

# Organische Elektronik

## Elektronische Prozesse in organischen Halbleitern

### 1. Einführung: organische Halbleiter

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Dr. Till Biskup

Institut für Physikalische Chemie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Sommersemester 2018



**UNI  
FREIBURG**



- 🔑 Organische Elektronik umfasst mehrere Themengebiete: Festkörperphysik, org. Chemie, Photophysik/-chemie.
- 🔑 Vorteile organischer gegenüber anorganischen Halbleitern: billig, leicht, flexibel, (fast) endlos anpassbar
- 🔑 Organische Festkörper werden vom einzelnen Molekül und dessen Eigenschaften dominiert.
- 🔑 Organische Halbleiter unterscheiden sich in wesentlichen Eigenschaften von ihren anorganischen Pendanten.
- 🔑 Nur ein Verständnis auf *molekularer* Ebene hilft bei der Entwicklung effizienter organischer Halbleiter.

Motivation: Warum organische Halbleiter?

Vergleich anorganischer und organischer Festkörper

Vergleich anorganischer und organischer Halbleiter

Ziel: molekulares Verständnis organischer Halbleiter

# Organische Halbleiter – Spielzeug oder Realität?

Ein realer Anwendungsfall



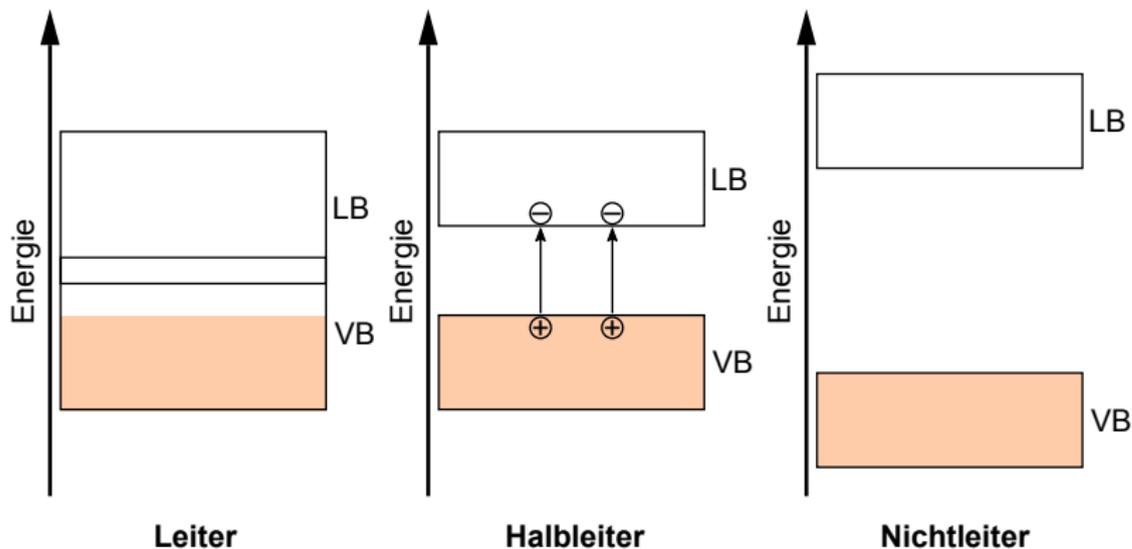
“ *...few users will recognize that once they push the print button they start an experiment on transient photoconductivity in a polymeric photoreceptor.*

– H. Bässler, A. Köhler

- ▶ elektronische Prozesse
  - elektronische Struktur
  - Ladungen und angeregte Zustände
  - elektronische und optische Prozesse
- ▶ Organik
  - Chemie des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen
  - Wiederholung: relevante Besonderheiten des Kohlenstoffs
- ▶ Halbleiter
  - Leitfähigkeit zwischen Leiter und Isolator
  - Leitfähigkeit nimmt mit der Temperatur zu (Heißleiter)
- ▶ Große Spanne von Themengebieten
  - Festkörperphysik – org. Chemie – Photophysik/-chemie

# Leiter – Halbleiter – Nichtleiter

Ein sehr einfaches Bild auf Basis des Bändermodells



LB Leitungsband

VB Valenzband

⊕⊖ Ladungen

■ Besetzung

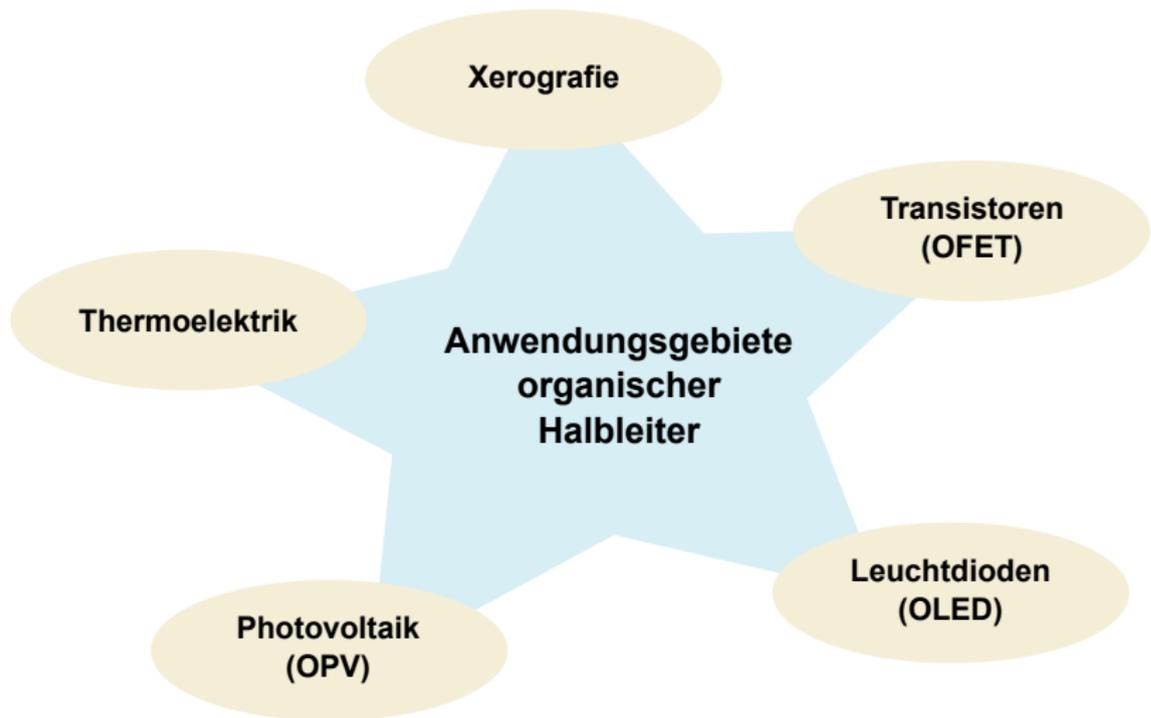
# Vorteile organischer Halbleiter

Im Vergleich zu ihren anorganischen Pendants

- ▶ billig
  - Ausgangsstoffe in großer Menge verfügbar
  - organische Synthese vergleichsweise kostengünstig
- ▶ einfach prozessierbar
  - oft aus flüssiger Lösung heraus
- ▶ leichtgewichtig
  - geringe Dichte, geringe Schichtdicken
- ▶ flexibel
  - abhängig von den verwendeten Substraten
  - Versprechen: flexible Substrate (⇒ „Wearables“)
- ▶ nahezu endlos modifizierbar
  - etablierte Protokolle der synthetischen Chemie

# Anwendungsgebiete organischer Halbleiter

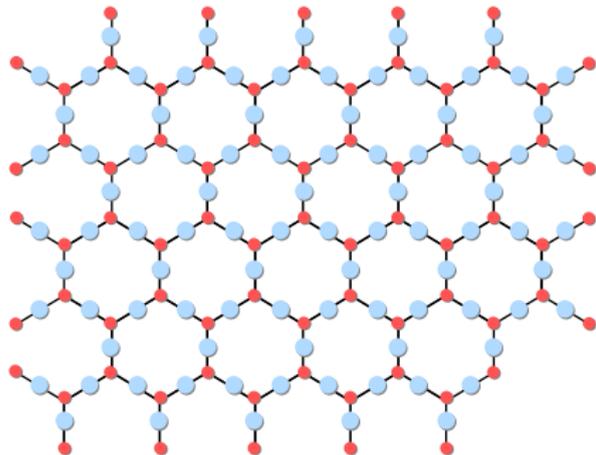
Näher an unserem täglichen Leben als wir denken



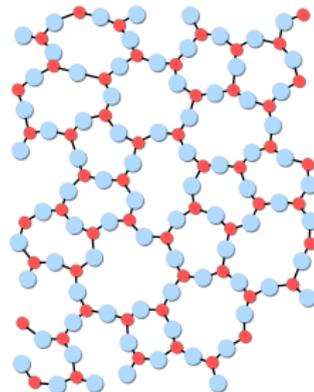
- ▶ kristalline Festkörper
  - dreidimensionale, periodische Anordnung von Atomen (oder Molekülen)
  - makroskopisch meist polykristallin
- ▶ nichtkristalline (amorphe) Festkörper (Gläser)
  - Struktur ist auf keiner Längenskala kristallin
  - wesentliches Strukturmerkmal: nahezu konstanter Abstand zwischen den nächsten Nachbaratomen oder Molekülen
- ▶ Legierungen
  - verschiedene Atome besetzen statistisch die Plätze eines regelmäßigen Kristallgitters
- ☛ Eigenschaften von Festkörpern werden ganz wesentlich von den in ihnen herrschenden Bindungen bestimmt.

# Vergleich kristalliner und amorpher Festkörper

Unterschiedliche Morphologie bei identischer Zusammensetzung



Einkristall



● O  
● Si

amorphes Glas

- ▶ ionisch
  - ungerichtete Coulomb-Wechselwirkung zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen
  
- ▶ metallisch
  - ungerichtete Coulomb-Wechselwirkung zwischen positiv geladenen Atomrümpfen und Elektronengas
  
- ▶ kovalent
  - gerichtete Wechselwirkung der Valenzelektronen der beteiligten Atome
  
- ▶ van-der-Waals
  - Wechselwirkung zwischen (induzierten) Dipolen durch zeitliche Fluktuation des Aufenthaltsortes des Elektrons

## anorganische Festkörper

- ▶ ionisch
- ▶ metallisch
- ▶ kovalent

## organische Festkörper

- ▶ van der Waals
  - ▶ (kovalent)
- 
- ☞ van-der-Waals-Wechselwirkung am schwächsten
  - ☞ Molekül dominiert im organischen Festkörper

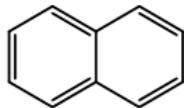


<b>Eigenschaft</b>	<b>anorganisch</b>	<b>organisch</b>
Permittivität, $\epsilon_r$	12–16	$\approx 3.5$
Kristallbasis	Atome	Moleküle
Bindungen	kovalent	van-der-Waals
Breite der Bänder	mehrere eV	$\approx 50\text{--}500$ meV
Ladungsträgermobilitäten, $\mu$	$10^3\text{--}10^4$ cm <sup>2</sup> /(Vs)	$1\text{--}10$ cm <sup>2</sup> /(Vs)
Bandlücke $E_g$	$\approx 1$ eV	3–5 eV
Ergebnis optischer Anregung	freie Ladungen	Exzitonen
Exzitonenbindungsenergie	$\approx 5$ meV	0.5–1 eV
gerichtete Größen (u.a. $\epsilon_r$ , $\mu$ )	isotrop	anisotrop
Leitfähigkeit	intrinsisch	extrinsisch

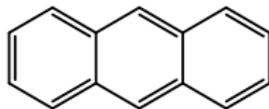
- ▶ molekulare Kristalle
  - Kristallbasis: Moleküle statt Atome
  - vergleichsweise hohe Ladungsträgermobilitäten
- ▶ amorphe molekulare Filme
  - durch Aufdampfen oder Coating erzeugt
  - Anwendung u.a. in LEDs
  - Xerografie: molekular dotierte Polymerfilme (MDP)
- ▶ Polymerfilme
  - normalerweise aus Lösung heraus prozessiert
  - besser als kleine Moleküle für Mischungen geeignet: thermodynamisch stabiler, geringere Kristallisationstendenz
- ▶ Fullerene und Kohlenstoffnanoröhrchen
  - n-Typ-Halbleiter in OPVs und OLEDs

# Molekulare Kristalle

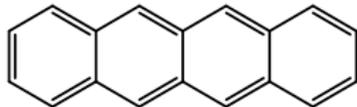
Typische Vertreter kristallbildender organischer Moleküle



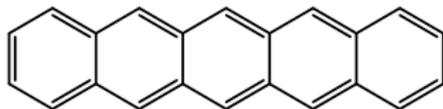
Naphthalin



Anthracen

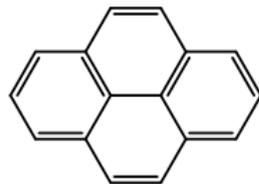


Tetracen

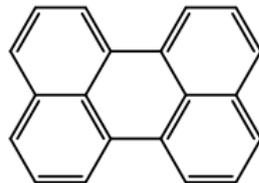


Pentacen

Pyren

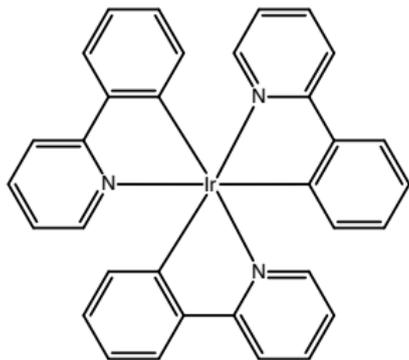


Perylen

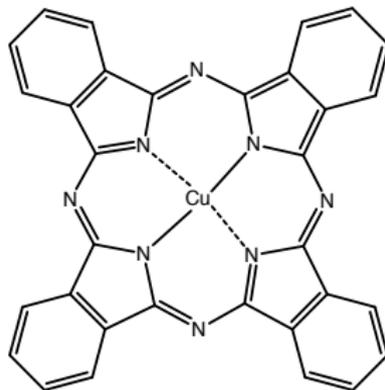


# Amorphe molekulare Filme

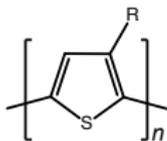
Typische Vertreter kleiner organischer Moleküle



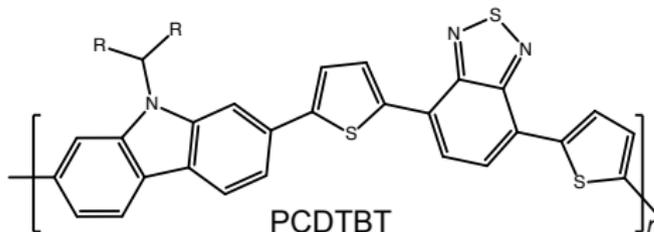
Ir(ppy)<sub>3</sub>



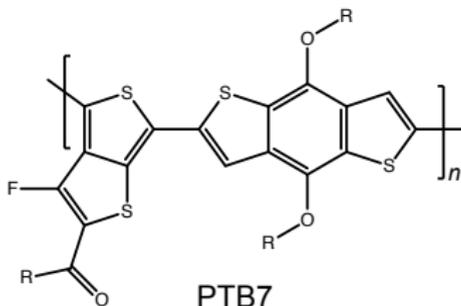
CuPc



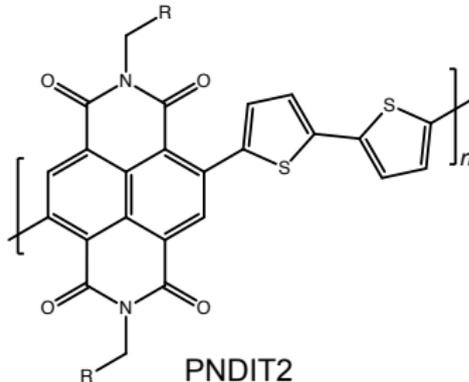
P3HT



PCDTBT



PTB7



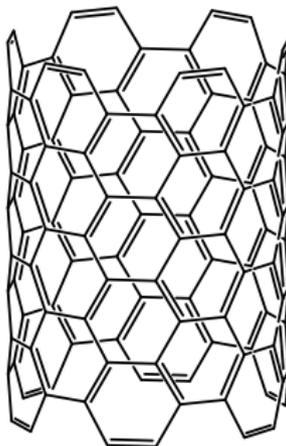
PNDIT2

# Fullerene und Kohlenstoffnanoröhrchen

Typische Vertreter



Fulleren



Nanoröhrchen

# Ziel: molekulares Verständnis

Organische Festkörper werden vom einzelnen Molekül dominiert.



## These

Nur ein Verständnis auf *molekularer* Ebene hilft bei der Entwicklung effizienter (d.h. für den jeweiligen Anwendungszweck geeigneter) organischer Halbleiter.

- ▶ Molekül dominiert im organischen Festkörper
  - Grund: vergleichsweise schwache Wechselwirkung
  - im Polymer dominiert oft die Wiederholeinheit
- ▶ Voraussetzung der Interpretation von Experimenten:
  - Kenntnis der relevanten molekularen Prozesse

- 1 elektronische Struktur – molekulare Photophysik
  - elektronische Zustände eines Moleküls
  - Übergänge zwischen molekularen Zuständen
- 2 Ladungen und angeregte Zustände
  - angeregte Moleküle von der Gasphase zum amorphen Film
  - angeregte Moleküle in kristallinen Phasen: Frenkel-Exziton
  - angeregte Zustände in  $\pi$ -konjugierten Polymeren
  - geladene Moleküle
- 3 elektronische und optische Prozesse
  - Ladungsträgertransport
  - Dissoziation angeregter Zustände
  - Diffusion angeregter Zustände
  - Zerfall angeregter Zustände

- ▶ rationaler Entwurf organischer Halbleiter
  - Zusammensetzung aus Bausteinen
  - systematische Modifikationen: Rückgrat und Seitenketten
- ▶ Synthese
  - defektfrei
  - kontrollierbares Molekulargewicht (Polymerisationsgrad)
  - geringe Polydispersität
- ▶ organische elektronische Bausteine
  - LEDs, Solarzellen, Transistoren, ...
  - Charakteristika und Kennlinien
  - theoretische Modellierung
  - Aufbau und Funktionsweise
- ▶ (spektroskopische) Charakterisierungsmethoden



- 🔑 Organische Elektronik umfasst mehrere Themengebiete: Festkörperphysik, org. Chemie, Photophysik/-chemie.
- 🔑 Vorteile organischer gegenüber anorganischen Halbleitern: billig, leicht, flexibel, (fast) endlos anpassbar
- 🔑 Organische Festkörper werden vom einzelnen Molekül und dessen Eigenschaften dominiert.
- 🔑 Organische Halbleiter unterscheiden sich in wesentlichen Eigenschaften von ihren anorganischen Pendanten.
- 🔑 Nur ein Verständnis auf *molekularer* Ebene hilft bei der Entwicklung effizienter organischer Halbleiter.