

# 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 2019



- ❏ 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
  - Dotant-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 auf 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  $\mu$

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

mit der Mobilität  $\mu_0$  ohne Fallen, der Konzentration  $c$  und Energie  $E_t$  einer Falle

$$\mu = 0.5\mu_0 \quad \text{für} \quad \begin{cases} T = 295 \text{ K} & (k_B T \approx 25 \text{ meV}) \\ E_t = 40 \text{ meV} \\ c = 10^{-7} \text{ mol/mol} \end{cases}$$

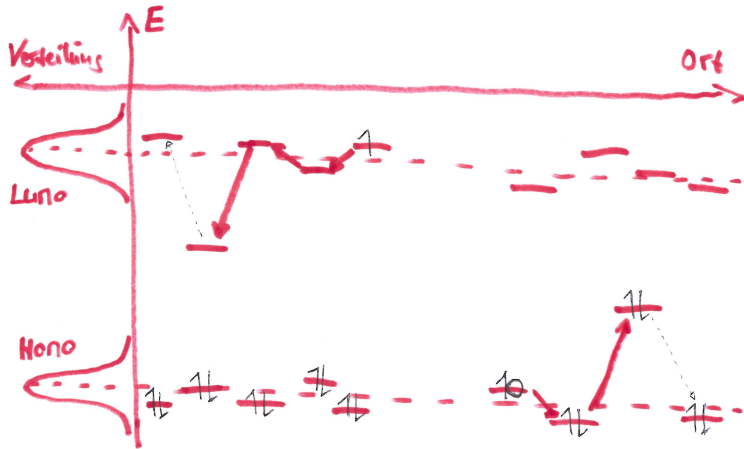
• Schon wenige Fallen mit geringer Tiefe haben Einfluss.

## Fallentiefe

- ▶ allgemein
  - abhängig von der relativen Lage der Energieniveaus
  - nicht von der absoluten Lage
- ▶ Löcher
  - Unterschied im Ionisierungspotential von Dotant und Wirt
  - Ionisierungspotential oft durch HOMO angenähert
  - Ionisierungspotential der Falle liegt höher
- ▶ Elektronen
  - Unterschied der Elektronenaffinität von Dotant 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 (bei anorganischen Halbleitern meist ppm oder ppb)
  
- ▶ **experimenteller Befund**
  - Ladungsträgermobilität nimmt mit Dotierungsgrad ab
  - ab einem gewissen Dotierungsniveau steigt sie wieder an
  - typischerweise ab 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

Effekte durch Fallen

Transport bei höheren Ladungsträgerdichten

Einfluss der Morphologie auf den Transport

Ladungstransport auf verschiedenen Längen- und Zeitskalen

- ▶ 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 Dotant-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)

### geringe Ladungsträgerdichte

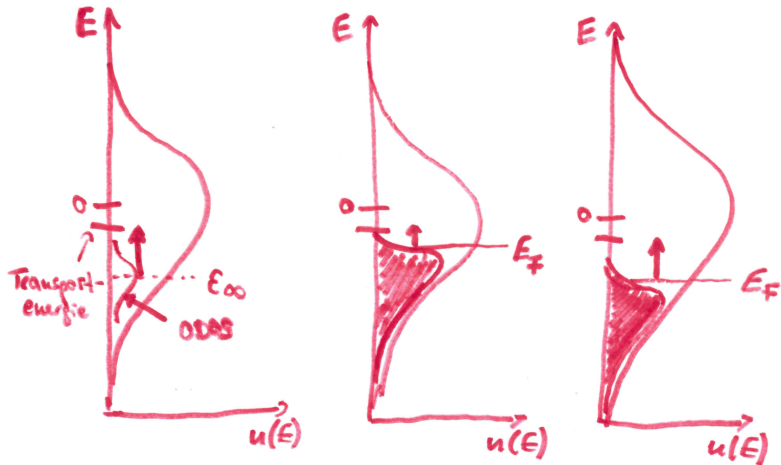
- ▶ Ladungsträger in thermischem Gleichgewicht
  - relaxieren zu Energie  $\varepsilon_{\infty} = \sigma^2 / (k_B T)$
  - $\varepsilon_{\infty}$  liegt unterhalb des Zentrums der DOS
  - Ausbildung einer besetzten Zustandsdichte (*occupational DOS*, ODOS)
- ▶ ODOS
  - Gauß-förmig, zentriert um  $\varepsilon_{\infty}$
  - 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  $\varepsilon_\infty$
- ▶ 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

# Transport bei höheren Ladungsträgerdichten

Auffüllen tief gelegener Zustände der Zustandsdichte



### ▶ 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



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

$\mu_0(T)$ : 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.

### Voraussetzungen

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

Effekte durch Fallen

Transport bei höheren Ladungsträgerdichten

**Einfluss der Morphologie auf den Transport**

Ladungstransport auf verschiedenen Längen- und Zeitskalen

- ▶ 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

- ▶  $\pi$ -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  $\pi$ -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



Effekte durch Fallen

Transport bei höheren Ladungsträgerdichten

Einfluss der Morphologie auf den Transport

Ladungstransport auf verschiedenen Längen- und Zeitskalen

- ▶ Hierarchie von Modi des Ladungstransports
  - kohärenter Transport
  - konformationelle Unordnung innerhalb der Kette
  - Sprünge zwischen Ketten
  
- ▶ konventionelle Experimente zur Messung der Mobilität
  - ToF, SCL-Transport etc.
  - können grundsätzlich keine Bewegung innerhalb einer Kette eines  $\pi$ -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 um Größenordnungen höher als die 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
  - Polymerisation *in situ*
  - kohärenter Energie- und Ladungstransport über  $\mu\text{m}$

- ▶ 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.