

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 08:11

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Doppelinjektion und Elektrolumineszenz in dotierten Anthracenkristallen

H. P. Schwob^{a b} & I. Zschokke-Gränacher^a

^a Institut für Angewandte Physik, Klingelbergstrasse 82, 4000, Basel, Switzerland

^b National Research Council, Chem. Div., Sussex Drive, Ottawa, Canada

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: H. P. Schwob & I. Zschokke-Gränacher (1971): Doppelinjektion und Elektrolumineszenz in dotierten Anthracenkristallen, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 13:2, 115-136

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407108084958>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be

independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Doppelinjektion und Elektrolumineszenz in dotierten Anthracenkristallen

H. P. SCHWOB† und I. ZSCHOKKE-GRÄNACHER

Institut für Angewandte Physik
Klingelbergstrasse 82
4000 Basel, Switzerland

Received October 1, 1970; in revised form December 2, 1970

Abstract—The current-voltage dependence and the current dependence of the electroluminescence at different wavelengths have been investigated in pure and in tetracene doped anthracene crystals. The influence of traps is shown to be very significant. The current-voltage dependence is calculated by dividing the crystal in a hole injecting region (density of electrons negligible) and in a space-charge-free region. The latter arises by emptying the traps by recombination, its thickness is proportional to the applied voltage. The temporal decay of the electroluminescence was measured after the contacts were shorted. The decay shows a fast component which had the fluorescence spectrum characteristic of tetracene and a delayed component which had the fluorescence spectrum characteristic of anthracene. The delayed component is explained by assuming that each recombination, including free-trapped carrier recombination, has a high probability of yielding a triplet exciton. This will lead to delayed fluorescence by triplet-triplet annihilation. Analysis of the data shows free-trapped carrier recombination to be the dominant recombination mechanism. One gets, in agreement with the experiment, a maximum quantum efficiency of about 10%.

1. Einleitung

Die erste Arbeit über Doppelinjektion und Elektrolumineszenz in Anthracenkristallen bei Gleichstrom erschien von Helfrich und Schneider⁽¹⁾ im Jahre 1965. Weitere Arbeiten^(2–4) behandelten die Elektrolumineszenz in reinen Kristallen. Diese entsteht bei hohen Stromdichten durch den Zerfall von Singlettexcitonen (Fluoreszenz), welche bei der Rekombination von freien Elektronen und Löchern gebildet werden.

In mit Tetracen dotierten Anthracenkristallen wird bei der Rekombination die Fluoreszenz beider Molekülsorten beobachtet.

† Gegenwärtige Adresse: National Research Council, Chem. Div., Sussex Drive, Ottawa, Canada.

Unsere Untersuchungen befassten sich mit der Stromabhängigkeit der Anthracen- und Tetracenfluoreszenzintensitäten⁽⁵⁻⁸⁾ und der Spannungsabhängigkeit des Stromes.⁽⁹⁾ Die Messungen (sehr steile Strom-Spannungskurve und supralineare Abhängigkeit des Lichtes vom Strom) wichen sehr deutlich vom Fall ohne Traps (Haftstellen) nach Parmenter und Ruppel⁽¹⁰⁾ ab.

Um über die für die Elektrolumineszenz verantwortlichen Rekombinationsmechanismen Aussagen machen zu können, wurde bei verschiedenen Wellenlängen die Zerfallszeit der Elektrolumineszenz nach Abschalten der Spannung (Kurzschluss) gemessen.

Die Rekombinationsmechanismen in Anthracenkristallen unterscheiden sich von denjenigen in Germanium und Silizium, sowohl in Bezug auf die Rekombinationswahrscheinlichkeiten als auch auf die strahlenden Uebergänge. Weil in Anthracenkristallen die mittlere freie Weglänge ($\sim 10 \text{ \AA}$) kleiner als der Einfangsradius für Coulomb-einfang ($\sim 100 \text{ \AA}$) ist, gilt für die Rekombinationswahrscheinlichkeit zweier anziehend geladener Ladungsträger die Formel von Langevin (siehe z.B. (3, 11)). Danach ist die Rekombinationswahrscheinlichkeit nur von der Beweglichkeit der beiden Ladungsträger abhängig und somit für alle Rekombinationsprozesse mit Coulombanziehung etwa gleich gross. Da in den von uns benützten Kristallen bei Doppelinjektion der grösste Teil der Ladungsträger in Traps eingefangen ist, rekombinieren die freien Ladungsträger vorwiegend mit eingefangenen Ladungsträgern.

Nach Helfrich und Schneider⁽³⁾ entsteht bei der Rekombination von freien Ladungsträgern mit grosser Wahrscheinlichkeit ein Triplett- oder Singlettexciton. Diese führen zur Emission der direkten (Singlettzerfall) und verzögerten (Triplett-Triplett-Annihilation) Fluoreszenz. Ist der eine Ladungsträger eingefangen, z.B. in einem Trap der Tiefe 1 eV, so genügt bei einem Bandabstand von 3.7 eV⁽¹²⁾ die Energiedifferenz von 2.7 eV nicht mehr zur Bildung eines Anthracensinglettexcitons (3.1 eV), sondern nur noch zur Bildung eines Anthracentriplettexcitons (1.8 eV). Ist der Ladungsträger bei einem Tetracenmolekül eingefangen, so kann sich sowohl ein Anthracen- oder Tetracentriplett- (1.2 eV) als auch ein Tetracensinglettexciton (2.4 eV) bilden. Wie nun gezeigt werden soll, werden diese Ueberlegungen durch die vorliegenden experimentellen Ergebnisse bestätigt.

2. Experimentelles

Die Kristalle wurden aus zonengereinigtem Anthracen, z.T. unter Beigabe von Tetracen, nach der Bridgman-Methode gezogen. Die Tetracenkonzentration im Kristall liess sich auf eine Grössenordnung genau durch optische Messungen abschätzen. Elektrolyte dienten als injizierende Kontakte.⁽⁶⁾

Die Elektrolumineszenz wurde durch eine lichtstarke Optik und Metallinterferenzfilter (Balzers B-40, Bandbreite ca. 10 nm) mit einem Photomultiplier (EMI, 6255 S) gemessen. Um die Rate der total emittierten Lichtquanten zu bestimmen, nahmen wir das Spektrum mit einem geeichten Monochromator und Photomultiplier auf. Der Raumwinkel der beobachteten Elektrolumineszenzstrahlung berechnete sich aus der Geometrie der Anordnung und mit der Annahme idealer Kristalloberflächen, d.h. Totalreflexion und Brechung für den Brechungsindex $n=1.8$ in der benützten b -Richtung.⁽¹³⁾ Die Quantenausbeute erhielt man aus der Zahl der emittierten Photonen pro injiziertem Elektron. Den grössten Beitrag zum Fehler liefert die Ungewissheit über das Verhalten der Kristalloberfläche. Bei diffus streuender Austrittsfläche ist bei gleicher Strahlungsstärke die gemessene Lichtintensität um den Faktor $n^2 \approx 3$ grösser als bei einer Oberfläche mit idealer Brechung.

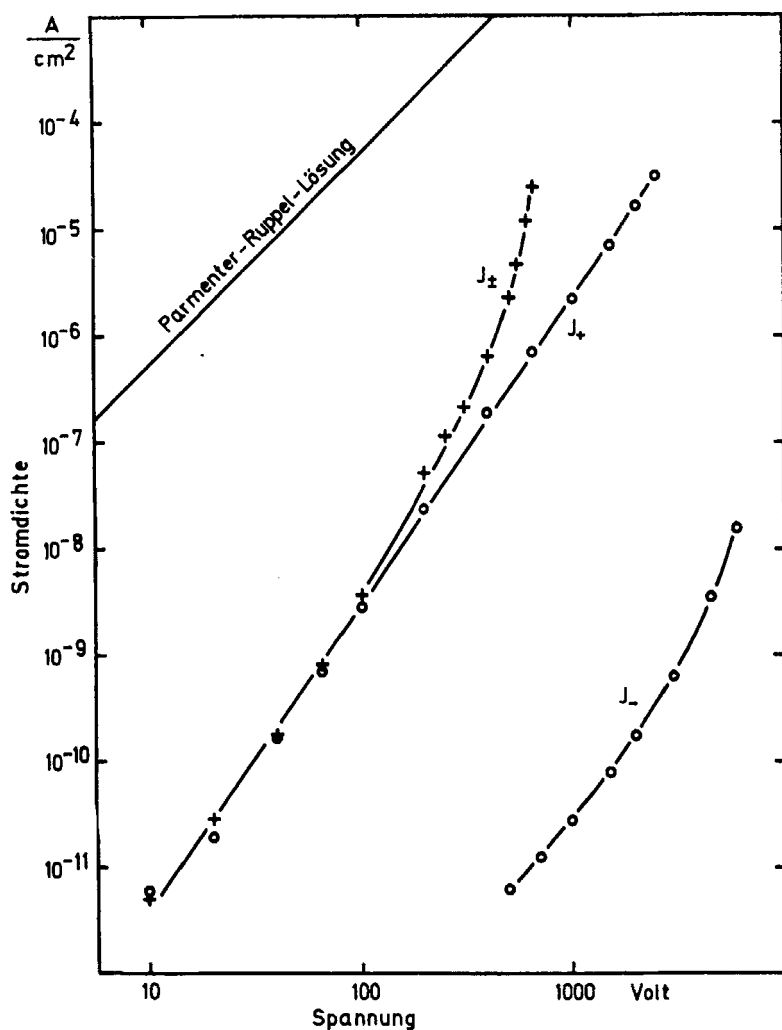
Zur Messung der Zeitabhängigkeit der Elektrolumineszenz wurde der Photomultiplierstrom über einen logarithmischen Verstärker mit einem Samplingerät auf einem X-Y-Schreiber in Funktion der Zeit aufgezeichnet. Ein Reedrelais schaltete die Spannung über dem Kristall.

Alle Messungen führten wir bei Zimmertemperatur durch.

3. Die Strom-Spannungsabhängigkeit

3.1. RESULTATE

Es werden hier die gemessenen Strom-Spannungskurven behandelt. Bei allen Kristallen wird ein Bereich beobachtet, in dem zwischen der Stromdichte J und der Spannung U die Beziehung $J \propto U^m$ gilt, wobei m zwischen 3 und 4 liegt. In den meisten Fällen schliesst sich bei höherer Spannung ein zweiter Bereich mit $m \geq 6$



Figur 1. Strom-Spannungsabhängigkeit eines nicht dotierten Kristalls der Dicke $L = (0.62 \pm 0.06)$ mm; J_- Elektroneninjektion, Messung; J_+ Löcherinjektion, Messung; J_{\pm} Doppelinjektion, (—) Kurve nach Gleichung (2) (+) Messpunkte.

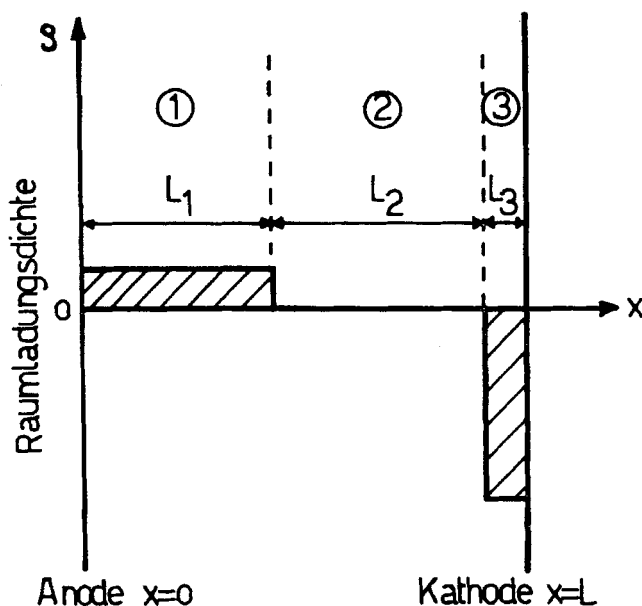
an (Figur 1). Dieser Bereich beginnt bei einer Spannung, die bei reinen Kristallen bei kleineren Werten liegt als bei dotierten und die proportional dem Quadrat der Kristalldicke ist. Das Verhalten ist ähnlich dem bei Einfachinjektion, wenn eine "trap-filled-limit" erreicht wird.

Bei einigen Kristallen wurde die Strom-Spannungskurve ausser bei Doppelinjektion auch bei Elektronen- und Löcherinjektion gemessen. Dabei wurden auf beiden Seiten des Kristalls die gleichen Kontaktlösungen verwendet. Figur 1 zeigt die drei an einem nicht dotierten Kristall gemessenen Kurven. Es wird das folgende Verhalten, in Uebereinstimmung mit andern Autoren, festgestellt: Bei Löcherinjektion eine Gerade mit einer Steigung grösser als zwei⁽¹⁴⁻¹⁷⁾ und bei Elektroneninjektion der Beginn eines steilen Anstieges bei hohen Spannungen.^(2,18,19)

3.2. THEORIE

Aus den Abweichungen der Doppelinjektionsmessungen von der Parmenter-Ruppel-Lösung⁽¹⁰⁾ für den Fall ohne Traps (Figur 1) ist ersichtlich, dass zur Bestimmung der Raumladung nur die ortsfesten Ladungsträger berücksichtigt werden müssen. Weiter zeigen die Messungen, dass innerhalb des untersuchten Bereiches bei gleicher Spannung die Stromdichte für Elektroneninjektion kleiner als für Löcherinjektion ist. Daraus folgt, dass für Löcher das Verhältnis der freien zu den eingefangenen Ladungsträgern grösser ist als für Elektronen. Damit der Kristall als Ganzes neutral ist, muss daher ausser in der Nähe der Kathode die Dichte p der freien Löcher gross gegenüber der Dichte n der freien Elektronen sein. Das Gebiet, in dem n so klein ist, dass die Besetzung der Löchertraps allein durch das Quasiferminiveau der Löcher bestimmt wird, nennen wir das Löcherinjektionsgebiet. Erstreckt sich dieses praktisch über den ganzen Kristall, so erhält man die gleiche Strom-Spannungskurve wie bei Löcherinjektion. Wie Figur 1 zeigt, ist dies für kleine Spannungen der Fall.

Für grössere Spannungen muss diese Vorstellung durch die Annahme eines weiteren Gebietes modifiziert werden. Darin soll n so gross sein, dass dessen Einfluss auf die Besetzungsdichte der Löchertraps nicht mehr zu vernachlässigen ist. Damit wird durch die Rekombination von freien Elektronen mit eingefangenen Löchern die Dichte der eingefangenen Löcher verkleinert, so dass in diesem Gebiet die Raumladungsdichte als klein gegenüber derjenigen im Löcherinjektionsgebiet angenommen werden kann. Man erhält somit die drei folgenden Gebiete (Figur 2): das Gebiet I mit positiver Raumladung, der Dicke L_1 und sehr kleinem n (Löcherinjektions-



Figur 2. Angenommene Raumladungsverteilung. (1) Löcherinjektionsgebiet; (2) raumladungsfreies Gebiet; (3) sehr schmales Gebiet ($L_3 \ll L$) mit negativer Raumladung.

gebiet), das raumladungsfreie Gebiet 2 der Dicke L_2 und das sehr schmale Gebiet 3 ($L_3 \ll L = L_1 + L_2 + L_3$) mit grosser negativer Raumladungsdichte.

Infolge der fehlenden Raumladung bleibt im Gebiet 2 das elektrische Feld E konstant. Für das Löcherinjektionsgebiet stellt die Annahme $E = \text{const.}$ eine gute Näherung dar (siehe z.B. (20)), so dass man für den ganzen Kristall $E = (U/L) \neq f(x)$ (Spannung U , Ortsvariable x) annehmen kann.

Nun soll die Dicke L_2 des Gebietes 2 abgeschätzt werden. Aus der Kontinuitätsgleichung $(d/dx)\mu_n n E = n/\tau_n$ (Elektronenbeweglichkeit μ_n , Elektronenlebensdauer τ_n) folgt für $E = \text{const.}$: $dx = \mu_n E \tau_n (d \ln n)$. Es wird angenommen, dass τ_n unabhängig sei von n und p , und somit auch von x . Durch Integration erhält man

$$L_2 = L \cdot U/U_0 \quad \text{mit} \quad U_0 \equiv L^2/\mu_n \tau_n (\Delta \ln n). \quad (1)$$

$\Delta \ln n$ ist gleich der Differenz von $\ln n$, genommen an den Grenzen des Gebietes 2. Die Grösse von $\Delta \ln n$ kann mit diesen einfachen

Ueberlegungen nicht bestimmt werden, doch dürfte sie immer von der Grössenordnung 1 bis 10 sein.

Zur Bestimmung der Strom-Spannungsabhängigkeit wird von der Gleichung für Löcherinjektion, welche auch das Gebiet 1 beschreibt, ausgegangen. Experimentell wird für die Löcherinjektion ein $J \propto U^m$ Gesetz festgestellt (Figur 1). Diese Abhängigkeit ist typisch für exponentielle Traps.⁽¹⁴⁾ Unter Berücksichtigung der Dickenabhängigkeit gilt $J = A U^m / L^{2m-1}$, wobei A eine Funktion der Kristall- und Trapparameter ist. Ersetzt man in dieser Formel L und U durch die dem Gebiet 1 entsprechenden Grössen $L - L_2$ und $U(L - L_2)/L$, so erhält man mit L_2 aus Gleichung (1) die Gleichung für das betrachtete Doppelinjektionsmodell

$$J = A \frac{U^m}{L^{2m-1}} \left(\frac{U_0}{U_0 - U} \right)^{m-1}. \quad (2)$$

Der Strom bei Einfachinjektion wird also bei Doppelinjektion um den Faktor $[U_0/(U_0 - U)]^{m-1}$ erhöht. Die Kurve nach Gleichung (2) ist in Figur 1 eingezeichnet.

3.3. DISKUSSION

Eine kürzlich entwickelte Näherungsmethode⁽²¹⁾ erlaubt, für eine gewisse Klasse von Traps die möglichen Lösungen bei Doppelinjektion anzugeben. Mit dieser Methode kann das folgende Trapmodell berechnet werden: tiefe Elektronentraps und exponentielle Löchertraps. Diese Arbeit soll später publiziert werden. Das dort benutzte Trapmodell ist das gleiche wie im vorhergehenden Kapitel, denn tiefe Elektronentraps ergeben eine konstante Lebensdauer für $p > n$. Die genauere Rechnung bestätigt die hier mit einfachen Ueberlegungen gewonnenen Resultate. So zeigt sich, dass die drei Gebiete existieren und dass das raumladungsfreie Gebiet 2 wirklich durch die Entleerung der Traps durch Rekombination und nicht etwa durch die Ueberlappung der positiven und negativen Anteile zur Raumladung entsteht.

Einige der durch die genaue Rechnung zusätzlich erhaltenen Resultate seien kurz erwähnt. Die Rekombinationszone liegt am Uebergang zwischen den Gebieten 2 und 3, also sehr nahe der Kathode. Für die Grösse von $\Delta \ln n$ erhält man in 1. Näherung $\Delta \ln n = \ln(c_n/c_p)$, wobei $c_n(c_p)$ die Einfangswahrscheinlichkeit eines

Elektrons (Loches) in ein gefülltes (leeres) Löchertrap bedeutet. Das genaue Verhältnis dieser Einfangwahrscheinlichkeiten ist nicht bekannt, wir schätzen für die folgenden Rechnungen $\Delta \ln n = 5$.

Die nach Gleichung (2) erhaltene Kurve und die Messpunkte stimmen gut überein (Figur 1), wobei $U_0 = 750$ V eingesetzt wurde. Mit $\mu_n = 0.4$ cm²/Vs (siehe (22)) ergibt sich mit Gleichung (1): $\tau_n = 2.6$ μ s. Die Messungen an dotierten Kristallen zeigen, dass im allgemeinen τ_n mit wachsender Dotierung abnimmt, doch konnte kein eindeutiger Zusammenhang gefunden werden.

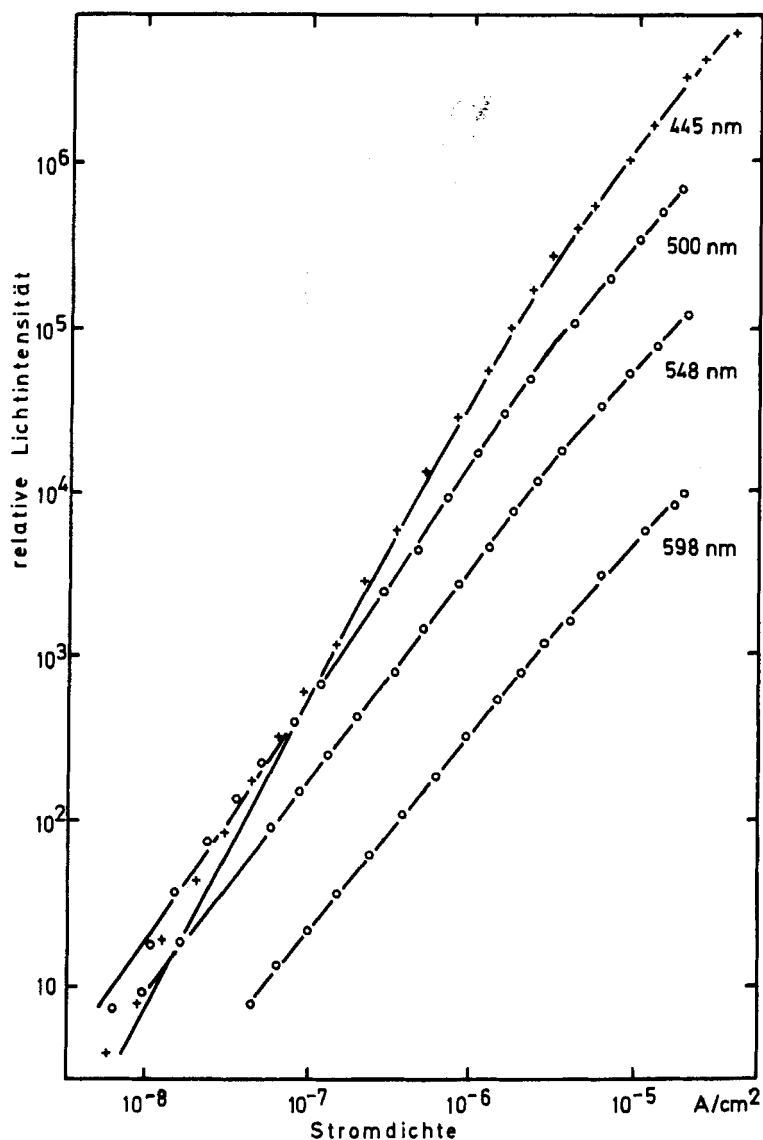
Die oben erwähnte, ausführlichere Rechnung zeigt, dass die Elektronenlebensdauer durch den Einfang von Elektronen in durch Rekombination geleerte Elektronentraps bestimmt wird. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Einfang lässt sich aus τ_n berechnen, wenn die Dichte der beteiligten Elektronentraps bekannt ist. Aus den Elektroneninjektionsmessungen erhält man für diese Dichte jedoch nur eine untere Grenze, da bei Einfachinjektion vor allem die unterhalb der Quasiferminiege liegenden Traps wirksam sind. Bei Doppelinjektion sind jedoch vor allem diejenigen Traps wirksam, die unterhalb des Demarkationsniveaus liegen, das sich in unserem Falle über dem Quasiferminiveau befindet.

4. Elektrolumineszenz

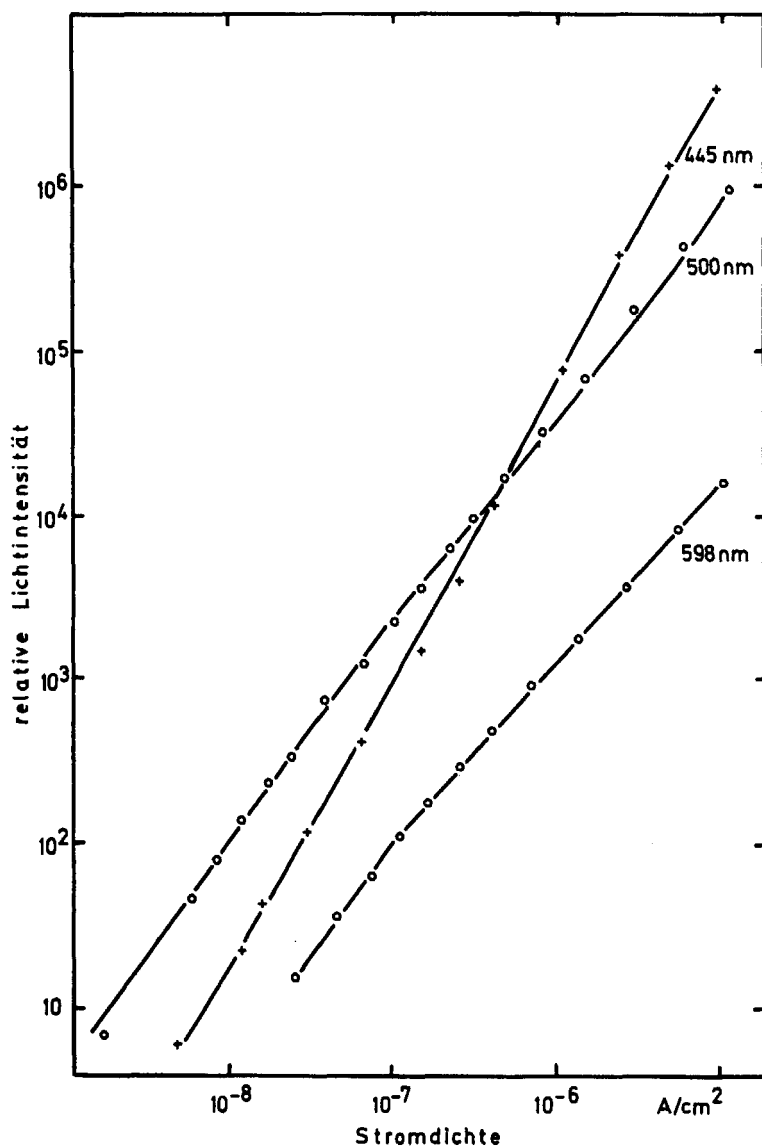
4.1. RESULTATE

Bereits in früheren Arbeiten⁽⁵⁻⁸⁾ wurde gezeigt, dass sich die Elektrolumineszenzspektren von mit Tetracen dotierten Anthracenkristallen aus den Fluoreszenzspektren von Anthracen und Tetracen zusammensetzen. Dabei ist die Intensität des Tetracenanteils verglichen mit demjenigen von Anthracen erheblich grösser als bei direkter Anregung mit Licht.

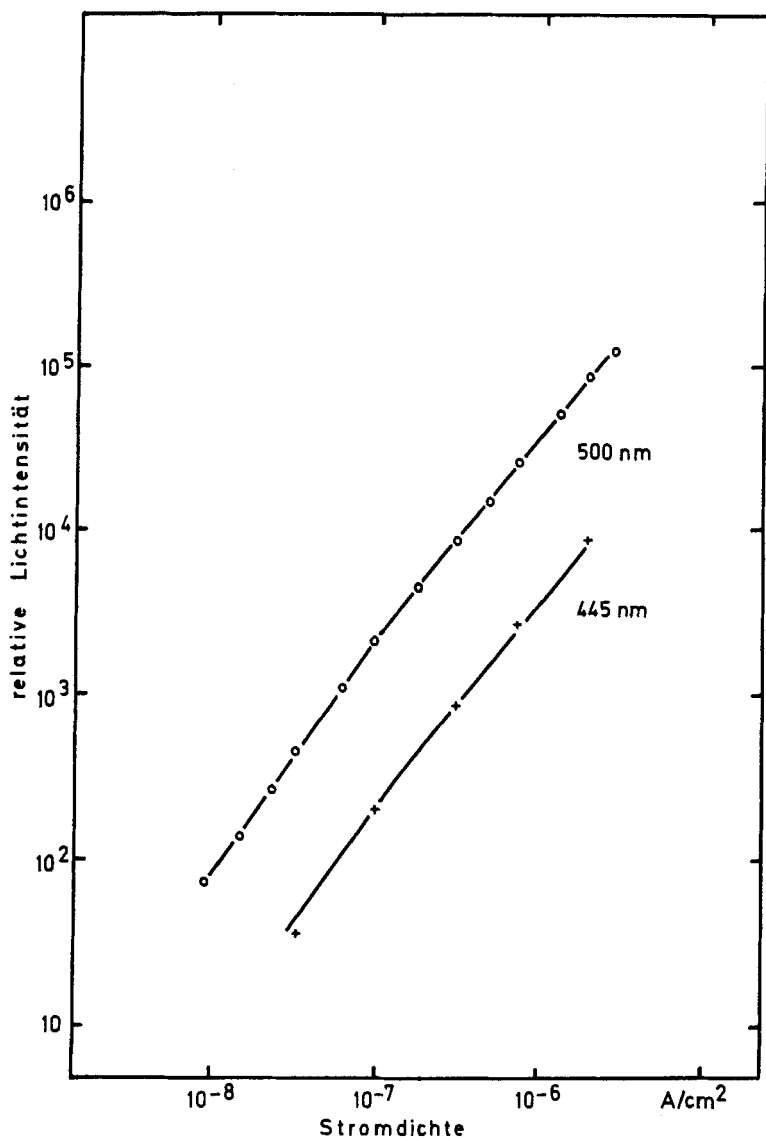
Die Fig. 3(a), (b), (c) zeigen typische Messungen eines undotierten, eines schwach ($\sim 10^{-7}$ g/g) und eines stark ($\sim 10^{-5}$ g/g) dotierten Kristalls. Die Elektrolumineszenz wächst bei allen Wellenlängen supralinear mit dem Strom und bei schwach dotierten Kristallen steigt die Anthracenfluoreszenz (Maximum bei 445 nm, Spektrum erstreckt sich bis ca. 550 nm) mit dem Strom schneller an als diejenige von Tetracen (Maximum bei 500 nm). Auch beim undotierten Kristall (Fig. 3(a)) sind bei grösseren Wellenlängen Anteile einer



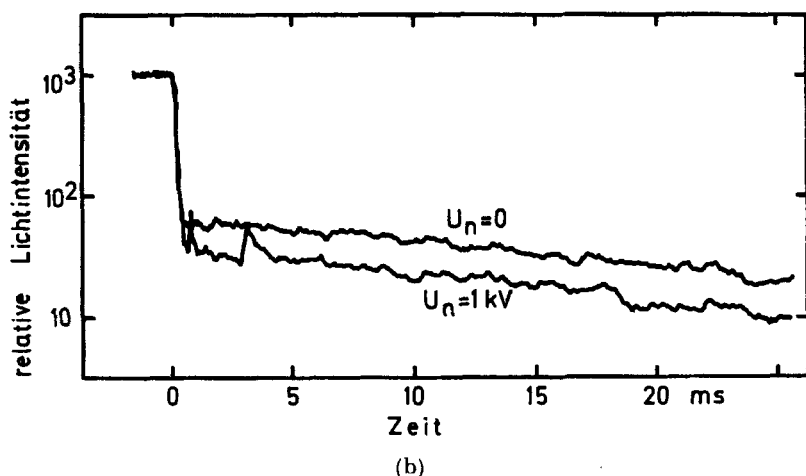
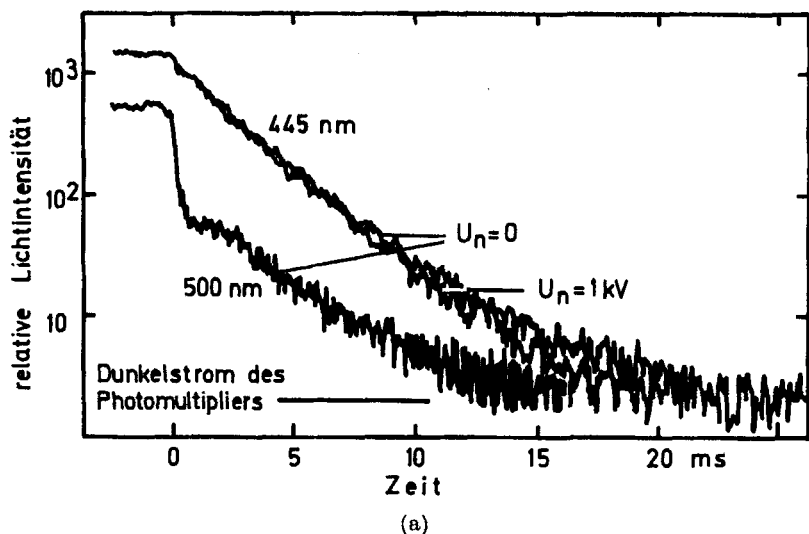
Figur 3 (a). Abhängigkeit der Elektrolumineszenz von der Stromdichte; nicht dotierter Kristall der Dicke $L = 0.65 \text{ mm}$.



Figur 3 (b). Abhängigkeit der Elektrolumineszenz von der Stromdichte; schwach ($\sim 10^{-7}$ g/g) mit Tetracen dotierter Kristall der Dicke $L = 0.9$ mm.



Figur 3 (c). Abhängigkeit der Elektrolumineszenz von der Stromdichte; stark ($\sim 10^{-5}$ g/g) mit Tetracen dotierter Kristall der Dicke $L = 0.5$ mm.



Figur 4. Zeitlicher Zerfall der Elektrolumineszenz beim Umschalten von der Spannung U auf die Sperrspannung $-U_n$. (a) schwach ($\sim 10^{-3}$ g/g) mit Tetracen dotierter Kristall (wie in Fig. 3(b)) mit $U = 2.3$ kV, $J = 1.7 \cdot 10^{-6}$ A/cm². Das Ueberschwingen für 500 nm, $0 < t < 2$ ms ist durch die Schaltung bedingt. (b) stark ($\sim 10^{-5}$ g/g) mit Tetracen dotierter Kristall (wie in Fig. 3(c)) mit $U = 3$ kV, $J = 2.5 \cdot 10^{-6}$ A/cm² (ganzes Spektrum).

Gastfluoreszenz vorhanden. Das gleiche Verhalten wurde bei weiteren Kristallen festgestellt.

Das zeitliche Verhalten der Elektrolumineszenz nach Abschalten der Spannung wird für den schwach und den stark dotierten Kristall in den Fig. 4(a) und 4(b) gezeigt. Für kleine Stromdichten konnte die Zeitabhängigkeit nicht mehr gemessen werden.

4.2. DISKUSSION DES ZEITLICHEN VERHALTENS DER ELEKTROLUMINESZENZ

Die Messungen der Fig. 4(a) und 4(b) zeigen, dass die Elektrolumineszenz neben einer schnell auch eine langsam abklingende Komponente besitzt. Die langsame Komponente kann durch die thermische Aktivierung eingefangener Ladungsträger oder durch Triplett-Triplett ($T-T$)-Annihilation zustandekommen. Diese beiden Prozesse können leicht unterschieden werden. Wird statt dem Kurzschliessen des Kristalls eine Sperrspannung $-U_n$ angelegt, so verkleinert sich infolge der erhöhten Driftgeschwindigkeit die Dichte der freien, aus Traps thermisch aktivierten Ladungsträger und damit die Rekombinationsrate und die Elektrolumineszenz. Hingegen hat das zusätzliche Feld keinen Einfluss auf die $T-T$ -Annihilation.

Nun wird die Messung am schwach ($\sim 10^{-7}$ g/g) dotierten Kristall in Fig. 4(a) betrachtet. Die bei 445 nm gemessene Zerfallskonstante (2.5 ms) ist gleich derjenigen der verzögerten Fluoreszenz bei Anregung mit Licht. Die Intensität des emittierten Lichts ist unabhängig von U_n . Dies zeigt, dass die hier beobachtete Elektrolumineszenz durch $T-T$ -Annihilation entsteht. Wie bei der Anregung mit Licht, nennen wir diesen Teil der Elektrolumineszenz die verzögerte Fluoreszenz. Das bei 500 nm beobachtete Licht besteht nur zum Teil aus der verzögerten Fluoreszenz. Aus weiteren Messungen ergibt sich, dass das Verhältnis der verzögerten Fluoreszenz bei 445 nm zu der bei 500 nm unabhängig vom Strom durch den Kristall ist. Der schnelle Anteil bei 500 nm (Fig. 4(a)) besitzt eine kleinere Zeitkonstante als die Apparatur (0.1 ms). Wir nennen diesen Anteil die direkte Fluoreszenz.

Figur 4(b) zeigt die Zeitabhängigkeit des stark ($\sim 10^{-5}$ g/g) dotierten Kristalls nach dem Abschalten der Spannung. Das zeitliche Verhalten ist wellenlängenunabhängig und es wird deshalb nur das Verhalten der integralen Lichtintensität dargestellt. Auffallend ist

die Abhängigkeit des langsamen Anteils (Zeitkonstante ~ 100 ms) von U_n . Dieses Verhalten wird durch die thermische Aktivierung eingefangener Ladungsträger verursacht. Da durch die Dotierung mit Tetracen die Zeitkonstante der verzögerten Fluoreszenz stark verkleinert wird (< 0.3 ms, gemessen bei Anregung mit Licht), kann diese hier vernachlässigt werden. Dies wird durch die beinahe lineare Abhängigkeit der Elektrolumineszenz von der Stromdichte im stationären Zustand (Fig. 3(c)) bestätigt, da nach Kapitel 4.3 für die gemessenen Stromdichten die verzögerte Fluoreszenz eine quadratische Abhängigkeit befolgen würde. Die Elektrolumineszenz entspricht hier also der direkten Fluoreszenz.

Aus der Untersuchung des zeitlichen Verhaltens der Elektrolumineszenz folgt somit, dass sich das Elektrolumineszenzspektrum in eine direkte und eine indirekte Komponente zerlegen lässt und dass demzufolge das bei der Elektrolumineszenz beobachtete Licht in dotierten Kristallen durch zwei verschiedene Prozesse gebildet wird. Wie noch gezeigt wird, besteht die direkte Fluoreszenz vorwiegend aus der Tetracenfluoreszenz und die verzögerte vorwiegend aus derjenigen von Anthracen.

4.3. DIE ELEKTROLUMINESZENZ IM STATIONÄREN ZUSTAND

Theorie der verzögerten Fluoreszenz

Im folgenden wird ein Modell vorgeschlagen, welches die im stationären Zustand gemessene Stromabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz erklären soll. Dieses Modell setzt voraus, dass bei jeder Rekombination eines Elektrons mit einem Loch, auch wenn der eine Ladungsträger in einem Trap eingefangen ist, mit der Wahrscheinlichkeit g ein Anthracentriplettexciton gebildet wird. Weiter sei deren Diffusionslänge $\sqrt{\tau_T D}$ (Tripletlebensdauer τ_T , Diffusionskonstante D) grösser als die Breite der Rekombinationszone.

Da alle injizierten Ladungsträger rekombinieren, beträgt die Rekombinationsrate pro Flächeneinheit J/e . Der Bruchteil gJ/e der Rekombinationen führt zu Anthracentriplettexcitonen. Richtigerweise müsste man die Ortsabhängigkeit der Rekombinationsrate berechnen und damit die Diffusionsgleichung lösen. Vereinfachend wird angenommen, dass sich die Tripletexcitonen über eine Diffusionslänge verteilen.

Nun wird die Kinetik der Triplettexcitonen betrachtet. Diese Excitonen können durch Zerfall in den Grundzustand (Triplettlebensdauer τ_T) und durch T - T -Annihilation (Annihilationskonstante γ) verschwinden. Bezeichnet n_T die Triplettexcitondichte, so erhält man im stationären Zustand

$$\frac{gJ}{e\sqrt{\tau_T D}} = \frac{n_T}{\tau_T} + \gamma n_T^2.$$

Die beobachtete verzögerte Fluoreszenz I_v (Rate der emittierten Photonen pro cm^2) ist gleich $\frac{1}{2}f\gamma n_T^2\sqrt{\tau_T D}$, wobei f den Anteil der annihilierenden Triplettexcitonenpaare, welche zu einem strahlend zerfallenden Singlettexciton führen,⁽²³⁾ bezeichnet. Mit der obern Gleichung erhält man

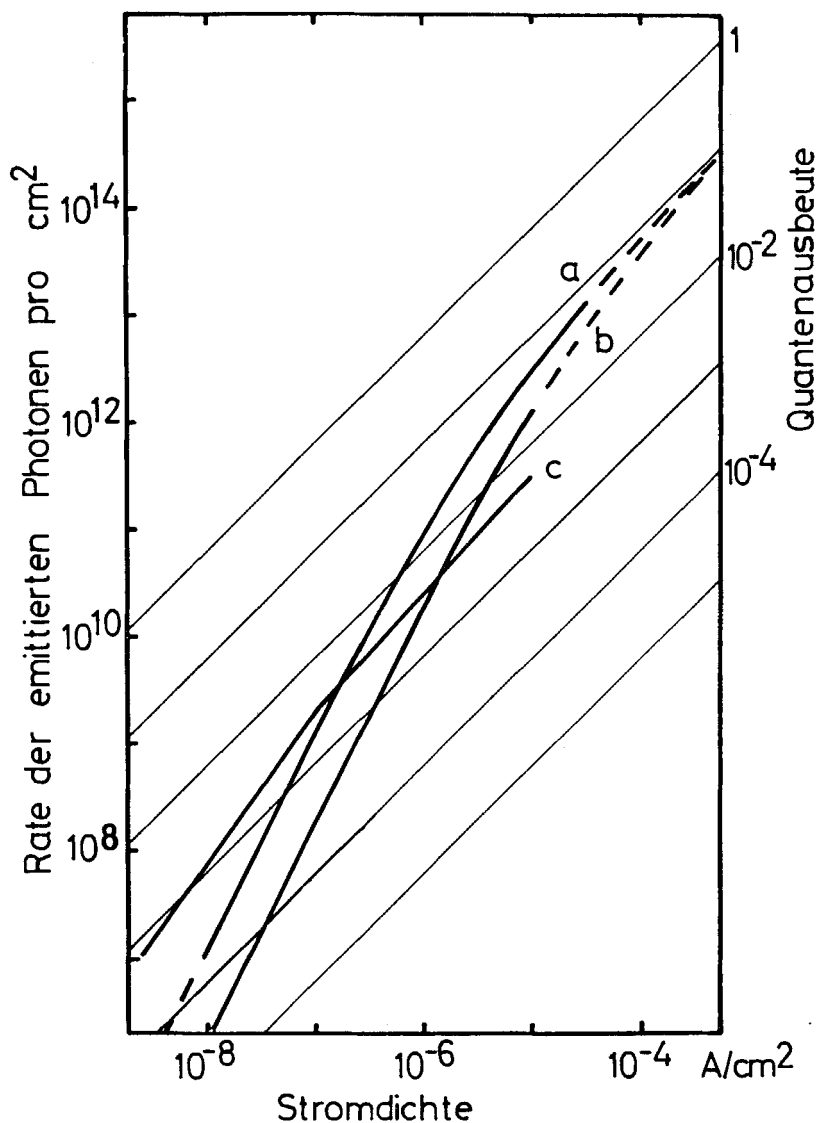
$$I_v = \frac{1}{2}gf \cdot \frac{J}{e} \cdot \frac{1 + 2j - \sqrt{1 + 4j}}{2j} \propto \begin{cases} J & j \gg 1 \\ J^2 & j \ll 1 \end{cases} \quad j \equiv \frac{Jg\gamma\tau_T^2}{e\sqrt{\tau_T D}}. \quad (3)$$

Für die Quantenausbeute $\eta = eI_v/J$ ergibt sich bei grossem Strom ($j \gg 1$): $\eta = \frac{1}{2}gf$.

Ermittlung der direkten und verzögerten Komponente der Elektrolumineszenz

Es soll jetzt untersucht werden, wieweit sich die Elektrolumineszenz im stationären Zustand aus einer verzögerten Komponente, beschrieben durch Gleichung (3), und einer direkten Komponente zusammensetzt. Die Ermittlung der Stromabhängigkeit dieser beiden Komponenten wird erschwert, weil sich deren Spektren bei 445 und 500 nm überlappen. Zuerst werden die Messungen bei den Wellenlängen 445 und 500 nm der Fig. 3(a), 3(b), 3(c) betrachtet. Diese beiden Wellenlängen genügen, sofern sich die Spektren beider Komponenten nur aus den Fluoreszenzspektren von Anthracen und Tetracen zusammensetzen.

Für die verzögerte Fluoreszenz des undotierten und des schwach dotierten Kristalls (Figs. 3(a) und 3(b)) werden die in Fig. 5 eingezeichneten Kurven nach Gleichung (3) benützt. Aus Fig. 4(a) erhält man das Intensitätsverhältnis 445 nm : 500 nm bezüglich des verwendeten Detektorsystems zu 10 : 1. Beim stark dotierten Kristall (Fig. 3(c)) kann der Beitrag der verzögerten Fluoreszenz, wie bereits gesagt, vernachlässigt werden.



Figur 5. Rate der emittierten Photonen pro cm^2 und Quantenausbeute in Abhängigkeit der Stromdichte.

- (a) verzögerte Fluoreszenz des nicht dotierten Kristalls (Fig. 3(a)).
- (b) verzögerte Fluoreszenz des schwach dotierten
- (c) direkte Fluoreszenz } Kristalls (Fig. 3(b))

Ausserhalb des gemessenen Bereichs sind die Kurven gestrichelt. Die dünnen Striche sind Kurven konstanter Quantenausbeute.

Um eine gute Uebereinstimmung mit den Messungen zu bekommen, wird für die Abhängigkeit der direkten Fluoreszenz vom Strom beim schwach dotierten Kristall die in Fig. 5 gezeigte Kurve angenommen. Für den nicht dotierten Kristall wird die gleiche Kurve, aber mit verschobenen Massstäben, verwendet. Das Intensitätsverhältnis 445 nm : 500 nm von 1:10 wird der Messung des stark dotierten Kristalls (Fig. 3(c)) entnommen.

Die Addition der eben beschriebenen direkten und verzögerten Komponenten ergibt die in den Fig. 3(a) und 3(b) für 445 und 500 nm eingezeichneten Kurven, welche gut mit den Messpunkten übereinstimmen.

Die Elektrolumineszenz bei $\lambda \geq 548$ nm wird allein der direkten Fluoreszenz zugeordnet (z.T. durch messen der Zeitabhängigkeit verifiziert). Während der schwach dotierte Kristall bei 598 nm (Fig. 3(b)) die gleiche Elektrolumineszenz-Strom-Abhängigkeit wie die direkte Komponente bei 445 und 500 nm zeigt (Fig. 5), ist diese Abhängigkeit beim nicht dotierten Kristall (Fig. 3(c)) für $J < 3 \cdot 10^{-6}$ A/cm² bei 548 und 598 nm verschieden: Steigung 1.3 für 548 nm und 1.2 für 598 nm, gegenüber 1.4 für 445 und 500 nm (Fig. 5). Für $J > 3 \cdot 10^{-6}$ A/cm² ist die Abhängigkeit gleich (Steigung 1.1). Das Intensitätsverhältnis 500 nm : 598 nm beträgt oberhalb des Knicks beim nicht dotierten Kristall 40 (Fig. 3(a)), beim schwach dotierten 24 (Fig. 3(b)).

Diskussion der direkten Fluoreszenz

Die Messung des Spektrums^(5,6) bei kleinen Strömen, bei denen die verzögerte Fluoreszenz zu vernachlässigen ist, sowie der Vergleich der Intensitäten bei verschiedenen Wellenlängen zeigen, dass die direkte Fluoreszenz bei dotierten Kristallen vorwiegend durch die Fluoreszenz von Tetracenmolekülen entsteht. Bei Wellenlängen, kürzer als 500 nm und länger als 548 nm, und bei nicht dotierten Kristallen rührt diese Strahlung von der Fluoreszenz weiterer Fremdmoleküle und eventuell von Anthracendefekt- und normaler Anthracenfluoreszenz her. Die Abhängigkeit der Steigung von der Wellenlänge und die vom Kristall abhängigen Verhältnisse der Lichtintensitäten bei verschiedenen Wellenlängen bestätigen dies. Ebenso zeigen weitere Messungen, dass die Steigung der direkten

Tetracenfluoreszenz von Kristall zu Kristall leicht verschieden ist. Dies kann durch unterschiedliche Trappparameter, z.B. der exponentiellen Löchertraps, bedingt sein.

Zur Berechnung der Abhängigkeit der direkten Fluoreszenz vom Strom sollte die Untersuchung des Doppelinjektionsmodells weitgehender als in Kapitel 3. durchgeführt werden.

Diskussion der verzögerten Fluoreszenz

Wie gezeigt wurde, gibt die Gleichung (3) eine gute Beschreibung der beim schwach und nicht dotierten Kristall gemessenen verzögerten Fluoreszenz. Die oben betrachteten Intensitätsverhältnisse und die früher gemessenen Spektren^(5,8) (bei grossen Strömen kann die direkte Fluoreszenz vernachlässigt werden) zeigen, dass die verzögerte Komponente praktisch nur aus der Anthracenfluoreszenz besteht. Dies ist auf Grund unseres Modells zu erwarten, da für die benützten kleinen Tetracenkonzentrationen die Bildung von Tetracensinglett-excitonen via Anthracensinglettexcitonen vernachlässigt werden kann. Allerdings zeigen kürzliche Messungen,⁽²⁴⁾ dass verzögerte Tetracenfluoreszenz auch durch Anthracentriplett-Tetracentriplett Annihilation zustandekommen kann.

Nun wird die Anpassung der Gleichung (3) an die gemessenen Kurven diskutiert. Aus den Kurven in Fig. 5 ergibt sich für die maximale Quantenausbeute $\eta = \frac{1}{2}gf = 0.08$ für den nicht dotierten, bzw. 0.1 für den schwach dotierten Kristall. Benützt man für f (f ist die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines strahlend zerfallenden Singlettexcitons bei der Annihilation zweier Triplettexcitonen) den Wert 0.4 (siehe (23, 25)) und berücksichtigt den möglichen Fehler von η (siehe Kapitel 2.), so erhält man $1 \geq g \geq 0.15$. Die Ausbeute g für die Produktion von Triplettexcitonen bei der Rekombination von freien und eingefangenen Ladungsträgern ist also von der Grössenordnung Eins. Beim nicht dotierten Kristall wurde die maximal erreichbare Quantenausbeute zu 60% erreicht.

Der Wert der Stromdichte J für $j = 1$ (die Rate der in den Grundzustand zerfallenden und der durch Annihilation verschwindenden Triplettexcitonen ist gleich) kann sowohl berechnet als auch experimentell aus den Kurven von Fig. 5 ermittelt werden. Man erhält mit $g = 0.5$ und $\gamma = 2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (siehe (23, 25)):

Messung von Figur		3(a)	3(b)	
Triplettlebensdauer		7.2	5	ms
Wert von	experimentell	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	A/cm ²
J für $j = 1$	Rechnung	$4 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	A/cm ²

Woher die Unterschiede zwischen Rechnung und Experiment kommen, ist nicht klar. Sie sind grösser als die Fehlergrenzen. Einerseits können es die Einflüsse der Kristalloberfläche (Triplet-excitonen-Quenching) oder der Ortsabhängigkeit der Rekombinationsrate sein, die durch eine genauere Berechnung berücksichtigt werden müssten. Andererseits könnten aber zusätzliche Effekte wirksam sein, wie zum Beispiel die Verkleinerung der Triplettlebensdauer infolge Wechselwirkung mit den eingefangenen Elektronen.⁽¹¹⁾ Darauf weist hin, dass beim nicht dotierten Kristall mit $\tau_n = 8 \mu\text{s}$ die Abweichung des theoretischen vom experimentellen Wert kleiner ist als beim schwach dotierten mit $\tau_n = 0.8 \mu\text{s}$, bei dem somit die Dichte der eingefangenen Elektronen in der Rekombinationszone 10 mal grösser ist (Die Elektronenlebensdauer τ_n ist indirekt proportional der Dichte der tiefen Elektronentraps und damit der Dichte der eingefangenen Elektronen). Der von Helfrich und Schneider⁽³⁾ gefundene Wert für γ könnte aus dem gleichen Grund kleiner als der durch optische Messungen ermittelte sein.

Das beschriebene Modell des Rekombinationsmechanismus kann nicht erklären, weshalb in Fig. 4(a) für kleine Zeiten die Abweichung vom exponentiellen Zerfall grösser ist, als die für diesen Wert der Stromdichte aus Fig. 5 und Gleichung (3) berechnete Triplet-Anfangskonzentration erwarten liesse.

Die Breite der Rekombinationszone wurde mit der in Kapitel 3.3 erwähnten ausführlicheren Rechnung zu $0.03 \cdot LU/U_0$ abgeschätzt. Sie wird damit für $U \approx U_0$ (U_0 ist ungefähr gleich der Spannung, bei welcher der steile Stromanstieg erreicht wird) und $L \approx 1 \text{ mm}$ von der gleichen Grössenordnung wie die Diffusionslänge $\sqrt{\tau_T D} = 10^{-3} \text{ cm}$. Diesen Wert erhält man aus $\tau_T = 5 \text{ ms}$ (Messung des schwach dotierten Kristalls von Fig. 4(a)) und $D = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (siehe z.B. (23)). Damit ist die Voraussetzung zu Gleichung (3)

erfüllt, dass die Breite des Gebietes, in welchem die Triplettexcitonen annihilieren, durch die Diffusionslänge gegeben ist.

5. Zusammenfassung

Ausgangspunkt dieser Arbeit bilden Doppelinjektionsmessungen an reinen und mit Tetracen dotierten Anthracenkristallen. Mit elektrolytischen Kontakten können bei Gleichspannung gleichzeitig Elektronen auf der einen und Löcher auf der andern Seite des Kristalls injiziert werden. Die bei der Rekombination freiwerdende Energie führt zur Emission von Licht, der Elektrolumineszenz. An verschieden stark dotierten Kristallen wurden bei Zimmertemperatur in Funktion der Spannung der im Kristall fließende Strom und bei mehreren Wellenlängen die Elektrolumineszenz gemessen. An einigen Kristallen wurde zudem der zeitliche Zerfall der Elektrolumineszenz nach dem Kurzschliessen der Kontakte untersucht.

Zur Erklärung der Strom-Spannungsabhängigkeit muss der Einfluss der in Traps eingefangenen Ladungsträger berücksichtigt werden. Das Verhalten lässt sich durch die folgende Näherung beschreiben: Der Kristall besteht aus einem Löcherinjektionsgebiet und einem raumladungsfreien Gebiet. Letzteres entsteht durch Entleerung der Traps durch Rekombination und dessen Breite ist proportional der angelegten Spannung. Damit ergibt sich bei kleinen Spannungen die gleiche Strom-Spannungsabhängigkeit wie bei Löcherinjektion, während bei einer bestimmten, höheren Spannung der Strom steil ansteigt. Zur Anpassung steht ein Parameter— U_0 , bzw. τ_n —zur Verfügung. Der gemessene Stromanstieg wird durch die Sättigung der Kontakte begrenzt.

Um das beobachtete Verhalten der Elektrolumineszenz zu erklären, werden die folgenden Annahmen über die Rekombinationsmechanismen gemacht:

- Der überwiegende Rekombinationsprozess ist die Rekombination von freien mit eingefangenen Ladungsträgern.
- Unabhängig in welcher Trapsorte der eine Ladungsträger eingefangen ist, besteht bei der Rekombination eine grosse Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Anthracentriplettexcitons. Dieses kann durch $T-T'$ -Annihilation Anlass zur Emission der verzögerten Fluoreszenz geben.
- Bei der Rekombination eines freien und eines eingefangenen

Ladungsträgers kann aus energetischen Gründen kein Anthracensinglettexciton entstehen. Ist dagegen der eine Ladungsträger in einem Trap eines Moleküls mit kleinerer Singlettenergie (z.B. Tetracen) eingefangen, so kann ein Singlettexciton dieses Gastmoleküls entstehen, das unter Emission der Gastfluoreszenz zerfällt.

Mit diesen Annahmen werden die wichtigsten experimentellen Befunde erklärt. So wird bei der Fluoreszenz eine verzögerte und eine direkte Komponente beobachtet, wobei die letztere vorwiegend aus der Fluoreszenz von Gastmolekülen besteht. Zudem gelingt es, ein Modell zur Erklärung der beobachteten Abhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz von der Stromdichte anzugeben. Dabei wird angenommen, dass die Triplettexcitonen innerhalb einer Diffusionslänge gleichmässig verteilt sind, da die Rekombinationszone kleiner ist. Die Ergebnisse stimmen gut mit dem Experiment überein und es ergibt sich eine maximal erreichbare Quantenausbeute zwischen 3% und 20%. Einzig für einen charakteristischen Wert der Stromdichte ergeben sich Unstimmigkeiten zwischen Theorie und Experiment, deren Ursache nicht eindeutig geklärt werden konnte. Für die Stromabhängigkeit der direkten Tetracenfluoreszenz wird keine Erklärung gegeben.

Die Arbeit zeigt, dass das Verhalten eines Kristalls mit Traps zu einem grossen Teil verstanden werden kann. Von Bedeutung dürfte insbesondere die Möglichkeit sein, auch in Kristallen mit relativ grosser Trapkonzentration die beachtliche Quantenausbeute von rund 10% für die Emission blauen Lichtes zu erreichen.

Herrn Prof. Dr. E. Baldinger danken wir für die wertvollen Diskussionen. Die Arbeit wurde durch finanziellen Beitrag des Schweizerischen Nationalfonds ermöglicht.

REFERENCES

1. Helfrich, W. and Schneider, W. G., *Phys. Rev. Letters* **14**, 229 (1965).
2. Mehl, W. and Bücher, W., *Z. Physik. Chemie* **47**, 76 (1965).
3. Helfrich, W. and Schneider, W. G., *J. Chem. Phys.* **44**, 2902 (1966).
4. Dresner, J., *RCA Review* **30**, 322 (1969).
5. Zschokke-Gränacher, I., Schwob, H. P. and Baldinger, E., *Solid State Comm.* **5**, 825 (1967).
6. Baldinger, E., Schwob, H. P., Zschokke-Gränacher, I., Bericht über die Herbsttagung der Schweiz. *Phys. Gesellschaft*, No. 20, 14 (1967).

7. Schwob, H. P., Zschokke-Gränacher, I., 4th Molecular Crystal Symposium, p. 136, 1968.
8. Schwob, H. P., Fünfschilling, J. and Zschokke-Gränacher, I., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **10**, 39 (1970).
9. Schwob, H. P., Zschokke-Gränacher, I., Baldinger, E., *Helv. Phys. Acta* **42**, 939 (1969).
10. Parmenter, R. H. and Ruppel, W., *J. Appl. Phys.* **30**, 1548 (1959).
11. Helfrich, W., "Space-charge-limited and volume-controlled currents in organic solids," Beitrag im Buche "Physics and chemistry of the organic solid state," Volume III (Interscience Publishers, 1967).
12. Pope, M. and Burgos, J., *Mol. Cryst.* **1**, 395 (1966).
13. Amberger, R. W. und Flammersfeld, A., *Z. Naturforschung* **23a**, 311 (1968).
14. Mark, P. and Helfrich, W., *J. Appl. Phys.* **33**, 205 (1962).
15. Helfrich, W. and Mark, P., *Z. Phys.* **171**, 527 (1962).
16. Adolph, J., *Helv. Phys. Acta* **38**, 409 (1965).
17. Schadt, M., *Helv. Phys. Acta* **41**, 1349 (1968).
18. Mehl, W., *Solid State Comm.* **6**, 549 (1968).
19. Gränacher, I. and Adolph, J., Organic Crystal Symposium, Chicago, 1965.
20. Lampert, M. A. and Mark, P., "Current Injection in Solids", (Academic Press, 1970).
21. Schwob, H. P. and Zschokke-Gränacher, I., eingereicht in Solid-St. Electron.
22. Kepler, R. G., "Organic Semiconductors", herausgegeben von Brophy, J. J. (The Macmillan Company, New York, 1962) Seite 1.
23. Avakian, P. and Merrifield, R. E., *Mol. Cryst.* **5**, 37 (1968).
24. Groff, R. P., Merrifield, R. E., Avakian, P. and Tomkiewicz, Y., *Phys. Rev. Letters* **25**, 105 (1970).
25. Suna, A., *Phys. Rev.* **B1**, 1716 (1970).