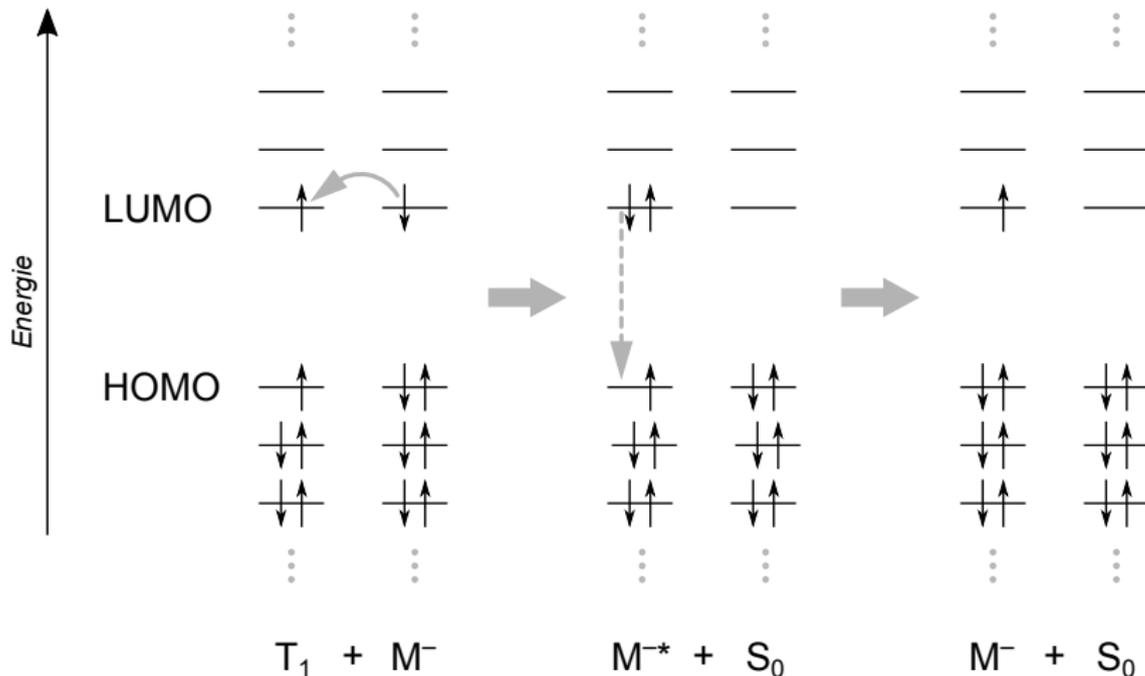
☛ Situation deutlich komplexer für ungeordnete Systeme

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



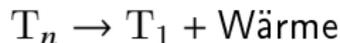
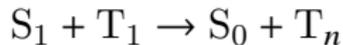
Zerfall von Exzitonen: bimolekulare Prozesse

Triplet-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 sowie 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.