

# Grundlagen der organischen Halbleiter

Polymere und molekulare Materialien haben vielversprechende physikalische Eigenschaften.

Wolfgang Brütting und Walter Rieß

Während die ersten organischen Halbleiter noch als Kuriositäten galten, sind ihre grundlegenden Eigenschaften inzwischen dank systematischer Untersuchungen weitgehend verstanden. Zu den besonderen Herausforderungen für Anwendungen in der Elektronik zählen die geringe Dichte und Beweglichkeit der Ladungsträger ebenso wie die exzitonische Natur der optischen Anregungen. Die organische Elektronik wird die gewöhnliche Elektronik sicher nicht verdrängen, verspricht aber dennoch ein großes Marktpotenzial.

Mit der Entwicklung von Bipolar- und Feldeffekt-Transistoren um die Mitte des letzten Jahrhunderts begann der Siegeszug anorganischer Halbleiter wie Silizium oder Galliumarsenid in der Elektronik. Die darauf basierende Festkörperelektronik löste die vorher verwendete und im Prinzip auf Metallen basierende Technologie der Vakuumröhren ab. Ihre Skalierbarkeit, also die als Mooresches Gesetz bekannte zunehmende Miniaturisierung bei gleichzeitig wachsender Leistungsfähigkeit und sinkenden Kosten, ermöglichte erst die heutige Allgegenwart der Mikroelektronik.

Zu Beginn des 21. Jahrhunderts scheint nun durch die neue Materialklasse der organischen Halbleiter eine weitere „Revolution“ in der Elektronik möglich. Diese werden die anorganischen Halbleiter zwar nicht verdrängen, könnten jedoch neue Anwendungen erschließen sowie dazu führen, dass sich die Mikroelektronik noch weiter verbreitet. Diese Entwicklung basiert einerseits auf neuen Materialien mit verbesserten Eigenschaften und geeigneten Verfahren, um Dünnschicht-Bauelemente herzustellen, sowie andererseits auf einem besseren Verständnis der physikalischen Grundlagen für die Funktionsweise der Bauelemente [1].

Im Grunde genommen sind organische Halbleiter als Materialien gar nicht so neu. Wie M. Schwoerer und H. C. Wolf in ihrem einleitenden Artikel zeigen, führten Physiker bereits vor etwa 100 Jahren erste Experimente an derartigen Substanzen durch. Doch genauso wie das damalige Silizium, für das etwa um diese Zeit der Begriff „Halbleiter“ aufkam, wenig mit dem heute verwendeten zu tun hatte, so waren auch diese ersten organischen Halbleiter eher Kuriositäten. Erste systematische Untersuchungen begannen in den 1960er-Jahren vor allem an Molekulkristallen [2]. Da-



Durch Veränderung der chemischen Struktur lässt sich die Fluoreszenz  $\pi$ -konjugierter organischer Materialien

über den gesamten sichtbaren Spektralbereich variieren.

bei gelang es zwar, viele grundlegende Eigenschaften aufzuklären, der technische Durchbruch dieser Materialien blieb aber dennoch aus. Ein Grund dafür liegt in der sehr schwachen Bindung der Moleküle im Festkörper aufgrund von van-der-Waals-Kräften, die – verglichen mit einem kovalent gebundenen anorganischen Halbleiterkristall – zu völlig anderen elektronischen, thermodynamischen und mechanischen Eigenschaften führt [3, 4]. So haben die organischen Materialien verhältnismäßig niedrige Schmelzpunkte (zum Teil sogar unter 200 °C) und sind mechanisch sehr weich und zerbrechlich. Daher wäre es z. B. unmöglich, aus einem entsprechend großen organischen Einkristall (selbst wenn man ihn züchten könnte) ähnlich wie bei Silizium einen „Wafer“ zu sägen.

Zum Durchbruch verhalfen diesen Materialien daher erst die etliche Jahre später entwickelten Verfahren, mit denen sich dünne Schichten kontrolliert

## KOMPAKT

- Charakteristisch für organische Halbleiter ist ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem, in dem auch Doppel- oder Dreifachbindungen zwischen den Molekülen auftreten.
- Die schwache van-der-Waals-Bindung der Moleküle führt – verglichen mit anorganischen Halbleitern – zu völlig anderen elektronischen, thermodynamischen und mechanischen Eigenschaften.
- Die optischen Eigenschaften werden von Frenkel-Exzitonen bestimmt, d. h. stark gebundenen Elektron-Loch-Anregungen, die auf einem Molekül lokalisiert sind.
- Charakteristisch für die elektrischen Eigenschaften sind eine geringe Dichte und Beweglichkeit der Ladungsträger, die es für Anwendungen zu erhöhen gilt.

Prof. Dr. Wolfgang Brütting, Institut für Physik, Universität Augsburg, 86135 Augsburg  
Dr. Walter Rieß, IBM Forschungslabor Zürich, Säumerstraße 4, CH-8803 Rüschlikon

1) vgl. dazu D. Hertel und H. Bässler, Physik Journal, November 2006, S. 39

herstellen und zuverlässig kontaktieren lassen. Darüber hinaus stand mit den konjugierten Polymeren ab den 70er-Jahren eine weitere große Materialklasse zur Verfügung. Das Ziel bestand dabei zunächst darin, Metalle wie Kupfer durch „synthetische Metalle“, also hochleitfähige Kunststoffe, zu ersetzen. Wie wir heute wissen, ist das nur in sehr begrenztem Umfang möglich. Dennoch gewann das Gebiet der organischen Halbleiter durch die Arbeiten an leitfähigen Polymeren sowie durch das wachsende Interesse an organischen Photoleitern für den Einsatz in Fotokopierern und Laserdruckern erheblichen Auftrieb<sup>1)</sup>.

Mitte der 80er-Jahre erzielten Ching Wan Tang und Steven Van Slyke bei Eastman Kodak in Rochester (USA) gleich zwei bahnbrechende Erfolge. Ihnen gelang es mithilfe einer Heterostruktur aus einem lochleitenden und einem elektronenleitenden Material – quasi analog zu einem pn-Übergang bei anorganischen Halbleitern –, sowohl eine organische Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von etwa 1% [5] als auch eine Leuchtdiode mit einer externen Quantenausbeute größer als 1% zu fertigen [6]. Etwa zur gleichen Zeit wurde auch der erste organische Feldeffekt-Transistor hergestellt [7] und wenig später die Elektrolumineszenz in konjugierten Polymeren nachgewiesen [8]. Dies gab den Anstoß zu großen Forschungsanstrengungen sowohl in akademischen Forschungseinrichtungen als auch in der Industrie, die bereits 1997 zu einem ersten kommerziellen Produkt führten, nämlich einem Display in einem Autoradio der Firma Pioneer.

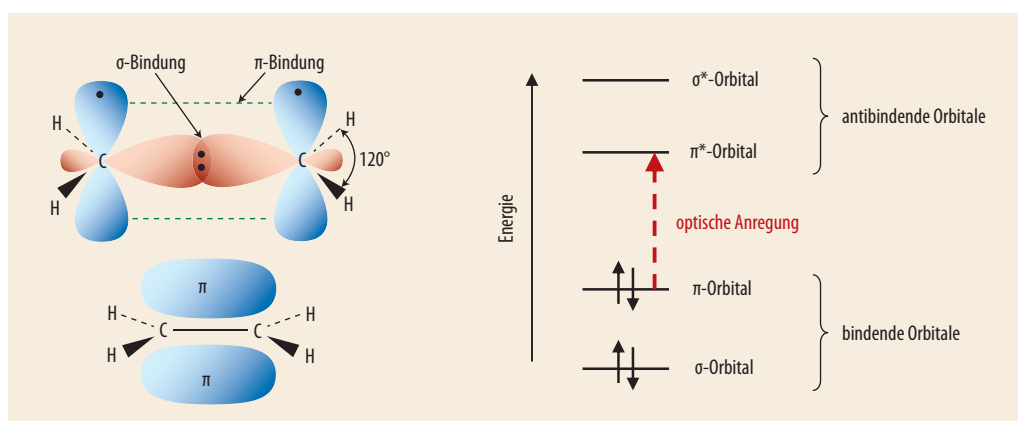
Heute wird den organischen Halbleitern ein großes Anwendungspotenzial in der Lichttechnik und Displaytechnologie, der flexiblen Elektronik sowie der Photovoltaik eingeräumt. Eine besondere Stärke der organischen Halbleiter besteht darin, dass sich viele Materialien aus der flüssigen Phase zu Filmen verarbeiten lassen oder, wenn sie aus der Gasphase abgeschieden werden, nur vergleichsweise geringe Temperaturen benötigen. Außerdem ist kein epitaktisches Wachstum notwendig, sodass organische Halbleiter mit einer Vielzahl von Substraten – insbesondere auch flexiblen Substraten wie Folien oder sogar Papier – kompatibel sind. Dies ermöglicht völlig neue Herstellungsverfahren von Halbleiterbauelementen bis hin zum Massendruck elektronischer Schaltungen und flexibler Solarzellen.

## Maßgeschneiderte Materialien

Organische Halbleiter sind molekulare Materialien oder Polymere (also Makromoleküle) mit einem konjugierten  $\pi$ -Elektronensystem. Dieses liegt vor, wenn in einem Kohlenwasserstoff zwischen den C-Atomen nicht nur Einfach-, sondern auch Doppel- oder Dreifachbindungen vorkommen. Das einfachste Beispiel ist das Ethen-Molekül ( $C_2H_4$ ), bei dem jedes der beiden C-Atome nur drei Bindungspartner hat (Abb. 1). Durch die  $sp^2$ -Hybridisierung ist es dabei den beiden C-Atomen möglich, neben der  $\sigma$ -Bindung noch eine weitere  $\pi$ -Bindung einzugehen, die von den nicht hybridisierten  $p_z$ -Elektronen gebildet wird und zu einer Doppelbindung zwischen den C-Atomen führt. Die dabei entstehenden bindenden Orbitale sind mit jeweils zwei Elektronen besetzt. Entscheidend für die Halbleitereigenschaften ist nun, dass die  $\pi$ -Bindung schwächer als die  $\sigma$ -Bindung ist und somit bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen die Energielücke zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) deutlich kleiner als bei gesättigten Verbindungen ist. Typische Werte liegen im Bereich von 1,5 bis 3 eV. Somit sind elektronische Anregungen mit Licht im sichtbaren bzw. nahen UV-Spektralbereich möglich. Hinzu kommt, dass sich die Größe der Energielücke über die Ausdehnung des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems variieren lässt. Nimmt man weitere Heteroatome, wie Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff, Fluor etc. oder auch Metallatome in Komplexverbindungen hinzu, so ergeben sich vielfältige Möglichkeiten, über die molekulare Struktur die Eigenschaften der Materialien maßzuschneidern.

Abb. 2 zeigt einige wichtige Vertreter der konjugierten Polymere sowie der molekularen Materialien. Die molekularen Materialien werden in der Regel aus der Gasphase, d. h. durch Aufdampfen im (Ultra-)Hochvakuum abgeschieden. Die Polymere hingegen würden sich dabei zersetzen und lassen sich daher nur aus der Lösung verarbeiten. Geeignete Seitengruppen (R) dienen dazu, sie löslich zu machen. Die Länge und Anordnung der Seitengruppen ist dabei nicht nur für die Löslichkeit, sondern auch für die Filmbildung von großer Bedeutung.

**Abb. 1** Ethen ist das einfachste Beispiel eines konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems mit  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen (links). Das Energieniveauschema (rechts) eines  $\pi$ -konjugierten Moleküls zeigt, dass die niedrigste elektronische Anregung zwischen dem bindenden  $\pi$ -Orbital und dem antibindenden  $\pi^*$ -Orbital stattfindet.



## Wenn Elektronen und Löcher sich zusammentun

Die aufgrund der van-der-Waals-Bindung nur schwachen intermolekularen Wechselwirkungen haben wichtige Konsequenzen für die elektronischen Eigenschaften von organischen Halbleitern. So sind elektronische Anregungszustände in der Regel auf einem Molekül lokalisiert, was zu Besonderheiten in den optischen Eigenschaften und beim Ladungstransport führt. Wie in Abb. 1 gezeigt, ist der niedrigste optische Übergang die Anregung eines Elektrons aus dem besetzten  $\pi$ -Orbital in das unbesetzte  $\pi^*$ -Orbital. Das dabei entstehende Elektron-Loch-Paar ist jedoch im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern stark gebunden und befindet sich meist auf ein und demselben Molekül. Man bezeichnet es daher auch als Frenkel-Exziton (Info-kasten). Seine Bindungsenergie lässt sich grob durch die Coulomb-Anziehung zweier Ladungen mit einem Abstand in der Größenordnung des Moleküldurchmessers abschätzen. Für  $r = 1$  nm und eine Dielektrizitätskonstante von typisch  $\epsilon_r = 3$  beträgt die Exzitonenbindungsenergie etwa 0,5 eV. Dieser Wert ist sehr groß im Vergleich zur thermischen Energie bei Raumtemperatur von ca. 0,025 eV, sodass die Absorption von Licht in organischen Halbleitern nicht automatisch zu freien Ladungsträgern führt, sondern zunächst zu Frenkel-Exzitonen, die mit Diffusionslängen von nur wenigen

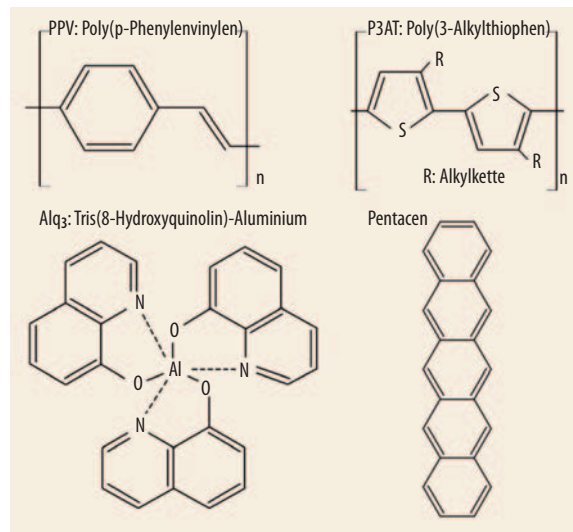


Abb. 2 Strukturen einiger konjugierter Polymere (oben) bzw. molekularer Materialien (unten).

Nanometern sehr immobil sind. Man bezeichnet die Materialien daher auch als exzitonische Halbleiter. Um die Exzitonen zu trennen, muss z. B. ein elektrisches Feld die positive und negative Ladung soweit voneinander entfernen, dass die Coulomb-Anziehung kleiner als die thermische Energie wird. Der entsprechende Abstand heißt Coulomb-Radius und liegt bei rund 200 Å oder 30 Gitterkonstanten in einem Moleküllkristall.

Exzitonen gibt es auch in anorganischen Halbleitern, dort sind Elektron und Loch allerdings viele

## EXZITONEN IN ORGANISCHEN HALBLEITERN

Die geringe Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktionen in organischen Halbleitern führt dazu, dass optische Anregungen auf einem Molekül lokalisiert und entsprechend stark gebunden sind (Frenkel-Exzitonen). Im Gegensatz dazu sind Exzitonen in anorganischen Halbleitern nur schwach gebunden und über mehrere Gitterkonstanten ausgedehnt (Mott-Wannier-Exzitonen, Abb. i).

Als weitere Besonderheit gibt es in organischen Festkörpern wohldefinierte Spinzustände. Während der Grundzustand praktisch immer ein Singulett-Zustand mit Gesamtspin 0 ist ( $S_0$ -Zustand), kann im ersten elektronisch

angeregten Zustand (und allen höheren) der Gesamtspin 0 (Singulett  $S_1$ ) oder 1 mit der Multiplizität 3 (Triplett  $T_1$ ) sein. Wegen des Pauli-Prinzips ist die Energie des  $T_1$ -Zustands immer geringer als die des  $S_1$ -Zustands (Abb. ii).

Bei reinen Kohlenwasserstoffen gilt das Interkombinationsverbot, d. h. der Übergang aus dem  $S_1$ -Zustand in den  $T_1$ -Zustand durch Intersystem-Crossing (ISC) ist spin-verboden und damit nur sehr schwach; ebenso der Übergang von  $T_1$  in den Grundzustand  $S_0$ . Optische Übergänge sind daher in erster Näherung nur innerhalb des Singulett-Systems möglich und haben eine große Oszillatorstärke. Entsprechend sind die Absorptionskoeffizienten für den Übergang  $S_0 \rightarrow S_1$  groß, und die Fluoreszenzlebensdauern beim umgekehrten Prozess  $S_1 \rightarrow S_0$  sind sehr kurz und liegen im Bereich weniger Nanosekunden. Befindet sich ein Molekül im Triplett-Zustand, ist der strahlende Übergang in den Grundzustand, also die Phosphoreszenz, in der Regel ein verbotener Übergang. Entsprechend sind die Lebensdauern dieses Zustands wesentlich länger (im Millisekundenbereich), und die Phosphoreszenz ist ein sehr ineffizienter Prozess. In metall-organischen Komplexverbindungen jedoch, die im Zentrum ein Schwermetallatom, wie z. B. Pt oder Ir, enthalten, können Singulett- und Triplett-Zustand miteinander mischen, und die Spinauswahlregel weicht auf [9]. Damit wird die Phosphoreszenz aus diesen Materialien ein erlaubter Übergang, was sich in Triplett-Lebensdauern von teilweise weniger als einer Mikrosekunde niederschlägt.

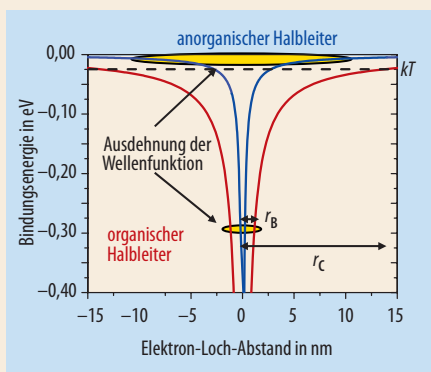


Abb. i Das Coulomb-Potential eines Elektron-Loch-Paares mit der jeweiligen Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktionen in organischen bzw. anorganischen Halbleitern: Im organischen Halbleiter ist der Exzitonenradius  $r_B$  wesentlich kleiner als der Coulomb-Radius  $r_C$ .

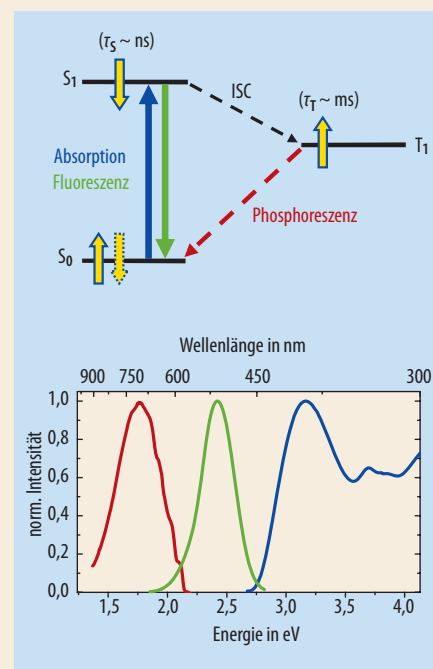
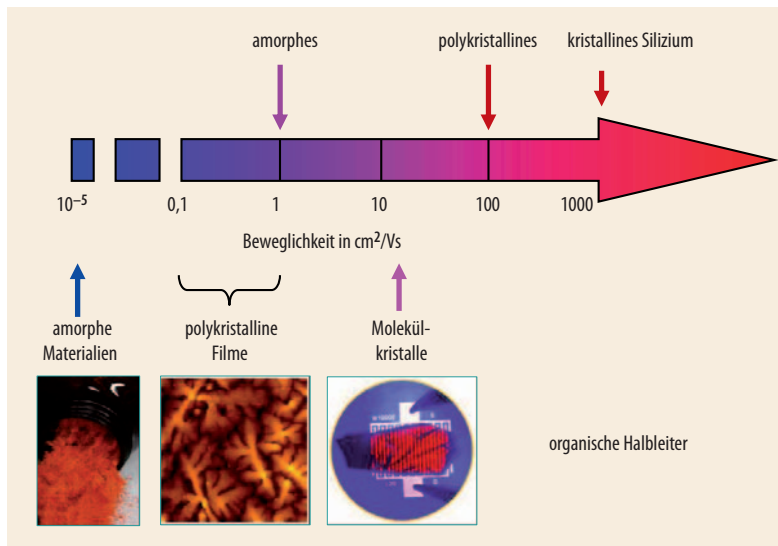


Abb. ii Energieniveauschema für Singulett- und Triplettzustände in einem organischen Molekül mit den entsprechenden optischen Übergängen: Die Spektren zeigen die Absorption (blau), Fluoreszenz (grün) sowie Phosphoreszenz (rot) des Alq<sub>3</sub>. Da zusätzlich Schwingungsanregungen involviert sind (nicht im Termschema enthalten), sind die Maxima von Absorption und Fluoreszenz gegeneinander verschoben.





**Abb. 3** Die Ladungsträgerbeweglichkeit von organischen Halbleitern hängt sehr vom Ordnungsgrad ab und ist deutlich geringer als bei Silizium (oben). Die untere Reihe zeigt von links: ein Polymer vor der Verarbeitung zu einem Film, eine AFM-Aufnahme eines Pentacen-Films (Dimensionen  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ ) sowie einen etwa  $0,5\ \text{mm} \times 1\ \text{mm}$  großen Rubren-Einkristall<sup>2)</sup> während einer FET-Messung auf einem Paar von Fingerelektroden aus Gold mit einem Kontaktabstand von  $20\ \mu\text{m}$ .

Gitterkonstanten voneinander entfernt, und die Coulomb-Wechselwirkung ist wegen der hohen Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_r \approx 12$  für Si bzw. GaAs) stärker abgeschirmt. Entsprechend sind die Bindungsenergien der Exzitonen kleiner als die thermische Energie bei Raumtemperatur, sodass die Absorption von Licht direkt zu freien Ladungsträgern führt.

Die Existenz stark gebundener exzitonicer Anregungszustände hat wichtige Konsequenzen für den Einsatz organischer Halbleiter in Bauelementen. So haben organische Halbleiter zwar hohe Absorptionskoeffizienten ( $> 10^5\ \text{cm}^{-1}$ ) und eignen sich daher prinzipiell sehr gut für die Lichtabsorption in Dünnschicht-Solarzellen ( $d \sim 100\ \text{nm}$ ), jedoch besteht dabei das Problem, das Exziton in freie Ladungsträger zu trennen. Umgekehrt erweisen sich die Diffusionslängen und großen Bindungsenergien von Exzitonen bei organischen Leuchtdioden (OLEDs) als Glücksfall. Denn sobald sich aus Elektronen und Löchern Exzitonen gebildet haben, bleiben diese stark gebunden und rastern innerhalb ihrer Lebensdauer (wenige Nanosekunden) nur ein sehr kleines Probenvolumen ab. Damit ist selbst in Materialien, die bei weitem nicht so rein wie anorganische Halbleiter sind, die Wahrscheinlichkeit sehr gering, dass das Exziton an einer Verunreinigung oder Störstelle nicht-strahlend zerfällt. Zudem spielen nicht-strahlende Löschprozesse an Oberflächen selbst in sehr dünnen Schichten kaum eine Rolle. Darum verwundert es nicht, dass es gerade die OLEDs waren, die zu Beginn der 90er-Jahre mit noch relativ schlechter Materialreinheit die Entwicklung organischer Halbleiter-Bauelemente stark vorangetrieben haben.

Neben den Exzitonen als neutralen Anregungszuständen gibt es in organischen Halbleitern auch geladene Zustände, die beweglich sind und somit elektrischen Stromfluss ermöglichen. Analog zu

anorganischen Halbleitern werden diese als Elektronen und Löcher bezeichnet. Allerdings findet man auch beim Ladungstransport wiederum die Signatur der schwachen intermolekularen Wechselwirkung, denn die Ladungsträgerbeweglichkeiten sind um viele Größenordnungen kleiner als z. B. bei Silizium (Abb. 3). Selbst in nahezu perfekten Einkristallen aus z. B. Anthracen sind die elektronischen Zustände nur so schwach delokalisiert, dass die sich ausbildenden Leitungs- und Valenzbänder nur wenige  $100\ \text{meV}$  breit sind – im Gegensatz zu mehreren eV bei Silizium. Entsprechend liegen die beobachteten Ladungsträgerbeweglichkeiten in kristallinen Materialien bei Raumtemperatur auch nur bei  $1 - 10\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ . Dennoch zeigten Flugzeitmessungen von photogenerierten Ladungsträgern bereits vor mehr als 20 Jahren, dass im Volumen hochreiner Molekülkristalle Bandtransport mit einer Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit  $\mu \propto T^{-n}$  mit  $n = 1 \dots 3$  sowohl für Elektronen als auch für Löcher vorliegt [3]. Lange Zeit waren diese Ergebnisse allerdings nur von akademischem Interesse, da es wie eingangs erwähnt keine technischen Anwendungen gab. Erst vor wenigen Jahren gelang es dann, ähnliche Ergebnisse auch in Bauelementen zu erhalten, und zwar in organischen Feldeffekt-Transistoren (OFETs), in denen der Ladungstransport an der Grenzfläche zwischen einem Dielektrikum und dem organischen Halbleiter stattfindet [10]. Abb. 4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Löcherbeweglichkeit in einem derartigen Einkristall-FET. Trotz der hohen Absolutwerte der Beweglichkeit ist bandartiger Transport nur schwach ausgeprägt. Dies liegt zum einen an polaronischen Effekten, also der Polarisierung der Umgebung durch die auf einem Molekül sitzende Ladung, die zu vergleichsweise hohen effektiven Massen der Ladungsträger führen. Zum anderen weisen organische Halbleiter aufgrund der schwachen van-der-Waals-Bindung Gitterschwingungen bei relativ geringen Energien auf („weiche“ Phononen), die viel stärker als bei anorganischen Halbleitern angeregt sind und zur Streuung der Ladungsträger beitragen [4].

In ungeordneten (amorphen) Proben, also molekularen Gläsern oder Polymeren, liegen die Ladungsträgerbeweglichkeiten nochmals um viele Größenordnungen unter der von Kristallen (Abb. 3). Nicht selten betragen die Werte bei Raumtemperatur nur  $10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{Vs}$  oder noch weniger. In diesen ungeordneten organischen Festkörpern bewegen sich die Ladungen durch inkohärentes Hüpfen von einem Molekül bzw. einer Polymerkette zur nächsten. Dieser Hopping-Transport unterscheidet sich vom Bandtransport durch eine gegenläufige Temperaturabhängigkeit: Das Hüpfen der Ladungsträger ist thermisch unterstützt, folglich nimmt die Beweglichkeit mit der Temperatur zu. Man beobachtet ein näherungsweise thermisch aktiviertes Verhalten  $\mu(T) \propto \exp(-E_a/kT)$  mit Aktivierungsenergien  $E_a$  von etwa  $0,3 - 0,5\ \text{eV}$ . Zudem hängt die Beweglichkeit auch charakteristisch vom elektrischen Feld ab,  $\mu(F) \propto \exp(\beta\sqrt{F})$ , da die beim Hüpfen zu überwindende Energiebarriere in Feldrichtung

2) Rubren ist ähnlich wie Pentacen ein polycyclischer, aromatischer Kohlenwasserstoff. Das Substrat ist ein Silizium-Wafer, der als Gate-Elektrode dient und mit einer  $200\ \text{nm}$  dicken Siliziumdioxidschicht als Gate-Dielektrikum versehen ist. Der Rubren-Kristall wurde von Jens Pflaum (U Stuttgart) gezüchtet.

erniedrigt wird. Mit einem Unordnungsmodell kann man beide Befunde mithilfe einer gaußverteilten Zustandsdichte und einem Unordnungsparameter  $\sigma$  (der Varianz der Gaußverteilung) in der Größenordnung von 0,1 eV erklären [11]. Dieses Modell war lange Zeit Stand der Technik, um organische Photoleiter und Leuchtdioden zu beschreiben. Mit der zunehmend verbesserten Präparation von organischen Feldeffekt-Bauelementen zeigte sich jedoch eine Diskrepanz zwischen den am gleichen Material gemessenen Beweglichkeiten in Diodenstrukturen und FETs (Abb. 5), die auf die unterschiedlichen Ladungsträgerdichten in den beiden Bauelementtypen zurückzuführen ist [12]. Die Ladungsträgerbeweglichkeit hängt in ungeordneten organischen Halbleitern also von der Temperatur, der elektrischen Feldstärke und der Ladungsträgerdichte ab. Auch dieses Ergebnis lässt sich im Rahmen von Unordnungs- oder sog. Multiple-Trap-and-Release-Modellen erklären. Bei niedrigen Ladungsträgerdichten im System sind nahezu alle Ladungsträger lokalisiert, die effektive Beweglichkeit ist sehr gering. Mit zunehmender Ladungsträgerdichte werden mehr und mehr lokalisierte Zustände aufgefüllt, und der Abstand des Fermi-Niveaus zum Transportniveau nimmt ab und die effektive Beweglichkeit damit zu [13].

## Ohne Ladungsträger kein Strom

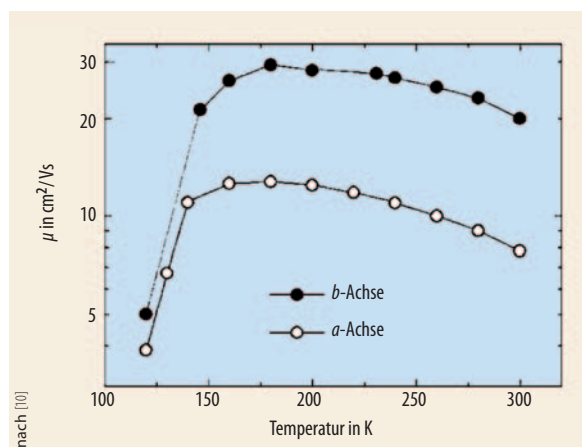
Die für ein elektronisches Bauelement primär relevante makroskopische Observable ist der im elektrischen Feld fließende elektrische Strom. Die Stromdichte ist dabei gegeben durch die Anzahldichte  $n$  der Ladungsträger und deren Driftgeschwindigkeit  $v$ , wobei letztere mit der Beweglichkeit  $\mu$  und dem elektrischen Feld  $F$  zusammenhängt:  $j = env = en\mu F$ . Dieser Ausdruck verdeutlicht, dass der Stromfluss neben der Beweglichkeit vor allem von der Dichte der Ladungsträger abhängt. Für die intrinsische Dichte in einem Halbleiter

gilt  $n_i = N_0 \exp(-E_g/2kT)$  mit einer effektiven Zustandsdichte  $N_0$ , die hier der Dichte der Moleküle entspricht. Eine einfache Abschätzung zeigt, dass  $n_i$  bei Raumtemperatur – mit einer für organische Materialien typischen Energielücke  $E_g$  von 2,5 eV und  $N_0$  von etwa  $10^{21} - 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  – nur etwa eine Elementarladung pro Kubikzentimeter beträgt. Ein derartiges Material wäre ein Isolator und nicht für Bauelemente zu gebrauchen. Neben der nur moderaten Ladungsträgerbeweglichkeit liegt die eigentliche Herausforderung bei organischen Halbleitern darin, eine ausreichend große Dichte von Ladungsträgern zu erzeugen. In Bauelementen kommen hierzu heute drei verschiedene Möglichkeiten zum Einsatz: Injektion aus Elektroden (Kontakten), Photogeneration durch Absorption von Licht und Feldeffekt. Daneben wächst gerade in jüngster Zeit auch die Bedeutung der (elektro-)chemischen Dotierung [14].

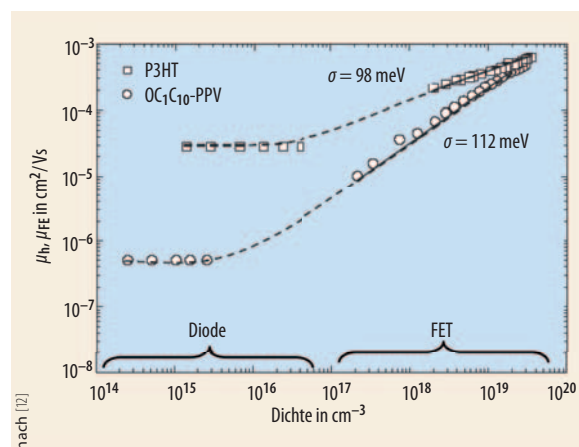
OLEDs basieren auf der Injektion von Überschussladungsträgern an Kontakten mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten, die möglichst gut an die molekularen Energieniveaus (HOMO für die Löcherinjektion bzw. LUMO für die Elektroneninjektion) angepasst sind. Im Idealfall verschwindender Injektionsbarrieren ist der Strom dann raumladungsbegrenzt und folgt (für einen unipolaren Strom einer Ladungsträgersorte) der Mott-Gurney-Gleichung:

$$j = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu V^2 / d^3.$$

In Anbetracht der geringen Schichtdicken  $d$  von meist 100 nm lässt sich anhand dieses Ausdrucks sehr leicht verifizieren, warum für OLEDs amorphe Schichten mit nur moderaten Beweglichkeiten genügen, um für Beleuchtungs- und Displayanwendungen ausreichende Stromdichten sowie kurze Schaltzeiten zu erzielen. Für eine hohe Quantenausbeute der Elektrolumineszenz ist es sogar notwendig, dass in der Rekombinationszone mindestens eine Ladungsträgersorte eine niedrige Beweglichkeit besitzt. Weitere Schlüsselfaktoren für die Lichtausbeute von OLEDs sind die Ausnutzung der



**Abb. 4** Die in einem FET gemessene Löcherbeweglichkeit eines Rubreneinkristalls wächst beim Abkühlen zunächst, da die Phononenstreuung abnimmt, nimmt aber unterhalb von 150 K durch Streuung an Störstellen ab. In der kristallographischen  $b$ -Achse, entlang derer die Moleküle derart gestapelt sind, dass der Überlapp der  $\pi$ -Orbitale am größten ist, ist die Ladungsträgerbeweglichkeit am höchsten.



**Abb. 5** Die Ladungsträgerbeweglichkeit hängt von der Ladungsträgerdichte ab. (P3HT steht für Poly(3-Hexylthiophen), OC1C10-PPV ist ein Derivat des Poly(Phenylvinylens)). Je nach Größe des Unordnungsparameters  $\sigma$  (Breite der Gaußschen Zustandsdichte) nimmt die Beweglichkeit mit der Löcherdichte  $\rho$  um bis zu drei Größenordnungen zu. Entsprechend stark unterscheiden sich die Beweglichkeiten in Dioden ( $\mu_h$ ) und FETs ( $\mu_{Fe}$ ).

Triplettemission, die durch spezielle Schwermetallkomplexe mit hoher Phosphoreszenzeffizienz gelingt [15], sowie die Optimierung der Lichtauskopplung aus der Struktur [16] (vgl. die Beiträge von K. Leo et al. sowie von M. Klein und K. Heuser.)

Der zur Elektrolumineszenz umgekehrte Prozess findet in organischen Solarzellen statt, wo die Ladungsträger durch Absorption von Licht generiert werden. Hier liegt die Schwierigkeit in der Dissoziation der stark gebundenen Exzitonen. Diese gelingt mithilfe von Donor-Akzeptor-Kombinationen, wie z. B. konjugierten Polymeren mit Fullerenderivaten. Problematisch dabei ist die kurze Exzitonendiffusionslänge, die geeignete Bauelementstrukturen erforderlich macht, die gleichzeitig hohe Lichtabsorption, effiziente Exzitonendissoziation und Extraktion der gebildeten freien Ladungsträger ermöglichen [17] (vgl. den Beitrag von C. Deibel und V. Dyakonov).

Im Gegensatz zu OLEDs erfordern organische Feldeffekt-Transistoren eine möglichst hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, da diese neben anderen Größen die Schaltgeschwindigkeiten und die erzielbaren Stromdichten des Bauelements bestimmt. Daher konzentriert sich die Forschung darauf, Materialien und Herstellungsverfahren zu entwickeln, die Schichten mit möglichst guter molekularer Ordnung liefern [18]. Auch die Beschaffenheit der Grenzfläche zwischen dem Gate-Dielektrikum und dem organischen Halbleiter spielt eine wichtige Rolle für die Funktion der OFETs (vgl. den Beitrag von W. Fix).

Die kontrollierte Leitfähigkeitsdotierung, die der eigentliche Schlüssel zum Durchbruch der anorganischen Halbleitertechnologie in der Elektronik war, steht bei den organischen Materialien noch am Anfang. Es gab zwar schon sehr früh Versuche mit leitfähigen Polymeren; diese zielten jedoch eher auf quasi-metallische Eigenschaften denn auf halbleitende ab. Erst seit wenigen Jahren wird die (elektro-)chemische Dotierung auch gezielt für organische Halbleiter untersucht [14]. Dabei ist zu beachten, dass hier keine Substitution von Atomen des Halbleiters durch Fremdatome mit unterschiedlicher Elektronenkonfiguration wie bei anorganischen Halbleitern stattfindet, sondern man Fremdmoleküle mit unterschiedlichen Elektronenaffinitäten oder Ionisationspotentialen so in das organische Wirtsmaterial einbringt, dass dieses zum Teil oxidiert oder reduziert wird. Die dabei verwendeten Konzentrationen an Dotierstoffen liegen im Promille- bis Prozentbereich und damit noch weit über den bei anorganischen Halbleitern üblichen Dotierungskonzentrationen.

## Optimistischer Blick in die Zukunft

Die Erforschung und Entwicklung von elektronischen und opto-elektronischen Bauelementen, die auf organischen Halbleitern basieren, ist ein Paradebeispiel für interdisziplinäre Forschung. Dieses Gebiet wird angetrieben von der Aussicht auf neue Anwendungen sowie innovative und auch kostengünstige Produkte. Für die

Entwicklung einer neuen Technologie ist die kontinuierliche Interaktion und wechselseitige Befruchtung zwischen Grundlagenforschung und Anwendung unabdingbar. Die neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet der Materialsynthese, dem Verständnis der fundamentalen Prozesse sowie der technologischen Umsetzung stimmen optimistisch für die Zukunft. Bauelemente aus organischen Halbleitern werden sich fest am Markt etablieren und in manchen Gebieten vielleicht sogar traditionelle und etablierte Technologien verdrängen.

\*

Die Autoren danken der DFG, dem BMBF sowie der EU für die finanzielle Unterstützung.

## Literatur

- [1] W. Brütting (Hrsg.), *Physics of Organic Semiconductors*, Wiley-VCH, Berlin (2005)
- [2] M. Pope und C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford (1999)
- [3] N. Karl, *Organic Semiconductors*, Landolt-Börnstein (New Series) Group III 17i, S. 106. Springer, Berlin (1985)
- [4] M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper*, Wiley-VCH, Berlin (2005)
- [5] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986)
- [6] C. W. Tang und S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987)
- [7] K. Kudo, M. Yamashina und T. Moriizumi, *Jap. J. Appl. Phys.* **23**, 130 (1984)
- [8] J. H. Burroughes et al., *Nature* **347**, 539 (1990)
- [9] M. A. Baldo et al., *Nature* **395**, 151 (1998)
- [10] M. E. Gershenson, V. Podzorov und A. F. Morpurgo, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 973 (2006)
- [11] H. Bässler, *Physica Status Solidi B* **175**, 15 (1993)
- [12] C. Tanase et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 216601 (2003)
- [13] R. Coehoorn et al., *Phys. Rev. B* **72**, 155206 (2005)
- [14] M. Pfeiffer et al., *Organic Electronics* **4**, 89 (2003)
- [15] H. Yersin (Hrsg.), *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH, Berlin (2007)
- [16] H. Riel et al., *Appl. Phys. Lett.* **82**, 466 (2003)
- [17] C. Brabec, V. Dyakonov und J. Parisi (Hrsg.), *Organic Photovoltaics*, Springer, Heidelberg (2003)
- [18] Sonderheft zum Abschluss des DFG-Schwerpunkts 1121, *Physica Status Solidi A* **205** (3), März 2008

## DIE AUTOREN

**Wolfgang Brütting** (FV Chemische Physik) studierte Physik an den Universitäten Erlangen-Nürnberg und Bayreuth, wo er 1995 auch promovierte. Danach wandte er sich den organischen Halbleitern zu und habilitierte sich, unterbrochen von einem Aufenthalt am IBM-Labor in Rüschlikon, 2001 in Bayreuth. Nach einem kurzen Abstecher in die Elektrotechnik an der Universität des Saarlandes ist er seit 2003 Professor für Experimentalphysik in Augsburg. Sein Arbeitsgebiet umfasst die Physik von organischen Halbleitern und den daraus abgeleiteten Bauelementen.



**Walter Rieß** arbeitet seit 1995 am IBM-Forschungslabor in Rüschlikon. Von 1998 bis 2003 leitete er dort die Gruppe Displaytechnologie, die sich mit OLED-Strukturen und -Displays beschäftigte. Seit 2004 leitet er bei IBM die „Nanoscale Structures and Device Gruppe“, die neuartige Bauelemente mit halbleitenden Nanodrähten entwickelt. Walter Rieß hat in Bayreuth Physik studiert, promoviert (1991) und sich habilitiert (1996).

