

Ultrahochvakuum-Anlage zur Untersuchung der elektronischen Struktur. Der Photoeffekt, durch den Elektronen aus der Probe herausgelöst werden, ist schematisch gezeigt.

GAEDE-Preis

Den Energieniveaus auf der Spur

Die Photoelektronenspektroskopie hilft bei der Suche nach neuartigen Halbleitermaterialien.

Selina Olthof

Alternative Halbleitermaterialien ermöglichen es, effizientere und kostengünstigere Bauelemente für neue Anwendungen zu entwickeln. Dazu zählen semitransparente oder flexible Displays sowie innovative Leuchtdioden und Solarzellen. Um die nötigen Materialien und Schichtstrukturen zu optimieren, ist es wichtig zu verstehen, wie sich die Energieniveaus darin ausbilden und wie sie im Bauteil zusammenspielen.

Ohne Halbleiter wäre das Informationszeitalter, das mit der Entwicklung des Transistors in den Bell Labs 1947 begann, wohl nicht angebrochen. Auch in Solarzellen, Verstärkern, Sensoren, Leuchtdioden oder Lasern spielen Halbleiter eine wichtige Rolle. In der Elektronik und Photovoltaik dominiert Silizium den Markt, das allerdings aus hochreinen Einkristallen prozessiert werden muss. Dieser energieintensive Prozessschritt ist nötig, um Störstellen zu minimieren, an denen Ladungsträger sonst rekombinieren würden. Bei anorganischen lichtemittierenden Halbleitern spielt Silizium

aufgrund seiner indirekten Bandlücke keine Rolle. Hier entwickelten und optimierten Forscher Verbindungshalbleiter wie GaN oder AlGaAs. Auch hier ist das epitaktische Wachstum hochkristalliner und defektfreier Schichten notwendig.

Um auf solch aufwändige und teure Herstellungsverfahren verzichten zu können, stehen schon lange alternative Halbleitermaterialien, die sich auch als nanokristalline oder gar amorphe Schichten einsetzen lassen, im Fokus der Forschung. Ihre Herstellung ist einfacher möglich, etwa mit thermischen Aufdampfverfahren, Kathodenzerstäubung (Sputtern) oder mit nasschemischer Prozessierung aus einer Lösung. Diese Methoden sind kosteneffizient auf große Flächen skalierbar. Darüber hinaus ermöglichen amorphe Dünnschichtmaterialien sowohl semitransparente als auch flexible Bauteile. Die Idee lässt sich im wahrsten Sinne des Wortes weiterspinnen, denn solche Materialien könnten in Stoffe, also Kleidung, integrierbar sein – biokompatible Halbleiter sogar am oder im Körper. Zwei Hoffnungsträger sind organische Halbleiter

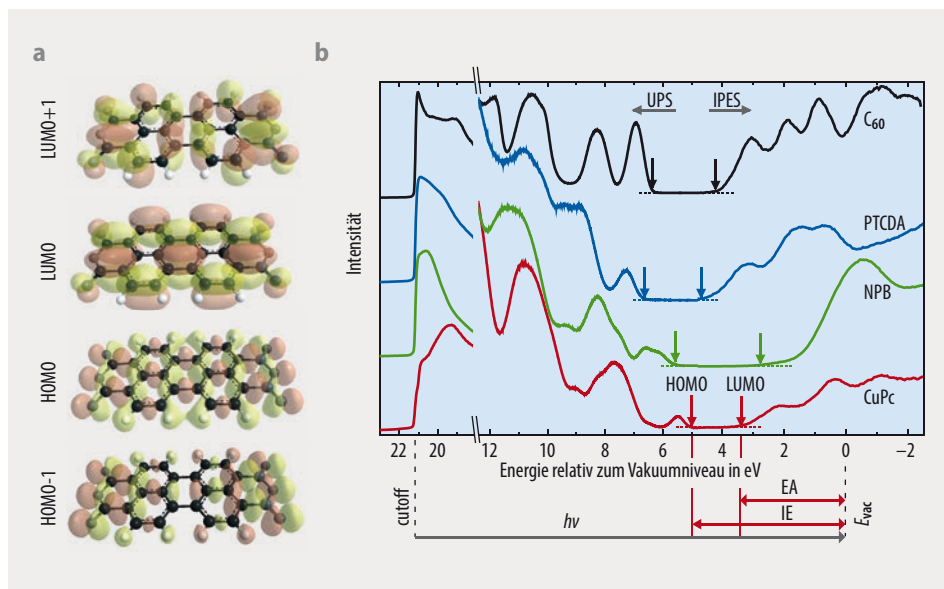


Abb. 1 Die Molekülorbitale des Solarzellenabsorbers PTCDA zeigen die Verteilung der ersten beiden besetzten (HOMO und HOMO-1) sowie unbesetzten (LUMO und LUMO+1) Zustände (a). Moleküle, die Anwendung in der organischen Elektronik finden, lassen sich durch kombinierte UPS- und IPES-Spektren charakterisieren (b). Aus diesen Messungen leiten sich die Ionisierungsenergie (IE) und die Elektronenaffinität (EA) der Materialien im Film ab.

und Perowskithalbleiter. Beide besitzen zumindest einen Teil der genannten günstigen Eigenschaften und zeichnen sich durch einfache nasschemische oder thermische Prozessierung aus. Zudem zeigen sie eine schmalbandige Emission sowie eine hohe Extinktion.

Organische Halbleiter

Bei organischen Halbleitern kommen kleine Moleküle oder langkettige Polymere zur Anwendung, in denen ein Teil der Kohlenstoffatome in einer sp^2 -Hybridisierung vorliegt. Ihre halbleitenden Eigenschaften resultieren aus dem delokalisierten π -Elektronensystem, das die Transportniveaus bildet. Das zeigt sich beispielhaft bei der Verteilung der ersten beiden höchsten besetzten (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) und niedrigsten unbesetzten (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) Niveaus für das

Perylenderivat PTCDA (**Abb. 1a**), das in der organischen Elektronik oder als roter Farbstoff in Autolacken Verwendung findet. Solche Moleküle oder Polymere interagieren nur schwach über die Van-der-Waals-Wechselwirkung, daher bildet sich im amorphen Film keine Bandstruktur aus, der Ladungstransport findet über Hüpffprozesse statt. Während bei kristallinen Halbleitern wie Silizium amorphe Schichten eine große Fehlstellendichte besitzen, ist dies bei Molekülschichten nicht der Fall. Ihre Elektronenhüllen sind geschlossen, sodass keine ungepaarten Bindungen entstehen, die Ladungsträger einfangen und vernichten könnten.

Der Abstand von HOMO und LUMO sowie deren absolute Lage relativ zum Vakuumniveau, die durch die Ionisierungsenergie (IE) und Elektronenaffinität (EA) beschrieben wird, lässt sich bei organischen Halbleitern über weite Bereiche gezielt beeinflussen. Die Größe des π -Elektronensystems bestimmt maßgeblich die Energieniveaus. Zudem ist es möglich, Fremdatome wie N, S, O oder Metalle einzubauen oder Seitengruppen wie $-CF_3$ oder $-OCH_3$ anzubringen. Beides verändert die Elektronendichte im Molekül und damit die Lage von HOMO und LUMO. Neben den Transporteigenschaften entscheiden diese Energieniveaus, ob und wie das Material als Halbleiterschicht einsetzbar ist. Um aus der Vielzahl im Labor synthetisierbarer Strukturen diejenigen herauszufiltern, die für Anwendungen interessant sind, gilt es, deren Energieniveaus zu charakterisieren. Im Festkörper bietet sich hierfür die Photoelektronenspektroskopie an (**Infokasten**). Sie erlaubt es, die Zustandsdichte zu analysieren und damit direkt auf IE und EA zu schließen (**Abb. 1b**).

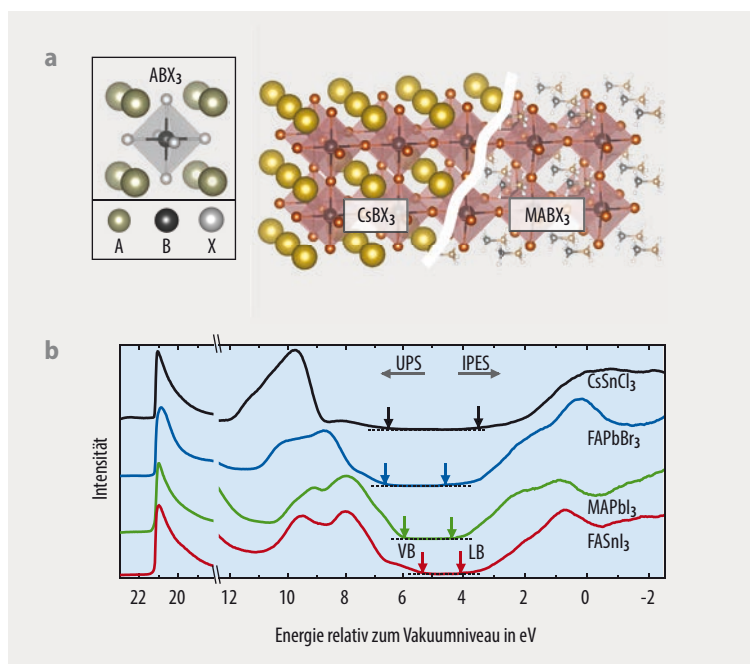


Abb. 2 Kubische Perowskitstruktur ABX_3 , in der sich in der Position A beispielsweise Cs gegen Methylammonium (MA) austauschen lässt (a). UPS- und IPES-Messungen an halogeniden Perowskitstrukturen mit unterschiedlicher Zusammensetzung belegen, wie Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität und Bandlücke über einen weiten Bereich einstellbar sind (b).

Organische Halbleiter haben sich ab etwa 1980 als eigenes Feld der Festkörperforschung etabliert und kommen heute in großem Maßstab in Displays zum Einsatz. Die Forschung zielt weiter darauf ab, die Quantenausbeute zu erhöhen und den Einsatz in der Photovoltaik, in Dünnschichttransistoren oder als Informationsspeicher zu ermöglichen.

Halbleitende Perowskite

Im Gegensatz dazu sind die halbleitenden Perowskite erst vor wenigen Jahren in den Fokus der Forschung gerückt. Die Materialklasse umfasst alle Mineralien mit der gleichen Kristallstruktur wie Calciumtitanat CaTiO_3 . Die meisten bekannten Verbindungen sind Oxide mit einer Struktur ABO_3 wie SrTiO_3 oder CaMnO_3 . Aber es ist auch möglich, den Sauerstoff gegen ein Halogenid wie Cl, Br oder I zu tauschen (**Abb. 2a**). Auf der B-Position lässt sich Blei oder Zinn – vereinzelt auch Germanium – einbauen. Das Kation auf der A-Position kann Cäsium sein oder ein kleines Molekül (**Abb. 2**). In das Gitter passen Methylammonium (CH_3NH_3^+ , MA) oder Formamidinium ($\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$, FA). Diese hybriden organisch-anorganischen Mischkristalle hat Dieter Weber 1978 vorgestellt [1]. Durch partielle oder vollständige Variation der Zusammensetzung besteht die Möglichkeit, die Lage der Energieniveaus zu verändern und die optische Bandlücke über weite Bereiche zu variieren. Obwohl die Grundlagenforschung noch in den Kinderschuhen steckt, hat sich die Photoelektronenspektroskopie, oft in Kombina-

tion mit theoretischer Modellierung der Bandstruktur, als wichtige Methode erwiesen, um zu verstehen, wie Leitungs- und Valenzband sich dabei verändern (**Abb. 2b**).

Im Gegensatz zu organischen Halbleitern führen einfache nasschemische oder thermische Abscheidungsverfahren bei Perowskiten nicht zu amorphen Schichten, sondern zu polykristallinen Filmen mit mikrometergroßen Kristalliten. Dank der damit einhergehenden Fernordnung über viele Einheitszellen bildet sich eine Bandstruktur aus. Das Material ist zudem sehr defekttolerant und zeigt intrinsische Ladungsträgerdichten ähnlich denen von einkristallinem Silizium. Das ist für einen bei niedrigen Temperaturen hergestellten Halbleiter erstaunlich. Theoretische Betrachtungen deuten an, dass Punktdefekte Zustände innerhalb der Bänder oder höchstens flache Fallenzustände bilden. Daher tritt kaum verlustbringende strahlungslose Ladungsträgerrekombination auf. Aufgrund ihrer hervorragenden Transport- und Absorptionseigenschaften erregen halogenide Perowskite zurzeit Aufsehen durch hohe Solarzelleneffizienzen, die denen von einkristallinem Silizium kaum nachstehen [2]. Aber auch für andere Anwendungen wie Leuchtdioden oder Laser besteht großes Interesse.

Mehrschichtsysteme für Optoelektronik

Die Architekturen organischer oder Perowskit-basierter Halbleiterbauteile folgen nicht dem klassischen pn-Dioden-Aufbau, wie man ihn in Si- und GaAs-Solarzellen oder in

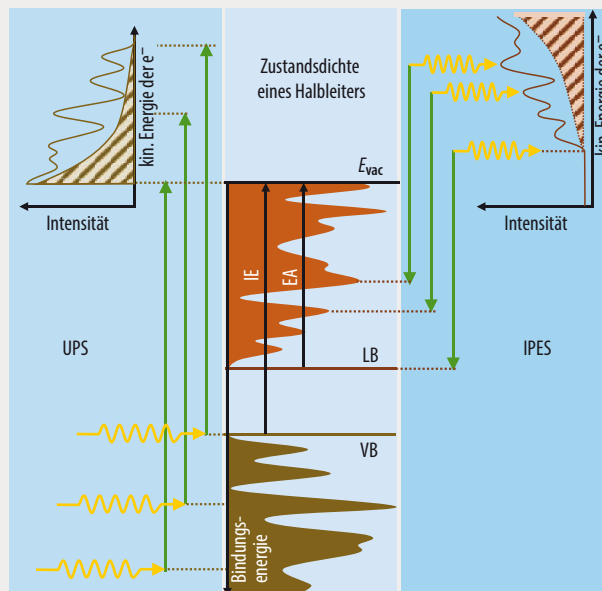
Die Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie spielt eine wichtige Rolle bei der Bestimmung der elektronischen Struktur von Festkörpern und Halbleitern (**Abb.**). Bei der **UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS)** treffen Photonen einer bestimmten Wellenlänge, meist aus einer Helium-Plasmaentladung mit einer Energie von etwa $h\nu = 21$ eV, auf die Probe und lösen Elektronen heraus. Deren kinetische Energie E_{kin} ist mit einem Analysator messbar und lässt Rückschlüsse auf die ursprüngliche Bindungsenergie E_{B} im Festkörper zu:

$$E_{\text{B}} = h\nu - E_{\text{kin}}$$

Die Energieverteilung der Elektronenintensität, gemittelt über viele Ereignisse, spiegelt die Verteilung der mit Elektronen besetzten Zustände wider. Zudem entsteht ein Untergrund inelastisch gestreuter Elektronen (**Abb.**, schraffiert). Elektronen, die es energetisch nicht über das Vakuumniveau schaffen, können die Probe nicht verlassen. Dies erzeugt eine abrupte Abbruchkante des Spektrums bei kleinen kinetischen Energien. Daraus lässt sich die Position des Vakuumniveaus und damit die Ionisierungsenergie bestimmen.

Bei der **Inversen Photoelektronenspektroskopie (IPES)** beschießt man die Probe mit Elektronen, deren kinetische Energie zwischen 5 bis 15 eV variiert. Die Elektronen relaxieren in unbesetzte Zustände des Leitungsbands und emittieren dabei Photonen. Diese werden bei einer festen



Darstellung der UPS- und IPES-Messungen. Relevant für den Ladungsträgertransport sind die Oberkante der besetzten Zustände, die Valenzbandkante (VB) und die Unterkante der unbesetzten Zustände, die Leitungsbandkante (LB). Das Vakuumniveau (E_{vac}) gibt die Grenze an, oberhalb derer ein Elektron nicht mehr an den Festkörper gebunden ist. Der Abstand zwischen den Bandkanten und E_{vac} heißt Ionisierungsenergie (IE) bzw. Elektronenaffinität (EA).

Energie mittels eines Bandpassfilters detektiert. Aus dem Verlauf der Photonenintensität bei verschiedenen Elektronenenergien lässt sich auf die Verteilung der unbesetzten Zustandsdichte schließen. Ist die Position von E_{vac} aus einer vorherigen UPS-Messung bekannt, ist daraus die Elektronen-

affinität bestimmbar. Beide Methoden messen im Ultrahochvakuum. Nur so haben die Elektronen eine ausreichende freie Weglänge, um den Detektor bzw. die Probe zu erreichen. Zudem lässt sich eine Veränderung der Oberfläche durch Sorption von Fremdstoffen (O_2 , C_xH_y , usw.) verhindern.

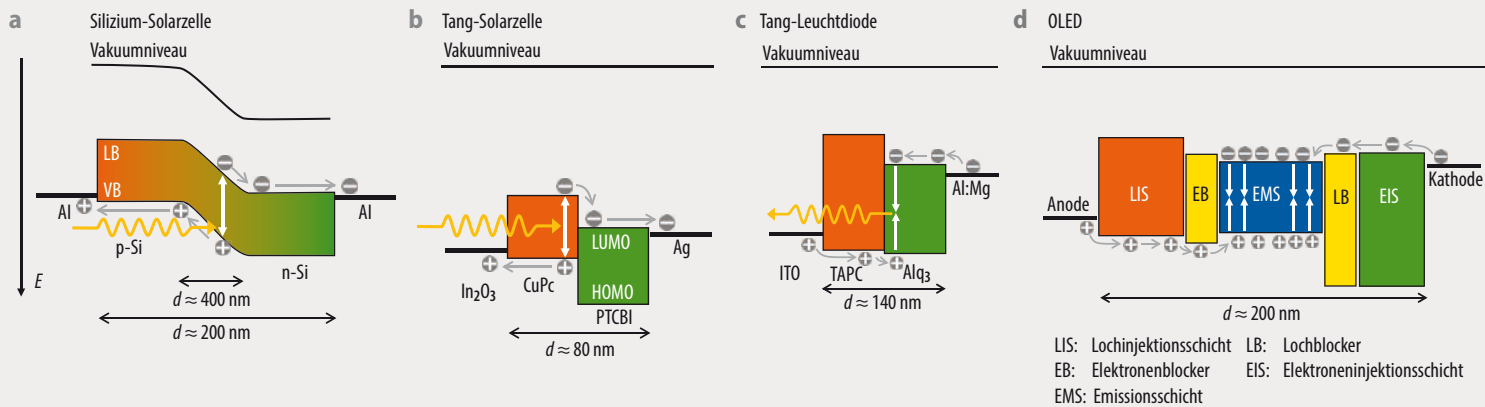


Abb. 3 Im Gegensatz zu einer Silizium-Solarzelle (a) hat eine einfache organische Solarzelle nach Tang [3] keine klassische pn-Struktur, sondern eine Grenzfläche (b). Diese trennt die durch das Licht erzeugten Exzitonen effizient, indem das Elektron auf die elektronenleitende Schicht (grün) übergeht, während das Loch auf der lochleitenden organischen Schicht (orange) verbleibt. Analoges Beispiel für die von Tang entwickelte organische Leuchtdiode [4] (c). Heutige hocheffiziente organische LEDs sind komplexer aufgebaut (d). Die Injektionsschichten (LIS/EIS) können beispielsweise Metalloxide oder dotierte organische Halbleiter sein.

gewisser Abwandlung auch bei konventionellen LEDs findet (Abb. 3a). Denn diese Materialien lassen sich nicht effektiv dotieren. Bei halogeniden Perowskiten ist ein kontrolliertes Dotieren durch Einbringen von Fremdatomen bisher nicht gelungen, vermutlich weil sich hier Defekte formen, welche die Dotierung kompensieren. In der Organik ist es immerhin möglich, das Fermi-Niveau und die Leitfähigkeit durch bestimmte Dotiermoleküle zu kontrollieren. Die Dotiereffizienz ist aber aufgrund der niedrigen Permittivität gering. Die nötigen Dotierkonzentrationen liegen bei einigen Prozent, bei Silizium fallen sie um einen Faktor 10^5 geringer aus. Eine solche Dotierung in einer aktiven, also Licht absorbierenden oder emittierenden Schicht führt zu nichtstrahlender Rekombination. Daher sind alternative Bauteilarchitekturen nötig.

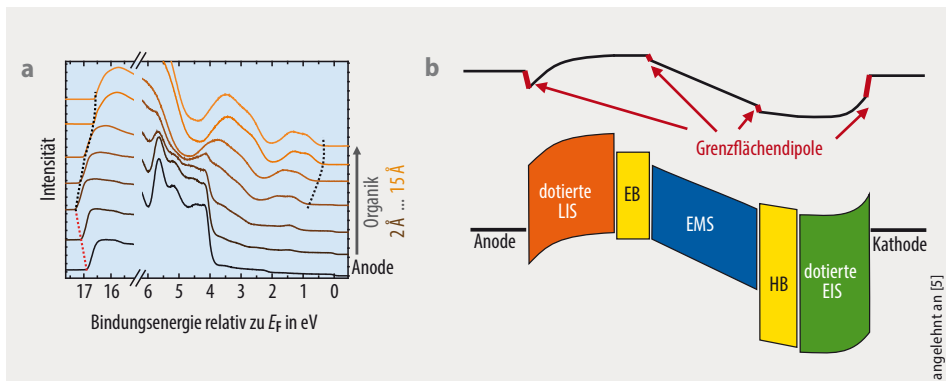
Für organische optoelektronische Bauteile erzielten Mitte der 1980er-Jahre Ching Wan Tang und Steven VanSlyke den Durchbruch. Sie fertigten mittels einer Heterostruktur aus einem lochleitenden und einem elektronenleitenden Material eine Solarzelle und eine Leuchtdiode mit Effizienzen von jeweils einem Prozent (Abb. 3b, c) [3, 4]. Durch zwei unterschiedliche intrinsische Schichten bildet sich eine ladungsträgerselektive Grenzfläche mit ähnlichen Eigenschaften wie ein pn-Übergang. Bei den Solarzellen erlaubt es die Energiestufe an der Grenzfläche, die bei organischen Halbleitern sehr hohe Exzitonenbindungs-

energie von mehreren 100 meV zu überwinden und die Ladungsträger zu trennen. Aufgrund der deutlich besseren Absorptionseigenschaften der Moleküle sind die typischen Schichtdicken der Tang-Bauteile wesentlich kleiner als bei einer Si-Solarzelle. Da die aktive Schicht selbst kein Feld durch einen Dotiergradienten aufweist, müssen Anoden- und Kathodenmaterialien mit stark unterschiedlichen Austrittsarbeiten das eingebaute Feld erzeugen. Alternativ lassen sich dafür Metalloxide oder dotierte organische Schichten neben den Kontakten einbauen (Abb. 3d). Eine weitere Optimierung ist möglich durch den Einbau spezieller ladungs- oder exzitonenblockierender Schichten. Bei Perowskitsolarzellen ist der Aufbau relativ ähnlich zur organischen LED (Abb. 3d), nur dass die Emissionsschicht gegen den Absorber Perowskit ausgetauscht wird. Hier kommen ebenfalls organische Schichten oder Metalloxide als Transport- und Blockerschichten zum Einsatz.

Vielschichtsysteme direkt vermessen

Die komplexen Vielschichtstrukturen kombinieren Materialien mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften. Für die Funktionalität und Effizienz dieser Bauteile ist das richtige Zusammenspiel der Energieniveaus entscheidend. Kommt es zwischen den Schichten zu ungewollten Injektions- oder Extraktionsbarrieren für die Ladungsträger,

Abb. 4 Mit UPS lässt sich die Ausbildung der Energieniveaus zwischen zwei Schichten verfolgen, beispielsweise einer Anode und einem organischen Halbleiter (a). Mit steigender Schichtdicke verändern sich das Vakuumniveau und die HOMO-Position (gestrichelte Linien). Hier bildet sich erst ein Grenzflächendipol (rot), dann eine Verarmungszone (schwarz) aus. Vermisst man so eine komplette OLED (b), findet man anstatt der einfachen Annahme des angeglichenen Vakuumniveaus (vgl. Abb. 3d) im realen Bauteil Bandverbiegung, eingebaute Felder und Grenzflächendipole.



kann das zu erhöhten Betriebsspannungen führen oder zu nichtstrahlender Rekombination, weil sich die Elektronen und Löcher im Bauteil aufstauen.

Sind die Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität der Einzelmaterialien bekannt, lässt sich der Verlauf der relevanten Energieniveaus im Bauteil abschätzen, wenn das Vakuumniveau als konstant angenommen wird (**Abb. 3b – d**). Diese nicht sehr intuitive Annahme, welche die Rolle des Fermi-Niveaus ignoriert, beruht auf dem Wissen, dass die Ladungsträgerdichten in undotierten Organischschichten mit etwa 10^{14} cm^{-3} sehr gering sind. Die Breiten der Verarmungszonen überschreiten daher die typischen Bauteildicken von einigen hundert Nanometern um ein bis zwei Größenordnungen. Ohne nennenswerten Ladungstransfer zwischen den Schichten ist nicht zu erwarten, dass sich das Vakuumniveau verschiebt.

Trotzdem ist die Energielandschaft in der Realität oft viel komplexer, und einzeln gemessene Werte ergeben häufig kein schlüssiges Bild. Grenzflächendipole sowie eingebaute Felder können vorhanden sein, und in manchen Materialien (vor allem dotierten Schichten) bestehen ausreichend hohe Ladungsträgerdichten, um Verarmungszonen auszubilden.

Um Abweichungen zwischen der realen und idealisierten Anordnung der Energieniveaus zu messen, kommt wieder die Photoelektronenspektroskopie ins Spiel, insbesondere wegen ihrer hohen Oberflächensensitivität. Die erzeugten Photoelektronen besitzen im Festkörper eine freie Weglänge von nur einigen Ångström, daher ist nur das Signal aus der obersten Monolage einer Probe detektierbar. Wird die zu untersuchende Grenzfläche schrittweise aufgebracht (jeweils nur wenige Å) und vermessen, ist es möglich, die Lage der Energieniveaus abhängig von der Schichtdicke nachzuvollziehen (**Abb. 4a**). Hiermit kann z. B. das reale Energieschema einer organischen Vielschicht-LED vermessen und dargestellt werden (**Abb. 4b**). Deutlich zeigt sich der Unterschied zur vereinfachten Annahme des konstanten Vakuumniveaus (vgl. **Abb. 3d**).

Solche Messungen helfen dabei, die Funktionsweise besser zu verstehen, Barrieren für den Ladungsträgertransport zu identifizieren und weitere Optimierungsmöglichkeiten zu erkennen. Auch bei Perowskithalbleitern geht es darum,

Korrelationen zwischen den gemessenen Energien und Bauteileffizienzen zu etablieren. Allerdings erweist sich hier die Interpretation als deutlich komplizierter, da Ionenwanderung, Oberflächendipole und Grenzflächenreaktionen eine wichtige Rolle spielen.

Die Photoelektronenspektroskopie in Kombination mit der Charakterisierung neuer Materialklassen ist ein Paradebeispiel dafür, wie Grundlagenforschung helfen kann, die Funktionsweise anwendungsrelevanter Bauteile zu verstehen und zu optimieren. Die hier vorgestellten organischen und Perowskithalbleiter können künftig weiter an Bedeutung gewinnen. Umso mehr wir über diese Materialien lernen, umso mehr Möglichkeiten werden sich für ihre Anwendungen ergeben.

Literatur

- [1] D. Weber, Zeitschrift für Naturforsch. **B 33**, 862 (1978)
- [2] NREL Efficiency Chart, www.nrel.gov
- [3] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. **48**, 183 (1986)
- [4] C. W. Tang und S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987)
- [5] S. Olthof, R. Meerheim, M. Schober und K. Leo, Phys. Rev. B **79**, 245308 (2009)

Die Autorin



Selina Olthof studierte Physik in Stuttgart und fertigte ihre Diplomarbeit am MPI für Festkörperphysik an. 2010 promovierte sie an der TU Dresden mit Auszeichnung. Im Anschluss forschte sie zwei Jahre in Princeton. Seit 2013 leitet sie eine Nachwuchsgruppe zur Oberflächenforschung an der Universität zu Köln. 2018 war sie im Rahmen eines Eleonore-Trefftz-Stipendiums für sechs Monate Gastprofessorin an der TU Dresden.

Dr. Selina Olthof, Universität zu Köln, Institut für physikalische Chemie, Luxemburger Str. 116, 50939 Köln

Das Physikportal

pro-physik.de



Registrieren Sie sich jetzt kostenfrei für das

COMSOL Webinar

Fluid-Struktur-Interaktion
simulieren

Donnerstag, 19. September 2019, 14:00 Uhr

http://bit.ly/pro-physik_FluidStruktur

WILEY-VCH