

Organische Elektronik

Elektronische Prozesse in organischen Halbleitern

7. Angeregte Moleküle in π -konjugierten Polymeren

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg



**UNI
FREIBURG**

Dr. Till Biskup

Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Sommersemester 2019



- Halbleitende Polymere besitzen meist π -konjugierte Wiederholeinheiten und absorbieren im sichtbaren Bereich.
- Polydiacetylen ist aufgrund seiner eindimensionalen Kristallstruktur ein Modellsystem für angeregte Zustände.
- Die kohärente Exzitonendelokalisation nichtkristalliner Polymere wird als effektive Konjugationslänge bezeichnet.
- Das Modell gekoppelter Oszillatoren ermöglicht die quantitative Beschreibung angeregter Zustände.
- Donator–Akzeptor-Polymere ermöglichen verglichen mit Homopolymeren eine deutlich rotverschobene Absorption.

Kristalline Polymere

Konzepte für nichtkristalline Polymere

Homopolymere

Donator–Akzeptor-Polymere

- ▶ Polymere
 - (normalerweise) lineare Anordnung von Wiederholeinheiten
 - durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft
- ▶ halbleitende Polymere
 - Wiederholeinheiten normalerweise π -konjugiert
 - führt zur Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich
 - geeignet als aktive Elemente in der Optoelektronik
- ▶ Verständnis angeregter Zustände π -konjugierter Polymere
 - zwei Schritte
 - Ausgangspunkt: perfekte, erweiterte, unendlich lange Polymerkette in kristalliner Umgebung
 - Erweiterung: Einfluss von Umwelt, konformationeller und struktureller Unordnung

- ▶ **Musterbeispiel: Polydiacetylen (PDA)**
 - einziges Polymer mit makroskopischen Kristallen
 - ideales Modellsystem
 - π -konjugiertes Polymer ohne statische Unordnung
- ▶ **Grund für die gute Kristallisierbarkeit**
 - nicht Polymere, sondern Monomere werden kristallisiert
 - Polymerisation erfolgt *in situ*
 - ermöglicht einzelne, eindimensionale Polymerketten
- ▶ **Charakteristika und Bedeutung**
 - $> 100 \mu\text{m}$ Länge
 - kristalline, elektronisch inerte, dielektrische Matrix
 - erlaubt die Untersuchung des Verhaltens idealer 1D-konjugierter Ketten

- ▶ Polydiacetylen (PDA)
 - lineare Anordnung von Diacetylen-Einheiten
 - elektronisch gekoppelt
 - angeregte Zustände lassen sich als Frenkel-Exziton beschreiben
- ▶ kohärente Exzitenbewegung über makroskopische Distanzen
 - Exziton selbst ca. 1 nm groß
 - bewegt sich kohärent über Mikrometerdistanzen
 - Nachweis über Interferenzmuster
- ☞ zeigt, dass PDA besonders geeignet ist, um die elektronische Struktur von 1D-Systemen zu untersuchen

Kristalline Polymere

Konzepte für nichtkristalline Polymere

Homopolymere

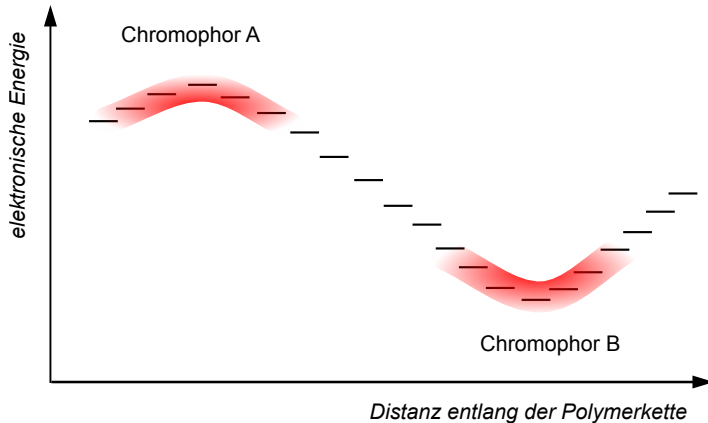
Donator–Akzeptor-Polymere

- ▶ Polymere sind fast nicht makroskopisch kristallisierbar.
 - mikrokristalline Domänen weiter verbreitet
 - kein Vergleich zu Polydiacetylen
- ▶ Übergang von kristallinen Ketten zu steifem Polymer
 - Möglichkeit, es aus Lösung zu prozessieren
 - formt i.d.R. amorphen Film
- ▶ amorpher Film: ungeordnete Umgebung
 - Abstände zwischen Ketten variieren
 - Van-der-Waals-WW variieren als Funktion der Position
 - Polarisationsverschiebung variiert entsprechend mit
- 👉 Lokal verhält sich die Polymerkette wie ein idealer Kristall.

- ▶ kurze Distanzen (meist ca. 1 nm)
 - $\Delta\hat{\mathcal{H}}_i < V_{ij}$
 - Variation der Energien klein ggü. elektronischer Kopplung
 - Anregung delokalisiert kohärent, Frenkel-Exziton
- ▶ längere Distanzen (meist > 1 nm)
 - $\Delta\hat{\mathcal{H}}_i > V_{ij}$
 - Variation der Energien groß ggü. elektronischer Kopplung
 - Kopplung zwischen Segmenten nur inkohärent möglich
- ▶ Ergebnis
 - Folge von Wiederholeinheiten
 - einige unmittelbar benachbarte koppeln kohärent und bilden eine eigenständige elektronische Einheit
 - zwischen solchen Einheiten nur inkohärente Kopplung
 - Konzept der **effektiven Konjugationslänge**

Konzepte für nichtkristalline Polymere

Variation der elektronischen Energie entlang einer Polymerkette




- ▶ Wiederholeinheiten eines Polymers
 - durch kovalente π -Bindungen verknüpft
- ▶ Stärke der elektronischen Kopplung
 - hängt vom Verkippungswinkel (der Aromatenebenen) ab
 - planar: größte Kopplung
 - senkrecht: geringste Kopplung
- ▶ Situation in Lösung
 - Polymerketten normalerweise nicht voll ausgestreckt
 - bilden halbstarre Spiralen (*coils*)
 - Domänen von ca. 10 nm Länge
- ☞ reale Reichweite elektronischer Kopplung stark von der lokalen Morphologie der Polymerkette abhängig

Oligomer-Ansatz

- ▶ Ziel
 - Bestimmung der mittleren Zahl gekoppelter Wiederholeinheiten eines konjugierten Polymers
- ▶ Vorgehen
 - Vergleich der Energien optischer Übergänge in einem Polymer mit jenen von Oligomeren unterschiedlicher Länge
 - Auftragung der Energien gegen inverse Kettenlänge ($1/N$)
- ▶ Ergebnis
 - für kleine N etwa linearer Zusammenhang
- ▶ Interpretation
 - kann qualitativ mit dem „Teilchen im Kasten“ erklärt werden

effektive Konjugationslänge

Maß für das Ausmaß der kohärenten Kopplung einer Anregung entlang der Polymerkette

- ▶ hängt von einer Reihe von Parametern ab, u.a.
 - Kettenkonformation
 - betrachteter angeregter Zustand (S oder T)
- ▶ Triplett-Zustände sind normalerweise lokalisierter
 - aufgrund ihrer geringeren elektronischen Kopplung
 - Coulomb-Term β^C nur bei gleicher Spinmultiplizität
- ▶  Energietransfer über weitere Strecken nur inkohärent

- ▶ Konjugationslänge
 - Teil der Polymerkette, über den kohärente Kopplung zwischen den Wiederholeinheiten vorherrscht
- ▶ Exzitonengröße ist eine schlecht definierte Größe
- ▶ unterschiedliche Definitionen in Gebrauch
 - 1 Synonym zur Konjugationslänge
 - 2 Länge des Polymers, über die die angeregte Konformation von der Grundzustandskonformation signifikant abweicht
 - 3 Distanz zweier Punktladungen (Punkt-Dipol-Näherung)
 - 4 Distanz zwischen den Zentren der Wellenfunktionen für ein zusätzliches Elektron im LUMO und ein fehlendes Elektron im HOMO
- ▶ typische Größen: ≤ 1 nm

- ▶ Spektren angeregter Zustände π -konjugierter Polymere
 - Theoretische Ansätze werden nach wie vor aktiv entwickelt.
- ▶ zwei wesentliche Beiträge
 - Elektron–Elektron-Korrelationen (Coulomb, Austausch)
 - Elektron–Phonon-Wechselwirkungen
- ▶ einfachstes Modell
 - Teilchen im Kasten
 - direkte Korrelation zwischen ΔE und Kastenlänge
 - keine gute Übereinstimmung für Polymere mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen
- ▶ einfache Erweiterungen
 - Potentialboden ist nicht flach, sondern wellenartig
 - Berücksichtigung von Elektron–Elektron-Korrelationen

Modell gekoppelter Oszillatoren

- ▶ Bedeutung
 - vermutlich heute das am weitesten verbreitete Modell
 - konzeptionell sehr ähnlich dem Frenkel-Exziton
- ▶ Kernidee
 - Polymer besteht aus einer Kette von Oligomeren
 - analog: Kette N mechanisch gekoppelter Oszillatoren
- ▶ mechanisch gekoppelte Oszillatoren
 - N C=C-Doppelbindungen
- ▶ Kopplung
 - über die C–C-Einfachbindungen
 - Kraftkonstante der Kopplung: k'

„Mechanische Oszillatorenergie“ E_0 entspricht der Energie des elektronischen Übergangs der C=C-Bindung:

$$E_0 = \hbar \sqrt{\frac{k_0}{\mu_0}}$$

mit der freien Kraftkonstante k_0 und der reduzierten Masse μ_0 .

Kopplung von N Oszillatoren führt zu N Eigenmoden.

Die niedrigste Anregungsenergie ΔE_N ist:

$$\Delta E_N = E_0 \sqrt{1 + 2 \frac{k'}{k_0} \cos \frac{\pi}{N+1}}.$$

Für $k' \ll k_0$ gilt $\sqrt{1+x} = 1 + 0.5x + \dots$

Damit ergibt sich vereinfachend:

$$\Delta E_N \approx E_0 \left(1 + \frac{k'}{k_0} \cos \frac{\pi}{N+1} \right)$$

$$\Delta E_N = E_0 + 2\beta \cos \frac{\pi}{N+1} \quad \text{mit} \quad 2\beta = E_0 \left(\frac{k'}{k_0} \right).$$

E_0 ist die Übergangsenergie einer isolierten Einheit, 2β ein Maß für die Wechselwirkungsenergie (für ein Exziton die Breite des Exzitonenbandes).

Für große N in einer perfekt geordneten und gekoppelten Polymerkette ist das Argument des Cosinus klein, so dass gilt:

$$\cos(x) \approx 1 - \left(\frac{x^2}{2}\right).$$

Das führt entsprechend zu:

$$\Delta E_N \approx E_\infty - \beta \left(\frac{\pi}{N+1}\right)^2 \quad \text{mit} \quad E_\infty = E_0 + 2\beta.$$

Für Kopplung unendlich vieler Einheiten reduzierte sich die Energie E_0 zu E_∞ , da β negativ ist.

Drei Feststellungen:

- ▶ Das Modell eignet sich für die Beschreibung angeregter Zustände in π -konjugierten Polymeren.
 - experimentelle Daten gut mit dem Modell beschreibbar
 - gute quantitative Übereinstimmung für diverse Polymere
- ▶ Konjugationslänge einer gegebenen Morphologie lässt sich bestimmen
 - durch Vergleich von ΔE mit E_∞
 - Vergleiche unterschiedlicher Morphologien möglich
- ▶ Vergleich der Kopplungsstärke möglich
 - zwischen unterschiedlichen Klassen von Polymeren
 - erlaubt Rückschlüsse auf den Einfluss von Verkippung

Kristalline Polymere

Konzepte für nichtkristalline Polymere

Homopolymere

Donator–Akzeptor-Polymere

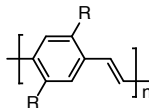
Homopolymere

Ein erster Überblick über wichtige Vertreter

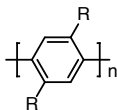
Poly(en)/Poly(acetylen)



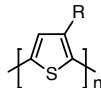
Poly(*p*-phenylenvinylen)



Poly(*p*-phenylen)



Poly(thiophen)





- ▶ Polymer mit der einfachsten chemischen Struktur
 - alternierende Kette von Einfach- und Doppelbindungen
- ▶ sehr hohe Ladungsträgermobilität dotierter Filme
 - bis zu 10^5 S/m (fast metallisch)
 - Nobelpreis in Chemie für Heeger, MacDiarmid, Shirakawa
- ▶ zeigen keine Fluoreszenz
 - Paritätsverbot vom niedrigsten angeregten Zustand
 - ähnlich wie Carotinoide
- ▶ limitierte kommerzielle Bedeutung
 - unlöslich
 - luftempfindlich
 - stabile Dotierungsraten schwer aufrecht zu erhalten

- ▶ Bedeutung
 - erste Beobachtung von Elektrolumineszenz in einem konjugierten Polymer
 - Gruppe von Sir Richard Friend, Cambridge, 1990
 - „Startschuss“ für die Entwicklung von OLEDs

- ▶ PPV selbst ist unlöslich
 - substituierte Derivate aus Lösung prozessierbar
 - typischer Vertreter: MEH-PPV

- ▶ Nachteile
 - Vinylbindung anfällig für Defekte
 - insbesondere bei gleichzeitiger Einwirkung von UV-Licht und Sauerstoff



- ▶ zwei interessante Eigenschaften
 - Emission im grün-blauen bis tiefblauen Spektralbereich
 - stabiler gegen Photooxidation als PPV
- ▶ geringe elektronische Kopplung zwischen Einheiten
 - Phenyrringe stehen ca. 45° zueinander
 - durch kovalente Bindungen planarisierbar
 - Resultat: Poly(fluoren) und Poly(indenofluoren)
- ▶ kovalent verbrückte PPs bilden zwei Phasen aus
 - hochgradig geordnet und planar
 - eher ungeordnet und verdrillt
- ▶ erstes Phosphoreszenzspektrum konjugierter Polymere

- ▶ Bedeutung
 - wichtiges Material für organische Solarzellen (OPV) und Feldeffekt-Transistoren (OFET)
 - erste organische Solarzelle mit $\gg 1\%$ Effizienz
 - bilden hochgradig geordnete mikrokristalline Domänen aus
- ▶ zwei grundlegende Kettenmorphologien
 - geordnet (*regioregular*, defektfrei)
 - ungeordnet (*regiorandom*, Defekte: *head-head*, *tail-tail*)
- ▶ Besonderheit
 - elektronische Wechselwirkung benachbarter Ketten
 - klar sichtbar in den optischen Spektren
- ▶ über lange Zeit (und teilweise noch) Referenzmaterial



Kristalline Polymere

Konzepte für nichtkristalline Polymere

Homopolymere

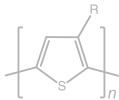
Donator–Akzeptor-Polymere



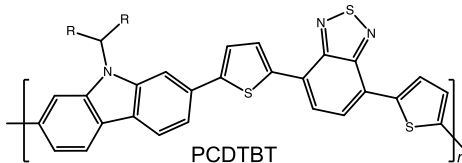
- ▶ Limitierung von Homopolymeren
 - Absorption meist ≤ 600 nm
 - Sonnenspektrum reicht weit ins IR
 - gerade für effiziente Solarzellen unpraktisch
- ▶ Voraussetzungen für Rotverschiebung der Absorption
 - absolut planare und regelmäßige Homopolymere
 - schwer realisierbar
 - aufgrund des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen Kettenlänge und Energiedifferenz wenig vielversprechend
- ▶ Abhilfe: Donator–Akzeptor-Polymere
 - abwechselnd elektronenreiche und -arme Einheiten
 - führt zu partiellem Ladungstransfercharakter
 - dramatischer Einfluss auf die elektronische Struktur

Donator–Akzeptor-Polymere

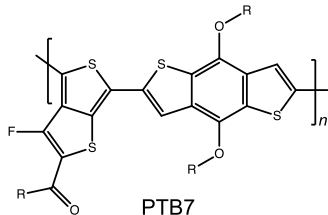
Einige Vertreter



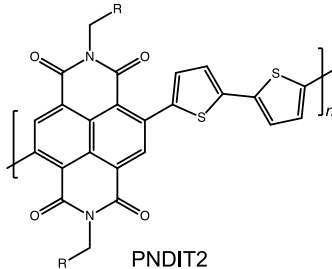
P3HT



PCDTBT



PTB7



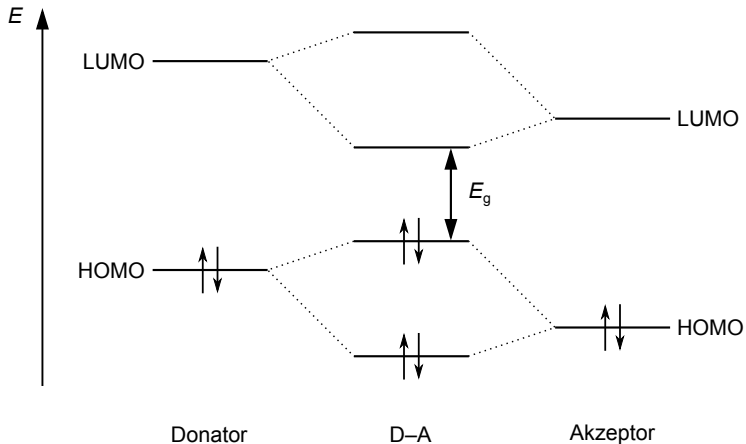
PNDIT2



- ▶ Donator und Akzeptor bilden quasi einen Exziplex
 - Dimer aus unterschiedlichen Molekülen
 - unterschiedliche Elektronegativitäten
 - führt zu partiellem Ladungstransfer
- ▶ HOMO und LUMO bilden Paar von Zuständen
 - sowohl für Donator als auch für Akzeptor
 - aufgrund von Resonanz- und Ladungstransfer
- ▶ HOMO des D–A-Komplexes
 - hauptsächlich auf dem Donator lokalisiert
- ▶ LUMO des D–A-Komplexes
 - hauptsächlich auf dem Akzeptor lokalisiert
- ▶ Exziton-Diffusionsraten vergleichbar mit Homopolymeren

Donator–Akzeptor-Polymere

elektronische Struktur





- Halbleitende Polymere besitzen meist π -konjugierte Wiederholeinheiten und absorbieren im sichtbaren Bereich.
- Polydiacetylen ist aufgrund seiner eindimensionalen Kristallstruktur ein Modellsystem für angeregte Zustände.
- Die kohärente Exzitonendelokalisation nichtkristalliner Polymere wird als effektive Konjugationslänge bezeichnet.
- Das Modell gekoppelter Oszillatoren ermöglicht die quantitative Beschreibung angeregter Zustände.
- Donator–Akzeptor-Polymere ermöglichen verglichen mit Homopolymeren eine deutlich rotverschobene Absorption.