

Organische Elektronik

Elektronische Prozesse in organischen Halbleitern

10. Ladungstransport (II)

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg



**UNI
FREIBURG**

Dr. Till Biskup

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



- ❑ Ladungstransport wird oft durch Fallen gehindert. Elektronen sind stärker als Löcher davon betroffen.
- ❑ Die Tiefe der Fallen ist von der relativen Lage der beteiligten Energieniveaus abhängig.
- ❑ Eine höhere Ladungsträgerdichte führt zu höherer Mobilität durch Auffüllen energetisch niedrig liegender Zustände.
- ❑ Die Morphologie hat einen entscheidenden Einfluss auf die Ladungsträgermobilität.
- ❑ Für unterschiedliche Längen- und Zeitskalen gelten unterschiedliche Modi des Ladungstransports.

Effekte durch Fallen

Transport bei höheren Ladungsträgerdichten

Einfluss der Morphologie auf den Transport

Ladungstransport auf verschiedenen Längen- und Zeitskalen

- ▶ Bedeutung von Fallen
 - fangen Ladungsträger ein
 - behindern makroskopischen Ladungstransport
 - viel effizienter für Elektronen als für Löcher
 - wesentliche Limitierung organischer Halbleiter

- ▶ Ursache von Fallen
 - strukturelle Fehler
 - Dopand-Moleküle (absichtlich oder unabsichtlich zugefügt)

- ▶ experimenteller Befund beim Abkühlen
 - Ladungstransport nimmt zunächst zu
 - nimmt bei weiter sinkenden Temperaturen wieder ab
 - Übergang von bandartigem zu fallenlimitiertem Transport



- ▶ Erklärung (Modell)
 - Ladungsträger hüpfen von Molekül zu Molekül.
 - Fallen liegen in der Konzentration c vor.
 - Trifft ein Ladungsträger eine Falle, wird er eingefangen.
 - Befreiung benötigt thermische Aktivierung
 - Transport ist entsprechend verzögert

- ▶ thermische Aktivierung
 - durch die Fallenenergie E_t kontrolliert
 - Abschätzung durch Auftragung von $\ln \mu$ gegen $1/T$

Ladungsträgermobilität μ

$$\mu = \mu_0 \left(1 + c \cdot \exp\left(\frac{E_t}{k_B T}\right) \right)^{-1}$$

mit der Mobilität μ_0 ohne Fallen, der Konzentration c und Energie E_t einer Falle

$$\mu = 0.5\mu_0 \quad \text{für} \quad \begin{cases} T = 295 \text{ K} \\ E_t = 40 \text{ meV} \\ c = 10^{-7} \text{ mol/mol} \end{cases}$$

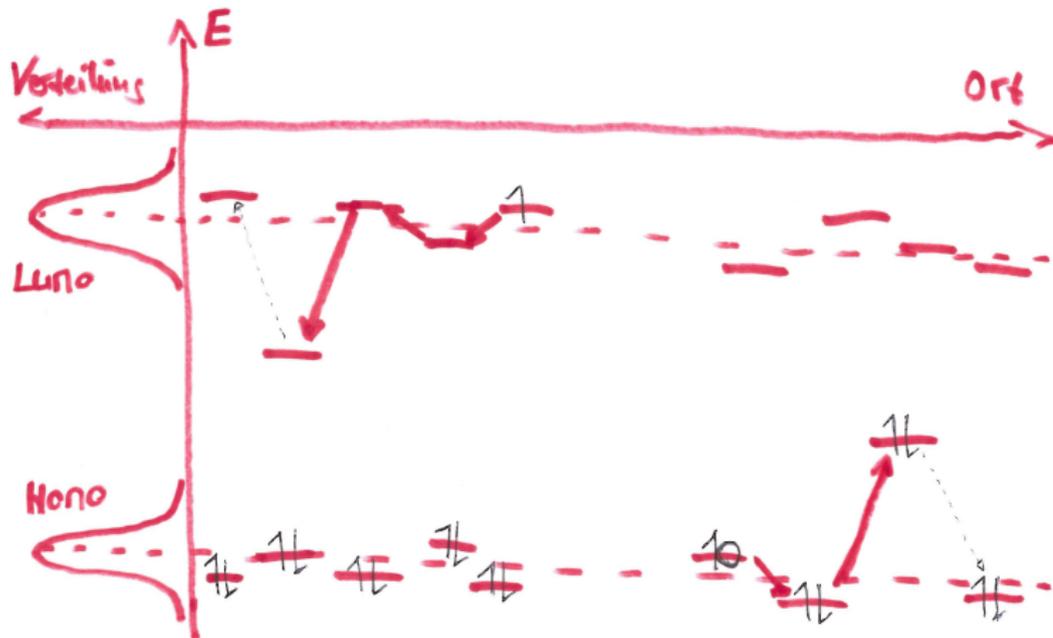
☛ Schon wenige Fallen mit geringer Tiefe haben Einfluss.

Fallentiefe

- ▶ allgemein
 - abhängig von der relativen Lage der Energieniveaus
 - nicht von der absoluten Lage
- ▶ Löcher
 - Unterschied im Ionisierungspotential von Dopand und Wirt
 - Ionisierungspotential oft durch HOMO angenähert
 - Ionisierungspotential der Falle liegt höher
- ▶ Elektronen
 - Unterschied der Elektronenaffinität von Dopand und Wirt
 - Elektronenaffinität oft durch LUMO angenähert
 - Elektronenaffinität der Falle liegt tiefer

Effekte durch Fallen

Relative Lage der Energieniveaus von Fallen und Wirtsmaterial



- ▶ Bedeutung für den Entwurf neuer Materialien
 - je tiefer das Ionisierungspotential (HOMO), desto größer die Wahrscheinlichkeit, dass Verunreinigungen als Fallen fungieren
- ▶ Problem
 - Elektronenmobilität normalerweise um Größenordnungen kleiner als die Lochmobilität
 - Stärke der elektronischen Kopplung zwischen HOMOs und LUMOs vergleichbar
- ▶ Verdacht
 - Sauerstoff/Oxidationsprodukte immer präsent
 - haben niedrige LUMO-Energien
 - können effizient als Fallen für Elektronen fungieren

- ▶ **absichtliche Dotierung**
 - Einführen geladener Moleküle
 - erhöht die Zahl der Ladungsträger
 - bei organischen Halbleitern meist prozentualer Anteil
- ▶ **experimenteller Befund**
 - Ladungsträgermobilität nimmt mit Dotierungsgrad ab
 - ab einem gewissen Dotierungsniveau steigt sie wieder an
 - typischerweise 10 mol-% Dotierung
- ▶ **Grund für Anstieg der Mobilität mit starker Dotierung**
 - Ladungsträger bewegen sich zwischen dotierten Stellen
 - keine thermisch aktivierte Befreiung aus den Fallen nötig

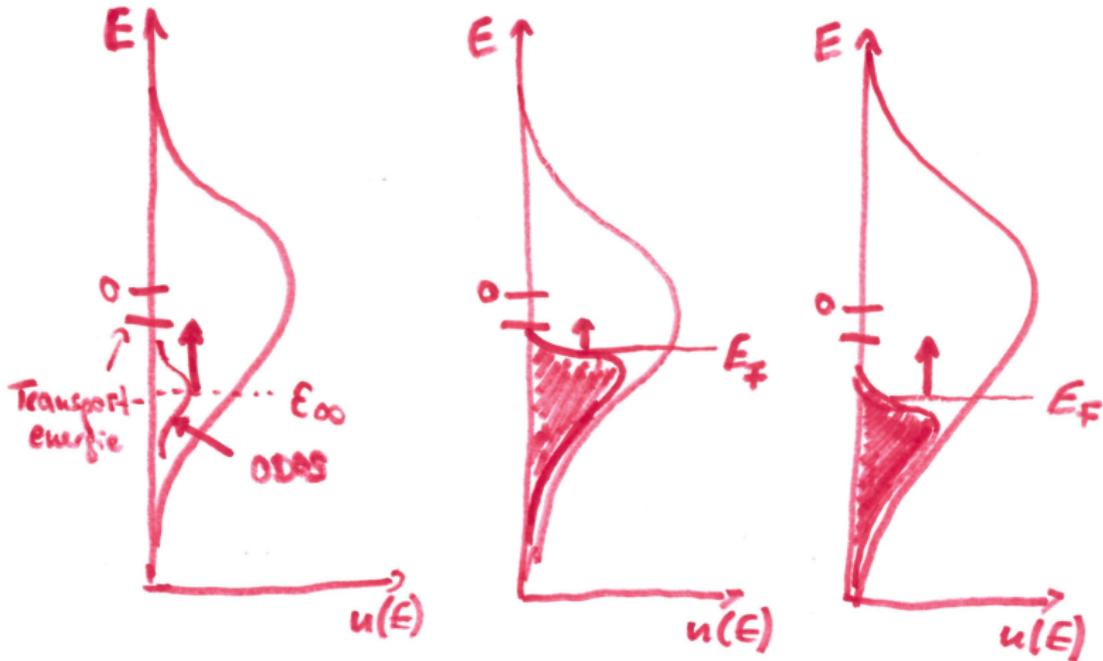
- ▶ Ausgangspunkt
 - Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern kann vernachlässigt werden
 - Voraussetzung aller bisher diskutierten Modelle für den Ladungstransfer

- ▶ Kriterien, wann die Näherung zusammenbricht:
 - eine gefangene Ladung verzerrt die Verteilung des elektrischen Feldes innerhalb des Dielektrikums
 - ionisierte Dopand-Moleküle verändern die DOS
 - nicht vernachlässigbare Zahl tief gelegener Zustände (*tail states*) der DOS durch hohen Stromfluss besetzt

- ▶ Situationen hoher Ladungsträgerdichten
 - Strom raumladungslimitiert (SCLC)
 - Strom auf sehr kleinen Raum beschränkt (Bsp.: FET)

Transport bei höheren Ladungsträgerdichten

Auffüllen tief gelegener Zustände der Zustandsdichte



geringe Ladungsträgerdichte

- ▶ Ladungsträger in thermischem Gleichgewicht
 - relaxieren zu Energie $\varepsilon_{\infty} = \sigma^2 / (k_B T)$
 - ε_{∞} liegt unterhalb des Zentrums der DOS
 - Ausbildung einer besetzten Zustandsdichte (*occupational DOS*, ODOS)
- ▶ ODOS
 - Gauß-förmig, zentriert um ε_{∞}
 - liegt unterhalb der Transportenergie
- ▶ Ladungstransport
 - thermische Aktivierung eines Ladungsträgers
 - Energiedifferenz zwischen ODOS und Transportenergie

höhere Ladungsträgerdichte

- ▶ Ausbildung eines Fermi-Niveaus E_F
 - liegt oberhalb von ε_∞
- ▶ Konsequenzen
 - notwendige Aktivierungsenergie verringert sich
 - Mobilität erhöht sich
- ▶ Temperaturabhängigkeit
 - Übergang von $\mu \propto T^{-2}$ zu $\mu \propto T^{-1}$ (Arrhenius-Typ)
- ▶ Grund für die T^{-1} -Abhängigkeit
 - Fermi-Niveau E_F von angelegter Spannung bestimmt

▶ experimenteller Nachweis

- Ladungsträgermobilität unter FET-Bedingungen bis zu drei Größenordnungen größer als in ToF-Experimenten
- FET: hohe Ladungsträgerdichte
- ToF: geringe Ladungsträgerdichte

▶ theoretischer Formalismus

- Ladungsmobilität unter Anwesenheit einer Raumladung
- gründet auf der numerischen Lösung der Mastergleichung für Ladungsträgerhüpfen in einem Gitter
- lässt sich unter bestimmten Voraussetzungen in analytische Form bringen

► Voraussetzungen

- ein Teil der Zustände ist bereits besetzt
- Ladungstransport ist thermisch aktivierter Tunnelprozess
- Coulomb-Abstoßung verhindert die Ausbildung von Paaren gleicher Ladungen

$$\mu(T, F, n) = \mu_0(T)g_1(F, T)g_2(n)$$

$\mu_0(T)$: temperaturabhängige Ladungsträgermobilität für $F = 0$,

$g_1(F, T)$: Erhöhung der Mobilität durch das elektrische Feld F ,

$g_2(n)$: Erhöhung durch das Auffüllen von Zuständen.

- ▶ Bedeutung der Morphologie
 - starker Einfluss auf den Ladungstransport
 - neben der Anpassung der Energieniveaus wichtigstes Kriterium für die Effizienz

- ▶ drei Einflussfaktoren
 - Stärke der elektronischen Kopplung zwischen Orten
 - energetische Unordnung
 - geometrische Reorganisationsenergie

- ▶ Idee
 - Erhöhung der strukturellen Ordnung
 - sollte zur Erhöhung des Ladungstransports führen
 - kommt oft zu einem Preis

▶ Polymerfilme

- Struktur und Ordnung nur auf mikroskopischer und mesoskopischer Ebene
- lokale Ordnung induziert Defekte an Korngrenzen und Domänengrenzen
- Defekte können als Fallen fungieren

▶ molekulare Kristalle

- kristallographische Defekte führen häufig zu Exzimer-Fluoreszenz
- auch dann, wenn der reine Kristall nur Monomer-Fluoreszenz zeigt

☞ defektfreie makroskopische molekulare Festkörper existieren nicht

▶ Exzimer

- angeregte Dimere (*excited dimer*)
- elektronische Kopplung größer als im Monomer
- mögliche Fallen für Ladungsträger und angeregte Zustände

▶ Strategie zur Verhinderung

- sterisch anspruchsvolle (Seiten-)Gruppen
- erhöht den Abstand zwischen Ketten
- verringert die Möglichkeit einer „Sandwich“-Konformation
- verringert die Kopplung und so die Ladungsträgermobilität
- in OFETs und OLEDs hohe Ladungsträgerdichte
- kompensiert den Effekt verringerter Mobilität durch Auffüllen tief liegender Zustände

- ▶ π -konjugierte Polymere
 - häufig wesentlich steifer als nicht konjugierte Polymere
 - tendieren dazu, planare Segmente auszubilden
 - oft Aggregate oder sogar Kristallite
- ▶ prominentes Beispiel: P3HT
 - mit am besten untersuchtes konjugiertes Polymer
 - bildet semikristalline Domänen
 - Anwendung in OFETs und OSCs
- ▶ Planarisierung
 - durch Kristallisierung langer unverzweigter Seitenketten
 - stabilisierender Effekt delokalisierten π -Systeme
 - führt ggf. zu Aggregation (muss aber nicht)

- ▶ Kontrolle der Tendenz zu Aggregation
 - allgemein durch Prozessierungsbedingungen
 - Lösungsmittel
 - thermische Behandlung
 - Polymerparameter:
Molekulargewicht, Polydispersität, ggf. Regioregularität

- ▶ Erhöhung der effektiven Konjugationslänge
 - sorgt offensichtlich für verbesserten Transport innerhalb der Kette
 - weniger offensichtlich, warum das die makroskopische Mobilität ebenfalls verbessern sollte
 - drei mögliche Modelle/Erklärungsansätze

- ▶ Polymerketten vermitteln zwischen kristallinen Domänen
 - durch kristallographische Studien bestätigt
 - Intraketten-Transfer sorgt für guten makroskopischen Transport

- ▶ Ladungstransport überwiegend in kristallinen Domänen
 - begrenzt durch die amorphe Matrix
 - makroskopischer Transport hängt vom Anteil der semikristallinen Domänen ab

- ▶ OFET-Strukturen
 - tief liegende Zustände aufgefüllt
 - energetisch ungünstige Sprünge unnötig
 - Passivierung tief liegender Zustände in der DOS

- ▶ Hierarchie von Modi des Ladungstransports
 - kohärenter Transport
 - konformationelle Unordnung innerhalb der Kette
 - Sprünge zwischen Ketten
- ▶ konventionelle Experimente zur Messung der Mobilität
 - ToF, SLC-Transport etc.
 - können grundsätzlich keine Bewegung innerhalb einer Kette eines π -konjugierten Polymers messen
 - messen die makroskopische Mobilität eines Bauteils
- ▶ Untersuchung der Bewegung innerhalb einer Kette
 - zeitaufgelöste Mikrowellen-Leitfähigkeitsmessung (*time-resolved microwave conductivity*, TRMC)



- ▶ Messprinzip der TRMC
 - Ladungsträger bewegt sich innerhalb eines geordneten Segments der Kette
 - unter der Wirkung eines oszillierenden elektrischen Feldes
 - bewegt sich, bis er an einem Defekt angehalten wird
 - bewegt sich zurück, wenn das Feld umpolt
 - mittlere Mobilität ist durch die Länge eines konjugierten Segments und die „Wartezeit“ an den Defekten bestimmt
- ▶ entscheidende Ergebnisse von Messungen
 - fallenfreie Mobilitäten von Elektronen und Löchern sind vergleichbar
 - Innerketten-Mobilität ist Größenordnungen höher als makroskopische Mobilität

- ▶ unterschiedliche Mobilität von Elektronen und Löchern
 - kein konzeptioneller Grund
 - geringere Elektronenmobilitäten ausschließlich durch Fallen hervorgerufen
- ▶ Mobilität auf der Kette
 - durch statische und dynamische Unordnung limitiert
 - deutlich kleiner als in Polydiacetylen
- ▶ zur Erinnerung: Polydiacetylen
 - Polymerkette in kristalliner Matrix
 - quasi perfekter 1D-Kristall
 - Kristallisation *in situ*
 - kohärenter Energie- und Ladungstransport über μm

- ▶ einfache Abschätzung
 - initiale Mobilität: $1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 - Diffusionskoeffizient: $25 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 295 K
 - typische Periodendauer des Mikrowellenfeldes: 10 ps
 - resultierende Diffusionslänge: 200 nm
 - wesentlich größer als die durchschnittliche Konjugationslänge in Polymeren
 - (einzige) Ausnahme: Polydiacetylen in kristalliner Matrix
- ▶ Resultat: Ladungstransport vermittelt durch
 - Streuung zwischen konjugierten Segmenten
 - schlecht gekoppelte Zustände
 - Kettenenden

Ladungstransport auf verschiedenen Skalen

Schema der Hierarchie der Ladungstransport-Regime





- ❑ Ladungstransport wird oft durch Fallen gehindert. Elektronen sind stärker als Löcher davon betroffen.
- ❑ Die Tiefe der Fallen ist von der relativen Lage der beteiligten Energieniveaus abhängig.
- ❑ Eine höhere Ladungsträgerdichte führt zu höherer Mobilität durch Auffüllen energetisch niedrig liegender Zustände.
- ❑ Die Morphologie hat einen entscheidenden Einfluss auf die Ladungsträgermobilität.
- ❑ Für unterschiedliche Längen- und Zeitskalen gelten unterschiedliche Modi des Ladungstransports.