

Organische Elektronik

Elektronische Prozesse in organischen Halbleitern

8. Geladene Moleküle

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg



**UNI
FREIBURG**

Dr. Till Biskup

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



- ❏ Ladungsträger sind essentiell für die Funktion von Bausteinen aus organischen Halbleitern.
- ❏ Geladene organische Halbleiter können durch Injektion von Ladungen, Absorption und Dotierung erzeugt werden.
- ❏ Die ungünstige Lage der Energieniveaus organischer Halbleiter bedingt eine Barriere der Ladungsträgerinjektion.
- ❏ Durch optische Anregung erzeugte Ladungsträgerpaare müssen getrennt werden, bevor sie rekombinieren.
- ❏ Die Absorption geladener Moleküle unterscheidet sich von jener der neutralen Moleküle.

- ▶ Bedeutung von Ladungen in organischen Halbleitern
 - Ladungstransfer essentiell für die Funktion organischer elektronischer Bauteile
- ▶ Ladungstransfer
 - Bewegung von Elektronen oder Löchern von einem Molekül zum nächsten
- ▶ Ziel dieses Kapitels
 - Mechanismen und Wege der Ladungserzeugung
 - Verständnis der elektronischen Struktur geladener Moleküle
 - ausschließlich ungeordnete Filme werden betrachtet
- ☞ Ladungsträgertransport wird im dritten (und letzten) Teil der Vorlesung behandelt.

Terminologie

Erzeugung geladener Moleküle

Energie geladener Moleküle

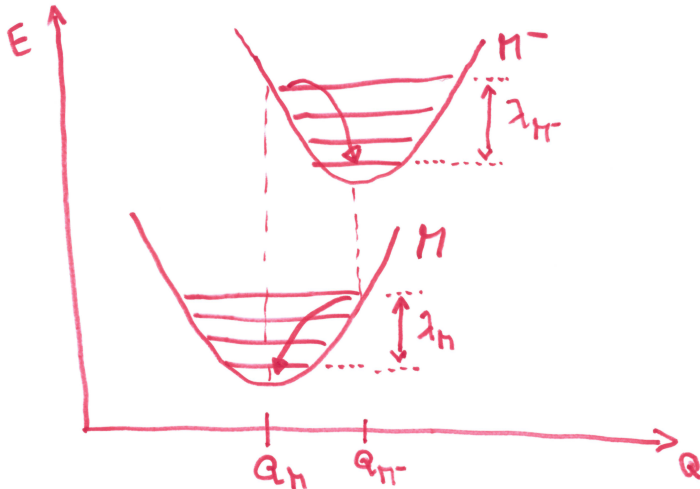
Absorption geladener Moleküle



- ▶ geladenes Molekül
 - Kation oder Anion
 - Geometrie und Energie unterscheiden sich von denen des neutralen Moleküls
 - Geometrie: Bindungslängen und Winkel
- ▶ Relaxationsenergie (λ , E_{rel})
 - intramolekular
 - Energiedifferenz zwischen den Gleichgewichtspositionen von neutralem und geladenem Molekül
 - beim Hinzufügen oder Wegnehmen einer Ladung
 - organische Festkörper: meist signifikanter Beitrag
 - Ausnahme: sehr starre Moleküle wie C_{60}

Terminologie

Schematische Darstellung der Relaxationsenergie



- ▶ Reorganisationsenergie (λ , E_{reorg})
 - bei Ladungstransfer zwischen Molekülen
 - Summe der Relaxationsenergien für die Oxidation eines und die Reduktion eines anderen Moleküls
 - unterteilbar in innere und äußere Reorganisationsenergie
- ▶ innere Reorganisationsenergie
 - intramolekular, s.o. (Summe der Relaxationsenergien)
- ▶ äußere Reorganisationsenergie in Lösung
 - Lösungsmittelrelaxation
 - gleiche Größenordnung wie innere Reorganisationsenergie
- ▶ äußere Reorganisationsenergie im Festkörper
 - geometrische Reorganisation benachbarter Moleküle
 - klein gegenüber intramolekularer Reorganisationsenergie



- ▶ Polaron
 - Ladung und begleitende Verzerrung des Kristallgitters
 - Quasiteilchen
 - Konzept aus der Festkörperphysik
 - gilt streng nur in kristallinen Festkörpern
 - wurde auch auf amorphe Situationen übertragen
 - im Kristall intermolekular
 - im amorphen Festkörper überwiegend intramolekular

- ▶ polaronischer Effekt
 - Verzerrung des Polymerrückgrats durch Einführen einer Ladung
 - intramolekulare Relaxation
 - Polaronbindungsenergie: $E_{\text{pol}} = \lambda/2$
(mit der Reorganisationsenergie λ)

Terminologie

Erzeugung geladener Moleküle

Energie geladener Moleküle

Absorption geladener Moleküle

- ▶ Injektion
 - über Elektroden
 - häufigster Fall in vielen Halbleiter-Bausteinen

 - ▶ Absorption
 - optische Anregung
 - setzt Trennung der Ladungsträgerpaare voraus
 - Prinzip in (organischen) Solarzellen

 - ▶ Dotierung
 - stabile geladene Moleküle
 - erhöht die Zahl der Ladungsträger
 - erhöht die Leitfähigkeit
- ☞ Ladungsträger essentiell für die Funktion von Halbleitern

Injektion

- ▶ Ladungsträgerinjektion durch Elektroden
 - übliche Art der Erzeugung geladener Chromophore in organischen elektronischen Halbleitern
 - typische Anwendungen: OFETs, OLEDs
- ▶ Kathode
 - injiziert Elektronen
- ▶ Anode
 - injiziert Löcher (entzieht Elektronen)
- ▶ vereinfachtes Bild
 - Elektroneninjektion platziert zusätzliches Elektron im LUMO
 - Lochinjektion entzieht Elektron aus dem HOMO

▶ ideale Elektroneninjektion

- Austrittsarbeit (Φ) der Kathode sollte gleich oder höher als die Elektronenaffinität (A) des Moleküls liegen
- Austrittsarbeit (Φ) der Anode sollte gleich oder niedriger als das Ionisierungspotential (I) des Moleküls liegen
- lässt sich in der Praxis selten erreichen

▶ Problem

- ungünstige Lage von Elektronenaffinitäten und Ionisierungspotentialen für molekulare Filme
- Elektroden mit passenden Austrittsarbeiten selten
- Kriterien: gleichzeitig prozessierbar und stabil

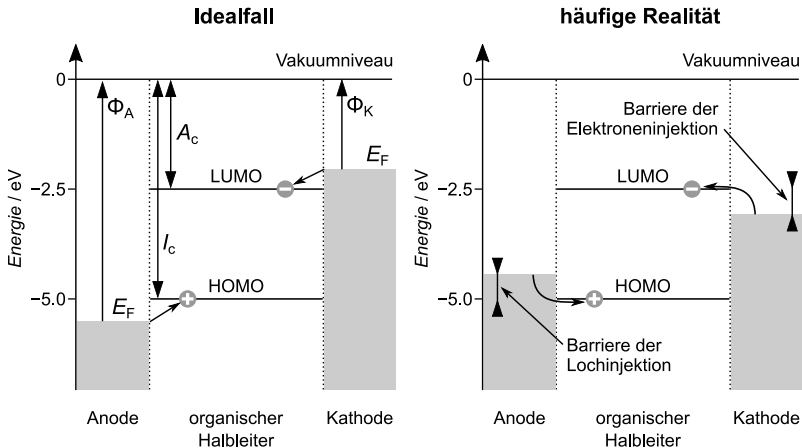
- ▶ typische Werte für organische Halbleiter
 - Ionisierungspotential: -5 eV
 - Elektronenaffinität: -2.5 eV

typische Vertreter für Elektrodenmaterialien in der Praxis

- ▶ Anode
 - ITO (Indium-Zinnoxid, *indium-tin oxide*)
 - PEDOT:PSS
- ▶ Kathode
 - Kalzium
 - Aluminium
- ☞ (ungünstige) Lage der Austrittsarbeiten führt zu Barriere für die Ladungsträgerinjektion

Erzeugung geladener Moleküle: Injektion

Schema der Ladungsträgerinjektion in organischen Halbleitern



Φ – Austrittsarbeit; I – Ionisierungspotential; A – Austrittsarbeit; E_F – Fermi-Energie; c – kondensierte Phase

- ▶ Effizienz der Ladungsträgerinjektion
 - abhängig von der Differenz zwischen Austrittsarbeit (Φ) der jeweiligen Elektrode und dem Ionisationspotential I_c bzw. der Elektronenaffinität A_c des organischen Halbleiters

Abschätzung der Energiebarriere

- ▶ vereinfachtes Bild
 - Differenz zwischen Ionisationspotential bzw. Elektronenaffinität und Austrittsarbeit
 - ignoriert mögliche Bildung von Dipolen an den Grenzflächen zwischen Halbleiter und Elektrode
- ☞ Ungünstiger Fall: Abweichungen um bis zu 1 eV durch Dipole an den Grenzflächen

Absorption

- ▶ grundsätzliche Aspekte
 - geladenes Molekül durch Absorption von Licht erzeugbar
 - Photoionisierung
 - nur für Photonen mit Energien deutlich oberhalb der Absorptionskante
- ▶ Ionisierungspotential in der Gasphase
 - Ionisierungsenergie, I_g
 - für π -Systeme in der Größenordnung von 8 ± 2 eV
 - hängt von der Größe des π -Systems ab
 - elektrophile (elektronegative) Substituenten erhöhen I_g
 - nukleophile (elektropositive) Substituenten verringern I_g

☞ in der Gasphase wäre VUV-Licht (140–170 nm) notwendig

VUV – vacuum ultraviolet (100–200 nm)

- ▶ Elektronenaffinität in der Gasphase (A_g)
 - freiwerdende Energie beim Hinzufügen eines weiteren Elektrons
- ▶ typische Werte für A_g
 - Benzol: $A_g = -1.4 \text{ eV}$ (instabil)
 - Polyacene: A_g typischerweise ca. 1 eV
- ▶ vereinfachtes Bild
 - Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen Elektronen im Molekül
 - I_g entspräche dem HOMO
 - A_g entspräche dem LUMO

- ▶ Situation in organischen Halbleitern
 - starke Coulomb- und Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen
 - Differenz zwischen I_g und HOMO bzw. A_g und LUMO ist signifikant
 - klarer Unterschied zum anorganischen Halbleiter
 - Grund: dielektrische Schirmung
- ▶ Festkörper (kondensierte Phase)
 - deutlich relevanter für organische Halbleiter
 - normaler Aggregatzustand
- ▶ Ionisierung braucht weniger Energie als in der Gasphase
 - Ion polarisiert die Moleküle in der Umgebung
 - „elektronisch solvatisiert“

- ▶ Ionisierungsenergie in kondensierter Phase, I_c
 - reduziert durch die Polarisierungsenergie P_+
 - $I_c = I_g - P_+$
 - typische Werte für P_+ : 1.0–1.5 eV
- ▶ Elektronenaffinität in kondensierter Phase, A_c
 - erhöht durch die Polarisierungsenergie P_-
 - $A_c = A_g + P_-$
 - P_- hat ähnliche Werte wie P_+

Energie für die Bildung eines Paares von Radikalkation und Radikalanion:

$$I_c - A_c = I_g - A_g - (P_- + P_+)$$

Beispiel: kristallines Tetracen

$$I_g = 6.98 \text{ eV}$$

$$I_c = 5.26 \text{ eV}$$

$$P_+ = 1.7 \text{ eV}$$

$$A_g = 1.03 \text{ eV}$$

$$A_c = 2.13 \text{ eV}$$

$$P_- = 1.1 \text{ eV}$$

$$I_c - A_c = I_g - A_g - (P_- + P_+) = 3.13 \text{ eV} \quad (\approx 400 \text{ nm})$$

Liegt ca. 0.5 eV höher als die benötigte Energie für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang

- ▶ Ergebnis der Rechnung
 - Ladungen durch Absorption von Licht erzeugbar
 - benötigte Photonenenergie höher als Absorptionskante
 - Ladungen nach wie vor durch Coulomb-Kräfte gebunden
 - formen Ladungs-Transfer-Komplex (*charge transfer complex*, CTC)
 - zusätzlicher Aufwand notwendig, um sie zu trennen, bevor sie rekombinieren

- ▶ Licht nahe der Absorptionskante
 - führt lediglich zur Bildung von Exzitonen
 - Exziton: gebundenes Elektronen–Loch-Paar auf demselben Molekül

Dotierung

- ▶ Dotierung
 - weitere Möglichkeit, geladene Moleküle zu erzeugen
 - erhöht die Ladungsträgerdichte im molekularen Film
 - erhöht ggf. die Leitfähigkeit (σ)

$$\sigma = en\mu$$

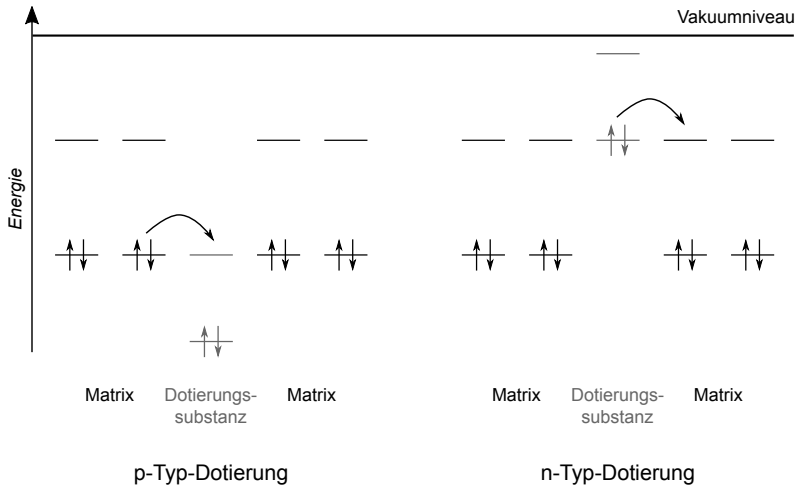
mit Ladungsträgerdichte n , Mobilität μ und Elementarladung e .

- ▶ kontrollierte und stabile Dotierung
 - einfach in anorganischen Halbleitern
 - tendenziell schwierig in organischen Halbleitern
 - Problem hängt mit den Energieniveaus zusammen

- ▶ p-Typ-Dotierung
 - LUMO des Dotierungsmittels muss nahe am HOMO des Halbleiters liegen
 - Dotierungsmittel muss sehr starker Elektronenakzeptor sein
- ▶ n-Typ-Dotierung
 - HOMO des Dotierungsmittels muss nahe am LUMO des Halbleiters liegen
 - Dotierungsmittel muss sehr starker Elektronendonator sein
- ▶ Probleme
 - typische Lage der HOMOs/LUMOs organischer Halbleiter
 - n-Typ-Dotierungsmittel anfällig für Oxidation
 - hohe Diffusionsgeschwindigkeit kleiner Dotierungsmoleküle (Iod, FeCl_3 , AsF_5 , ...) führt zu instabiler Dotierung

Erzeugung geladener Moleküle: Dotierung

Lage der Molekülorbitale für die Dotierung



Terminologie

Erzeugung geladener Moleküle

Energie geladener Moleküle

Absorption geladener Moleküle

- ▶ Absorptions- und Emissionsspektren
 - werden von der Umgebung beeinflusst
 - ähnlich für geladene Moleküle
- ▶ Situation
 - zwei Moleküle M_1 und M_2
 - Molekül M_1 ist geladen, mit Ladung e
 - Molekül M_1 induziert einen Dipol p_2 in Molekül M_2
 - Abstand r zwischen Ladung und Zentrum des Dipols
 - Abstand r groß gegenüber der Ausdehnung des induzierten Dipols
- 👉 Punkt-Dipol-Näherung

Wechselwirkungsenergie V ist gegeben zu:

$$V = \frac{e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{p_2 \mathbf{r}}{r^3}$$

mit dem Verbindungsvektor \mathbf{r} zwischen Ladung und Dipol.

Ist der Dipol entlang dieser Verbindungslinie ausgerichtet (meist der Fall), vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$V = \frac{e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{p_2}{r^2}$$

Die Größe von p_2 hängt von der Polarisierbarkeit α von M_2 und dem von M_1 erzeugten elektrischen Feld E_1 ab:

$$p_2 = \alpha E_1 = \alpha \frac{e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{1}{r^2}$$

Einsetzen in die Gleichung für die Wechselwirkungsenergie V :

$$V = \left(\frac{e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right)^2 \frac{\alpha}{r^4}$$

Das Energieniveau des geladenen Moleküls wird durch die Wechselwirkungsenergie verringert.

- ▶ Vergleich mit angeregten Molekülen
 - Wechselwirkungsenergie geladener Moleküle mit größerer Reichweite als die neutraler, angeregter Moleküle

$$V_{\text{Ladung}} \propto r^{-4}$$

$$V_{\text{Exziton}} \propto r^{-6}$$

- ▶ amorpher Film oder Lösung
 - intermolekularer Abstand variiert zufällig
 - statistische Verteilung der Polarisationsverschiebung
 - Gauß-Verteilung der Energien der geladenen Moleküle
 - großer Einfluss auf den Ladungstransfer durch einen molekularen Film

Gauß-Verteilung der Energieniveaus $g(\varepsilon)$:

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}{2\sigma^2}\right)$$

mit Energie ε eines Einzelmoleküls und Standardabweichung σ

- ▶ Zustandsdichte (DOS) der Ladungstransferzustände
- ▶ Breite σ der DOS
 - größer für ein geladenes Molekül als für ein neutrales angeregtes Molekül

Vergleich der normierten Standardabweichungen für Ladung und Exziton:

$$\left(\frac{\sigma}{V}\right)_{\text{Ladung}} = \sum_{i \neq j} \left(\frac{\Delta r}{r_{ij}}\right)^4$$

$$\left(\frac{\sigma}{V}\right)_{\text{Exziton}} = \sum_{i \neq j} \left(\frac{\Delta r}{r_{ij}}\right)^6$$



- ▶ wichtiger Hinweis
 - klassische Behandlung mit Punktladungen
 - stark vereinfacht
 - Illustration des generellen Verhaltens
 - erlaubt Abschätzungen im Bereich von Größenordnungen
- ▶ Voraussetzungen für quantitative Berechnungen
 - Berücksichtigung der Delokalisierung der Molekülorbitale
 - Berücksichtigung der Ladungsverteilung
- ▶ Unterschied zwischen Orbitalen und Zuständen
 - ε ist die Energie eines geladenen Moleküls/Zustands.
 - Assoziation mit Orbital praktisch, aber eigentlich inkorrekt
 - ignoriert alle Elektron–Elektron-Wechselwirkungen



- ▶ Relaxationsenergie angeregter und geladener Zustände
 - für geladene Zustände tendenziell geringer
 - zusätzliche Ladung auf einer Kette kann über eine größere Zahl Wiederholeinheiten verteilt werden
 - eher geringe Änderungen der individuellen Bindungslängen
 - Ladungsumverteilung angeregter Zustände lokalisierter
- ▶ einfaches Bild zur Erklärung
 - angeregter Zustand: Ladungspaar in HOMO und LUMO
 - Coulomb-Wechselwirkung hält Ladungen zusammen
 - gilt nicht für einzelne Ladung eines geladenen Moleküls



Terminologie

Erzeugung geladener Moleküle

Energie geladener Moleküle

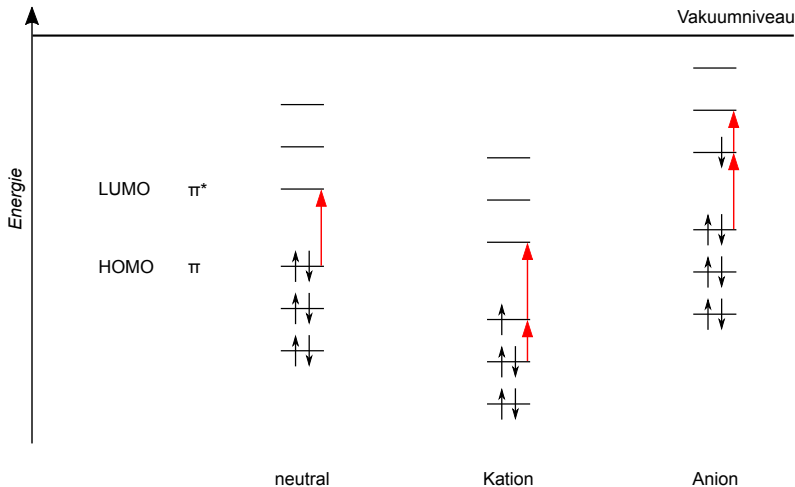
Absorption geladener Moleküle

- ▶ grundsätzlich
 - Die Absorption eines geladenen Moleküls unterscheidet sich von jener des neutralen Moleküls.
 - Unterschied zu anorganischen Halbleitern
- ▶ intuitives Bild
 - wenn ein Elektron fehlt, ist es schwerer, ein zweites herauszulösen
 - Coulomb-Wechselwirkung mit der positiven Ladung
 - relative Lage der Molekülorbitale ändert sich im geladenen Zustand
- ▶ SOMO
 - einfach besetztes Molekülorbital (*singly occupied molecular orbital*)

- ▶ optische Übergänge in geladenen Molekülen
 - SOMO-1 \rightarrow SOMO
 - SOMO \rightarrow LUMO
- ▶ Absorption in geladenen Molekülen oft rotverschoben
 - Übergang SOMO-1 \rightarrow SOMO (Kation)
 - Übergang SOMO \rightarrow SOMO+1 (Anion)
- ▶ Absorption in dotierten Molekülen oft blauverschoben
 - Gauß-Verteilung molekularer Energien
 - Dotierung der energetisch günstigsten Zustände
 - Moleküle mit geringstem HOMO–LUMO-Abstand tragen nicht mehr zur Absorption bei.

Absorption geladener Moleküle

Optische Übergänge in geladenen Molekülen





- ❏ Ladungsträger sind essentiell für die Funktion von Bausteinen aus organischen Halbleitern.
- ❏ Geladene organische Halbleiter können durch Injektion von Ladungen, Absorption und Dotierung erzeugt werden.
- ❏ Die ungünstige Lage der Energieniveaus organischer Halbleiter bedingt eine Barriere der Ladungsträgerinjektion.
- ❏ Durch optische Anregung erzeugte Ladungsträgerpaare müssen getrennt werden, bevor sie rekombinieren.
- ❏ Die Absorption geladener Moleküle unterscheidet sich von jener der neutralen Moleküle.