

# Flach, flexibel und organisch

Der Weg der organischen Elektronik von der Grundlagenforschung bis zur Anwendung

Markus Schwoerer und Hans Christoph Wolf

Schon seit Langem ist bekannt, dass organische Materialien, speziell Polymere, nicht nur als Isolatoren, sondern auch als Leiter oder Halbleiter fungieren können. Aus kleinsten Anfängen in der Grundlagenforschung, die zunächst als reine Spielerei ohne Anwendung galten, ist es in den vergangenen zwanzig Jahren gelungen, Leuchtdioden, Feldeffekt-Transistoren und Solarzellen auf Basis organischer Materialien zu entwickeln. Inzwischen sind die ersten ausgereiften Produkte entstanden, die ein enormes Marktpotenzial versprechen.

Ohne Zweifel besteht aus wissenschaftlicher und technologischer Sicht der eigentliche Reiz, organische Materialien für die Elektronik zu verwenden, in der großen Variabilität ihrer physikalischen Eigenschaften. Die Moleküle oder Polymere der organischen Elektronik sind wegen ihres konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems ungesättigte Verbindungen des Kohlenstoffs. Davon gibt es fast unzählige viele, und ständig werden neue synthetisiert. Sie alle unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften. Das gilt nicht nur für ihre Farben, also für ihre optischen Absorptions- und Lumineszenzspektren, sondern auch für ihre Elektronenaffinitäten und Ionisationsenergien. Mit kleinen oder großen Variationen der Molekülstrukturen, also mit den Mitteln der präparativen organischen Chemie, lassen sich die elementaren physikalischen Eigenschaften organischer Halbleiter in kleinsten oder auch in großen Stufen variieren und optimieren. Dies betrifft besonders die elektronischen Bandlücken oder die Beweglichkeiten

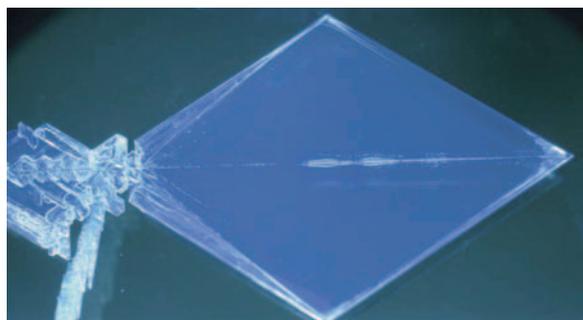
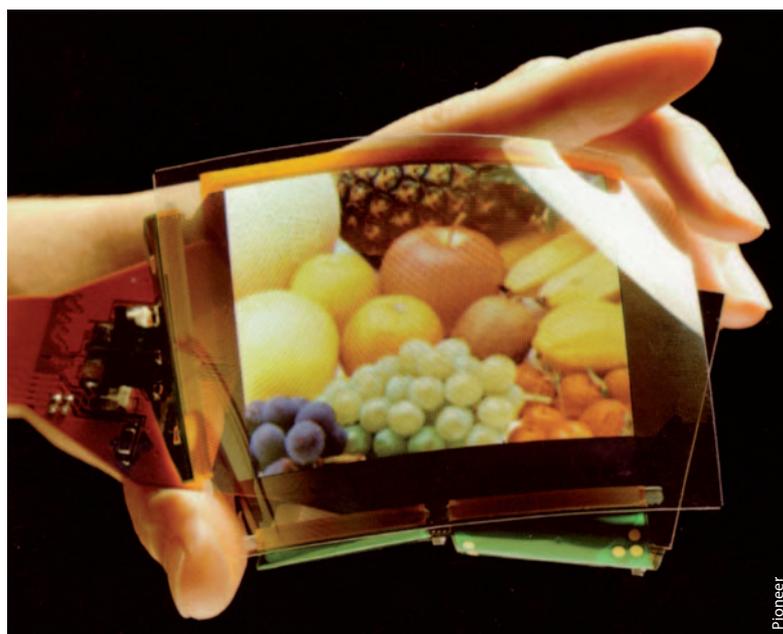


Abb. 1 An Anthracen-Kristallen wurde erstmals die Leitfähigkeit organischer molekularer Festkörper untersucht. Dieser durch Sublimation gezüchtete Einkristall aus zonengereinigtem Anthracen ist rund 5 cm groß.



Flexible Flachdisplays gehören zu den attraktivsten Anwendungen für organische Elektronik.

der Ladungsträger der aktiven Materialien für die organische Elektronik – ein fundamentaler Unterschied zur anorganischen Elektronik [1–3].

Fluoreszierende Festkörper aus organischen Molekülen werden bereits seit rund hundert Jahren erforscht (siehe Zeitleiste auf S. 31). So entdeckte z. B. der italienische Physiker Alfred Pochettino im Jahr 1906, dass ein Anthracen-Kristall elektrischen Strom leiten kann, wenn Licht auf ihn fällt (Photoleitung). Anthracen ist gewissermaßen der Prototyp der organischen molekularen Festkörper (Abb. 1). Das Anthracen-Molekül ( $C_{14}H_{10}$ ) ist ein ebener aromatischer Kohlenwasserstoff, der pro Kohlenstoffatom ein  $2p_z$ -Elektron enthält. Diese Elektronen bilden zusammen ein im Molekül delokalisiertes gekoppeltes System, das  $\pi$ -Elektronensystem. Der Beitrag der  $2p_z$ -Elektronen zur intramolekularen Bindung der Atome ist schwächer als die  $\sigma$ -Bindungen. Die intermolekulare Bindung der neutralen, nichtpolaren Anthracen-Moleküle ist verglichen mit den intramolekularen Bindungen der Atome schwach (van-der-Waals-Bindung). Daher besitzen die organischen molekularen Festkörper mit  $\pi$ -Elektronensystemen niedrige Schmelzpunkte und kleine Sublimationswärmen.

Prof. Dr. Markus Schwoerer, Universität Bayreuth, Lehrstuhl Experimentalphysik II, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth; Prof. Dr. Hans Christoph Wolf, 3. Physikalisches Institut, Pfaffenwaldring 57, 70550 Stuttgart

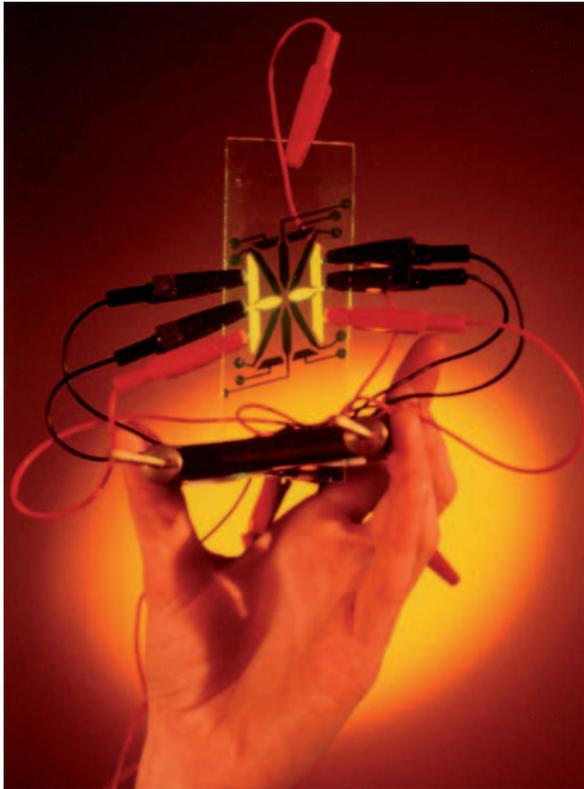


Abb. 2 Dieses Labormodell einer organischen Leuchtdiode (OLED) aus dem Jahr 1994 strahlt beim Anlegen einer Spannung von 5 V durch das optisch transparente Substrat Licht ab, dessen Farbe von den eingesetzten aktiven Materialien abhängt [4].

### Intensive Grundlagenforschung

Seit der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts sind sowohl organische Molekülkristalle als auch ungeordnete dünne Schichten aus organischen Molekülen oder Polymeren Gegenstand intensiver Forschung. Das betrifft ihre elektronischen, optischen, optoelektronischen und gitterdynamischen Eigenschaften. Zu den wesentlichen Fortschritten zählen dabei:

- Das Züchten hochgereinigter, perfekter organischer Molekülkristalle mithilfe der Zonenreinigung und der Sublimation. Pioniere auf diesem Gebiet waren u. a. Hans Christoph Wolf und Norbert Karl. Außerdem gelang es, mittels Elektrokristallisation Mischkristalle zu züchten, die stöchiometrisch aus zwei Sorten von Molekülen bestehen, deren Elektronenaffinität stark verschieden ist. Die Moleküle sind dann entweder schon im elektronischen Grundzustand ionisiert oder erst bei optischer Anregung. Im ersten Fall werden sie Charge-Transferkristalle oder Radikalionensalze genannt und können metallisch leitfähig oder supraleitend sein.
- Die gezielte Variation der organischen Moleküle, um dünne Molekül- oder Polymerschichten als Photoleiter für die Xerographie herzustellen. Ein entscheidender Schritt dieses Kopierverfahrens, nämlich die Speicherung des zu druckenden Bildes, beruht auf der Photoleitfähigkeit von Isolatoren. Heutzutage werden dazu in fast allen Photokopierern die Walzen nicht mehr mit Selen, sondern mit organischen Photoreszeptoren beschichtet.

- Die Analyse der elektronischen Struktur und Dynamik von Anregungszuständen organischer Festkörper durch hoch- und höchstauflösende spektroskopische und elektrooptische sowie theoretische Methoden. Nach Vorarbeiten in den 1920er-Jahren gehörten zu den Pionieren u. a. Aleksandr Davydov, Clyde Hutchinson jr., Joan van der Waals und Hans Christoph Wolf.
- Die intensive experimentelle und theoretische Erforschung der elektronischen Ströme, also der Injektion und der Beweglichkeiten von Elektronen und Defektelektronen („Löcher“). Auch hier waren deutsche Wissenschaftler Vorreiter: Im Bereich der höchstgereinigten Einkristalle ist Norbert Karl zu nennen, auf dem Gebiet der nichtkristallinen Schichten u. a. Heinz Bässler und Dietrich Haarer.

Etwa 1980 hatten sich die organischen Festkörper zu einem eigenständigen Gebiet der Festkörperphysik entwickelt. Neben den fluoreszierenden Molekülkristallen und dünnen Schichten waren viele organische Halbleiter und auch elektrisch hoch- und höchstleitfähige Kristalle („organische Metalle“) sowie organische Supraleiter in vielen ihrer Festkörpereigenschaften erforscht. Insbesondere waren die wesentlichen Unterschiede zu den anorganischen Halbleitern gut charakterisiert und verstanden. Diese grundlegenden Eigenschaften beschreiben Wolfgang Brütting und Walter Rieß in ihrem nachfolgenden Artikel.

In den Jahren 1987 und 1990 führten zwei Arbeiten weltweit zu einer Intensivierung der Grundlagenforschung an dünnen, nichtkristallinen Schichten und Schichtstrukturen aus organischen Molekülen und Polymeren (s. Zeitleiste). Dies ermöglichte den Durchbruch zu den technischen Anwendungen.

### Stabilität für die Anwendung

Lange Zeit galt die chemische Instabilität der ungesättigten organischen Verbindungen als nicht zu überwindender Nachteil für ihren Einsatz in der Elektronik. Die Ladungsträger in den organischen Halbleitern sind nämlich nichts anderes als positiv oder negativ gela-



Abb. 3 Besonders vielversprechend sind organische Materialien auch für günstige Elektronik in großen Stückzahlen, z. B. für intelligente Etiketten.

dene Moleküle, also Radikalkationen bzw. -anionen. Sie sind damit potenzielle Reaktionspartner für Sauerstoff, Wasser oder andere Verunreinigungen. Aber ebenso wie in der etablierten Halbleitertechnologie hat man auch in der organischen Elektronik inzwischen gelernt, solche Reaktionen durch Reinigung und Kapselung zu verhindern. Die Instabilität der organischen Substanzen ist daher kein prinzipielles Problem mehr.

Mithilfe minutiös abgestimmter organischer Mehrschichtstrukturen mit typischen Schichtdicken zwischen 1 und 100 nm sind inzwischen organische Leuchtdioden (OLED) mit hoher Effizienz, OLED-Bildschirme, organische Solarzellen und Feldeffekt-Transistoren entwickelt worden, auf welche die folgenden Beiträge dieses Schwerpunkthefts im Detail eingehen.

Mit OLEDs (Abb. 2) wurden und werden sowohl selbstleuchtende und hochauflösende Flachbildschirme als auch großflächige Lichtquellen entwickelt. Die Betriebslebensdauern von kommerziell eingesetzten OLED-Bildschirmen erreichen inzwischen zehntausend Stunden und mehr. Farbige Fernsehbildschirme auf Basis organischer Leuchtdioden sind schon heute weniger als drei Millimeter dick und in ihren optischen und visuellen Eigenschaften den LCD-Bildschirmen deutlich überlegen. Insbesondere ostasiatische Firmen planen die kommerzielle Produktion von OLED-TV-Bildschirmen ab 2008. Für 2011 wird der Verkauf von weltweit drei Millionen Stück prognostiziert. Kleinere Varianten, z. B. in Mobiltelefonen, sind schon heute auf dem Markt. Für 2007 wurde die Stückzahl auf 100 Millionen geschätzt, 35 Prozent mehr als im Jahr 2006.

Die organischen Solarzellen lassen sich in großflächiger Drucktechnik preisgünstig und flexibel, d. h. auf flexiblen Trägern („Kunststofffolien“) herstellen. Obwohl sie bezüglich ihres Wirkungsgrades bisher den konventionellen anorganischen Solarzellen unterlegen sind, verspricht man sich von ihnen einen Markt, der den der anorganischen Solarzellen ergänzt. Entsprechendes gilt für Lichtquellen aus OLEDs. Ein weiteres wichtiges Beispiel für eine künftige Anwendung könnte die Technologie der Radiofrequenzidentifikation (RFID) mit rein organischer „Wegwerfelektronik“ sein (Abb. 3).

## Zukünftige Entwicklungen

Das Gebiet der organischen Elektronik ist ein Paradebeispiel für interdisziplinäre Zusammenarbeit, sie erfordert Forschung und Entwicklung in der Festkörperphysik, der Halbleiterphysik, der organischen Chemie, der Polymerchemie, der theoretischen Physik und Chemie sowie der Verarbeitungstechnik und der Elektrotechnik.

Der lange Atem der Grundlagenforschung hat sich dabei gelohnt, denn inzwischen ist es sehr wahrscheinlich, dass in Zukunft eine wirtschaftlich relevante Elektronik entwickelt wird, die fast vollständig aus

## Grundlagenforschung zur organischen Elektronik



1906

Alfredo Pochettino entdeckt, dass der Anthracen-Kristall ein Photoleiter ist.

1908

Johannes Stark und Walter Steubing untersuchen den äußeren Photoeffekt von Anthracen und etwa 40 verwandten organischen Festkörpern.

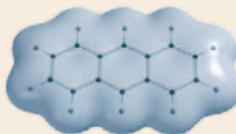
1910

■ W. E. Pauli entdeckt, dass die minimale Photonen-Energie zur Anregung des elektrischen Stroms deutlich größer ist als die zur Anregung der Fluoreszenz.

■ Johann Koenigsberger und Karl Schilling finden die „Elektrizitätsleitung durch Elektronen“ ohne Beleuchtung, also die Dunkelleitfähigkeit der großen Gruppe der fluoreszierenden organischen Festkörper.

1934

Alfred Winterstein, Karl Schön und Hellmuth Vetter finden die Sensibilisierung der Fluoreszenz damals unbekannter und nicht nachweisbarer Fremdmoleküle, die in sehr kleiner Konzentration im Anthracen-Kristall vorhanden sein mussten. Diese Sensibilisierung beruht auf der Energieübertragung durch neutrale Anregungszustände.



1938

James Franck und Edward Teller schätzen die mittlere Dauer für die Energieübertragung von einem Molekül zum nächsten ziemlich korrekt zu 300 fs ab und weisen darauf hin, dass dieser Mechanismus auch eine zentrale Rolle bei den Primärprozessen der Photosynthese spielt.

1964/65

Martin Pope et al. sowie Wolfgang Helfrich und W. G. Schneider untersuchen Elektrolumineszenz bei Anthracen-Kristallen zwischen zwei Elektroden, an denen Spannungen zwischen 50 und 2000 V anliegen.

### Ende der Sechzigerjahre

Donald F. Williams und Martin Schadt stellen aus einem 100 µm dicken Anthracen-Kristall erstmals eine organische Leuchtdiode (OLED) mit strukturierter Elektrode her, die eine Betriebsspannung von 100 V benötigt.



1977/78

Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa zeigen, dass Dotierung auch in organischen Polymeren möglich ist und hohe stationäre Ladungsträgerkonzentrationen und elektrische Leitfähigkeiten erzeugt. Dafür erhielten die drei Forscher 2000 den Nobelpreis für Chemie.

1987

Ching Wan Tang und Steven Van Slyke stellen dünne niedermolekulare Aufdampfschichten und daraus eine OLED her.

1990

Jeremy Burroughes, Donal Bradley, Richard Friend et al. schleudern dünne Polymerschichten auf ein Substrat und bauen damit eine OLED.

organischen Materialien besteht. Aber auch wenn dazu schon viele Komponenten vorhanden sind, gibt es noch viele Herausforderungen zu bewältigen. So sind z. B. aus organischen Schichten nichtflüchtige Speicherzellen zu entwickeln. Darunter versteht man elektronische Bauelemente, die Information speichern können, die auch ohne äußere Spannung („nach Abschalten des Computers“) erhalten bleibt. Auch dazu existieren bereits hoffnungsvolle Ansätze. Weitere anspruchsvolle Grundlagenforschung ist dabei aber unerlässlich und ein wichtiger Teil großer Entwicklungsprogramme im Bereich der organischen Elektronik, die 2007 an führenden Firmen der Elektrotechnik, der Chemie und der Optik in Deutschland und Europa gestartet sind. Hier werden selbstverständlich auch zahlreiche Institute der Universitäten und andere staatliche Forschungsgesellschaften mitwirken. Diese Programme werden vom BMBF und von der DFG im Rahmen von Schwerpunktprogrammen stark gefördert.

#### Literatur

- [1] M. Schwoerer und H. C. Wolf, Organische Molekulare Festkörper, Wiley-VCH, Weinheim (2005); Organic Molecular Solids, Wiley-VCH, Weinheim (2007)
- [2] W. Brütting (Hrsg.), Physics of Organic Semiconductors, Wiley-VCH, Weinheim (2005)
- [3] S. R. Forrest and M. E. Thompson (Hrsg.), Organic Electronics and Optoelectronics, Chemical Reviews **107**, 923 (2007)
- [4] M. Schwoerer, Physikal. Blätter, Januar 1994, S. 52

#### DIE AUTOREN

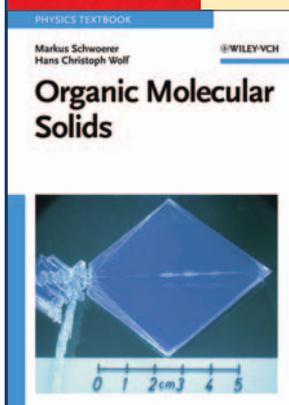
**Hans Christoph Wolf** studierte Physik, Chemie und Biologie in Freiburg und Tübingen, wo er 1952 promovierte. Von 1952 bis 1954 forschte er im Bereich Physikalische Chemie an der TH München. Nach einigen Jahren als Privatdozent an der TH Stuttgart wurde er 1964 ordentlicher Professor und Direktor des 3. Physikalischen Instituts der Universität Stuttgart. Er wurde 1997 emeritiert. Sein Forschungsgebiet war vor allem die Physik organischer Festkörper, aber auch die Spinresonanz-Spektroskopie von Farbzentren in Alkalihalogenid-Kristallen. Wolf ist Träger des Otto-Hahn-Preises der DPG und der Gesellschaft Deutscher Chemiker und Autor von drei Lehrbüchern (davon zwei mit H. Haken und eines mit M. Schwoerer).



**Markus Schwoerer** studierte Physik an der ETH Zürich und an der TH Stuttgart, wo er 1967 promovierte. Seit 1975 ist er Professor für Experimentalphysik an der Universität Bayreuth. Er wurde 2005 emeritiert. 1974 erhielt er den Jahrespreis für Chemie der Göttinger Akademie der Wissenschaften. Von 1996 bis 1998 war er Präsident der DPG, und seit 1999 ist er ordentliches Mitglied der Bayerischen Akademie der Wissenschaften. Sein Forschungsgebiet war die Physik organischer Festkörper. Auf diesem Gebiet verfasste er gemeinsam mit H. C. Wolf ein Lehrbuch, das in englischer und in deutscher Sprache erschienen ist.



## Wiley-VCH BOOK SHOP



M. Schwoerer / H. C. Wolf

### Organic Molecular Solids

This is the first comprehensive textbook on the physical aspects of organic solids. All phenomena which are necessary in order to understand modern technical applications are being dealt with in a way which makes the concepts of the topics accessible for students.

427 pp., Softcover, € 75.00  
ISBN: 978-3-527-40540-4

#### German edition:

400 S., Broschur, € 74,90  
ISBN: 978-3-527-40539-8

*Prices are subject to change without notice.*

You can order online via <http://www.wiley-vch.de>  
Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA · POB 10 11 61 · D-69451 Weinheim, Germany  
Phone: 49 (0) 6201/606-400 · Fax: 49 (0) 6201/606-184 · E-Mail: [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)

W. Brütting (ed.)

### Physics of Organic Semiconductors

Contains contributions from over 17 international research groups on various aspects of the field. Topics include the growth of organic layers and crystals, electronic properties at interfaces, photophysics and electrical transport properties, as well as applications.

536 pp., Hardcover, € 149.00  
ISBN: 978-3-527-40550-3

