

Grüne Elektronik

Naturstoffe für Solarzellen, OLEDs, Transistoren und Sensoren

M. Irimia-Vladu, E. D. Glowacki, A. Petritz, B. Striedinger, N. S. Sariciftci

Wird es in absehbarer Zukunft kompostierbare Solarzellen, Displays und Checkkarten geben? Wenn es gelingt, historisches Wissen über Naturstoffe mit neuen Erkenntnissen über photoaktive elektronische Bauteile zu verbinden, kann das gelingen.

Stichwörter: Naturstoffe, grüne Elektronik, organischer Feldeffekttransistor OFET (Bitte überall a) Trennlinien zwischen den 3 Spalten und b) die Leerzeile zwischen den Absätzen herausnehmen)

1 Einleitung

Elektronische Geräte und Halbleiterbauelemente sind heutzutage überall im Alltag anzutreffen und erleichtern unser Leben in vielfältiger Weise. Sie sind maßgeblich verantwortlich für den Fortschritt unserer Gesellschaft seit etwa der Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts. Unzweifelhaft wäre die Welt von heute eine völlig andere ohne die enormen Fortschritte, die die Elektronik in Form von Schaltkreisen und Speicherelementen, Prozessoren, Sensoren, Laseranwendungen, Displays, lichtemittierenden Dioden (LEDs), Solarzellen, etc. mit sich gebracht hat. Sie ist zum integralen Bestandteil unserer Geschäfts- und Alltagswelt geworden.

Die dabei zum Einsatz kommenden anorganischen Materialien, wie die meisten kommerziellen Halbleiter (Silizium, Galliumarsenid etc.), metallische Kontakte (aus Kupfer, Aluminium, Gallium, Indium, Lithium) sind essentielle Bestandteile dieser fortschreitenden „digitalen Revolution“. Sie sind jedoch, wie alle Bodenschätze, meist nur begrenzt vorhanden und erneuern sich nicht. Die bereits heute abnehmende Verfügbarkeit

mancher dieser Rohstoffe (und die oft moralisch fragwürdigen Bedingungen, unter denen diese gewonnen werden), die hohen Prozesstemperaturen und der Einsatz hochgiftiger Chemikalien in der konventionellen Halbleitertechnologie, sind daher aus Umwelt- sowie aus Kostenfaktoren heraus ein starker Motivator, nach alternativen Materialien und Produktionstechniken zu suchen.

Organische Materialien (Kohlenstoffverbindungen) bzw. die organische Elektronik an sich zeigen großes Potential für Entwicklungen hin zu umweltfreundlicheren, womöglich biologisch abbaubaren elektronischen Produkten, die noch dazu wesentlich günstiger in der Herstellung wären, da sie z.B. bei wesentlich geringeren Temperaturen verarbeitet werden können. Um dies zu erreichen ist es notwendig, Materialien mit den jeweils gewünschten Eigenschaften zu suchen und (weiter) zu entwickeln, welche bereits natürlich vorkommen und bekanntermaßen nicht toxisch und biologisch leicht abbaubar sind. Solche natürlich vorkommende und von der Natur abgeschauten Moleküle und

Verbindungen finden bereits heute im Labor ihren erfolgreichen Einsatz als Dielektrika (Isolatorschichten) und organische Halbleiter in organischen Feldeffekttransistoren (OFET), organischen photovoltaischen Zellen (OPV) und verschiedensten Sensorikanwendungen und brauchen oft den Vergleich mit konventioneller Siliziumtechnologie nicht zu scheuen [1].

2 Der organische Feldeffekttransistor OFET

Eines der einfachsten elektronischen Bauteile, das jedoch essentiell für die Entwicklung der Marktreife organische Elektronik ist, ist der OFET. Der Name „Transistor“ ist die Kurzversion von „transfer resistor“, was sinngemäß so viel bedeutet wie „regelbarer Widerstand“ und die Funktionsweise des Bauteils ausgezeichnet beschreibt. Der Feldeffekttransistor ist ganz allgemein ein Bauteil mit drei elektrischen Anschlüssen, wobei einer der Anschlüsse die anderen beiden steuert: legt man eine elektrische Spannung an die sogenannte Gate-Elektrode an, so verändert dies die Leitfähigkeit im Transistorkanal, welcher von den anderen beiden Elektroden

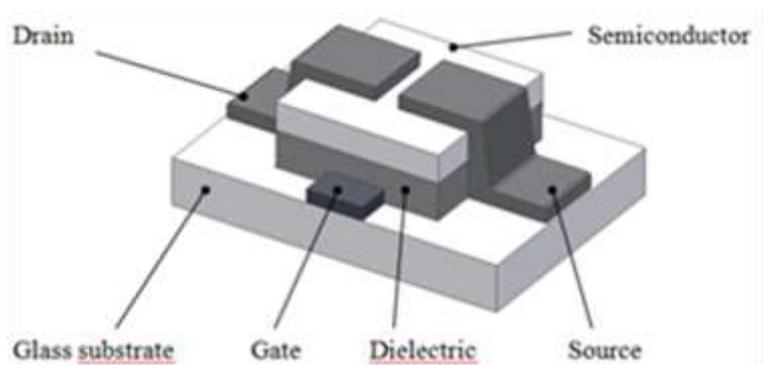
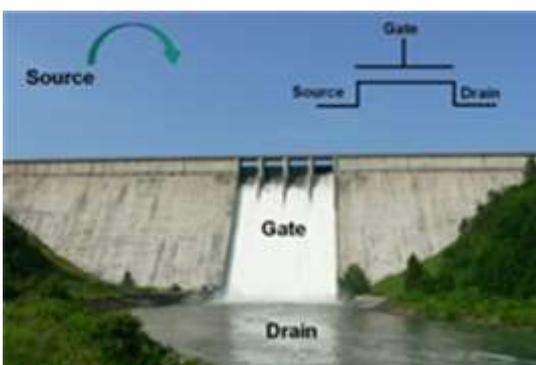


Abb. 1: Anschaulicher Vergleich zwischen einem Wasserkraftwerk und einem FET. Zu sehen ist das Wasserkraftwerk Bicaz in Rumänien ([links](#)). Aufbau eines OFET; zu sehen sind das Substrat, Gate/Source/Drain-Elektroden und die aktiven Schichten – Dielektrikum und Halbleiter. Übernommen aus [2].

(Source- und Drainelektrode) und dem dazwischenliegenden Halbleiter gebildet wird (siehe Abb. 1, rechts). Dieser Kanal befindet sich an der Grenzfläche (Interface) zwischen einem Nichtleiter (Isolator) und der Halbleiterschicht, dies sind die sogenannten „aktiven Schichten“ im OFET. Organische Feldeffekttransistoren sind dadurch gekennzeichnet, dass diese „aktiven Schichten“ durch organische Verbindungen realisiert sind (im Gegensatz zur konventionellen, siliziumbasierten Halbleitertechnologie). Ein anschauliches Beispiel für die Funktionsweise eines FET ist die Gewinnung elektrischen Stroms in einem Speicherkraftwerk (siehe Abb. 1, links) [2] wo eine Schleuse (analog zur Gate-Elektrode) den Wasserfluss zwischen zwei Endpunkten (analog zu Source- und Drain-Elektrode im Transistor) steuert. Im einen Fall wird eine Schleuse geöffnet, sodass Wasser von A nach B fließen kann, im anderen wird eine Spannung angelegt, sodass Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) zwischen zwei Elektroden fließen können.

Unter den zahlreichen, neuerdings für die Herstellung von OFETs eingesetzten Materialien befinden sich bekannte natürlich vorkommende Verbindungen und Stoffe wie Cellulose, Seide, Schellack, Stärke, Nucleinbasen, Aminosäuren, verschiedene Zuckerverbindungen, Karotinoide, Fisch-DNA, Indigoide, Anthrachinon und Acridon [3,4]. Viele dieser



Abb. 2: Symbolische Darstellung „grüner Elektronik“. Übernommen aus [1].

Verbindungen sind seit Jahrhunderten bekannt und waren erste Studienobjekte der modernen organischen Chemie. Darüber hinaus sind biologisch abbaubare Polymere aus Stärke oder aus Milchsäure heute kommerziell verfügbar und finden Anwendung z.B. als Substrate für durch Stoffwechselprozesse abbaubare, implantierbare Elektronik. Die Forschung an solchen umwelt- und bio-

freundlichen Materialien könnte zukünftig das Fundament für die Herstellung wirklich „grüner“ Elektronik bilden, wie in der symbolischen Darstellung in Abb. 2 angedeutet wird [1].

Bei einer Reihe von biologischen Materialien wurden vor kurzem dielektrische Eigenschaften nachgewiesen. Als Dielektrika wurden bereits einfachste Zucker (Glucose, Lactose und Saccharose), Gelatine, Nucleinbasen (Adenin, Guanin, Cytosin, Thymin), Seide [5], Schellack, natürliche Proteine vom Hühnerweiß, sowie eine Vielzahl biologisch abbaubarer und biokompatibler Moleküle [6] und Polymeren eingesetzt [1]. Zudem konnten bei einigen Materialien, wie z.B. bei natürlich vorkommendem Beta-Carotin und Indigo, Melanin [7], sowie Perylen, Acridon und Derivate von Anthrachinonen, halbleitende Eigenschaften gezeigt werden. Abb. 3 [8] zeigt eine Übersicht von Materialien aus dem täglichen Leben, welche als funktionelle Schichten in der organischen Elektronik (organische Feldeffekttransistoren) eingesetzt werden können.

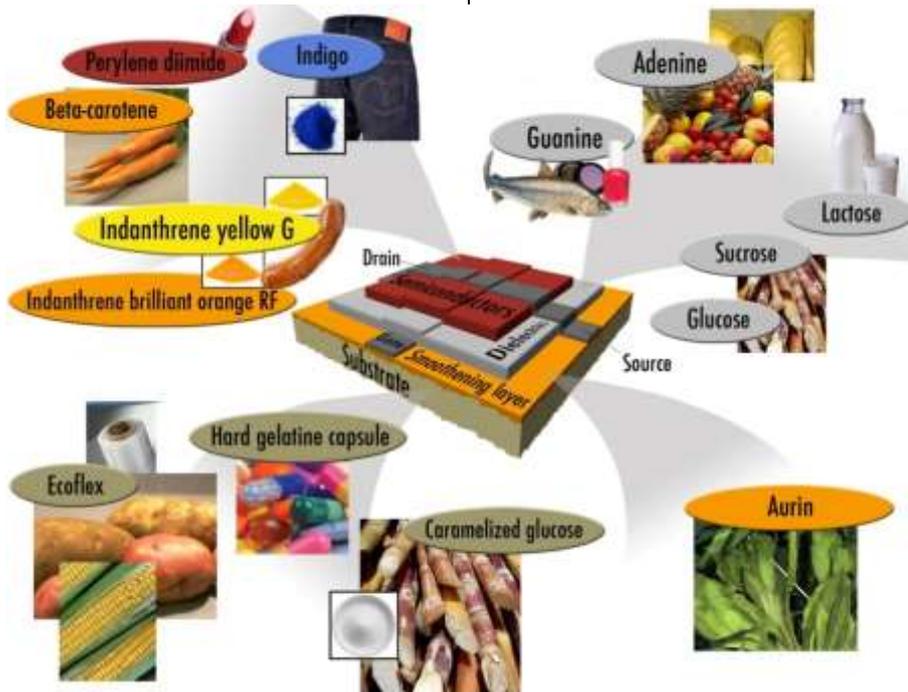


Abb. 3: Materialien, welche vielerorts im normalen täglichen Leben vorkommen, als funktionelle Schichten in organischen Feldeffekttransistoren. Übernommen aus [8].

3 Verbindung von altem Wissen und Hochtechnologie

In den letzten Jahren ist das wissenschaftliche Interesse an solchen Materialien bzw. Stoffen stark angestiegen. Einige Stoffe sind aber bereits seit Hunderten von Jahren bekannt. Die Verknüpfung von „alten“ Materialien mit der organischen Elektronik von heute doku-

mentiert ein besonders schönes Zusammenspiel von Geschichte und moderner Technik.

Das erste „altbekannte“ Material, das hier eine Rolle spielen könnte, ist Schellack. Es ist ein natürlich haftendes (adhäsives) Polymer, welches aus einer Mischung von aliphatischen und alizyklischen Hydroxysäuren, Wachsen und Pigmenten besteht. Die erste Beschreibung von Schellack erfolgte bereits vor rund 2000 Jahren in dem indischen Epos Mahabharata. In Asien wurde seit jeher Schellack aus den Abscheidungen der Lackschildläuse gewonnen und konventionell als Politurmittel für Holz eingesetzt. Aufgrund seiner hervorragenden Glättungseigenschaften wurde Schellack von den 1880-igern bis in den späten 1930-iger als Grundmaterial der 78 min⁻¹ Schallplatten verwendet. Auch heutzutage findet Schellack noch Verwendung, wie zum Beispiel in der Pharmaindustrie als Überzugsmittel für Medikamente, in der Naturkosmetik, aber auch im Lebensmittelbereich als Zusatzstoff E 904. In den neuesten Forschungen konnte Schellack erfolgreich als funktionelle Schicht (Dielektrikum, Substrat) in die organische Elektronik integriert werden [4].

Seide ist ein weiteres Material mit einer Jahrtausende alten Vergangenheit. Im alten China wurde Seide zur Herstellung hochqualitativer Textilien verwendet und war aufgrund seiner erstaunlichen mechanischen Eigenschaften, wie z.B. seiner hohen Flexibilität und seiner chemischen Stabilität hoch geschätzt und dementsprechend kostbar. Auch heute wird Seide noch zur Herstellung von Textilien verwendet, aber sie kommt auch in anderen Gebieten, wie der Medizin, zum Einsatz [9]. Seide besteht aus einer biokompatiblen Proteinfaser, was sie für ein großes Anwendungsspektrum attraktiv macht. Sie ist heute Spitzenreiter unter den Materialien für „grüne“ Elektronik. Ihre Anwendungen reichen von optoelektronischen Fasern bis zu medizinischen Implantaten.

Ein weiteres Beispiel für ein natürlich vorkommendes Pigment, welches das Interesse der organischen Elektronik-Szene geweckt hat, ist Melanin. Es tritt in zahlreichen Lebewesen (auch dem Menschen) natürlich auf und entsteht durch Oxidation der Aminosäure Tyrosin und seine anschließende Polymerisation. Hergestellt wird es von einer Grup-

pe spezialisierter Hautzellen, den Melanozyten. Die häufigsten Melanine sind das Eumelanin (braun-schwarzes Pigment), das für die menschliche Hautfärbung verantwortlich ist, und Phäomelanin, welches roten Haaren und auch Sommersprossen ihre Farbe verleiht. Melanine sind sehr effektive UV-Filter und absorbieren ca. 99.9 % der eintreffenden UV-Strahlung der Sonne – unser natürlicher Sonnenschutz. Das natürliche Auftreten und die Biokompatibilität dieser Stoffgruppe machen sie zu interessanten Forschungsobjekten, die womöglich eines Tages Einzug in die organische Elektronik halten werden [1,7].

Indigo und Purpur sind ebenfalls natürlich vorkommende Stoffe. Indigo wird aus der Pflanze Indigofera isoliert, während Purpur aus dem Fleisch der Purpurschnecke (Familie Muricide) gewonnen wird. Beide Farbstoffe waren äußerst kostbar und wurden seit der Antike zum Färben von Kleidung verwendet. Heutzutage wird Indigo fast ausschließlich synthetisch hergestellt (initiiert von Adolf Baeyer 1882) [10], aufgrund der großen Nachfrage nach blauem Baumwollgarn für die Jeansindustrie verwendet, welche jährlich über 20.000 Tonnen Indigo verarbeitet. Das Salz des Indigos hat eine geringe Toxizität und ist unter dem Namen Indigokarmin bzw. E 132 als Lebensmittelfarbstoff in der EU zugelassen. Indigo und Purpur konnten erfolgreich als halbleitende Materialien (Elektronen- und Lochleitung) in die organische Elektronik integriert werden [1, 11]. Ein Beispiel für organische Feldeffekttransistoren mit Indigo als Halbleiter und Schellack als Substrat wird in Abb. 4 gezeigt.

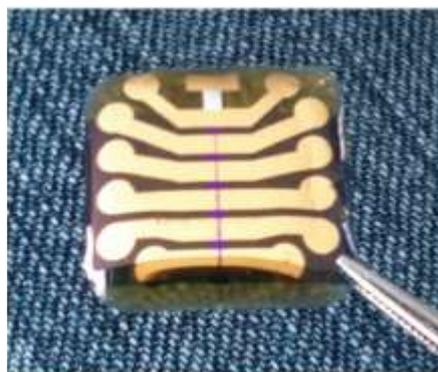


Abb. 4: Foto von Indigo-basierten organischen Feldeffekttransistoren auf einem Schellacksubstrat. Foto übernommen aus [11].

Die nächste wichtige Gruppe sind die diversen Zuckerverbindungen. Bereits

im Jahr 1747 [12] wurde von dem deutschen Wissenschaftler Andreas Marggraf die erste Extraktion und Kristallisation von Zuckern aus einer Vielzahl unterschiedlichster Pflanzen durchgeführt. Erst 65 Jahre später wurde von dem russischen Pharmazeuten Gottlieb Sigismund Kirchoff die Struktur von Glukose, einem Einfachzucker, entschlüsselt [13]. Basierend auf den Arbeiten der beiden Forscher wurden Ende des 19. Jahrhunderts von dem deutschen Chemiker Emil Fischer sowie einigen anderen Wissenschaftlern weitere Einfachzucker (Monosaccharide), wie Fruchtzucker (Fructose), Sorbose und Galactose, sowie Zweifachzucker (Disaccharide), wie zum Beispiel Milchsucker (Lactose) und Malzsucker (Maltose), identifiziert [14]. Das volle Verständnis über die Struktur von Mono- und Disacchariden, sowie weiteren komplexen Kohlenhydraten, sind auf die Arbeiten des britischen Chemikers Walter Norman Haworth in der erste Hälfte des 20. Jahrhunderts zurückzuführen.

Adenin und Guanin sind zwei Nucleinbasen. Als Bausteine der DNS sind sie in allen lebenden Zellen anzutreffen. Guanin kann unter anderem aus Fledermausdung oder auch aus Fischhaut bzw. den Fischschuppen gewonnen werden. Der schillernde Eindruck der Fischhaut kommt durch die Bildung einer kristallinen Struktur aus Guanin-Kristallen zustande. Zurzeit wird Guanin in der Kosmetikindustrie als Zusatzstoff in Shampoos, Cremes oder in künstlichen Fingernägeln verwendet. Adenin, Guanin sowie die anderen beiden DNS-Basen Thymin und Cytosin konnten erfolgreich als dielektrische Schicht in organische Feldeffekttransistoren eingesetzt werden [1,8].

Beta-Carotin ist ein weiteres Material mit einer langen Geschichte. Die erste erfolgreiche Synthese gelang dem deutschen Chemiker Hernan Wachenroder im Jahre 1831. Er extrahierte rote Kristalle aus der Wurzel einer Karotte und bezeichnete diese als „Carotin“ [15]. In den 50-er Jahren konnte Carotin erstmals künstlich von Karrer und Eugster hergestellt werden. Bereits vier Jahre später wurde „Carotin“ im industriellen Maßstab produziert und vermarktet. Heute findet Beta-Carotin hauptsächlich Anwendung im medizinischen bzw. biomedizinischen Bereich, sowie als Antiaging-„Wunderwaffe“, oder als Medikament zur Prävention von Herzerkran-

kungen. Die optischen, nicht-linear optischen, fluoreszierenden und halbleitenden Eigenschaften von Beta-Carotinoiden wurden von unterschiedlichen Forschungsgruppen untersucht.

Perylen, ein ungiftiges scharlachrotes Farbpigment, wird in der Kosmetikindustrie in Lippenstiften, Nagellacken und Haarfärbemitteln angewendet, aber auch in der Autoindustrie, sowie als roter Farbstoff für diverse weitere Anwendungen. Perylen wurde 1910 erstmals aus der natürlich vorkommenden Verbindung Naphthalin synthetisiert [16]. Perylene sind gute organische Halbleiter, welche vermehrt in organischen Solarzellen und Feldeffekttransistoren zum Einsatz kommen.

Indanthronfarbstoffe (yellow G, brilliant orange RF, blue RS) sind natürlich vorkommende Derivate von Anthrachinon und werden hauptsächlich in der Textilindustrie als Küpenfarbstoff verwendet. Diese Pigmente könnten als Farbfilter für bildgebende Anwendungen, aber auch als organische Halbleiter für die OFET Herstellung genutzt werden [8].

Im Zuge der rasanten Entwicklung der organischen Elektronik in den letzten Jahren erlebten viele der beschriebenen „alten“ Materialien eine unerwartete Renaissance. Zweifelsohne ist es zwar immer noch ein weiter Weg bis die sogenannte „grüne“ Elektronik allgegenwärtig sein wird, allerdings hält die Natur noch eine Unzahl an nicht ausreichend erforschten Verbindungen bereit und dient so als Vorlage und Inspiration für zukünftige Entwicklungen.

[1] M. Irimia-Vladu, *Green electronics: biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future*, *Chem. Soc. Rev.* 43, 588-610, (2013).

[2] M. Irimia-Vladu, N. Marjanovic, A. Vlad, A. Montaine Ramil, G. Hernandez-Sosa, R. Schwödiauer, S. Bauer, N.S. Sariciftci, *Vacuum-processed polyaniline-C60 organic field effect transistors*, *Adv. Mater.* 20, 3887-3892, (2008).

[3] A. Petritz, A. Wolfberger, A. Fian, A. Haase, M. Irimia-Vladu, H. Gold, T. Rothländer, T. Griesser, B. Stadlober, *Cellulose as biodegradable high-k dielectric layer in organic complementary inverters*, *Appl. Phys. Lett.* 103, 153303, (2013).

[4] M. Irimia-Vladu, E.D. Glowacki, G. Schwabegger, L. Leonat, H.Z. Akpınar, H. Sitter, S. Bauer, N.S. Sariciftci, *Natural resin shellac as substrate and dielectric layer for organic field-effect transistors*, *Green Chem.* 15, 1473-1476, (2013).

[5] R. Capelli, J.J. Amsden, G. Generali, S. Toffanin, V. Benfenati, M. Muccini, D.L. Kaplan, F.G. Omenetto, R. Zamboni, *Integration of silk protein in organic and light-emitting transistors*, *Org Electron.* 12, 1146-1151, (2011).

[6] M. Irimia-Vladu, N. Marjanovic, M. Bodea, G. Hernandez-Sosa, A. Montaine Ramil, R. Schwödiauer, S. Bauer, N.S. Sariciftci and F. Nüesch, *Small-molecule vacuum processed melamine-C60, organic field-effect transistors*, *Org. Electron.* 10, 408-415, (2009).

[7] A. Pezzella, J. Wünsche, *Eumelanin: an old natural pigment and a new material for organic electronics – chemical, physical, and structural properties in relation to potential applications*, in “Organic Electronics: Emerging Concepts and Technologies”, F. Cicoira, C. Santato Edt., 2013 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA.

[8] M. Irimia-Vladu, N.S. Sariciftci, S. Bauer, *Exotic materials for bio-organic electronics*, *J. Mater. Chem.* 21, 1250-1261, (2011).

[9] F. G. Omenetto, D. Kaplan, *New opportunities for an ancient material*, *Science*, 329, 528-531, (2010).

[10] A. Baeyer, V. Drewsen, *Darstellung von Indigoblau aus Orthonitrobenzaldehyd*. *Ber. Deut. Chem. Gesell.* 15, 2856-2864, (1882).

[11] M. Irimia-Vladu, E.D. Glowacki, P.A. Troshin, D.K. Susarova, O. Krystal, G. Schwabegger, M. Ullah, Y. Kanbur, M.A. Bodea, V.F. Razumov, H. Sitter, S. Bauer, N.S. Sariciftci, *Indigo-a natural pigment for high performance ambipolar organic field effect transistors and circuits*, *Adv. Mater.* 24, 375-380, (2012).

[12]. A.S. Marggraf, *Chymische Versuche, einen wahren Zucker aus verschiedenen Pflanzen, die in unseren Laendern wachsen, zu ziehen*, *Chymische Schriften*, Berlin 2, (1767); Published originally in *Histoire de l'Academie Royale des Sciences et Belles Lettres*, with title:

Experiences chymiques, faites dans le dessein de tirer um veritable sucre de diverses plantes, qui croissent dans nos contrées (1747).

[13] J.C.C. Schrader, *Über die neue von Kirchhof entdeckte Zuckergewinnung*, *Beiträge zur Chemie und Physik* 4, 108-110, (1812).

[14] H. Hlasiwetz, J. Habermann, *Zur Kenntnis einiger Zuckerarten (Glucose, Rohrzucker, Levulose, Sorbin, Phloroglucin)*, *Ann. Chem. Pharm.* 155, 120-144, (1870).

[15]. Wachenroder H., H. Wachenroder, *Über das Oleum radices Dauci aetherum, das Carotin, den Carotenzucker und den officinellen succus Dauci Geiger's* *Magaz. Pharm.* 33, 144-172, (1831).

[17] R. Scholl, C. Seer, R. Weitzenbock, *Perylen, ein hochkondensierter aromatischer Kohlenwasserstoff*, *Ber. Deut. Chem. Gesell.* 43, 2202-2209, (1910).

Anschriften der Verfasser

Dr. Mihai Irimia-Vladu (Korrespondenzautor), Andreas Petritz, Bernd Striedinger,

Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH, Weiz, Austria, Pichler-Straße 30. A-8160 Weiz, Mihai.Irimia-Vladu@joanneum.at

Prof. Dr. Niyazi Serdar Sariciftci, Dr. Eric D. Glowacki, serdar.sariciftci@jku.at

Linz Institute for Organic Solar Cells (LIOS), Physical Chemistry, Johannes Kepler Univ. Linz, Altenbergerstraße 69, 4040 Linz, Austria