

Materialien für heute und morgen

Elektron-Elektron-Wechselwirkungen bestimmen die optischen und elektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter.

Anna Köhler



Organische Elektronik kommt seit rund 40 Jahren im Alltag vor und erobert immer neue Anwendungen.

Fast jeder verwendet heute organische Halbleiter: Sie lassen das Display im Mobiltelefon und im Fernsehbildschirm kristallklar leuchten. Im Fotokopierer und im Laserdrucker sind sie dafür verantwortlich, dass der Toner elektrostatisch an der beleuchteten Stelle angelagert wird und dort fixiert werden kann. Inzwischen rücken neben klassischen Anwendungen wie flexiblen Solarzellen auch neuartige wie bioelektronische Sensoren und beschichtete Elektrotextilien in den Fokus.

Ein Halbleiter besitzt eine elektrische Leitfähigkeit, die zwischen der eines Isolators und eines Metalls liegt. Meist befinden sich die Energieübergänge zwischen gefüllten und leeren Zuständen im sichtbaren Spektralbereich, sodass viele Halbleiter Licht absorbieren und emittieren können. Daher kommen sie neben Transistoren auch für Solarzellen und Leuchtdioden bzw. Diodenlaser zum Einsatz. Am weitesten verbreitet sind Halbleiter aus anorganischen Materialien wie Silizium, Germanium, Galliumarsenid oder Galliumnitrid. Bereits früh gelang es, ihre Leitfähigkeit kontrolliert zu modifizieren und sie so für elektronische Bauteile, insbesondere Feldeffekttransistoren, zu nutzen.

Organische Halbleiter bestehen dagegen im Wesentlichen aus Kohlenstoff und Wasserstoff sowie einem ge-

ringen Anteil an Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. Sie liegen als Polymere oder niedermolekulare Verbindungen vor. Erste Untersuchungen ihrer Halbleitereigenschaften begannen in den 1950er-Jahren, breites wissenschaftliches Interesse riefen sie jedoch erst hervor, nachdem in den 1980er- und 1990er-Jahren ihre technologische Nutzung als Photoleiter beim Fotokopieren und als Emitter in Displays rasch voranschritt. Organische und anorganische Halbleiter unterscheiden sich deutlich in ihren optischen und elektronischen Eigenschaften. Daher lassen sich die Gesetzmäßigkeiten und Gleichungen für die anorganischen kristallinen Halbleiter nicht direkt auf ihre organischen Pendanten übertragen [1].

Vor allem Quantengroßeneffekte bestimmen die optoelektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter [2]. Das ist in einem ausgedehnten anorganischen Halbleiterkristall wie Silizium nicht der Fall. Dort kann die Wellenfunktion eines Elektrons durch den starken Überlapp der Atomorbitale in den kovalenten Bindungen weitgehend delokalisieren. Die elektronischen Zustände der zahlreichen Elektronen bilden ein dichtes und aufgrund der starken Kopplung breites Band von mehreren eV (**Abb. 1a**).

Die starke elektronische Kopplung zwischen benachbarten Plätzen des Kristallgitters impliziert eine hohe Beweglichkeit der Ladungen und damit eine hohe Dielek-

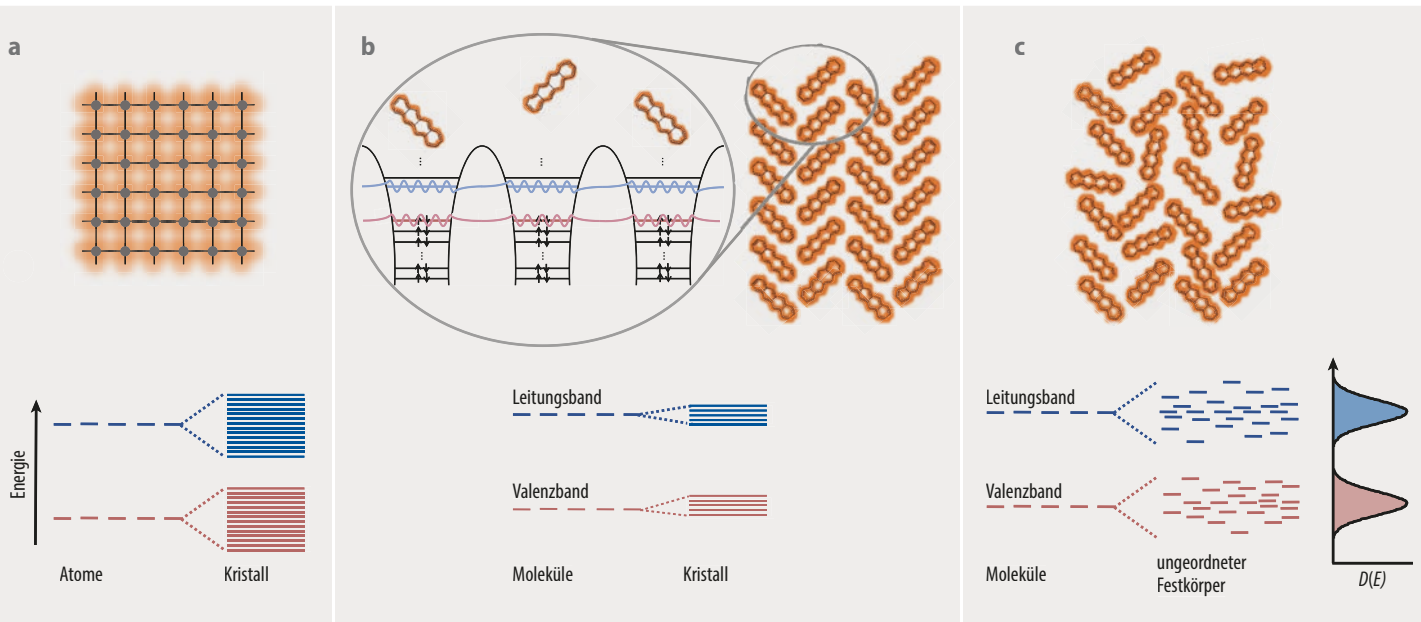


Abb. 1 Im anorganischen Halbleiterkristall (a) lässt die Delokalisierung der Elektronen durch kovalente Bindungen breite Bänder entstehen, die einen kohärenten Elektronentransport erlauben. Im Molekülkristall (b) ist die Delokalisierung innerhalb des Moleküls gut. Zwischen den Molekülen überlappen die Wellenfunktionen der Grenzorbitale (rosa und blau) aber nur schwach, sodass die resultierenden Bänder sehr schmal sind. Unordnung zerstört die Bänder (c) und führt zu einer Gauß-verteilter Zustandsdichte $D(E)$ der lokalisierten Molekülorbitale.

trizitätskonstante von etwa 11 bis 12. Wechselwirkungen zwischen Ladungen wie die Coulomb-Wechselwirkung oder die Austauschwechselwirkung werden effektiv abgeschirmt. Erst wenn eine Strukturierung des Halbleiters in Schichtsystemen (Quantum Wells) die Ausdehnung der Elektronenwellenfunktion in mindestens einer Dimension einschränkt, treten Quantengrößeneffekte zutage. Im organischen Halbleiter sind diese strukturbedingt vorgegeben. Kovalente Bindungen mit starker Kopplung bestehen nur innerhalb eines Moleküls.

Wenn Moleküle die Gitterplätze eines Kristallgitters belegen, besteht zwischen ihnen nur eine sehr schwache Van-der-Waals-Wechselwirkung. Die molekulare Elektronenwellenfunktion ist zwar delokalisiert, aufgrund der schwachen Kopplung zwischen den Molekülen sind die Bänder aber nur wenige 100 meV breit (**Abb. 1b**). Bei Raumtemperatur reichen bereits Gitterschwingungen, um die Kopplung zwischen den Molekülen und damit die Bandstruktur zu zerstören, sodass die Wellenfunktion von Elektronen sowie von angeregten Zuständen auf ein Molekül lokalisiert bleibt (**Abb. 1c**). Elektronentransport erfolgt durch inkohärentes, thermisch aktiviertes Tunneln („Hüpfen“) von einem Molekül zum nächsten. Das gilt auch im amorphen Film, in dem die Wellenfunktionen aufgrund der fehlenden Ordnung von vornherein auf ein Molekül lokalisiert sind. Die Variation der Molekülabstände im amorphen Film führt zudem zu einer Gauß-Verteilung der Energieniveaus der molekularen Zustände sowie ihrer Elektronenaffinität und ihres Ionisationspotentials. Die letzten beiden Größen entsprechen im anorganischen Halbleiter der Leitungsband- und der Valenzbandkante.

Aufgrund dieser strukturellen Variation im amorphen Film sind selbst in kettensteifen Polymeren die Wellenfunktionen der Elektronen in den höchsten besetzten und

den niedrigsten unbesetzten Orbitalen nicht vollständig entlang der (kovalent gebundenen) Polymerkette delokalisiert, sondern auf einen Teilabschnitt begrenzt. Ein Chromophor bezeichnet den Teil eines Moleküls, über den sich die Wellenfunktion des niedrigsten angeregten Zustands kohärent ausbreiten kann.

Infolge der Lokalisation der Elektronenwellenfunktionen auf ein Chromophor ist die Beweglichkeit der Ladungsträger gering, die Dielektrizitätskonstante beträgt etwa 3 bis 4. Wechselwirkungen zwischen Elektronen bestimmen die elektronischen Prozesse. Selbst wenn die Wellenfunktion in einer Dimension über makroskopische Dimensionen kohärent delokalisiert ist – wie im kristallinen Polydiacetylen-Polymer [3] –, impliziert die geringe elektronische Kopplung in den anderen beiden Dimensionen eine signifikante Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

Ein Beispiel ist die Größe der Austauschwechselwirkungsenergie, die in organischen Halbleitern mit mehreren hundert meV zwei bis drei Größenordnungen größer ist als in anorganischen Halbleiterkristallen. Wird ein Halbleiter angeregt, können sich die Spins der Elektronen zu 0 (Spin-Singulett) oder 1 (Spin-Triplett) addieren. Obwohl die Orbitale in beiden Fällen gleichermaßen mit Elektronen besetzt sind, unterscheidet sich die Energie der beiden Zustände durch die Austauschwechselwirkungsenergie. Diese skaliert in erster Näherung mit dem Überlapp der Wellenfunktionen des angeregten Elektrons und des verbleibenden Lochs. Die Begrenzung dieser Wellenfunktionen in kurzen Oligomeren führt zu einem hohen Überlapp und somit zu einer Austauschenergie von deutlich über 1 eV.

Ähnlich wie die Zustandsenergie eines Teilchens im Potentialkasten mit dessen Länge sinkt, reduziert sich auch die Austauschenergie mit zunehmender Oligomerlänge und konvergiert für halbleitende Polymere gegen einen

Wert von $0,7 \pm 0,1$ eV [4]. Dieser überraschend konstante Wert reflektiert einen vergleichbaren Wellenfunktionsüberlapp von Elektron und Loch für verschiedene konjugierte π -Polymere.

Diese verhältnismäßig große Austauschenergie verdeutlicht, weshalb es bis dahin kaum gelungen war, Phosphoreszenz organischer Halbleiter zu detektieren, wenn deren Fluoreszenz im roten Spektralbereich liegt. Der Triplett-Zustand ist dann aufgrund der hohen Austauschenergie so tief, dass die nichtstrahlende Zerfallsrate die Phosphoreszenzrate bei weitem übertrifft. Der nichtstrahlende Zerfall vom Triplett findet durch Emission von Schwingungen statt und wächst exponentiell mit sinkendem Energieabstand vom Grundzustand [5].

Technologisch wichtige Konsequenzen hat diese große Austauschwechselwirkungsenergie für organische Leuchtdioden (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs, **Infokasten**). In rein organischen Materialien weisen Triplett-Zustände keine beobachtbare Emission auf, sie entstehen aber bei der Rekombination von Elektron und Loch statistisch dreimal so häufig wie Singulett-Zustände. Bei einer großen Austauschwechselwirkungsenergie verbleibt die Energie eines Triplett-Zustands dort und kann nur als Wärme dissipiert werden. Das würde die Quantenausbeute der OLED auf 25 Prozent begrenzen. Stattdessen lassen sich organometallische Emittoren verwenden, bei denen ein eingebautes Schwermetallatom die Phosphoreszenz ermöglicht [6].

Alternativ ließe sich die Austauschwechselwirkungsenergie reduzieren. Dann kann sich der emittierende Singulett-Zustand durch einen thermisch aktivierten Energietransfer einstellen, was eine Quantenausbeute von 100 Prozent erlaubt [7]. Der Schlüssel besteht darin, durch geschickte Wahl der chemischen Struktur die Wellenfunktionen von Elektron und Loch auf verschiedene Bereiche des Moleküls zu lokalisieren. Ihr Überlapp muss dabei gering genug sein, um die Austauschwechselwirkungsenergie

klein zu halten, aber groß genug für eine ausreichende Oszillatorstärke im Singulett-Zustand. Das ist durch die Kombination von elektronenarmen und -reichen Molekülteilen möglich, insbesondere wenn sterische Gruppen eingebaut werden, die für Drehungen während des Übergangs und damit für eine Feinjustage des Überlapps sorgen.

Eine weitere Option besteht darin, Kohlenstoffatome des Moleküls durch vergleichsweise elektronenarmes Bor oder elektronenreichen Stickstoff auszutauschen. Dadurch entstehen kurzreichweitige Ladungsdichteaufteilungen, die gleichzeitig eine geringe Austauschenergie und eine hohe Oszillatorstärke aufweisen. Damit ist es gelungen, Halbleiter für OLEDs mit äußerst effizienter, farbreiner, blauer TADF-basierter Lumineszenz herzustellen [8]. Künftig gilt es, den Singulett-Zustand so weit energetisch zu stabilisieren, dass er unter dem Triplett liegt. Dann läuft der Energietransfer vom Triplett zum Singulett exothermisch ab [9].

Organische Solarzellen

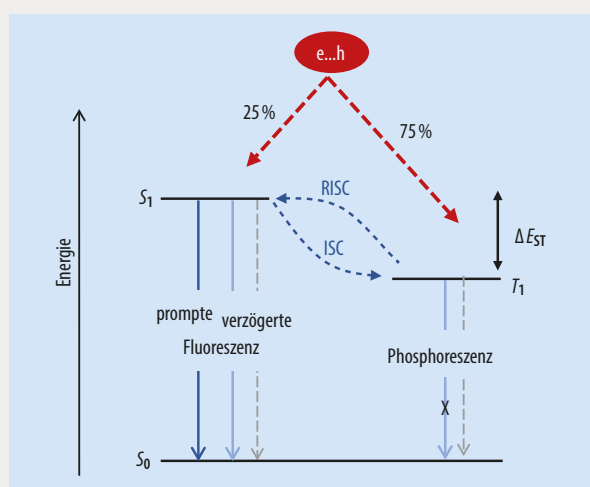
Die Funktionsweise einer organischen Solarzelle (Organic Solar Cell) ist genau umgekehrt zu OLEDs (**Abb. 2**): Dort wird Licht absorbiert und ein angeregter Zustand erzeugt, der sich in ein freies, ungebundenes Elektron und Loch aufspaltet. Wenn diese an den jeweiligen Elektroden extrahiert werden, fließt ein Photostrom. Bedingt durch die recht starke Delokalisierung und Abschirmung der Ladungen im anorganischen Halbleiter erzeugt Licht einfall dort sofort freie Elektronen und Löcher, während ein angeregter Zustand im organischen Halbleiter als ein auf ein Chromophor begrenztes Elektron-Loch-Paar zu interpretieren ist, das durch eine Coulomb-Wechselwirkungsenergie von mehreren hundert meV aneinander gebunden ist.

Um deren Aufspaltung zu erleichtern, kommt meist eine Mischung von zwei Materialien mit unterschiedlicher Elek-

Organische Leuchtdioden

Plaziert man einen organischen Halbleiter zwischen zwei Elektroden und legt eine Spannung an, wird an der Anode je ein Elektron in die π^* -Orbitale der angrenzenden Moleküle injiziert und an der Kathode je eines aus den doppelt besetzten π -Orbitalen der dortigen Moleküle extrahiert, d. h. es wird ein Loch injiziert. Elektron und Loch driften oder diffundieren durch den Halbleiter, bis sie sich auf einem Molekül treffen und einen angeregten Spin-Singulett-Zustand oder einen der drei Spin-Triplett-Zustände bilden. Statistisch gesehen werden also 75 Prozent der in einer OLED gebildeten Zustände Triplets sein (**Abb.**).

Die Spin-Auswahlregeln verhindern die Emission vom Triplett-Zustand zum Singulett-Grundzustand (Phosphoreszenz). Wenn aber Spin-Bahn-Kopplung als quantenmechanische Störung der Triplett-Wellenfunktion Anteile von Singulett-Zuständen beimischt, kann Phosphoreszenz auftreten. Eine hohe Spin-Bahn-Kopplung ist durch den Einbau von Schwermetallen möglich, aber auch Molekülschwingungen können die Bahndrehmomente verschiedener Orbitale – und dadurch die Spins – vermischen. Die Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht die Interkonversion (Intersystem Crossing, ISC, und Reverse Intersystem Crossing, RISC) zwischen Triplett- und Singulett-Zuständen und damit neben Phosphoreszenz auch den thermisch aktivierten Transfer eines angeregten Zustands vom (nicht oder nur schwach)



emittierenden Triplett zum stark emittierenden Singulett (Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF). Beide Prozesse sind wichtig, um effiziente OLEDs herzustellen.

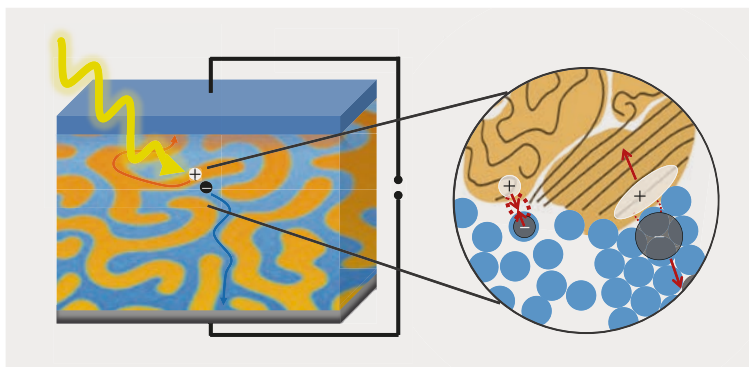


Abb. 2 In einer organischen Solarzelle erzeugt die Lichtabsorption in einem Film aus Donor- und Akzeptormaterial ein Coulomb-gebundenes Elektron-Loch-Paar. Dessen Aufspaltung an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche wird begünstigt, wenn die Donor- und/oder Akzeptorphase lokal orientiert und elektronisch wechselwirkend ist, sodass sich die Wellenfunktion der Ladung ausbreiten kann.

tronenaffinität (oder Ionisationspotential) zum Einsatz, d. h. ein Elektronendonator und ein Elektronenakzeptor. Das Elektron (bzw. Loch) des Paares kann aufgrund der Differenz der Elektronenaffinitäten (Ionisationspotentialen) vom ursprünglichen Chromophor auf einen benachbarten Akzeptor (Donor) transferieren und die Bindungsenergie reduzieren. Die Bindungsenergie dieses auf zwei Chromophore verteilten Elektron-Loch-Paares (Ladungstransferzustand, CT) bleibt jedoch eine Größenordnung über der thermischen Energie bei Raumtemperatur, was die Aufspaltung des CT-Exzitons in freie, bewegliche Ladungsträger weiter behindert. Dennoch waren bereits vor zehn Jahren Solarzellen mit Leistungsumwandlungseffizienzen um 13 Prozent möglich durch Fullerene als Akzeptor und halbleitende Polymere als Donor. Einen Effizienzschub auf 18 Prozent brachten lösliche, nicht-fullerene-basierte Akzeptormoleküle [10]. Dieser Fortschritt ist technologisch signifikant, da die Rekorderffizienzen für Solarzellen aus polykristallinem Silizium derzeit bei 23 Prozent liegen.

Wenn aber die Bindungsenergie zwischen Elektron und Loch im organischen Halbleiter sogar im CT-Zustand eine

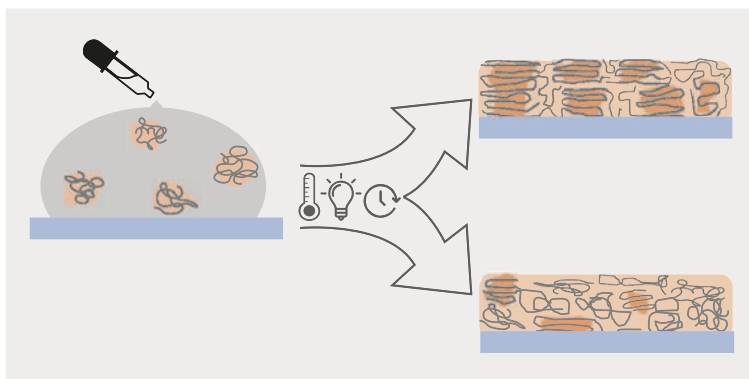


Abb. 3 Ein organischer Halbleiterfilm bildet sich nach der Auftragung aus Lösung. Nach der Trocknung kann der Film lokale Anordnungen von orientierten und elektronisch wechselwirkenden Chromophoren enthalten, die dessen Halbleitereigenschaften beeinflussen. Die Anzahl und Verteilung der Aggregate sowie der Grad ihrer elektronischen Kopplung sind durch Prozess- sowie Materialparameter bestimmt, also durch Temperatur des Substrats, Dampfdruck der Lösung, Trocknungsdauer bzw. durch das Molekulargewicht und seine Verteilung.

Größenordnung über der thermischen Energie liegt, wie können sich die Ladungsträger dann effizient trennen? Die Bindungsenergie kann lokal vergleichbar zur thermischen Energie sein, sodass Elektron und Loch frei werden, wenn sich die Wellenfunktionen von Elektron oder Loch dort ausbreiten können [11]. Dies kann entlang des kovalent gebundenen Rückgrats insbesondere von planaren Polymerketten geschehen oder auch zwischen günstig zueinander ausgerichteten, elektronisch wechselwirkenden Chromophoren (Aggregate). Die reduzierte Coulomb-Wechselwirkungsenergie ist mit zunehmender Ausdehnung des CT-Zustands als (umgekehrter) Quantum-Confinement-Effekt zu betrachten, analog zum Sinken der Austauschenergie mit zunehmender Oligomerlänge.

Weitere Beiträge zur Trennung liefern die energetische Unordnung im amorphen organischen Halbleiterfilm durch statistische lokale Erniedrigung der Bindungsenergie und durch Entropieeffekte sowie abstoßende Grenzflächenpotentiale zwischen Donor- und Akzeptordomänen. Theoretische Arbeiten sowie der Bau effizienter organischer Solarzellen haben diese Konzepte unter Beweis gestellt. Diese enthalten meist amorphe Domänen und auch solche mit elektronisch wechselwirkenden Aggregaten.

Die Kopplung zwischen Chromophoren im Aggregat beeinflusst neben der Bindungsenergie eines Elektron-Loch-Paares auch die Mobilität der Ladungsträger sowie die Oszillatorstärke und Energie der optischen Übergänge. Die optischen Eigenschaften solcher Ensembles sind vor allem für die Grenzfälle des H- oder J-Aggregats gut erforscht. Dagegen sind die Gesetzmäßigkeiten, nach denen sich organische Halbleiter zu Aggregaten organisieren, wenn aus der Lösung ein Film z. B. durch Aufschleudern hergestellt wird, noch nicht ausreichend verstanden (**Abb. 3**).

Bei der Filmbildung aus Lösung sind thermodynamische und kinetische Faktoren zu berücksichtigen. Entsprechend wirken sich die Temperatur der Lösung, ihr Dampfdruck und die Verteilung des Molekulargewichts der Chromophore auf die Bildung von Aggregationskeimen bei der lösungsbasierten Filmbildung aus [12]. Halbleitende Polymere sind aufgrund des ausgedehnten Systems von π -Elektronen steifer und synthesebedingt oft deutlich kürzer als die bisher untersuchten Kunststoffe, sodass sich bekannte Erkenntnisse nur bedingt übertragen lassen. Auch ist die Rolle des delokalisierten Systems von π -Elektronen in der Aggregatbildung bisher wenig adressiert. So ist der Mechanismus, wie sich eine Planarisierung des Polymerrückgrats und eine elektronische π - π -Wechselwirkung gegenseitig bedingen, kaum erforscht. Zwar gibt es Anzeichen, dass optische Anregung und möglicherweise die Planarisierung im angeregten Zustand die Aggregatbildung beeinflussen, aber diese Hinweise erlauben noch kein geschlossenes Bild. Die Art, Menge und Verteilung solcher Aggregate im organischen Halbleiterfilm beeinflussen die Effizienz von Solarzellen, Leuchtdioden und Transistoren. Entsprechend gilt es, die Gesetzmäßigkeiten der Filmbildung aus Lösung besser zu erforschen, will man lösungsbasierte Methoden für die Halbleiterprozessierung stärker in die Anwendung bringen und das volle technologische Potenzial dieser halbleitenden Kunststoffe nutzen.

Ausblick

Noch bestimmen durch thermisches Aufdampfen hergestellte Halbleiterfilme den Markt. Daraus hergestellte OLEDs finden in faltbaren Mobiltelefondisplays und gekrümmten Fernsehdisplays Verwendung und belegen, wie viel Grundlagenforschung bereits Eingang in Alltagstechnologien gefunden hat. Aufgrund ihrer hohen biomechanischen Kompatibilität eignen sich organische Halbleiter auch für organische Bioelektronik und Neurophysiologie. In Tests für klinische Anwendungen befinden sich Photorezeptoren in einer künstlichen Retina, die Erblindeten das Sehen ermöglichen soll [13], oder flexible, dehnbare Elektronikimplantate, die Nervenimpulse im Gehirn auslesen bzw. stimulieren, um neurologische Krankheiten zu behandeln [14]. Aber auch darüber hinaus wird ein tieferes Verständnis der optischen, elektronischen und morphologischen Eigenschaften organischer Halbleiter zu weiteren Anwendungen führen.

Literatur

- [1] A. Köhler und H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction*, Wiley-VCH, Weinheim (2015)
- [2] G. D. Scholes und R. Rumbles, *Nat. Mat.* **5**, 683 (2006)
- [3] F. Dubin et al., *Nat. Phys.* **2**, 32 (2006)
- [4] A. Köhler und H. Bässler, *Mat. Sci. and Eng. R* **66**, 71 (2009);
A. Köhler und D. Beljonne, *Adv. Funct. Mater.* **14**, 11 (2004)
- [5] J. S. Wilson et al., *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9412 (2001)
- [6] M. A. Baldo et al., *Nature* **395**, 151 (1998)
- [7] H. Uoyama et al., *Nature* **492**, 234 (2012)
- [8] S. M. Suresh et al., *J. Am. Chem. Soc.* **8**, 2241 (2020);
D. Hall et al., *Adv. Opt. Mater.* **8**, 1901627 (2020)
- [9] J. Ehrmaier et al., *J. Phys. Chem. A* **123**, 8099 (2019)
- [10] M. Zhang et al., *Nat. Comm.* **12**, 309 (2021)
- [11] S. Athanasopoulos et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2093 (2017);
H. Bässler und A. Köhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 28451 (2015)
- [12] F. Panzer et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 114 (2017)
- [13] J. F. Maya-Vetencourt et al., *Front. Bioeng. Biotechnol.* **8**, 579141 (2020)
- [14] Y. Liu et al., *Adv. Healthcare Mater.* 2001916 (2021)

Die Autorin



Anna Köhler studierte Physik in Karlsruhe und Mathematik in Cambridge, Großbritannien. Sie promovierte am Cavendish Laboratory in Cambridge und war Research Fellow an der Royal Society University. Nach Stationen als Lecturer am King's College, London, und Professorin in Potsdam übernahm sie den Lehrstuhl für Optoelektronik weicher Materie an der Universität Bayreuth. In ihrer Freizeit wandert sie sehr gerne oder widmet sich ihrem Garten.

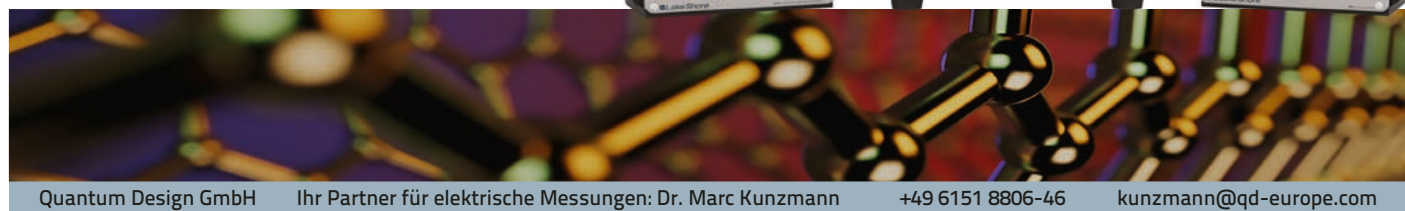
Prof. Dr. Anna Köhler, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth



qd-europe.com

M81 von LakeShore - Elektrische Messungen neu gedacht

- Synchronisierte Strom-/Spannungs-Quellen und Messmodule für Gleich- und Wechselstrom bis 100 kHz
- Bis zu 6 Kanäle
- Modulares, flexibles Konzept für Messungen auf höchstem wissenschaftlichem Niveau
- Alle Komponenten aus einer Hand



Quantum Design GmbH

Ihr Partner für elektrische Messungen: Dr. Marc Kunzmann

+49 6151 8806-46

kunzmann@qd-europe.com