

Daniela Donhauser

**Correlation between Structural
and Electronic Properties of
Co-Evaporated
Doped Organic Thin Films**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag







Correlation between Structural and Electronic Properties of Co-Evaporated Doped Organic Thin Films

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer Doktorin
der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von Dipl.-Phys. Daniela Donhauser
aus Nürnberg

eingereicht am: 25.10.2013

mündliche Prüfung am: 20.11.2013

1. Referent: Prof. Dr.-Ing. W. Kowalsky
2. Referent: Prof. Dr. rer. nat. R. R. Schröder

Druckjahr: 2014



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2014

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2014

Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig
Fakultät Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2014

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2014

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-95404-830-4

eISBN 978-3-7369-4830-3



Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Hochfrequenztechnik der TU Braunschweig. Mein Dienstort war dabei das Innovationlab in Heidelberg, ein Spitzencluster für organische Elektronik, in dem verschiedene Universitäten und Industrieunternehmen zusammenarbeiten. Da zu Beginn dieser Arbeit keinerlei Laborflächen in Heidelberg vorhanden waren, konnte diese Arbeit nur in so kurzer Zeit fertig gestellt werden, weil eine Vielzahl an Leuten tatkräftig zusammengearbeitet und dabei auch eine gehörige Portion Pragmatismus und Eigeninitiative an den Tag gelegt haben. Im Folgenden möchte ich mich bei allen Leuten bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt Prof. Dr. Wolfgang Kowalsky, Leiter des Instituts für Hochfrequenztechnik, für die ausgezeichnete Betreuung dieser Arbeit und dafür, dass er immer ein offenes Ohr für mich hatte und mir ein sehr eigenverantwortliches wissenschaftliches Arbeiten ermöglicht hat. Daneben bin ich ihm für die Möglichkeit sehr dankbar, meine Ergebnisse bei einer so großen Anzahl an nationalen und internationalen Konferenzen vorzustellen. Weiterhin gilt mein Dank Prof. Dr. Rasmus R. Schröder (Universität Heidelberg) für die Übernahme der Zweitkorrektur sowie Prof. Dr. Achim Enders (TU Braunschweig) für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Dr. Michael Kröger hat überdurchschnittlich viel Zeit und Engagement in die Planung und den Aufbau des Innovationlabs und der Analytikgruppe gesteckt. Dafür und vor allem für die ausgezeichnete Betreuung dieser Arbeit möchte ich ihm sehr herzlich danken. Weiterhin gilt mein Dank Dr. Robert Lovrinčić für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit in der Endphase.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des BMBF-Projektes MESOMERIE. Auf experimenteller Seite waren an diesem Projekt neben dem Institut für Hochfrequenztechnik der TU Braunschweig auch das Institut für Oberflächenphysik und Infrarotspektroskopie der Universität Heidelberg, sowie das Institut für Oberflächenforschung der TU Darmstadt beteiligt. Dabei möchte ich vor allem Dr. Tobias Glaser, Maybritt Kühn und Dr. Eric Mankel für die tolle Zusammenarbeit danken, die erst dazu geführt hat, dass wir ein so umfassendes Verständnis der Dotierung von CBP mit MoO_3 erreichen konnten. Dr. Tobias Glaser und Sebastian Beck möchte ich daneben für die Herstellung der Filme auf den gekühlten Substraten danken.



Die in der vorliegenden Arbeit präsentierten TEM-Messungen entstanden an der Universität Heidelberg in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rasmus R. Schröder, dem ich an dieser Stelle für die Möglichkeit danken möchte, dass ich eine so große Anzahl Messungen mit seiner Arbeitsgruppe durchführen konnte. Dr. Martin Pfannmöller, der für einen Großteil der TEM-Spektroskopie Messungen verantwortlich war, möchte ich für die vielen Stunden am Kronos danken, bei denen wir jedes mal mindestens einen Schritt weiter gekommen sind (wenn dem nicht technische Probleme entgegenstanden) und dafür, dass er mir stets geduldig alle TEM-Fragen beantwortet hat. Anne K. Kast hat sich mit sehr großem Engagement um den Großteil der Tomographiemessungen und Auswertungen gekümmert. Vielen Dank für die sehr nette und fruchtbare Zusammenarbeit. Im Bereich TEM möchte ich mich daneben auch bei Dr. Levin Dieterle und Dr. Katrin Schultheiß bedanken, die ebenfalls mit großem Engagement dazu beigetragen haben, dass wir so viele Daten über die Struktur der dotierten CBP-Filme sammeln konnten.

Für das kritische Korrekturlesen dieser Arbeit, bzw. Teilen davon, möchte ich Dr. Robert Lovrinčić, Anne K. Kast, Dr. Michael Kröger, Dr. Tobias Glaser und Maybritt Kühn danken.

Ebenso gebührt auch allen Studenten großer Dank für ihr Engagement sowohl beim Laboraufbau (vor allem in der Anfangszeit des iL), als auch bei ihrer wissenschaftlichen Arbeit. Namentlich genannt werden sollen hier Benjamin Martini, Markus Götz, Alexander Müller-Brand, Ilja Vladimirov, Johannes Ostermann und Dominik Daume.

Meinem Kollegen Dr. Thomas Winkler danke ich für die tolle Einarbeitung in Braunschweig während der ersten Wochen meiner Promotion, die mir den Aufbau der Labore in Heidelberg sehr vereinfacht hat.

Allen meinen iL-Kollegen möchte ich ganz herzlich für die tolle Zeit am Innovationlab danken. Leider kann ich an dieser Stelle nicht alle aufzählen, möchte aber neben den oben bereits Genannten an dieser Stelle noch besonders Rebecca Saive, Christoph Leonhard, Janusz Schinke, Julia Maibach, Diana Nanova und Michaela Sauer erwähnen.

Meinen Eltern, ohne die ich nie soweit gekommen wäre, danke ich dafür, dass sie in jeder Lebenslage für mich da sind. Zu guter Letzt möchte ich noch meinem Freund Kay Egloff, neben der Hilfe bei der Bildbearbeitung, vor allem für seine liebevolle Unterstützung während meiner gesamten Promotion danken.

Kurzfassung

Bei Bauteilen auf Basis von organischen Halbleitern, wie zum Beispiel organischen Leuchtdioden (engl. organic light emitting diode, OLED) oder organischen Solarzellen, werden häufig elektrochemisch dotierte Transportschichten eingesetzt, wodurch die Betriebsspannung verringert werden kann. Auch wenn sich damit heutzutage sehr effiziente Bauteile realisieren lassen, fehlt eine umfassende Beschreibung der physikalischen Prozesse die der elektrochemischen Dotierung zu Grunde liegen. Beispielsweise wurde für eine Vielzahl an Materialsystemen gezeigt, dass die Dotiereffizienz, d.h. das Verhältnis von eingebrachten Dotanten und der Anzahl der erzeugten freien Ladungsträger, oft nur wenige Prozent beträgt. In der vorliegenden Arbeit wird als Modellsystem der organische Halbleiter CBP (4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl) dotiert mit dem Übergangsmetalloxid Molybdänoxid (MoO_3) verwendet, um der Frage nachzugehen, worin der Ursprung für die geringe Dotiereffizienz liegt.

Eine mögliche Erklärung wäre eine Agglomeration der Dotanten. Um Informationen über die strukturellen Eigenschaften der dotierten Filme zu erhalten, wurden verschiedene Messmodi der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eingesetzt. Mittels TEM-Spektroskopie in zwei verschiedenen Energieregimen konnte nachgewiesen werden, dass MoO_3 agglomeriert, wenn es mit CBP koverdampft wird. Elektronentomographie zeigte eine filamentartige Struktur der MoO_3 -Agglomerationen, bei der die Fäden bevorzugt senkrecht zum Substrat aufwachsen. Die Länge der Fäden kann dabei über die Substrattemperatur während des Aufdampfprozesses kontrolliert werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Anisotropie bezüglich der Topologie auch mit einer Anisotropie in den elektrischen Eigenschaften einhergeht. Zwei verschiedene Bauteilstrukturen wurden hergestellt, bei denen der Ladungstransport entlang und senkrecht zu den Fäden untersucht werden konnte. Es zeigte sich, dass sowohl Leitfähigkeit als auch Aktivierungsenergie richtungsabhängig sind.

Die Erkenntnisse über die Topologie der dotierten Filme, sowie ihre elektrischen Eigenschaften, wurden mit Messungen der elektronischen Struktur mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie und Photoelektronenspektroskopie (PES) verknüpft. Auf der Basis all dieser Ergebnisse wurde ein Modell entwickelt, das den Ladungstransport der dotierten Schichten in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration beschreibt.

Neben den Untersuchungen zur p-Dotierung mittels Koverdampfung wurde im letzten

Teil der Arbeit die n-Dotierung betrachtet. Dabei wurde der Dotant LiF als dünner Film zwischen dem organischen Film und der Metallkathode aufgedampft. Die Bauteileigenschaften von OLEDs mit TPBi (1,3,5-tris (2-N-phenylbenzimidazolyl) benzene) als Elektronenleiter und einer LiF-Zwischenschicht wurden in Abhängigkeit des Aufdampfwinkels untersucht. Im Vergleich zu OLEDs die bei 0° oder 42° hergestellt wurden konnte für OLEDs bei 72° keine Lichtleistung mehr detektiert werden und die IV-Charakteristik wies darauf hin, dass die Ladungsträgerinjektion von einem der Kontakte unzureichend war. Daher wurde der LiF/TPBi-Kontakt mittels PES untersucht und eine, im Vergleich zum reinen TPBi, abnehmende Fermi-niveauverschiebung in Richtung des TPBi LUMO (engl. lowest unoccupied molecular orbital) mit größer werdendem Depositionswinkel gemessen. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass der Grad der n-Dotierung mit steigendem Aufdampfwinkel abnimmt, was die Fehlfunktion der OLED erklären kann.

Abstract

Devices based on organic semiconductors, like organic light emitting diodes (OLEDs) or organic solar cells, often comprise electrochemically doped charge transport layers, which lower the operating voltage of these devices. Although very efficient devices can be realized nowadays, a comprehensive description of the physical processes taking place in electrochemically doped thin films is still missing. For instance, it was shown for a variety of different material systems that the doping efficiency, defined as the number of free charge carriers compared to the number of incorporated dopants, often amounts to only a few per cent. In the present thesis, the organic semiconductor CBP (4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl), doped with the transition metal oxide molybdenum oxide (MoO_3), is used as a model system to investigate the origin for this low doping efficiency.

One explanation for the low doping efficiencies would be clustering of the dopants. To gain information about the structure of the doped films, different measurement modes of transmission electron microscopy (TEM) were applied. Using TEM spectroscopy in two different energy regimes, it could be proven that MoO_3 agglomerates, when it is co-evaporated with CBP. Electron tomography revealed filamentous structures, with filaments preferentially oriented perpendicular to the substrate. Furthermore, it was shown that the length of the filaments can be controlled by the substrate temperature during film deposition.

The structural anisotropy was found to correlate with an electrical anisotropy. Two different device structures were fabricated which allowed for measuring current transport parallel and perpendicular to the filaments and conductivity as well as activation energy were found to be direction-dependent.

The findings about the topology of doped films, as well as their electrical properties, were correlated with measurements of the electronic properties, obtained by Fourier transform infrared spectroscopy and photoelectron spectroscopy (PES). Based on all results, a model was developed to describe charge transport in MoO_3 -doped CBP films as a function of the doping concentration.

Beside the investigations about p-type doping of co-evaporated thin films, n-doping via interface doping was considered in the last part of the present thesis. Here, the dopant LiF was inserted as thin layer between organic film and the metal cathode. The device



performance of OLEDs with TPBi (1,3,5-tris (2-N-phenylbenzimidazolyl) benzene) as electron transport layer and a LiF interlayer was investigated as a function of evaporation angle. Compared to OLEDs which were fabricated at 0° and 42° deposition angle, OLEDs which were deposited at 72° did not emit light and IV characteristics which are typical for single-carrier devices were found. Therefore, the LiF/TPBi interface was investigated using PES. Compared to pristine TPBi, a decreasing Fermi level shift towards the TPBi LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) was found for increasing deposition angle. This indicates weaker n-type doping for increasing deposition angle, which can explain the failure of the device.



Contents

1	Introduction	1
1.1	Motivation	3
1.2	Outline	5
2	Theoretical Background	7
2.1	Organic Semiconductors	7
2.2	Theory of Charge Transport in Disordered Organic Semiconductors . . .	8
2.3	Doping of Organic Semiconductors	11
2.3.1	Integer Charge Transfer Model	11
2.3.2	Intermolecular Orbital Hybridization	13
2.3.3	Internal Interface Charge Transfer Doping Model	15
2.3.4	Influence of Doping on Mobility	16
2.4	IV Characteristics	17
2.5	Charge Injection at Contacts	19
2.5.1	MoO ₃ Injection Layers	19
2.5.2	LiF Injection Layers	20
2.6	OLED Theory	21
2.6.1	Working Principle of OLEDs	21
2.6.2	OLED Stack Employed in this Work	23
3	Experimental Details	25
3.1	The Clustertool: An Integrated UHV System	25
3.2	Analytical Methods	28
3.2.1	Transmission Electron Microscopy	28
3.2.1.1	TEM Spectroscopy	29
3.2.1.2	Electron Tomography	33
3.2.1.3	Microscopes	34



3.2.2	Probing Electronic Properties	35
3.2.2.1	Photoelectron Spectroscopy	35
3.2.2.2	FTIR Spectroscopy	37
3.2.3	Electrical Measurements	38
3.2.3.1	IV and Cryo-IV Measurements	38
3.2.3.2	OLEDs	39
3.3	Sample Preparation	39
3.3.1	Thin Film Growth	39
3.3.2	Materials	41
3.3.2.1	CBP	41
3.3.2.2	MoO ₃	42
3.3.3	Preparation of TEM Samples	42
3.3.4	Device Fabrication	44
3.3.4.1	Hole-Only Devices	45
3.3.4.2	OLEDs	49
4	MoO₃-Doped CBP Thin Films	51
4.1	Structural Investigations	51
4.1.1	Bright-Field TEM	51
4.1.2	TEM Spectroscopy	54
4.1.2.1	ESI in the Core Loss Regime	55
4.1.2.2	ESI in the Low Loss Regime	57
4.1.3	Electron Tomography	60
4.1.4	Influence of the Substrate Temperature	71
4.1.5	Discussion of Filament Diameter	78
4.1.6	Description of MoO ₃ Filament Growth	80
4.2	Electronic Properties	85
4.2.1	The CBP/MoO ₃ Interface	85
4.2.2	Electronic Investigations of Doped Films	86
4.2.2.1	Influence of Charge Transfer on Electronic Properties	87
4.2.2.2	Doping Efficiency	91
4.3	Electrical Measurements	93
4.3.1	Probing the Electrical Anisotropy	93



4.3.2	Determination of Activation Energies from Temperature-Dependent IV Measurements	97
4.3.3	Influence of Substrate Temperature on Electrical Properties	101
4.4	Doping Model Based on Structural, Electronic and Electrical Findings . .	102
4.4.1	Factors Influencing the Doping Efficiency	102
4.4.2	Description of Charge Transport in MoO ₃ -Doped CBP Layers . .	104
5	Angle Dependence of LiF/TPBi Interface	111
5.1	Performance of OLEDs with Different Deposition Angles	111
5.2	Investigation of the TPBi/LiF Interface using XPS	116
6	Conclusion	121
6.1	Summary	121
6.2	Outlook	123
A	Molecular Structures	127
B	Journal Publications and Conference Presentations	129
	Bibliography	133



List of Abbreviations

AFM	atomic force microscopy
BHJ	bulk heterojunction
DFT	density functional theory
DOS	density of states
EELS	electron energy loss spectroscopy
ESI	electron spectroscopic imaging
FIB	focused ion beam
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
IPES	inverse photoemission
ITO	indium tin oxide
OLED	organic light emitting diode
PES	photoelectron spectroscopy
PSD	power spectral density
SEM	scanning electron microscopy
STM	scanning tunneling microscopy
TEM	transmission electron microscope
TMO	transition metal oxide
UHV	ultra high vacuum
UPS	ultraviolet photoelectron spectroscopy
XPS	x-ray photoelectron spectroscopy



1 Introduction

Since the discovery of electroluminescence in organic materials in 1955 by Bernanose^[1], enormous progress has been made in enhancing efficiencies for electric devices based on organic semiconductors like organic light emitting diodes (OLEDs). The first OLED was already realized by Helfrich et al. in 1965^[2]. As the anthracene crystals used in this work were several microns in thickness, operating voltages of several hundred volts were required. The breakthrough came with Tang and vanSlyke, who presented the first organic light emitting thin film device based on organic small molecules deposited via thermal evaporation in 1987^[3]. The bilayer structure of diamine and Alq₃¹ had operating voltages below 5 V, making the field of organic electronics also interesting for technical applications. Since then, the efficiency increased continuously and products based on organic semiconductors finally captured the market. Nowadays, for example cell phones are equipped with OLED displays and also curved OLED TVs are already commercially available.

Even though the semiconductor industry is still dominated by inorganic materials like silicon or gallium arsenide, organic semiconductors have outstanding properties making them superior to inorganics for specific applications. They can, for instance, be processed via simple deposition techniques like thermal evaporation, spincoating or printing. Compared to inorganics, no lattice matching of the used materials is required so that deposition on almost any kind of substrate (e.g. glass or flexible plastic foils) is feasible. This offers the possibility to fabricate bendable^[4] as well as translucent electrical devices^[5,6]. Since an almost unlimited number of organic compounds is available and properties of these materials can quite easily be changed, for instance by modifying or adding side groups^[7], it is conceivable to provide tailored materials with all kinds of functionalities.

In the early days the performance of organic devices was quite limited since intrinsic

¹Only the abbreviations commonly used for organic semiconductors are mentioned throughout the text. The correct chemical formulae can be found in appendix A, where also the molecular structure for all materials used for experiments in this work is depicted.

organic layers exhibit very low charge carrier densities as well as low mobilities. After introducing the concept of electrochemical doping, as it is commonly used for inorganic devices, the performance of organic components could be enhanced significantly. Efficient state-of-the-art devices like small molecule organic solar cells, as well as organic light emitting diodes, are often realized by employing p-i-n structures where an intrinsic layer is sandwiched between n- and p-doped transport layers^[8,9].

For electrochemical doping various concepts have been reported in literature. As first demonstrated by Shirakawa in 1977 for Polyacetylene^[10], exposure to oxidizing gases like iodine, oxygen or bromine can lead to an increase of conductivity due to p-type doping^[11–14]. Because for n-type doping materials with very high lying HOMO levels are required, which are very unstable against oxygen, it is more difficult to find suitable materials^[8]. One approach is the use of alkali metals like lithium or cesium. They are normally deposited as a very thin film between the organic layer and the metal cathode^[8,15–17], but can also be co-evaporated with the organic host material^[18]. Since such small dopants can easily diffuse through the device, problems regarding stability and processability can occur^[17,19].

Therefore, another approach, which leads to better device stability^[8], is introducing organic molecular dopants, most commonly via co-evaporation with the organic host material. Several molecular dopants have been successfully applied in the past. Molecules used for n-type doping are, for example, TTN^[20] or CoCp₂^[21]. For p-type doping, for instance, DDQ, TCNQ^[22] or F₄-TCNQ were applied, with the latter being the most prominent one. F₄-TCNQ was shown to be a very efficient dopant for a various organic materials like 1-TNATA^[23], ZnPc^[24], m-MTDATA^[25] or VOPc^[26]. Nonetheless, it turned out that F₄-TCNQ is quite inefficient for doping wide-band gap materials with very deep lying HOMO levels like CBP, α -NPD or TCTA^[23]. This is probably due to the fact that the HOMO levels of these materials are significantly higher than the LUMO of F₄-TCNQ (5.24 eV^[24]). Instead, transition metal oxides (TMOs) like WO₃^[27], ReO₃^[28], or MoO₃^[29,30] were found to be a suitable material class for efficient p-type doping of materials because of their very deep lying LUMO levels.

The control of the doping process and other improvements like introducing new device architectures and materials have led to very efficient organic devices. For example, white OLEDs were recently reported to achieve over 100 lm/W at 1000 cd/m²^[31]. Nonethe-