

Abstract

The aim of this work is the understanding of the doping effect on hole transport in triarylamine-based crosslinkable materials (called XTPD). These materials consist of molecules of triphenylene-diamine derivatives with two oxetane side groups, which allow crosslinking by cationic ring-opening polymerization (CROP). The crosslinking mechanism leads to conversion of soluble molecules into an insoluble polymer network after solution processing. The insoluble polymer permits the multilayer deposition for the optimization of devices for displays and lighting. Potentially, solution processes are preferred in large area display applications and lighting because of their low cost and large area manufacturing possibilities.

Triarylamine-based molecules are generally used in multilayer organic light-emitting diodes (OLED) as hole injection and transport layers. The low oxidation potential (or HOMO) of these materials (similar to typical materials used as anode) is optimal for hole injection. An efficient transport layer requires a high conductivity to reduce the operating voltage of the device. It is well known that the conductivity of organic layers can be enhanced remarkably by doping. In the case of XTPD, the initiator required to start the crosslinking leads to doping of the polymerized material. This results in an increase of the conductivity of XTPD materials. Controlling the doping and its effect on the conductivity, mobility and charge carrier concentration will help to develop devices with better performance.

This work focuses on the hole transport in XTPD. Hole-only devices featuring one unique layer were manufactured. They consist of an injecting contact for holes (ITO, indium-tin-oxide), the XTPD layer with different doping concentrations, and an electron blocking contact as cathode (in most cases aluminium).

For the understanding of hole transport in XTPD materials, the main transport parameters (mobility, conductivity and hole concentration) have been measured by different techniques: Charge carrier extraction by linearly increasing voltage (CELIV), admittance spectroscopy, and J - V characteristics.

Two distinct voltage intervals can be distinguished: (1) within the low voltage interval ($V < 1V$ approx.) injection of charge carriers can be disregarded; (2) high voltage interval or operating voltages ($V > 1V$ approx.), when the injected holes become dominant.

At low voltages, the CELIV technique is used to measure the charge mobility, conductivity and doping-induced hole concentration. Although it is well known that doping influences considerably the mobility in organic materials, the measured hole mobility at low voltages is independent of the doping concentration ($\mu \sim 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). From admittance spectroscopy it is deduced that two different sets of traps (shallow and deep) control the charge transport in XTPD. Within the low voltage domain, the mobility is limited by deep traps. It is obtained from J - V characteristics, that the empty deep trap density (or effective deep trap density) is independent of the doping concentration, resulting in an energy landscape similar for every doping concentration. As holes move in a similar energy landscape, mobility must be independent of doping.

Furthermore, only a small fraction ($\sim 1 \%$) of the doping molecules induce a mobile hole in XTPD. As the doping-induced hole density dominates over the injected hole density, current density follows a nearly Ohmic behavior.

At high voltages, the mobile charge carrier concentration and mobility can be estimated from the J - V characteristics. In this domain, the mobility ($\mu \sim 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) is between one and two orders of magnitude higher than in the low voltage interval. Once injection of holes occurs, deep traps get completely filled. Consequently, holes can flow through the sample as no deep traps exist in the material, i.e. the hole-current is only limited by shallow traps. Additionally, the mobility is enhanced upon doping. This phenomenon is explained as an increase of mobile carriers by increasing doping concentration.

Doping not only provides traps to the sample, but carriers as well. Doping-induced carriers fill the traps. As a result, the additionally injected holes have a smaller probability to be trapped. In this way, doping contributes to an increase of the mobile hole density (mobile carriers) and mobility.

Kurzzusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss von Dotierung auf den Lochtransport in Triarylamin-basierten vernetzbaren Materialien (so genannten XTPD) zu verstehen. Diese Materialien bestehen aus Molekülen von Triphenylen-Diamin-Derivaten mit zwei Oxetan-Seitengruppen, die die Vernetzung durch kationische Ringöffnung (CROP) ermöglichen.

Durch den Vernetzungsmechanismus ist es möglich, lösliche Moleküle nach der Prozessierung in ein unlösliches Polymernetzwerk zu überführen. Das erhaltene unlösliche Polymer ermöglicht den Aufbau von Mehrschichtstrukturen aus Lösung zur Optimierung von Bauteilen für Bildschirme und Beleuchtungsanwendungen. Potenziell verringert die Herstellung aus Lösung die Prozesskosten erheblich, und ermöglicht die Produktion von großen Bildflächen.

Triarylamin-basierte Moleküle werden im Allgemeinen bei mehrschichtigen OLED-Bauteilen als Lochinjektions- und Lochtransportschichten verwendet. Das niedrige Oxidationspotential (oder HOMO) dieser Materialien (ähnlich wie typische Anodenmaterialien) erleichtert die Lochinjektion. Eine effiziente Transportschicht braucht eine hohe Leitfähigkeit, damit die Betriebsspannung des Bauteils reduziert wird. Es ist bekannt, dass die Leitfähigkeit organischer Schichten durch Dotierung deutlich verbessert wird. Im Fall von XTPD bewirkt der zur Vernetzung eingesetzte Initiator außerdem eine Dotierung des vernetzten Materials. Die Dotierung führt zu einer Zunahme der Leitfähigkeit von XTPD-Materialien. Die Kontrolle der Dotierung und ihres Einflusses auf die Leitfähigkeit, die Beweglichkeits- und die Ladungsträgerkonzentration können dazu beitragen, Bauteile mit besseren Eigenschaften zu entwickeln.

Da diese Arbeit auf den Lochtransport in XTPD zielt, wurden unipolare Bauteile mit einer Schicht aus einem Material hergestellt. Die verarbeiteten Bauteile bestehen aus einem injizierenden Kontakt für Löcher (ITO), der untersuchten XTPD-Schicht (konkret OTPD oder QUPD) mit verschiedenen Dotierungskonzentrationen und einer elektronblockierenden Kathode (vorwiegend Aluminium).

Für das Verständnis des Lochtransports in XTPD-Materialien sind die Transportparameter (Beweglichkeit, Leitfähigkeits- und Lochkonzentration) durch verschiedenen Techniken gemessen worden: Extraktionsstrom bei steigender Spannung (current extraction by linearly increasing voltage, CELIV), Admitanzspektroskopie und Strom-Spannungs- (J - V) Kennlinien.

Zwei Spannungsbereiche können unterschieden werden: (1) Im Bereich niedriger Spannungen ($V < 1\text{ V}$) kann Ladungsträgerinjektion vernachlässigt werden; (2) Bei höheren Spannungen oder Betriebsspannung ($V > 1\text{ V}$), dominieren die injizierten Löcher den Strom.

Im Bereich niedriger Spannungen wird die CELIV-Technik verwendet, um die Ladungsträgerbeweglichkeit, die Leitfähigkeit und die Löcherkonzentration zu bestimmen.

Obwohl bekannt ist, dass die Dotierung die Beweglichkeit in organischen Materialien beeinflusst, ist die gemessene Löcherbeweglichkeit ($\sim 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) unabhängig von der Dotierungskonzentration im niedrigen Spannungsbereich. Aus den Admitanzspektren folgt, dass zwei verschiedene Arten von Fallen (flache und tiefe Fallen) den Ladungsträgertransport in OTPD und QUPD bestimmen. Innerhalb des niedrigen Spannungsbereichs wird die Beweglichkeit von tiefen Fallen begrenzt. Die J - V Kennlinien zeigen, dass die Dichte leerer, tiefer Fallen (oder die effektive Dichte tiefer Fallen) von der Dotierungskonzentration unabhängig ist, und zu einer dotierungsunabhängigen Energielandschaft führt. Da die Löcher sich in einer ähnlichen Energielandschaft bewegen, muss die Beweglichkeit dotierungsunabhängig sein. Weiterhin führt nur ein kleiner Anteil der Dotanden ein bewegliches Loch herbei: QUPD (1%) und OTPD (0,3%). Da die dotierungsinduzierte Löcherdichte über die injizierte Löcherdichte dominiert, zeigt die Stromdichte einem nahezu ohmschen Verlauf.

Innerhalb des hohen Spannungsbereichs können die Konzentration und die Beweglichkeit der beweglichen Ladungsträger aus der J - V Kennlinien abgeleitet werden. In diesem Bereich ist die Beweglichkeit ($\sim 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) zwischen ein und zwei Größenordnungen höher als im niedrigen Spannungsbereich. Sobald Injektion von Löchern vorkommt, werden tiefe Fallen völlig gefüllt. Folglich können Löcher durch die Probe fließen, da keine tiefen Fallen im Material existieren, d.h. der Lochstrom nur von flachen Fallen begrenzt wird. Außerdem ist die Beweglichkeit mit der Dotierung erhöht. Dieses Phänomen kann als eine Zunahme von injizierten beweglichen Löchern mit zunehmender Dotierung erklärt werden.

Die Dotierung bringt nicht nur Fallen in die Probe, sondern auch Ladungsträger. Dotierungsinduzierte Ladungsträger füllen die Fallen und tragen zu einer Zunahme der injizierten Dichte beweglicher Löcher und der Beweglichkeit bei.