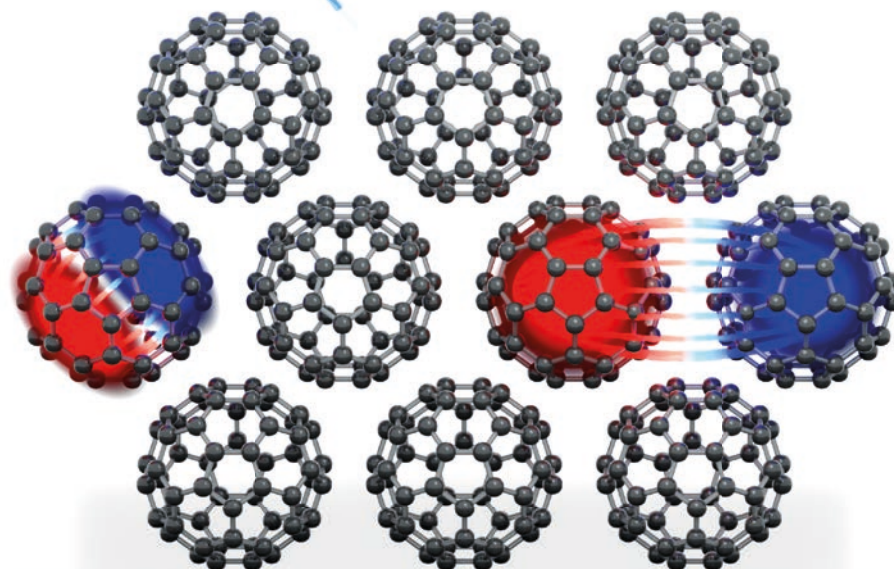
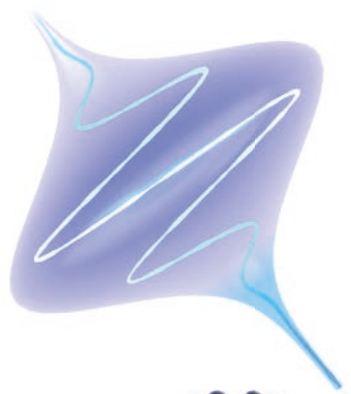




B. Arnoldi

Die Absorption von ultrakurzen Lichtpulsen führt in organischen Halbleitern wie C_{60} zu unterschiedlichen Arten von korrelierten Ladungsträgern (sog. Exzitonen): Ladungstransfer-Exzitonen mit Elektron (rote Ladungsdichte) und Loch (blaue Ladungsdichte) auf benachbarten Molekülen oder Frenkel-Exzitonen mit Elektron und Loch auf demselben Molekül.

GAEDE - PREIS

Angeregte Moleküle

Die Trennung von Ladungen kann ihren Transport in ultradünnen Halbleitermaterialien auf ultrakurzen Zeitskalen beeinflussen.

Benjamin Stadtmüller

Die Umwandlung von Licht in Ladungsträger und deren Transport zu elektrischen Kontakten sind die Hauptaufgaben organischer Halbleiter in Bauelementen der Informationstechnologie und Photovoltaik. Doch bislang ist wenig über die gegenseitige Beeinflussung beider Prozesse bekannt. Die zeitaufgelöste Photoelektronen-Spektroskopie mit ultrakurzen Pulsen im extremen UV-Bereich liefert Einblicke in die Kopplung von optischen und Transporteigenschaften in organischen Halbleitern.

Unser heutiges Leben ist ohne Halbleiter nicht mehr vorstellbar. So sind Halbleiterbauelemente wie Dioden und Transistoren als aktive Elemente in

Smartphones und Computern im Einsatz. In der Photovoltaik dienen Halbleiter dazu, Sonnenlicht in elektrische Ladungsträger umzuwandeln. Trotz etablierter Konzepte in der Halbleitertechnologie bleibt es ein großes Ziel, immer leistungsfähigere und kleinere Bauelemente zu realisieren. Insbesondere die Miniaturisierung ist eine große Herausforderung. Dies liegt vor allem an den energieintensiven und sehr aufwändigen Prozessen zur Herstellung und Strukturierung heutiger Halbleiter wie Silizium, Germanium und AlGaAs auf (Sub-)Mikrometerskalen.

Der Einsatz intrinsisch ultradünner halbleitender Materialien würde diese Prozesse erheblich erleichtern. Die Suche nach solchen Materialien beschäftigt die Grund-

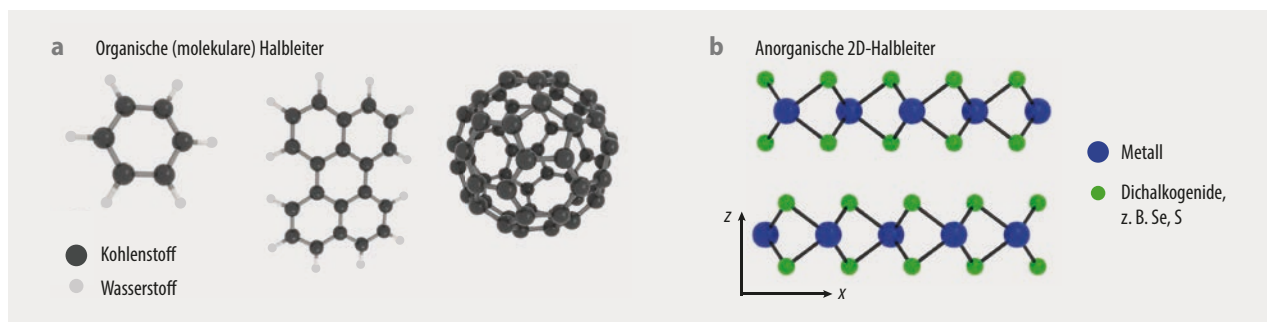


Abb. 1 Benzol (C₆H₆), Perylen (C₂₀H₁₂) und Fulleren C₆₀ sind Beispiele für organische Halbleiter (a). Übergangsmetall-Dichalkogenide zählen zu den 2D-Halbleitern (b).

lagenforschung seit Jahren. Das größte Anwendungspotenzial versprechen organische oder 2D-Halbleiter. Organische Halbleitermaterialien bestehen meist aus leichten Elementen wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, die zu kleinen aromatischen Molekülen oder langkettigen Polymeren verbunden sind (**Abb. 1a**). 2D-Halbleiter sind aus atomaren Schichten von Atomen oder kleinen Atomgruppen aufgebaut, wie etwa den Übergangsmetall-Dichalkogeniden (**Abb. 1b**). Innerhalb der Schichten treten starke Bindungen auf, zwischen den Schichten ist die Wechselwirkung nur schwach, sehr ähnlich zu Graphit. Dies ermöglicht es, verschiedene 2D-Materialien oder andere ultradünne Halbleiter miteinander zu kombinieren und neue Materialeigenschaften auf der Nanometerskala zu realisieren [1]. Die gezielte Auswahl von Metallatomen mit großen Ordnungszahlen kann zudem den Spinfreiheitsgrad der Elektronen aktivieren, was diese Schichtsysteme auch für die Spintronik interessant macht.

Die extreme chemische Flexibilität und inhärente Größe dieser Materialklassen weckt die Hoffnung auf eine baldige

Revolution der Halbleitertechnologie. Allerdings sind viele etablierte Gesetzmäßigkeiten optischer und elektrischer Eigenschaften von anorganischen kristallinen Volumenmaterialien nicht direkt auf ultradünne Materialien übertragbar. Grund dafür sind Quanteneffekte, die durch die starke räumliche Begrenzung der Ladungsträger auf wenige Nanometer entstehen [2]. Diese äußern sich etwa in einer starken Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die sowohl die optischen als auch die Transporteigenschaften dieser Materialien beeinflusst und potenziell sogar zu deren Kopplung führen kann.

Die Eigenschaften organischer Halbleiter

In organischen Materialien sind die optischen und die Transporteigenschaften an das delokalisierte π -Elektronensystem der Moleküle geknüpft. Das ist für das Valenzband (in organischen Halbleitern das höchstbesetzte Molekülorbital, Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) sowie für das Leitungsband (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) verantwortlich. Diese besetzten und unbesetzten Zustände sind, wie in allen Halbleitern, durch eine Bandlücke voneinander getrennt, deren Energie die Lichtemission und Absorption der Moleküle sowie deren elektronischen Transport bestimmt. Die optischen Eigenschaften beschreiben dabei die Absorption von Licht und die damit verbundene Erzeugung von Ladungsträgern. Hierbei bilden sich neue Quasiteilchen, sogenannte Exzitonen. Jedes Exziton besteht aus einem durch die Coulomb-Wechselwirkung gebundenen Elektron-Loch-Paar, das sich entweder auf einem einzelnen Molekül befindet (Frenkel-Exzitonen, **Abb. 2**) oder sich auf benachbarte Moleküle verteilt (Ladungstransfer-Exzitonen). Die Bindungsenergie beträgt bis zu 0,5 eV und prägt damit die optischen Eigenschaften molekularer Materialien auch bei Raumtemperatur [3]. Diese ungewöhnlich hohe Bindungsenergie folgt aus der räumlichen Begrenzung der optisch angeregten Ladungsträger auf einzelne oder benachbarte Moleküle und aus den dielektrischen Eigenschaften, d. h. der elektrischen Polarisierbarkeit und der damit verbundenen Vielteilcheneffekte des Molekülfilms. Als Folge ist das Energiespektrum dieser Quasiteilchen durch eine wasserstoffähnliche Reihe wohldefinierter Zustände innerhalb der HOMO-LUMO-Bandlücke gekennzeichnet (**Abb. 2a**).

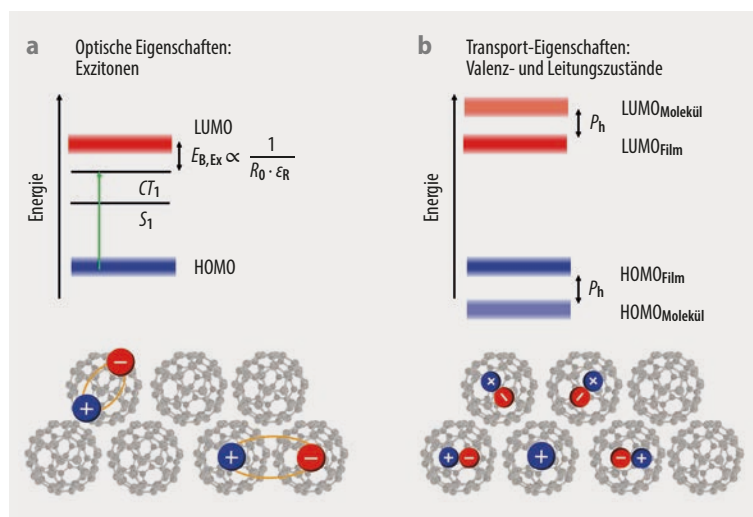


Abb. 2 Optische Anregungen innerhalb der fundamentalen Bandlücke zwischen HOMO und LUMO führen zu Quasiteilchenzuständen mit Bindungsenergie $E_{B,Ex}$. Die Elektron-Loch-Paare (Exzitonen) können auf einem Molekül (Frenkel-Exziton, S) oder auf benachbarten Molekülen (Ladungstransfer-Exziton, CT) lokalisiert sein (unten). Aufgrund der dielektrischen Abschirmung durch induzierte Ladungsträgerpolarisation der Nachbarmoleküle ändert sich die energetische Lage der Transportniveaus im Molekülfilm (HOMO/LUMO_{Film}) im Vergleich zum freien Molekül (b).

Die räumliche Begrenzung der Ladungsträger und die dielektrischen Eigenschaften beeinflussen auch die Transporteigenschaften (**Abb. 2b**). Gelangt eine Ladung von außen in den Molekülfilm, so polarisiert sie die umgebenden Moleküle und verändert damit deren Ladungsverteilung, die im einfachsten Fall als elektrischer Dipol darstellbar ist. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem injizierten Ladungsträger und der polarisierten molekularen Umgebung führt zu einem substanziellen Energiebeitrag, der die Energie der Transportniveaus (HOMO und LUMO) bestimmt [4]. Daher lassen sich die Transportniveaus in molekularen Filmen auch als Quasiteilchen beschreiben, nämlich als geladenes Teilchen in Wechselwirkung mit der polarisierten Umgebung (elektronisches Polaron). Da die optischen und Transporteigenschaften organischer Materialien die dielektrischen Eigenschaften und Vielteilchen-Wechselwirkungen in organischen Materialien widerspiegeln, sollten sie stark verwoben sein.

Um diese gegenseitige Beeinflussung zu erforschen, gilt es, beide Effekte gleichzeitig im selben Experiment sichtbar zu machen. Allerdings treten die charakteristischen Signaturen beider Prozesse meist auf unterschiedlichen Zeitskalen auf. Optisch angeregte Exzitonen existieren nach ihrer Anregung in molekularen Materialien höchstens einige hundert Nanosekunden. Sie erfordern daher zeitaufgelöste Verfahren mit ultrakurzen Laserpulsen. Für die Transporteigenschaften genügen spektroskopische Verfahren ohne zeitliche Auflösung, da sie sich aus Messungen des Ladungstransports oder der energetischen Position der Valenz- und Leitungszustände ableiten.

Spektroskopie auf ultrakurzen Zeitskalen

Eine Methode, die beides leisten kann, ist die Photoelektronen-Spektroskopie. Sie basiert auf dem Photoeffekt und erlaubt Messungen mit hoher Zeitauflösung. Licht ausreichender Energie kann in einem Material Elektronen heraus schlagen, deren kinetische Energie Rückschlüsse auf die Bindungsenergie der Elektronen im Festkörper zulässt. Die Valenzzustände organischer Halbleiter lassen sich für Photonenenergien von mindestens 20 eV untersuchen. Ihre energetische Lage liefert Hinweise auf die intrinsischen Eigenschaften des Ladungstransports.

Für die geforderte Zeitauflösung kommen Femtosekunden-Lichtpulse zum Einsatz. Heutzutage gelingt es, solche Pulse auch im Labormaßstab zu erzeugen. Mit kommerziellen Ultrakurzpulsverstärkersystemen, die meist Laserstrahlung im nahen Infrarot oder im sichtbaren Spektralbereich emittieren, lassen sich durch nichtlineare Prozesse (Erzeugung höherer Harmonischer) Photonenpulse mit einer Dauer von weniger als 100 fs und einer Photonenenergie bis in den extremen UV-Bereich erzeugen. Ein Anrege-Abfrage-Verfahren hilft, ultraschnelle Prozesse in Echtzeit abzubilden. Hierbei regt der ultrakurze Anregungspuls (grün in **Abb. 3**) das Material optisch an, ohne (im Idealfall) selbst Photoelektronen auszulösen. Der ultrakurze Abfragepuls (lila, **Abb. 3**) fragt die ausgelösten Veränderungen zu einem genau definierten Zeitpunkt ab. Idealerweise ist die Energie der Photonen genau so groß,

um ein Photoelektron herauszulösen, das die Information über den zu untersuchenden Prozess enthält. Je größer die Photonenenergie des zweiten Pulses, desto mehr Information leitet sich aus der zeitlichen Änderung des Photoemissionssignals ab.

Ladungstransfer in dünnen Filmen

Der Einfluss optisch angeregter Exzitonen auf die Transportniveaus in molekularen Halbleiterfilmen lässt sich auf diese Weise direkt nachweisen. Während durch die optische Anregung Exzitonen im Molekülfilm entstehen, enthält das durch den Abfragepuls ausgelöste Photoemissionssignal Informationen über die zeitliche Änderung der Anzahl vorhandener Exzitonen sowie über die durch die Exzitonen hervorgerufene zeitliche Änderung der Valenzbandzustände. Hiermit gelang es in den letzten Jahren, am Beispiel verschiedener Fullerenmoleküle zu zeigen, dass nicht alle Arten von Exzitonen die Valenzbandstruktur ändern [5, 6]. Optisch induzierte Ladungstransfer-Exzitonen rufen die deutlichsten Veränderungen hervor. Sie ändern lokal die energetische Lage der Valenzzustände des Moleküls um das Ladungstransfer-Exziton herum (**Abb. 4a**). Grund hierfür ist die räumliche Trennung des Elektron-Loch-Paares der Exzitonen auf benachbarte Molekülplätze. Dadurch wirken die Exzitonen wie kurzlebige Ladungsdefekte im Molekülfilm. Dies führt zu einer mikroskopischen, dipolartigen Ladungsverteilung innerhalb des Molekülfilms, die durch das zugehörige dipolartige elektrische Feld zu einer Polarisation der benachbarten Moleküle und damit zu einer Änderung der energetischen Lage der Valenzzustände der benachbarten Moleküle führt. Diese Änderung ist keineswegs homogen für alle Moleküle in der Nähe des Ladungstransfer-Exzitons, sondern hängt, wie die Stärke und

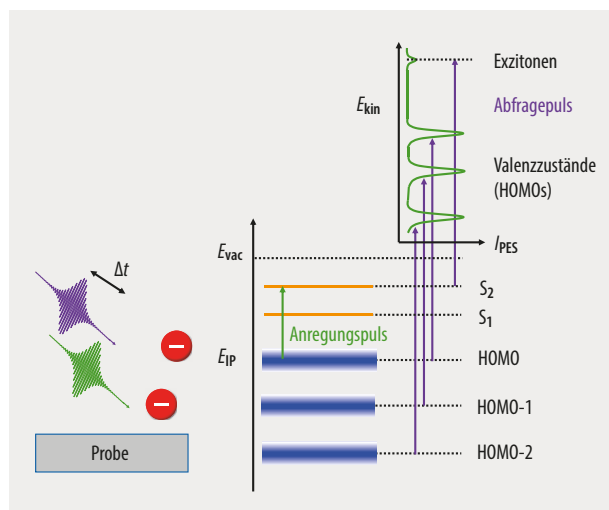


Abb. 3 Bei der zeitaufgelösten Photoelektronen-Spektroskopie regt ein Anregungspuls (grün) Elektronen aus dem Valenzband (HOMO) in exzitonische Zustände (S_i) an. Der um Δt verzögerte Abfragepuls (lila) löst Photoelektronen aus dem Valenzband und aus den exzitonischen Zuständen aus. Aus der zugehörigen kinetischen Energie der Photoelektronen lässt sich aufgrund der Energieauflösung auf die (Bindungs-)Energie der elektronischen Zustände im Festkörper schließen.

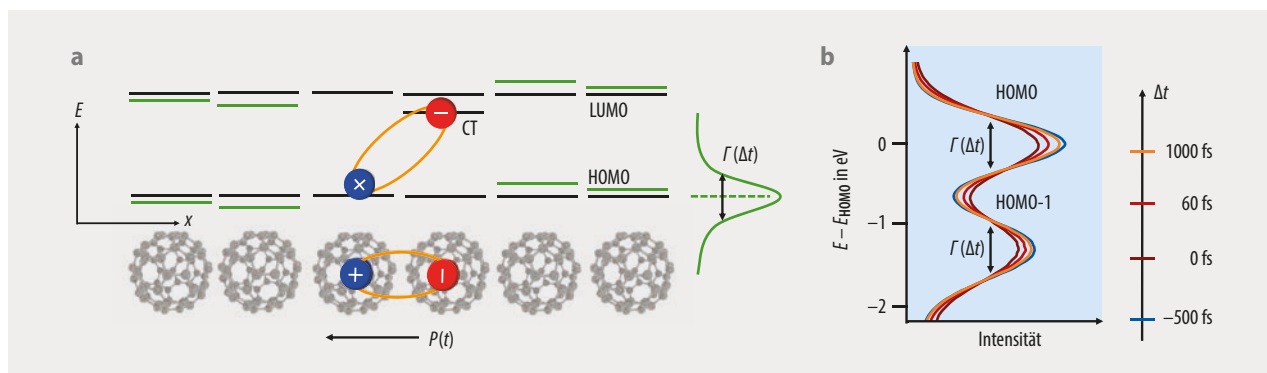


Abb. 4 Vor der optischen Anregung haben die Transportniveaus aller Moleküle des Films, dargestellt als 1D-Kette von C_{60} -Molekülen, die gleiche Energie (dargestellt als schwarze horizontale Linie) (a). Durch die Ladungstransfer-Exzitonen und das daraus resultierende dipolare elektrische Feld ändert sich lokal die Energielage der Molekülzustände benachbarter Moleküle. Betrag und Vorzeichen dieser Energieverschiebung hängen von der relativen Position zwischen Molekül und Exziton ab. Dies führt zu einer inhomogenen energetischen Verteilung der Transportniveaus innerhalb des molekularen Films. Zeitaufgelöste Photoemissionsmessungen an einem dünnen Film (10 Lagen) des Fulleren C_{60} [5] zeigen diese transiente Verteilung aller Valenzzustände während der Existenz von Ladungstransfer-Exzitonen im C_{60} -Film (b).

das Vorzeichen des elektrischen Feldes, von der relativen Position des Moleküls und des Ladungstransfer-Exzitons ab. Im räumlichen Mittel führen diese lokalen Variationen der Valenzbänder zu einer inhomogenen Verbreiterung aller Valenzzustände des Molekülfilms, die auch im Experiment zu beobachten sind (**Abb. 4b**) [5, 6]. Das zeitliche Verhalten der lokalen Valenzbandveränderung folgt präzise der Populationsdynamik der Exzitonen. Solange also Ladungstransfer-Exzitonen existieren, solange verändern sich lokal die Valenzzustände um das Exziton. Im Gegensatz dazu führen Exzitonen ohne Ladungstrennung (Frenkel-Exzitonen) zu keiner Polarisierung der umgebenden Moleküle und haben somit höchstens marginalen Einfluss auf deren Valenzzustände.

Separierte Ladungen

Diese Auswirkungen verschiedener Exzitonenarten in organischen Materialien bzw. Halbleitern auf die energetische Lage ihrer Transportniveaus zeigt deutlich die inhärente Kopplung von optischen und Transporteigenschaften. Auch wenn die Konsequenzen dieser Beobachtung für Anwendungen noch nicht abschätzbar sind, eröffnen sie in der Grundlagenforschung neue Möglichkeiten, den Ladungscharakter optisch angeregter Exzitonen mittels zeitaufgelöster Photoelektronen-Spektroskopie zu unterscheiden. Da Ladungstransfer-Exzitonen mit räumlich getrennten Elektronen und Löchern für die kurzzeitige Änderung der Transportniveaus verantwortlich sind, weckt dies die Hoffnung, die Valenzbandstrukturen anderer Klassen ultradünner Materialien durch Ladungsseparation gezielt manipulieren zu können. Hierfür bieten sich Grenzflächen zwischen unterschiedlichen Materialien an, da sich hier durch Anpassung der Energieniveaus Ladungstransferprozesse über die Grenzfläche gezielt steuern lassen. So wäre es möglich, Ladungs- oder Spininjektionsbarrieren an Grenzflächen auf den intrinsisch ultrakurzen Zeiten der Ladungsträgerdynamik gezielt zu verändern. Studien an Grenzflächen zwischen 2D-Materialien [7] oder zwischen ultradünnen organischen und anorganischen Halbleitern

[8] zeigten erste Hinweise auf die Machbarkeit dieses Ansatzes. Damit ist der Grundstein für die Kontrolle des Ladungs- und Spintransports in ultradünnen Halbleitern auf kleinsten Längen- und kürzesten Zeitskalen gelegt.

Literatur

- [1] V. A. K. Geim und I. V. Grigorieva, *Nature* **499**, 419 (2013)
- [2] G. D. Scholes und R. Rumbles, *Nat. Mat.* **5**, 683 (2006)
- [3] M. Pope und C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford Univ. Press, New York & Oxford (1999)
- [4] I. F. Torrente et al., *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 184001 (2008)
- [5] B. Stadtmüller et al., *Nat. Commun.* **10**, 1470 (2019)
- [6] S. Emmerich et al., *J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena.* **252**, 147110 (2021)
- [7] S. Aeschlimann et al., *Sci. Adv.* 6:eaay0761 (2020)
- [8] B. Arnoldi et al., arXiv:2304.10237 (2023)

Der Autor



DPG / Jürgen Loesel 2023

Benjamin Stadtmüller studierte Physik an der Uni Würzburg und promovierte am FZ Jülich und an der RWTH Aachen. Nach zwei Postdoc-Jahren wurde er 2015 als W1-Professor an die TU Kaiserslautern berufen. Von 2021 bis 2023 war er Lecturer und wissenschaftlicher Koordinator des TopDyn-Zentrums der Uni Mainz und Forschungsgruppenleiter an der RPTU Kaiserslautern-Landau. Seit August 2023 ist er Professor für Ultraschnelle Phänomene an Oberflächen am Fachbereich Physik der Rheinland-Pfälzischen Technischen Universität in Kaiserslautern.

Prof. Dr. Benjamin Stadtmüller, RPTU Kaiserslautern-Landau, Fachbereich Physik, Erwin-Schrödinger-Str., 67663 Kaiserslautern