

# Organische Elektronik

## Elektronische Prozesse in organischen Halbleitern

### 11. Dissoziation angeregter Zustände

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg



**UNI  
FREIBURG**

Dr. Till Biskup

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



- Angeregte Zustände können unterschiedlich entstehen: optisch, elektrisch und durch sekundäre Prozesse.
- Optische Anregung liefert fast nur Singulett-Zustände, elektrische Anregung folgt der Spinstatistik ( $S:T = 1:3$ ).
- Dissoziation angeregter Zustände in Ladungsträgerpaare ist ein Schlüsselprozess in der Photovoltaik.
- Donator–Akzeptor-Systeme erlauben effiziente Ladungstrennung in organischen Halbleitern.
- Dissoziation der Ladungsträgerpaare setzt das Überwinden der Coulomb-Wechselwirkung voraus.

Erzeugung angeregter Zustände

Erzeugung von Ladungsträgerpaaren

Eigenschaften von Ladungsträgerpaaren

Dissoziation von Ladungsträgerpaaren

### primäre Prozesse

- ▶ optisch
  - Lichtabsorption
- ▶ elektrisch
  - Rekombination von Ladungen, die von Elektroden injiziert wurden

### sekundäre Prozesse

- ▶ Rekombination von Ladungsträgerpaaren
- ▶ thermisch aktivierte umgekehrte Interkombination
- ▶ Exziton–Exziton-Auslöschung (Annihilation)
- ▶ Energietransfer

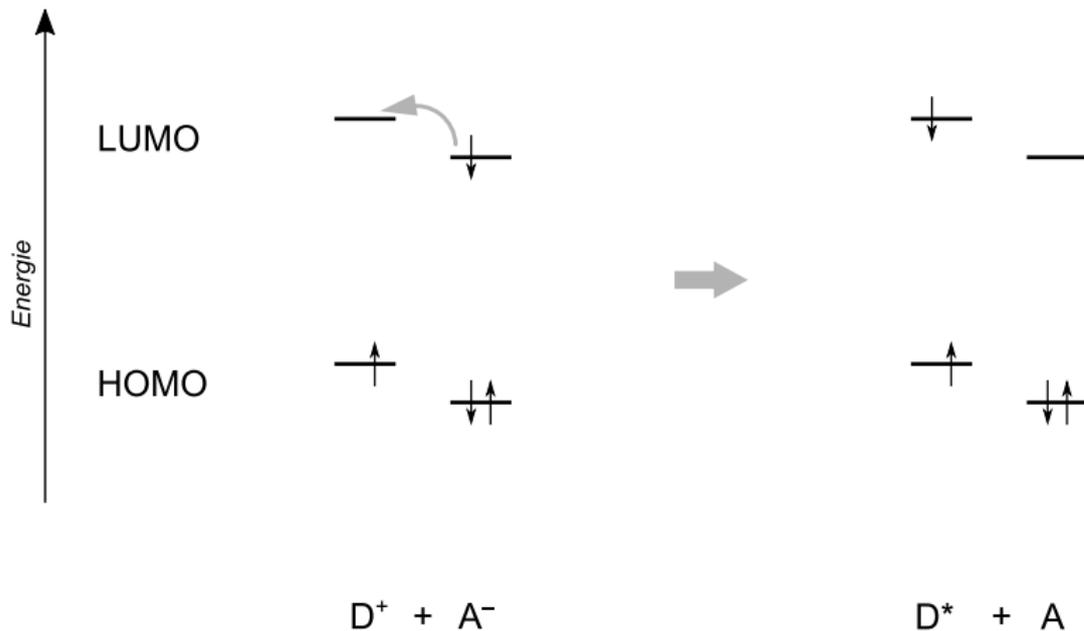
- ▶ Optische Anregung erhält (normalerweise) den Spin.
  - organische Moleküle: angeregte Zustände sind üblicherweise Singulett-Zustände
- ▶ optische Anregung von Triplett-Zuständen
  - via Interkombination (*intersystem crossing*, ISC) aus  $S_n$
  - nicht immer in den  $T_1$ -Zustand
  - höherliegende Triplett-Zustände ggf. energetisch günstiger
  - Ausbeute in organischen Halbleitern meist gering (ca. 1%)
- ▶ Singulett-Spaltung (*singlet fission*)
  - Spezialfall der Triplett-Erzeugung
  - erfordert spezielle Lage der beteiligten Energieniveaus
  - Idee: Effizienzsteigerung in der Photovoltaik durch Erzeugung zweier Ladungsträger pro Photon

- ▶ Elektrische Erzeugung folgt der Spinstatistik
  - Ladungsträger durch Elektroden injiziert
  - treffen sich und rekombinieren zu angeregten Zuständen
  - drei Triplett-Niveaus, deshalb S:T = 1:3
- ▶ Problem der Spinstatistik
  - limitierend für die Effizienz organischer Leuchtdioden
  - Triplett-Zustände emittieren selten(er)
- ▶ Abweichungen von der Spinstatistik
  - in konjugierten Polymeren
  - offensichtlich abhängig von der Konjugationslänge
  - deutlich höhere Singulett-Ausbeute
  - vermutlich via Triplett-Triplett-Auslöschung

- ▶ Rekombination von Ladungsträgerpaaren
  - *geminate pair recombination*
  - umgekehrter Prozess der Ladungstrennung
  - möglicher Verlustmechanismus in organischen Solarzellen
- ▶ endotherme umgekehrte Interkombination
  - *endothermic reverse intersystem crossing*
  - erfordert kleine Energielücke zwischen  $S_1$  und  $T_1$
  - erfordert ausreichend hohe Interkombinationsrate
- ▶ Triplett-Triplett-Auslöschung
  - *triplet-triplet annihilation, TTA*
  - zwei Triplett-Zustände kombinieren zu einem Singulett-Zustand:  $T_1 + T_1 \rightarrow S_0 + S_n$
  - experimentell als verzögerte Fluoreszenz detektierbar

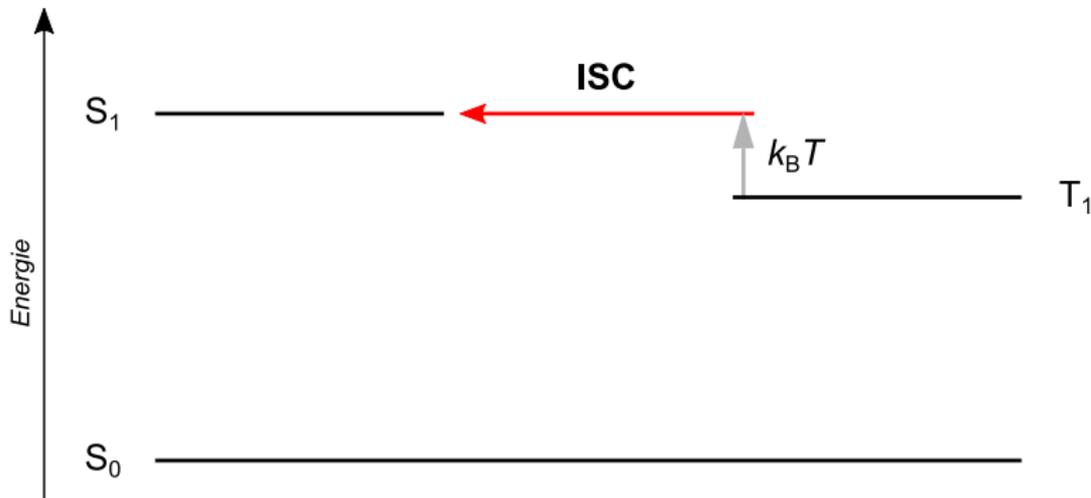
# Erzeugung angeregter Zustände

Sekundäre Prozesse: Rekombination von Ladungsträgerpaaren



# Erzeugung angeregter Zustände

Sekundäre Prozesse: endotherme umgekehrte Interkombination

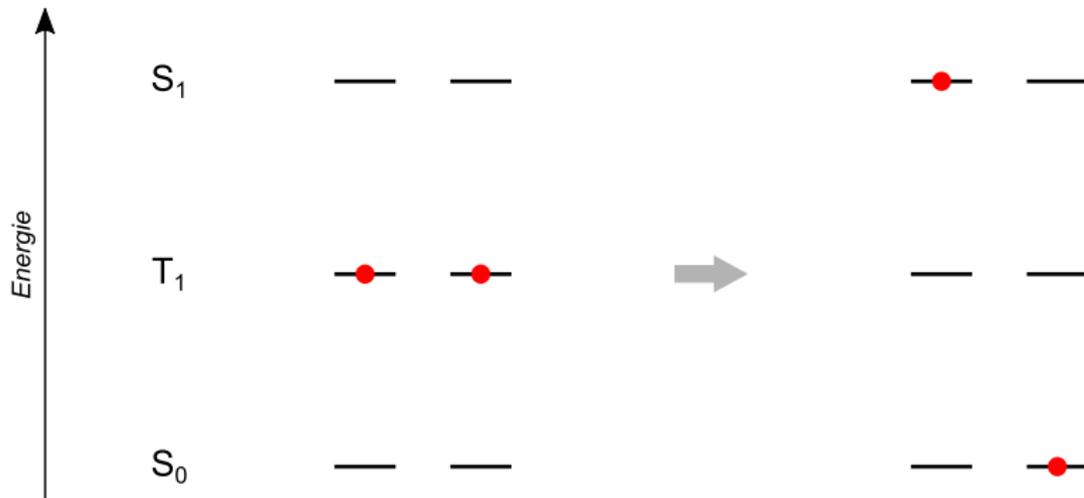


ISC – Interkombination (*intersystem crossing*)

$k_B T$  – thermische Energie

# Erzeugung angeregter Zustände

## Sekundäre Prozesse: Triplett-Triplett-Auslöschung



$$\Delta E(S_0-T_1) = \Delta E(T_1-S_1)$$

Erzeugung angeregter Zustände

Erzeugung von Ladungsträgerpaaren

Eigenschaften von Ladungsträgerpaaren

Dissoziation von Ladungsträgerpaaren

- ▶ Mögliches Schicksal angeregter Zustände
  - strahlender oder nichtstrahlender Zerfall
  - Energietransfer zu anderen Molekülen
  - Diffusion durch den organischen Halbleiter
  - Dissoziation in ein Ladungsträgerpaar
  
- ▶ Exzitonendissoziation in freie Ladungsträger
  - grundlegend für Stromerzeugung aus Sonnenlicht
  - Grundprozess in organischen Solarzellen
  
- ☞ Thema dieses Mal:  
Dissoziation angeregter Zustände in Ladungsträgerpaare
  
- ☞ Thema nächstes Mal:  
Diffusion und Zerfall angeregter Zustände

- ▶ Exzitonenbindungsenergie,  $E_B$ 
  - entscheidende Größe für die Dissoziation von Exzitonen

$$E_B = E_{el} - E_{opt}$$

$$E_{el} = I_p - E_a \quad \text{und} \quad E_{opt} = E_{S_1}$$

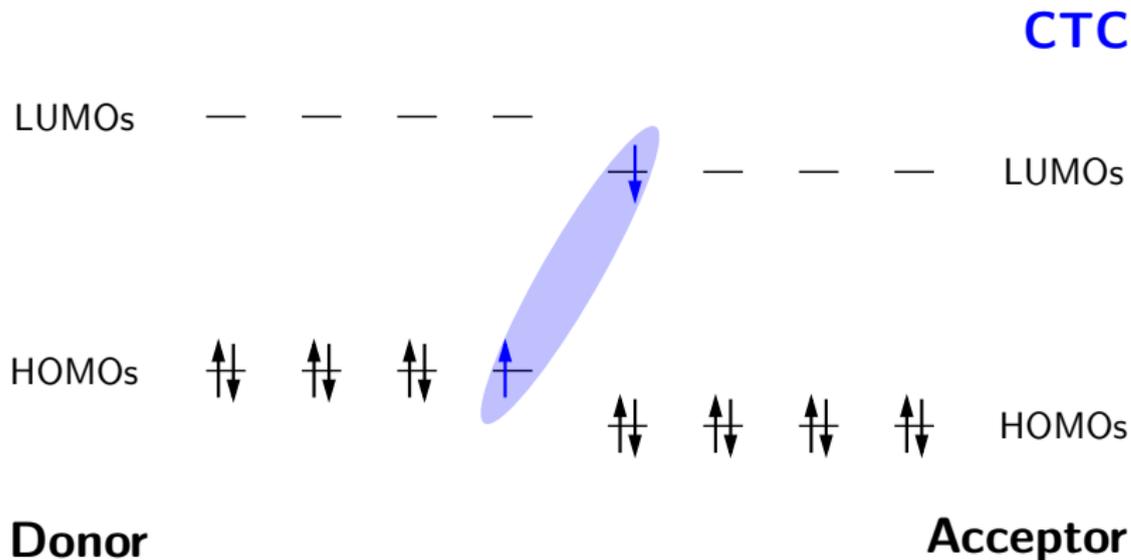
mit elektrischer  $E_{el}$  und optischer  $E_{opt}$  Bandlücke, Ionisationspotential  $I_p$  und Elektronenaffinität  $E_a$

- ▶ Grund für den Unterschied zwischen  $E_{el}$  und  $E_{opt}$ 
  - Elektron–Elektron-Wechselwirkungen
  - wichtigster Beitrag: Coulomb-Wechselwirkung zwischen den entgegengesetzten Ladungen

# Erzeugung von Ladungsträgerpaaren

Ein einfaches Bild der Prozesse in einer organischen Solarzelle

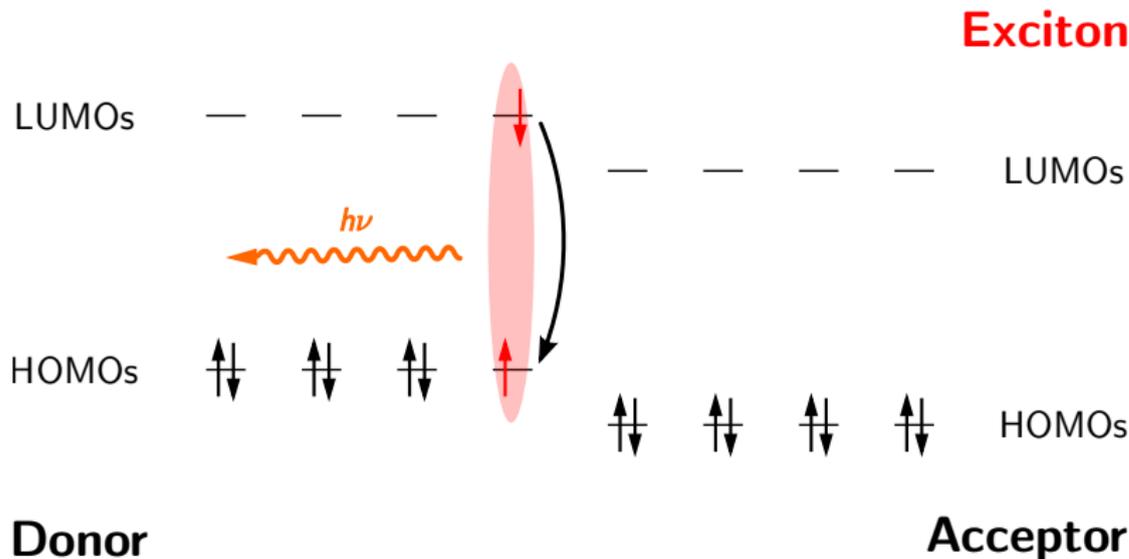
## Organische Solarzelle



# Rekombination von Ladungsträgerpaaren

... und in einer organischen Leuchtdiode

## Organische Leuchtdiode



- ▶ anorganischer Halbleiter
  - Ladungsträger werden durch Übergang von Valenz- in Leitungsband erzeugt
  - freie Ladungsträger werden instantan erzeugt
- ▶ organische Halbleiter
  - Dissoziation eines Exzitons ist ein schrittweiser Prozess
  - Bildung eines Coulomb-gebundenen Ladungsträgerpaares
  - Vorläufer für freie Ladungsträger
- ▶ Energie eines Ladungsträgerpaares
  - liegt (möglichst) zwischen  $E_{S_1}$  und  $E_{e_1}$
- ▶ Zerfall eines Exzitons in ein Ladungsträgerpaar
  - exotherm in Systemen aus unterschiedlichen Komponenten
  - unterschiedliche Elektronegativitäten: Donator, Akzeptor

- ▶ optische Erzeugung von Ladungsträgerpaaren
  - Ladungsträger anfänglich Coulomb-gebunden
  - kein instantaner Prozess
  - initiale Anregung: intramolekularer  $S_1$ -Zustand
  - intermolekulares Ladungsträgerpaar entsteht aus Exziton
- ▶ Zerfall des Exzitons in Ladungsträgerpaar
  - typischerweise innerhalb von  $10^2$  fs
  - wird kürzer bei Anregung in höhere elektronische Zustände
  - überschüssige vibronische Energie hat keinen Effekt
- ▶ Situation in Filmen
  - Zeit zur Erzeugung von Ladungsträgerpaaren mitunter deutlich länger als Ladungstransferprozess
  - Diffusion des Exzitons zum Akzeptor limitierend

Erzeugung angeregter Zustände

Erzeugung von Ladungsträgerpaaren

Eigenschaften von Ladungsträgerpaaren

Dissoziation von Ladungsträgerpaaren

## Drei unterschiedliche Situationen

- ▶ Einkomponenten-Materialien
    - Ladungsträgerpaare kurzlebig und schnell rekombinierend
    - nicht geeignet für organische Solarzellen
  - ▶ Schnittstellen und Fallen
    - Grenzflächen zu Elektroden
    - absichtliche oder unabsichtliche Dotierung
  - ▶ Donator–Akzeptor-Systeme
    - zwei Komponenten mit unterschiedlicher Elektronegativität
    - effizienter intermolekularer Ladungstransfer
- ☛ Charakteristische Eigenschaften von Ladungsträgerpaaren je nach Material und Umgebung

- ▶ Ladungsträgerpaar
  - Elektronen-Loch-Paar in einem Coulomb-Potential
  - Größe durch den Einfangradius bestimmt
- ▶ Problem in Einkomponenten-Materialien
  - Energie des Ladungsträgerpaars höher als  $E_{S_1}$
  - Elektronentransfer gegen die Coulomb-Anziehung
  - benötigte Energie:  $>100 \text{ meV}$  ( $\geq 4 \times k_B T$ )
- ▶ Situation in Einkomponenten-Materialien
  - Ladungsträgerpaare existieren nachweislich
  - sehr kurzlebig, rekombinieren in  $\leq 100 \text{ ns}$
- ☞ Erzeugung von Ladungsträgerpaaren nur mit Energien weit jenseits der optischen Bandlücke möglich

- ▶ Ladungsträgerpaare
  - keine wohldefinierten Einheiten
  - Energie hängt vom Abstand der Ladungen ab
  - Abstand hängt von ihrer Erzeugung ab
- ▶ Faktoren für die optische Erzeugung
  - je größer die anfängliche Energie des Donator-Zustandes, desto größer der Abstand der Ladungen
  - führt direkt zu höherer Quanteneffizienz
- ▶ elektronische Energie der Anregung ist entscheidend
  - höher angeregte Zustände benötigen weniger thermische Energie zur Trennung der Ladungsträger
  - Schwingungsenergie trägt nicht zur Separation bei

- ▶ Ladungsträgererzeugung erfolgt durch Autoionisierung eines molekularen Exzitons
  - bemerkenswerte Ausnahme von der Kascha-Regel
  - effizienter Abregungskanal für elektronische Anregung
  - muss mit interner Konversion konkurrieren
  
- ▶ Erkenntnisse aus Experimenten an Kristallen
  - nur Exzitonen mit ausreichend vorhandener überschüssiger Energie können dissoziieren
  - über intermediäre gebundene Ladungsträgerpaare
  - Effizienz abhängig von der elektronischen Energie, nicht von der Schwingungsenergie
  - Autoionisierung abhängig vom Überlapp der Wellenfunktionen von neutralem angeregtem und delokalisiertem geladenem Zustand

- ▶ Situation in molekularen Festkörpern und Polymeren
  - Ladungsträgererzeugung auch durch Anregung in der optischen Bandlücke oder sogar etwas darunter liegend
- ▶ zwei hauptsächliche Ursachen
  - Diffusion von Exzitonen zu Elektroden mit anschließender Dissoziation
  - spektrale Sensibilisierung durch unvermeidbare Verunreinigungen und absichtliche Dotierung
- ▶ typische Fallenkonzentrationen
  - in p-Typ-Polymeren:  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
- ▶ Mechanismus von Fallen
  - Exziton transferiert Elektron auf die Falle
  - hinterlässt ein Coulomb-gebundenes Loch

- ▶ Problem von Einkomponenten-Systemen
  - Energie von Ladungsträgerpaaren deutlich  $> E_{S_1}$
  - schließt Verwendung in organischen Solarzellen aus
- ▶ Lösung: Donator–Akzeptor-Systeme
  - Materialien mit unterschiedlichen Elektronegativitäten
  - Energie für intermolekularen Ladungstransfer wird durch niedrigeres LUMO des Akzeptors kompensiert
  - Gesamtenergie des Ladungsträgerpaars geringer als die des ursprünglichen angeregten Zustands
- ▶ weitere Voraussetzung für Ladungstransfer
  - Energie des Ladungsträgerpaares (CT-Zustand) niedriger als die angeregten Zustände von Donator und Akzeptor

### Entscheidende Schritte auf dem Weg zu effizienten Solarzellen

- ▶ Donator–Akzeptor-Systeme
  - effiziente Ladungstrennung
  - Kompensation der Coulomb-Wechselwirkung
- ▶ *bulk heterojunction*
  - Donator und Akzeptor werden in Lösung gemischt
  - Netzwerk mit möglichst großer Oberfläche
  - Kompromiss aus großer Oberfläche und Prozessierbarkeit
- ▶ Anpassung der Energieniveaus (HOMO und LUMO)
  - Minimierung von Verlusten und Nebenreaktionen
  - sehr erfolgreich: stabil  $\geq 10\%$  Effizienz
- 👉 Wechselspiel aus elektronischer Struktur und Morphologie

Erzeugung angeregter Zustände

Erzeugung von Ladungsträgerpaaren

Eigenschaften von Ladungsträgerpaaren

Dissoziation von Ladungsträgerpaaren



- ▶ Ausgangspunkt: Ladungsträgerpaar
  - Coulomb-Wechselwirkung zwischen Ladungen
- ▶ entscheidende Frage
  - Wie entkommen Ladungen der Coulomb-Wechselwirkung?
- ▶ unterschiedliche Modelle
  - Onsager (1938)
  - Onsager–Braun
  - zeitabhängige Formalismen
  - Berücksichtigung der Konjugationslänge
- ▶ gemeinsame Eigenschaft aller Modelle
  - Dissoziationsrate ist feldabhängig
  - sättigt, wenn das elektrostatische Potential vergleichbar der Bindungsenergie des Ladungsträgerpaares wird

- ▶ Grundannahme
  - hochenergetisches Photon ionisiert ein Molekül
  - erzeugt ein Coulomb-gebundenes Ladungsträgerpaar
  - initialer Abstand der Ladungen:  $r_0$
- ▶ Medium
  - homogen, mit Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$
- ▶ Brownsche Diffusionsbewegung der Ladungen
  - innerhalb des Coulombpotentials
  - zusätzlich angelegtes elektrisches Feld
- ▶ zwei Möglichkeiten für die Ladungen
  - volle Dissoziation
  - Rekombination

Dissoziationsrate  $\varphi$ :

$$\varphi(r_0, \theta) = \exp(-A) \exp(-B) \sum_m^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^m}{m!} \frac{B^{m+n}}{(m+n)!}$$

$$A = \frac{r_{\text{Coul}}}{r_0}$$

$$B = \beta r_0 (1 + \cos \theta)$$

$$r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 kT}$$

$$\beta = \frac{eF}{2kT}$$

mit dem Winkel  $\theta$  zwischen der Verbindungsachse der Ladungen und dem elektrischen Feld  $F$ , der Elementarladung  $e$ , der Temperatur  $T$  und dem Coulomb-Einfangradius  $r_{\text{Coul}}$ .

Vereinfachung für kleine Felder:

$$\varphi(F) = \exp\left(-\frac{r_{\text{Coul}}}{r_0}\right) \left(1 + \frac{e^3 F}{8\pi\epsilon_r\epsilon_0(kT)^2} (1 + \cos\theta)\right)$$

- Dissoziationsrate ist thermisch aktiviert
- Aktivierungsenergie entspricht Coulomb-Bindungsenergie
- ▶ Einschränkungen des Onsager-Modells
  - 100% Rekombination beim Aufeinandertreffen
  - statisches Bild: keine Zeitabhängigkeit
  - keine Berücksichtigung der Konjugationslänge
- Entwicklung diverser erweiterter Modelle

- ▶ hauptsächliche Auswirkung von Unordnung
  - Erzeugung und Dissoziation von Ladungsträgerpaaren
- ▶ weiterer möglicher Effekt
  - erhöhte bimolekulare Rekombination
  - aufgrund der verringerten Beweglichkeit der Ladungsträger

### zwei gegensätzliche Effekte von Unordnung

- ▶ Polymere mit ausgedehntem konjugiertem System
  - Verringerung der Konjugationslänge
  - Effizienz des Elektronentransfers vom angeregten Zustand auf den Akzeptor abhängig von der Konjugationslänge
- ▶ Moleküle mit eingeschränktem konjugiertem System
  - Unordnung sorgt für bessere Dissoziation
  - Ladungstransport in einer unordnungsverbreiterten DOS



- Angeregte Zustände können unterschiedlich entstehen: optisch, elektrisch und durch sekundäre Prozesse.
- Optische Anregung liefert fast nur Singulett-Zustände, elektrische Anregung folgt der Spinstatistik ( $S:T = 1:3$ ).
- Dissoziation angeregter Zustände in Ladungsträgerpaare ist ein Schlüsselprozess in der Photovoltaik.
- Donator–Akzeptor-Systeme erlauben effiziente Ladungstrennung in organischen Halbleitern.
- Dissoziation der Ladungsträgerpaare setzt das Überwinden der Coulomb-Wechselwirkung voraus.