

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

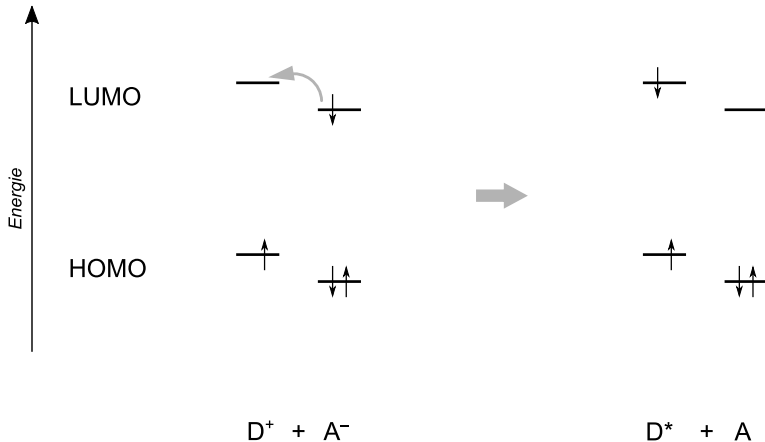
- ▶ Rekombination von Ladungsträgerpaaren
 - *geminate pair recombination*
 - umgekehrter Prozess der Ladungstrennung
 - möglicher Verlustmechanismus in organischen Solarzellen

- ▶ 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

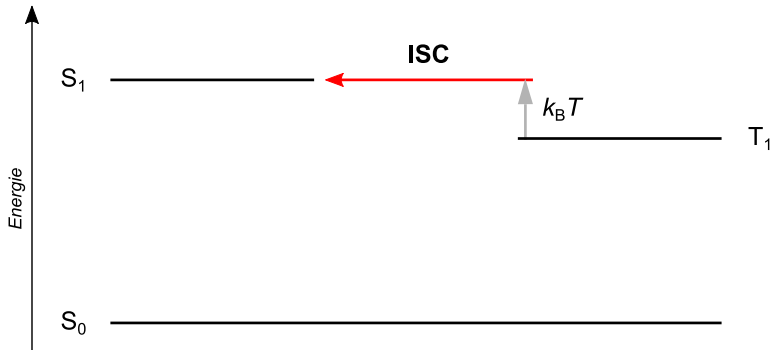
Erzeugung angeregter Zustände

Sekundäre Prozesse: Rekombination von Ladungsträgerpaaren



Erzeugung angeregter Zustände

Sekundäre Prozesse: endotherme umgekehrte Interkombination

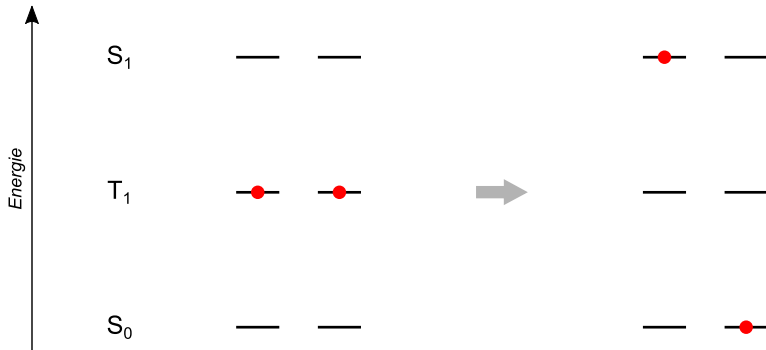


ISC – Interkombination (*intersystem crossing*)

$k_B T$ – 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

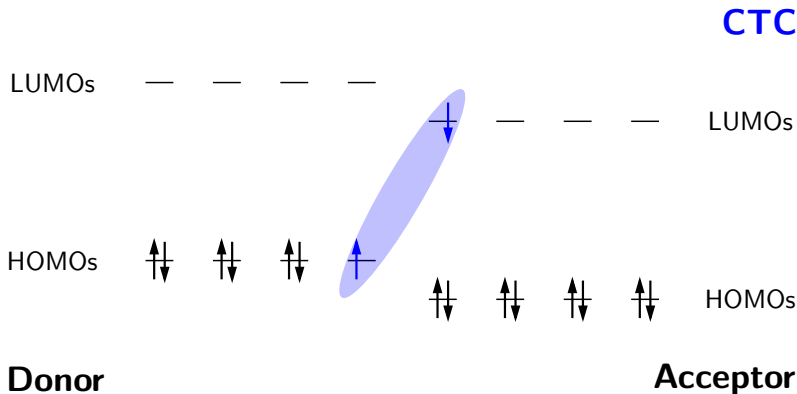
- ▶ Grund für den Unterschied zwischen E_{el} und E_{opt}
 - Elektron–Elektron-Wechselwirkungen
 - wichtigster Beitrag: Coulomb-Wechselwirkung zwischen den entgegengesetzten Ladungen

Erzeugung von Ladungsträgerpaaren

Ein einfaches Bild der Prozesse in einer organischen Solarzelle



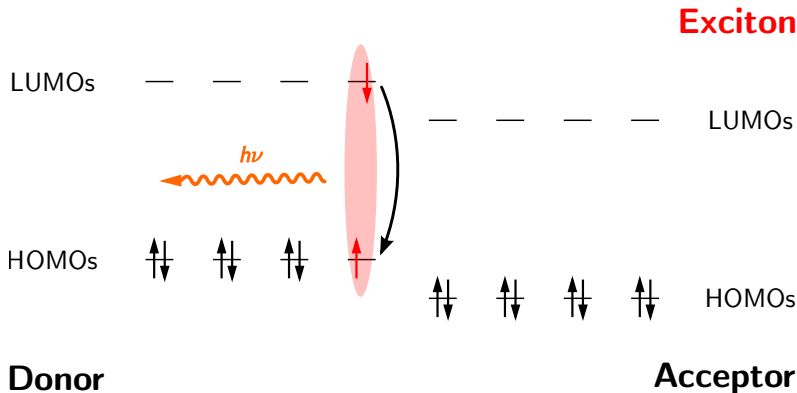
Organische Solarzelle



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 ϵ_r
- ▶ Brownsche Diffusionsbewegung der Ladungen
 - innerhalb des Coulombpotentials
 - zusätzlich angelegtes elektrisches Feld
- ▶ zwei Möglichkeiten für die Ladungen
 - volle Dissoziation
 - Rekombination

Dissoziationsrate φ :

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

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

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

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

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

mit dem Winkel θ zwischen der Verbindungsachse der Ladungen und dem elektrischen Feld F , der Elementarladung e , der Temperatur T und dem Coulomb-Einfangradius r_{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.