

Photoleitung in Polymeren

Polymere Halbleiter haben ein großes Anwendungspotenzial in der Optoelektronik

Dirk Hertel und Heinz Bässler

In Photokopierern haben organische Materialien bereits ihre Überlegenheit gegenüber anorganischen Halbleitern gezeigt. Auch für Leuchtdioden – und damit Displays – oder Solarzellen versprechen polymere Halbleiter Vorteile. Bevor diese jedoch zum Tragen kommen können, gilt es, die Erzeugung und den Transport von Ladungsträgern in Polymeren zu verstehen und zu optimieren.

Die meisten gewöhnlichen Polymere sind Isolatoren und werden als solche großtechnisch verwendet. Sie lassen sich zwar – etwa durch Reibung – aufladen, aber die Ladungen sind in tiefen Haftstellen eingefangen und daher unbeweglich. Daneben existiert aber auch eine große Gruppe von Polymeren, in denen Ladungsträger beweglich sind. Auch diese enthalten zunächst keine Ladungsträger, sind also auch nicht leitfähig. Durch Lichteinfall (innerer Photoeffekt), ein elektrisches Feld (Injektion) oder auch Dotierung gelingt es jedoch, in ihnen Ladungsträger zu erzeugen und sie leitend zu machen. Diese polymeren Halbleiter haben ein großes Anwendungspotenzial (vgl. Infokasten „Polymere für die Optoelektronik“). Wirtschaftlich und technisch bedeutend sind sie bereits in der Elektrophotographie. Dort nutzt man die Photoleitung aus, d. h. die Eigenschaft, dass sich die Leitfähigkeit der Polymere bei Beleuchtung erhöht (Abb. 1).

Während früher anorganische Halbleiter auf der Basis von Arsenselenid als Photoleiter in Kopierern dienten, wurden diese mittlerweile fast vollständig von polymeren Halbleitern verdrängt, da diese billiger, leichter zu verarbeiten und zudem ungiftig sind.¹⁾ Im Hinblick auf andere Anwendungen zeichnen sich polymere Halbleiter auch dadurch aus, dass sie sich großflächig und sogar auf flexiblen Substraten aufbringen lassen und dass sich über die chemische Synthese Eigenschaften wie die Löslichkeit oder die Emissionswellenlänge von Licht über weite Bereiche einstellen lassen. Daher bemüht man sich derzeit intensiv, polymere Halbleiter als aktive Elemente in organischen Leuchtdioden, in Feldeffekttransistoren sowie in der Photovoltaik einzusetzen.

Damit sich ein photoleitendes Polymer für Anwendungen eignet, müssen sich in ihm durch Lichteinfall zunächst möglichst effizient Ladungsträger erzeugen lassen. Die Beweglichkeit dieser Ladungsträger muss



Ob sich dieser Benutzer eines Photokopierers wohl bewusst ist, dass er gleich ein Experiment zur Photoleitung in Gang setzt?

darüber hinaus möglichst hoch sein, damit diese schnell durch den organischen Festkörper zu einem Kontakt fließen können. Wir stellen daher Modelle und Experimente vor, welche die Erzeugung und den Transport von Ladungsträgern in organischen Festkörpern beschreiben. Zunächst gehen wir jedoch auf die in diesem Zusammenhang wesentlichen Unterschiede zwischen organischen und anorganischen Halbleitern ein.

In einem anorganischen Halbleiter wie Silizium oder Galliumarsenid werden bei der Absorption von Lichtquanten Elektronen aus dem besetzten Valenzband in das Leitungsband angeregt, wodurch im

1) vgl. Physik Journal, Februar 2006, S. 42

KOMPAKT

- Aufgrund der schwachen Kopplung zwischen den Molekülen sowie der geringen Dielektrizitätskonstante unterscheiden sich die optoelektronischen Eigenschaften von organischen und anorganischen Halbleitern deutlich.
- In einem Polymer ist die Erzeugung von Ladungsträgern, die einen Strom tragen können, ein Mehrstufenprozess, bei dem zunächst Excitonen und anschließend daraus Elektronen und Löcher entstehen.
- Als Folge der Unordnung in Energie und Position hängt der Ladungstransport in den amorphen Materialien stark von dem elektrischen Feld und der Temperatur ab.

Dr. Dirk Hertel, Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln, Luxemburger Str. 116, 50939 Köln; Prof. Dr. Heinz Bässler, Institut für Physikalische Chemie, Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg

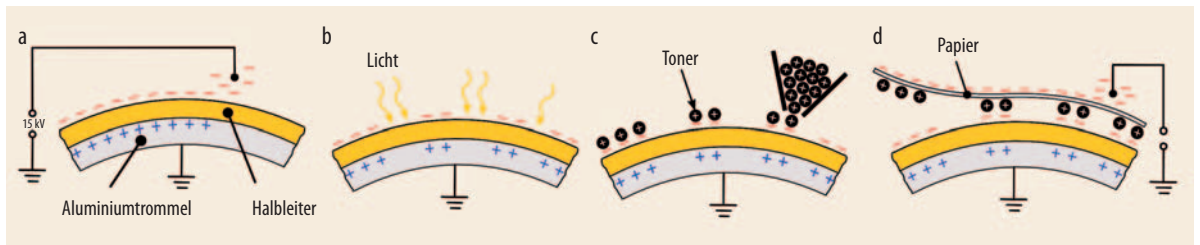


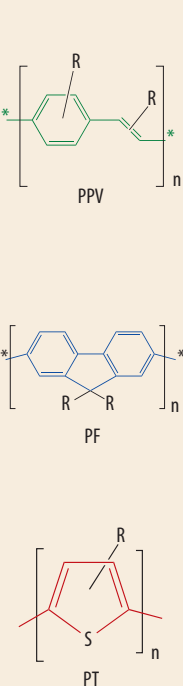
Abb. 1 Bei der Elektrophoto- oder Xerographie²⁾ befindet sich ein organischer Photoleiter auf der geerdeten metallischen Trommel. Zuerst lädt eine Coronaentladung den organischen Polymerfilm auf und ionisiert dadurch die Moleküle in der Luft (a). Die Ionen lagern sich auf dem Film ab und bilden eine transparente Elektrode. Dann wird der Photoleiter durch Projektion der Kopier- vorlage belichtet (b). An den belichteten Stellen entstehen Ladungsträger, welche die Elektrodenladung neutralisieren. Geladene Tonerpartikel übertragen das latente Bild (c) auf Papier (d).

2) Der Begriff kommt aus dem Griechischen und bedeutet „trocken schreiben“.

Valenzband Defektelektronen (Löcher) zurückbleiben. Elektronen und Löcher sind entgegengesetzt geladen, bei Zimmertemperatur (d. h. einer thermischen Energie kT von rund 25 meV) sind sie jedoch praktisch voneinander entkoppelt. Erst bei tiefen Temperaturen entstehen aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung gebundene Elektron-Loch-Paare, sog. Wannier-Exzitonen, mit einer Bindungsenergie von rund 10 meV (Si: 14,7 meV; GaAs: 4,2 meV). Ein Molekülkristall unterscheidet sich von diesem Bild fundamental: Wenn ein Molekülkristall Lichtquanten absorbiert, so entstehen ausschließlich gebundene Elektron-Loch-Paare, die jeweils *auf einem* Molekül lokalisiert sind (sog. intramolekulare Frenkel-Exzitonen). Dies liegt einerseits an der schwachen Kopplung zwischen den Molekülen (intermolekulare Kopplung) und andererseits daran, dass die Coulomb-Wechselwirkung aufgrund der für Molekülkristalle typischen geringen Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_r \approx 3$) wesentlich stärker ist (zum Vergleich: $\epsilon_r \approx 12$ für

Si bzw. 13 für GaAs). Daher beträgt die Coulomb-Bindungsenergie E_b eines Elektron-Loch-Paares, das sich auf einem Molekül befindet, ca. 650 meV (Der Abstand $r_0 = 0,6$ nm entspricht einer mittleren Gitterkonstanten). Erst wenn sich ein Elektron in einem Abstand von 20 nm, d. h. ca. 30 Gitterkonstanten, vom zugehörigen Defektelektron befindet, ist die Bindungsenergie vergleichbar mit der thermischen Energie bei 295 K, und erst dann sind Elektron und Loch entkoppelt und können zum Stromfluss beitragen. Die gebundenen Elektron-Loch-Paare können je nach der Spinrichtung von Elektron und Loch Singulett- bzw. Triplettcharakter haben. Die Exzitonen sind beweglich und können wieder rekombinieren, d. h. das Elektron „fällt“ wieder in den Lochzustand zurück. Dies kann mit oder ohne Emission von Photonen geschehen, man spricht dann von strahlender bzw. strahlungsloser Rekombination. Bei ersterer unterscheidet man zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

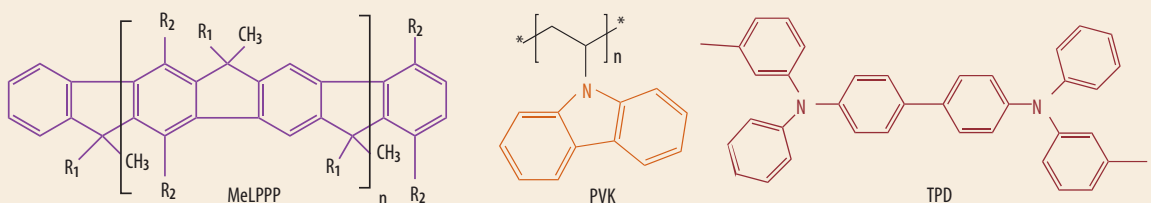
POLYMERE FÜR DIE OPTOELEKTRONIK



► (i) **π -konjugierte Polymere** bestehen aus bis zu einigen tausend Unter-einheiten (Monomere). Konjugiert bedeutet dabei, dass sich Einfach- und Doppelbindungen abwechseln. Die π -Elektronensysteme entstehen aus den p_z -Orbitalen der Kohlenstoffatome der Polymerkette. Diese am schwächsten gebundenen Elektronen des Polymers sind entlang des Molekülgerüsts delokalisiert. Die chemische Kettenlänge lässt sich durch die Synthesebedingungen einstellen. Unterschiedliche chemische Monomereinheiten sowie die Verknüpfung von organischen Gruppen R mit der Monomereinheit erlauben es, die chemischen und elektronischen Eigenschaften in weiten Bereichen zu variieren. Damit lassen sich die Absorptions- und Fluoreszenzspek-

tren und die Lage der elektronischen Energieniveaus HOMO (höchstes besetztes, bindendes π -Molekülorbital) und LUMO (niedrigstes unbesetztes, antibindendes π^* -Molekülorbital) modifizieren. Nicht zuletzt beeinflussen die Substituenten die Löslichkeit der Polymere in organischen Lösungsmitteln und ermöglichen es so, die Materialien zu verarbeiten. Copolymere aus verschiedenen Monomeren erlauben es, die Eigenschaften des Polymers im Hinblick auf z. B. Ladungstransport und Emissionsfarbe anzupassen. Besonders wichtig für einen guten Ladungstransport und die chemische Stabilität ist die Reinheit der Materialien. Beispiele für π -konjugierte Polymere sind Polyphenylen-vinylen (PPV) Polyfluoren (PF), Polythiophen (PT)

und methylsubstituiertes leiterartiges Polyphenylen (MeLPPP).
 ► (ii) In **Seitenkettenpolymeren** sind die π -konjugierten Substituenten, die als elektrooptisch aktive Einheiten wirken, in der Seitenkette enthalten. Ein Beispiel ist das Polyvinylcarbazol (PVK).
 ► (iii) **Molekular dotierte Polymere (MDPs)** sind eine Mischung aus einem inerten Matrixpolymer, z. B. Polystyren oder Polycarbonat, und einem elektrooptisch aktiven Molekül (TPD). In diesem Fall findet der Ladungstransport ausschließlich über die Dotanden statt, die Matrix bestimmt den Grad der Unordnung und die mechanischen Eigenschaften wesentlich. Solche Systeme werden seit den 80er-Jahren als Ladungstransportschicht in Photokopierern und Laserdruckern eingesetzt.



Zwar existieren auch in Molekülkristallen Valenz- und Leitungsbänder, diese sind aber nur ca. 0,1 eV breit und die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband ist etwa 1 eV größer als die Energie eines Singulett-Exzitons (Abb. 2). Übergänge vom Valenz- zum Leitungsband lassen sich wegen der hohen Exzitonenebindungsenergie und der schwachen intermolekularen Kopplung optisch nicht direkt anregen. Nur über einen Mehrstufenprozess gelingt es, Ladungsträger optisch zu erzeugen. Dazu muss zuerst ein molekularer Zustand mit entsprechender Überschussenergie autoionisieren, wodurch ein gebundenes Elektron-Loch-Paar entsteht, bei dem Elektron und Loch auf verschiedenen Molekülen lokalisiert sind (Charge Transfer Exciton). Im Rahmen eines Diffusionsprozesses, der durch ein elektrisches Feld und die Temperatur aktiviert ist, kann das Elektron mit einer Ausbeute von rund einem Prozent aus dem Coulomb-Potential des Defektelektrons entkommen. Einmal freigesetzt, bewegen sich die Ladungsträger in perfekten Molekülkristallen mit Beweglichkeiten von ca. 1 cm²/Vs bei 295 K (Zum Vergleich: Die Beweglichkeit in Silizium ist ca. 1000-mal höher).

Die Erzeugung und der Transport von Ladungsträgern ändern sich, wenn man von einem Molekülkristall zu einem ungeordneten organischen Festkörper, z. B. einem molekularen Glas, einem molekular dotierten Polymer (MDP) oder einem konjugierten Polymer übergeht. Letzteres lässt sich als Ensemble von Untereinheiten einer Polymerkette auffassen, deren Länge – durch topologische Kettendefekte begrenzt – typischerweise 5 bis 15 Monomereinheiten umfasst und einer statistischen Verteilung unterliegt. Die Ver-

teilung der Konjugationslänge ist eine der Ursachen für die statistische Verteilung der Valenz- und Leitungszustände (vgl. Infokasten „Unordnungsmodell“, Abb. 2). Für exzitonische Anregungen äußert sich die Verteilung der Energiezustände in inhomogen verbreiterten Absorptions- und Lumineszenzspektren mit üblicherweise gaußischem Profil [1] und einer Varianz von bis zu 100 meV. In einer derartigen Energielandschaft bewegen sich auch die Ladungsträger und vollführen eine inkohärente Hüpfbewegung.

Wie entstehen Ladungen in Polymeren?

Legt man an ein Polymer eine Spannung an und misst den Strom als Funktion der Energie des eingestrahlten Lichtes, so zeigt sich, dass dieser an der Absorptionskante einsetzt, d. h. wenn die Photonenergie gerade dem Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband entspricht. Nach einer zunächst geäußerten Hypothese,

DAS UNORDNUNGSMODELL

Molekulare Gläser, molekular dotierte Polymere und konjugierte Polymere sind nahezu ausschließlich amorphe und damit ungeordnete Festkörper mit schwachen zwischenmolekularen Bindungen, die auf Dipol-Dipol- und/oder induzierten Dipolwechselwirkungen beruhen. Die Stärke dieser zwischenmolekularen Wechselwirkungen fluktuiert, da sowohl die Orientierung der Moleküle zueinander als auch ihr Abstand statistischen Schwankungen unterworfen sind. Daher sind die elektronischen Zustände zum einen in erster Näherung auf einzelnen Molekülen bzw. Monomereinheiten lokalisiert, zum anderen sind ihre Eigenenergien verteilt (Abb. links). π -konjugierte Polymere lassen sich zudem als Ensemble von Untereinheiten einer Polymerkette auffassen, deren Länge (effektive Konjugationslänge) – durch topologische Kettendefekte begrenzt – typischerweise 5 bis 15 Monomereinheiten (max. 10 nm) umfasst und einer statistischen Verteilung unterliegt. Damit existiert

in diesen Polymeren – im Gegensatz zu z. B. MDPs – ein weiterer Beitrag zur energetischen Unordnung. Die statistische Verteilung der Zustandsenergien wird durch eine Zustandsdichte (density of states, DOS), eine Gaußfunktion mit der Varianz oder dem Unordnungsparameter σ beschrieben (Abb. rechts).

Erzeugt man nun ein Elektron oder Loch nahe dem Zentrum der Zustandsdichte (blauer Pfeil), so kann der Ladungstransport nur über diese lokalisierten, diskreten Zustände stattfinden. Zunächst relaxiert der Ladungsträger durch Hüpfen zu den Zuständen geringster Energie (ϵ_∞). An die Relaxation schließt sich die Phase des Transports im Quasigleichgewicht an, wobei eine thermische Aktivierung zu sog. Transportzuständen nahe dem Zentrum der Zustandsdichte nötig ist. Analog zu Ladungsträgern wandern Exzitonen, die während der Relaxationsphase strahlend zerfallen können. Dadurch lässt sich dieser Prozess spektroskopisch nachweisen.

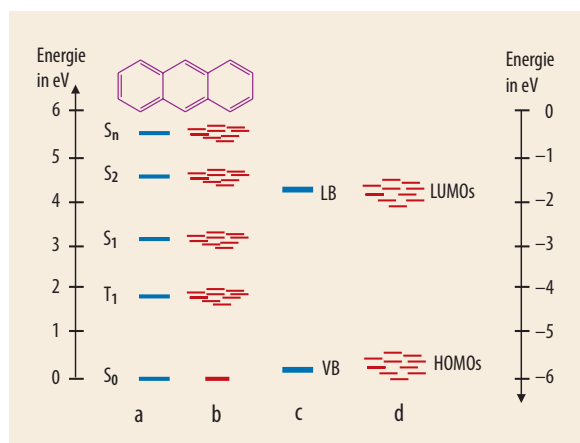
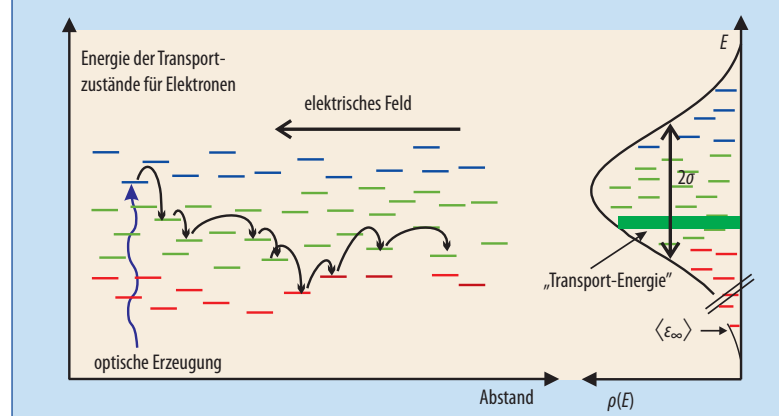


Abb. 2 Das Energieschema eines neutralen organischen Molekülkristalls (a, z. B. Anthrazen) besteht aus dem elektronischen Grundzustand S_0 , angeregten Singulettzuständen S_1, S_2, S_n sowie einem angeregten Triplettzustand T_1 . Definitionsgemäß ist der Energienullpunkt beim Grundzustand (linke Skala). In einem neutralen ungeordneten Festkörper sind die elektronischen Zustände lokalisiert und ihre Energie ist gaußverteilt (b). Im Molekülkristall entsprechen Valenzband (VB) und Leitungsband (LB) ionisierten Zuständen des Kristalls (c). Die Energieskala bezieht sich auf das Vakuumniveau (rechte Skala). Im ungeordneten Festkörper sind die Transportzustände (LUMO, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital für Elektronen sowie HOMO, höchstes besetztes Molekülorbital für Löcher) lokalisiert und ebenfalls gaußverteilt, wobei die Verteilung allerdings breiter ist als bei Exzitonenzuständen.



3) Chemiker nennen diese Radikalkationen bzw. -anionen.

sollte es sich dabei um einen Band-Band-Übergang im Sinne der üblichen Halbleiterttheorie handeln. Damit hätte die Exzitonenbindungsenergie kleiner sein müssen als die thermische Energie bei Raumtemperatur (25 meV) [2]. Dies konnte schon deshalb nicht richtig sein, weil die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Photon einen Ladungsträger erzeugt (die Quantenausbeute), sehr klein verglichen mit eins ist, stark vom äußeren elektrischen Feld abhängt und ca. 0,8 bis 1 eV oberhalb der Absorptionskante signifikant ansteigt. Dieser Wert ist in der Größenordnung der Exzitonenbindungsenergie. Mittlerweile ist klar geworden, dass die Photoleitung nahe der Absorptionskante extrinsischen Ursprungs ist, d. h. von chemischen Verunreinigungen verursacht wird.

Ein Singulettexziton kann aber *intrinsisch* in ein Elektron-Loch-Paar zerfallen, sofern ein sehr starkes elektrisches Feld an die Probe angelegt wird. Um dies zu zeigen, nutzt man die aus der Molekülspektroskopie bekannte Tatsache aus, dass das Absorptionsspektrum eines positiv oder negativ geladenen Moleküls³⁾ relativ zur Absorption des Neutralsmoleküls stark rotverschoben ist. Diese Verschiebung zeigt sich, wenn man einen dünnen Film des leiterartigen π -konjugierten Polyphenylens MeLPPP mit periodischen 100-fs-Laserpulsen der Photonenenergie 3,12 eV (d. h. etwa 0,4 eV oberhalb der Absorptionskante der Singulettexzitonen)

anregt und die optische Absorption der Ladungsträger, die als Folge der Dissoziation eines Singulettexzitons entstehen, zeitaufgelöst detektiert [3]. Dazu wird die Transmission des Polymerfilms eine variable Zeit nach der optischen Anregung mit einem Weißlichtkontinuum (Energie: 1,65 – 2,6 eV) gemessen.

Aus früheren Messungen ist bekannt, dass die Maxima der rein elektronischen Absorptionsbanden des neutralen bzw. positiv geladenen MeLPPP bei 2,65 eV bzw. 1,9 eV liegen. Da die intrinsische Dissoziationsausbeute ohne elektrisches Feld vernachlässigbar klein ist, wurde die differentielle Absorption mithilfe einer Doppelmodulationstechnik und einem starken, niederfrequenten elektrischen Feld von $2,2 \times 10^6$ V/cm bestimmt (Abb. 3). In der Tat nimmt die beobachtete Intensität der transienten Radikalabsorption bei 1,9 eV *superlinear* mit der Feldstärke zu und wächst für Zeiten zwischen 3 ps und ca. 1 ns kontinuierlich an. Demnach erfordert die Dissoziation der Singulettexzitonen, deren intrinsische Lebensdauern im MeLPPP 300 ps betragen, ein starkes elektrisches Feld. Anhand einer kürzlich entwickelten Theorie lässt sich die Exzitonenbindungsenergie aus diesen Ergebnissen zu etwa 0,8 eV abschätzen [4].

Dieses Experiment zeigt auch, dass die feldassistierte Photoionisation ein Sekundärprozess ist, der von einem neutralen Primärzustand ausgeht. Es macht jedoch keine Aussage darüber, ob die gebildeten Ladungsträger aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung gebunden sind oder nicht, da deren Absorptionsspektrum von einem externen elektrischen Feld nur marginal beeinflusst wird. Für die Photoleitung ist die Frage, ob die Ladungsträger gebunden sind oder nicht, aber entscheidend, da gebundene Ladungsträger mit hoher Wahrscheinlichkeit monomolekular rekombinieren und daher nur mit kleiner Ausbeute zur Photoleitung beitragen.

Diese Frage lässt sich mit einem anderen Experiment beantworten, bei dem man die intrinsische Erzeugung von Ladungsträgern in einem Polymerfilm, der sich zwischen zwei nicht injizierenden Elektroden befindet, bestimmt. Dazu regt man die Probe mit einem 5 ns kurzen Laserpuls der Energie 2,76 eV an (dies entspricht der Absorption des Singulettexzitons), während ein elektrisches Feld angelegt ist. Nach einer variablen Verzögerungszeit (hier 100 ns) trennt ein zusätzliches konstantes Extraktionsfeld von etwa 1 MV/cm alle gebildeten metastabilen Elektron-Loch-Paare vollständig, sodass sich die Ladungsträger als Strom detektieren lassen [5]. Damit gelingt es, die Zahl der primär gebildeten Elektron-Loch-Paare als Funktion des elektrischen Feldes während der optischen Anregung zu messen. Simultan wird die von der Probe emittierte Fluoreszenz mit und ohne angelegtes elektrisches Feld detektiert. Da die im Feld getrennten Elektron-Loch-Paare nicht mehr rekombinieren können, geht die Fluoreszenz zurück (sog. Fluoreszenzlöschung). Beim MeLPPP nehmen erwartungsgemäß Fluoreszenzlöschung und Photostrom (dieser ist proportional zur Ladungsträgerquantenausbeute)

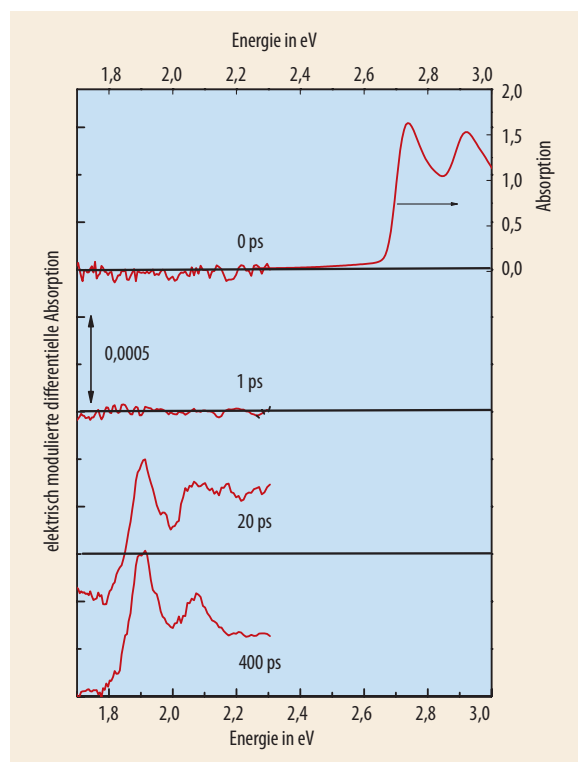


Abb. 3 Absorptionsspektrum (oben) eines MeLPPP-Films sowie transiente Absorptionsspektren (darunter) als Funktion der Energie zu verschiedenen Zeiten nach der optischen Anregung. Aufgetragen ist die elektrisch modulierte differentielle Transmission (vgl. Text). Die breiten Banden bei 1,9 und 2,1 eV sind die Absorptionsbanden der durch das elektrische Feld erzeugten Ladungsträger. Das negative Signal bei $E \leq 1,8$ eV (20 ps) ist durch die feldinduzierte Löschung von Singulettexzitonen verursacht, die in diesem Spektralbereich absorbieren.

synchron und zwar superlinear mit der elektrischen Feldstärke zu (Abb. 4). Dies zeigt, dass aus dem fluoreszierenden Singulettzustand ein metastabiles Elektron-Loch-Paar entsteht, das nur feldassistent aus seinem Coulomb-Potential entkommen kann. Die Lebensdauer dieser Paare liegt bei Raumtemperatur im Bereich von Mikrosekunden.

Ein zweiter Weg zur Dissoziation eines Singulettexzitons in einem organischen Festkörper führt über die Sensibilisierung mittels Elektronenakzeptoren, z. B. C₆₀. Diffundiert ein Exziton in die Nähe eines Akzeptors, so transferiert das Exziton ein Elektron an den Akzeptor und das zurückbleibende Defektelektron kann, nach Überwindung der gegenseitigen Coulomb-Anziehung, zur Photoleitung beitragen. Auf diesem Charge-Transfer-Prozess basieren polymere Solarzellen. Eine gute Quantenausbeute setzt jedoch voraus, dass sowohl die monomolekulare Rekombination des intermediär gebildeten Elektron-Loch-Paares als auch die bimolekulare Rekombination der bereits freigesetzten Ladungsträger vermieden wird. An diesen Problemen wird zurzeit intensiv gearbeitet. Hier spielen vor allem die Prozesse, die sich an internen Grenzflächen zwischen Donor- und Akzeptorphasen in einer Solarzelle aus zwei organischen Komponenten abspielen, sowie die Kontrolle der unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Elektroden und die Verbesserung des Ladungstransports eine entscheidende Rolle.

Zusammenfassend halten wir fest, dass die Erzeugung von Ladungsträgern in Polymeren ein Mehrstufenprozess ist, in dem zunächst Exzitonen und anschließend daraus Elektronen und Löcher entstehen. Im Gegensatz dazu werden bei anorganischen Festkörpern durch die Anregung direkt Elektronen und Löcher erzeugt. Wesentlich für diesen Unterschied ist vor allem die schwache intermolekulare Kopplung.

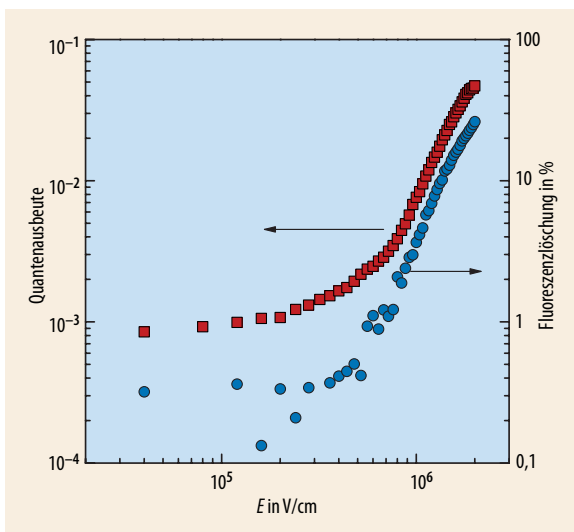


Abb. 4 Die Ladungsträgerquantenausbeute und die Löschung der Fluoreszenz eines MeLPPP-Polymerfilms wachsen als Funktion der elektrischen Feldstärke stärker als linear. Die Quantenausbeute ergibt sich als Quotient aus Photostrom und absorbierten Photonen. Fluoreszenzlöschungen unterhalb von 1 % sind durch das Signal-Rausch-Verhältnis beeinträchtigt.

Ladungstransport in organischen Festkörpern

Für die genannten Anwendungen organischer Materialien ist es essenziell, neben der Erzeugung von Ladungsträgern auch ihren Transport zu verstehen. Wie bereits erwähnt, bewegen sich Ladungsträger in einem ungeordneten organischen Festkörper durch inkohärentes Hüpfen (Hopping) von Zustand (Site) zu Zustand. Ein Site kann ein Farbstoffmolekül (Dotand) in einem inerten Matrixpolymer („molekular dotiertes Polymer“, MDP) oder eine Untereinheit in einem π -konjugierten Polymer sein (vgl. Infokasten „Das Unordnungsmodell“). Analog zum Absorptionsspektrum der Farbstoffmoleküle in einer glasartigen Matrix kann man die Zustandsdichte der lokalisierten Zustände (DOS) konjugierter Polymere als gaußförmig annehmen [1]. Der Transport lässt sich mittels einer Theorie des effektiven Mediums [6] oder eines stochastischen Hopping-Modells beschreiben [7]. Hier seien nur die wesentlichen Ergebnisse der analytischen Theorien, die durch Monte-Carlo-Simulationen bestätigt wurden [8], kurz zusammengefasst.

In MDPs relaxieren die Ladungsträger, die zunächst beliebige Zustände innerhalb der Zustandsdichte besetzen, zu den Ausläufern niedriger Energie. Bei nicht zu großem Unordnungsgrad σ/kT (σ ist die Varianz der gaußförmigen Zustandsdichte) pendelt sich die mittlere Energie eines Ensembles von nicht wechselwirkenden Ladungsträgern bei $\langle \epsilon_\infty \rangle = -\sigma^2/kT$ relativ zum Zentrum der DOS ein. Für typische Werte von $\sigma = 0,1$ eV und 295 K liegt $\langle \epsilon_\infty \rangle$ ca. 0,4 eV unterhalb des Zentrums der DOS (vgl. Infokasten „Unordnungsmodell“). Damit sich die Ladungsträger von dort „makroskopisch“ weiter bewegen können, müssen sie zu einer sog. Transportenergie [9] knapp unterhalb des Zentrums der DOS thermisch aktiviert werden, denn dort ist die Zustandsdichte groß genug, um den Transport über Nachbarmoleküle zu ermöglichen [7]. Da die zugehörige „Aktivierungsenergie“ proportional zu $\langle \epsilon_\infty \rangle$ und damit zu σ^2/kT ist, hängt auch Beweglichkeit gemäß $\mu(T) = \mu_0 \exp[-(c\sigma/kT)^2]$ von der Temperatur ab. Dabei ist c ein Skalierungsparameter, der in drei Dimensionen ungefähr den Wert 2/3 annimmt. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes verringert sich die Aktivierungsenergie, d. h. μ steigt mit wachsender Feldstärke E gemäß $\mu(E) \sim \mu_0 \exp(\beta E^2)$ an. Der Faktor μ_0 ist ein Maß für die elektronische Kopplung der Sites, die durch die Positionsunordnung ebenfalls eine stochastische Größe sein und bei sehr starker Unordnung zu einer negativen Feldabhängigkeit der Beweglichkeit führen kann. Diese theoretischen Vorhersagen und Simulationen werden durch zahlreiche Experimente an molekularen Gläsern und molekular dotierten Polymeren bestätigt [10] (Abb. 5).

Es liegt nahe, das skizzierte Unordnungsmodell auch zur Beschreibung des Transports in π -konjugierten Polymeren anzuwenden. Im Vergleich zu MDPs ist als zusätzlicher Beitrag zur Unordnung in Polymeren die erwähnte statistische Verteilung der effektiven Konjugationslängen des Polymers zu berücksichtigen.

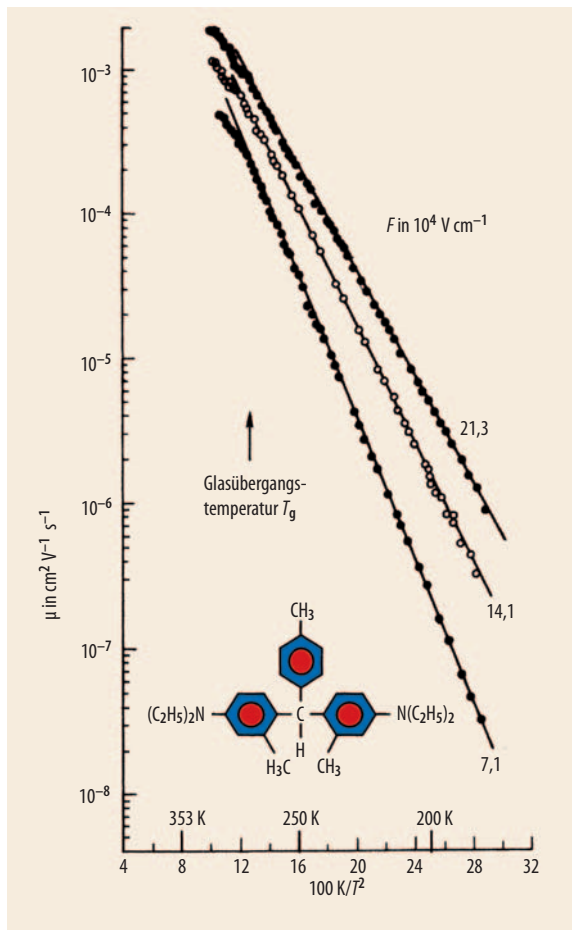


Abb. 5 Die Beweglichkeit der Defektelektronen eines organischen Glases (MPMP, Schichtdicke 8,7 μm) nimmt als Funktion der reziproken quadratischen Temperatur rapide ab und wächst mit der elektrischen Feldstärke ([11], nach [18]).

gen. Die Beweglichkeit der Ladungsträger lässt sich experimentell durch die Flugzeitmethode bestimmen. Der Polymerfilm befindet sich dabei zwischen zwei Elektroden, an die ein elektrisches Feld angelegt wird. Ein Laserpuls erzeugt in der elektrodennahen Grenzschicht des Polymerfilms Ladungsträger, deren Drift von einer Elektrode der Probe zur Gegenelektrode einen zeitabhängigen Verschiebungsstrom verursacht. Bei moderater Unordnung, charakterisiert durch einen Unordnungsparameter $\sigma/kT \approx 4$, gelangen die Ladungsträger ins dynamische Gleichgewicht, in dem sowohl die Anzahl der Ladungsträger als auch deren Driftgeschwindigkeit konstant sind. Schließlich fließen die Ladungsträger an der Gegenelektrode ab, und der Strom fällt steil auf null. Dieser Zeitpunkt markiert die Transitzeit, aus der sich bei bekannter Feldstärke und Probendicke die Beweglichkeit ergibt. Bei größerer Unordnung, $\sigma/kT \geq 4,5$, wird das dynamische Gleichgewicht nicht mehr erreicht. Dann treffen die Ladungsträger in einem größeren Zeitintervall ein (dispersiver Transport), sodass der Verschiebestrom im Flugzeitsignal nicht mehr konstant ist. In gut gereinigten konjugierten Polymeren mit geringem Unordnungsgrad (z. B. dem oben erwähnten MeLPPP) gelang es, nicht-dispersive Photostromtransienten zu messen und daraus Beweglichkeiten von etwa

$10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zu ermitteln [11], während übliche Werte eher in der Größenordnung $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ liegen.

Die Temperatur- und Feldabhängigkeit der Beweglichkeit ist mit den Vorhersagen des Unordnungsmodells konsistent. Der maßgebliche Transportparameter, die Varianz σ der gaußförmigen DOS, lässt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Nullfeldbeweglichkeit $\mu(E = 0) = \exp[-(c\sigma/kT)^2]$ ermitteln, die selbst durch die Extrapolation der feldabhängigen Beweglichkeit zu verschwindendem Feld zugänglich ist. Die Varianz σ hängt bei π -konjugierten Polymeren von der chemischen Struktur und damit auch von der Morphologie in einer Probe ab. Im Durchschnitt liegt σ bei 50 bis 90 meV, in molekular dotierten Polymeren bei bis zu 120 meV. Obwohl σ in Polymeren geringer ist, ist die Beweglichkeit in Polymeren leider nicht höher, gelegentlich sogar niedriger, als in MDPs. Dies lässt darauf schließen, dass der Ladungstransfer zwischen den Ketten die Geschwindigkeit bestimmt, was durch Messungen der Beweglichkeit entlang einer Kette in einem Hochfrequenzfeld untermauert wird. Die Beweglichkeit innerhalb der Ketten (Intrakettenbeweglichkeit) beträgt etwa $0,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [12] und ist somit einige Größenordnungen höher als die im Experiment gemessene makroskopische Beweglichkeit. Letztere lässt sich nur vergrößern, wenn es gelingt, die energetische Unordnung in der Probe zu verringern, beispielsweise durch verbesserte Intra- sowie Interkettenordnung [13]. Charakteristisch für den Ladungstransport in amorphen organischen Materialien ist demnach die starke Feld- und Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit, die hauptsächlich die Folge der Energie- und Positionsunordnung sind.

Relaxation von optischen Anregungen

Die Dynamik von optischen Anregungen in der Energielandschaft eines konjugierten Polymers als typisches Beispiel für einen amorphen organischen Festkörper lässt sich spektroskopisch tatsächlich sichtbar machen. Wie bereits erwähnt, bewegen sich neutrale optische Anregungen, d. h. Singulett- oder Triplettexzitonen, ähnlich den freien Elektronen oder Defektelektronen durch Hüpfen zwischen lokalisierten Zuständen, bieten aber den Vorteil, dass diese Dynamik mittels transients Fluoreszenzspektroskopie experimentell direkt zugänglich ist. Besetzt man einen beliebigen Zustand, so wird die Anregung zu Zuständen niedrigerer Energie relaxieren. Dieser Relaxationsvorgang ist ein Charakteristikum ungeordneter organischer Festkörper und konnte an Singulettexzitonen in Polyfluoren, einem π -konjugierten Polymer, exemplarisch untersucht [12]. Das Experiment bestätigte die Vorhersagen der Theorie des Hüpftransportes von Movaghar quantitativ [6] und ist ein klarer Beweis für die Gültigkeit des Relaxationskonzeptes. Es belegt überdies, dass in derartigen organischen Festkörpern energetische Relaxation von optischen Anregungen eine wesentliche Rolle spielt.

Ausblick

Da die Unordnung von polymeren Festkörpern deren optoelektronische Eigenschaften grundlegend bestimmt, geht es vorrangig darum, sie zu charakterisieren sowie ihren Einfluss auf die Eigenschaften eines bestimmten Materials quantitativ zu beschreiben. In einem makroskopischen Bild vollführen Ladungsträger sowie Excitonen einen inkohärenten Hüpfprozess zwischen mehr oder weniger geordneten Segmenten der Polymerkette, die im Mittel zehn Monomereinheiten umfassen. Je nachdem, ob diese Prozesse thermisch aktiviert sind, dauern diese 10 ps oder länger. Was passiert aber ganz kurz nach der Anregung eines Segments, d. h. bevor die Anregung „Zeit hat“, zu einem Segment einer anderen Kette oder innerhalb derselben Kette zu springen? Auf Grund der starken elektronischen Kopplung zwischen den Repetitionseinheiten eines Segments sollte die relevante Dynamik auf einer ultra-kurzen Zeitskala ablaufen. Die Theorie [15] sagt vorher, dass ein Ladungsträger eine effektive Masse von nur 0,05 Elektronenmassen und eine Intraketten-Beweglichkeit von ca. $10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ besitzen sollte, was vergleichbar ist mit einem Elektron in kristallinem Silizium. Neuere Terahertzexperimente [16] sowie GHz-Experimente [17] am Polymer MeLPPP bestätigen dies. Derartige Experimente könnten auch dazu beitragen, die Elementarprozesse in polymeren photovoltaischen Zellen zu verstehen und damit auch deren Effizienz über die bisher erreichten 5 Prozent hinaus zu steigern.

Danksagung

Für die langjährige Unterstützung danken wir der DFG, der VW-Stiftung, der EU und dem FCI.

Literatur

- [1] L. Kador, *J. Chem. Phys.* **95**, 5574 (1991)
- [2] A. J. Heeger et al., *Rev. Mod. Phys.* **60**, 781 (1988)
- [3] V. Gulbinas et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 107401 (2002)
- [4] V. I. Arkhipov und H. Bässler, *phys. stat. sol (a)* **201**, 1152 (2004)
- [5] D. Hertel et al., *Chem. Phys. Lett.* **361**, 99 (2002)
- [6] B. Movaghar et al., *Phys. Rev. B* **33**, 5545 (1986)
- [7] V. I. Arkhipov et al., *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 9899 (2002)
- [8] H. Bässler, *phys. status solidi (b)* **15**, 175 (1993)
- [9] M. Grünwald und P. Thomas, *phys. stat. sol (b)* **94**, 125 (1979)
- [10] P. M. Borsenberger und D. S. Weiss, *Organic Photoreceptors for Xerography*, MarcelDekker, New York, 1998
- [11] D. Hertel et al., *J. Chem. Phys.* **110**, 9214 (1999)
- [12] F. C. Grozema et al., *Adv. Mat.* **14**, 228 (2002)
- [13] H. Sirringhaus et al., *Nature* **401**, 685 (1999)
- [14] S. C. J. Meskers et al., *Chem. Phys. Lett.* **339**, 223 (2001)
- [15] J. W. van der Horst et al., *J. Chem. Phys.* **114**, 6950 (2001)
- [16] E. Hendry et al., *Phys. Rev.* **B 70**, 033202 (2004)
- [17] P. Prins et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 146601 (2006)
- [18] M. Schwoerer und H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper*, Wiley-VCH, Weinheim (2005)

DIE AUTOREN

Dirk Hertel hat an der Uni Marburg Chemie studiert und dort in der Arbeitsgruppe von Heinz Bässler sowohl Diplom- als auch Doktorarbeit angefertigt. Nach einem Intermezzo als wissenschaftlicher Referent bei der Schott Spezialglas GmbH in Mainz ist er seit 2004 wissenschaftlicher Assistent an der Uni Köln, wo er sich mit den optoelektronischen Eigenschaften konjugierter organischer Moleküle und Polymere beschäftigt.

Heinz Bässler hat an der TU München Physik studiert und promoviert. Nach einem Postdoc-Jahr in Philadelphia (USA), in dem er sich mit flüssigen Kristallen beschäftigte, habilitierte er sich in München. Anschließend folgte er einem Ruf an das Institut für Physikalische Chemie an der Philipps-Universität in Marburg, das ihm die Möglichkeit bot, eine Arbeitsgruppe für Optoelektronik organischer Festkörper aufzubauen. Seit Ende 2002 ist er im „aktiven“ Ruhestand.

