

Organische Elektronik

Elektronische Prozesse in organischen Halbleitern

9. Ladungsträgertransport (I)

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg



**UNI
FREIBURG**

Dr. Till Biskup

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



- Die drei Typen organischer elektronischer Bauelemente von Bedeutung sind LEDs, Solarzellen und Transistoren.
- Leuchtdioden und Solarzellen haben den gleichen Aufbau, Transistoren weichen deutlich davon ab.
- Effizienz der Injektion und Ladungsträgertransport limitieren den Dunkelstrom eines Bauelements.
- Je nach Kopplung findet Band- oder Hüpftransport statt, letzterer polaronisch oder unordnungskontrolliert.
- Der polaronische Transport in organischen Halbleitern entspricht der Marcus-Theorie des Elektronentransfers.



- 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 π -konjugierten Polymeren
 - geladene Moleküle
- 3 elektronische und optische Prozesse
 - Ladungsträgertransport
 - Dissoziation angeregter Zustände
 - Diffusion angeregter Zustände
 - Zerfall angeregter Zustände

- ▶ Fokus der ersten Teils
 - molekulare Photophysik
 - Wechselwirkung von Licht und Materie
 - Erzeugung angeregter Zustände
- ▶ Fokus des zweiten Teils
 - Einflüsse auf den angeregten Zustand
 - Einfluss der Umgebung auf den Chromophor
 - Anordnung der Chromophore zueinander
- ▶ Fokus dieses dritten Teils
 - (photo-)physikalische Mechanismen, die dem Betrieb organisch-elektronischer Bauelemente zugrunde liegen
 - Ladungsträgertransport
 - Prozesse angeregter Zustände

Elektrischer Strom in einem Bauelement

Ladungsträgertransport: Allgemeines und Bandtransport

Ladungsträgertransport: polaronischer Transport

Ladungsträgertransport: unordnungskontrollierter Transport

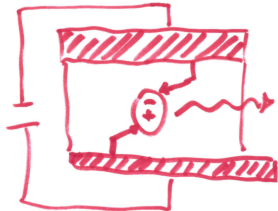
- ▶ drei Typen organischer elektronischer Bauelemente
 - organische Leuchtdiode (OLED)
 - organische Solarzelle (OSC)
 - organischer Feldeffekttransistor (OFET)
- ▶ OLED und OSC mit quasi identischem Aufbau
 - Richtung des Ladungsflusses (Stroms) umgekehrt
 - meist binäres System mit Donator und Akzeptor
 - dünne Schicht organischer Halbleiter (wenige 100 nm)
- ▶ OFET
 - drei Elektroden
 - Stromfluss zwischen *source* (S) und *drain* (D) durch Spannung an *gate*-Elektrode gesteuert
 - meist dicke Schicht organischer Halbleiter (Mikrometer)

Organische elektronische Bauelemente

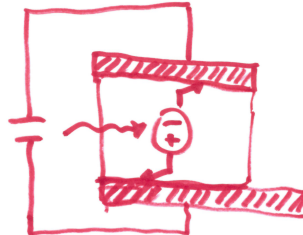
Organische Leuchtdiode (OLED) und organische Solarzelle (OSC)



OLED

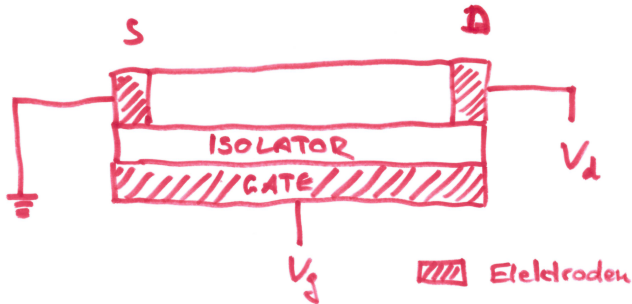


OSC



 Elektroden

OFET



- ▶ den Dunkelstrom eines Bauelements limitierende Aspekte
 - Effizienz der Ladungsträgerinjektion
 - Fähigkeit des Dielektrikums zum Ladungstransport
- ▶ führt zu zwei Modi des Ladungstransports
 - injektionslimitierter Strom
(*injection-limited current*, ILC)
 - raumladungslimitierter Strom
(*space-charge-limited current*, SCLC)
- ▶ einfaches Bild: Gartenschlauch
 - Hahn gering geöffnet: Hahn limitiert den Wasserfluss
 - Hahn voll geöffnet: Widerstand des Schlauches limitiert

Die Stromdichte j ist gegeben durch die Zahl N der Ladungen e pro Zeit t und Fläche A :

$$j = \frac{eN}{At} = \frac{eN l}{At l} = env = en\mu F$$

- ▶ mit der Zahlendichte der Ladungen $n = N/(Al)$,
- ▶ der Länge l ,
- ▶ der mittleren Driftgeschwindigkeit $v = l/t$ der Ladungen
- ▶ in einem elektrischen Feld F
- ▶ und der zugehörigen Ladungsträgermobilität $\mu = v/F$.

- ▶ injektionslimitierter Strom
 - nur durch Ladungsträgerinjektion beeinflusst
 - kein Bezug zum Ladungsträgertransport

Ratengleichung für an der Anode erzeugte Löcher

$$\frac{dn_+}{dt} = G - k_{\text{transit}}n_+ - \gamma n_+n_-$$

- ▶ G – Rate der Lochinjektion pro Einheitsvolumen
- ▶ n_+ , n_- – Loch- und Elektronenkonzentrationen
- ▶ k_{transit} – Ratenkonstante des monomolekularen Zerfalls
- ▶ γ – Ratenkonstante der bimolekularen Rekombination

Zusammenhang zwischen Ratenkonstante k_{transit} und Laufzeit τ_+ :

$$k_{\text{transit}} = \frac{1}{\tau_+} \qquad \tau_+ = \frac{d}{\mu_+ F}$$

mit Diodendicke d , angelegtem Feld F und Lochmobilität μ_+

Annahme: Elektroneninjektion klein gegenüber Lochinjektion

$$\gamma n_+ n_- \ll n_+ k_{\text{transit}}$$

Gleichgewichtsbedingung:

$$dn_+/dt = 0 \qquad \Rightarrow \qquad n_+ = \frac{G}{k_{\text{transit}}}$$

Injektionslimitierter Strom:

$$j = e \frac{G}{k_{\text{transit}}} \mu_+ F = e \frac{G}{\mu_+ F} d \mu_+ F = e G d = e g$$

mit der Injektionsrate $g = Gd$ pro Einheitsfläche

Ergebnis

- ▶ Strom hängt nur von der Injektionsrate ab.
- ▶ Abhängigkeit von Temperatur oder elektrischem Feld
 - spiegelt den Injektionsprozess wider
 - keinerlei Information über die Ladungsträgermobilität

- ▶ raumladungslimitierter Strom
 - Ladungsträgerinjektion durch die Elektrode beliebig gut
 - Limitierung des Stroms durch seine eigene Raumladung
 - schirmt das elektrische Feld an der Injektionselektrode
- ▶ ohmsche Elektrode
 - Elektrode, die mehr Ladungen injizieren kann, als durch das Bauelement transportiert werden können
 - hat nichts mit dem Ohmschen Gesetz zu tun
- ▶ vereinfachte Annahme
 - OLED als Kondensator: Elektrode, Isolator, Elektrode
 - Schichtdicke d
 - Kapazität C pro Einheitsfläche
 - räumlich homogenes elektrisches Feld F

Ladung q des Kondensators pro Einheitsfläche

$$q = CV = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{V}{d}$$

mit der relativen dielektrischen Permittivität ε und Spannung V .

Annahme: Alle Ladungen wandern zur Ausgangselektrode.

$$j = \frac{q}{\tau_{\text{transit}}} \quad \tau_{\text{transit}} = \frac{d}{\mu F} = \frac{d^2}{\mu V}$$

Maximaler unipolarer Strom durch ein Bauelement:

$$j = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu \frac{F^2}{d}$$

► Realität

- elektrisches Feld im Dielektrikum nicht räumlich homogen
- Korrekturfaktor vergleichsweise gering (ca. 11 Prozent)

Gesetz von Child, Mott–Gurney-Gleichung

$$j = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{F^2}{d} = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3}$$

mit

$$V = V_{\text{angelegt}} - V_{\text{intrinsisch}}$$

- ▶ bipolarer raumladungslimitierter Strom
 - Erweiterung des Mechanismus für den unipolaren Strom
 - Injektion von Ladungen durch beide Elektroden
- ▶ Annahme
 - Ladungen treffen sich im organischen Halbleiter
 - Rekombination findet immer statt
- ▶ Resultat
 - Gesamtstrom ist die Superposition des positiven und negativen raumladungslimitierten Stroms

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 (\mu_+ - \mu_-) \frac{V^2}{d^3}$$



- ▶ zwei treibende Kräfte für Stromfluss in einem Halbleiter
 - Gradient im elektrostatischen Potential (elektrisches Feld)
 - Gradient in der Ladungsträgerkonzentration

- ▶ Resultat
 - Driftstrom durch elektrisches Feld
 - Diffusionsstrom durch Konzentrationsgefälle

- ▶ anorganische Halbleiter
 - hohe Ladungsträgerkonzentration, großer Gradient
 - effiziente dielektrische Schirmung
 - Strom normalerweise diffusionskontrolliert

- ▶ organische Halbleiter
 - umgekehrte Situation: Strom normalerweise driftkontrolliert
 - Diffusion leistet mitunter aber signifikanten Beitrag

- ▶ Ladungsträgermobilität μ
 - entscheidender Parameter für die Ladungsträgerbewegung
 - Quotient aus Driftgeschwindigkeit und elektrischem Feld
 - Driftgeschwindigkeit nicht unbedingt proportional zum Feld

$$\mu = \frac{v}{F}$$

Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit σ_c und Mobilität

$$\sigma_c = en\mu$$

ergibt sich aus

$$j = env = en\mu F \quad \text{und} \quad j = \sigma_c F.$$

- ▶ Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern
 - Transfer eines Elektrons vom LUMO des Donators zum leeren LUMO des Akzeptors
 - äquivalent für Löcher zwischen HOMOs
- ▶ elektronische Kopplung zwischen Donator und Akzeptor
 - notwendig, aber nicht hinreichend für Ladungstransfer
- ▶ perfekt geordneter Kristall, $T = 0$ K
 - reiner Bandtransport
 - konstante Mobilität durch Streuung an den Bandkanten
 - tritt nie in molekularen Kristallen auf (intrinsische Defekte)
- ▶ endliche Temperatur
 - Gitterschwingungen sorgen für zusätzliche Streuung
 - wenn klein, dann nach wie vor Bandtransport

- ▶ nicht-lokale Kopplung
 - mit niederenergetischen intermolekularen Schwingungen
- ▶ lokale Kopplung
 - mit intramolekularen Schwingungen
 - wird bei höheren Temperaturen relevant
 - durch Änderung der Verteilung der π -Elektronen beim Hinzufügen oder Wegnehmen eines Elektrons
- ▶ lokale Kopplung ähnlich groß wie elektronische Kopplung
 - Zusammenbruch des Bandmodells
 - Extremfall: Streuung an jedem Ort
 - führt von Bandtransport zu Hüpftransport (*hopping*)
- ▶ unterschiedliche Modelle für den Ladungsträgertransport
 - Beschreibung durch Ein-Elektronen-Hamilton-Operator

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 + \hat{\mathcal{H}}_3 + \hat{\mathcal{H}}_4$$

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_n \epsilon_n a_n^\dagger a_n + \sum_\lambda \hbar\omega_\lambda \left(b_\lambda^\dagger b_\lambda + \frac{1}{2} \right)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J_{nm} a_n^\dagger a_m$$

$$\hat{\mathcal{H}}_2 = \sum_\lambda \sum_n g_{n\lambda}^2 \hbar\omega_\lambda a_n^\dagger a_n (b_\lambda + b_{-\lambda}^\dagger)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_3 = \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} \sum_\lambda f_{nm\lambda}^2 \hbar\omega_\lambda a_n^\dagger a_m (b_\lambda + b_{-\lambda}^\dagger)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_4 = \sum_n \delta\epsilon_n a_n^\dagger a_n + \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} \delta J_{nm} a_n^\dagger a_m$$

- ▶ $a_n^\dagger (a_n)$
 - Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperator für ein Elektron in einem Orbital mit Energie ϵ_n am Ort n
- ▶ $b_\lambda^\dagger (b_\lambda)$
 - Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperator für eine Schwingungsmode der Energie $\hbar\omega_\lambda$
- ▶ ϵ_n
 - Energie in einem perfekt geordneten Gitter
 - $\delta\epsilon_n$ – Variation durch statische Unordnung
- ▶ J_{nm}
 - elektronische Wechselwirkung zwischen den Orten n und m in einem perfekt geordneten Gitter
 - δJ_{nm} – Variation durch statische Unordnung
- ▶ $g_{n\lambda}, f_{nm\lambda}$
 - Kopplungskonstanten der Elektron–Phonon-Kopplung

Elektronische und Schwingungsanregung

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_n \epsilon_n a_n^\dagger a_n + \sum_\lambda \hbar \omega_\lambda \left(b_\lambda^\dagger b_\lambda + \frac{1}{2} \right)$$

- ▶ Kopplung zwischen elektronischer Anregung und Schwingungsmoden nicht berücksichtigt

Elektronentransfer von Ort m zu Ort n

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J_{nm} a_n^\dagger a_m$$

dynamische Unordnung

$$\hat{\mathcal{H}}_2 = \sum_{\lambda} \sum_n g_{n\lambda}^2 \hbar \omega_{\lambda} a_n^{\dagger} a_n (b_{\lambda} + b_{-\lambda}^{\dagger})$$

- ▶ Interaktion mit Schwingungsmode mit Energie $\hbar\omega$ reduziert die Energie des Ortes n

$$\hat{\mathcal{H}}_3 = \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} \sum_{\lambda} f_{nm\lambda}^2 \hbar \omega_{\lambda} a_n^{\dagger} a_m (b_{\lambda} + b_{-\lambda}^{\dagger})$$

- ▶ Kopplung zur Schwingungsmode verändert die Amplitude der Übergangswahrscheinlichkeit von m nach n

statische Unordnung

$$\hat{\mathcal{H}}_4 = \sum_n \delta\epsilon_n a_n^\dagger a_n + \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} \delta J_{nm} a_n^\dagger a_m$$

- ▶ unabhängig von Schwingungsmoden
- ▶ Variationen der morphologischen Struktur
 - intermolekulare Abstände und Orientierungen
- ☞ keine Unordnung: Bandtransport
- ☞ dynamische Unordnung: polaronischer Transport
- ☞ statische Unordnung: unordnungskontrollierter Transport

Bedingung: $\hat{\mathcal{H}}_1 > \hat{\mathcal{H}}_2, \hat{\mathcal{H}}_3, \hat{\mathcal{H}}_4$

Ladungsträgermobilität:

$$\mu = \frac{e\tau}{m_{\text{eff}}}$$

mit der mittleren Streuzeit τ und der effektiven Masse m_{eff} der Ladungsträger, bestimmt durch die elektronische Kopplung J .

Temperaturabhängigkeit der Mobilität in molekularen Kristallen:

$$\mu \propto T^{-n} \quad 0 < n < 3$$

experimentelle Übereinstimmung Indikator für Bandtransport

Bedingung: $\hat{H}_1 \ll \hat{H}_2, \hat{H}_3$; $\hat{H}_4 = 0$

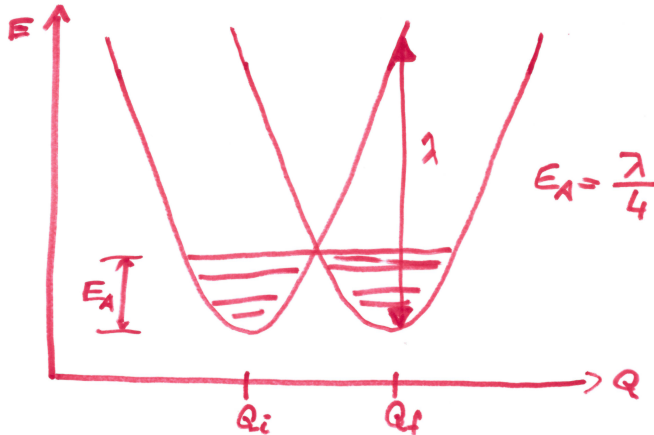
- ▶ Ladungsträger lokalisiert
 - durch dynamische Unordnung
 - geladenes Molekül koppelt an Umgebung
 - intermolekulare Verschiebungen und Polarisierungseffekte
 - Änderung der van-der-Waals-Energie zwischen Molekülen
 - Ladung bildet ein (kleines) Polaron
- ▶ Transport
 - durch Hüpfen des Polarons zwischen einzelnen Orten
- ▶ Mechanismus des polaronischen Transports
 - äquivalent zur Marcus-Theorie des Elektronentransfers



- ▶ Reorganisationsenergie λ
 - Ladungstransfer führt zu Änderungen der Geometrien von Molekül und Umgebung
 - zwei Beiträge: innere und äußere Reorganisationsenergie
 - führt zu Temperaturabhängigkeit des Ladungstransfers
- ▶ starre organische Festkörper
 - innere (intramolekulare) Reorganisationsenergie dominiert
 - Verschiebung von Molekülen in der Umgebung irrelevant
- ▶ Polaron-Bindungsenergie E_{pol}
 - Energiedifferenz durch die Verzerrung der Geometrie aufgrund einer zusätzlichen Ladung auf dem Molekül
 - Aktivierungsenergie des Transports entspricht $E_{\text{pol}}/2$

Polaronischer Transport

Marcus-Bild des Elektronentransfers





- ▶ Transfer eines Polarons von einem Molekül zum anderen
 - Potentialenergiekurven der Moleküle schneiden sich
- ▶ zentrale Idee der Marcus-Theorie:
 - Energie des Schnittpunktes ist die Aktivierungsenergie
- ▶ klassisches Limit
 - Phononenenergie klein ggü. der thermischen Energie kT
 - führt zur Hüpftrate k_{ET} mit dem Transferintegral J

$$k_{ET} = \frac{J^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{2E_{pol}kT}} \exp\left(-\frac{E_{pol}}{2kT}\right) \quad E_{pol} = \frac{\lambda}{2}$$

Bedingung: $\hat{\mathcal{H}}_1 \ll \hat{\mathcal{H}}_4$

- ▶ organische Halbleiter meist nichtkristallin
 - Variation von $\delta\epsilon_n$ und δJ_{nm} zwischen Orten groß gegenüber der intermolekularen Kopplung J_{nm}
- ▶ großer Einfluss auf Ladungsträgermobilität
 - Zufallsbewegung (*random walk*)
 - inkohärentes Hüpfen zwischen benachbarten Orten
 - Ladungen aufgrund statischer Unordnung lokalisiert
- ▶ ungeordnete Materialien
 - Abstände zwischen Orten variabel
 - Orte mit unterschiedlicher Energie
 - Folge: Hüpfraten sind asymmetrisch

Generelle Transportgleichung

$$\frac{dp_i(t)}{dt} = \sum_{j \neq i} [-w_{ij}p_i(t)[1 - p_j(t)] + w_{ji}p_j(t)[1 - p_i(t)]]$$

- ▶ $p_i(t), p_j(t)$
 - Wahrscheinlichkeiten der Besetzung der Orte i und j
 - im Allgemeinen zeitabhängig
- ▶ w_{ij}, w_{ji}
 - Hüpfraten von i nach j und umgekehrt
- ▶ Lösung über alle möglichen Realisierungen mitteln
- ▶ Alternative: Monte-Carlo-Simulationen



- Die drei Typen organischer elektronischer Bauelemente von Bedeutung sind LEDs, Solarzellen und Transistoren.
- Leuchtdioden und Solarzellen haben den gleichen Aufbau, Transistoren weichen deutlich davon ab.
- Effizienz der Injektion und Ladungsträgertransport limitieren den Dunkelstrom eines Bauelements.
- Je nach Kopplung findet Band- oder Hüpftransport statt, letzterer polaronisch oder unordnungskontrolliert.
- Der polaronische Transport in organischen Halbleitern entspricht der Marcus-Theorie des Elektronentransfers.