

Institut für Angewandte Photophysik
Fachrichtung Physik
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
Technische Universität Dresden

**Photoinduzierte Absorptionsspektroskopie an
organischen, photovoltaisch aktiven
Donor-Akzeptor-Heteroübergängen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Doctor rerum naturalium)

vorgelegt von

Rico Schüppel

geboren am 25.08.1977 in Stollberg

Dresden 2007

Gutachter:

Prof. Dr. Karl Leo	Technische Universität Dresden
Prof. Dr. Dieter Neher	Universität Potsdam
Prof. Dr. Gerhard Gobsch	Technische Universität Ilmenau

Eingereicht am: 23.08.2007

Verteidigt am: 04.02.2008

Die vorliegende Arbeit wurde in identischer Form zur Begutachtung an der Technischen Universität Dresden eingereicht, lediglich diese Seite wurde verändert.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Photophysik organischer Halbleiter	5
2.1. Klassifikation organischer Halbleiter	5
2.2. Gebundene Anregungen in Molekülkristallen: Exzitonen	8
2.3. Zum Begriff der Konjugationslänge	11
2.3.1. Teilchen im Kastenpotenzial	12
2.3.2. Gekoppelte Oszillatoren	13
2.3.3. Reale Systeme und Übergang zum Polymer	13
2.4. Triplettzustände in organischen Halbleitern	14
2.4.1. Wechselwirkungsfreies Zweiteilchen-System	14
2.4.2. Energiedifferenz zwischen Singulett und Triplett	16
2.4.3. Übergangswahrscheinlichkeit und <i>Intersystem-Crossing</i>	18
2.5. Ladungsträger in organischen Halbleitern	19
2.5.1. Photogeneration von Ladungsträgern im Molekülkristall	20
2.5.2. Generation freier Ladungsträger am Heteroübergang	22
2.6. Transportvorgänge in organischen Halbleitern	26
2.6.1. Bandleitung, kohärenter Transport	27
2.6.2. Inkohärenter Transport	29
3. Anwendung organischer Halbleiter in Solarzellen	31
3.1. Photovoltaische Energiekonversion	31
3.2. Aktueller Stand der Forschung	33
3.3. Leerlaufspannung	34
3.4. Organische p-i-n Solarzellen	37
3.5. Konzepte zur Steigerung des Wirkungsgrads	38
4. Experimentelle Techniken	39
4.1. Präparation der Proben	39
4.2. Experimentelles	42
4.3. Rekombinationsdynamik und Lebensdauer	43
4.3.1. Photoinduzierte Absorption	44
4.3.2. Anregungsprofil dünner Schichten	45
4.3.3. Gepulste Anregung: Transiente Absorption	46
4.3.4. Stationäre und quasi-stationäre Anregung	48
4.3.5. Modulierte Anregung	49

5. Modellsystem Dicyanovinyl-Oligothiophen	61
5.1. Absorption und Emission	62
5.2. Energieniveauschema des DCV n T:C ₆₀ -Heteroübergangs	64
5.3. Lumineszenzlöschung	69
5.4. Sensibilisierte Emission	71
6. Photoinduzierte Absorption	75
6.1. Zur Interpretation der Spektren	75
6.1.1. Molekülgeometrie	76
6.1.2. Absorption der DCV n T-Tripletts und Kationen	77
6.2. Photoinduzierte Absorption an DCV n T-Einzelschichten	81
6.3. Photoinduzierte Absorption an DCV n T:C ₆₀ -Mischschichten	81
6.4. Rekombinationsdynamik der Tripletzzustände	84
6.4.1. DCV3T und DCV3T:C ₆₀	85
6.4.2. Diffusionslänge der DCV3T-Triplettexzitonen	92
6.4.3. DCV5T und DCV5T:C ₆₀	94
6.4.4. DCV4T und DCV4T:C ₆₀ sowie DCV6T und DCV6T:C ₆₀	98
6.5. Energie- und Elektronentransfer am Heteroübergang	99
6.5.1. Direkte und indirekte Besetzung des DCV n T-Tripletzzustands	100
6.5.2. Extrapolation von T=10K auf Raumtemperatur	108
6.6. Heteroübergang mit stärkerem Akzeptor: DCV5T:NTCDA	113
7. Anwendung der DCVnT in Solarzellen	117
7.1. Einfluss auf Leerlaufspannung und Sättigungsfaktor	117
7.2. Photoinduzierte Absorption an Solarzellen	121
7.3. Indirekte Tripletbesetzung in DCV3T:C ₆₀ -Solarzellen	125
8. Zusammenfassung und Ausblick	129
A. Anhang	135
A.1. Geometrie der Dicyanovinyl-Oligothiophene	135
A.2. Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole	137
Literaturverzeichnis	141

Veröffentlichungen

a) Beiträge in Zeitschriften

- R. Schueppel, K. Schmidt, C. Uhrich, K. Schulze, D. Wynands, J. L. Brédas, E. Brier, R. Reinold, H.-B. Bu, P. Baeuerle, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo: *Optimizing organic photovoltaics using tailored heterojunctions: A photoinduced absorption study of low band gap oligothiophenes*, zur Veröffentlichung eingereicht bei Phys. Rev. B (2007).
- R. Schueppel, C. Uhrich, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, R. Reinold, P. Baeuerle: *Enhanced photogeneration of triplet excitons in an oligothiophene:fullerene blend*, ChemPhysChem **8**, 1497-1503 (2007).
- C. Uhrich, R. Schueppel, A. Petrich, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, P. Kilickiran, E. Reinold, P. Baeuerle: *Organic thin-film photovoltaic cells based on oligothiophenes with reduced band gap*, Adv. Funct. Mater., im Druck befindlich, DOI 10.1002/adfm.200600100 (2007).
- K. Schulze, C. Uhrich, R. Schüppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, P. Baeuerle: *Efficient Vacuum-Deposited Organic Solar Cells Based on a New Low-Bandgap Oligothiophene and Fullerene C₆₀*, Adv. Mater. **18**, 2872 (2006).
- R. Schüppel, T. Dienel, K. Leo, M. Hoffmann: *Time-resolved luminescence quenching in thin films of perylene-tetracarboxylic-dianhydride*, J. Lum. **110**, 309 (2004).
- R. Gehlhaar, R. Schüppel, M. Koschorreck, T. Fritz, H. Fröb, M. Hoffmann, V.G. Lyssenko, K. Leo, L. Connolly, J. Wenus, D.G. Lidzey: *Time-resolved and cw photoluminescence from strongly coupled organic microcavities*, J. Lum. **110**, 354 (2004).

b) Patentanmeldungen

- M. Pfeiffer, R. Schüppel, C. Uhrich, A. Petrich, K. Leo, P. Baeuerle, P. Kilickiran, E. Brier: *Photoactive component with organic layers*, WO 2006/092135 A1
- M. Pfeiffer, C. Uhrich, A. Petrich, R. Schüppel, *Organic photoactive component*, WO 2006/092134 A1

c) Konferenzbeiträge

- R. Schueppel, K. Schmidt, C. Uhrich, K. Schulze, D. Wynands, J. L. Brédas, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, E. Brier, R. Reinold, H.-B. Bu, P. Baeuerle: *Tailored heterojunctions for efficient thin-film organic solar cells: a photoinduced absorption study*, Proceedings of SPIE Optics+Photonics, Photonic Devices+Applications, 6656-19, San Diego, USA (2007).

- R. Schüppel, K. Schmidt, C. Uhrich, K. Schulze, D. Wynands, J. L. Brédas, E. Brier, E. Reinold, H.-B. Bu, P. Bäuerle, B. Männig, M. Pfeiffer, K. Leo: *Efficient thin film organic solar cells containing low band gap oligothiophenes with tailored heterojunction level alignment* (Vortrag), Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, DS 6.3 (SYOE 2), Regensburg, Deutschland (2007).
- R. Schüppel, C. Uhrich, K. Schulze, M. Pfeiffer, B. Männig, K. Leo, E. Brier, R. Reinold, P. Bäuerle: *Enhanced photogeneration of triplet excitons in oligothiophene:fullerene blends* (Poster), International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM), 92-M, Dublin, Irland (2006).
- R. Schüppel, T. Müller, C. Uhrich, A. Petrich, M. Pfeiffer, B. Männig, K. Leo, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, *Enhanced intersystem crossing in oligothiophene:fullerene blends* (Poster), International Summer School, Advanced Phosphorescent Materials based on Organic Complexes of Platinum Group Metals, Krutyn, Mazurian Lake District, Polen (2006).
- R. Schüppel, T. Müller, C. Uhrich, A. Petrich, M. Pfeiffer, B. Männig, K. Leo, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, *Enhanced intersystem crossing in oligothiophene:fullerene blends* (Poster), Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, CPP 23.49, Dresden, Deutschland (2006).
- R. Schüppel, C. Uhrich, A. Petrich, M. Pfeiffer, K. Leo, P. Kilickiran, E. Prier, P. Bäuerle: *Organic thin-film photovoltaic cells based on low gap thiophene oligomers* (Poster), 8th European Conference on Molecular Electronics (ECME), Bologna, Italien (2005).
- R. Schüppel, T. Dienel, H. Proehl, K. Leo, T. Fritz, M. Hoffmann: *Optical processes at the PTCDA-TiOPc interface* (Poster), 325. Wilhelm und Else Heraeus Seminar, Organic Molecular Solids: Excited Electronic States and Optical Properties, Bad Honnef, Deutschland (2004).
- R. Schüppel, K. Leo, M. Hoffmann: *Exciton transport in PTCDA layers studied by time-resolved, temperature dependent surface quenching experiments* (Poster), In: Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, HL 12.97, Regensburg, Deutschland (2004).

1. Einleitung

Derzeit wird in der medialen Öffentlichkeit eine breite Diskussion zum Klimawandel geführt. Ein Meilenstein in der weltweiten öffentlichen Wahrnehmung war sicherlich der 2007 mit dem Academy Award (Oscar) prämierte Dokumentarfilm „Eine unbequeme Wahrheit“ (orig.: „An Inconvenient Truth“) des ehemaligen amerikanischen Vizepräsidenten Al Gore. Der Ende Oktober 2006 veröffentlichte, von der britischen Regierung unter Tony Blair in Auftrag gegebene Stern-Report [1] zeigt die ökonomische Notwendigkeit ökologischer Handlungsweisen klar auf.

Der durch den CO₂-Ausstoß verursachte Treibhauseffekt wird sich langfristig nachteilig auf das Weltklima auswirken. In dem im Dezember 1997 verabschiedeten und im Februar 2005 in Kraft getretenen Kyoto-Protokoll (Zusatzprotokoll zur Ausgestaltung der Klimarahmenkonvention (UNFCCC) der Vereinten Nationen [2]) verpflichteten sich die Vertragsstaaten zur Senkung des weltweiten CO₂-Ausstoßes (sowie 5 weiterer Treibhausgase), wobei die Industrienationen ihre Emission bis 2012 um durchschnittlich 5,2% im Vergleich zum Niveau von 1990 senken wollen.

Die vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit in Auftrag gegebene Leitstudie zur „Ausbaustrategie Erneuerbarer Energien“ [3] entwickelt ein Szenario zur Senkung der auf Deutschland bezogenen Klimagasemission bis 2050 um 20% gegenüber dem Niveau von 1990, unter gleichzeitigem Verzicht auf Kernenergie. Zur Erreichung dieses Zieles soll im Jahr 2020 bereits 27,3% der gesamten Bruttostromerzeugung (gegenüber 10,4% im Jahre 2005) aus erneuerbaren Energien resultieren, bis 2050 soll dieser Anteil sogar auf 77% ansteigen. Der Anteil der Photovoltaik soll entsprechend dieser Prognosen bis zum Jahr 2020 gegenüber 2005 um einen Faktor 7 von 1,3 TWh/a auf 8,9 TWh/a anwachsen.

Derzeit wird die photovoltaische Stromerzeugung nahezu ausschließlich über konventionelle Silizium-basierte Solarzellen realisiert. Organische Dünnschicht-Solarzellen sind zur Zeit noch Gegenstand der Forschung, als Markteintrittsschwelle werden Wirkungsgrade um 10% in Verbindung mit einer entsprechenden Langlebigkeit und kostengünstigen Produktion der Solarzellen erwartet [4]. Aktuell werden Wirkungsgrade um 5% erreicht, Tandemzellen erreichen über 6% [5]. Zu Beginn dieser Arbeit (im Jahr 2004) waren in der Literatur organische Solarzellen mit maximalen Wirkungsgraden zwischen 2% und 4% zu finden.

Die photovoltaische Aktivität resultiert in organischen Solarzellen aus der das Sonnenlicht absorbierenden Schichtkombination, dem Donor-Akzeptor-Heteroübergang. Solche Grenzflächen zwischen verschiedenen Materialien dienen der effizienten Ladungsträgertrennung, wobei sich das Spenden (lat.: *donare*) sowie das Akzeptieren auf den Transfer von Elektronen bezieht. Im Bereich der kleinen Moleküle ist z.B.

Kupfer- oder Zink-Phthalocyanin und Fulleren C_{60} eine Materialkombination, die einen guten Wirkungsgrad der Solarzelle ermöglicht. Diese Schichtkombination hat nahezu ideale Konversionseigenschaften, deckt allerdings einen gewissen Spektralbereich im Grünen (um 550nm) sowie im Infraroten nicht ab, d.h. die in diesem Spektralbereich vorhandene Energie des Sonnenlichts kann nicht genutzt werden. Zudem zeigen die Solarzellen mit $CuPc/C_{60}$ eine geringe Leerlaufspannung (0,6V).

Eine der wesentlichen Zielstellungen der Arbeiten am Institut für Angewandte Photophysik war es mit Beginn 2004 daher, Donor-Akzeptor-Heteroübergänge zu finden, deren Absorptionsspektrum diese spektrale Lücke des $ZnPc/C_{60}$ -Heteroübergangs für eine Verwendung in Tandemzellen ausfüllen. In weiterführenden Arbeiten könnte ebenso der Infrarot-Bereich abgedeckt werden. In Solarzellen mit C_{60} als Akzeptormaterial und den p-dotierten Löchertransportschichten in PII oder MIP Strukturen sind die Energieniveaus aller beteiligten Schichten bereits gut angepasst, die Solarzellen sind in Bezug auf Serienwiderstand und Kontaktverhalten nahezu optimiert. Daher lag der Fokus auf dem Auffinden eines Donors zur Verwendung im Heteroübergang mit C_{60} , wobei dieses Donormaterial im Bereich um 550nm absorbieren sollte.

Gleichzeitig sollte in den Solarzellen, die bezüglich des Absorptionsspektrums optimiert sind, eine maximale Leerlaufspannung erzielt werden. Diese trägt ebenso zu einer Optimierung des Wirkungsgrads bei. Die komplexen Mechanismen, die die Leerlaufspannung bestimmen, können noch nicht als vollständig verstanden gelten. Ein wesentliches Kriterium zur Erhöhung der Leerlaufspannung ist die Anpassung der Energieniveaus am Donor-Akzeptor-Heteroübergang. Durch die geplante Verwendung des Donors im Heteroübergang zu C_{60} ist die Lage der Energieniveaus der zu suchenden Substanz festgelegt. Die Notwendigkeit einer effizienten Ladungsträgertrennung ist dabei durch eine hinreichende Stufe im Ionisationspotenzial sowie in der Elektronenaffinität am Heteroübergang zu berücksichtigen. Zur Maximierung der Leerlaufspannung muss diese Überschussenergie, d.h. die Energiedifferenz zwischen Exziton und freiem Ladungsträgerpaar, auf das notwendige Minimum reduziert werden.

Die Materialklasse der Oligothiophene, die bezüglich Löcherbeweglichkeiten und Absorptionskoeffizienten aussichtsreiche Voraussetzungen haben, lassen dementsprechend gute optische und elektronische Eigenschaften für die Solarzellen erwarten. Um die erwähnte Anpassung der Energieniveaus sowie die geeignete spektrale Lage zu gewährleisten, müssen die unsubstituierten Oligothiophene allerdings modifiziert werden; diese Anpassung erfolgt durch die DCV-Akzeptorgruppen (Dicyanovinyl).

Die entsprechende Synthese der Materialien an der Universität Ulm in der Gruppe um Peter Bäuerle schaffte die Möglichkeit, die maßgeschneiderten Substanzen in einer ersten praktischen Anwendung zu untersuchen. Die entsprechenden Solarzellen sind durch die Arbeiten von Christian Uhrich (DCV3T, DCV4T), Kerstin Schulze (DCV5T) und David Wynands (DCV6T) am Institut für Angewandte Photophysik entstanden. In zeitlicher Abfolge wurde zunächst DCV3T, DCV5T, DCV6T und schließlich DCV4T synthetisiert und untersucht. Die resultierenden Wirkungsgrade für DCV3T (ca 2,3% [6]) blieben hinter den Erwartungen zurück. Die Verwendung von DCV5T brachte den gesuchten Erfolg. Solarzellen mit DCV5T erreichen einen

Wirkungsgrad von 3,4% bei einer Leerlaufspannung von 1,0V [7].

Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag zum Verständnis des Wirkungsmechanismus dieser Solarzellen und befasst sich dazu mit der spektroskopischen Untersuchung der Energie- und Ladungsträgertransferprozesse in photovoltaisch aktiven, organischen Mischschichten. Die untersuchte Serie der Oligothiophenderivate (DCV n T) findet in diesen Mischschichten überwiegend als Donor Verwendung, als Akzeptor-substanzen werden Fulleren C₆₀ und NTCDA (ein Perylenderivat) untersucht. Zudem wird auf die Korrelation zwischen der Leerlaufspannung der DCV n T:C₆₀-Solarzellen und dem Ionisationspotenzial der DCV n T eingegangen. Diese Diskussion wird mit dem Ziel geführt, die untersuchten Elektronentransferprozesse durch demonstrierte Anwendbarkeit zu beleben und gleichzeitig das Verständnis um die Wirkungsweise der organischen Solarzellen, insbesondere mit Hinblick auf die Ursache der Leerlaufspannung, zu fördern. Die dabei betrachteten Solarzellen sind aus Arbeiten anderer Mitarbeiter des Instituts für Angewandte Photophysik der Technischen Universität Dresden hervorgegangen. Die zitierten Resultate sind mit einer anderen Blickrichtung entstanden, daher ist die hier geführte Diskussion dieser Ergebnisse keinesfalls redundant. Selbstverständlich wird deutlich zwischen eigenen Arbeiten des Autors und Fremdmaterial getrennt, die entsprechenden Resultate sind bezüglich ihrer Urheberschaft gekennzeichnet.

Ausgehend von einigen allgemeinen Betrachtungen zu organischen Halbleitern werden in Kapitel 2 die Grundlagen der Molekülkristalle, deren spektroskopische Eigenschaften sowie die der Ladungsträgergeneration zugrunde liegenden Mechanismen dargestellt. Die Funktionsweise der organischen Solarzellen ist in Kapitel 3 beschrieben, wobei besonderes Augenmerk auf die Entstehung der Leerlaufspannung in den komplexeren Konzepten mit dotierten Transportschichten (p-i-n Solarzellen) gelegt wird. Die verwendeten experimentellen Techniken werden in Kapitel 4 erläutert. Besondere Aufmerksamkeit erhält die photoinduzierte und transiente Absorption, die zur Detektion der angeregten Zustände in organischen Halbleitern auf der μ s-Zeitskala dient. Im Hinblick auf die auszuwertende Rekombinationsdynamik wird ein ausführlicher Überblick über den Einfluss der Modulationsfrequenz auf das Messsignal der photoinduzierten Absorption gegeben.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Dicyanovinyl-Oligothiophene werden in Kapitel 5 vorgestellt, wobei die gezielte Synthese der Materialien in der Arbeitsgruppe um Peter Bäuerle (Universität Ulm) motiviert und die für den Heteroübergang zu Fulleren C₆₀ maßgeschneiderten Charakteristika der Oligothiophenderivate diskutiert werden. Die photoinduzierte Absorption an diesem Modellsystem wird in Kapitel 6 dargestellt, die eindeutige Identifikation der Beiträge in den Spektren der photoinduzierten Absorption ist durch Vergleich mit externen Daten (TD-DFT Rechnung, Kationenspektroskopie in Lösung) gewährleistet. In diesen Untersuchungen wird eine indirekte Besetzung des Triplettzustands der Oligothiophenderivate am Heteroübergang zu C₆₀ festgestellt und innerhalb der homologen Reihe der Oligothiophene auf verschiedene Energie- und Elektronentransferprozesse zurückgeführt.

Die Verwendung der Oligothiophenderivate in organischen Solarzellen ist in Ka-

pitel 7 beschrieben. Dabei wird insbesondere auf die Korrelation zwischen erzielter Leerlaufspannung und der Anpassung der Energieniveaus am DCVnT:C₆₀-Heteroübergang eingegangen. Weiterhin werden die Kenndaten der Solarzellen mit Hinblick auf die aus der photoinduzierten Absorption getroffenen Aussagen zur Ladungsträgertrennung am Heteroübergang zu C₆₀ diskutiert. In der Anpassung der Energieniveaus zur Steigerung der Leerlaufspannung ist die energetische Lage der Triplettzustände zu berücksichtigen. Falls die Rekombination des geminalen/freien Ladungsträgerpaares in den Triplettzustand energetisch günstig ist, können die am Heteroübergang aus dem Singulettzustand heraus getrennten Ladungsträger nicht für die photovoltaische Anwendung genutzt werden. Der nur bezüglich der Leerlaufspannung optimierte Heteroübergang führt daher nicht zu einem optimalen Wirkungsgrad der Solarzelle. Der erzielbare Wirkungsgrad ist vielmehr durch das Wechselspiel zwischen maximaler Leerlaufspannung, Dissoziation der Ladungsträger am Heteroübergang und Rekombination in den Triplettzustand bestimmt. Diese Rekombination ist ein durch die Optimierung des Heteroübergangs induzierter Verlustmechanismus. Diese Beeinflussung des Funktionsprinzips, d.h. der Zusammenhang zwischen hoher Leerlaufspannung und Rekombination in den Triplettzustand, ist eine neuartige Feststellung. Die Auswahlkriterien der Donormaterialien müssen demnach um den Aspekt der energetischen Lage des Triplettzustands erweitert werden.

2. Photophysik organischer Halbleiter

In diesem Abschnitt werden einige Grundbegriffe zur Halbleiter- sowie zur Molekülphysik erläutert. Die organischen Halbleiter stellen gewissermaßen die Verbindung zwischen beiden Teilbereichen der Physik dar. Die organischen Halbleiter wurden bereits in den 1940er bis 1960er Jahren intensiv untersucht, führten aber zum damaligen Zeitpunkt in Ermangelung unmittelbarer Anwendbarkeit und nicht zuletzt aufgrund der überragenden Erfolge der anorganischen Halbleitertechnologie eher ein Schattendasein und gerieten etwas ins Abseits.

Die verbesserte Aussicht auf Anwendungen infolge einiger Durchbrüche im Bereich der Leuchtdioden sowie der Photovoltaik führte in den 1990er Jahren zu einer Wiederbelebung der Arbeiten an organischen Halbleitern. Heute sind bereits die ersten Produkte im Bereich der Flachbildschirme auf dem Markt zu finden, damit verbunden sind Teile der Forschung in den industriellen Bereich übersiedelt.

Im Bereich der organischen Solarzellen ist die korrekte Beschreibung der Wirkmechanismen, insbesondere im Hinblick auf die Leerlaufspannung, Gegenstand aktueller Forschung. Die Photogeneration freier Ladungsträger hingegen ist weitgehend verstanden und wird in diesem Kapitel diskutiert. Weiterhin wird auf die Abhängigkeit der Absorptionsbanden von der Kettenlänge eingegangen und die Triplettzustände allgemein eingeführt. Letztere spielen für die Solarzellen mit hoher Leerlaufspannung eine entscheidende Rolle.

2.1. Klassifikation organischer Halbleiter

Unter organischen Halbleitern kann man ganz allgemein die Verbindungen des Kohlenstoffs (außer dessen Oxide, Kohlensäure und Karbonate) verstehen, sofern sie die weiter unten diskutierte Bedingung bezüglich der Lage des Fermi-Niveaus innerhalb einer Bandlücke erfüllen. In einem etwas engeren Sinne versteht man lediglich Kohlenstoffverbindungen mit konjugiertem π -Elektronensystem als organische Halbleiter.

In der quantenmechanischen/quantenchemischen Beschreibung der Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen betrachtet man deren Valenzelektronen und hat als Ausgangspunkt die Atomorbitale ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$). Die sp^2 -Hybridisierung als Übergang zu neuen Basisfunktionen ergibt einfachere Überlappungsverhältnisse der Orbitale zwischen den Atomen und macht eine qualitative Beschreibung möglich. Eine schematische Darstellung der sp^2 -Hybridisierung ist in Abb. 2.1 wiedergegeben.

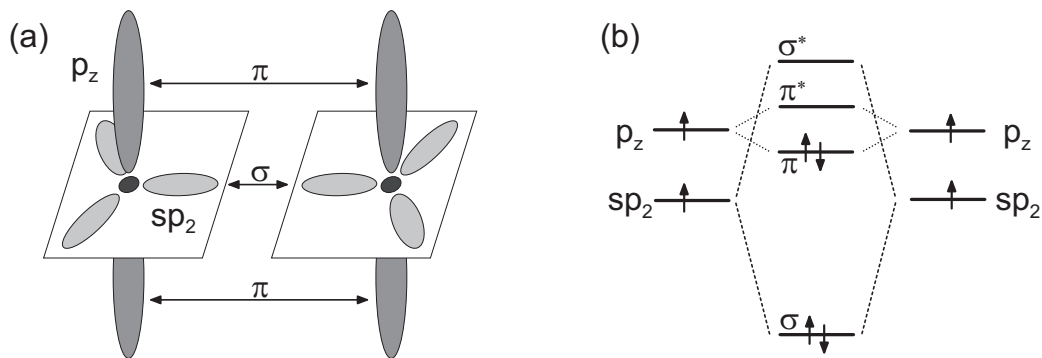


Abbildung 2.1.: (a) Schematische Darstellung der sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen; (b) Linearkombination der atomaren Orbitale führt in der Bindung zur Aufspaltung in σ - und π -Orbitale. Zwei der drei Valenzelektronen im sp_2 -Orbital sind im Ethen durch Wasserstoff gebunden und tragen nicht zur Bindungen der Kohlenstoffatome bei.

Die Orbitale $2s, 2p_x, 2p_y$ koppeln in der x-y-Ebene zum sp_2 -Orbital, die große Überlappung der Wellenfunktionen in der Ebene führt zu einer starken Aufspaltung des σ -Orbitals in der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. Senkrecht dazu verbleibt das p_z -Orbital des Kohlenstoffs, die weniger große Überlappung führt in der Bindung zu einer weniger starken Aufspaltung des π -Orbitals. Die Valenzelektronen des ungebundenen Kohlenstoffs besetzen in der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung das σ -Orbital und das π -Orbital jeweils doppelt, im Beispiel Ethen sind jeweils zwei der drei Valenzelektronen im sp_2 -Orbital eines Kohlenstoffatoms durch Wasserstoff gebunden.

In längeren Ketten oder Ringstrukturen mit Kohlenstoff-Bindungen (z.B. Polyethylen oder Benzen) koppeln die p_z -Orbitale durch die trigonale Struktur über mehrere Kohlenstoffatome, dies führt zu einer Delokalisierung der π -Elektronen über das gesamte Molekül. Dabei ist das höchste besetzte Orbital (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) durch ein π -Orbital und das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*) durch ein π^* -Orbital gegeben. Der für die optischen Eigenschaften maßgebliche, energetisch niedrigste Übergang ist damit durch das π Elektronensystem ($\pi \rightarrow \pi^*$) bestimmt, wobei diese Aussage auf Moleküle mit gerader Anzahl an Elektronen, sogenannte „closed-shell“-Konfigurationen, beschränkt ist.

Polymere und kleine Moleküle

Für die weitere Klassifikation kann man die organischen Halbleiter in *Polymere* und *kleine Moleküle* (Oligomere) unterteilen. Diese unterscheiden sich sowohl in ihren physikalischen Eigenschaften (Morphologie, Ladungstransport) als auch in den zur Herstellung von Bauelementen verwendeten technologischen Verfahren.

Kleine Moleküle werden in Hochvakuum-Anlagen über ihre Sublimationstemperatur (ggf. auch über ihre Schmelztemperatur) erhitzt. Die Abscheidung auf entsprechenden Substraten kann mehrstufig erfolgen, so dass hoch komplexe Schichtstruk-

turen mit Dotierung bzw. Mischverdampfung der einzelnen Schichten möglich sind. Notwendiges Kriterium für die Verwendung kleiner Moleküle ist daher die Stabilität gegenüber der thermischen Sublimation, d.h. die Zersetzungstemperatur sollte hinreichend weit oberhalb der Sublimationstemperatur liegen.

Im Gegensatz dazu werden Polymere (sowie einige kleine Moleküle, z.B. PCBM) aus Lösung durch z.B. Aufschleudern (*Spin-Coating*), Abziehen (*Doctor-Blading*), Drucken (z.B. *Inkjet-Printing*) oder Vernetzung (Polymerisation auf dem Substrat) in Schichten abgeschieden. Mischschichten und Schichtstrukturen einfacher Komplexität sind möglich, allerdings steigen die Anforderungen an die Kombinationen geeigneter Lösungsmittel entsprechend der gewünschten Komplexität.

Polymere bestehen aus Ketten wohldefinierter Wiederholeinheiten. Die elektrischen und optischen Eigenschaften der organischen Halbleiter skalieren bis zu einigen zehn Wiederholeinheiten mit der Kettenlänge, sättigen allerdings hin zu großen Kettenlängen. Darauf wird im Abschnitt 2.3 detaillierter eingegangen.

Morphologie

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal, insbesondere innerhalb der kleinen Moleküle, ist durch die Morphologie der abgeschiedenen Schichten in (poly)kristalline und amorphe Strukturen gegeben. Zwei typische Vertreter sind in Abb. 2.2 gegeben. So können in Kristallstrukturen aus planaren Molekülen (z.B. PTCDA, ein Perylenderivat) durch die Überlappung der π -Elektronensysteme der einzelnen Moleküle gerichtete Transporteigenschaften (Exzitonendiffusion, Ladungstransport) entstehen.

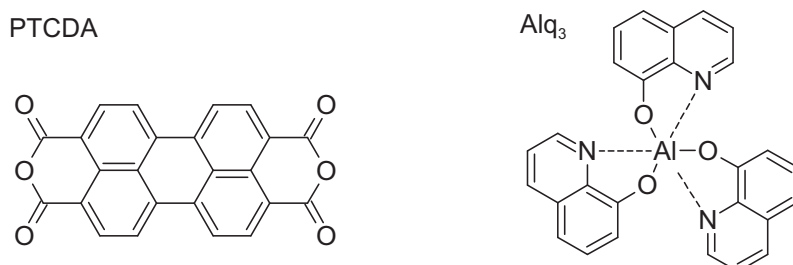


Abbildung 2.2.: 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) als Vertreter flacher Moleküle, die häufig in geordneten polykristallinen Schichten aufwachsen. Im Vergleich dazu das amorphe Schichten bildende Aluminium-tris-(8-hydroxychinonlin) (Alq₃).

In der Praxis besitzen Aufdampfschichten einen eher polykristallinen Charakter mit variierenden Korngrößen, d.h. Bereichen perfekter Ordnung, zwischen wenigen Nanometern und einigen Mikrometern. Zielgerichtet hergestellte Einkristalle können je nach Material auch makroskopische Größen erreichen, z.B. Anthrazen mit einigen Zentimetern (vgl. Titelbild in Ref. [8]).

In amorphen Strukturen, welche für nicht-planare, geometrisch raumfüllende Moleküle typisch sind (z.B. Aluminium-tris-(8-hydroxychinonlin), Alq₃) sind einerseits

moderate Transporteigenschaften zu erwarten. Andererseits zeigen amorphe Schichten eine geringere Abhängigkeit der Transporteigenschaften von den konkreten Herstellungsbedingungen (Substrattemperatur, Aufdampftrate). Als Beispiel sei die Elektronenbeweglichkeit um $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$ in Alq_3 [9] im Vergleich zu $\approx 1\text{cm}^2/\text{Vs}$ (anisotrop) in Anthrazen-Kristallen [8] genannt. Polykristalline Schichten können je nach Präparationsbedingung der Schichten ebenfalls große Ladungsträgerbeweglichkeiten erreichen, z.B. PTCDA [10] (und Referenzen darin). Die amorphen Schichten wachsen zudem im Allgemeinen mit einer im Vergleich zu den kristallinen Schichten geringeren Rauigkeit; dies kommt einem industriellen Herstellungsprozess dünner Schichten entgegen.

2.2. Gebundene Anregungen in Molekulkristallen: Exzitonen

Organische Festkörper, bestehend aus nicht-polaren, elektrisch neutralen Molekülen, werden durch die Van der Waals-Bindung zusammengehalten. Diese Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird durch zeitlich fluktuierende Dipolmomente induziert. Die Van der Waals-Bindung ist kurzreichweitig und schwächer als die *intramolekulare* kovalente Bindung. Die optischen Eigenschaften des einzelnen Moleküls werden daher unter *intermolekularer* Wechselwirkung nicht vollständig verändert. Ein anschauliche Begrifflichkeit dieser Näherung ist die Beschreibung des Molekulkristalls als *orientiertes Gas* [8].

Eine direkte Konsequenz der schwachen intermolekularen Wechselwirkung ist der zumeist geringe Sublimations- bzw. Schmelzpunkt im Vergleich zu anorganischen, kovalent gebunden Halbleitern. Eigenschaften wie Energie- und Ladungstransport werden erst durch den Festkörper ermöglicht und sind daher maßgeblich von den zwischenmolekularen Kräften bestimmt.

Die Wechselwirkung von Licht mit Halbleitern führt zu gebundenen Anregungszuständen. Dabei wird in schwach gebundene Wannier-Mott-Exzitonen und stark gebundene Frenkel-Exzitonen unterschieden, die charakteristischen Merkmale sind die Bindungsenergie sowie der Radius des Exzitons. Infolge der Absorption eines Photons wird ein Elektron angeregt und geht vom Leitungsband ins Valenzband über, im Valenzband bleibt ein Loch zurück. Die Beschreibung der elektrostatischen Anziehung zwischen Elektron und Loch mit jeweils effektiven Massen im Leitungs- und Valenzband erfolgt für eine kleine Bindungsenergie des Exzitons als formales Wasserstoff-Problem. Die Bindungsenergie W_{WM} und der Radius R_{WM} des Wannier-Mott-Exzitons [11] ist durch

$$W_{WM} = W_0 \frac{\mu^*}{\mu_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} \quad \text{und} \quad R_{WM} = R_0 \frac{\mu_0}{\mu^*} \epsilon_r \quad (2.1)$$

mit der Wasserstoff-Bindungsenergie $W_0=13,6\text{eV}$, der reduzierten Masse des Wasserstoffatoms μ_0 ($\approx m_e$), der reduzierten effektiven Masse des Wannier-Mott-Exzitons

$(\mu^*)^{-1} = (m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1}$, der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ_r und dem Bohrschen Radius des Wasserstoffatoms $R_0 = 0.53\text{Å}$ gegeben. Das Exziton als korreliertes Elektron-Loch-Paar ist formal elektrisch neutral.

Die Bindungsenergie des Wannier-Mott-Exzitons ist für kovalente Halbleiter klein gegenüber der Bandlücke E_g (Bsp. GaAs: $W_{WM}=4,2\text{meV}$ [12]; $E_g=1,43\text{eV}$ [13]). In organischen Halbleitern sind die Exzitonen viel stärker gebunden. In Anthrazen ergibt sich aus der Differenz der elektronischen Bandlcke¹ $3,9\text{eV}$ und der optischen Anregungsenergie $3,1\text{eV}$ [14] eine Bindungsenergie des Exzitons von $0,8\text{eV}$.

Für organische Halbleiter ist die Beschreibung der Wechselwirkung quasi freier Teilchen (Elektronen und Loch) mit effektiver Masse im Leitungs-/Valenzband deshalb nicht angemessen. Eine angemessene Beschreibung erfolgt durch lokalisierte Frenkel-Exzitonen, wobei die molekularen Anregungszustände zur Konstruktion angeregter Kristallzustände verwendet werden [15].

Aufgrund der schwachen intermolekularen Wechselwirkung sind die Anregungszustände im Molekülkristall gegenüber dem einzelnen Molekül nur geringfügig verändert. Das Absorptions- und Emissionsspektrum des Molekülkristalls wird daher schematisch durch die elektronischen Anregungszustände des einzelnen Moleküls diskutiert. In Abb. 2.3 sind die elektronischen Übergänge und deren Aufspaltung durch Schwingungsmoden (vibronische Progression) dargestellt.

(a) Absorption

Durch die Absorption von Photonen erfolgt eine Anregung aus dem elektronischen Grundzustand S_0 in einen energetisch höheren Zustand ($S_0 \rightarrow S_n$). Der Übergang zwischen den elektronischen Zuständen ist durch Kopplung an vibronische Zustände aufgespalten. Hierbei kann zwischen internen (intramolekularen) und externen (intermolekularen) Phononen unterschieden werden. Die internen Phononen liegen energetisch höher, z.B. Kohlenstoffdoppelbindung (C=C, Valenz) bei $198\text{-}210\text{meV}$ [19]. Externe Phononen, d.h. Schwingungen der Moleküle gegeneinander, sind z.B. im Perylenderivat PTCDA bei $4\text{-}12\text{meV}$ gezeigt worden [20]. Rotationsfreiheitsgrade spielen im molekularen Festkörper eine untergeordnete Rolle. Ein torsionaler Freiheitsgrad führt zu einer inhomogenen Verbreiterung der Übergänge.

Die Stärke der Absorption wird durch das elektronische Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}_{nm}$ ausgedrückt. Der Übergang zwischen dem elektronischen Zustand Ψ_n und Ψ_m durch Anlegen eines äußeren elektrischen Wechselfeldes (Bestrahlung mit Licht) ist durch das Matrixelement $\langle \Psi_m | \hat{V} | \Psi_n \rangle$ gegeben, wobei \hat{V} als Störoperator das Potenzial der Elektronen im äußeren Feld darstellt. In Dipolnäherung und unter Verwendung einer Einelektronen-Anregung (ohne Konfigurationswechselwirkung) von Orbital ψ_n (z.B. HOMO) auf Orbital ψ_m (z.B. LUMO) ergibt sich

$$\vec{\mu}_{nm} = \langle \psi_m | \hat{r} | \Psi_n \rangle . \quad (2.2)$$

Die mit dem Übergangsdipolmoment eng verbundene Oszillatorstärke f wird für

¹Siehe dazu auch Abschnitt 2.5.1.

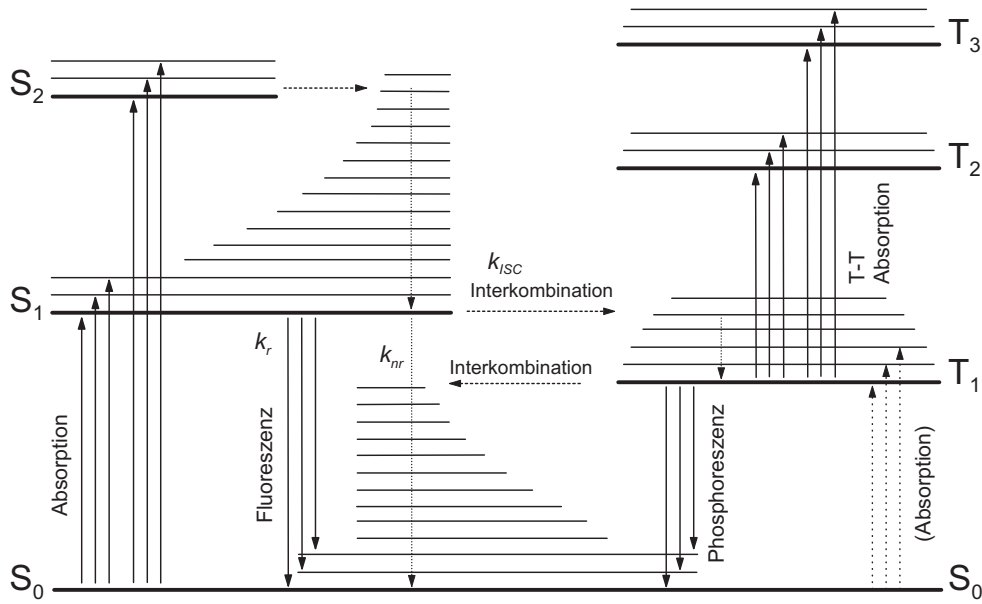


Abbildung 2.3.: Jablonski-Schema, nach [16, 17]. Anregung ins Singulettssystem (Gesamtspin 0) des Moleküls durch Lichtabsorption ($S_0 \rightarrow S_n$). Durch Interkombination kann das Triplettssystem (Gesamtspin 1) besetzt werden. Der direkte Übergang ($S_0 \rightarrow T_n$) ist verboten. Emission erfolgt nach Kasha [18] aus dem energetisch niedrigsten Zustand, der durch innere Umwandlung (Relaxation) aus energetisch höheren Zuständen besetzt wird. Fluoreszenz (spinerlaubter Übergang) und Phosphoreszenz (Spin-Bahn-Kopplung) zeigen unterschiedliche Ratenkonstanten (k_r). Die Emission konkurriert mit nicht-strahlenden Rekombinationsprozessen (k_{nr}).

ein isotrop orientiertes Ensemble von Molekülen (Faktor 1/3) durch

$$f_{nm} = \frac{8\pi^2 m_e}{3h e^2} \nu |\vec{\mu}_{nm}|^2 \quad (2.3)$$

ausgedrückt, hierbei ist ν die Frequenz des Übergangs. Der Zusammenhang zum molaren dekadischen Extinktionskoeffizient ϵ ist durch

$$f_{0,n} = \frac{\ln 10 m_e c^2}{\pi e^2 N_A} \int \epsilon d\tilde{\nu} \quad (2.4)$$

gegeben, wobei $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl repräsentiert. Den Anschluss zur experimentell zugänglichen Absorption erhält man über

$$I_T = I_0 10^{-\epsilon c_M d} \quad (2.5)$$

mit Schichtdicke (bzw. Küvettendicke) d , molarer Konzentration c_M , einfallender Intensität I_0 und transmittierter Intensität I_T . Die Abhängigkeit vom Lösungsmittel (Brechzahl, Polarisierung) ist zu beachten.

Die Kopplung der molekularen Schwingung an die elektronischen Zustände Ψ_n führt zu einer vibronischen Leiter $\Psi_n\chi_{n,\nu}$. Im Franck-Condon-Prinzip wird von der Tatsache Gebrauch gemacht, dass die Elektronenbewegung im Vergleich zur Kernbewegung schnell ist. Die Absorption erfolgt daher als vertikaler Übergang (ohne Änderung der Geometrie) in die verschiedenen vibronischen Niveaus. Das elektronische Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}_{nm}$ in Gl. (2.2) wird dann durch die Franck-Condon-Faktoren $\langle\chi_{n,\nu}|\chi_{m,\nu'}\rangle$ modifiziert (vgl. [19]).

(b) Emission

Nach Kasha [18] erfolgt die Emission stets aus dem energetisch niedrigsten elektronischen Anregungszustand (S_1). Ein optische Anregung in höhere energetische Niveaus relaxiert durch interne Konversion (innere Umwandlung) mit typischen Ratenkonstanten $> 10^{12}\text{s}^{-1}$ in den S_1 -Zustand, die überschüssige Energie wird in Form von Wärme (Phononen) abgeführt. Es gibt einige Fälle, in denen eine Emission aus dem elektronische Zustand S_2 bekannt ist, diese Materialien bilden aber die Ausnahme.

Zwischen dem Singulettssystem mit Gesamtspin 0 und dem Triplettssystem mit Gesamtspin 1 kann durch Spin-Bahn-Kopplung eine Interkombination (*Intersystem Crossing*, ISC) stattfinden, dies entspricht einer Entvölkerung des Singulettzustands S_1 mit der Ratenkonstante k_{ISC} . Die Natur der Triplettzustände ist in Abschnitt 2.4 beschrieben. Die strahlende Rekombination der Singulett- und Triplettexzitonen erfolgt für den Übergang in den elektronischen Singulett-Grundzustand (S_0) auf unterschiedlichen Zeitskalen: Die Fluoreszenz ($S_1 \rightarrow S_0$) ist spinerlaubt und mit typischerweise $k_r = 10^8\text{s}^{-1}$ schnell gegenüber der nominell spinverbotenen Phosphoreszenz ($T_1 \rightarrow S_0$) mit typischerweise $10^2 - 10^4\text{s}^{-1}$. In Molekülen mit schweren Atomen (z.B. Metall-Komplexe [21]) kann die Spin-Bahn-Wechselwirkung groß sein, dies führt zu einer größeren Ratenkonstanten der Phosphoreszenz.

Die Ursachen nichtstrahlender Rekombination in den elektronischen Grundzustand sind vielfältig und in ihrer Komplexität nicht sehr gut verstanden, die Ratenkonstante k_{nr} kann für verschiedene Moleküle stark variieren. Mit den diskutierten Ratenkonstanten kann die Quantenausbeute Φ der Emission definiert werden:

$$\Phi = k_r / (k_r + k_{nr} + k_{\text{ISC}}) . \quad (2.6)$$

2.3. Zum Begriff der Konjugationslänge

In der vorliegenden Arbeit wird die optische Anregung des Grundzustandes, des Triplettsystems und der positiv geladenen Moleküle (Kationen) der Oligothiophenderivate untersucht. Die Anregungsenergie hängt in charakteristischer Weise von der Kettenlänge der Oligomere ab. Im Folgenden werden einige grundlegende Aspekte im Zusammenhang mit der Kettenlänge betrachtet, dabei wird zunächst modellhaft das Teilchen im Kastenpotenzial und im zweiten Schritt ein Modell auf Basis mechanischer, gekoppelter Oszillatoren nach Kuhn diskutiert. Mit zunehmender Kettenlänge

nähert man sich den Polymeren, wobei der Begriff der effektiven Konjugationslänge erläutert und die Grenzen des mechanischen Modells in realen Systemen aufgezeigt werden.

2.3.1. Teilchen im Kastenpotenzial

Die Lage der Energieniveaus des Oligomers ist von der Anzahl der Wiederholeinheiten des Oligomers, d.h. der Kettenlänge, abhängig. Damit verbunden ist die spektrale Lage der Absorptions- und Emissionsspektren als Übergang zwischen den elektronischen Niveaus ebenfalls von der Kettenlänge des Oligomers abhängig. Das Teilchen im Kastenpotenzial bietet hierfür einen intuitiven Zugang. Man beschreibt eine Einteilchen-Wellenfunktion in einem eindimensionalen, unendlich hohen Kastenpotenzial. Die Ausdehnung des Kastenpotenzials kann in erster Näherung mit der Ausdehnung des Moleküls, auf dem die Wellenfunktion des Frenkel-Exzitons lokalisiert ist, verknüpft werden.

Zur Beschreibung dient die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_e \phi_n(x) = E_n \phi_n(x) \quad (2.7)$$

mit dem zugehörigen Hamilton-Operator $\hat{H}_e = \hat{p}^2/2m + V(x)$. Das Kastenpotenzial wird durch $V(x) = 0$ für $0 \leq x \leq L$ und $V(x) = \infty$ für $x < 0$ und $x > L$ modelliert. Das Teilchen im Kastenpotenzial wird als Lösung der Gl. (2.7) durch die Wellenfunktion

$$\phi_n(x_1) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi n x_1}{L}\right) \quad (2.8)$$

mit den zugehörigen Energiewerten

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad (2.9)$$

beschrieben. Die Diskretisierung der Lösungen erfolgt im Beispiel des Kastenpotenzials aus der Forderung, dass die Wellenfunktion am Rand des Kastenpotenzials stetig verschwinden muss. Der Diskretisierungsparameter n stellt im Sprachgebrauch der Quantenmechanik eine *Quantenzahl* dar.

Der Zusammenhang zwischen der Breite des Kastenpotenzials L und Übergangsenergie $\Delta E_{nm} = E_n - E_m$ ist die grundlegende Aussage dieser Betrachtung. Die auf einem Molekül lokalisierte Anregung (Frenkel-Exziton) wird modellhaft durch ein Teilchen in einem eindimensionalen Kastenpotenzial repräsentiert. Das Oligomer würde demnach eine optische Übergangsenergie aufzeigen, die mit dem inversen Quadrat seiner Ausdehnung, d.h. der Länge des Kastenpotenzials, korreliert: $\Delta E \propto L^{-2}$. In realen Systemen, wie sie in Abschnitt 2.3.3 diskutiert sind, wird eine Abhängigkeit $\Delta E \propto L^{-1}$ gefunden. Dennoch kann man festhalten, dass die Größe des Moleküls innerhalb einer Serie gleichartiger Oligomere unterschiedlicher Kettenlänge mit der Energie eines bestimmten Übergangs (z.B. $S_0 \rightarrow S_1$) korreliert. Die spektrale Lage der

Absorption- und Emissionsspektren werden daher im Allgemeinen mit zunehmender Kettenlänge der Oligomere rotverschoben.

2.3.2. Gekoppelte Oszillatoren

Zur Beschreibung der Kettenlängenabhängigkeit der Oligomer-Spektren wurde von Lewis und Calvin [22] die besondere Bedeutung der Doppelbindungen (die π -Elektronen der Doppelbindungen sind „farbgebend“) hervorgehoben. Basierend auf diesen Ideen beschreibt Kuhn die langwelligste Absorptionsbande von Polyenen in einem Modell gekoppelter, mechanischer Oszillatoren [23]. Jeder Oszillator schwingt demnach mit $E_0 = h\sqrt{k_0/4\pi^2\mu_0}$, wobei k_0 und μ_0 Kopplungskonstante und reduzierte Masse des einzelnen Oszillators sind. N dieser Oszillatoren (Doppelbindungen) koppeln mit einer Kopplungskonstanten k' , wobei N Eigenmoden des Polyen entstehen. Die Mode mit der niedrigsten Energie ist

$$E = E_0 \sqrt{1 + 2 \frac{k'}{k_0} \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right)}. \quad (2.10)$$

Diese rein mechanische Betrachtung führt zu erstaunlich guten Resultaten in der Beschreibung der Kettenlängenabhängigkeit der langwelligsten Absorptionsbande einer ganzen Reihe von Oligomeren [24]. Quantenmechanische Betrachtungen kommen zu ähnlichen Ergebnissen [25–27]. Stark polare Moleküle mit so genannter *push-pull* Modifikation (Elektronenschiebende und -ziehende Randgruppen) können eine deutliche Abweichung von Gl. (2.10) zeigen (Ref. [24] und Referenzen darin).

2.3.3. Reale Systeme und Übergang zum Polymer

Für eine ganze Reihe von Materialien, u.a. Oligothiophene und Oligophenylvinylene, findet man für kleine Kettenlängen mit weniger als sechs oder sieben Wiederholungen eine $1/N$ -Abhängigkeit der Absorption mit N als Anzahl der Doppelbindungen [28, 29]. Die einfache empirische Gleichung

$$E_N = c_0 + c_1/N \quad (2.11)$$

führt auf eine Absorption der unendlichen Kette mit $E_\infty = c_0$. Durch die gezielte Synthese von Oligomeren mit definierter Kettenlänge (z.B. Polythiophen mit bis zu 96 Monomer-Einheiten [30–32]) wurde experimentell eine Abweichung von diesem invers-linearen Zusammenhang gefunden. Mit zunehmender Kettenlänge des Oligomers sättigt die Rotverschiebung der Absorption. Die Energie des Absorptionsmaximums des realen Polymers ist demnach größer als der auf eine unendliche Kette extrapolierte Wert nach Gl. (2.11). Die dementsprechenden Erweiterungen der empirischen Extrapolation wurden von Meier *et al.* ausführlich diskutiert [33].

Man spricht von einer *effektiven Konjugationslänge* des Polymers, die nach Meier *et al.* [33] durch die Sättigung der Rotverschiebung definiert ist. Die effektive Konjugationslänge ist dann erreicht, wenn die Wellenlänge des Absorptionsmaximums des

Oligomere weniger als 1 nm von der des realen Polymers, d.h. der realen unendlichen Kette, abweicht. Nach diesem Kriterium werden für eine ganze Reihe verschiedener Polymere effektive Kettenlängen zwischen 5 und 20 Wiederholeinheiten gefunden.

Eine andere Definition findet sich durch den Schnittpunkt einer Extrapolation der Rotverschiebung der kurzkettigen Oligomere nach Gl. (2.11) mit dem experimentellen Polymerlimit (Sättigung der Rotverschiebung). Hier werden typischerweise 18–22 Wiederholeinheiten als „maximal förderliche Kettenlänge“ (MCC, *maximum conductive chain length*) gefunden [24].

Die Schwierigkeit einer angemessenen Definition besteht in der Unterscheidung zwischen physikalischer Lokalisierung (*intrinsic confinement*) und Störung der Kette (*conformational effects*) [33]. Segmentierung der Kette mit statistischer Verteilung der Segmentlänge resultiert in einer mittleren (effektiven) Kettenlänge [25]. Allerdings führen statische, geometrische Defekte, z.B. Verbiegung oder Verdrillung, *nicht* zu einer signifikanten Lokalisierung der Anregung auf einem bestimmten Segment des Polymers [34]. Alternierende Bindungslängen, die als Störung des freien Elektronengases wirken, wurden als Ursache für die endliche (effektive) Konjugationslänge diskutiert [35].

Für die Absorption geladener Moleküle sowie für die Triplett-Triplett-Absorption wurde in zahlreichen Materialien ebenfalls eine $1/N$ -Abhängigkeit für nicht zu große N gezeigt [36–39]. Vor dem Hintergrund der vorliegenden Arbeit bleibt die Aussage festzuhalten, dass die Diskussion zur effektiven Konjugationslänge mit einer Abweichung von der einfachen $1/N$ -Relation in Gl. (2.11) einhergeht. In kurzkettigen Oligomeren, in denen die Absorptionsbande mit der inversen Anzahl der Doppelbindungen skaliert, kann von einer ungestörten, auf dem Oligomer delokalisierten Anregung ausgegangen werden. Es werden demnach weder Lokalisierungseffekte auf Segmenten der Kette noch Störungen des Molekülgerüsts erwartet.

2.4. Triplettzustände in organischen Halbleitern

In den Spektren zur photoinduzierten Absorption werden Triplettzustände der Oligothiophenderivate beobachtet; in Mischschichten mit Fullerenen C_{60} kommt es zu einer indirekten Besetzung des Triplettzustands. Daher sollen in diesem Abschnitt die grundsätzlichen Begrifflichkeiten der Triplettzustände diskutiert werden. Neben einer Definition des Triplettzustands selbst gehört dazu deren Generation durch Interkombination (*intersystem crossing*), eine Betrachtung zur Energiedifferenz zwischen Singulett und Triplett (*singlet-triplet splitting*), sowie der Rekombinationspfade der Triplettzustände in den Grundzustand.

2.4.1. Wechselwirkungsfreies Zweiteilchen-System

Im Abschnitt 2.2 wurde der elektronische Grundzustand der organischen Moleküle diskutiert. Bei einer geraden Anzahl an Elektronen im Molekül befinden sich zwei Elektronen im höchst besetzten Molekülorbital (HOMO). Die Anregung eines Zwei-

teilchen-System führt zur Unterscheidung in Singulett- und Triplettzustände. Zur besseren Anschaulichkeit dieser Diskussion wird zunächst auf das Teilchen im Kastenpotenzial aus Abschnitt 2.3.1 Bezug genommen.

Die Wellenfunktion des Teilchens im Kastenpotenzial ist $\phi_n(x_1)$. Ein zweites Teilchen, das ebenfalls in dieses Kastenpotenzial eingebracht wird, sei in Abwesenheit des ersten Teilchens durch die Wellenfunktion $\phi_m(x_2)$ charakterisiert. Die beiden Teilchen im Kastenpotenzial unterliegen zunächst keinerlei Wechselwirkung.

Allein die Tatsache, dass es sich um nicht unterscheidbare, sogenannte *identische Teilchen* handelt, zieht eine entscheidende Konsequenz nach sich: Die beiden Teilchen besitzen eine *gemeinsame Wellenfunktion* Ψ . Zur mathematischen Fassbarkeit von Ψ benötigt man allerdings eine Nummerierung. Im Falle des einfachen Produktes $\phi_n(x_1)\phi_m(x_2)$ steht diese Nummerierung im Widerspruch zur physikalischen Forderung der Ununterscheidbarkeit. Es ist eben *nicht* erlaubt, die Frage zu stellen, welches der beiden Teilchen - Nr. 1 oder Nr. 2 - sich im Zustand n und welches sich im Zustand m befindet. Es gibt nur *ein* quantenmechanisches System bestehend aus zwei Teilchen, mit *einem* Teilchen im Zustand n und *einem* Teilchen im Zustand m . Dieser Widerspruch wird durch die Wellenfunktion

$$\Psi_{\pm} = \Psi_{nm}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_n(x_1)\phi_m(x_2) \pm \phi_n(x_2)\phi_m(x_1)) \quad (2.12)$$

aufgelöst, die Teilchen sind austauschbar und damit identisch. Eine direkte Konsequenz dieser Forderung nach Nichtnummerierbarkeit ist die Einteilung in symmetrische (Ψ_+) und antisymmetrische (Ψ_-) Wellenfunktion.

Im Beispiel des Kastenpotenzials wird der Zweiteilchen-Zustand ohne Wechselwirkung durch die Summe der Einteilchen-Hamilton-Operatoren aus Abschnitt 2.3.1 beschrieben:

$$\hat{H}_z = \hat{H}_{e,1} + \hat{H}_{e,2} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_e} + V(x_1) + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_e} + V(x_2) . \quad (2.13)$$

Die Energie des Zweiteilchen-Zustandes im Kastenpotenzial wird durch die Schrödingergleichung

$$\hat{H}_z \Psi_{nm} = E_{nm} \Psi_{nm} \quad (2.14)$$

zu

$$E_{nm} = E_n + E_m = \frac{h^2(n^2 + m^2)}{8m_e L^2} \quad (2.15)$$

bestimmt und ist somit für die symmetrische als auch für die antisymmetrische Wellenfunktion gleich

$$E_+ = E_- = E_{nm} . \quad (2.16)$$

Eine weitere Konsequenz ist durch das *Pauli-Prinzip* ausgedrückt. Dieses besagt, dass in einem System von Teilchen, die durch antisymmetrische Wellenfunktionen beschrieben werden, niemals zwei identische Teilchen mit dem gleichen Satz von Quantenzahlen existieren. In Gl. (2.12) verschwindet die Wellenfunktion Ψ_- , falls beide

Teilchen im gleichen Zustand $n = m$ anzutreffen wären. Nach Pauli ist die Zuordnung zu symmetrischer und antisymmetrischer Wellenfunktion durch den quantenmechanischen Spin der betrachteten Teilchen gegeben [40]. Teilchen mit halbganzzahligem Spin, Fermionen (z.B. Elektronen und Protonen), werden demzufolge durch antisymmetrische Wellenfunktionen und Teilchen mit ganzzahligem Spin, Bosonen (z.B. Photonen), werden durch symmetrische Wellenfunktionen beschrieben.

Im Folgenden sei ein Zweiteilchen-System mit Elektronen betrachtet. Elektronen als Spin-1/2-Teilchen können die Projektionen $s_z=+1/2$ (Einteilchen-Spinwellenfunktion $|\uparrow\rangle$) und $s_z=-1/2$ (Einteilchen-Spinwellenfunktion $|\downarrow\rangle$) annehmen. Die Wellenfunktion des Zweiteilchen-Systems stellt sich als Produkt der Orts- und der Spinwellenfunktion χ dar.

$$\Psi' = \Psi_{nm}(x_1, x_2) \cdot \chi(s_1, s_2) \quad (2.17)$$

Die Mischung zweier Spins wird in der quantenmechanischen Addition der Drehimpulse behandelt, siehe z.B. [41, 42]. Es ergeben sich vier Zweiteilchen-Spinfunktionen, eine antisymmetrische

$$|\chi_{-}\rangle = 1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (2.18)$$

mit Gesamtspin $S=0$ und drei symmetrische

$$|\chi_{+}\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, \quad |\chi_{+}\rangle = 1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad |\chi_{+}\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \quad (2.19)$$

mit Gesamtspin $S=1$. Wie bereits erwähnt wurde, muss die Gesamtwellenfunktion (Gl. (2.17)) für Fermionen antisymmetrisch sein, weshalb entweder die Ortsfunktion antisymmetrisch und die Spinfunktion symmetrisch oder umgekehrt sein muss.

Für den Grundzustand des Kastenpotenzials ergibt sich mit $n = m = 1$ in Gl. (2.12) die Notwendigkeit einer symmetrischen Ortsfunktion, da die antisymmetrische Ortsfunktion identisch verschwindet; die Spinwellenfunktion des Grundzustands ist zwingend antisymmetrisch.

Im angeregten Zustand, z.B. $n = 2, m = 1$ und höher, können beide Situationen auftreten: Antisymmetrische Spinfunktion und symmetrische Ortsfunktion oder symmetrische Spinfunktion und antisymmetrische Ortsfunktion. Durch die Multiplizität der Spinfunktion spricht man im ersten Fall von einem *Singulettzustand* mit Gesamtspin 0 und im zweiten Fall von einem *Tripletzustand* mit Gesamtspin 1.

2.4.2. Energiedifferenz zwischen Singulett und Triplet

Bislang wurde lediglich die Präsenz zweier identischer Teilchen am Beispiel des Kastenpotenzials betrachtet. Im Folgenden soll die Wechselwirkung zwischen den beiden Teilchen diskutiert werden. Zwischen zwei gleichartig geladenen Elektronen wirkt die abstoßende Coulomb-Kraft. Der Hamilton-Operator des wechselwirkenden Zweielektronen-Systems ist durch $\hat{H} = \hat{H}_z + \hat{H}_C$ mit $\hat{H}_C = e^2/|x_1 - x_2|$ gegeben, die Teilchen erhalten eine Kopplung.

Da der gewählte Hamilton-Operator keine Auswirkung auf die Spinwellenfunktion hat, kann die Separation der Gesamtwellenfunktion (Gl. (2.17)) aufrecht erhalten

werden und

$$\hat{H}|\Psi_{\pm}\rangle = E_{\pm}|\Psi_{\pm}\rangle \quad (2.20)$$

ist zu lösen. Die Energiewerte E_{\pm} berechnen sich aus Gl. (2.20) zu

$$E_{\pm} = E_{nm} + J_{nm} \pm K_{nm} \quad (2.21)$$

mit

$$J_{nm} = \int_0^L \int_0^L \phi_n^*(x_1)\phi_m^*(x_2) \frac{e^2}{|x_1 - x_2|} \phi_n(x_1)\phi_m(x_2) dx_1 dx_2, \quad (2.22)$$

$$K_{nm} = \int_0^L \int_0^L \phi_n^*(x_1)\phi_m^*(x_2) \frac{e^2}{|x_1 - x_2|} \phi_n(x_2)\phi_m(x_1) dx_1 dx_2. \quad (2.23)$$

Das *Coulomb-Integral* J_{nm} ist positiv und führt zu einer Erhöhung der Energie. Das *Austauschintegral* K_{nm} ist ebenfalls positiv und führt zu einer Aufspaltung der Energie zwischen symmetrischer und antisymmetrischer Wellenfunktion.

Die wechselwirkungsfreie Anwesenheit zweier Teilchen erfordert die Betrachtung symmetrischer und antisymmetrischer Wellenfunktionen. Die Aufspaltung der zugehörigen Energieniveaus wird hingegen durch die Wechselwirkung zwischen den beiden Teilchen hervorgerufen. Im Falle einer repulsiven Kraft, wie der hier diskutierten Coulomb-Wechselwirkung, gilt somit

$$E_+ - E_- = 2K_{nm}, \quad (2.24)$$

d.h. die Teilchen mit symmetrischer Wellenfunktion haben eine generell höhere Energie als die Teilchen mit antisymmetrischer Wellenfunktion.

Die Ursache der Energiedifferenz zwischen Singulett und Triplett (*singlet-triplet splitting*) ist mit Hinblick auf Gl. (2.24) durch die Betrachtung zur Symmetrie der Ortsfunktion des angeregten Zustands im vorangegangenen Abschnitt gegeben. Der Singulettzustand, der durch eine antisymmetrische Spinfunktion charakterisiert ist, verlangt nach einer symmetrischen Ortsfunktion mit der Energie E_+ . Der Triplettzustand, charakterisiert durch eine symmetrische Spinfunktion, verlangt nach einer antisymmetrischen Ortsfunktion mit der Energie E_- .

Zusammenfassend seien mit der Notation S_i und T_i , wobei der Index $i \geq 0$ die energetischen Reihenfolge der elektronischen Konfiguration nm wiedergibt, die folgenden Feststellungen im Zweielektronen-System getroffen:

- Der elektronische Grundzustand ist S_0 , es existiert kein Triplettzustand T_0 .
- Der Triplettzustand T_i liegt energetisch tiefer als S_i .
- Die Energiedifferenz zwischen Singulett und Triplett $E(S_i) - E(T_i)$ entspricht dem zweifachen Austauschintegral K_i .

- Die Energiedifferenz $E(S_i) - E(T_i)$ wird kleiner, wenn das Raumgebiet, auf das die Elektronen beschränkt sind (die Breite des Kastenpotenzials), größer wird.

Für sogenannte *closed-shell*-Konfigurationen, d.h. eine gerade Anzahl Elektronen besetzen die Molekülorbitale, können die genannten Feststellungen übernommen werden. Die in typischen organischen Molekülen vorhandene energetische Reihenfolge der Zustände ist dann S_0, T_1, S_1 und entspricht somit Abb. 2.3; es können allerdings weitere Triplettzustände (T_2, \dots) unterhalb von S_1 vorliegen. Einige Ausnahmen, z.B. Heptazen bzw. allgemeiner sogenannte *Biradikale*, weichen allerdings von den oben aufgeführten Feststellungen ab; in solchen Materialien wird ein Triplettgrundzustand diskutiert.

In organischen Molekülen ist die Größenordnung der Energieaufspaltung zwischen Singulett und Triplett gegenüber der optischen Bandlücke nicht vernachlässigbar. Für Oligothiophene wurde eine mit der Kettenlänge abnehmende Energiedifferenz S_0-T_1 zwischen 2,16eV (2T) und 1,37eV (6T) berechnet, während die zugehörige optische Bandlücke S_0-S_1 im Bereich 4,28eV (2T) bis 2,57eV (6T) rangiert [39]. Die Energiedifferenz S_1-T_1 wurde im Bereich zwischen 1,6eV (2T) bis 0,93eV (4T) experimentell bestätigt [43] (und Ref. darin). An dieser Stelle sei noch auf das Para- und Orthohelium verwiesen (z.B. [42]), diese stellen das atomare Pendant der Aufspaltung zwischen Singulett und Triplett dar.

2.4.3. Übergangswahrscheinlichkeit und *Intersystem-Crossing*

Wie in Abschnitt 2.2 bereits erwähnt wurde, entspricht die Anregung eines Moleküls durch Lichtabsorption einem Übergang $S_0 \rightarrow S_n$ im Singulettssystem. Die Besetzung des Triplettzustands wird durch die Spin-Bahn-Kopplung möglich. Der zugehörige Hamilton-Operator des Mehrelektronensystems wird durch das Produkt aus Bahndrehimpuls und Spin der Elektronen erweitert. Der Ausdruck

$$\hat{H}_{so} = \alpha_{FS}^2 \sum_{\mu} \sum_i \frac{Z_{\mu}}{r_{i\mu}^3} \vec{L}_i \vec{s}_i \quad (2.25)$$

mit der Feinstrukturkonstanten α_{FS} , der effektiven Kernladung Z_{μ} und dem Abstand r berücksichtigt die Kopplung des Spins (\vec{s}_i) und des Bahndrehimpulses (\vec{L}_i) der Elektronen i im Feld der Atomkerne μ des Moleküls [44].

Eine anschauliche Erklärung dieser Spin-Bahn-Wechselwirkung beruht auf der Bewegung der Elektronen relativ zum positiv geladenen Kern, die im Ruhesystem des Elektrons zu einer magnetischen Induktion führt und mit dem Spin des Elektrons wechselwirkt [41]. Wechselwirkungen der Elektronen untereinander können als untergeordneter Effekt hinzugenommen werden [45].

Der modifizierte Hamilton-Operator mit \hat{H}_{so} als Störung wirkt auf die Gesamtwellenfunktion (z.B. Gl. (2.17)), und Matrixelemente der Form $\langle {}^1\Psi' | \hat{H}_{so} | {}^3\Psi' \rangle \neq 0$ verknüpfen die Wellenfunktionen im Singulett- (${}^1\Psi'$) und im Triplettssystem (${}^3\Psi'$).

Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang einer Anregung aus dem (initialen) Singulettzustand I in den (finalen) Triplettzustand F ist durch diese Matrixelemente bestimmt. Der entsprechende Ausdruck für die Ratenkonstante ist nach Fermis Goldener Regel

$$k_{\text{ISC}}^{IF} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle {}^1\Psi'_I | \hat{H}_{so} | {}^3\Psi'_F \rangle [\text{FCWD}] , \quad (2.26)$$

wobei [FCWD] die aufgrund der vibronischen Progression mit Franck-Condon-Faktoren gewichtete Zustandsdichte widerspiegelt (s.a. Abschnitt 2.2). Eine ausführliche Darstellung kann z.B. in Ref. [44, 46] gefunden werden.

Aus Symmetrieüberlegungen argumentiert Beljonne et al. [44], dass in planaren, π -konjugierten, hochsymmetrischen Molekülen selbst in Anwesenheit schwerer Atome (z.B. Schwefel) die Effizienz des Intersystem-Crossing gering ist. Hingegen wird von Molekülen mit starker Torsion π -konjugierter Segmente gegeneinander eine größere Spin-Bahn-Kopplung erwartet.

Da kettenartige Oligomere, z.B. die in der Arbeit betrachteten Oligothiophene, im angeregten Zustand zu einer planaren Geometrie tendieren (s. Abschnitt 6.1), würde man demnach eine geringe Besetzungseffizienz des Triplettzustands erwarten. Wie Beljonne et al. [44] anmerkt, können zwei Mechanismen dennoch eine höhere Effizienz des ISC zulassen: Zum einen kann eine Relaxation des angeregten Zustands in eine planare Geometrie sterisch verhindert sein, zum anderen kann ein schnelles, direktes Intersystem-Crossing aus dem nicht-relaxierten Singulettzustand möglich sein. Letzteres wurde für einige Oligothiophene (2T, 3T) nachgewiesen [47–49]. Für Oligothiophene in Lösung wurde eine mit der Kettenlänge abnehmende Ratenkonstante des Intersystem-Crossing festgestellt [50].

Die Interkombination zwischen dem Singulett- und dem Triplettssystem kann mit sehr großer Effizienz stattfinden, falls Übergänge mit unterschiedlichem Charakter der Orbitale (n, π^*) und (π, π^*) involviert sind. Dies kann heterozyklische Moleküle betreffen, z.B. Stickstoff-substituiertes Pentahelizen [46], aber auch Metallkomplexe mit partiellem Metall-Liganden Ladungstransfer [21], wobei deren Anwendung als effiziente Phosphoreszenz-Emitter besonders im Vordergrund steht.

2.5. Ladungsträger in organischen Halbleitern

In der Festkörperphysik wird ein Stoff, in dem das Fermi-Niveau in einer Bandlücke zu finden ist, allgemein als Halbleiter bezeichnet. Das Fermi-Niveau E_F ist in undotierten Halbleitern durch

$$E_F = \frac{1}{2}E_g + \frac{1}{2}k_B T \ln \frac{N_V}{N_L} \quad (2.27)$$

gegeben, wobei die $E_g = E_{VB} - E_{LB}$ die Energielücke zwischen Valenzband (E_{VB}) und Leitungsband (E_{LB}) darstellt, k_B ist die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und N_V (N_L) ist die effektive Zustandsdichte im Valenzband (Leitungsband). Die

thermische Besetzung der Elektronen n_e im Valenzband (LUMO, π^*) ist durch

$$n_e = N_L \exp\left(-\frac{E_{LB} - E_F}{k_B T}\right) \quad (2.28)$$

gegeben. In organischen Halbleitern ist die Bandlücke im Allgemeinen groß im Vergleich zur thermischen Energie ($E_g \gg k_B T$), so dass die thermische Generation von Ladungsträgern bei Raumtemperatur ($k_B T \approx 25$ meV) in undotierten Halbleitern praktisch nicht vorhanden ist, d.h. die intrinsische Ladungsträgerdichte ist vernachlässigbar.

Im Hinblick auf die in der vorliegenden Arbeit diskutierte photoinduzierte Absorption wird nachfolgend die Photogeneration von Ladungsträgern betrachtet. Zur Injektion von Ladungsträgern wird auf die Literatur verwiesen, z.B. [8].

2.5.1. Photogeneration von Ladungsträgern im Molekülkristall

In anorganischen Halbleitern wird durch Lichtabsorption direkt ein freies Elektron im Leitungsband und ein freies Loch im Valenzband erzeugt. Die Bindungsenergie des Elektron-Loch-Paares als Wannier-Mott-Exziton ist klein im Vergleich zur thermischen Energie bei Raumtemperatur (vgl. Abschnitt 2.2), das Ladungsträgerpaar kann thermisch dissoziieren.

In organischen Halbleitern ist die Exzitonenbindungsenergie groß, die Absorption von Licht nahe der Absorptionskante führt zur Anregung gebundener (lokalisierter) Exziton. Die Quantenausbeute der intrinsischen Photogeneration von Ladungsträger η_{Ph} , die als Verhältnis der erzeugten Ladungsträgerpaare zur Zahl der absorbierten Photonen definiert ist, ist von der Photonenenergie des eingestrahlt Lichtes abhängig. Anthrazen-Kristalle absorbieren Licht ab ca. 3,14eV, während eine signifikante Generation freier Ladungsträger erst ab ca. 4,1eV detektiert wird [8, 51]. Aus der Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute η_{Ph} schließt man auf eine Aktivierungsenergie ΔE_{Ph} , welche wiederum von der eingestrahlt Photonenenergie abhängig ist [52]. Belichtet man Anthrazen-Kristalle mit Photonenenergien oberhalb 4,1eV und detektiert die Quantenausbeute, so beobachtet man Plateaus gleicher Aktivierungsenergie für verschiedene Photonenenergien².

Durch Absorption des Lichts werden neutrale Anregungszustände (Singulettexziton) gebildet. Diese können entweder durch intramolekulare Relaxation in den energetisch tiefsten Exziton-Zustand (S_1) gelangen oder werden in ein „heißes“ Elektron und ein Molekülkation separiert. Die anschließende Thermalisierung durch Streuprozesse führt zu metastabilen Ladungsträgerpaaren, die noch unter Coulomb-Wechselwirkung stehen und nicht frei sind (Abstand r_{th}). Diese nicht-freien, räumlich getrennten Elektron-Loch-Paare werden als *geminale* Ladungsträgerpaare bezeichnet. Die verschiedenen Plateaus der Aktivierungsenergie werden durch unterschied-

²Die zugehörige Abbildung ist u.a. in Ref. [8] zu finden.

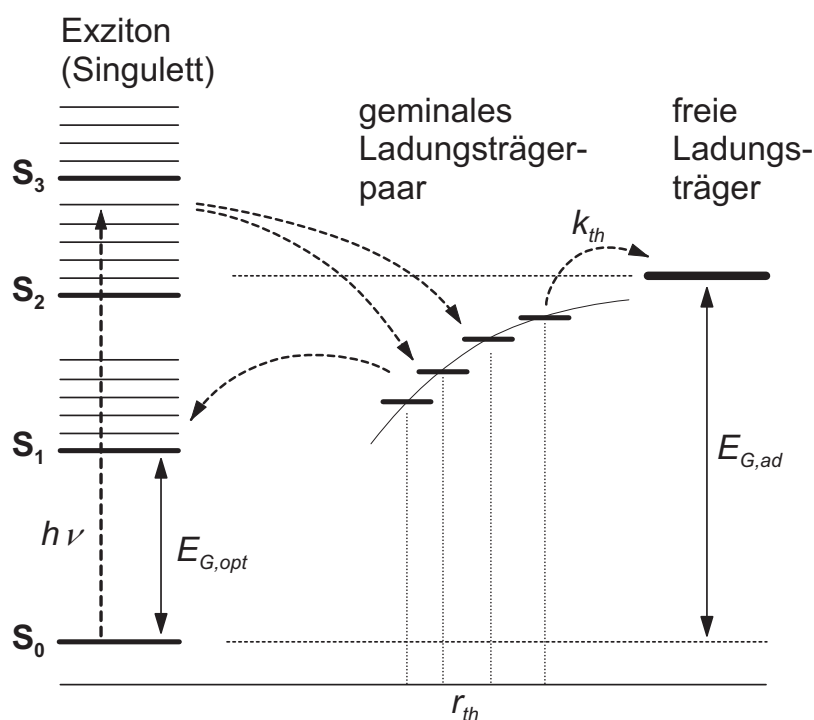


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung der Autoionisation als Photogenerationsprozess freier Ladungsträger, nach [17, 53]. Die Anregung von Singulettexzitonen mit Überschussenergie kann zur Bildung geminaler Ladungsträgerpaare mit verschiedenen Abständen r_{th} zwischen Elektron und Loch führen. Das geminale Ladungsträgerpaar kann in den energetisch niedrigeren Singulettzustand (S_1) rekombinieren oder thermisch aktiviert in freie Ladungsträger dissoziieren (k_{th}).

liche Abstände von Elektron und Loch (r_{th1}, r_{th2}, \dots) hervorgerufen, die geminalen Ladungsträger existieren in mehreren diskreten Zuständen. Das geminale Ladungsträgerpaar kann in den stärker gebundenen Exzitonenzustand (S_1) rekombinieren oder durch thermische Aktivierung in freie Ladungsträger dissoziieren. Der Gesamtprozess zur Erzeugung freier Ladungsträger (Elektronentransfer-Kaskade, siehe Abb. 2.4) wird als Autoionisation bezeichnet.

Die Wahrscheinlichkeit für die Dissoziation des geminalen Ladungsträgerpaares wird durch ein modifiziertes Onsager-Modell beschrieben. Details dazu werden im Abschnitt 2.5.2 zu den organischen Heteroübergängen diskutiert. Das Coulomb-Potenzial wird durch ein eingebautes oder angelegtes elektrisches Feld (F) überlagert. Die Quantenausbeute [8, 54] ist durch

$$\eta_{Ph} = \eta_0 \left(1 + \frac{eF}{2k_B T} \right) \exp(-E_{Ph}/k_B T) \quad (2.29)$$

mit $E_{Ph} = e^2/4\pi\epsilon_r r_{th}$ bestimmt. In Anthrazen-Kristallen ist der Abstand des me-

tastabilen Ladungsträgerpaares aus den Plateaus der Aktivierungsenergie zu $r_{th_1} = 5\text{nm}$ und $r_{th_2} = 6,7\text{nm}$ bestimmt worden [54].

Wird der organische Halbleiter nahe der Absorptionskante angeregt, ist keine überschüssige Energie zur Autoionisation vorhanden. Ohne äußeres Feld ist die Wahrscheinlichkeit der Trennung der primär angeregten Exzitonen in freie Ladungsträger vernachlässigbar klein. Durch Anlegen eines externen Feldes kann durch schrittweise thermische Aktivierung über die diskreten Niveaus des geminalen Ladungsträgerpaares oder Durchtunneln der Coulomb-Barriere eine Dissoziation der Exzitonen in freie Ladungsträger erfolgen.

Für eine effektive Ladungsträgertrennung sind typischerweise Felder in der Größenordnung 10^6V/cm notwendig [17]. Für einen organischen Halbleiter zwischen zwei Metallkontakten entsteht durch die Differenz der Austrittsarbeit der Metallkontakte ein „eingebautes“ elektrisches Feld. Bei typischen Schichtdicken des organischen Halbleiters um 100nm wird der zur Ladungsträgertrennung nötige Feldgradient allerdings nicht erreicht. Entsprechend ist der Wirkungsgrad derartiger Solarzellen sehr gering (Abschnitt 3.3). In Donor-Akzeptor-Heteroübergängen [55] findet die Ladungsträgertrennung aufgrund der unterschiedlichen Elektronenaffinitäten bzw. Ionisationspotenziale der beteiligten Materialien statt. Die Generation freier Ladungsträger erfolgt auch in nicht kontaktierten Mischschichten [56], d.h. ohne Unterstützung durch ein eingebautes oder ein externes elektrisches Feld. Die Verwendung solcher Heteroübergänge ist dementsprechend der große Unterschied im Wirkungsprinzip der organischen Solarzellen im Vergleich zu Silizium-Solarzellen [57].

2.5.2. Generation freier Ladungsträger am Heteroübergang

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Photogeneration freier Ladungsträger in organischen Molekülkristallen durch Autoionisation diskutiert. Es wurde ebenfalls darauf hingewiesen, dass durch die Einführung der organischen Halbleiter-Halbleiter-Heteroübergänge eine effektivere Trennung der Exzitonen erreicht werden kann. Das absorbierte Licht erzeugt Exzitonen, welche zur Grenzfläche diffundieren können. Die Generation der Ladungsträger am Heteroübergang, ihre Dissoziation oder ihre mögliche Rekombination sind Gegenstand dieses Abschnitts. Mögliche Energietransferprozesse als Konkurrenz zur gewünschten Ladungsträgertrennung werden im Anschluss ebenfalls diskutiert.

Ladungstransfer am Heteroübergang

Die Generation freier Ladungsträger am Heteroübergang wird ähnlich dem Fall der Autoionisation als mehrstufiger Prozess im Rahmen einer modifizierten Onsager-Theorie [60] beschrieben (Abb. 2.5). Nach Anregung eines Exzitons $S_0 \rightarrow S_1$ (z.B. auf dem Donor, $D \rightarrow D^*$) diffundiert dieses zur Grenzfläche und erzeugt dort ein geminales Elektron-Loch-Paar D^+A^- (Ratenkonstante k_{sep}). Entscheidend hierfür ist die Differenz E_{DA} zwischen Elektronenaffinität (bzw. LUMO-Niveau) des Akzeptors und Ionisationspotenzial (bzw. HOMO-Niveau) des Donors. Ist die Anregungsenergie

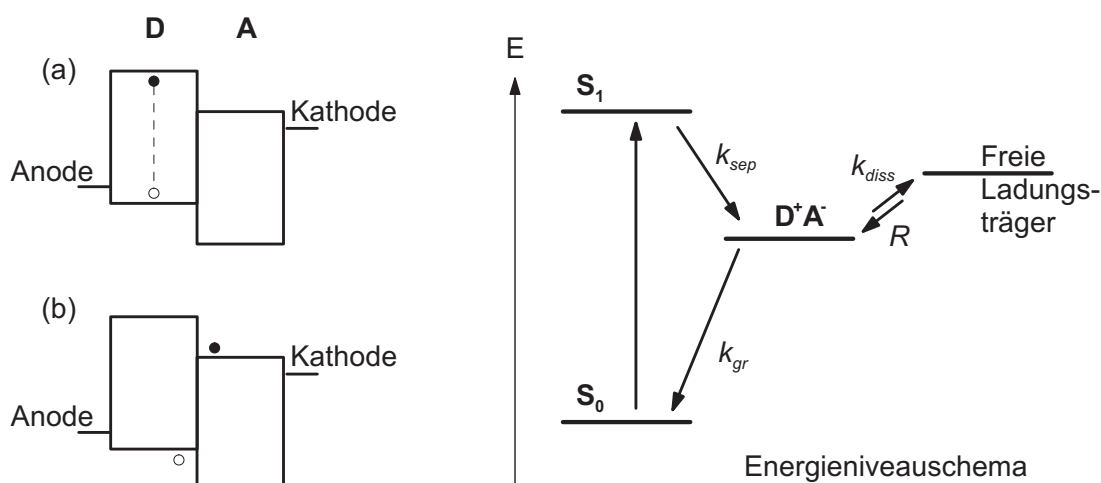


Abbildung 2.5.: Links: Schematische Darstellung des organischen Heteroübergangs zwischen Donor (D) und Akzeptor (A) mit HOMO- und LUMO-Niveau sowie Fermi-Niveau der Elektroden. (a) Nach Anregung kann das Exziton auf dem Donor zur Grenzfläche diffundieren. (b) Trennung in freie Ladungsträger (Elektronen auf dem Akzeptor und Löcher auf dem Donor) die zum Kontakt transportiert werden können oder rekombinieren (z.B. nach [58]). Rechts: Energieniveauschema der in die Generation freier Ladungsträger involvierten Zustände, Erklärung der Ratenkonstanten im Text (z.B. nach [59]).

des Exzitons als gebundener, ladungsneutraler und relaxierter Zustand E_B größer als E_{DA} , so ist Ladungstransfer zu erwarten. Der Ladungstransfer des geminalen Ladungsträgerpaares zurück in den Exzitonenzustand ($D^+A^- \rightarrow D^*$) ist aufgrund $E_B > E_{DA}$ unwahrscheinlich.

Das geminale Ladungsträgerpaar kann mit der Rekombinationsrate k_{gr} in den Grundzustand zurückkehren. Das geminale Ladungsträgerpaar, auch als Charge-Transfer-Zustand oder - falls die Rekombination in den Grundzustand strahlend erfolgt - als Exzplex bezeichnet, kann in ein Paar freier Ladungsträger dissoziieren (Dissoziationsrate k_{diss}). Diese Modifikation durch Braun [60] ist die entscheidende Änderung gegenüber der Onsager-Theorie [61]. Die freien Ladungsträger können durch nicht-geminale, bimolekulare Rekombination (Rekombinationsrate $R = \gamma(np - n_{int}^2)$, Langevin-Typ [62]) wieder in ein geminales Ladungsträgerpaar rekombinieren oder zum Kontakt abfließen. Hierbei sei angemerkt, dass in dieser Arbeit das geminale Ladungsträgerpaar den Grenzflächenzustand D^+A^- als „Nächster-Nachbar“-Näherung des allgemeinen, unter Coulomb-Wechselwirkung stehenden ladungsgetrenten Zustands $D^+ - A^-$ bezeichnet. Freie Ladungsträger entsprechen demnach den (idealisiert) unendlich weit voneinander entfernten Ladungsträgerpaaren, d.h. die Coulomb-Wechselwirkung kann vernachlässigt werden.

Die Wahrscheinlichkeit der Dissoziation des geminalen Ladungsträgerpaars, d.h. der Bildung freier Ladungsträger, ist feld- und temperaturabhängig (F,T)

$$p(x, T, F) = \frac{k_{\text{diss}}(x, T, F)}{k_{\text{diss}}(x, T, F) + k_{\text{gr}}(T)} . \quad (2.30)$$

Die Dissoziationsrate ist nach Braun [60] durch

$$k_{\text{diss}}(x, T, F) = \frac{3R}{4\pi a^3} \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right) J_1(2\sqrt{-2b})/\sqrt{-2b} \quad (2.31)$$

gegeben, wobei E_B die Elektron-Loch-Bindungsenergie, $b = q^3 F / (8\pi\epsilon_r k_B^2 T^2)$, F die Feldstärke und J_1 die Besselfunktion erster Ordnung ist.

Die mittlere Entfernung a zwischen Elektron und Loch des geminalen Ladungsträgerpaars wird durch eine Gaußsche Verteilungsfunktion $f(a, x)$ beschrieben [63], die Wahrscheinlichkeit zur Dissoziation ist entsprechend

$$P(a, T, F) = \int p(x, T, F) f(a, x) dx . \quad (2.32)$$

Die Ratengleichung für die Dichte geminaler Ladungsträgerpaare (X) ist durch

$$\frac{dX}{dt} = G - k_{\text{gr}}X - k_{\text{diss}}X + R \quad (2.33)$$

gegeben. Unter der Voraussetzung, dass die zur Grenzfläche diffundierenden Exzitonen nicht annihilieren, ist die Generation G proportional zur eingestrahnten Intensität (I_p): $G \propto k_{\text{sep}} I_p$. Die Darstellung wurde sowohl für den flachen Heteroübergang (Doppelschichten) [64] als auch den Volumenheteroübergang (Mischschichten) [59] diskutiert. Die Nettogeneration der freien Ladungsträger n ist dann durch

$$\frac{dn}{dt} = k_{\text{diss}}X - R = PG - (1 - P)R \quad (2.34)$$

gegeben [59], wobei hier der Abtransport der Ladungsträger als Photostrom (Kontinuitätsgleichung mit Gradienten des Ladungsträgerstromes) nicht notiert wurde (Solarzelle im offenen Stromkreis, Leerlauf).

Die Rekombination des geminalen Ladungsträgerpaars kann strahlend erfolgen (Exzplex-Emission). Durch Temperatur- und Feldabhängigkeit der Emission können Details des mehrstufigen Generationsprozesses freier Ladungsträger gewonnen werden. Der mittlere Abstand des geminalen Ladungsträgerpaars beträgt typischerweise wenige Nanometer, z.B. 3,1nm bzw. 2,2nm in den Polymer-Mischschichten PFB:F8BT bzw. TFB:F8BT [65].

Die Rekombination der Ladungsträger kann durch geeignete Blockerschichten reduziert werden. Dazu wird zwischen Donor und Akzeptor eine dünne Schicht einer dritten Substanz mit angepassten Energieniveaus eingebracht, so dass ein mehrstufig-

ger Ladungstransfer erfolgt. Am ersten Übergang erfolgt die Ladungstrennung (z.B. zwischen Donor und Zwischenschicht), in einem zweiten Schritt der Transfer auf den Akzeptor. In Folge dessen sinkt die Rekombinationswahrscheinlichkeit, die Lebensdauer der Ladungsträger und damit die stationäre Ladungsträgerdichte steigt [66].

Der durch die Morphologie bedingte Molekülabstand ist entscheidend für die Bindungsenergie des geminalen Ladungsträgerpaars. Die elektrostatische Energiedifferenz zwischen geminalen und freiem Ladungsträgerpaar (D^+-A^- -A-A, $D^+-A^-A^-$ -A, usw.) wurde in CuPc:PTCDA-Doppelschichten für die verschiedenen Abstände des Elektron-Loch-Paares simuliert [67]. Die Morphologie kann daher die Effizienz der Ladungsträgertrennung beeinflussen.

In Mischschichten mit großer Überschussenergie des Exzitons (z.B. CuPc:PTCBI (ein Perylenderivat); $E_B - E_{DA}=0,9\text{eV}$ [58]) erwartet man eine Dissoziationseffizienz von nahezu 100%. Die Feldabhängigkeit der externen Quanteneffizienz wird in solchen Materialkombinationen durch die Dissoziation des Exzitonen im Volumen analog zur Autoionisation erklärt [58]. Die Ladungsträgertrennung unter angelegter Spannung erfolgt dann als Überlagerung einer feldabhängigen Exzitonentrennung im Volumen und einer feldunabhängigen Trennung am Heteroübergang.

Diese große Überschussenergie der Exzitonen ist allerdings gleichbedeutend mit einer gegenüber der Photonenenergie stark verringerten freien Energie der Ladungsträger und damit einem teilweise „unnötigen“ Verlust an Wirkungsgrad in den Solarzellen. Eine Möglichkeit zur Optimierung der Solarzellen besteht in der Vergrößerung der Differenz zwischen LUMO-Niveau des Akzeptors und HOMO-Niveaus des Donors, was zu einer größeren Energie des freien Ladungsträgers und zu einer höheren Leerlaufspannung führt (Abschnitt 3.3).

Rekombination in den Triplettzustand

Für eine effektive Trennung des Singulettexzitons werden ca. 0,3eV bis 0,4eV als minimale Energiedifferenz zwischen Singulettexziton (E_B) und ladungsträgergetrenntem Zustand (E_{DA}) benötigt [68, 69]. Die Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettexziton liegt allerdings typischerweise in der Größenordnung 0,2eV-0,8eV und ist mit der optischen Bandlücke und entsprechend mit E_B korreliert [38].

Falls der Triplettzustand T_1 (z.B. des Donors) der energetisch am tiefsten liegende Zustand ist, wird eine Rekombination des geminalen Ladungsträgerpaares in den Triplettzustand wahrscheinlich (Abb. 2.6). Es sei angemerkt, dass der geminale Ladungsträgerzustand ebenfalls Singulett- ($^1D^+A^-$) und Triplettcharakter ($^3D^+A^-$) hat, dies wurde in Abb. 2.6 aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Durch die räumliche Separation des Ladungsträgerpaares ist die Austauschwechselwirkung (Abschnitt 2.4.2) klein, insbesondere kleiner als die Aufspaltung zwischen Singulett- und Triplettexziton ($^1D^*$ und $^3D^*$ bzw. $^1A^*$ und $^3A^*$). Die Rekombination in den Triplettzustand kann sowohl vom geminalen [70] als auch vom nicht-geminalen Ladungsträgerpaar [71, 72] erfolgen.

Die mögliche Rekombination in den energetisch am tiefsten liegenden Triplettzustand ist bislang in der Literatur zur Abschätzung maximaler Spannungen und

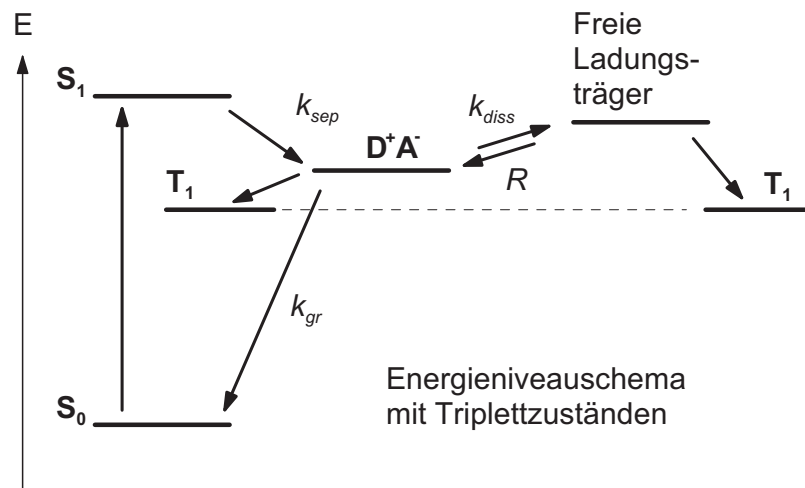


Abbildung 2.6.: Energieniveauschema des Donor-Akzeptor-Heteroübergangs aus Abb. 2.5 unter Einbeziehung der Rekombination in den hier energetisch am tiefsten liegenden Tripletzustand. Die Trennung der Exzitonen an der Grenzfläche führt zur Bildung geminaler Ladungsträger, diese können in freie Ladungsträger dissoziieren. Die Rekombination in den Tripletzustand ist sowohl aus dem Zustand des geminalen Ladungsträgerpaares unter vorangegangener Interkombination ${}^1\text{D}^+\text{A}^- \rightarrow {}^3\text{D}^+\text{A}^-$ als auch aus dem Zustand der freien Ladungsträger (statistisch, 75%) möglich.

Wirkungsgrade in organischen Solarzellen [69, 73] vernachlässigt worden. In dieser Arbeit wird zum einen die grundsätzliche Feststellung einer solchen durch den Tripletzustand modifizierten Rekombination der geminalen bzw. freien Ladungsträger getroffen und zum anderen die Korrelation zur maximalen Spannung in Solarzellen mit einer bestimmten Donor-Akzeptor-Kombination hergestellt (Kapitel 7).

Wird die Differenz $E_B - E_{DA}$ zu klein, d.h. die Energie der Ladungsträger ist größer als die Energie der Singulettexzitonen auf einem der beteiligten Materialien (Donor oder Akzeptor), kann es zu Energietransfer des Exzitons über die Grenzfläche hinweg kommen; die Ladungsträgertrennung am Heteroübergang ist dann in ihrem initialen Schritt unterbunden. Der Energietransfer, z.B. $\text{D}^* \rightarrow \text{A}$, beschreibt den Übertrag des Exzitons von einem Material zum anderen, wobei auch hier die Bezeichnung als Donor und Akzeptor gebräuchlich ist³.

2.6. Transportvorgänge in organischen Halbleitern

Für die Anwendung organischer Halbleiter in Solarzellen mit flachem Heteroübergang ist sowohl der Transport der Exzitonen hin zur aktiven Grenzfläche als auch der Abtransport der Ladungsträger nach der Trennung zu beschreiben. Zentrale Größe

³Für die Nomenklatur „Donor“ und „Akzeptor“ ist hier lediglich die Richtung des Transfers, nicht aber dessen Gegenstand (Exzitonen oder Elektronen) ausschlaggebend.

des Ladungstransportes ist die Beweglichkeit μ der Ladungsträger, welche als Materialparameter die Proportionalität zwischen Driftgeschwindigkeit und Feldstärke bestimmt. Die Leitfähigkeit des Materials σ ist dann durch $\sigma = qn\mu$ festgelegt. Der Zusammenhang zur Diffusionskonstanten ist durch die Einstein-Beziehung

$$D = \mu \frac{k_B T}{q} \quad (2.35)$$

gegeben. Für die Exzitonen, die ladungsneutral sind, ist die Beweglichkeit als materialspezifische Reaktion auf ein externes Feld nicht definiert. Die Bewegung erfolgt durch Diffusion, die Diffusionslänge ist durch $L = \sqrt{D\tau}$ mit der Lebensdauer τ der Exzitonen verknüpft. Zur Beschreibung des Transports kann zwischen kohärentem Bandtransport und inkohärentem Hüpftransport unterschieden werden.

2.6.1. Bandleitung, kohärenter Transport

Im Falle des *kohärenten Transports* wird das betrachtete Teilchen im Halbleiter in einem delokalisierten Bild mit effektiver Masse und Bandstruktur $\epsilon(k)$ (z.B. Elektron im Leitungsband, Wellenvektor k) beschrieben. Der einfachste Zugang zur Bandstruktur erfolgt sowohl für die Ladungsträger als auch für Frenkel-Exzitonen durch das Modell starker Bindung („Tight-Binding“-Modell).

Für Exzitonen in einem quasi-eindimensionalen linearen Kristall mit einem Molekül pro Elementarzelle lautet der eindimensionale Hamilton-Operator des „Tight-Binding“-Modells in zweiter Quantisierung

$$\hat{H} = \sum_n E_n \alpha_n^\dagger \alpha_n + \sum_{m,n} \tilde{J}_{m,n} \alpha_n^\dagger \alpha_m \quad (2.36)$$

mit den Matrixelementen der „On-Site“-Energie $E_m = \langle m | \hat{H} | m \rangle$ und dem Hüpfintegral $\tilde{J}_{m,n} = \langle m | \hat{H} | n \rangle$. α_n^\dagger und α_n sind die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren eines Frenkel-Exzitons auf Gitterplatz n . In „Nächster-Nachbar“-Näherung ist die Dispersionsrelation

$$\epsilon(k) = \epsilon_0 + 2\tilde{J} \cos k \quad (2.37)$$

Das Hüpfintegral bestimmt die Bandbreite ($4\tilde{J}$). Die Exzitonen und Elektronen sind nach dem „Tight-Binding“-Modell vollständig delokalisiert, die Eigenfunktionen sind Bloch-Wellen, was durch den Basiswechsel in eine Impulsraumdarstellung offensichtlich wird [74].

Es sei an dieser Stelle lediglich angemerkt, dass das Vorzeichen von J (positive oder negative Dispersion) zur Unterscheidung organischer Molekülkristalle in H- und J-Aggregaten⁴ verwendet wird. Das Vorzeichen ist im Sinne einer Dipolnäherung grob aus der Anordnung der Moleküle im Kristall ablesbar: Kopf-Schwanz-Konfiguration (*head-to-tail*) führt zu $J < 0$ (J-Aggregat), während eine parallele Ausrichtung der

⁴Die Bezeichnung *J-Aggregate* ist nicht mit dem Hüpfintegral \tilde{J}_{mn} des „Tight-Binding“-Modells bzw. \tilde{J} in der Dispersionsrelation Gl. (2.37) in „Nächster-Nachbar“-Näherung zu verwechseln.

Moleküle zu $J > 0$ (H-Aggregat) führt [75]. Grund für die Unterscheidung ist die Impulserhaltung ($k=0$) unter Absorption und Emission des Molekülkristalls, die in einer entsprechenden Blau-/Rotverschiebung (H/J) der Absorption resultiert. Die Emission ist für H-Aggregate formal verboten, das Exziton relaxiert nach der Anregung in den energetisch niedrigsten Zustand am Rand der Brillouin-Zone.

Die Erweiterung auf mehr als ein Molekül pro Elementarzelle führt zur Davydov-Aufspaltung, welche in einer Polarisationsabhängigkeit der Absorption resultiert [76]. Eine dreidimensionale Betrachtung führt zu anisotropen Transporteigenschaften, die in Einkristallen stark ausgeprägt sein können [8].

Für den *anorganischen Halbleiter* diskutiert man in „Tight-Binding“-Näherung die Streuung des Wellenpaketes an Störstellen und thermisch besetzten Phononen. Die Bewegung des Wellenpaketes beeinflusst den Kristall nicht, die Wechselwirkung mit Phononen nimmt keinen Einfluss auf die Dispersionsrelation $\epsilon(k)$. Die Streuung an thermisch populierte Phononen führt zu einer mittleren Stoßzeit bzw. zu einer mittleren freien Weglänge. Entsprechend sinkt die Beweglichkeit bei steigender Temperatur. Bei kleinen Temperaturen führt die geringe Phononenbesetzung nominell zu großen, mittleren freien Weglängen und die Streuung an Störstellen oder im Falle geladener Teilchen die Streuung an geladenen Einfangzentren wird dominant.

Im Gegensatz dazu ist im *organischen Halbleiter* die Kopplung an Phononen typischerweise stark und nicht zu vernachlässigen. Die Exziton-Phonon-Wechselwirkung wird durch einen Holstein-Hamilton-Operator ausgedrückt. Analog wird das *kleine Polaron* als Elektron-Phonon-Kopplung im organischen Halbleiter behandelt. Die lokale Gitterverzerrung durch Ladungsträger (Selbst-Polarisation) wird als Polaron bezeichnet. Es soll an dieser Stelle lediglich auf die Konsequenz dieser Phonon-Kopplung aufmerksam gemacht werden. Beide Ansätze führen auf eine Verringerung der Bandbreite des „Tight-Binding“-Modells, die bei Raumtemperatur bereits recht nahe an $k_B T$ heranführt [77, 78]. Geringe Unordnung führt dann bereits zur vollständigen Aufhebung des kohärenten Transports.

Für Exzitonen im idealen Molekülkristall wird im kohärenten Regime eine Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante von $D(T) \propto T^{-1/2}$ erwartet [77]. Die durch Streuung an thermisch populierte Phononen bedingte mittlere freie Weglänge kann durch Störstellen bzw. Verunreinigungen im nicht-idealen Kristall überlagert sein. In diesem Falle ist die Abhängigkeit der Diffusionskonstante von der Temperatur geringer ausgeprägt oder nicht vorhanden.

Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist für den phononengestauten kohärenten Bandtransport entsprechend der Einstein-Relation in Gl. (2.35): $\mu \propto T^{-3/2}$. Bei sehr kleinen Temperaturen mit verschwindender Phononenbesetzung kann die Streuung an geladenen Einfangzentren mit der Streuung in dotierten, anorganischen Halbleitern bei konstanter Konzentration der Dotierung und diskreter Energie in der Bandlücke verglichen werden [8]; demnach sinkt die Beweglichkeit wieder mit abnehmender Temperatur $\mu \propto T^{+3/2}$ [79]. Für organische Halbleiter ist dieses Transportregime kürzlich in C₆₀-Schichten beobachtet worden [80].

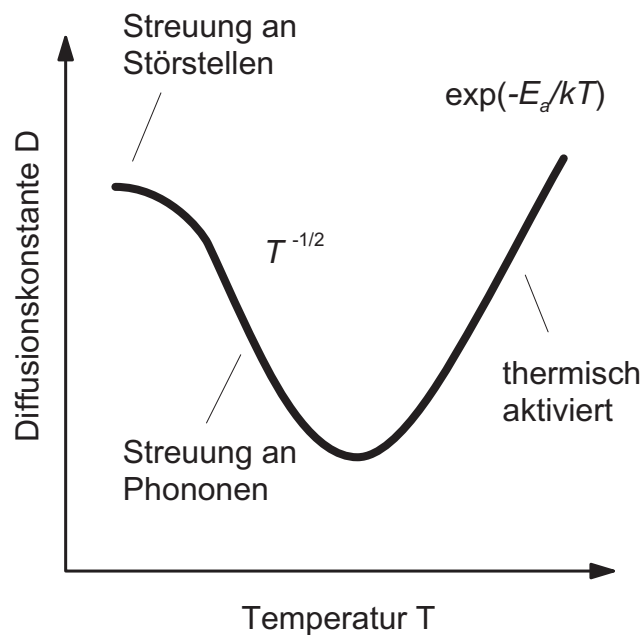


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante für den Übergang zwischen kohärentem und inkohärentem Transport der Exzitonen. Für große Temperaturen wird ein lokalisiertes Teilchenbild verwendet, der Hüpftransport ist thermisch aktiviert. Für tiefe Temperaturen kann eine Beschreibung als Wellenpaket angemessen sein, das durch Streuung an Störstellen und/oder Phononen in der mittleren freien Weglänge begrenzt ist.

2.6.2. Inkohärenter Transport

Steigt die Temperatur auf ein Niveau, bei dem die mittlere freie Weglänge die Größe der Gitterkonstanten erreicht, so ist das delokalisierte Bild des Bandtransports nicht mehr anwendbar. Für amorphe (polykristalline) Aufdampfschichten, in denen die Dichte der Störstellen gegenüber den Einkristallen deutlich größer ist, wird der kohärente Transport tendenziell eher nicht beobachtet, man befindet sich auch bei tiefen Temperaturen im inkohärenten Regime.

Der *inkohärente Hüpftransport* beschreibt die Bewegung eines lokalisierten Teilchens, welches mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zum nächsten Nachbarn (angrenzendes Molekül) übertragen werden kann. Für die Exzitonen gelangt man in einem durch eine Master-Gleichung mit thermisch aktivierten Transferraten beschriebenen Random-Walk Szenario im Limes vieler Einzelschritte zu einer Diffusionsgleichung [81, 82]. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante ohne Störstellen ist $D(T) \propto \exp(-E_a/k_B T)$ [77], wobei E_a die thermische Aktivierungsenergie des Hüpfprozesses beschreibt.

In Modellen mit Unordnung können verschiedene Verteilungen der On-Site Energien und der Sprungraten im Random-Walk diskutiert werden [81]. Für den inkohärenten Transport der Ladungsträger wurde von Bäessler [83] ein Modell vorgeschlagen, in dem die Transportzustände von Elektronen und Löchern durch ei-

ne Gaußsche Verteilung der Zustandsdichte mit Breite $\hat{\sigma}$ charakterisiert sind. Der Transportprozess wird durch thermisch aktiviertes Hüpfen von einem Zustand kleiner in einen Zustand größerer Energie beschrieben. Der Sprung von Zuständen großer zu Zuständen kleinerer Energie hingegen ist unabhängig von der Temperatur. Die Beweglichkeit der Ladungsträger ergibt sich in diesem Modell zu

$$\mu = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2\hat{\sigma}}{3k_B T} \right)^2 \right]. \quad (2.38)$$

Für einen großen Temperaturbereich ergibt sich für die Diffusionskonstante ein schematischer Verlauf nach Abb. 2.7. Für den amorphen, organischen Halbleiter kann der an Phononen gestreute, kohärente Transport vollständig durch die Streuung an den Störstellen überlagert sein, so dass ein Ansteigen der Diffusionskonstante mit kleiner Temperatur nicht beobachtet wird.

3. Anwendung organischer Halbleiter in Solarzellen

In diesem Kapitel sollen die Grundzüge der photovoltaischen Energiegewinnung diskutiert werden, wobei die Nutzung organischer Halbleiter im Fokus steht. Neben der als Standard definierten Ausgangsgröße, dem Licht unserer Sonne, wird der aktuelle Stand der Forschung im Hinblick auf die zu erzielenden Wirkungsgrade der Solarzellen dargestellt. Die Effizienz der Ladungsträgertrennung am organischen Halbleiter-Halbleiter-Heteroübergang, wie sie im vorangegangenen Kapitel diskutiert wurde, korreliert dabei nicht nur mit dem Photostrom, sondern steht auch mit der in den Solarzellen erreichbaren Leerlaufspannung in enger Verbindung. Deren physikalische Ursache wird auf der Basis des aktuellen Verständnisses erläutert und das Wechselspiel aus effektiver Ladungsträgergeneration, angepassten Energieniveaus am Heteroübergang und hoher Leerlaufspannung beleuchtet. Der Abschnitt zu den p-i-n Solarzellen geht über den Rahmen der photoaktiven Grenzfläche hinaus und schlägt den konzeptionellen Bogen zum optoelektronischen Bauelement Solarzelle.

3.1. Photovoltaische Energiekonversion

Zentrale Bezugsgröße für die photovoltaische Energiekonversion ist das als Standard definierte Sonnenspektrum [84] für gemäßigte Zonen (48°), AM 1.5 (Air Mass) in Abbildung 3.1. Die Bezugsgröße AM1.5G (global) entspricht einer gesamten Leistungsdichte von $1000\text{W}/\text{m}^2$ bei definiert wolkenlosem Himmel, die direkte Einstrahlung (ohne Streuung und Umgebung) ist mit $768\text{W}/\text{m}^2$ etwas geringer.

Der von Solarzellen absorbierte Anteil des Sonnenlichts kann in elektrischen Strom umgewandelt werden. Der Wirkungsgrad der Energiekonversion ist durch

$$\eta_{\text{PCE}} = \frac{I_{sc}U_{oc}FF}{P_0}, \quad (3.1)$$

definiert, wobei I_{sc} den Kurzschlussstrom, U_{oc} die Leerlaufspannung und FF den Füllfaktor der Solarzelle bezeichnet. Die eingestrahelte Leistungsdichte P_0 ist durch das Sonnenspektrum (AM1.5G) gegeben.

Für die Energiekonversion mithilfe einer Halbleiter-Einzelschicht-Geometrie gilt das Shockley-Queisser-Limit von 30% (1,1eV Bandlücke für Silizium-Solarzellen) [85]. Dies resultiert im Wesentlichen aus der Überlegung, dass unter Absorption des Lichtes mit einer Photonenenergie E_p in einem (anorganischen) Halbleiter mit Bandlücke E_g die Differenz dieser Energie ($E_p - E_g$) in Wärme überführt wird und nicht genutzt

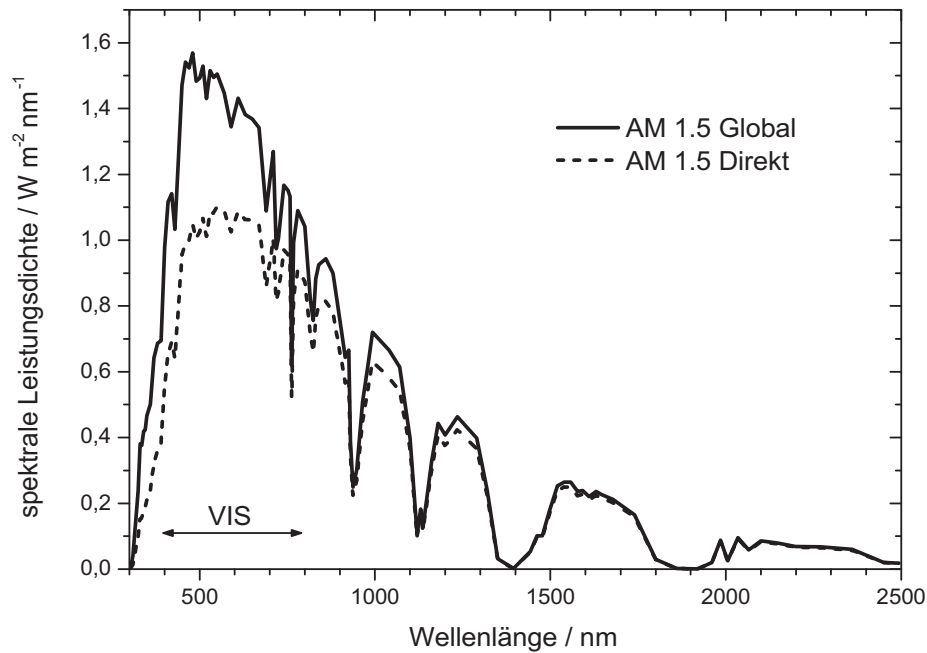


Abbildung 3.1.: Spektrale Leistungsdichte des Standard-Sonnenspektrums AM1.5 für die gemäßigte Zone (48°), nach [84]. Der sichtbare Bereich (VIS) liegt zwischen 400nm und 800nm.

werden kann. Der Wirkungsgrad (Effizienz der Energiekonversion) η_{PCE} wird zu einer Funktion der Bandlücke, $\eta_{\text{PCE}}(E_g)$, und hat ein Maximum bei ca. 1,2eV [86]. Silizium hat daher für die Anwendung in Solarzellen einen günstigen Bandabstand.

Für anorganische und organische Solarzellen unterscheidet sich der Wirkungsmechanismus der photovoltaischen Energiekonversion in der Generation freier Ladungsträger [57]. In organischen Halbleitern wird die effiziente Trennung der Ladungsträger an Heteroübergängen realisiert (Abschnitt 2.5.2). Dementsprechend ist die Abschätzung für die optimale Bandlücke E_g modifiziert. Für organische (Polymer:Fulleren) Einsicht-Solarzellen mit optimierten Konstituenten des Heteroübergangs werden 10-11% Wirkungsgrad erwartet [69, 73]. Durch Tandemstrukturen sind darüber hinaus deutliche Effizienzsteigerungen möglich [87]. Die farbstoffsensibilisierten Solarzellen (*dye-sensitized solar cells*, „Grätzel“-Zellen) [88] als alternatives Konzept erreichen bislang Wirkungsgrade um 10-11%, sollen aber in dieser Arbeit nicht diskutiert werden.

Für die erfolgreiche Etablierung der (organischen) Solarzellen am Markt werden drei Kriterien definiert: Effizienz der Energieumwandlung, Lebensdauer der Solarzelle und Herstellungskosten [4, 89]. Durch großflächige und kostengünstige Herstellungsverfahren, gegebenenfalls auf flexiblen, leichten Substraten, können die organischen Solarzellen möglicherweise als Alternative zur Silizium-Solarzelle in Betracht gezogen werden.

3.2. Aktueller Stand der Forschung

Derzeit werden Wirkungsgrade von Solarzellen auf Basis organischer Halbleiter um 5% publiziert, diese Angaben entstammen nicht-zertifizierten Messungen. Im Bereich der Polymer-Solarzellen ist hier das Donor-Akzeptor-System P3HT:PCBM (Poly-3-hexylthiophen:Fullerenderivat) stellvertretend zu nennen. Durch Aufschleudern (*Spin Coating*) hergestellte Schichten aus P3HT:PCBM (1:1 Massenverhältnis, 210-230nm Schichtdicke) erreichen einen Wirkungsgrad von 4,4%-5,0% bei 0,61V Leerlaufspannung und einem Kurzschlussstrom von $>10\text{mA}/\text{cm}^2$ [90, 91]. Unter Verwendung der für die großtechnische Fertigung in „Rolle-zu-Rolle“-Produktionsverfahren vorteilhaften „Doctor-Blading“-Technik wurden 4,0% Effizienz erzielt [92]. Es sei angemerkt, dass der zertifizierte Rekordwert des Wirkungsgrades in P3HT:PCBM Solarzellen¹ bei $3,0 \pm 0,1\%$ liegt [93].

Für diese Zellen ist die interne Quanteneffizienz recht weit optimiert ($> 80\%$), d.h. die Trennung von Elektron und Loch erfolgt nahezu verlustfrei [94, 95]. Transport- und Rekombinationsverluste halten sich in Grenzen, die externe Quanteneffizienz liegt bei über 60%.

Für Solarzellen mit ausschließlich kleinen Molekülen sind die bislang höchsten Wirkungsgrade mit CuPc/C₆₀-Heteroübergängen veröffentlicht worden. Durch den Freiheitsgrad der Mischverdampfung in Vakuumanlagen sind hier je nach Schichtfolge Werte zwischen 4,2% [96] (Doppelschicht, CuPc/C₆₀, unter 4-12 Sonnen (AM1.5G)) und 5,0% [97] (Hybride, planar-gemischte Architektur, CuPc/CuPc:C₆₀, 1,2 Sonnen (AM1.5G)) veröffentlicht worden. Die Leerlaufspannung ist dabei unabhängig von der Schichtfolge durch den Übergang CuPc zu C₆₀ mit 0,61V definiert.

Zur weiteren Steigerung des Wirkungsgrads der Solarzellen sind neue Konzepte nötig. So kann zum einen die Absorption im betreffenden Spektralbereich maximiert werden. Hierzu wird eine Stapelung der Solarzellen (Tandemzellen, Tripelzellen, usw.) verwendet [87, 98–100]. Die Effizienzsteigerung ist allerdings durch diverse Verlustprozesse über die Tandemzelle hinaus nicht additiv, wie an Mehrfachzellen mit bis zu fünf CuPc/PTCBI-Heteroübergängen gezeigt wurde [98]. Zum anderen kann durch geeignete Farbstoffe der Bereich des absorbierten Sonnenspektrums erweitert werden. Entsprechend sind Tandemzellen mit spektral verschieden absorbierenden Einzelzellen Gegenstand aktueller Forschung; unlängst wurden 6,4% Wirkungsgrad in derartigen Tandemzellen veröffentlicht [5] (nicht zertifiziert).

Zusammenfassend dienen die genannten Konzepte der Maximierung des Photostroms und der Ladungsträgertrennung. Die Leerlaufspannung, die aus den optimierten Heteroübergängen mit P3HT:PCBM oder CuPc/C₆₀ gewonnen wurde, ist mit 0,61V klein gegenüber der Bandlücke der absorbierenden Schicht; z.B. absorbiert CuPc/C₆₀ mit $E_g \geq 1,7\text{eV}$. Neben der zur Trennung der Exzitonen notwendige Energie von ca. 0,3eV-0,4eV [68, 69] geht in der Konversion viel freie Energie der Ladungsträger verloren. Dieser Verlust kann durch eine größere Differenz zwischen LUMO des

¹Für eine nicht näher spezifizierte (geschützte) Polymer-Solarzelle wurden 4,8% Wirkungsgrad zertifiziert [93].

Akzeptors und HOMO des Donors verhindert werden. Im folgenden Abschnitt soll daher die Leerlaufspannung und deren Ursache genauer diskutiert werden.

3.3. Leerlaufspannung

Die physikalische Ursache und korrekte Beschreibungsweise der Leerlaufspannung in organischen Solarzellen wird in der Literatur als *bislang unverstanden* bezeichnet (z.B. Ref. [101] vom März 2006). An dieser Stelle soll ein kurzer Abriss der unterschiedlichen Betrachtungsweisen bis hin zum aktuellen Verständnis gegeben werden.

Solarzellen mit einem organischen Halbleiter zwischen zwei Elektroden wurden durch ein Metall-Isolator-Metall-Modell (MIM) beschrieben, wobei das sogenannte eingebaute Feld (*Built-In Potential*) durch die Differenz der Austrittsarbeit zwischen Anode und Kathode definiert ist. In diesem MIM-Bild ist die Leerlaufspannung erreicht, wenn sich die Fermi-Niveaus der Metalle ausgleichen. So kann z.B. für Bauelemente bestehend aus der Sequenz ITO/MEH-PPV/Kathode für verschiedene Kathodenmaterialien (Ag, Al, Mg, Ca) eine Korrelation zwischen der *Kompensationsspannung* (Spannung, bei der der Strom unter Beleuchtung gleich dem Strom im Dunklen ist) und der Differenz der Austrittsarbeiten zwischen ITO und Kathode festgestellt werden [102].

Infolge der Verwendung von Donor-Akzeptor-Heteroübergängen wurde die Beschreibung der eingebauten Spannung des MIM-Bildes modifiziert; die Ladungsträgertrennung findet am Heteroübergang im Inneren des Bauelementes statt. Beispielsweise wurde für ITO/PEDOT/MEH-PPV/C₆₀/Al die Differenz zwischen der Austrittsarbeit der Anode (PEDOT) und dem LUMO-Niveau des C₆₀ zur Beschreibung des eingebauten Feldes herangezogen [103]. Die in Doppelschicht-Solarzellen (*bilayer devices*) gefundene Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der eingestrahlten Intensität wurde zunächst durch die Bilanzierung von Drift- und Diffusionsstrom erklärt, welche zusätzlich zur eingebauten Spannung gemäß des MIM-Bildes betrachtet wurde [64, 104].

In den Donor-Akzeptor-Mischschichten, die als interpenetrierendes Netzwerk zur Vergrößerung der aktiven, d.h. Elektron und Loch trennenden Grenzfläche von einer zwei- auf eine (fraktal) dreidimensionale Geometrie verwendet werden, wurde zunächst eine starke Abhängigkeit der Leerlaufspannung von den Herstellungsbedingungen gefunden [103], welche durch Optimierung des Herstellungsprozesses, insbesondere durch thermische Nachbehandlung unter angelegter Spannung, stabilisiert wurden [95].

Durch Variation des Akzeptormaterials (verschiedene Fullerenderivate) wurde die Korrelation zwischen dem LUMO-Niveau des Akzeptors und der Leerlaufspannung verdeutlicht [105, 106]. Dabei wurde der Begriff des *Fermi level pinning* eingeführt, das Fermi-Niveau des Halbleiters ist im thermodynamischen Gleichgewicht der Austrittsarbeit der Elektrode angepasst. Die Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Austrittsarbeit der Kathode ist in diesen Mischschichten weitaus weniger ausgeprägt und vorwiegend auf nicht-ohmsche Kontaktierung, d.h. Halbleiter-Metall-

Übergangsbarrieren, zurückzuführen [107].

Zusätzlich ergab sich für die Donor-Akzeptor-Mischschichten unter Verwendung einer ohmschen Kontaktierung zwischen Anode und Donormaterial sowie Kathode und Akzeptormaterial der experimentelle Befund, dass die Leerlaufspannung von der eingestrahlten Leistung und der Temperatur der Solarzelle [107, 108] abhängig ist. Dieses Verhalten ist durch das eingebaute Feld des MIM-Bildes nicht zu erklären. Ein Analogon zur oben diskutierten Bilanzierung von Drift und Diffusion in Solarzellen mit flachem Heteroübergang [104] zur Erklärung der Intensitäts- und Temperaturabhängigkeit ist im MIM-Bild des Volumenheteroübergangs nicht zu finden; die Anwendung des MIM-Bildes liefert für die Mischschicht-Solarzellen keine adäquate Beschreibung.

Um zu einer angemessenen Beschreibung der Mischschicht-Solarzellen zu gelangen, wird die Generation freier Ladungsträger, deren Diffusion und Drift sowie die geminale und nicht-geminale Rekombination bilanziert [59, 109]; Voraussetzung ist hierbei eine ohmsche Kontaktierung der Mischschicht. Die „treibende Kraft“ für die Ladungsträger durch das Bauelement ist das elektrochemische Potenzial. Verschwindet der Gradient des elektrochemischen Potenzials, fließt kein Strom durch die Solarzelle und die Leerlaufspannung ist erreicht. Das elektrochemische Potenzial ist gleichbedeutend mit dem Quasi-Fermi-Niveau [86], die Leerlaufspannung ist durch die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus für Elektronen auf dem Akzeptormaterial (A) und für Löcher auf dem Donormaterial (D) bestimmt:

$$eU_{oc} = E_{\text{LUMO}}^A - E_{\text{HOMO}}^D - k_B T \ln \left(\frac{N_{\text{LUMO}} N_{\text{HOMO}}}{np} \right), \quad (3.2)$$

wobei N_{LUMO} und N_{HOMO} der effektiven Zustandsdichte entsprechen und e die Elementarladung darstellt. Der unter Beleuchtung erzeugte Nichtgleichgewichtszustand führt im homogenen *anorganischen* Halbleiter zu einer Besetzungsdichte der Elektronen und Löcher, die nur durch zwei separate Quasi-Fermi-Niveaus adäquat beschrieben wird [86]. In der *organischen* Donor-Akzeptor-Mischschicht beziehen sich die Quasi-Fermi-Niveaus auf Elektronen auf dem Akzeptor und Löcher auf dem Donor. Die Minoritätsladungsträger, d.h. Löcher auf dem Akzeptor und Elektronen auf dem Donor, werden in diesem Bild vernachlässigt. In der Doppelschicht, dem flachen Heteroübergang, sind die erzeugten Ladungsträger auf den verschiedenen Schichten, d.h. Elektronen auf dem Akzeptor und Löcher auf dem Donor, räumlich voneinander getrennt. Daher beziehen sich die „Quasi-Fermi-Niveaus“ im flachen Heteroübergang auf verschiedene Raumgebiete und weichen somit von der Definition im anorganischen Halbleiter ab. Dennoch bleibt der Gradient des elektrochemischen Potenzials die „treibende Kraft“ für die Bewegung der Ladungsträger [57, 64].

Eine intuitiver Zugang zur Beschreibung der Leerlaufspannung durch die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus findet sich anhand des Modells der semipermeablen Membranen, das in Abb. 3.2 gegeben ist. Im Raumgebiet B werden Elektronen und Löcher erzeugt (Donor-Akzeptor-Mischschicht), die angrenzenden Schichten A und C dienen für den Transport der einen und dem Blockieren der anderen Ladungs-

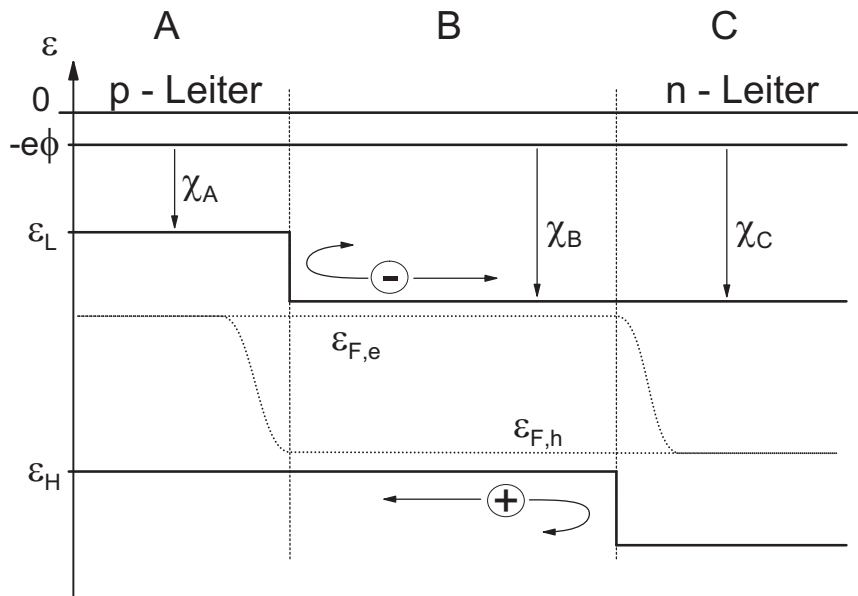


Abbildung 3.2.: Realisierung eines photovoltaischen Bauelementes mit semipermeablen Membranen, nach [86]. Elektronen und Löcher werden im Raumgebiet B generiert (Donor-Akzeptor-Mischschicht), das Bauelement wird selektiv aufgrund der Stufen des Ionisationspotenzials bzw. der Elektronenaffinität. Die Elektronen können durch nur den Bereich C abfließen, Löcher hingegen nur durch den Bereich A.

trägersorte, z.B. können nur Elektronen durch C abtransportiert werden. Im Raumgebiet B spalten unter Beleuchtung die Quasi-Fermi-Niveaus für Elektronen und Löcher auf. Die Minoritäten dringen nicht ins Raumgebiet von A und C ein, die Differenz der Quasi-Fermi-Niveaus am Kontakt ist die Leerlaufspannung. Zur Beschreibung müssen das elektrische und das chemische Potenzial bilanziert werden, was zu Gl. (3.2) führt [86]. Das Konzept der p-i-n Struktur, welches im nächsten Abschnitt diskutiert wird, enthält bereits die wesentlichen Elemente des Modells der semipermeablen Membran.

Die Leerlaufspannung kann nach Gl. (3.2) durch Vergrößerung der effektiven Energiedifferenz zwischen HOMO-Niveau des Donors und LUMO-Niveau des Akzeptors maximiert werden. Dieser Zusammenhang wurde durch Variation der Donormaterialien bestätigt [69, 110]. Entsprechende Effizienzsteigerungen der Solarzelle wurden vorhergesagt [59] und nachgewiesen, u.a. Ref. [101].

Da in der Solarzelle zur Absorption des Sonnenlichts mit charakteristischem Spektrum (AM 1.5G) mindestens eines der Materialien eine nach oben hin beschränkte (optische) Bandlücke aufweisen muss, kann die Leerlaufspannung nicht beliebig gesteigert werden. Eine numerische Abschätzung der *optimalen* Bandlücke, z.B. des Donormaterials bezogen auf eine bestimmte Akzeptorsubstanz (PCBM), muss die zur Separation der Exzitonen notwendige Energiedifferenz berücksichtigen [69].

Für Polymer/Fulleren-Mischschichten mit optimiertem Donor-Akzeptor-Hetero-

übergang und optimaler Bandlücke sowie ausbalancierten Transporteigenschaften (gleiche Beweglichkeit von Elektronen und Löchern) wird eine obere Grenze des Wirkungsgrads von 11% erwartet [73].

3.4. Organische p-i-n Solarzellen

In der von C. W. Tang 1986 [55] vorgestellten Struktur (Doppelschicht aus einem Perylenderivat und einem Phthalocyanin) werden die Exzitonen an Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor getrennt. Da die Diffusionslänge der Exzitonen in den meisten organischen Substanzen stark begrenzt ist (typisch sind einige Nanometer), trägt nur ein kleiner Teil der absorbierenden Doppelschicht, die *photoaktive Zone*, zur Generation von Ladungsträgern bei. Die Schichtdicke der organischen Solarzellen (Distanz von Anode und Kathode) ist bauartbedingt nach unten begrenzt. Zum einen müssen Kurzschlüsse vermieden werden (Oberflächenrauigkeit des Substrates), zum anderen sollte das Maximum der Intensitätsverteilung (Dünnschichtoptik, Reflektion am Deckkontakt) innerhalb der aktiven Zone der Solarzelle liegen. Die außerhalb der photoaktiven Zone generierten Exzitonen können daher nicht genutzt werden.

Die am Donor-Akzeptor-Heteroübergang getrennten Ladungsträger müssen zum Kontakt transportiert werden. Die „treibende Kraft“ ist hierbei der Gradient des elektrochemischen Potentials. Die Leitfähigkeit ist für die meisten undotierten (intrinsischen) organischen Halbleiter nicht ausreichend, z.B. intrinsisches ZnPc im Vakuum: $\sigma \approx 10^{-10}\text{S/cm}$ [111]. Beide Probleme werden durch Einführung dotierter Transportschichten mit großer Bandlücke gelöst [112, 113]. Zum einen findet die Absorption nur im gewünschten Bereich statt, die aktive Schicht kann in dem durch die Dünnschichtoptik bestimmten Absorptionsmaximum platziert werden [87], zum anderen steigt die Leitfähigkeit in dotierten organischen Schichten um mehrere Größenordnungen, z.B. F4-TCNQ:ZnPc (1:520): $\sigma > 10^{-6}\text{S/cm}$ [111] und größer mit steigender Konzentration des Dotanden. Weiterhin erweist es sich als vorteilhaft, den dotierten und den aktiven Bereich durch dünne, intrinsische Zwischenschichten eines Materials mit großer Bandlücke zu trennen. Zum einen wird so die Diffusion des Dotanden in die aktive Schicht verhindert, zum anderen können die Exzitonen nicht durch diese Schicht hindurch diffundieren. Man spricht von *Exzitonen-Blocker-Schichten* [87]. Der Kontakt zwischen dotierter Transportschicht und Metall bringt aufgrund einer hohen Ladungsträgerdichte im Halbleiter den Vorteil einer Anpassung der Fermi-Niveaus, d.h. ohmsche Kontaktierung ist gewährleistet [114].

In Tandemzellen sind die dotierten Transportschichten aufgrund ihrer hohen Leitfähigkeit gut zur Überwindung größerer Distanzen zwischen erstem und zweitem Maximum der Intensitätsverteilung geeignet (mehrere 100nm, abhängig von der zu absorbierenden Wellenlänge und dem Brechungsindex der Materialien) [115]. Die Konzentration der Dotierung in den Transportschichten verschiebt das Fermi-Niveau; eine Anpassung der Fermi-Niveaus zwischen Transportschicht und aktiver Schicht ist damit innerhalb gewisser Grenzen möglich [7], ungewollte Barrieren innerhalb des Bauelementes können so verringert werden.

3.5. Konzepte zur Steigerung des Wirkungsgrads

Abschließend sollen an dieser Stelle einige der Möglichkeiten zur Steigerung des Wirkungsgrads noch einmal zusammengefasst werden. Wie bereits in der Einleitung zu dieser Arbeit ausgeführt wurde, wird die Markteintrittsschwelle für organische Solarzellen bei einem Wirkungsgrad von ca. 10% erwartet [4]. Dieser Schwellwert kann nach Schätzungen in organischen Solarzellen mit Einzelzellen-Geometrie erreicht werden [69, 73]. In Anlehnung an Gl. (3.1) können die folgenden Ansätze verfolgt werden:

1. Die verwendeten organischen Halbleiter sollten einen großen Bereich des Sonnenspektrums vom Ultravioletten bis ins nahe Infrarot absorbieren. Die Verbreiterung des Absorptionsspektrums dient in erster Linie der Steigerung des Photostroms (I_{sc}). Durch die optische Bandlücke, d.h. die Energie der Exzitonen, ist in der Einzelzellen-Geometrie gleichzeitig die obere Grenze für die Leerlaufspannung festgelegt.
2. Die Leerlaufspannung (U_{oc}) sollte maximiert werden. Die Trennung der optisch generierten Exzitonen erfolgt am Donor-Akzeptor-Heteroübergang. Der Verlust freier Energie der Ladungsträger kann minimiert werden, die relative Lage der Energieniveaus zwischen Donor und Akzeptor kann durch deren chemische Modifikation frei gewählt werden. Die dem Photon inhärente Energie sollte im Rahmen der thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten möglichst vollständig genutzt werden.
3. Der Füllfaktor (FF) sollte erhöht werden. Dazu sind eine hohe Leitfähigkeit in Transportschichten, geringe Rekombinationsverluste (hohe Lebensdauer der Ladungsträger) sowie eine effiziente und weitgehend feldunabhängige Ladungsträgerdissoziation notwendig.
4. Konzentratorzellen zur Steigerung der eingestrahnten Leistung (P_0) sind nur bedingt in Erwägung zu ziehen. Dies widerspricht einer kostengünstigen, großflächigen Produktion, wie sie für organische Solarzellen in Betracht gezogen wird [4]. Der Wirkungsgrad ist zudem nur indirekt von der eingestrahnten Leistung abhängig, entsprechend Gl. (3.2) steigt die Leerlaufspannung mit der Besetzungsdichte.

Tandemzellen sind eine gute Möglichkeit zur Integration dieser Konzepte (1.-3.) in einem Bauelement, insbesondere sind spektral verschieden absorbierende Tandemzellen bereits realisiert worden [5]. Der zweite Punkt, die Anpassung der Energieniveaus am Donor-Akzeptor-Heteroübergang, ist Gegenstand dieser Arbeit. Dieses Konzept lässt sich an einfachen Solarzellen (Einzelzellen-Geometrie) untersuchen, einer Integration in Tandemzellen steht kein physikalisches Argument entgegen. Die Erhöhung des Füllfaktors ist zum Teil mit der Ladungsträgerdissoziation am Heteroübergang verbunden, ein umfassendes Verständnis dieser Vorgänge wird sicherlich zur weiteren Steigerung des Wirkungsgrads beitragen können.

4. Experimentelle Techniken

In diesem Kapitel werden die verwendeten Materialien und die Präparation der Proben beschrieben sowie die in der Arbeit Verwendung findenden experimentellen Techniken dargelegt. Der weitaus größte Teil des Kapitels ist der detaillierten Diskussion der photoinduzierten Absorption mit mechanischer Modulation vorbehalten. Besonderes Augenmerk liegt auf der klaren Darstellung der Frequenzabhängigkeit der Signale mit modulierter Anregung, die sowohl zur Bestimmung der Lebensdauer der angeregten Zustände herangezogen wird als auch eine Unterscheidung zwischen mono- und bimolekularer Rekombination zulässt. Zur systematischen Vergleichbarkeit wird die transiente Absorption, aber auch die Absorption mit quasi-stationärer Anregung hinzugezogen.

4.1. Präparation der Proben

Die verwendeten Materialien wurden, falls nicht anders erwähnt, mindestens zweimal durch eine Vakuum-Gradientensublimation gereinigt [117]. In Abb. 4.2 sind einige der Substanzen dargestellt, die in den Solarzellen in Kapitel 7 Verwendung finden. Die Synthese der Oligothiophene wurde in der Gruppe um Peter Bäuerle an der Universität Ulm durchgeführt [6, 7, 116]. DCV3T wurde einmal durch die Vakuum-Gradientensublimation gereinigt. Von DCV4T und DCV5T stand nur eine geringe Materialmenge zur Verfügung, DCV6T zersetzt sich bei hohen Temperaturen¹. Diese Substanzen wurden so verwendet, wie sie aus der Synthese bereitgestellt wurden. Durch langsames Erhitzen der Materialien (vor der Probenpräparation) bis zu einer Temperatur knapp unterhalb der Sublimationstemperatur konnte eine teilweise Reinigung erreicht werden. Die Druck in der UHV-Kammer stieg zunächst durch das Entweichen der Verunreinigungen an (ca. 10^{-6} mbar) und fiel nach danach wieder ab (ca. 30min).

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Proben wurden in einer Ultrahochvakuumanlage (UHV, $\approx 10^{-7}$ mbar) präpariert (z.B. Ref. [118]). Die zu verdampfende organische Substanz befindet sich in einer Keramikkuvette (CreaPhys GmbH), die von einer Wolframheizwendel berührungslos umgeben ist. Die Temperaturregelung erfolgt mit Ni/CrNi-Thermoelementen und einer externen Steuereinheit (Eurotherm). Die Metallabscheidung erfolgt thermisch aus Molybdänschiffchen. Die Mehrkammer-UHV-Anlage erlaubt eine getrennte Präparation für dotierte Schichten, Absorber und Metalle. Je Kammer sind 4 bis 5 Quellen installiert.

¹Die Sublimation in der Reinigung wird im Vergleich zur Sublimation in der Schichtherstellung bei etwas höheren Temperaturen betrieben.

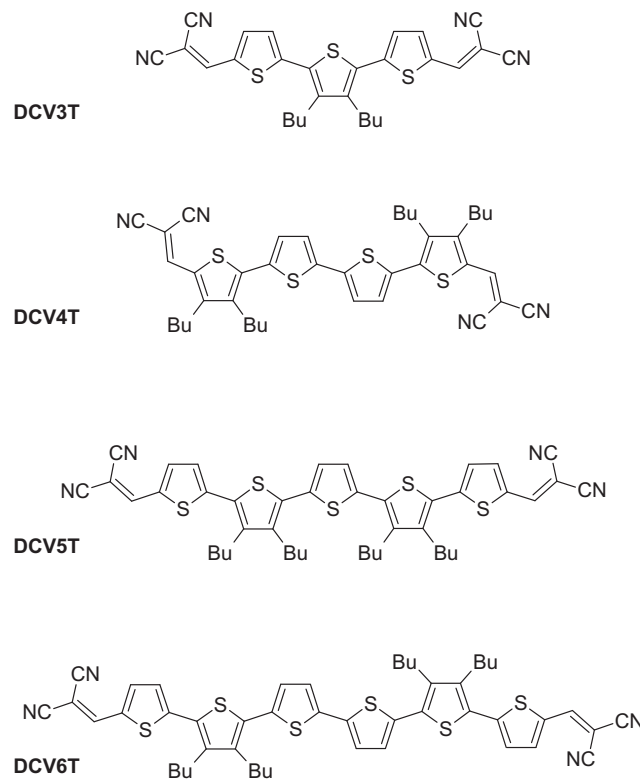


Abbildung 4.1.: Molekülstruktur der Dicyanovinyl-Oligothiophene mit 3 bis 6 Thiopheneinheiten. Die Butyl-Seitenketten (Bu) dienen der Löslichkeit in der Synthese [116].

Die Verdampfungsrate wird durch Schwingquarze (IC/4 Plus Thin film Deposition Controller und Deposition Monitor XTM/2, Leybold Inficon Inc.) ermöglicht. Bei Mischverdampfung können die Verdampfungsraten der Komponenten separat bestimmt werden. Typische Verdampfungsraten für intrinsische organische Schichten liegen bei 1\AA s^{-1} . Die Kalibrierung der Schichtdickenbestimmung (Tooling-Faktor) erfolgt durch einen zweiten Schwingquarz an der Probenposition. Die Probe befindet sich hinter einer variablen Maske in ca. 25cm Abstand zur Quelle und ist in eine Teflon-Halterung eingespannt, die in Führungsschienen auf definierten Positionen platziert werden kann. Zur Nomenklatur der aus zwei Materialien (A und B) bestehenden Schichten sei die Konvention A/B für Doppelschichten und A:B für Mischschichten (Mischverdampfung) festgelegt.

Die Solarzellen in Abschnitt 7.1 wurden auf mit Indium-Zinn-Oxid (ITO, Thin Film Devices Inc., $< 30\Omega/\text{sq}$, ca. 100nm) beschichteten Substraten ($2,5 \times 2,5\text{cm}^2$, Glas, BK7) hergestellt und sind entsprechend der standardisierten Kontaktgeometrie vorstrukturiert (z.B. Ref. [119]).

Die im Kryostaten verwendeten Substrate wurden mittels Bandsäge zurecht geschnitten ($1,3 \times 2,5\text{cm}^2$). Für die in photoinduzierter Absorption vermessenen Solarzellen (Abschnitt 7.2) wurden mit ITO beschichtete Substrate (Fraunhofer-IPMS) durch Ätzen mit Zinkpulver und Salzsäure strukturiert [66]. Für die Absorptions-

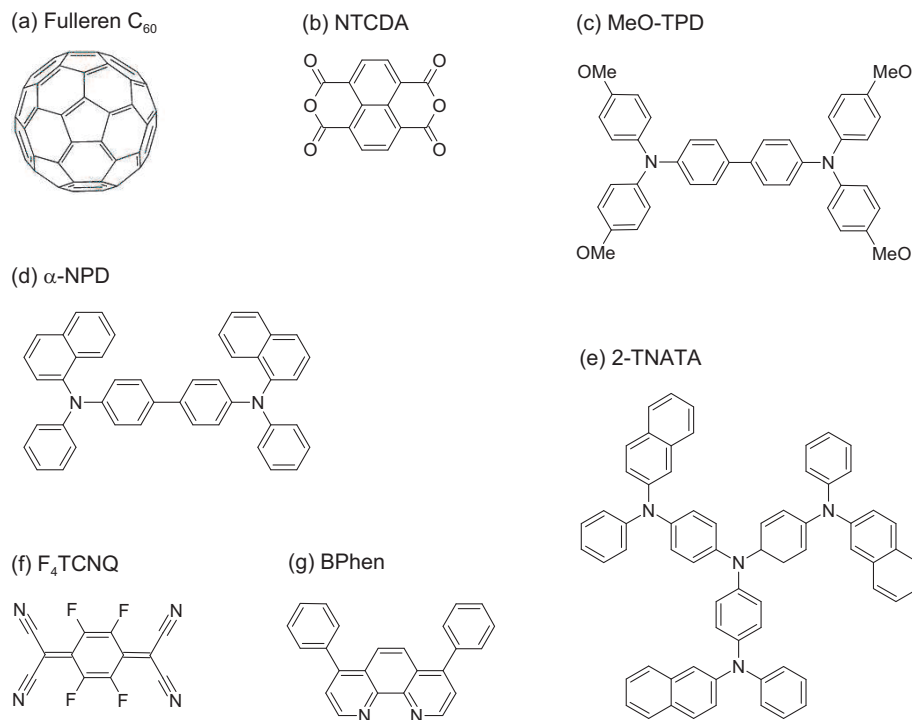


Abbildung 4.2.: Ausgewählte, in der Arbeit verwendete Substanzen: (a) Buckminsterfulleren C₆₀; (b) NTCDA: 1,4,5,8-Naphthalentetracarbonsäuredianhydrid; (c) MeO-TPD: *N,N,N',N'*-Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzidin; (d) α -NPD: *N,N'*-Di-[(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl]-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin; (e) 2-TNATA: 4,4',4''-Tris(2-naphthylphenylamino)triphenylamin; (f) F₄TCNQ: 3,6-Bis(dicyanomethylen)-1,2,4,5-tetrafluorocyclohexa-1,4-dien; (g) BPhen: 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin bzw. Bathophenanthrolin.

und Emissionsmessungen sowie die photoinduzierte Absorption an Einzel- und Mischschichten wurden ITO freie Substrate (Glas, BK7) verwendet.

Die Reinigung der Substrate erfolgte mittels Extran (basischer Glasreiniger), deionisiertem Wasser, Aceton, Ethanol und Isopropanol im Ultraschallbad in gegebener Reihenfolge. Anschließend wurden die Proben mit Stickstoff getrocknet und durch das Polymer Opti-Clean (LOT-Oriel GmbH) vor Verunreinigung geschützt. Letzteres wurde erst unter inerter Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox (MBraun, Braun Inertgas-Systeme GmbH) unmittelbar vor dem Einschleusen in die UHV-Anlage wieder entfernt.

Da Sauerstoff den Triplettzustand des Fulleren C₆₀ effektiv löscht [120], wurden die Proben (außer die Solarzellen in Abschnitt 7.1) nach der Präparation mit einem Deckgläschen, in das eine Kavität gefräst ist, verkapselt. Das Deckgläschen wurde durch einen Zweikomponentenkleber (Araldite 2011, Huntsman Advanced Materials) auf dem Substrat fixiert, der Kleber dringt dabei nicht in den Innenraum der Kavität ein.

4.2. Experimentelles

Zur Vermessung der Strom-Spannungs-Kennlinie dient ein sich in der Glovebox befindlicher Messplatz mit Kabeldurchführung in den Außenraum (SMU 236, Keithley). Die Beleuchtung erfolgt durch einen Sonnensimulator SOL 1200 (Hoenle AG) mit nominellem AM 1.5G Spektrum (Abschnitt 3.1). Stationäre Absorptions- und Emissionsspektren wurden mit einem kommerziellen Spektrophotometer Shimadzu UV-2101/3101 bzw. Fluoromax (Spex) aufgenommen. Letzteres besitzt separate Monochromatoren für die Anregung und Detektion. Die in der Arbeit angegebenen optischen Dichten dünner Schichten sind durch $-\log_{10}(T/T_0)$ definiert, wobei T die transmittierte Intensität und T_0 die einfallende Intensität ist.

Messungen zur zeitaufgelösten Fluoreszenz wurden mit einer Streackkamera (HAMAMATSU C5680) aufgenommen, z.B. Ref. [121]. Die gepulste Anregung mit 80MHz Repetitionsfrequenz entstammt einem ps-TiSa Laser mit 440nm (frequenzverdoppelt) bzw. mit 400nm (frequenzverdoppelt) einem fs-TiSa Laser (Spectra Physics). Als Pumplaser dienten ein Argon-Ionen-Laser (2080-15S BeamLok, Spectra Physics) bzw. ein diodengepumpter CW-Festkörperlaser (Millenia, Spectra Physics).

Für die photoinduzierte Absorption stand als Pumplaser der Argon-Ionen-Laser mit 514nm Anregungswellenlänge zur Verfügung. Das Licht einer 100W Standard-Halogenlampe (Netzteil: Statron 3203) wird nach Transmission durch das homogen angeregte Probengebiet auf einen Monochromator (1681 Minimate, Jobin Yvon) gelenkt. Das verwendete Gitter besitzt ein Transmissionsmaximum im Infraroten ($1,5\mu\text{m}$ blaze, 600 Linien/mm). Die Detektion erfolgt abhängig von der Wellenlänge mit einer Si-Photodiode (PDA55, Thorlabs) mit eingebautem Vorverstärker bzw. einer InGaAs-Photodiode (DET410, Thorlabs) mit einem nachgeschalteten HMS 564 Vorverstärker (HMS Elektronik). Durch einen manuellen Klappspiegel kann zwischen den Spektralbereichen gewechselt werden. Der verwendete Lock-In (SR830, Stanford Research Systems) wird im Spannungsmodus betrieben (Eingangsimpedanz $10^8\Omega$). Die Transmission wird parallel mit einem Multimeter (Keithley 2000, Eingangsimpedanz $10\text{ G}\Omega$) bestimmt. Die Modulation der Anregung wird durch einen HMS 220 Chopper realisiert (HMS Elektronik). Die Frequenzvorgabe erfolgt durch eine extern vorgegebene Spannung, die über ein Agilent E3640A Netzteil mit GBIP-Schnittstelle bereit gestellt wird.

Die Probe befindet sich in einem Helium-Durchfluss-Kryostaten (Optistat dynamic continuous flow cryostat, Oxford Instruments), die Temperatur wird mittels Durchflussbeschränkung des Heliums (ca. 0,5 l/h) am Nadelventil des Hebers geregelt. Die Temperaturmessung erfolgt durch einen Autotuning Temperature Controller 330 (Lake Shore Cryotronics, Inc.) mit zwei Si-Dioden unmittelbar oberhalb und unterhalb der Probe. Eine Heizwendel in Probennähe kann zusätzlich zur Temperaturregelung genutzt werden.

Die Messung zur transienten Absorption wurde im gleichen Aufbau durchgeführt, die Anregung wird durch einen Nd:YLF Laser (527nm, 500ns Pulse, 1kHz Repetitionsfrequenz, Merlin, Spectra Physics) zur Verfügung gestellt. Die Signalaufzeichnung erfolgt mit einem HP Infinium 54815A Speicher-Oszilloskop (Hewlett Packard).

4.3. Rekombinationsdynamik und Lebensdauer

In diesem Abschnitt wird der experimentelle Zugang zur Lebensdauer anhand der verschiedenen in der Arbeit vorkommenden Szenarien gepulster, stationärer und modulierter Anregung diskutiert. Ausgangspunkt ist die eindimensionale Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}n(x, t) + \frac{\partial}{\partial x}j(x, t) = G(x, t) - R(x, t) , \quad (4.1)$$

in der die zeitliche Änderung der betrachteten Teilchendichte n am Ort x zur Zeit t mit einer Generationsrate $G(x, t)$ erzeugt und mit einer Rekombinationsrate $R(x, t)$ vernichtet wird. Der Teilchenstrom $j(x, t)$ beschreibt die Bewegung der Teilchen innerhalb der Schicht, die Diffusion kann phänomenologisch durch das Ficksche Gesetz

$$j(x, t) = -D \frac{\partial}{\partial x}n(x, t) \quad (4.2)$$

eingeführt werden, wobei D die Diffusionskonstante ist. Die betrachteten Teilchen können Ladungsträger (Löcher bzw. Elektronen) oder Exzitonen (Singulett bzw. Triplett) sein. In der Arbeit wird ausschließlich ein Modell nicht-gekoppelter *Endzustände* verwendet. Der Begriff Endzustand soll darauf hinweisen, dass alle zur Erzeugung dieses Zustandes führenden Prozesse auf Zeitskalen weit unterhalb des betrachteten Zeitbereichs stattfinden. Die Rekombination der beschriebenen Teilchen im Endzustand führt überwiegend in den Grundzustand zurück und erzeugt nur in zu vernachlässigend geringem Ausmaß über Zwischenzustände neue Teilchen im Endzustand. Diese Bedingung ist z.B. für die Beschreibung der *verzögerten Fluoreszenz* (*engl.*: delayed fluorescence) nicht erfüllt.

Eine Betrachtung der durch räumlich inhomogene Teilchendichten hervorgerufenen Diffusionsströme sowie der durch elektrische Felder getriebenen Ladungen kann unter bestimmten Umständen vernachlässigt werden, die Bedingungen dafür werden in den folgenden Abschnitten diskutiert. Zudem werden ausschließlich durch Lichtabsorption generierte Teilchen diskutiert, was zu einer generellen Vereinfachung des Generationsterms führt, d.h. durch mögliche Ladungsträgerinjektion infolge Rekombination der Ladungsträger hervorgerufene angeregte Zustände werden nicht betrachtet. Dies ist z.B. für organische Leuchtdioden notwendig; die Beschreibung eines solches Szenarios verlangt eine korrekte Behandlung aller beteiligten Teilchensorten durch einen Satz gekoppelter Differentialgleichung für beide Sorten Ladungsträger, sowie der Singulett- und Triplettexzitonen. Ein solches Vorgehen führt u.a. zur entsprechenden elektrischen und elektrooptischen Simulation von Bauelementen (OLED/Solarzellen) [122–124].

Im Folgenden wird zunächst die photoinduzierte Absorption und der spezielle Fall optisch dünner Schichten mit homogener Teilchendichte im Endzustand beschrieben. Letzteres führt zu einer drastischen Vereinfachung der Kontinuitätsgleichung (4.1) und des zu verwendenden Ausdrucks für die photoinduzierte Absorption. Weiterhin werden in diesem Abschnitt die verschiedenen Fälle der optischen Generation anhand

des zeitlichen Verlaufes charakterisiert; es wird in gepulste, stationäre und modulierte Anregung unterschieden. Auf Seiten der Rekombination werden sowohl rein mono- und rein bimolekulare Rekombination als auch gemischte Szenarien diskutiert.

4.3.1. Photoinduzierte Absorption

Die photoinduzierte Absorption detektiert das Absorptionsspektrum des zuvor optisch angeregten Zustands, d.h. der Unterschied der Transmission zwischen angeregter und nicht angeregter Probe $-\Delta T/T$ wird gemessen. In Verallgemeinerung auf beliebige Zeitskalen spricht man von einer „Pump-Probe“-Technik bzw. „Pump-Probe“-Spektroskopie. In der photoinduzierten Absorption unter mechanisch modulierter Anregung (eingeschränkter Frequenzbereich) werden langlebige Zustände beobachtet, das Absorptionsspektrum der primär angeregten Singulettexzitonen ist mit dieser Technik kaum zugänglich, dies gilt insbesondere für Mischschichten, in denen durch Ladungstransfer die Lebensdauer der Singulettexzitonen stark reduziert ist. Unter der oben bereits eingeführten Bezeichnung Endzustand wird ein in photoinduzierter Absorption detektierbarer, angeregter, langlebiger Zustand verstanden.

Die Dichte der angeregten Zustände $n(x, t)$ nach Gl. (4.1) bestimmt die Änderung der Absorption der angeregter Probe:

$$\Delta\alpha(E, x, t) = \sigma(E)n(x, t) . \quad (4.3)$$

Der Wirkungsquerschnitt $\sigma(E)$ ist spezifische Eigenschaft des Endzustands. Dieser besitzt im Allgemeinen eine von der Absorption des Grundzustandes verschiedene Übergangsenergie E . Folglich gilt unter Vernachlässigung der Reflektion [125]:

$$-\frac{\Delta T}{T}(E, t) = 1 - \exp\left[-\int_0^d \Delta\alpha(E, x, t) dx\right] = 1 - \exp\left[-\sigma(E) \int_0^d n(x, t) dx\right] . \quad (4.4)$$

Da die Änderung der Transmission klein ist, $-\Delta T/T \ll 1$, kann man weiterhin nähern:

$$-\frac{\Delta T}{T}(E, t) \simeq \int_0^d \Delta\alpha(E, x, t) dx = \sigma(E) \int_0^d n(x, t) dx . \quad (4.5)$$

Das Spektrum der photoinduzierten Absorption eines bestimmten Endzustands ist demnach durch den Wirkungsquerschnitt $\sigma(E)$ sowie das räumliche Integral über die Besetzungsdichte des Endzustands bestimmt. Das Anregungsprofil des Endzustands $n(x, t)$ ist durch das Anregungsprofil des primär erzeugten Zustands und der Diffusion in diesem sowie der Diffusion in den am Generationsprozess des Endzustands beteiligten Zwischenzuständen bestimmt. Unter Vernachlässigung von Diffusionsvorgängen des primär angeregten Zustands, der möglichen Zwischenzustände und des Endzustands gilt für den Generationsterm des Endzustands: $G(x, t) = \gamma n_p(x, t)$, wobei γ die

totale Konversionseffizienz zwischen primär angeregtem Zustand (Besetzungsdichte n_p) und Endzustand ist.

Das Anregungsprofil wird im nächsten Abschnitt näher betrachtet, zunächst ist noch Folgendes anzumerken: Treten im Spektrum der photoinduzierten Absorption mehrere langlebige Spezies auf, z.B. Triplettexzitonen und Kationen, so tragen diese additiv zur Amplitude des Spektrums bei

$$-\frac{\Delta T}{T}(E, t) = \sigma_1(E) \int_0^d n_1(x, t) dx + \sigma_2(E) \int_0^d n_2(x, t) dx . \quad (4.6)$$

Die verschiedenen Spezies weisen im Allgemeinen verschiedene Absorptionsspektren (Übergangsenergien E_1 und E_2) auf. Gilt $\sigma_1(E_2) = 0$ und $\sigma_2(E_1) = 0$ und kennt man das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte $\sigma_1(E_1)/\sigma_2(E_2)$, kann man aus dem Verhältnis der Amplituden im Spektrum der photoinduzierten Absorption auf das Verhältnis der Besetzungsdichten n_1/n_2 schließen.

4.3.2. Anregungsprofil dünner Schichten

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz verläuft das Intensitätsprofil des Pumpstrahls (I_0) in einer Schicht mit dem Absorptionskoeffizienten α entlang der Schichttiefe x gemäß:

$$I_p(x, t) = I_0(t) \exp(-\alpha x) . \quad (4.7)$$

Der absorbierte Teil des Lichts generiert primär angeregte Zustände, d.h. Singulettexzitonen mit der Teilchendichte $n_p(x, t)$. Die Teilchen im primär angeregten Zustand (n_p) gehen verallgemeinert über verschiedene Zwischenschritte in den Endzustand (n) über, dies können in der vorliegenden Arbeit Triplettexzitonen oder freie Ladungsträger sein. Eine allgemeine Behandlung der Diffusion im primär angeregten Zustand, in den Zwischenzuständen (hier z.B. geminales Ladungsträgerpaar) sowie im Endzustand erfordert die Beschreibung mittels gekoppelter zeit- und ortsabhängiger Kontinuitätsgleichungen analog Gl. (4.1) sowie konkrete Anfangs- und Randbedingungen für alle beteiligten Zustände [121, 126]. Das geminale Ladungsträgerpaar ist zwar an die Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor gebunden, eine Bewegung entlang der Grenzfläche ist aber nicht auszuschließen; in Mischschichten mit Volumenheteroübergang ist somit auch für das geminale Ladungsträgerpaar eine (fraktal) dreidimensionale Bewegung möglich.

Die optische Eindringtiefe L_E ist durch $I_p(L_E, t) = I_0(t)/e$ definiert. Im Falle optisch dünner Schichten $\alpha d \ll 1$ bzw. $d \ll L_E$ (Schichtdicke d) sind die primär angeregten Zustände näherungsweise homogen über die Schicht verteilt, $n_p(x) = \text{konst.}$ Für dicke Schichten ($d \gg L_E$) ist die räumliche Inhomogenität der primär angeregten Zustände n_p nicht vernachlässigbar. Im Endzustand mit der Teilchendichte n kann dennoch eine Homogenisierung auftreten. Zeigt einer der an der Relaxation in den Endzustand beteiligten Zustände (primär angeregter Zustand, Zwischenzustände oder Endzustand) eine Diffusionslänge L_D mit $L_D \gg d$ und kann die Ober-

flächenlöschung vernachlässigt werden, so ist der Endzustand nahezu homogen verteilt. Hierbei ist für die Diffusionslänge $L_D = \sqrt{D\tau}$ die spezifische Lebensdauer τ innerhalb der betrachteten Kaskade von Generations- und Rekombinationsprozessen zu diskutieren. Die Lebensdauer des primär angeregten Zustands in der Mischschicht ist durch Elektronen- bzw. Energietransferprozesse gegenüber der intrinsischen Lebensdauer der Einzelschicht im Allgemeinen reduziert.

Kann von einer homogener Verteilung des Endzustands ausgegangen werden, so verschwindet der Gradient des Anregungsprofils in Gl. (4.2) und die Kontinuitätsgleichung (4.1) reduziert sich zur Ratengleichung

$$\frac{dn(t)}{dt} = G(t) - R(t) . \quad (4.8)$$

Die Änderung der Transmission in Gl. (4.5) vereinfacht sich dann zu

$$-\frac{\Delta T}{T}(E, t) \simeq \Delta\alpha(t) d = \sigma(E)n(t) d . \quad (4.9)$$

Mit diesem vereinfachten Ausdruck für dünne Schichten unter Annahme einer homogenen Verteilung des Endzustands in der Schicht werden nachfolgend die temporal verschiedenen Anregungsformen sowie die verschiedenen Szenarien der Rekombinationsdynamik des Endzustands diskutiert.

4.3.3. Gepulste Anregung: Transiente Absorption

Ausgehend von Gl. (4.8) wird der Anregungsterm $G(t)$ in gepulster Anregung unter der Bedingung, dass der Puls zeitlich viel kürzer ist als die im Experiment aufzulösende Zeitskala, gestrichen und durch eine Anfangsbesetzung n_0 zum Zeitpunkt $t = 0$ ersetzt. Dieser Fall wird im Folgenden betrachtet. Kann die zeitliche Ausdehnung des Pulses auf der betrachteten Zeitskala nicht vernachlässigt werden, so muss $G(t)$ den zeitlichen Verlauf der Anregung wiedergeben.

Monomolekulare Rekombination

Das betrachteten Teilchen im angeregten Zustand kehrt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in den Grundzustand zurück. Ist diese Wahrscheinlichkeit unabhängig von der Anzahl der Teilchen und der lokalen Umgebung, spricht man im Falle von Exzitonen von *monomolekularer* oder im Falle von Ladungsträgerpaaren von *geminaler* Rekombination. Entsprechend gilt für die Rekombinationsrate $R(t)$, dass diese linear von der Teilchendichte $n(t)$ abhängt: $R(t) = kn(t)$. Der Proportionalitätsfaktor ist eine Ratenkonstante k , deren Inverse man als mittlere Lebensdauer τ des Teilchens bezeichnet. Mit der Anfangsbedingung $n(t = 0) = n_0$ erhält man eine Teilchendichte

$$n(t) = n_0 \exp(-kt) , \quad (4.10)$$

die zeitlich monoexponentiell abklingt.

Bimolekulare Rekombination

Der Rekombinationsterm für *bimolekulare* Rekombination, bei dem zwei Exzitonen durch Annihilation in den Grundzustand zurückkehren, ist durch eine quadratische Abhängigkeit von der Teilchendichte gegeben:

$$R(t) = \beta(t)n^2(t) . \quad (4.11)$$

Für Ladungsträger muss zunächst formal die getrennte Beschreibung von Elektronen n_e und Löchern n_h erfolgen.

$$\frac{dn_h(x)}{dt} = -\beta(t)n_e(t)n_h(t) \quad (4.12)$$

$$\frac{dn_e(x)}{dt} = -\beta(t)n_e(t)n_h(t) \quad (4.13)$$

Im Falle der optischen Anregung mit anschließender Ladungsträgertrennung ist elektrische Neutralität gewahrt, es gilt $n_h(0) = n_e(0)$ und damit $n_h(t) = n_e(t)$. Die Beschreibung *nicht-geminaler* Rekombination kann mit einer Ladungsträgerdichte gemäß Gl. (4.8) und Gl. (4.11) fortgesetzt werden.

Die Zeitabhängigkeit des Koeffizienten β spiegelt die Besonderheiten einer nicht gleichartigen Bewegung beider Teilchen in der Annihilation (bzw. nicht-geminalen Rekombination) wieder. So kann z.B. einer der Annihilationspartner eingefangen (*trapped exciton*) sein, d.h. an Störstellen oder Einfangzentren haften. Derartige Einflüsse werden auf sehr kurzen Zeitskalen (z.B. für Singulettexzitonen im sub-ps-Bereich [127]) dominant. In dieser Arbeit wird generell auf eine derartige Unterscheidung verzichtet und β wird als zeitlich konstant angenommen.

Die entsprechende Ratengleichung² $\dot{n}(t) = -\beta n^2(t)$ ist vom Bernoullischen Typ und lässt sich durch Substitution mit $z = n^{-1}$ lösen.

$$n(x, t) = \frac{1}{\beta t + 1/n_0} \quad (4.14)$$

Betrachtet man die Verallgemeinerung eines gemischten Szenarios bestehend aus mono- und bimolekularer Rekombination mit zeitabhängiger Ratenkonstanten $\beta(t)$

$$\dot{n}(t) = -kn(t) - \beta(t)n^2(t) , \quad (4.15)$$

so erhält man durch Substitution mit $z = 1/n$, Lösung des homogenen Problems aus $\dot{z}(t) = kz(t) + \beta(t)$ und anschließender Variation der Konstanten den Ausdruck

$$n(x, t) = \frac{1}{ce^{kt} + e^{kt} \int \beta(t)e^{-kt} dt} \quad (4.16)$$

mit unbestimmten Integral [128]. Die Integrationskonstante c ist durch Einsetzen der

²Die Schreibweise $\dot{n}(t)$ steht abkürzend für die Zeitableitung $\frac{dn(t)}{dt}$.

Anfangsbedingung $n(0) = n_0$ zu ermitteln. Für eine zeitunabhängige Ratenkonstante β vereinfacht sich die Lösung des gemischten Szenarios zu

$$n(t) = \frac{kn_0}{(k + \beta n_0) \exp(kt) - \beta n_0} . \quad (4.17)$$

4.3.4. Stationäre und quasi-stationäre Anregung

Unter stationärer Anregung ist der Generationsterm $G(t)$ zeitlich konstant und von null verschieden, $G = \eta I_p [1 - \exp(-\alpha d)]/d$ und für dünne Schichten entsprechend $G \simeq \eta \alpha I_p$, wobei η die Effizienz der Generation der betrachteten Teilchensorte (Endzustand), α der Absorptionskoeffizient der Schicht im Grundzustand und I_p die (monochromatische) Anregungsrate (Pumpleistung als Photonenrate³.) darstellt. Im Zusammenhang mit der modulierten Anregung, die im nächsten Abschnitt betrachtet wird, wird der Grenzfall kleiner Frequenzen diskutiert. Dieser Grenzfall ist als quasi-stationäre Anregung zu verstehen. Die Beschreibung dieses Grenzfalls der modulierten Anregung geht dort in die Beschreibung der stationären Anregung über, die allerdings aus Gründen der Übersichtlichkeit hier separat behandelt wird. Die stationäre Teilchendichte n_s erhält man unter monomolekularer Rekombination aus

$$\dot{n}(t) = \eta \alpha I_p - kn(t) \quad (4.18)$$

durch die Forderung $dn(t)/dt = 0$:

$$n_s = g \alpha I_p / k = g \alpha \tau I_p . \quad (4.19)$$

Die stationäre Teilchendichte korreliert linear mit der Pumpleistung. Demgegenüber zeigt n_s unter rein bimolekularer Rekombination gemäß

$$\dot{n}(t) = \eta \alpha I_p - \beta n^2(t) . \quad (4.20)$$

mit der Lösung

$$n_s = \sqrt{\eta \alpha I_p / \beta} \quad (4.21)$$

eine quadratwurzelförmige Abhängigkeit von der Pumpleistung. Der gemischte Fall

$$\dot{n}(t) = \eta \alpha I_p - kn(t) + \beta n^2(t) , \quad (4.22)$$

³Die Leistungsdichte der anregenden monochromatischen Strahlung in Einheiten mW/cm² wird in eine Photonenrate umgerechnet. In der eindimensionalen Betrachtung bezieht sich die homogene Besetzungsdichte dann auf eine definierte Probenfläche und eine definierte Schichtdicke: $[I_p] = \text{s}^{-1}$; $[\alpha] = \text{cm}^{-1}$; $[n] = \text{cm}^{-1}$. In einer dreidimensionalen Betrachtung wird die Photonenflußdichte verwendet, die Anregungsdichte bezieht sich auf ein Volumen: $[I_p] = \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$; $[\alpha] = \text{cm}^{-1}$; $[n] = \text{cm}^{-3}$

führt auf

$$n_s = \frac{\pm \sqrt{k^2 + 4\eta\alpha I_p \beta} - k}{2\beta}, \quad (4.23)$$

wobei die Lösung der negativen Teilchendichte entfällt.

4.3.5. Modulierte Anregung

Die modulierte Anregung wird in dieser Arbeit mechanisch mittels eines Choppers realisiert. Die Chopperblattöffnungen sind symmetrisch über das Chopperblatt verteilt, d.h. Öffnung und Verdeckung haben das gleiche Bogenmaß relativ zum Mittelpunkt (Apertur). Durch Rotation des Chopperblatts entsteht eine periodische Modulation mit einer Frequenz, die durch das Verhältnis aus Anzahl der Öffnungen und Umlaufzeit des Blattes bestimmt ist. Für die Flankensteilheit der erzeugten Modulation ist das Verhältnis von Strahldurchmesser zur Breite der Öffnung des Chopperblatts maßgebend, die Flankensteilheit selbst ist allerdings unabhängig von der Umlaufgeschwindigkeit des Chopperblatts. Die tatsächlich im Experiment erzielte Anregungsform kann je nach Wahl des Chopperblatts variieren, von rechteckförmig über trapezförmig bis sinusförmig. Da in der Detektion mittels Lock-In die erste Harmonische der gegebenen Referenzfrequenz genutzt wird, kann die Rechteck- und Trapezmodulation als näherungsweise sinusförmig betrachtet werden (Fouriertransformation).

Zur Bestimmung der Lebensdauer sollen im Experiment hohe Modulationsfrequenzen verwendet werden. Da der Motor des Choppers eine begrenzte Umlaufgeschwindigkeit hat, muss die Anzahl der Öffnungen im Chopperblatt groß gewählt werden, dies wiederum limitiert die Apertur der einzelnen Öffnungen des Chopperblatts. Gleichzeitig kann der Anregungsstrahl nicht beliebig fokussiert werden. Man ist in Realität weit oberhalb des optischen Beugungslimits, da die Leistungsdichte, die das Chopperblatt absorbieren kann, ebenfalls begrenzt ist. Eine Verbrennung der absorbierenden (geschwärzten) Oberfläche des Chopperblatts soll verhindert werden. Reflektierende oder streuende Oberflächen des Chopperblatts sind eher ungeeignet, da Störsignale mit der entsprechenden Frequenz der Modulation zu vermeiden sind. In der Summe führt dies zu einer limitierten Flankensteilheit der Trapezform und zu einer nach oben limitierten Frequenz der Modulation.

Auf der anderen Seite ist die Frequenz der Modulation nach unten limitiert, da der verwendete Chopper (HMS 220A) eine bestimmte Mindestumlaufgeschwindigkeit hat. Für zu kleine Umlaufgeschwindigkeiten wird die Stabilität der erzeugten Modulation durch das Wechselspiel aus Reibungsverlusten beim Umlauf des Choppers, chopperinterner Detektion der tatsächlichen Frequenz und Nachregelung derselben auf den vorgegebenen Wert stark beeinflusst. In der Praxis haben sich Frequenzbereiche zwischen 50Hz und 2kHz bzw. 150Hz und 6kHz als sinnvoll erwiesen. Für Chopperblätter mit noch größerer Anzahl an Öffnungen und damit einem Frequenzbereich zwischen z.B. 300Hz und 12kHz entsteht bereits ein Widerspruch zwischen gewünschter Flankensteilheit und notwendig geringer Absorption des ge-

schwärzten Chopperblatts; für zu starke Fokussierung wird die Leistungsdichte auf dem geschwärzten Teil des Chopperblatts zu groß. Zudem will man kleine Frequenzen für die quasi-stationäre Anregung zur Gewinnung der Spektren nutzen. Wie im weiteren Verlauf der Arbeit diskutiert, entsteht für Frequenzen größer 300 Hz bei Lebensdauern im Bereich 100 μ s bereits eine deutliche Out-of-Phase-Komponente des Lock-In-Signals, die Bedingung quasi-stationärer Anregung für die Aufnahme der Spektren ist damit nicht mehr gewährleistet.

Lock-In Detektion

Der Lock-In als phasensensitive Detektion (PSD) benötigt zwei Eingangsinformationen, das Signal $S(t)$ und eine Referenz $r(t)$. Zur einfachen Verdeutlichung des Messvorgangs sei angenommen, beide Funktionen, Signal und Referenz, seien Sinusfunktionen mit Amplituden V_s und V_r , Frequenzen ω_s und ω_r sowie den Phasen ϕ_s und ϕ_r . Die PSD besteht im Kern aus einem Operationsverstärker mit Multiplikatorschaltung. Das Ausgangssignal des PSD

$$V_{\text{PSD}} = V_s V_r \sin(\omega_s t + \phi_s) \sin(\omega_r t + \phi_r) \quad (4.24)$$

$$= 1/2 V_s V_r \cos((\omega_s - \omega_r)t + \phi_s - \phi_r) - \quad (4.25)$$

$$1/2 V_s V_r \cos((\omega_s + \omega_r)t + \phi_s + \phi_r) \quad (4.26)$$

ist durch zwei Wechselspannungen mit Differenz- und Summenfrequenz gegeben. Dieses Signal V_{PSD} wird anschließend durch einen Tiefpass gefiltert. Im Fall der Frequenzgleichheit⁴ $\omega_s = \omega_r$ verbleibt einzig das DC-Signal $V_{\text{PSD}} = 1/2 V_s V_r \cos(\phi_s - \phi_r)$, welches proportional zur gewünschten Amplitude V_s und zum Kosinus der Phasendifferenz $\phi = \phi_s - \phi_r$ ist. In einem zweiten PSD wird die Referenz um 90° verschoben, so dass $V_{\text{PSD}_2} = 1/2 V_s V_r \sin(\phi)$ gemessen wird. Die beiden Ausgangssignale werden als X-Kanal und Y-Kanal, oder In-Phase-Komponente (IP) und Out-of-Phase-Komponente (OP) bezeichnet

$$S_{\text{IP}} = V_s \cos(\phi) \quad \text{und} \quad S_{\text{OP}} = V_s \sin(\phi) . \quad (4.27)$$

Alternativ können auch die Amplitude R und die Phase ϕ angegeben werden:

$$R = \sqrt{S_{\text{IP}}^2 + S_{\text{OP}}^2} \quad \text{und} \quad \phi = \tan^{-1}(S_{\text{OP}}/S_{\text{IP}}) . \quad (4.28)$$

Monomolekulare Rekombination

Zunächst soll zur Beschreibung der monomolekularen Rekombination die in der Literatur verbreitete sinusförmige Anregung verwendet werden. Anschließend wird aus Konsistenzgründen zur weiter unten diskutierten bimolekularen Rekombination die

⁴Die externe Referenzfrequenz wird im Lock-In durch einen „phase-locked-loop“ verfolgt, so dass die Frequenzgleichheit zum Messsignal bei nicht zu großer zeitlicher Variation der Modulationsfrequenz gewährleistet ist.

Beschreibung mittels Rechteckfunktion (oder *quadratischer* Anregung) durchgeführt. Da eine einheitliche Darstellung in der Literatur nicht gegeben ist, sollen hier die in der Arbeit verwendeten Ausdrücke zur Frequenzabhängigkeit hinreichend gründlich dokumentiert werden.

Die sinusförmiger Generation führt zur Ratengleichung

$$\dot{n}(t) = \eta\alpha I_p(1 + \cos\omega t) - kn(t) , \quad (4.29)$$

wobei $f = \omega/2\pi$ die Anregungsfrequenz darstellt. Die Lösung der homogenen Differentialgleichung mit anschließender Variation der Konstanten unter Verwendung der Anfangsbedingung $n(0) = 0$ führt auf [129, 130]:

$$n(t) = \eta\alpha I_p\tau \left(1 - \frac{2 + \omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} e^{-t/\tau} \right) + \frac{\eta\alpha I_p\tau}{1 + \omega^2\tau^2} (\cos(\omega t) + \omega\tau \sin(\omega t)) . \quad (4.30)$$

Durch die geforderte Anfangsbedingung steigt die Anregung nach Zuschalten der periodischen Anregung zum Zeitpunkt $t = 0$ zunächst an, der transiente Teil ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

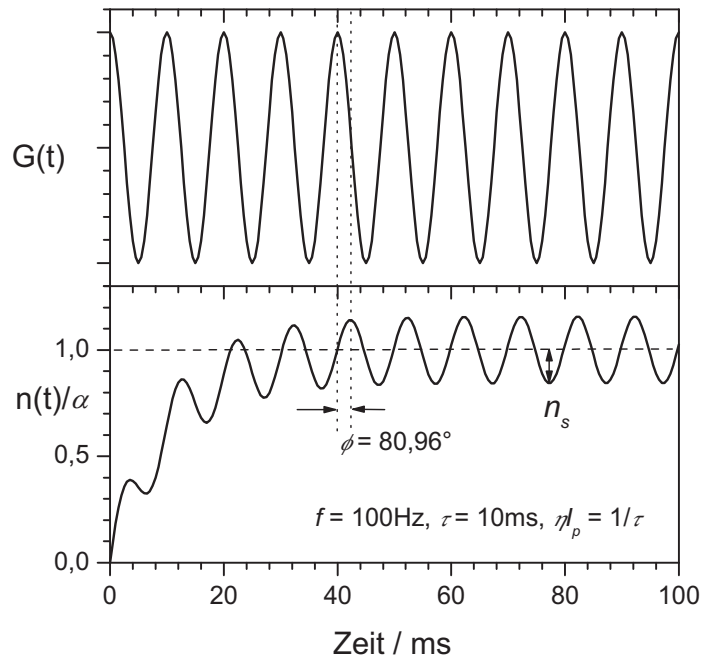


Abbildung 4.3.: Sinusförmige periodische Anregung $G(t)$ und Teilchendichte $n(t)$ nach Gl. (4.30). Zum Zeitpunkt $t = 0\text{ms}$ wird die Anregung zugeschaltet, die Teilchendichte pendelt sich nach ca. 40ms um einen konstanten Wert ein und oszilliert mit der Frequenz der Anregung.

Für $t \gg \tau$ oszilliert die Lösung (4.30) um $\eta\alpha I_p\tau$. Die Messungen mittels Lock-In erfolgen unter dieser Bedingung, weit entfernt vom transienten Regime. Die oszillatorische Lösung kann direkt aufgefunden werden, in dem die Periodizität $n(t) = n(t+T)$

mit $T = 2\pi/\omega$ anstelle der Anfangsbedingung $n(0) = n_0$ gefordert wird [131].

$$n(t) = \eta\alpha I_p \tau \left(1 + \frac{\cos(\omega t - \phi)}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \right) \quad \text{mit} \quad \tan \phi = \omega \tau ; \quad \tau = k^{-1} . \quad (4.31)$$

In dieser Darstellung tritt die am Lock-In als Messgröße detektierbare Phasenverschiebung ϕ deutlich hervor. Diese wird durch die mit der Lebensdauer τ behafteten und somit nicht instantan der modulierten Anregung folgenden Teilchendichte $n(t)$ hervorgerufen. Amplitude n_s und Phase ϕ können direkt aus der Darstellung 4.3 abgelesen werden. Die Amplitude n_s entspricht der halben Differenz zwischen Maximum und Minimum, der analytische Ausdruck [129, 130] ist durch

$$n_s = \frac{\eta\alpha I_p \tau}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \quad \text{und} \quad \phi = \text{atan}^{-1}(\omega \tau) \quad (4.32)$$

gegeben. Ein weitere Möglichkeit besteht darin, die am Lock-In ermittelten Messgrößen S_{IP} und S_{OP} (In-Phase, IP und Out-of-Phase, OP) direkt zum Signal $S(t)$ in Beziehung zu setzen [132]:

$$S_{\text{IP}}(\omega) = \frac{2}{T} \int_0^T S(t) \cos(\omega t) dt , \quad (4.33)$$

$$S_{\text{OP}}(\omega) = \frac{2}{T} \int_0^T S(t) \sin(\omega t) dt , \quad (4.34)$$

wobei die periodische Anregung $G(t)$ mit Periodendauer $T = 1/f$ die periodische Antwort der Probe $S(t)$ mit Frequenz $f = \omega/2\pi$ hervorruft. Der elektronische Tiefpass ist hier durch die zeitliche Mittelung über eine Periode enthalten.

Unter den Annahmen, dass die detektierte Größe $S(t)$ gemäß Gl. (4.9) proportional zur Teilchendichte $n(t)$ und dass die Anregungsdichte in der dünnen Schicht homogen verteilt ist, lässt sich die zu erwartende Messgröße am Lock-In zusammenfassen [128]:

$$\left(-\frac{\Delta T}{T} \right)_{\text{IP,OP}} = \sigma d n_{\text{IP,OP}} = \frac{2\sigma d}{T} \int_0^T n(t) \cos(\omega t - \phi_{\text{IP,OP}}) dt , \quad (4.35)$$

mit $\phi_{\text{IP}} = 0$ und $\phi_{\text{OP}} = \pi/2$. Durch Einsetzen der Lösung (4.31) erhält man direkt die IP- und OP-Komponente:

$$n_{\text{IP}}(\omega) = \frac{\eta\alpha I_p \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{und} \quad n_{\text{OP}}(\omega) = \frac{\eta\alpha I_p \omega \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} , \quad (4.36)$$

diese stimmen mit der Darstellung der Amplitude und Phase aus Gl. (4.32) gemäß Gl. (4.28) überein.

Im Experiment wird die Lebensdauer des angeregten Zustands durch die Frequenzabhängigkeit der IP- und OP-Komponente bzw. der Amplitude n_s ermittelt (Abb. 4.4). Die Frequenzabhängigkeit der Amplitude n_s ist indirekt durch die der Phase bestimmt, Gl. (4.32) kann unter Hinweis auf $\cos(x) = 1/(1 + \tan^2(x))^{-1/2}$ zu $n_s = \eta\alpha I_p \tau \cos(\phi)$ umgeschrieben werden, d.h. die Auswertung der Phase würde zur Bestimmung der monomolekularen Lebensdauer ausreichen [130].

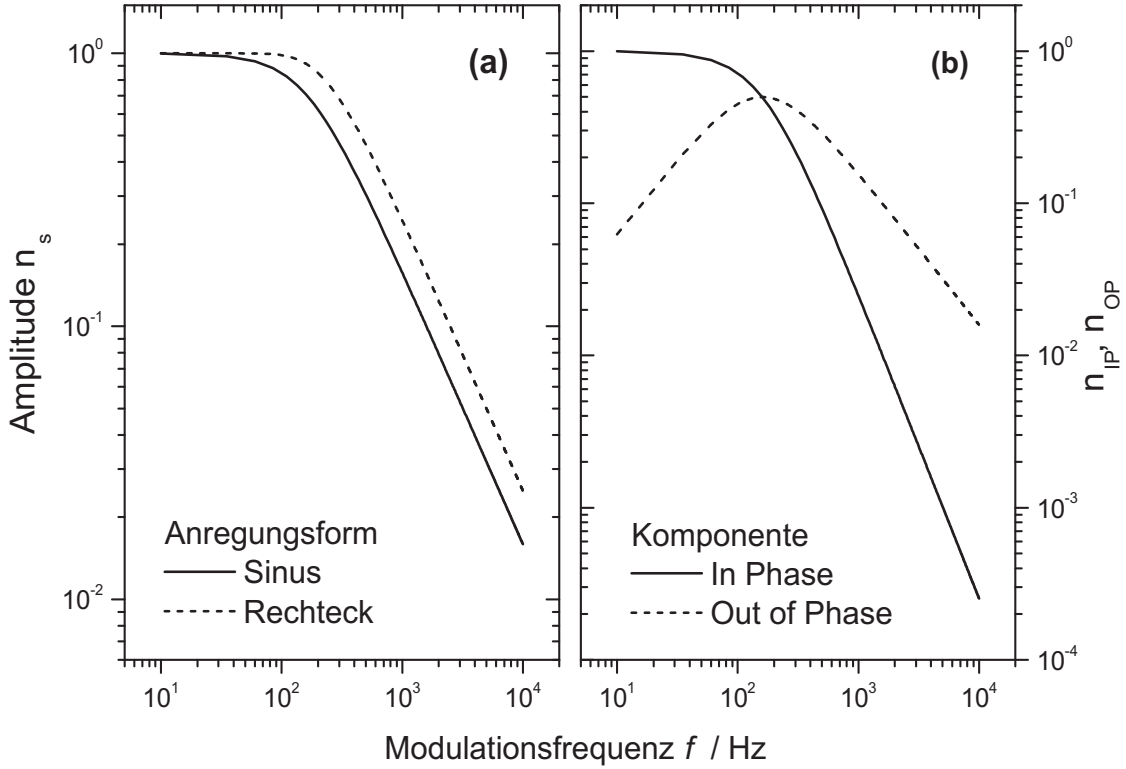


Abbildung 4.4.: Frequenzabhängigkeit unter monomolekularer Rekombination mit Lebensdauer $\tau = 1$ ms: (a) Amplitude n_s unter sinusförmiger Anregung nach Gl. (4.32) und rechteckförmiger Anregung nach Gl. (4.43); (b) IP- und OP-Komponente (n_{IP}, n_{OP}) nach Gl. (4.36), die Komponenten kreuzen sich bei $2\pi f\tau = 1$.

Eine kompaktere Darstellung zur Lösung der Ratengleichung ist durch die komplexe Fouriertransformation gegeben. Unter Verwendung der Definition

$$\tilde{f}(\omega) \equiv \mathcal{F}\{f(t)\}(w) = \int_0^T f(t)e^{i\omega t} dt \quad (4.37)$$

für eine periodische Funktion $f(t)$ mit $f(t) = f(t + T)$ und $\omega = 2\pi/T$ sowie unter Übergang des Differential $\dot{n}(t)$ entsprechend

$$\mathcal{F}\{\dot{n}(t)\}(w) = i\omega \mathcal{F}\{n(t)\}(w) , \quad (4.38)$$

wird die Ratengleichung $\dot{n}(t) = G(t) - n(t)/\tau$ zu

$$\tilde{n}(\omega) = \frac{\tilde{g}(\omega)\tau}{1 - i\omega\tau} \quad (4.39)$$

mit $\tilde{g}(\omega) = \mathcal{F}\{G(t)\}(\omega)$ transformiert. Real- und Imaginärteil von $\tilde{n}(\omega)$ sind die gesuchten Größen der In-Phase- und Out-of-Phase-Komponente, was sich leicht zeigen lässt [132].

Der Vorteil dieser Methode liegt klar auf der Hand: Die Antwortfunktion einer periodischen, stetigen und stetig differenzierbaren Anregungsfunktion lässt sich direkt ermitteln. Man muss die Zeitabhängigkeit der Funktion $n(t)$ nicht kennen, lediglich die Transformation⁵ der Anregung nach Gl. (4.37) muss bekannt sein.

Abschließend soll aus Konsistenzgründen zur bimolekularen Rekombination die Behandlung der monomolekularen Rekombination mit rechteckförmiger Anregung skizziert werden, eine solche Darstellung ist z.B. in Ref. [129] im Detail diskutiert. Die Anregung wird mittels

$$G(t) = \begin{cases} \eta\alpha I_p, & t \in [mt_0, (m+1)t_0] \\ 0, & t \in [(m-1)t_0, mt_0] \end{cases} \quad (4.40)$$

und der Periodendauer $T = 2\pi/\omega = 2t_0$ definiert, wobei $m \in \mathbb{N}$. Die Teilchendichte $n(t)$ mit der Periodizität der Anregung sowie stückweise stetiger Anknüpfung

$$t \in [mt_0, (m+1)t_0] \Rightarrow \begin{cases} n(mt_0) = q^- \\ n((m+1)t_0) = q^+ \end{cases} \quad (4.41)$$

und

$$t \in [(m-1)t_0, mt_0] \Rightarrow \begin{cases} n(mt_0) = q^- \\ n((m-1)t_0) = q^+ \end{cases} \quad (4.42)$$

führt zur Amplitude $n_s = 1/2(q^+ - q^-)$ der Oszillation mit

$$n_s = \eta\alpha I_p \tau \tanh\left(\frac{\pi}{2\omega\tau}\right). \quad (4.43)$$

Ein Vergleich zwischen Gl. (4.32) und Gl. (4.43) zeigt die gleiche Frequenzabhängigkeit für den Bereich großer ($n_s \propto \omega^{-1}$; $\omega\tau \gg 1$) und kleiner ($n_s = \text{konst.}$; $\omega\tau \ll 1$) Frequenzen. Im Bereich mittlerer Frequenzen ($\omega\tau = 1$) führt der Ausdruck mit quadratischer Anregung zu einem leicht zu höheren Frequenzen hin verschobenen Einsetzen des Abfallens der Amplitude, s. Abb. 4.4a. Entsprechend führt eine Datenanpassung der Frequenzabhängigkeit der Amplitude unter Nutzung des Ausdrucks für rechteckige Anregung gemäß Gl. (4.43) stets zu größeren Lebensdauern im Ver-

⁵Die Transformation nach Gl. (4.37) entspricht einer Fouriertransformation in den Grenzen $[0; T]$ mit der Zusatzbedingung, dass die Eingangsfunktion für die hier verwendete Ableitung notwendig periodisch mit T sein muss.

gleich zu einer Datenanpassung desselben Datensatzes mit sinusförmiger Anregung gemäß Gl. (4.32). Beispielhaft wurde in Abbildung 4.4 eine Anpassung mit dem Ausdrucks für rechteckige Modulation auf den Datensatz, der durch Sinusmodulation mit $\tau = 1\text{ms}$ erzeugt wurde, durchgeführt. Die angepasste Lebensdauer ist $\tau = 1,54\text{ms}$, während die angepasste Amplitude des quasi-stationären Falles ($\eta\alpha I_p\tau$) sinkt (Faktor 0,62 gegenüber der Normierung auf 1).

Am Lock-In wird die erste Harmonische entsprechend Gl. (4.35) ermittelt, auch unter quadratischer Anregung ist daher die Verwendung des Ausdrucks für sinusförmige Anregung angemessen [128]. Für die monomolekulare Rekombination ist dies wie eben gezeigt möglich. Unter bimolekularer Rekombination, welche im Folgenden diskutiert wird, ergeben sich entsprechend der größeren Komplexität der zugrunde liegenden Ratengleichung Schwierigkeiten in der analytischen Auswertung der Ausdrücke.

Zusammenfassend können für den Fall monomolekularer Rekombination folgende Aussagen festgehalten werden:

- Für kleine Frequenzen ($\omega\tau \ll 1$) ist die Out-of-Phase-Komponente vernachlässigbar. Die IP-Komponente (bzw. n_s) geht in den quasi-stationären Fall über ($n_{\text{IP}} \propto \eta\alpha\tau I_p$) und hängt linear von der Pump-Intensität I_p ab.
- IP und OP schneiden sich bei $\omega\tau = 1$, die OP-Komponente zeigt dort ein Maximum. Dieser Schnittpunkt kann im Experiment als ein erster Indikator für die Größenordnung der Lebensdauer betrachtet werden.
- Für hohe Frequenzen ($\omega\tau \gg 1$) wird die OP-Komponente größer als die IP-Komponente. Beide Komponenten nähern sich Null mit $n_{\text{IP}} \propto \omega^{-2}$ und $n_{\text{OP}} \propto \omega^{-1}$; Gleiches gilt für die Amplitude $n_s \propto \omega^{-1}$.
- Die korrekte Auswertung der am Lock-In gemessenen Größe (erste Harmonische) erfolgt mit den Ausdrücken, die unter sinusförmiger Anregung hergeleitet wurden (Amplitude bzw. IP- und OP-Komponente). Unter quadratischer Anregung muss die zeitabhängige Lösung $n(t)$ gesucht und aus dieser durch nachfolgende Integration gemäß Gl. (4.35) die erste Harmonische bestimmt werden.

Bimolekulare Rekombination

Ausgehend von der bereits im Abschnitt 4.3.3 diskutierten Ratengleichung

$$\dot{n}(t) = G(t) - n(t)/\tau - \beta n^2(t) \quad (4.44)$$

wird unter modulierter Anregung die Lösungsstrategie entsprechend der konkreten Anregungsform $G(t)$ gewählt. Zunächst wird die rechteckförmige Anregung nach Gl. (4.40) diskutiert, im zweiten Teil dieses Abschnitts folgt die sinusförmige Anregung.

Die Ermittlung der Amplitude unter rechteckförmiger Anregung nach Gl. (4.40) erfolgt analog dem Vorgehen im monomolekularen Fall. Nach Dellepiane *et al.* [131]

und Westerling *et al.* [128] erhält man den Ausdruck der Amplitude n_s zu

$$n_s = \frac{2G\tau \tanh(t_0/2\tau) \tanh(t_0/\tau_G)}{(2\tau/\tau_G) \tanh(t_0/2\tau) + \tanh(t_0/\tau_G)} \quad (4.45)$$

mit $G = \eta\alpha I_p$, $\tau_G = 2\tau/(1+4G\beta\tau^2)^{-1/2}$ und $t_0 = \pi/\omega$. Für den Fall rein bimolekularer Rekombination ($\tau \rightarrow \infty$) geht Gl. (4.45) in

$$n_s = \sqrt{\frac{G}{\beta}} \frac{\delta \tanh \delta}{\delta + \tanh \delta} \quad (4.46)$$

über, wobei die Abkürzungen $\delta = \pi/(\omega\tau_B)$ sowie $\tau_B = (G\beta)^{-1}$ verwendet wurden.

Die Anpassung der Messdaten an die analytischen Ausdrücke zur korrekten Bestimmung der Parameter der Rekombinationsdynamik (τ, β) erfolgt analog zur Aussage im monomolekularen Fall entweder durch die Amplitudenfunktion n_s unter sinusförmiger Anregung oder durch die erste Harmonische der unter rechteckförmiger Anregung oszillierenden Teilchendichte $n(t)$ gemäß Gl. (4.35) [128, 133].

Die zeitabhängige Lösung der Ratengleichung (4.44) unter periodischer, rechteckförmiger Anregung ohne Betrachtung eines transienten Regimes ist durch die oszillierende Teilchendichte

$$n(t) = \begin{cases} \gamma_G \tanh\left(\frac{t}{\tau_G} + \operatorname{arctanh}\left[\left(q^- + \frac{\gamma}{2}\right) \gamma_G^{-1}\right]\right) - \frac{\gamma}{2}, & t \in [0, t_0] \\ \frac{q^+ \exp(-(t-t_0)/\tau)}{1 + (q^+/\gamma)(1 - \exp(-(t-t_0)/\tau))}, & t \in [t_0, 2t_0] \end{cases} \quad (4.47)$$

über eine Periode ($t \in [0, 2t_0]$) gegeben [128], wobei

$$q^\pm = \frac{1}{2} \left[\pm n_s - \gamma + \sqrt{n_s^2 + 2n_s\gamma \coth(t_0/2\tau) + \gamma^2} \right] \quad (4.48)$$

und $\gamma = (\beta\tau)^{-1}$ sowie $\gamma_G = (\beta\tau_G)^{-1}$. Die Zeitkoordinate wurde hier gegenüber Gl. (4.41) und (4.42) verschoben, so dass die Anregung bei $t = 0$ zugeschaltet ($n(0) = q^-$) und bei $t = t_0$ ($n(t_0) = q^+$) abgeschaltet wird. Mit dieser Lösung $n(t)$ kann die Bestimmung der ersten Harmonischen durch die numerische Auswertung des Integrals in Gl. (4.35) erfolgen.

Eine analytisch geschlossene Darstellung der Phasenabhängigkeit analog zur monomolekularen Rekombination ist weder für die sinusförmige noch für die rechteckförmige Anregung gegeben. Unter sinusförmiger Anregung

$$G(t) = \eta\alpha I_p (1 + \cos(\omega t)) \quad (4.49)$$

und bimolekularer Rekombination existiert allerdings eine Näherung, die die Auswertung der ersten Harmonischen durch den Lock-In direkt ausnutzt [133]. Dazu wird

der Ansatz

$$n(t) = a \cos(\omega\tau) + b \sin(\omega\tau) + c \quad (4.50)$$

in die Ratengleichung (4.44) eingesetzt und eine reale und positive Lösung $n(t)$ gefordert. Für die freien Variablen des Ansatzes erhält man die Ausdrücke:

$$a = \eta\alpha I_p \tau \left(\frac{\omega_1 \tau}{(\omega_1 \tau)^2 + (\omega \tau)^2} \right), \quad (4.51)$$

$$b = \eta\alpha I_p \tau \left(\frac{\omega \tau}{(\omega_1 \tau)^2 + (\omega \tau)^2} \right), \quad (4.52)$$

$$c = \frac{1}{2\beta\tau} (\omega_1 \tau - 1) \quad (4.53)$$

mit

$$\omega_1 \tau \equiv \left(-\frac{1}{2} ((\omega\tau)^2 - 2(\tau/\tau_B)^2 - 1) \right) \quad (4.54)$$

$$+ \frac{1}{2} \left(((\omega\tau)^2 + 2(\tau/\tau_B)^2 + 1)^2 - 2(\tau/\tau_B)^4 \right)^{1/2} \quad (4.55)$$

und $\tau_B \equiv (\eta\alpha I_p \beta)^{-1/2}$, welche als *bimolekulare Lebensdauer* bezeichnet wird. Die entsprechende IP- und OP-Komponente ist durch

$$-\left(\frac{\Delta T}{T}\right)_{\text{IN}} = a\sigma d \quad \text{und} \quad -\left(\frac{\Delta T}{T}\right)_{\text{OP}} = b\sigma d \quad (4.56)$$

gegeben, σ entspricht dem Wirkungsquerschnitt gemäß Gl. (4.9). Die Amplitude n_s ist somit durch

$$n_s = \frac{\eta\alpha I_p \tau}{\sqrt{(\omega_1 \tau)^2 + (\omega \tau)^2}} \quad (4.57)$$

bestimmt. Die Lösung geht für $\beta = 0$ in den Fall der monomolekularen Rekombination mit sinusförmiger Anregung über.

In Abbildung 4.5 sind die IP- und OP-Komponenten nach Gl. (4.56) für verschiedene Pumpintensitäten (in relativer Einheit, $G \sim \eta\alpha I_p$) dargestellt. In der Simulation wurde β so gewählt, dass für $G = 1$ die bimolekulare Lebensdauer $\tau_B = (\beta G)^{-1/2}$ gleich der monomolekularen Lebensdauer τ ist. Unter Variation von G verschiebt sich der Schnittpunkt der IP- und OP-Komponente. Für große Pumpintensitäten ($G = 10$) dominiert die bimolekulare Rekombination $\tau_B < \tau$, während man sich für kleine Pumpintensitäten ($G = 0,1$) dem monomolekularen Fall $\tau_B > \tau$ nähert. Entsprechend sätigt die Verschiebung des Schnittpunktes zwischen der IP- und der OP-Komponente hin zu kleinen Leistungen. Die Verschiebung des Schnittpunktes kann im Experiment als Indikator für bimolekulare Rekombination dienen, im Fall monomolekularer Rekombination ist der Schnittpunkt mit $\omega\tau = 1$ unabhängig von der eingestrahelten Pumpleistung.

Für den Fall rein bimolekularer Rekombination $\tau \rightarrow \infty$ und Nutzung hoher Inten-

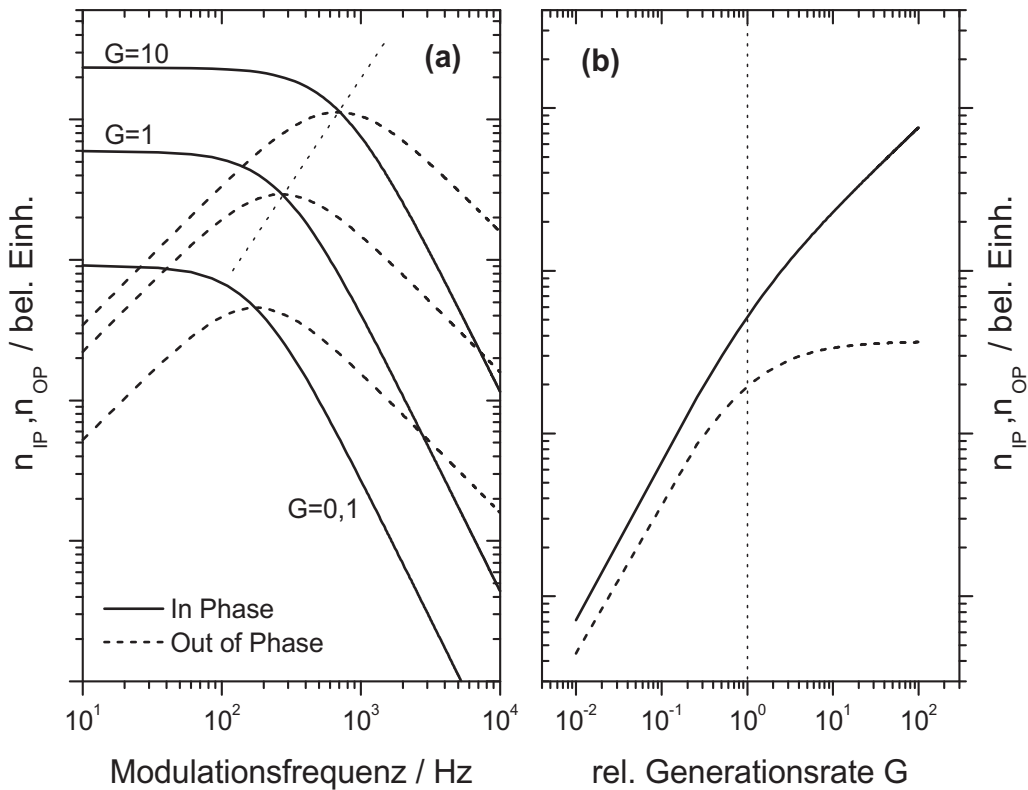


Abbildung 4.5.: IP- und OP-Komponente unter sinusförmiger Anregung und bimolekularer Rekombination gemäß Gl. (4.56): (a) Frequenzabhängigkeit, (b) Abhängigkeit von der Generationsrate (relativ) bei kleinen Frequenzen ($f = 100$ Hz). Die bimolekulare Rekombination ist so gewählt, dass $\tau = \tau_B$ für $G = 1$ und $\tau = 1$ ms.

sitäten ($\omega\tau_B \ll 1$) sättigt die OP-Komponente bei $(-\Delta T/T)_{OP} = \omega\sigma d/2\pi\beta$ [128]. Im Experiment kann daher unter Kenntnis des Wirkungsquerschnitts σ direkt auf β geschlossen werden, ohne die Rekombinationsdynamik entsprechend der Frequenzabhängigkeit auszuwerten [70].

Im gemischten Fall mit substantieller monomolekularer Rekombination bei kleinen Intensitäten ist ein solches Verhalten ebenfalls zu erkennen. Für den mittleren Frequenzbereich ($\omega\tau \approx 1$) sättigt die OP-Komponente für große Pumpintensitäten ($\tau_B \ll \tau$). Im stationären Fall ($\omega \rightarrow 0$) verschwindet OP gegen null. Das Verhältnis der IP- und OP-Komponente ist im Bereich monomolekularer Rekombination ($\tau_B \gg \tau$) durch $\omega\tau = n_{OP}/n_{IP}$ bestimmt, entsprechend kann aus der Relation $n_{OP} \leq n_{IP}$ bereits auf $\omega\tau \leq 1$ geschlossen werden. Die Sättigung der OP-Komponente nach Abb. 4.5b kann zudem zur „Ortsbestimmung“ verwendet werden: Man kann im Experiment qualitativ recht einfach entscheiden, ob mit der gewählten Pumpleistung mono- oder bimolekulare Rekombination vorliegt.

Zusammenfassend können für die gemischte mono- und bimolekulare Rekombination folgende Aspekte festgehalten werden:

- Im Bereich kleiner Anregungsintensitäten ($\tau_B \rightarrow \infty$) geht die Rekombinationsdynamik in das Regime der monomolekularen Rekombination über, es gelten die Aussagen aus Abschnitt 4.3.5.
- Unter hoher Anregungsintensität ($\tau_B \ll \tau$) kann eine rein bimolekulare Betrachtung erfolgen [128, 133]. Die OP-Komponente weist eine charakteristische Abhängigkeit von der Pumpintensität auf.
- Als Indikatoren zur experimentellen Ortsbestimmung können die Verschiebung des Schnittpunktes aus IP- und OP-Komponente sowie die Sättigung der OP-Komponente unter Variation der Anregungsleistung verwendet werden.

Es sei an dieser Stelle noch der Hinweis auf die in der Literatur diskutierte *dispersive* Rekombination gegeben [132]. Entsprechend empirischer Relaxationsfunktionen (z.B. Cole-Cole, Havriliak-Negami) wird die Antwortfunktion einer periodischen Anregung durch einen nichtganzzahligen Exponenten beeinflusst

$$\tilde{n}(\omega) = \frac{\tilde{g}(\omega)\tau_0}{1 + (i\omega\tau_0)^\alpha} \quad \text{mit } 0 < \alpha < 1. \quad (4.58)$$

Der Parameter τ_0 bezeichnet eine *mittlere* Lebensdauer. Die entsprechende Verteilungsfunktion entspricht *nicht* der instantanen Lebensdauer $\tau_{\text{inst}} = n(t)/(dn(t)/dt)$, die bei Rywkin [130] definiert ist. Unter der Verteilungsfunktion der Lebensdauer in der dispersiven Rekombination wird vielmehr eine von der Umgebung des betrachteten Teilchens abhängige Größe verstanden, die die Unterschiede in der lokalen Übergangswahrscheinlichkeit in den Grundzustand ausdrückt. In diesem Zusammenhang wird im Bereich der transienten Absorption die Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion (oder *stretched exponential*) diskutiert.

5. Modellsystem

Dicyanovinyl-Oligothiophen

Die in dieser Arbeit untersuchten Oligothiophenderivate wurden speziell zur Verwendung als Donormaterialien in organischen Heteroübergängen mit Fulleren C₆₀ als Akzeptor entwickelt. Der konzeptionelle Hintergrund dieser Materialentwicklung ist aus diversen Arbeiten am Institut für Angewandte Photophysik der Technischen Universität Dresden und dem Institut für Organische Chemie II und Neue Materialien der Universität Ulm hervorgegangen; die Materialien wurden in der Gruppe um Peter Bäuerle (Universität Ulm) synthetisiert und elektrochemisch charakterisiert. Die chemische Modifikation der Oligothiophene durch die Dicyanovinyl-Gruppen berücksichtigen dabei sowohl die geforderten optischen als auch die elektrochemischen Eigenschaften.

Wie in Kapitel 3 bereits erläutert wurde, ist die Leerlaufspannung an organischen Solarzellen ein zu optimierender Parameter. Der Zusammenhang zwischen der Leerlaufspannung und dem Oxidationspotenzial des Donors (gemessen mit zyklischer Voltammetrie) wurde u.a. von Scharber *et al.* in Polymer:Fulleren Solarzellen gezeigt [69]. In der Erweiterung dieser Korrelation ist die Leerlaufspannung zur Differenz zwischen dem HOMO-Niveau des Donors und LUMO-Niveau des Akzeptors proportional; dies wurde bereits in Abschnitt 3.3 dargestellt.

Darüber hinaus wurde die Konsequenz dieser Korrelation für die Optimierung des Wirkungsgrads der Solarzellen von Scharber *et al.* diskutiert. Die für eine optimierte Leerlaufspannung notwendige Anpassung der Energieniveaus am Heteroübergang im Zusammenhang mit der zu absorbierenden Wellenlänge (Bandlücke) des Donormaterials führt auf Wirkungsgrade um 10%. Die beiden Kriterien zur Erreichung dieses Wirkungsgrads sind nach Scharber *et al.* dabei eine Differenz der LUMO-Niveaus von Donor und Akzeptor von 0,3eV, welche für die effektive Elektron-Loch-Trennung notwendig ist [68], sowie eine Bandlücke des Donors von $\leq 1,74\text{eV}$. Für den Heteroübergang mit Fulleren C₆₀ als Akzeptormaterial wird eine LUMO-Energie der Zielsubstanz, d.h. des Donors, von $-3,5$ bis $-3,7\text{eV}$ gesucht.

Die Verwendung der Dicyanovinyl Gruppen lässt nun ein Maßschneidern des Heteroübergangs zu: Zum einen ist das LUMO-Niveau des DCV n T energetisch fixiert, zum anderen kann das HOMO-Niveau durch Variation der Kettenlänge (n T) modifiziert werden (Abschnitt 5.2).

Die DCV-Gruppen wirken stark elektronenziehend, die Wellenfunktion im LUMO ist im Unterschied zum HOMO auf die Endgruppen ausgedehnt (Abb. 5.1). Dies wurde bereits für Tricyanovinyl-Oligothiophen (TCV) demonstriert [134, 135], das LUMO-Niveau ist hier weitgehend unabhängig von Modifikationen auf dem Oligo-

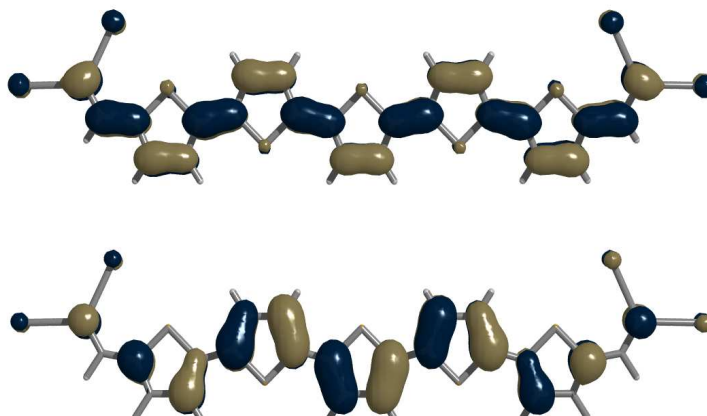


Abbildung 5.1.: Wellenfunktion im LUMO (*oben*) und HOMO (*unten*) des DCV5T (s.a. 4.1). Die HOMO-Wellenfunktion lokalisiert auf dem Thiophenkern. Im relaxierten, energetisch niedrigsten angeregten Zustand (LUMO) ist die Wellenfunktion durch die Elektronen ziehenden Dicyanovinyl Gruppen bestimmt und über das gesamte Molekül verteilt. Die Abbildung wurde von Karin Schmidt zur Verfügung gestellt.

thiophen, wie z.B. der Variation der Kettenlänge. Das durch die TCV-Akzeptorgruppen bestimmte LUMO-Niveau liegt etwas unterhalb der Zielvorgabe von $-3,5$ bis $-3,7\text{eV}$. Eine weniger starke Akzeptorgruppe (DCV) bringt hier den gesuchten Wert.

Im folgenden Abschnitt erfolgt zunächst eine Charakterisierung der Dicyanovinyl-Oligothiophene, sofern sie zum Verständnis der Wirkungsweise in organischen Solarzellen notwendig ist. Dazu gehören neben den elektrochemisch bestimmten Energieniveaus, die durch UPS-Messungen verifiziert sind, auch die Absorptionsspektren. Die von Karin Schmidt¹ durchgeführten TD-DFT Rechnungen untermauern die experimentell gewonnenen Daten. In der Untersuchung der DCV n T:Fulleren-Mischschichten wird zudem auf die Löschung der DCV n T-Fluoreszenz eingegangen. Speziell für DCV3T:C₆₀ wird eine sensibilisierte Emission des C₆₀ festgestellt, dieser Heteroübergang nimmt damit eine Sonderrolle innerhalb der untersuchten Reihe der Oligothiophene ein.

5.1. Absorption und Emission

Aus den Absorptions- und Emissionsspektren in Abb. 5.2a wurde die vertikale Übergangsenergie $S_0 \rightarrow S_1$ [$S_1 \rightarrow S_0$] bestimmt (Tab. 5.1). Dabei ist die Absorption $A(E)$ (Fluoreszenz-Emission $I(E)$) mit der Übergangsenergie E gemittelt [24]:

¹derzeit Mitarbeiterin in der Gruppe von J. L. Brédas, School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA

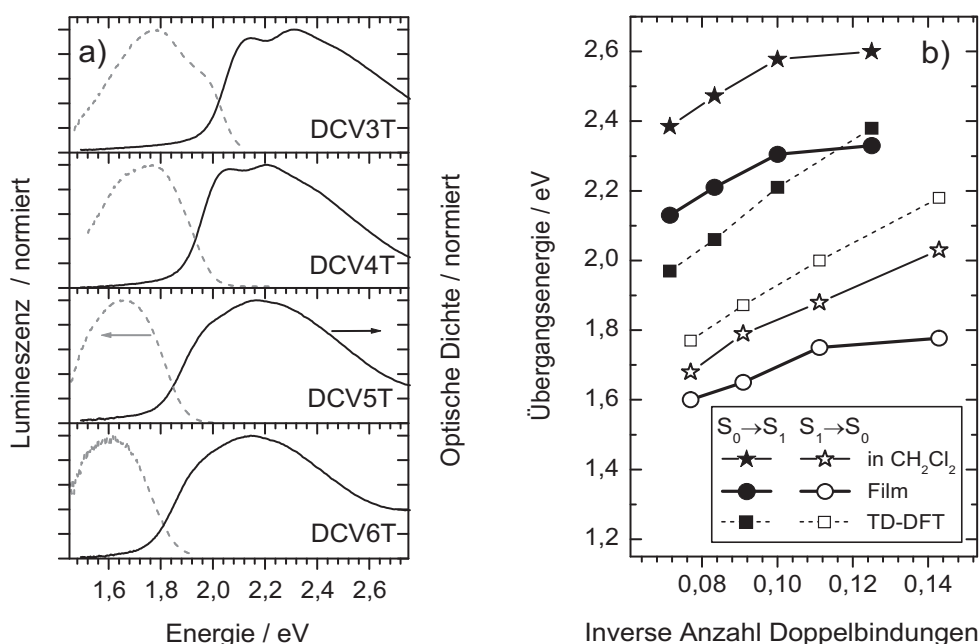


Abbildung 5.2.: a) Absorptions- und Emissionsspektrum von DCV3T, DCV4T, DCV5T und DCV6T.

b) Vertikale Übergangsenergie (Gl. (5.1)) der Absorption ($S_0 \rightarrow S_1$) und der Fluoreszenz ($S_1 \rightarrow S_0$) für Dünnschichten (Kreise), in Lösung (CH_2Cl_2 , Sterne) und mit TD-DFT berechnete Werte (Quadrate). Anzahl der Thienyl-Einheiten n entspricht $N = 2n + 2$ [$N = 2n + 1$] Doppelbindungen in der S_0 [S_1] Molekülgeometrie (Tab. A.1).

$$E_{\text{vert}}^{\text{abs}} = \frac{\int E \times A(E) dE}{\int A(E) dE} \quad ; \quad E_{\text{vert}}^{\text{em}} = \frac{\int E \times I(E) dE}{\int I(E) dE} \quad (5.1)$$

Die Übergangsenergie für Absorption [Emission] ist deutlich kleiner im Vergleich zu unsubstituierten oder regioregulären Alkyl-substituierten Oligothiophenen, z.B. findet man in CH_2Cl_2 Lösung 2,6 [2,0] eV für DCV3T und 3,6 [2,6] eV in Terthiophen (3T) [24, 136]. Mit $S_0 \rightarrow S_1$ als elektronischer Übergang zwischen HOMO und LUMO kann die Abnahme der Übergangsenergie durch die Stabilisierung des LUMO-Niveaus aufgrund der DCV-Substituenten beschrieben werden.

Sowohl Absorption als auch Emission des DCV n T ($S_0 \rightarrow S_1$ und $S_1 \rightarrow S_0$) zeigen in Abb. 5.2b eine deutliche Abhängigkeit der Übergangsenergie von der Kettenlänge. Die Übergangsenergien sind zwischen Lösung und Dünnschicht deutlich rotverschoben.

In unsubstituierten Oligothiophenen (n T) skaliert die Übergangsenergie der Absorption und der Emission linear mit dem Inversen der Anzahl der Doppelbindungen N ($N = 2n$ für n T). Ein Sättigung der Verschiebung, wie bereits in Abschnitt 2.3 diskutiert wurde, setzt für $n > 8$ ein [24]. Im Gegensatz dazu folgt die Energie des Singulett-Singulett-Übergangs in DCV n T nur teilweise einer $1/N$ Abhängigkeit ($N = 2n + 2$ für $S_0 \rightarrow S_1$ und $N = 2n + 1$ für $S_1 \rightarrow S_0$, *vide infra*). Im Bereich $4 \leq n \leq 6$

n	Dünnschicht				in Lösung				TD-DFT			
	3	4	5	6	3	4	5	6	3	4	5	6
$S_0 \rightarrow S_1$	2,33	2,31	2,21	2,13	2,60	2,58	2,47	2,39	2,38	2,21	2,06	1,97
$S_1 \rightarrow S_0$	1,78	1,74	1,65	1,60	2,03	1,88	1,79	1,68	2,18	2,00	1,87	1,77

Tabelle 5.1.: Vertikale Übergangsenergie der Absorption und Emission (in eV) nach Gl. (5.1) in DCV n T für dünne Schichten und in Lösung (CH₂Cl₂). Zum Vergleich die mittels TD-DFT berechneten Werte [137]. Alle Daten wurden bei Raumtemperatur gemessen.

findet man einen linearen Zusammenhang, die Werte für $n = 3$ weichen deutlich ab.

Die Abweichung wird zum Teil durch die starken Akzeptor-Endgruppen (DCV) hervorgerufen. Der Einfluss ist im kurzkettingen DCV3T größer als in den längeren DCV n T. Die elektronische Struktur wird dann stärker getrennt, das HOMO-Niveau ist vorwiegend durch das Oligothiophen und das LUMO-Niveau durch die DCV-Gruppen bestimmt. Die LUMO-Energien der DCV n T verdeutlichen dies: DCV4T bis DCV6T liegen experimentell nahe beieinander (innerhalb 0,05eV), DCV3T weicht stärker (ca. 0,1eV) davon ab (Tab. 5.2).

Die Energien der mittels TD-DFT Rechnung bestimmten $S_0 \rightarrow S_1$ [$S_1 \rightarrow S_0$] Übergänge der DCV n T [137] sind kleiner als die der unsubstituierten Oligothiophene [24]. Die berechneten Energien differieren um ca. 0,2eV zwischen Absorption und Fluoreszenz. Diese Differenz ist auf die Verringerung der Bandlücke (HOMO-LUMO) durch eine chinoide Struktur in S_1 zurückzuführen (*vide supra*). Die Rechnung (0,2eV TD-DFT) unterschätzt diese experimentell ermittelten Differenzen (0,4 – 0,6eV) leicht. Ein präziser Vergleich ist nur möglich, wenn die experimentellen Werte hin zu Vakuum-Bedingungen (Gas-Phase) und $T=0$ K extrapoliert werden, obwohl diese Korrekturen als klein erwartet werden [137].

Der Anstieg der $1/N$ Entwicklung in Abb. 5.2b wird in TD-DFT Rechnungen aufgrund der Überschätzung der langreichweitigen Wechselwirkung generell leicht überschätzt [138]. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die experimentell gefundene Abweichung für DCV3T vom linearen Zusammenhang mit $1/N$ von den TD-DFT Rechnungen nicht wiedergegeben wird.

5.2. Energieniveauschema des DCV n T:C₆₀-Heteroübergangs

In diesem Abschnitt wird zunächst die Entwicklung der Energieniveaus (HOMO und LUMO) der DCV n T in Abhängigkeit der Kettenlänge diskutiert. Die Ausdrücke HOMO und LUMO stehen dabei in erster Näherung (Koopmans Theorem [139]) für das Ionisationspotenzial bzw. die Elektronenaffinität. Der Zugang zu beiden Größen erfolgt durch zyklische Voltammetrie (CV), diese Messungen wurden an der Universität Ulm von Mitarbeitern der Gruppe um Peter Bäuerle durchgeführt [116]. Die von Christian Uhrich am Institut für Angewandte Photophysik der Technischen Universität

Dresden gemessenen Daten zur Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS), sowie die von Karin Schmidt berechneten Werte (TD-DFT) werden zum Vergleich herangezogen.

	E_{ox}^{onset} (V)	E_{red}^{onset} (V)	E_H (eV)	E_L (eV)	IP (eV)	E_{ox}^0 (V)	E_U (eV)
DCV3T	0,86	-1,26	-5,66	-3,54	6,1 ^b	0,98	-5,97 ± 0,18
DCV4T	0,69	-1,34	-5,49	-3,45		0,76	-5,66 ± 0,16
DCV5T	0,50	-1,40	-5,30	-3,40	5,6 ^c	0,59	-5,43 ± 0,14
DCV6T	0,43	-1,36	-5,24	-3,44		0,49	-5,22 ± 0,12
C ₆₀		-0,98 ^a		-3,82	6,2 ^d		

Tabelle 5.2.: Schwellwert der Spannung („onset“) des ersten Oxidations- (E_{ox}^{onset}) und des ersten Reduktionspotenzials (E_{red}^{onset}) aus der zyklischen Voltammetrie, Referenz Fc/Fc⁺ in CH₂Cl₂ und Tetrabutylammonium-Hexafluorophosphat (Bu₄NPF₆, 0,1M), 100 mV/s (nach [116]); daraus berechnete Energie des HOMO (E_H) und LUMO (E_L) nach Gl. (5.2) mit $E_{ref} = -4,8eV$ (Ferrocen). Ionisationspotenzial (IP) aus UPS-Messungen; Oxidationspotenzial E_{ox}^0 aus den Stromspitzen der zyklischen Voltammetrie (siehe Text) [116] und zugehörige HOMO-Niveaus E_U nach Gl. (5.3).

^a Ref. [140], PhMe/MeCN + Bu₄NPF₆ (0,1M) vs. Fc/Fc⁺.

^b Ref. [6].

^c Ref. [7].

^d Ref. [141].

In Tab. 5.2 sind die mit zyklischer Voltammetrie bestimmten ersten Oxidations- (E_{ox}^{onset}) und Reduktionspotenziale (E_{red}^{onset}) sowie die mittels UPS gewonnenen Ionisationspotenziale (IP) zusammengefasst. Der Schwellwert der Spannung („onset voltage“) der Stromspitzen in der zyklischen Voltammetrie wird durch lineare Extrapolation des Anstiegs der zugehörigen Stromspitzen zur Abszisse ermittelt. Die entsprechenden Energien des HOMO (E_H) und des LUMO (E_L) wurden unter Nutzung der Standardgleichung

$$E_{H,L} = -qE_{ox,red}^{onset} + E_{ref} , \quad (5.2)$$

mit $E_{ref} = -4,8eV$ als Ionisationsenergie des Referenzmaterials (Ferrocen) und q als Elementarladung ermittelt (Tab. 5.2).

Die von D'Andrade *et al.* [142] bestimmte empirische Formel

$$E_U = -(1,4 \pm 0,1) \times qE_{ox}^0 - (4,6 \pm 0,08)eV \quad (5.3)$$

verknüpft die durch Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie und die durch zyklische Voltammetrie gewonnenen Daten miteinander. Die Energie des HOMO-Niveaus kann damit aus der zyklischen Voltammetrie bestimmt werden. Dabei ist E_{ox}^0 durch den Mittelwert der beiden Spannungen definiert, die mit den Stromspitzen der (*i*) Oxidation des neutralen Moleküls und (*ii*) der Reduktion des oxidierten Moleküls korrespondiert.

Innerhalb der Serie der DCVnT ($3 \leq n \leq 6$) sind nur kleine Fluktuationen der

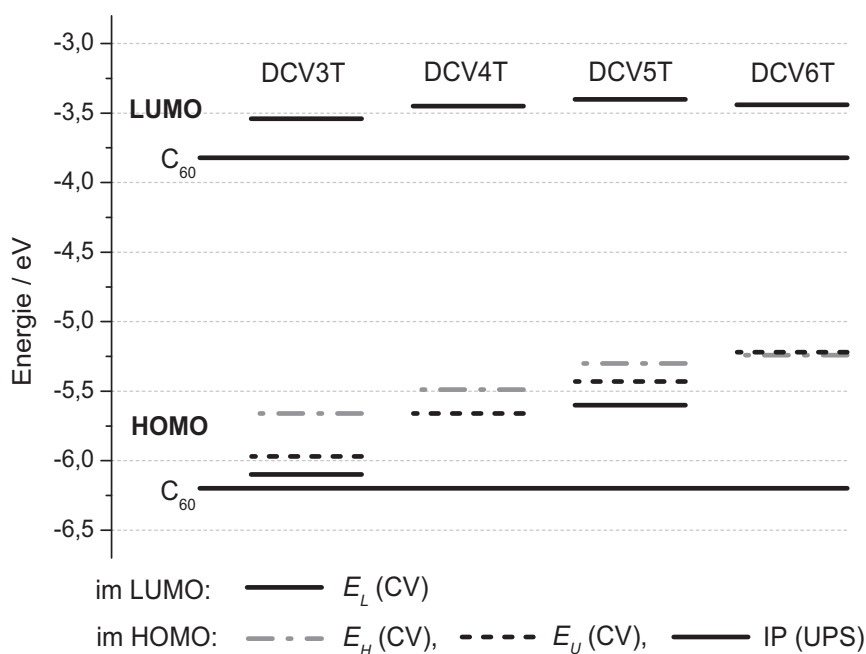


Abbildung 5.3.: HOMO- und LUMO-Energien der DCV_nT und Fulleren C_{60} . Visualisierung der Daten aus Tab. 5.2, HOMO-Niveaus nach verschiedenen Methoden: Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) und zyklischer Voltammetrie (CV).

Energie des LUMO-Niveaus zu erkennen, die energetische Lage des LUMO-Niveaus ist unabhängig von der Kettenlänge. Demgegenüber wird das HOMO-Niveau in signifikanter Weise mit der Kettenlänge destabilisiert, jede zusätzliche Thiopheneinheit führt zu einem Anstieg um $\geq 0,15\text{eV}$.

Die berechneten HOMO- und LUMO-Energien in der Grundzustandsgeometrie sowie das adiabatische Ionisationspotenzial IP_{ad} und die Elektronenaffinität EA_{ad} (in der Gasphase) sind in Tab. 5.3 zusammengefasst [137]. Diese Werte bestätigen die Destabilisierung des HOMO-Niveaus, welche mit der Kettenlänge schneller zunimmt als die Destabilisierung des LUMO-Niveaus.

	HOMO	LUMO	IP_{ad}	EA_{ad}
DCV3T	-6,21	-3,70	7,25	-2,68
DCV4T	-5,94	-3,56	6,87	-2,65
DCV5T	-5,72	-3,46	6,59	-2,61
DCV6T	-5,58	-3,37	6,37	-2,60

Tabelle 5.3.: Mit TD-DFT berechnete adiabatische Ionisationspotenziale (IP) und Elektronenaffinitäten (EA), Molekülgeometrie sowie HOMO- und LUMO-Energien (in eV) der Dicyanovinyl-Oligothiophene [137].

Im Folgenden soll der Heteroübergang zwischen DCV_nT und Fulleren C_{60} diskutiert werden. Dabei soll auf drei wichtige Größen besonders eingegangen werden, die

das Donor(D)-Akzeptor(A)-System charakterisieren: (i) die Differenz der LUMO-Niveaus $\Delta E_L = E_L^D - E_L^A$, (ii) die Differenz der HOMO-Niveaus $\Delta E_H = E_H^D - E_H^A$, und (iii) die resultierende Energielücke des Übergangs $\Delta E_{DA} = E_L^A - E_H^D$ zwischen dem HOMO-Niveau des Donors und dem LUMO-Niveau des Akzeptors.

Zunächst wird der experimentell gut charakterisierte DCV3T:C₆₀-Heteroübergang betrachtet. Diesen als Ausgangspunkt nehmend, werden die Übergänge zwischen DCVnT und C₆₀ innerhalb der Serie der Oligothiophene anhand der Daten in Tab. 5.2 diskutiert. Das HOMO-Niveau des Fulleren C₆₀ ist mittels UPS zu $-6,2\text{eV}$ bestimmt worden [141]. Die elektronische Bandlücke, welche durch inverse Photoelektronen-Spektroskopie bestimmt wurde, beträgt $2,3 \pm 0,1\text{eV}$ [143]. Dieser Wert stimmt mit der Differenz des Oxidations- und des Reduktionspotenzials der zyklischen Voltammetrie überein [144]. Die Energie des LUMO-Niveaus des C₆₀ ist dementsprechend $-3,9\text{eV}$.

Durch Vergleich der Leerlaufspannung in organischen Solarzellen mit flachem Heteroübergang, in denen entweder DCV3T oder C₆₀ als Akzeptor verwendet wurde, konnte eine um $0,26\text{eV}$ kleinere Elektronenaffinität von DCV3T relativ zu C₆₀ bestimmt werden [6]. Diese Feststellung wird durch den Vergleich der Reduktionspotenziale von DCV3T und C₆₀ ($\Delta E_L = 0,28\text{eV}$ aus Tab. 5.2) gestützt. Von C₆₀ ausgehend kann die Energie des LUMO-Niveaus von DCV3T demnach zu $-3,62\text{eV}$ bestimmt werden. Die Differenz der mittels UPS bestimmten Ionisationspotenziale von DCV3T und C₆₀ ist mit $0,1\text{eV}$ relativ klein (Tab. 5.2). Die Energie des HOMO-Niveaus $E_U = -5,97 \pm 0,18\text{eV}$, welche nach Gl. (5.3) aus dem Oxidationspotenzial E_{ox}^0 der Stromspitzen in der CV-Messung bestimmt wurde, stimmt innerhalb der Fehlergrenzen der empirischen Formel nach D'Andrade [142] mit dem Wert aus der UPS-Messung ($-6,1\text{eV}$) überein [6].

Es sei darauf hingewiesen, dass die nach Gl. (5.2) aus dem Spannungsschwellwert („onset“) bestimmte Energie des HOMO-Niveaus ($E_H = -5,66\text{eV}$) deutlich vom Wert aus der UPS-Messung ($-6,1\text{eV}$) und dem aus E_{ox}^0 bestimmten Wert ($E_U = -5,97\text{eV}$) nach Gl. (5.3) abweicht (*vide infra*). Die Differenz der HOMO-Niveaus zwischen DCV3T ($E_U = -5,97\text{eV}$) und C₆₀ ($-6,2\text{eV}$) ist mit $\Delta E_H = 0,23\text{eV}$ bestimmt. Mit der elektronischen Bandlücke von C₆₀ ($2,3\text{eV}$) bestimmt sich die effektive Energielücke am Donor-Akzeptor-Heteroübergang ΔE_{DA} zu $2,07\text{eV}$.

Zusammengefasst basiert die Charakterisierung des DCV3T:C₆₀-Heteroübergangs auf den UPS-Daten, bzw. den nach Gl. (5.3) mit UPS korrelierten CV-Daten der Energie der HOMO-Niveaus. Im LUMO-Niveau ist die Differenz der Leerlaufspannung nach Ref. [6] konsistent mit der Differenz der Reduktionspotenziale aus den CV-Daten in Tab. 5.2.

Mit dieser Charakterisierung des DCV3T:C₆₀-Heteroübergangs werden nun die Heteroübergänge der Oligothiophen-Reihe (DCVnT:C₆₀) auf Basis der Oxidations- und Reduktionspotenziale relativ zu DCV3T:C₆₀ betrachtet. Dazu werden die HOMO-Energien (E_U) aus den Oxidationspotenzialen (E_{ox}^0) nach Gl. (5.3) und die LUMO-Energien (E_L) aus den Reduktionspotenzialen entsprechend Tab. 5.2 betrachtet. Es wird dabei angenommen, dass der mögliche Grenzflächendipol am Heteroübergang und der Einfluss des DCVnT auf die Energieniveaus des C₆₀ (Polarisierung) un-

abhängig vom betrachteten Oligothiophen und damit für die Serie der DCV n T ($3 \leq n \leq 6$) gleichartig ist.

Da die Energie des LUMO-Niveaus entlang der Serie der DCV n T nur schwach variiert, bleibt auch die Differenz der LUMO-Energien zwischen DCV n T und C₆₀ nahezu konstant: $\Delta E_L = 0,28\text{eV}$ ($n = 3$), $0,36\text{eV}$ ($n = 4$), $0,42\text{eV}$ ($n = 5$) und $0,38\text{eV}$ ($n = 6$). Im großen Unterschied dazu destabilisiert das HOMO-Niveau der DCV n T mit zunehmender Kettenlänge, entsprechend steigt die Differenz der HOMO-Niveaus von DCV n T und C₆₀ deutlich an: $\Delta E_H = 0,23\text{eV}$ ($n = 3$), $0,54$ ($n = 4$), $0,77$ ($n = 5$) und $0,98\text{eV}$ ($n = 6$). Folglich verringert sich die effektive Energielücke am Heteroübergang zwischen dem HOMO-Niveau des DCV n T und dem LUMO-Niveau des C₆₀ mit zunehmender Anzahl der Thiopheneinheiten: $\Delta E_{DA} = 2,07$ ($n = 3$), $1,76$ ($n = 4$), $1,53$ ($n = 5$) und $1,32\text{eV}$ ($n = 6$).

Es sei an dieser Stelle deutlich darauf hingewiesen, dass diese Werte (ΔE_H und ΔE_{DA}) mit entsprechender Vorsicht und eher als tendenzielle Aussage betrachtet werden sollten. Wie bereits für DCV3T festgestellt wurde, wird eine relativ große Abweichung zwischen den UPS-Daten und CV-Daten, insbesondere aus dem Schwellwert des Oxidationspotenzials („onset“) gefunden. In DCV5T wurde ein Ionisationspotenzial von $5,6\text{eV}$ aus den UPS-Daten ermittelt. Das aus dem Schwellwert des Oxidationspotenzials bestimmte HOMO-Niveau ($-5,30\text{eV}$) sowie das gemäß der empirischen Relation nach D’Andrade in Gl. (5.3) bestimmte HOMO-Niveau ($E_U = -5,43 \pm 0,14\text{eV}$) weichen davon ab. Das Ionisationspotenzial wird anhand der CV-Daten im Vergleich zu den UPS-Daten unterschätzt, entsprechend führt das Vorgehen im vorangegangenen Absatz zu einer Unterschätzung der Energielücke am Heteroübergang.

Eine mögliche Erklärung kann durch die Verwendung polarer Lösungsmittel (Dichlormethan) in der CV-Messung gegeben sein. Der oxidierte Zustand des DCV n T könnte stabilisiert werden, da die elektronenziehenden DCV-Gruppen an beiden Enden des Oligothiophens in den DCV n T ein starkes Quadrupolmoment hervorrufen.

Mit dieser Einschränkung können die experimentell gefundenen Werte herangezogen werden, um den stetigen Anstieg der Energie des HOMO-Niveaus innerhalb der betrachteten Serie der DCV n T zu belegen. Folglich nimmt die Energielücke am Heteroübergang als Differenz zwischen dem HOMO-Niveau des DCV n T und dem LUMO-Niveau des C₆₀ mit zunehmender Kettenlänge ab.

Wie von Halls *et al.* [145] bereits diskutiert wurde, kann durch die größere Differenz der HOMO-Niveaus ein stärkere *treibende Kraft* zur Ladungsträgertrennung erwartet werden. Die Relation zwischen der Energie des Exzitons und der des geminalen Ladungsträgerpaares und nachfolgend der des freien Ladungsträgerpaares ist ausschlaggebend (s.a. Abschnitt 2.5.2).

Zusammenfassend kann am Heteroübergang zwischen DCV n T und C₆₀ mit zunehmender Kettenlänge der Oligothiophene eine steigende Tendenz zur effektiven Trennung der Exzitonen in Elektronen und Löcher erwartet werden.

5.3. Lumineszenzlöschung

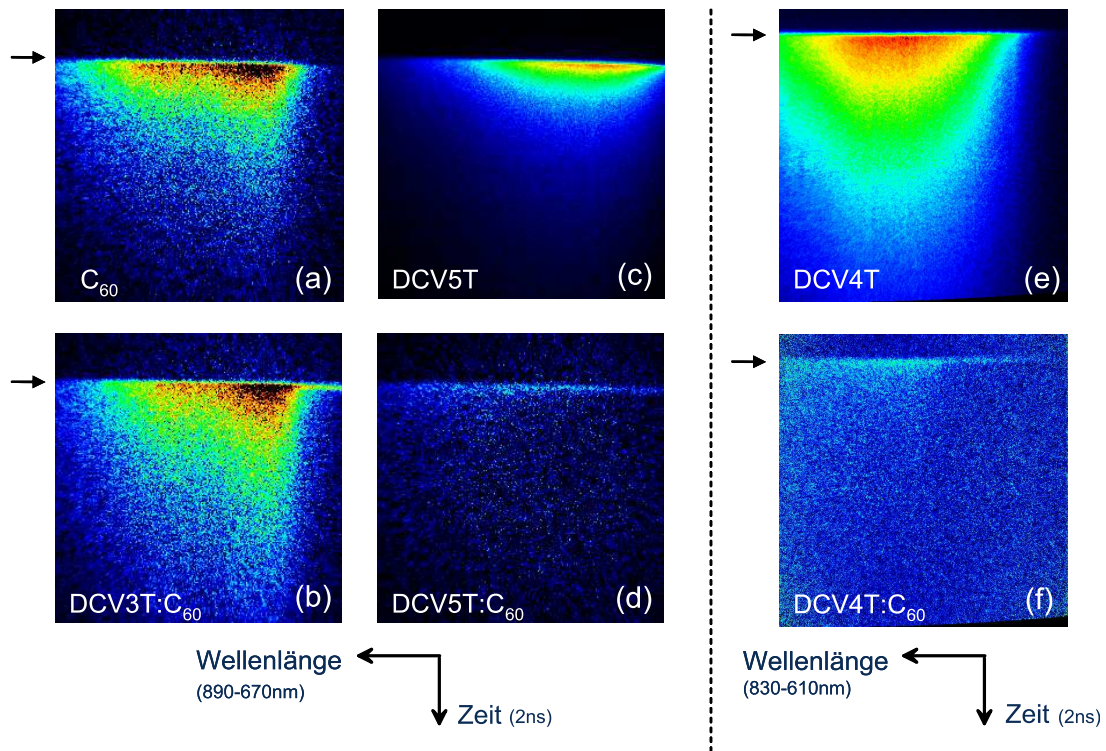


Abbildung 5.4.: Zeit- und spektral aufgelöste Fluoreszenz dünner Schichten von (a) C_{60} , (b) DCV3T: C_{60} (1:1 Molverhältnis), (c) DCV5T, (d) DCV5T: C_{60} (1:1), (e) DCV4T, (f) DCV4T: C_{60} (1:1). Hellere Gebiete entsprechen hoher Intensität. *Vertikale Richtung:* Zeit (2ns Zeitfenster, linear); die Pfeile neben den Bildern markieren den Zeitpunkt der Anregung, (a)-(d): ps TiSa, 440nm; (e),(f): fs TiSa, 400nm. *Horizontale Richtung:* Wellenlänge, von rechts nach links linear zunehmend; (a)-(d): 890-670nm; (e),(f): 830-610nm. Messung bei Raumtemperatur.

Wie im vorangegangenen Kapitel dargestellt wurde, zeigen die Oligothiophene eine Fluoreszenz, die mit zunehmender Anzahl der Thiopheneinheiten zu größeren Wellenlängen hin verschoben ist. Die in Abb. 5.4 dargestellten Bilder wurden mit einer Streikkamera gewonnen und stellen sowohl die zeitliche (vertikal) als auch spektrale (horizontal) Information der Emission infolge gepulster Anregung zur Verfügung.

Ein Merkmal der Aktivität am Heteroübergang ist die Löschung der Fluoreszenz der Oligothiophene. Die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenz ist für ausgewählte Proben und Wellenlängen in Abb. 5.5 wiedergegeben.

Für DCV3T: C_{60} stellt man eine sensibilisierte Emission des C_{60} infolge eines Energietransfers von DCV3T auf C_{60} fest, diese wird im nächsten Abschnitt detailliert diskutiert. Die beiden Streikkamera-Aufnahmen in Abb. 5.4a (C_{60}) und Abb. 5.4b (DCV3T: C_{60}) gleichen sich auffällig, lediglich kurz nach der Anregung im Spektral-

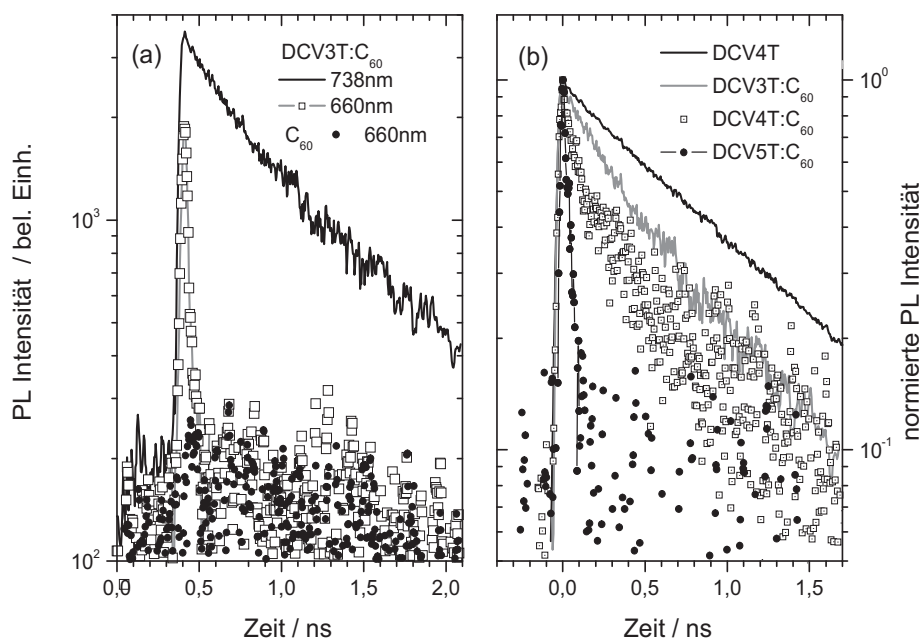


Abbildung 5.5.: Zeitaufgelöste Fluoreszenz dünner Schichten. (a) Emission einer DCV3T:C₆₀-Mischschicht bei 738nm (sensibilisierte C₆₀-Emission, offene Rechtecke) und 660nm (DCV3T-Emission, durchgezogene Linie). Zum Vergleich Emission einer C₆₀-Einzelschicht bei 660nm (gefüllte Kreise). (b) normierte Fluoreszenzintensität bei 738nm: DCV4T (schwarze Linie), DCV3T:C₆₀-Mischschicht (graue Linie), DCV4T:C₆₀ (offene Rechtecke), DCV5T:C₆₀ (gefüllte Kreise). Zeitpunkt der Anregung in (a) relativ bei ca. 400ns, in (b) Maximum der Fluoreszenz als Zeitpunkt Null. Messung bei Raumtemperatur.

bereich kleiner 700nm (auf der rechten Seite des Bildes) findet man eine sehr kurzlebige Fluoreszenz. Dieser Unterschied ist in Abb. 5.5a nochmals verdeutlicht. Die Fluoreszenz der DCV3T:C₆₀-Einzelschicht ist bei 660nm gelöscht², die Lebensdauer liegt innerhalb der Zeitauflösung der Streackamera. Im Vergleich dazu zeigt die C₆₀-Einzelschicht keine detektierbare Fluoreszenz bei 660nm. Die Lebensdauer der C₆₀-Emission bei 738nm bleibt in der Mischschicht erhalten (Abschnitt 5.4).

Für DCV5T und DCV5T:C₆₀ findet man ein deutlich verändertes Bild. Die Emission der DCV5T-Einzelschicht in Abb. 5.4c ist ausgeprägt. In der DCV5T:C₆₀-Misch-

²Die spektrale Position der Streackamera-Aufnahmen ist zwischen Abb. 5.4a-d und den Daten in Abb. 5.5 verschoben. Die Abb. 5.4a-d dienen der Visualisierung der Gleichartigkeit der C₆₀-Emission zwischen DCV3T:C₆₀ und C₆₀ sowie der Löschung der DCV5T-Emission. Die Streackamera-Bilder in Abb. 5.5 (DCV4T und DCV4T:C₆₀) wurden im Spektralbereich 830-610nm aufgezeichnet. Dieser Spektralbereich liegt auch den in Abb. 5.5 dargestellten Daten zugrunde. Die vertikale Mittelung der Streackamera-Bilder zur Gewinnung der zeitaufgelösten Fluoreszenz bei 738nm erfolgt hier in der Mitte des Streackamera-Bildes. Dadurch werden die nicht vollständig korrigierbaren Abbildungsfehler minimiert, diese sind am Rand der Streackamera-Bilder besonders stark ausgeprägt.

schicht ist die Fluoreszenz über das gesamte Spektrum hinweg gelöscht, die verbleibende Fluoreszenz Abb. 5.4d liegt unterhalb der Zeitauflösung der Streackkamera.

In DCV4T ergibt sich ein ähnliches Bild. Die Emission der Einzelschicht ist in Abb. 5.4e deutlich von der Mischschicht in Abb. 5.4f verschieden. Eine Restemission in der linken Seite der Aufnahme (oberhalb von 720nm) deutet auf eine sensibilisierte Emission des C_{60} hin, ist aber nicht signifikant quantifizierbar.

Um diese Veränderung in der Fluoreszenzlöschung von DCV3T über DCV4T bis DCV5T zu verdeutlichen, ist die zeitaufgelöste Emission der DCV n T: C_{60} -Mischschichten bei 738nm in Abb. 5.5b dargestellt. Die Emission bei 738nm entspricht dem Emissionsmaximum von C_{60} , darauf wird in Abschnitt 5.4 näher eingegangen. Die Emission der DCV4T-Einzelschicht (Lebensdauer $1,1ns$) ist als Referenz angegeben. Gegenüber der sensibilisierten Emission des C_{60} in der DCV3T: C_{60} -Mischschicht sinkt die Zerfallskonstante in DCV4T: C_{60} und verschwindet unterhalb der Auflösungsgrenze der Streackkamera für DCV5T: C_{60} . Da die spektrale Lage der Emission von DCV4T und DCV5T gegenüber DCV3T rotverschoben ist (Abb. 5.2), kann die gelöschte Restemission in Abb. 5.5b nicht eindeutig einer C_{60} -Emission zugeordnet werden. Für DCV3T: C_{60} liegt die Erklärung als sensibilisierte Emission des C_{60} durch Vergleich der Abb. 5.4a und 5.4b nahe.

Für die Fluoreszenzlöschung in den DCV n T: C_{60} -Mischschichten soll zusammenfassend der deutliche Unterschied innerhalb der Oligothiophen-Reihe festgehalten werden. Während die DCV3T-Emission bei 660nm in der Mischschicht gelöscht ist (Abb. 5.4b bzw. Abb. 5.5a), wird eine signifikante Emission der DCV3T: C_{60} -Mischschicht bei 738nm festgestellt. Demgegenüber findet man in DCV5T: C_{60} (Abb. 5.4d bzw. Abb. 5.5b) eine vollständige Löschung der Fluoreszenz über den gesamten Spektralbereich von 890-670nm. DCV4T zeigt eine kleine, gegenüber der DCV3T: C_{60} -Emission in ihrer Lebensdauer stark reduzierte Restemission bei 738nm (Abb. 5.5b).

5.4. Sensibilisierte Emission

Im folgenden Abschnitt wird die in der DCV3T: C_{60} -Mischschicht festgestellte sensibilisierte Emission des C_{60} detaillierter betrachtet und die Effizienz des zugrunde liegenden Singulett-Singulett-Energietransfers diskutiert.

In der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung findet man ein monoexponentielles Abklingen der DCV3T-Emission, die Ratenkonstante (Summe der Raten aller Zerfallskanäle) ist $k = (0,9ns)^{-1}$ bei Raumtemperatur. Die Quantenausbeute (QY) der Singulettmission (Fluoreszenz) wurde durch Vergleich mit einem Standard zu $k_r/k = 15\%$ bestimmt. Als Standard diente Rhodamin 6G in einer Polystyren-Matrix mit einer Quantenausbeute von 93% [146]); es wurde eine gleichartige Winkelverteilung der Emission von Probe (DCV3T) und Standard angenommen. Die Ratenkonstante der strahlenden Rekombination ist dementsprechend durch $k_r = 1,7 \times 10^8s^{-1}$ bestimmt.

Das Fluoreszenzspektrum der Mischschicht DCV3T: C_{60} (70nm, 1:1 Molverhältnis) ist in Abb. 5.6 dargestellt. Die Anregung erfolgt mit 512nm, was dem Maximum

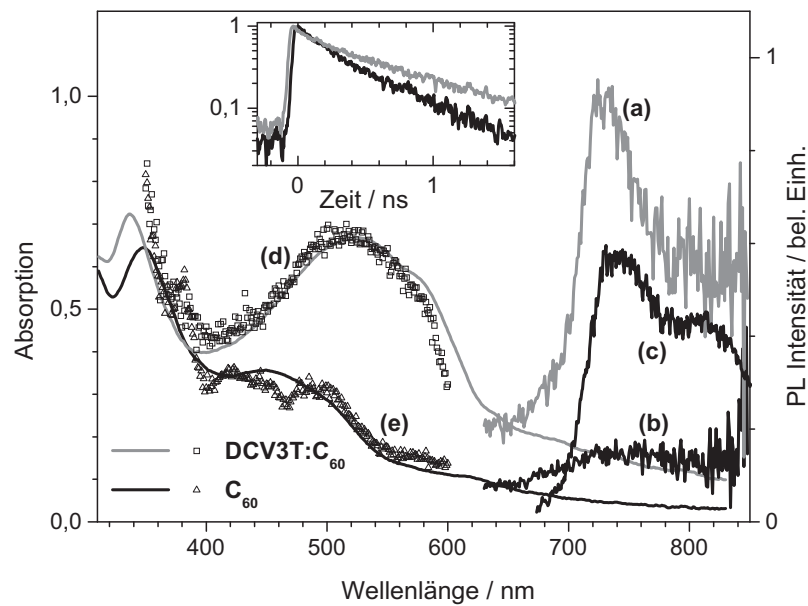


Abbildung 5.6.: Photolumineszenzspektren von (a) DCV3T:C₆₀ (70nm, 1:1 Molverhältnis) und (b) C₆₀-Einzelschicht (22nm); unter Anregung mit 512nm; (c) Fluoreszenzspektrum der C₆₀-Schicht aus der Messung mit Streackamera (0-450ps Mittelung, 440nm Anregung); (d) Anregungsspektrum der Emission bei 730nm (*Rechtecke*) und Absorption (*graue Linie*) der DCV3T:C₆₀-Mischschicht; (e) Anregungsspektrum der Emission bei 738nm (*Dreiecke*) und Absorption (*schwarze Linie*) der C₆₀-Einzelschicht; *Eingelassene Darstellung:* Zeitaufgelöste Fluoreszenz der DCV3T:C₆₀-Mischschicht (*graue Linie*) und der C₆₀-Einzelschicht (*schwarze Linie*), 715-745nm spektrale Mittelung; Anregung mit 440nm; T=295K

der Absorption des DCV3T entspricht. Eine Emission der Mischschicht ist mit stationärer Photolumineszenzmessung bei 650nm nicht detektierbar ($< 10^5$ cps, relativ) und damit gegenüber der Emission der DCV3T-Einzelschicht gelöscht ($< 1\%$). Das Absorptions- und Emissionsspektrum von DCV3T ist in Abb. 5.2 dargestellt. Die verbleibende Emission in Abb. 5.6 um 730nm ($3,7 \times 10^5$ cps) kann zweifelsfrei als Fluoreszenz des C₆₀ identifiziert werden. In dünnen C₆₀-Schichten (22nm), die ebenfalls mit 512nm angeregt wurden, konnte eine Photolumineszenz knapp über dem Detektionslimit ($\approx 5 \times 10^4$ cps) festgestellt werden [Abb. 5.6, Kurve (b)]. Die Quantenausbeute der C₆₀-Fluoreszenz in Lösung ist in der Literatur mit 7×10^{-4} angegeben [147, 148], in dünnen C₆₀-Schichten (200 Monolagen) wurde eine Quantenausbeute von $6,2 \times 10^{-4}$ bei T=28K gefunden, die mit zunehmender Temperatur weiter abnimmt [149].

Zum Vergleich ist in Abb. 5.6 [Kurve (c)] das Fluoreszenzspektrum der C₆₀-Probe dargestellt, welches mit einer empfindlicheren Streackamera aufgenommen wurde. Dieses Spektrum stimmt mit den Spektren der Literatur überein [150–152]: Das Maximum der Fluoreszenz liegt bei 1,68eV (738nm). Der kleine spektrale Unter-

schied sowohl der Fluoreszenz bei 738nm als auch der Absorption bei 350nm zwischen Mischschicht (DCV3T:C₆₀) und Einzelschicht (C₆₀) kann durch den Einfluss der veränderten dielektrischen Umgebung aufgrund der Präsenz des DCV3T verstanden werden, analog zur Verschiebung, die durch Lösungsmittel mit unterschiedlicher Polarität hervorgerufen wird.

Offensichtlich ist die Photolumineszenz des C₆₀ in der DCV3T:C₆₀-Mischschicht stärker als in der C₆₀-Einzelschicht ausgeprägt. Bei Anregung mit gleicher Wellenlänge (512nm) und gleicher Stoffmenge pro Fläche des C₆₀ findet man eine um einen Faktor 8 größere Intensität; dieser Anstieg in der Mischschicht wird als eine sensibilisierte Emission des C₆₀ infolge eines Energietransfers von DCV3T zu C₆₀ interpretiert.

Diese Aussage wird durch eine weitere Messung unterstützt: Die Intensität der C₆₀-Emission bei 730nm wurde in Abhängigkeit der Wellenlänge der Anregung gemessen. Dieses Anregungsspektrum der Photolumineszenz der Mischschicht (Kurve (d) in Abb. 5.6) reproduziert das Absorptionsspektrum der Mischschicht ($1 - I/I_0$, wobei I_0 die eingestrahlte Intensität und I die transmittierte Intensität ist). Da DCV3T und C₆₀ eine spektral getrennte Absorption aufweisen, demonstriert diese Messung, dass die Quantenausbeute der C₆₀-Emission bei 730nm unabhängig vom anfänglich angeregten Material ist. Ebenso reproduziert das Anregungsspektrum der C₆₀-Photolumineszenz in Abb. 5.6), Kurve (e) das C₆₀-Absorptionsspektrum. Der Vergleich beider Messungen verdeutlicht den Einfluss der DCV3T-Absorption. Die Anregung mit Wellenlängen unterhalb 350nm führt zu Emission des Substrats (Glas). Einhergehend mit der Feststellung, dass die DCV3T-Emission (650nm) vollständig gelöscht ist, kann auf eine Effizienz des Singulett-Singulett-Energietransfers von nahezu 100% geschlossen werden.

In der eingelassenen Darstellung in Abb. 5.6 ist der zeitliche Verlauf der Emission bei 730nm aufgetragen. Im Zeitbereich zwischen 0,4 – 1,6ns nach der Anregung ist der Verlauf monoexponentiell. Die Lebensdauer der Singulettzustände in der C₆₀-Einzelschicht bestimmt sich zu 580ps. Im Bereich unmittelbar nach der Anregung (0 – 0,4ns) ist der Zerfall nicht monoexponentiell. Eine Abweichung vom monoexponentiellen Verlauf bei Raumtemperatur wurden ebenfalls von Dick *et al.* [153] gefunden und nicht *a priori* auf Annihilation im Singulettzustand zurückgeführt. Fulleren C₆₀ zeigt im Festkörper bei tiefen Temperaturen (10K) ein weitgehend monoexponentielles Abklingen der Fluoreszenz mit 1,2ns Lebensdauer [151]. In Lösung variieren die Angaben zwischen 33ps [154] und 1,2ns [155]. In der DCV3T:C₆₀-Mischschicht steigt die Lebensdauer der C₆₀-Singulettexzitonen auf knapp 900ps an (Abb. 5.6). Dieser Anstieg der Lebensdauer gegenüber der C₆₀-Einzelschicht (Faktor 1,5) ist nicht ausreichend, um den Anstieg der C₆₀-Emission in der stationären PL Messung (Faktor 8) zu erklären.

Die Emission des DCV3T bei 650nm ist gelöscht, die Messung zur zeitaufgelösten Fluoreszenz zeigt einen minimalen Beitrag des DCV3T zum Zeitpunkt der Anregung (Abb. 5.5) mit einer korrespondierenden Lebensdauer unterhalb der Auflösungsgrenze der Strekkamera (< 20ps). Der Vergleich zwischen Abb. 5.4b (DCV3T:C₆₀) und Abb. 5.4a (C₆₀) verdeutlicht diesen Umstand. Die Löschung der Fluoreszenz des

DCV3T bezieht sich auf die Lebensdauer der Exzitonen und ist daher als Ratenlöschung ein weiterer Hinweis, dass ein im Vergleich zur Einzelschicht schnellerer Prozess (der Singulett-Singulett-Energietransfer) durch die Präsenz des C_{60} hervorgerufen wird.

Da Lumineszenzlöschung im Umfeld der Donor-Akzeptor-Heteroübergänge durch Elektron-Loch-Trennung begründet wird [56], sei an dieser Stelle noch einmal an die in Abschnitt 5.2 bereits aufgeführten Energieniveaus erinnert. Die Differenz zwischen LUMO des DCV3T und LUMO des C_{60} wurde mit 0,26eV konsistent aus der Leerlaufspannung von Solarzellen [6] und den elektrochemischen Untersuchungen (Tab. 5.2) bestimmt. Die Differenz der HOMO-Niveaus liegt zwischen 0,1eV (UPS-Messung) und 0,23eV (aus dem Oxidationspotenzial nach Gl. (5.3) und Ref. [142]). Die Differenz liegt damit ohne Betrachtung eines möglichen Grenzflächendipols leicht unterhalb des zur Elektron-Loch-Trennung notwendigen kritischen Wertes von 0,3eV [68, 69] (s.a. Abschnitt 2.5.2). Eine genaue Angabe der zur Trennung notwendigen Energie ist stark vom Grenzflächendipol abhängig [156]. Untersuchungen an Solarzellen mit DCV3T: C_{60} als aktive Schicht unterstützen die Aussage, dass eine effektive Trennung von Elektronen und Löchern an diesem Heteroübergang *nicht* stattfindet [6].

Zusammengefasst führt die Anregung von DCV3T in Mischschichten mit C_{60} zu einer sensibilisierten Emission des Fullerenes, die Löschung der Fluoreszenz des DCV3T ist auf effizienten Singulett-Singulett-Energietransfer zurückzuführen.

6. Photoinduzierte Absorption

In diesem Abschnitt wird die photoinduzierte Absorption der DCVnT-Schichten diskutiert. Die in den Spektren zuzuordnenden Übergänge der Triplettexzitonen und der Ladungsträger werden durch Vergleich mit den quantenchemisch berechneten Werten (TD-DFT) und den experimentell ermittelten Kationenspektren in Lösung verifiziert. Die zu treffenden Aussagen zum Energie- und Ladungsträgertransfer am DCVnT:C₆₀-Heteroübergang werden durch die Untersuchung der Rekombinationsdynamik unterstützt. In Bezug auf die Anwendung der DCVnT in Solarzellen liegt die wesentliche Aussage dieses Kapitels in der Korrelation zwischen Kettenlänge, d.h. dem HOMO-Niveau der Oligothiophene, und der Ladungsträgertrennung am DCVnT:C₆₀-Heteroübergang. Als gegenläufige Abhängigkeit tritt eine indirekte Besetzung des Triplettzustands der DCVnT auf. Der Einfluss der Temperatur auf die Ladungsträgergeneration sowie die Verwendung eines stärkeren Akzeptormaterials wird exemplarisch für DCV5T diskutiert. Für DCV3T, das eine Sonderrolle innerhalb der DCVnT-Serie einnimmt, wird zudem die Diffusionslänge der Triplettexzitonen abgeschätzt.

6.1. Zur Interpretation der Spektren

Im Experiment werden die Spektren zur photoinduzierten Absorption bei kleinen Frequenzen ($\omega\tau \ll 1$) aufgenommen. Wie in Abschnitt 4.3.5 ausführlich diskutiert ist, entspricht die Amplitude des PIA-Signals ($\Delta T/T$) im quasi-stationären Regime der Dichte der angeregten Zustände in der Probe und ist unter linearer Rekombination proportional der Pumpintensität I_p , der Generationseffizienz η und der Lebensdauer τ der betrachteten Spezies. Die in den Messungen detektierten Spezies sind langlebig (typisch sind μs bis ms). Die observierten Übergänge stehen dementsprechend im Zusammenhang mit der Frequenz $f = \omega/2\pi$ der Modulation, wobei die verwendeten Frequenzen im Bereich einiger zehn bis wenige 100 Hz liegen. Die Lebensdauer der Singulettexzitonen (S_1) ist demgegenüber um viele Größenordnungen kleiner, typisch sind $0,1 - 10 ns$. In den Mischschichten werden die Singulettexzitonen durch Energie- und Elektronentransfer gelöscht und deren Lebensdauer nochmals drastisch auf eine typische Größenordnung zwischen $0,01 - 10 ps$ reduziert. Die Feststellung der gelöschten Fluoreszenz in Abschnitt 5.3 ist hierfür ein guter Indikator. Ein Beitrag der Singulettzustände in den Spektren der photoinduzierten Absorption, d.h. eine Anregung zwischen dem ersten angeregten Zustand S_1 in höhere elektronische Singulettzustände, ist mit mechanischer Modulation daher nicht zu erwarten.

Innerhalb der Menge potenziell langlebiger Spezies sind die Übergänge der Radikal-

anionen ($D_0^- \rightarrow D_n^-$) eines Moleküls im gleichen Spektralbereich wie die der Kationen ($D_0^+ \rightarrow D_n^+$) dieses Moleküls zu erwarten [157]. Die Absorption der Triplettexzitonen als eine weitere langlebige Spezies ist spektral von den geladenen Molekülen getrennt (*vide infra*). Die in Abschnitt 5.2 diskutierten Energieniveaus der Übergänge zwischen DCVnT und C_{60} lassen eine substantielle Ladungsträgertrennung mit DCVnT als (Elektronen-) Akzeptor und Fulleren C_{60} als Donor *nicht* erwarten. Da C_{60} als starker Elektronen-Akzeptor wirkt, ist das Auftreten von DCVnT-Anionen in der Mischschicht unwahrscheinlich und wird im Folgenden nicht betrachtet. Wie für Mesityl-substituierte Oligothiophene gezeigt wurde [158], werden die optischen Übergänge des Dikations ebenfalls im untersuchten Spektralbereich erwartet. Die Formation der Dikationen erfordert ein asymmetrisches molekulares Mischverhältnis, in der die Akzeptorsubstanz deutlich überwiegt. Dies ist in den untersuchten DCVnT: C_{60} -Schichten nicht der Fall, das Auftreten von Dikationen in den PIA-Signalen ist daher unwahrscheinlich.

In einer Reihe experimenteller Untersuchungen an Oligomeren, z.B. Oligophenylen, Oligophenylenvinylen, Oligothiophen [36, 159] und Oligothiophenen mit verschiedenen Endgruppen [158, 160, 161], wurde festgestellt, dass die Anregungsenergie der Radikalkationen ($D_0^+ \rightarrow D_n^+$) mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. Die gleiche Situation wurde für Triplett-Triplett-Übergänge in Oligothiophenen gefunden [43]. Der quantitative Zusammenhang zwischen Kettenlänge und Übergangsenergie ist spezifisch für den beobachteten Zustand.

Um eine eindeutige Identifikation der Übergänge in den Spektren der photoinduzierten Absorption zu gewährleisten, werden diese mit quantenchemisch berechneten Absorptionsspektren der Triplettexzitonen ($T_1 \rightarrow T_n$) und der Kationen ($D_0^+ \rightarrow D_n^+$) verglichen. Für Details der Berechnung sei auf den Anhang verwiesen. Die energetische Reihenfolge der möglichen Übergänge (1, 2, ..., n) der betrachteten Spezies (Triplett und Kation) als Funktion der Kettenlänge der Oligothiophene ist entscheidend für die korrekte Zuordnung und Interpretation. Die dazu im Folgenden besprochenen theoretischen Untersuchungen wurden von Karin Schmidt durchgeführt [137]. Eine weitere Konsistenzprüfung wird durch die von Hang-Beom Bu¹ gemessenen Kationenspektren der DCVnT in Lösung ermöglicht.

6.1.1. Molekülgeometrie

Die berechnete, relaxierte Geometrie der DCVnT-Moleküle im Grundzustand, im Triplett-Zustand und geladenen Zustand (Kation) ist im Anhang wiedergegeben. Die Differenz der alternierenden Bindungslängen in Tab. A.1 ist im Vergleich zu den unsubstituierten Oligothiophenen (DCV4T: 0,029 Å, (Me)₂4T: 0,049 Å [158]) reduziert, dies deutet auf einen leicht chinoiden Charakter der DCVnT hin. In allen betrachteten Molekülen ist die Abweichung von einer planaren Geometrie kleiner als 10°. Die Torsion der Thiophenringe im DCVnT ist signifikant kleiner als die dihedralen

¹H.-B. Bu ist derzeit Mitarbeiter in der Gruppe von P. Bäuerle, Institut für Organische Chemie II und Neue Materialien, Universität Ulm, Deutschland.

Winkel, die in unsubstituierten Oligothiophenen gefunden wurden (20-25,6°) [39].

Mit dem Übergang vom neutralen Grundzustand S_0 in die angeregten Zustände S_1 oder T_1 bzw. in den Kationengrundzustand D_0 werden die Doppelbindungen so weit gedehnt und die Einfachbindungen so weit verkürzt, dass der Charakter der Einfach- und Doppelbindung im Vergleich zum neutralen Grundzustand vertauscht wird. Folglich wird die Anzahl der Doppelbindungen von $N = 2n + 2$ auf $N = 2n + 1$ reduziert. Da die Bindung zwischen den Thiopheneinheiten den Charakter einer Doppelbindung annimmt, wird das Grundgerüst des Oligothiophens planarisiert, der Torsionswinkel zwischen den Thiophenringen ist stark reduziert. Im Triplettzustand T_1 ist diese Planarisierung im Vergleich zum geladenen Molekül D_0 etwas stärker ausgeprägt, z.B. ist für DCV6T der zentrale, dihedrale Winkel² $\delta_{\text{cent}}(S_0)=9,6^\circ$; $\delta_{\text{cent}}(T_1)=0,2^\circ$; $\delta_{\text{cent}}(D_0)=0,4^\circ$ (Tab. A.1).

6.1.2. Absorption der DCV n T-Tripletts und Kationen

In der Messung zur photoinduzierten Absorption wird im Energiebereich der Absorption ein Ausbleichen des Grundzustandes erwartet (*engl*: ground state bleaching). Der durch Absorption des Pumpstrahls entvölkerte, d.h. in seiner Besetzungsdichte reduzierte Grundzustand tritt in den Spektren als negatives Signal³ auf. Stimulierte Emission führt ebenso zu einem negativen Signalbeitrag. Im Spektralbereich energetisch unterhalb der Grundzustandsabsorption, d.h. bei Photonen-Energien kleiner als die Bandlücke des neutralen Moleküls im Grundzustand, können Beiträge zur Triplett-Triplett-Absorption $T_1 \rightarrow T_n$ und der Absorption der Kationen $D_0^+ \rightarrow D_n^+$ beobachtet werden. Die photoinduzierte Absorption detektiert alle Übergänge gleicher Multiplizität: Triplets, Dubletts und Radikalkationen.

Im Folgenden werden zunächst diese möglichen Übergänge und ihre energetische Reihenfolge basierend auf den berechneten Absorptionsspektren diskutiert. Da die photoinduzierte Absorption auf Zeitskalen von $\mu\text{s} - \text{ms}$ mittelt, wurden die Spektren der angeregten/geladenen Moleküle im strukturell relaxierten Zustand berechnet (Abb. 6.1). Die Übergangsenergien und die Oszillatorstärken der Triplets und Kationen sind in Tab. 6.1 wiedergegeben. Innerhalb der berechneten Triplettzustände findet man einen dominanten Übergang $T_1 \rightarrow T_4$ (DCV3T: 1,77eV, DCV4T: 1,59eV, DCV5T: 1,43eV, DCV6T: 1,30eV). Die Energie des Triplets (T_1) in der strukturell relaxierten Geometrie ist mit 1,29eV (DCV3T), 1,29eV (DCV4T), 1,27eV (DCV5T), und 1,26eV (DCV6T) oberhalb von S_0 bestimmt. Die Sequenz der Triplettzustände in Tab. 6.1 führt zu der Aussage, dass sowohl T_1 als auch T_2 energetisch unterhalb von S_1 liegen. Gegenüber den unsubstituierten Oligothiophenen mit der Sequenz $T_2 - S_1 - T_1$ ist diese Ordnung vertauscht [43].

²Die Daten zur Molekülgeometrie befinden sich zusammen mit einer Spezifikation der betrachteten Torsionswinkel im Anhang.

³Das Ausbleichen des Grundzustands führt im Spektralbereich der Grundzustandsabsorption zu einer höheren Transmission im Vergleich zur nicht angeregten Probe, d.h. $\Delta T/T$ ist positiv. Da die Spektren der photoinduzierten Absorption üblicherweise durch $-\Delta T/T$ angegeben werden, erscheint das Ausbleichen des Grundzustand in der Darstellung dann negativ: $-(-\Delta T/T)$.

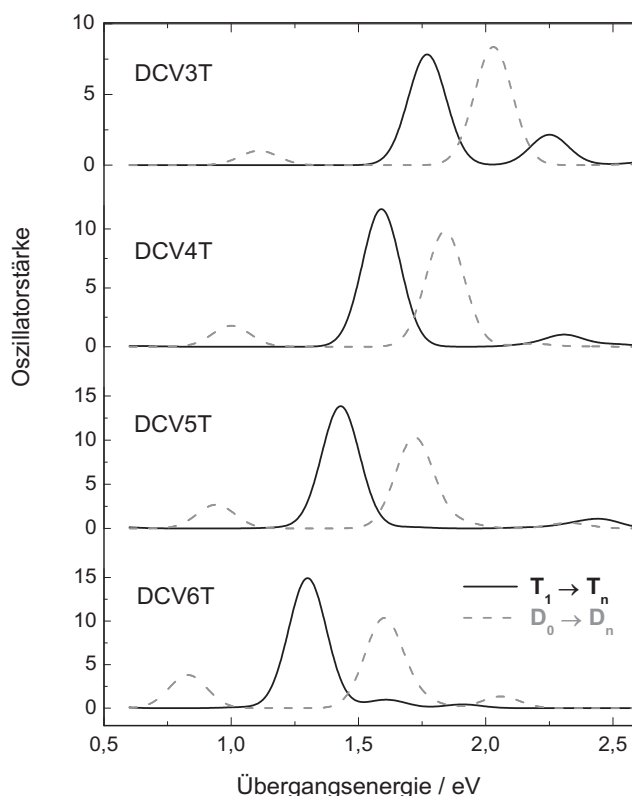


Abbildung 6.1.: Berechnete Absorption des DCV n T-Tripletts $T_1 \rightarrow T_n$ (durchgezogene Linie) und des Radikalkations $D_0 \rightarrow D_n$ (gestrichelte Linie). Übergangsenergien des jeweils strukturell relaxierten Moleküls, nach Berechnungen von K. Schmidt [137].

Die Radikalkationen weisen zwei deutliche Übergänge unterhalb $S_0 \rightarrow S_1$ auf. Der energetisch niedrigste Übergang $D_0 \rightarrow D_1$ liegt im Bereich 0,5 – 0,7eV. Ein weiterer signifikanter Übergang, $D_0 \rightarrow D_3$, der eine größere Oszillatorstärke als $D_0 \rightarrow D_1$ aufweist, liegt ca. 0,3eV oberhalb des Tripletübergangs. Die Rechnungen lassen dementsprechend eine energetische Sequenz erwarten, in der der Tripletübergang zwischen zwei Kationenübergängen liegt und spektral klar getrennt werden kann. Diese Sequenz wurde ebenfalls für Oligothiophene [36, 159] und Polymere (z.B. Polyparaphenylene, Polyphenylenvinylene [36]) gefunden.

Die berechneten $D_0 \rightarrow D_n$ Übergänge werden durch die experimentellen Absorptionsspektren der Kationen bestätigt (Abb. 6.2). Diese Messung wurde von Hang-Beom Bu an der Universität Ulm durchgeführt. Unter Zugabe wohldefinierter Äquivalente des Oxidationsmittels Thianthrenium-Pentachloroantimonat mittels einer Mikroliterspritze wurden die DCV n T in Lösung (CH_2Cl_2 , $10^{-5}M$) chemisch oxidiert. Thianthrenium- SbCl_5 selbst hat eine schwache Absorption bei 2,25eV [162, 163]. Die vertikalen Übergangsenergien wurden aus den Spektren in Abb. 6.2 unter Verwendung von Gl. (5.1) gewonnen.

Das Radikalkation des DCV3T ist nicht stabil, die Oxidation findet nicht voll-

	DCV3T		DCV4T		DCV5T		DCV6T	
	E/eV	f	E/eV	f	E/eV	f	E/eV	f
S_0	2,38	1,635	2,20	1,993	2,17	1,810	1,97	2,436
	2,83	0,003	2,56	0,000	2,40	0,004	2,23	0,001
	3,42	0,102	3,12	0,002	2,84	0,014	2,70	0,003
	3,72	0,177	3,28	0,347	2,90	0,694	2,73	0,805
T_1	0,77	0,001	0,63	0,011	0,55	0,026	0,49	0,046
	1,76	0,023	1,44	0,000	1,21	0,016	1,04	0,016
	1,77	1,435	1,59	2,177	1,43	2,579	1,30	2,781
	2,21	0,001	1,91	0,000	1,70	0,031	1,56	0,038
	2,25	0,398	2,07	0,000	1,84	0,004	1,62	0,155
D_0	1,11	0,193	1,00	0,332	0,94	0,502	0,83	0,706
	1,79	0,000	1,57	0,000	1,45	0,001	1,27	0,000
	2,03	1,552	1,84	1,827	1,72	1,917	1,60	1,910
	2,07	0,012	1,95	0,000	1,82	0,001	1,63	0,001

Tabelle 6.1.: Berechnete Energie und Oszillatorstärke der niedrigsten vier Übergänge der DCV n T in der jeweils relaxierten Molekülgeometrie: $S_0 \rightarrow S_n$ (Absorption des neutralen Grundzustands), $T_1 \rightarrow T_n$ (Triplet-Triplett-Absorption des neutralen Moleküls) und $D_0 \rightarrow D_n$ (Absorption des Radikalkations).

ständig statt. Neben der unter Zugabe des Oxidationsmittels nahezu konstanten Absorption des Grundzustandes entsteht ein kleines Signal um 1,34eV, welches dem Kationenübergang $D_0 \rightarrow D_1$ zugeordnet wird. Für DCV4T bis DCV6T wird die Absorption des Grundzustandes ausgebleicht, während zwei Übergänge im Infrarotbereich entstehen: 1,01 und 1,71eV (DCV4T), 0,98 und 1,70eV (DCV5T) sowie 0,88 und 1,63eV (DCV6T). Diese Übergänge zeigen eine gute Übereinstimmung mit der berechneten Absorption der Kationen $D_0 \rightarrow D_1$ und $D_0 \rightarrow D_3$. Für DCV6T tritt ein Übergang bei 1,18eV tritt auf, wenn das molare Äquivalent zwischen dem Oxidationsmittel und DCV6T 1,0 übersteigt. Das einfach positiv geladene Kation wird weiter oxidiert und eine neue Absorptionsbande des Dikations (DCV6T $^{2+}$) entsteht.

Die chemisch oxidierten Kationenspektren in Lösung bestätigen die berechneten Werte der $D_0 \rightarrow D_1/D_3$ Übergänge. Diese Übereinstimmung erlaubt gemeinsam mit den berechneten Triplet-Triplett-Absorptionsspektren eine eindeutige Identifikation der Beiträge in den Spektren der photoinduzierten Absorption, die im Folgenden beschrieben werden.

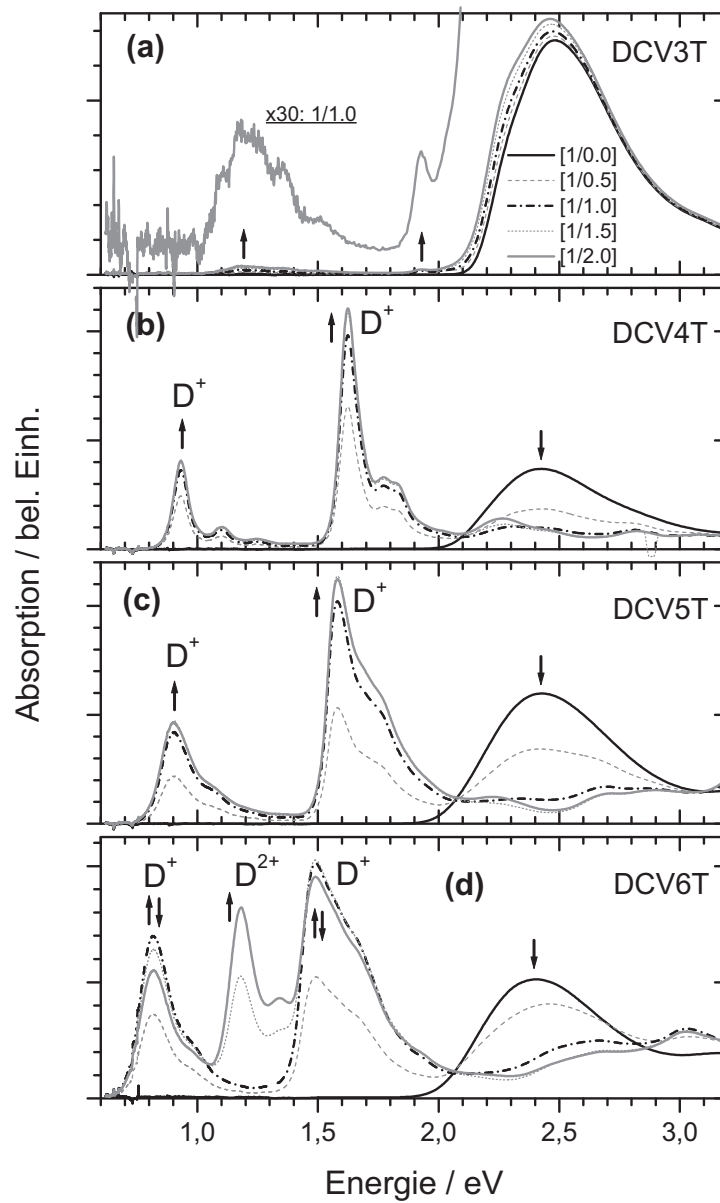


Abbildung 6.2.: Absorptionsspektren der chemisch oxidierten DCV n T in Lösung (CH_2Cl_2 , $10^{-5}M$). Als Oxidationsmittel wurde Thianthrenium-Pentachloroantimonat in molaren Äquivalenten von 0, 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 verwendet. Die Pfeile deuten die Richtung der Veränderung der Spektren mit zunehmendem Äquivalent des Oxidationsmittels an: Zunahme der Absorption des Kations (D^+) und Rückgang der Absorption des neutralen Moleküls. Für DCV6T (d) führt ein Äquivalent > 1 zu einer weiteren Oxidation des Kations und der Absorption des Dikations (D^{2+}).

6.2. Photoinduzierte Absorption an DCVnT-Einzelschichten

Die Spektren der photoinduzierten Absorption in Abb. 6.3 zeigen jeweils einen signifikanten Beitrag mit 1,51eV (DCV3T), 1,38eV (DCV4T), 1,21eV (DCV5T) und 1,12eV (DCV6T), wobei sich die angegebenen Werte auf das Absorptionsmaximum beziehen. Die Lebensdauer dieser Übergänge wird in Abschnitt 6.4 im Detail diskutiert und ist mit ca. 50 μ s langlebig gegenüber der Singulettlebensdauer, welche im (sub-)ns Bereich liegt (Abschnitt 5.3). Die Messung erfolgt bei T=10K, eine effektive Ladungsträgertrennung durch Autoionisation ist in der Einzelschicht unwahrscheinlich (Abschnitt 2.5.1). Die Übergangsenergien der experimentell bestimmten, photoinduzierten Absorption stimmen gut mit den berechneten Werten der Triplett-Triplett-Absorption der DCVnT ($T_1 \rightarrow T_4$) überein (Tab. 6.1). Die Abweichungen zwischen den experimentellen Werten in der Dünnschicht und den berechneten Werten (Gasphase) sind mit 0,25eV (DCV3T) - 0,18eV (DCV6T) akzeptabel, die berechnete Übergangsenergie ist systematisch größer als die gemessene. Daher werden die in den Spektren der DCVnT-Einzelschichten in Abb. 6.3 gefundenen Beiträge als Absorption der DCVnT-Triplettzustände identifiziert. Die Übergangsenergie der Triplett-Triplett-Absorption skaliert mit der Kettenlänge (Abb. 6.4).

Die in Abb. 6.3 auftretenden negativen Signale $-(-\Delta T/T)$ stimmen spektral mit dem Schwellwert der Absorption des Grundzustandes überein (vgl. Abschnitt 5.1). Dieses Ausbleichen des Grundzustands ist ebenso wie die Absorption des Grundzustands mit zunehmender Kettenlänge rotverschoben (Abb. 5.2b).

6.3. Photoinduzierte Absorption an DCVnT:C₆₀-Mischschichten

In DCVnT:C₆₀-Mischschichten sind die als Triplett identifizierten Übergänge ebenfalls vorhanden. Für DCV3T, DCV4T und DCV5T ist die Amplitude des Triplettübergangs im Vergleich zur Einzelschicht deutlich erhöht. Fulleren C₆₀ absorbiert bei 512nm kaum, die Stoffmenge der Oligothiophene ist in der Einzelschicht und in der Mischschicht gleich gehalten⁴. Das molare Verhältnis zwischen DCVnT und C₆₀ ist jeweils nahe eins. Die Absorptionsspektren der DCVnT verändern sich in der Mischung mit C₆₀ gegenüber der Einzelschicht nur geringfügig, die Absorption der Mischschicht und der Einzelschicht ist für DCVnT und DCVnT:C₆₀ gleich. Einzel- und Mischschicht wurden auf einem Substrat hergestellt und unmittelbar nacheinander in der photoinduzierten Absorption vermessen. Dies gewährleistet eine kon-

⁴Schichtdicken: 22nm DCV3T, 22:22nm DCV3T:C₆₀, 15nm DCV4T, 15:15nm DCV4T:C₆₀, 20nm DCV5T, 20:20nm DCV5T:C₆₀, 10nm DCV6T, 10:12nm DCV6T:C₆₀. Die Verdampfungsraten wurden mit separaten Schwingquarzen kontrolliert, wobei für DCVnT jeweils 1,5g/cm³ angenommen wurden. Die Massendichte des C₆₀ ist 2,0g/cm³. Die Verdampfungsraten (in Ås⁻¹) beider Quellen wurden gleich gewählt.

stante Anregungsleistung. Das Verhältnis der Amplituden in Abb. 6.3 erlaubt damit einen Rückschluss auf das Verhältnis der stationären Besetzungsdichte der Triplettexzitonen.

Die Lebensdauer der Triplettexzitonen wird im nächsten Abschnitt diskutiert, die Abhängigkeit der Triplett-Triplett-Absorption von der Modulationsfrequenz ist für Einzel- und Mischschicht ähnlich. Der bei kleinen Modulationsfrequenzen ($\omega\tau \ll 1$) gefundene Anstieg des PIA-Signals in der Mischschicht (Abb. 6.3) wird daher auf eine größere Generationseffizienz der Triplettzustände zurückgeführt.

Der Beitrag der Kationen, welche durch Exzitonendissoziation an der DCV n T:C $_{60}$ -Grenzfläche entstehen, werden durch die relative Differenz ξ zwischen Mischschicht ($-\Delta T_b/T_b$) und Einzelschicht ($-\Delta T_n/T_n$) verdeutlicht:

$$\xi = \frac{\frac{\Delta T_b}{T_b} - \frac{\Delta T_n}{T_n}}{\frac{\Delta T_n}{T_n}} . \quad (6.1)$$

Gegenüber der DCV3T-Einzelschicht bleibt das Spektrum in der DCV3T:C $_{60}$ -Mischschicht nahezu unverändert ($\xi \approx \text{konst.}$), die Triplett-Triplett-Absorption ist verstärkt ($\xi = 1,73$ bei 1,51eV). Kleinere Beiträge der Mischschicht im Infraroten um 0,84eV und 1,04eV (Abb. 6.3a) spiegeln sich in der relativen Differenz ξ nicht wider und sind damit nicht hinreichend signifikant. In diesem Spektralbereich wird die Absorption des DCV3T-Kations erwartet (berechnete Übergangsenergie 1,11eV, Tab. 6.1). Der Anteil der an der DCV3T:C $_{60}$ -Grenzfläche photoinduzierten Ladungsträger ist dementsprechend vernachlässigbar.

Eine ähnliche Situation wird für DCV4T:C $_{60}$ beobachtet. Die Triplett-Triplett-Absorption bei 1,38eV ist gegenüber der Einzelschicht stärker ($\xi = 2,61$). Ein sowohl im Spektrum der Mischschicht (eingelassene Darstellung in Abb. 6.3b) als auch in der relativen Differenz signifikanter Beitrag im Infraroten bei 0,90eV tritt auf und wird in Übereinstimmung mit den diskutierten Kationenspektren als Übergang $D_0 \rightarrow D_1$ des DCV4T $^+$ identifiziert, der berechnete Wert liegt bei 1,00eV.

In der DCV5T:C $_{60}$ -Mischschicht ist der Beitrag der Triplett-Triplett-Absorption bei 1,21eV ebenfalls verstärkt ($\xi = 0,77$). Die Absorption des Triplettzustands wird von zwei weiteren Übergängen flankiert, die in der DCV5T-Einzelschicht nicht beobachtet wurden. Durch Vergleich mit der Rechnung (Tab. 6.1) werden die beiden Übergänge dem DCV5T-Kation zugeordnet: $D_0 \rightarrow D_1$ in PIA 0,83eV (berechnet 0,94eV) und $D_0 \rightarrow D_3$ in PIA 1,54eV (berechnet 1,72eV).

Die Mischschicht mit DCV6T und C $_{60}$ zeigt deutlich ausgeprägte Übergänge bei 0,75eV und 1,39eV, die als Absorption der DCV6T-Kationen interpretiert werden. Der Triplettübergang bei 1,10eV ist vorhanden, gegenüber der Mischschicht allerdings verringert ($\xi = -0,10$).

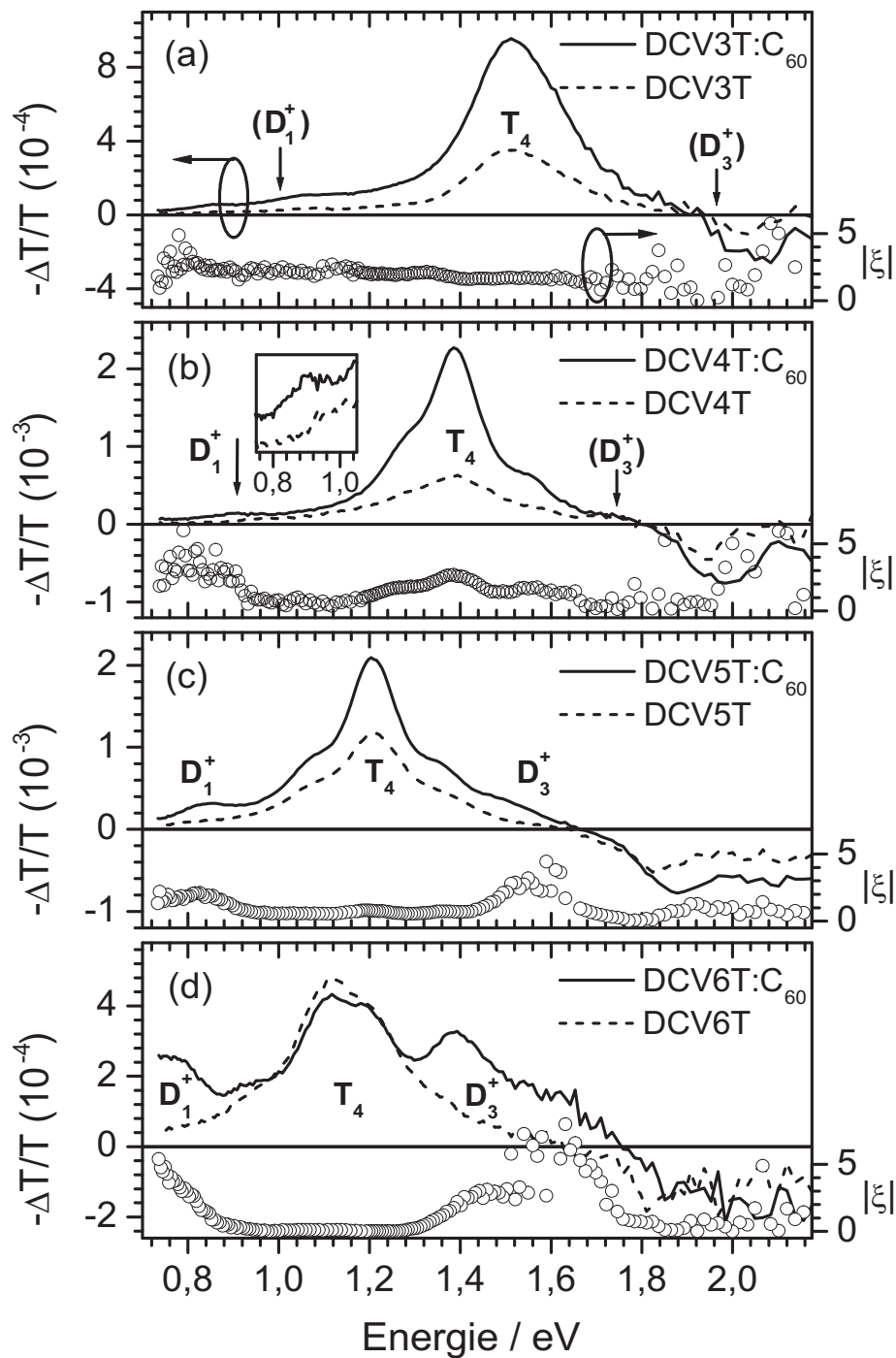


Abbildung 6.3.: Photoinduzierte Absorption an DCVnT-Einzelschichten (gestrichelte Linien) und DCVnT:C₆₀-Mischschichten (durchgezogene Linien), (a) DCV3T und DCV3T:C₆₀, (b) DCV4T und DCV4T:C₆₀, (c) DCV5T und DCV5T:C₆₀, (d) DCV6T und DCV6T:C₆₀. Offene Kreise: Absolutwert $|\xi|$ der normierten Differenz zwischen den PIA-Spektren der Misch- und Einzelschicht nach Gl. (6.1). Die Spektren wurden bei $T=10\text{K}$ und $f=225\text{Hz}$ aufgenommen. D_1 , D_3 und T_4 bezeichnen die identifizierten Triplett- und Kationenübergänge mit der Nomenklatur der Rechnung (Tab. 6.1). Übergänge in Klammern bezeichnen die erwartete spektrale Position weiterer, nicht beobachteter Übergänge nach Extrapolation aus Abb. 6.4.

Zusammenfassend zeigen die Spektren der photoinduzierten Absorption Beiträge bei 1,51eV (DCV3T), 1,38eV (DCV4T), 1,21eV (DCV5T) und 1,12eV (DCV6T), diese stimmen gut mit den berechneten Werten der Triplettabsorption $T_1 \rightarrow T_4$ in Tab. 6.1 überein und werden als solche identifiziert. Die Spektren der photoinduzierten Absorption der DCVnT:C₆₀-Mischschichten weisen zudem Übergänge bei 0,90eV (DCV4T), 0,83eV und 1,54eV (DCV5T), sowie 0,75eV und 1,39eV (DCV6T) auf, diese Übergänge der DCVnT-Kationen stimmen mit den berechneten Werten ($D_0^+ \rightarrow D_1^+/D_3^+$) sowie den in der Kationenspektroskopie experimentell ermittelten Werten überein.

Die positiv geladenen DCVnT-Kationen, die in den Spektren der Mischschichten auftreten, werden durch Exzitonenseparation und Ladungsträgerdissoziation am DCVnT:C₆₀-Heteroübergang hervorgerufen. Demnach sollte das Pendant, d.h. das negativ geladene C₆₀-Anion, ebenfalls beobachtet werden können. Ein Beitrag der C₆₀-Anionen in den PIA-Spektren ist allerdings nicht festzustellen. Die Anregungsenergie des C₆₀-Anions ist in Lösung bei 1,15eV mit einem zweiten, schwächeren Übergang bei 1,30eV zu finden [164–167], weniger signifikante Beiträge im sichtbaren Bereich wurden ebenfalls beobachtet [164, 168]. In dünnen Oligothiophen:Fulleren-Mischschichten wurde ein im Vergleich zur Absorption des Oligothiophen-Kations schwacher Übergang des C₆₀-Anions bei 1,17eV gefunden [169]. Für DCV3T und DCV4T ist daher kein signifikanter Beitrag zu erwarten, die Absorption des DCV4T-Kations ist bereits nahe der Auflösungsgrenze. Für DCV5T und DCV6T ist in diesem Spektralbereich die Triplett-Triplett-Anregung dominant (Abb. 6.3), der Zugang zur Absorption des C₆₀-Anions ist im Experiment daher nicht möglich.

Basierend auf der vorangegangenen Interpretation der Spektren der photoinduzierten Absorption ist die Kettenlängenabhängigkeit der Kationen- und Triplettabsorption in Abb. 6.4 wiedergegeben. Die Übergänge der jeweiligen Spezies verschieben sich mit zunehmender Kettenlänge kontinuierlich ins Rote. Die Verschiebung geht in Übereinstimmung mit den berechneten Werten nicht direkt mit einer inversen Abhängigkeit von der Anzahl der Doppelbindungen⁵ einher. Wie bereits im Fall der Singulett-Singulett-Anregung $S_0 \rightarrow S_1$ [$S_1 \rightarrow S_0$] argumentiert wurde (Abschnitt 5.1), ist die Abweichung von der $1/N$ Relation für DCV3T auf den starken Einfluss der C-(CN)₂ Gruppen zurückzuführen.

6.4. Rekombinationsdynamik der Triplettzustände

Im folgenden Abschnitt wird die Rekombinationsdynamik der in der photoinduzierten Absorption beobachteten langlebigen Zustände, vorwiegend der Triplettzustände, diskutiert. Die zur Auswertung der Frequenzabhängigkeit des PIA-Signals benötigten Grundlagen sind in Abschnitt 4.3.5 dargestellt.

⁵Es sei darauf hingewiesen, dass die in Abb. 6.4 verwendete Anzahl der Doppelbindungen auf den chinoiden Charakter der Moleküle im D₀ bzw. T₁ Zustand Bezug nehmen, d.h. mit $N = 2n + 1$ genau eine Doppelbindung weniger als in der zugehörigen Grundzustandsgeometrie (S₀) aufweisen.

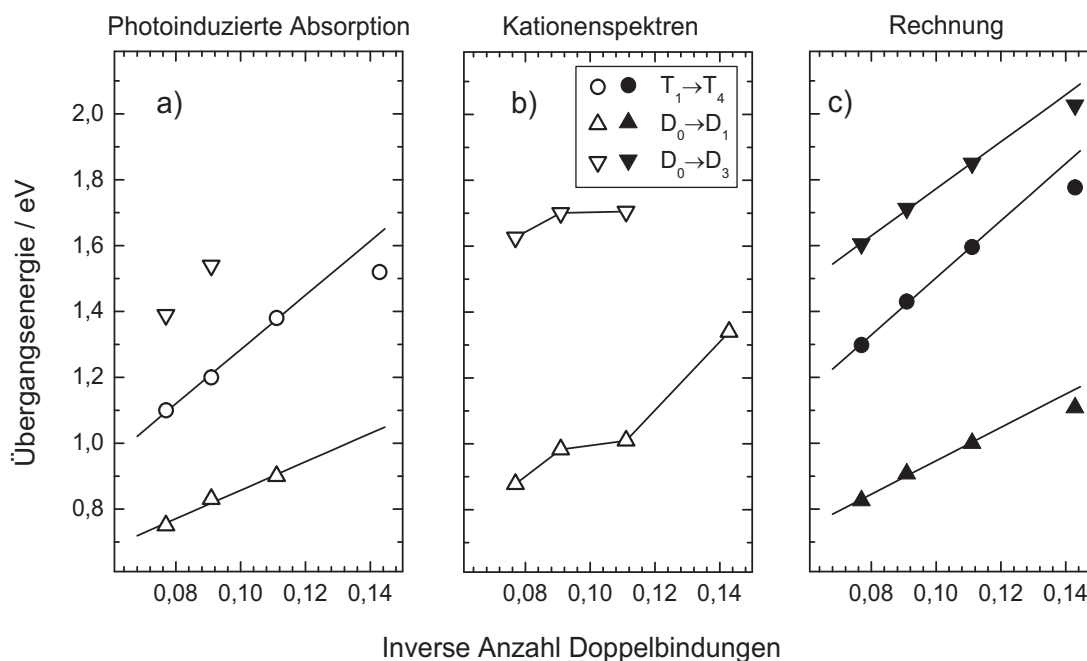


Abbildung 6.4.: Übergangsenergie der Triplett-Triplett-Absorption und der Absorption der Kationen $D_0 \rightarrow D_1/D_3$ in Abhängigkeit der Kettenlänge der DCVnT. Vergleich der DCVnT-Übergänge aus der (a) photoinduzierten Absorption dünner Schichten, (b) chemischen Oxidation durch Thianthrenium- $SbCl_5$ in Lösung (Kationenspektroskopie), und (c) TD-DFT Rechnung.

Die Information zur Lebensdauer der Triplettexzitonen wird zum einen dazu genutzt, die Interpretation der PIA-Spektren in Abschnitt 6.1 zu untermauern. Zum anderen kann aus der Gleichartigkeit der Rekombination zwischen der DCVnT-Einzelschicht und der DCVnT:C₆₀-Mischschicht die Information gewonnen werden, dass der Anstieg des Signals im PIA-Spektrum der Mischschicht (vgl. Abb. 6.3) auf eine höhere Generationseffizienz der Triplets zurückzuführen ist. Diese Aussage wird in Abschnitt 6.5.1 zur Diskussion des Mechanismus der Energie- bzw. Ladungsträgertrennung am Heteroübergang wieder aufgegriffen.

6.4.1. DCV3T und DCV3T:C₆₀

Die Frequenzabhängigkeit des DCV3T-Triplettübergangs (1,51eV) ist für verschiedene Pumpleistungen I_p in Abb. 6.5 dargestellt. Zunächst soll die Anpassung der Daten unter Verwendung der monomolekularen Rekombination nach Gl. (4.36) diskutiert werden.

Die in der Datenanpassung erhaltene Amplitude $G = \sigma\eta\alpha I_p d$ ist entsprechend Abb. 6.6 proportional zur Pumpleistung. Die Amplitude der Mischschicht ist für alle Intensitäten größer als die der Einzelschicht. Die Absorption von C₆₀ ist bei einer Anregungswellenlänge von 514nm vernachlässigbar, entsprechend ist αd für Misch- und Einzelschicht gleich. Die Amplitude G spiegelt den für Mischschicht (M) und Einzel-

schicht (E) unterschiedlichen Generationsmechanismus des Triplettzustands wider. Die indirekte Triplettbesetzung in der Mischschicht, wie sie in Abschnitt 6.5.1 diskutiert wird, findet gegenüber der Interkombination (ISC) in der Einzelschicht (E) mit gesteigerter Effizienz $\eta_M > \eta_E$ statt. Das Verhältnis η_M/η_E selbst ist nach Tab. 6.2 leicht intensitätsabhängig. Mit $\eta_M/\eta_E > 1$ für alle Intensitäten findet die indirekte Triplettbesetzung gegenüber der direkten Besetzung in der Einzelschicht mit erhöhter Effizienz statt.

I_p (mW/cm ²)	G_E	τ_E (μ s)	G_M	τ_M (μ s)	η_M/η_E	n_M^s/n_E^s
368	31,1±0,7	30,1±0,7	92,5±3,0	28,1±1,0	2,98±0,16	2,78±0,31
67,0	9,3±0,3	42,6±1,5	20,8±0,8	58,4±2,5	2,23±0,16	3,05±0,45
12,6	1,48±0,073	62,7±3,4	2,65±0,12	107±6	1,79±0,17	3,05±0,61
2,7	0,27±0,022	86,2±8,1	0,41±0,02	240±13	1,52±0,20	4,23±1,18

Tabelle 6.2.: Datenanpassung DCV3T-Einzelschicht (E) und DCV3T:C₆₀-Mischschicht (M) unter Annahme monomolekularer Rekombination bei verschiedenen Anregungsleistungen I_p : Amplituden (G_E, G_M ; entsprechend $\sigma\eta_{M,E}\alpha I_p d$) und Lebensdauer τ_E, τ_M sowie Verhältnis der Besetzungseffizienz (η_M/η_E) und der stationären Besetzungsdichte (n_M^s/n_E^s) nach Gl. (4.19). Die angegebenen Fehler beziehen sich ausschließlich auf die Anpassung der Daten, Folgefehler aus unsicheren Messgrößen sind nicht betrachtet.

Die stationären Besetzungsdichten n^s , die mit Hilfe von Gl. (4.19) bestimmt wurden, ergeben ein nahezu konstantes Verhältnis unabhängig von der Pumpleistung. Der mit kleiner werdender Pumpleistung leicht unterschiedliche Anstieg der Lebensdauern τ_M, τ_E in Abb. 6.6 wird durch den leicht überhöhten Anstieg der Mischschicht mit der Pumpintensität ($G \propto I_p^{1,11}$) wieder ausgeglichen. Kleinere Abweichungen dieser Art sind lediglich auf die Qualität der Anpassung zurückzuführen. In der Mischschicht ist die Lebensdauer bei kleinen Intensitäten etwas überschätzt, die angepasste In-Phase-Komponente sinkt zu schnell mit zunehmender Frequenz.

Die angepasste Lebensdauer τ_M, τ_E ist von der Pumpleistung abhängig, dies deutet auf bimolekulare Rekombination hin. Für kleine Pumpintensitäten mit PIA-Signalen nahe an der Rauschgrenze ist die Unsicherheit bezüglich der Festlegung der Nullphase zwischen Anregung und photoinduzierter Absorption entscheidend. Entsprechend kann insbesondere die bei kleinen Frequenzen nominell verschwindende OP-Komponente durch Phasenverschiebung Signal aus der IP-Komponente „geliehen“ bekommen. Eine entsprechende Korrektur könnte durch einen weiteren freien Parameter als Phasen-Offset erfolgen, der zur Drehung des Koordinatensystems [(IP,OP) \rightarrow (IP',OP')] genutzt wird. Im Sinne der Beschränkung freier Parameter soll dies lediglich als Anmerkung dienen. In Abb. 6.5 wurde die Nullphase durch Detektion der Anregung (514nm) im Vorfeld der PIA-Messung festgelegt.

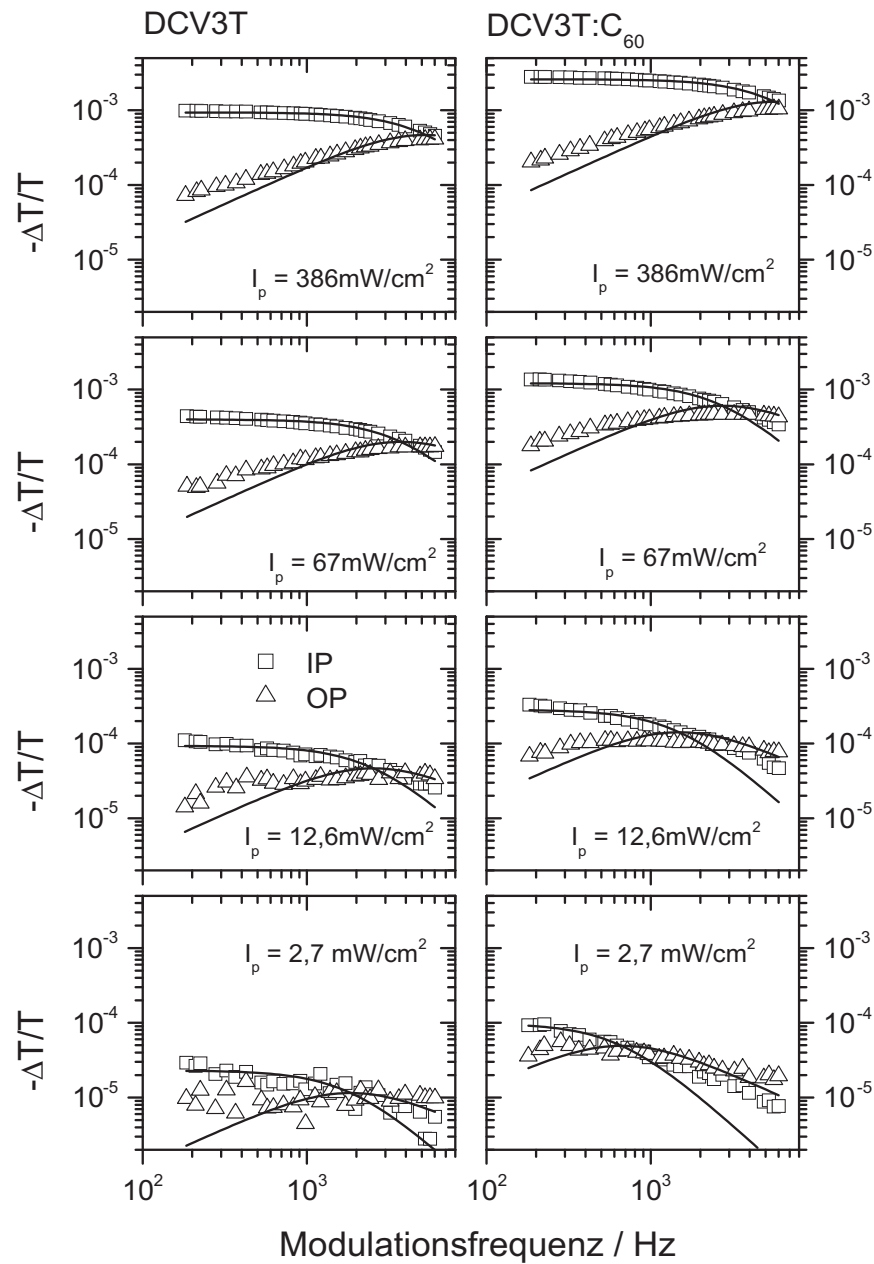


Abbildung 6.5.: Frequenzabhängigkeit des DCV3T-Triplettübergangs (1,51eV) für verschiedene Anregungsdichten, Komponentendarstellung In-Phase (IP) und Out-of-Phase (OP). Anpassung der Daten an monomolekulare Rekombination nach Gl. (4.36); *Links:* Einzelschicht DCV3T, 22nm, *Rechts:* Mischschicht DCV3T:C₆₀ (45nm, 1:1 Molverhältnis).

An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Beschreibung der Rekombinationsdynamik mittels zweier monomolekular rekombinierender Spezies unterschiedlicher Lebensdauer τ_1, τ_2 und unterschiedlicher Amplitude (Generationseffizienz) eine adäquate Beschreibung liefern könnte. Aus den quantenchemischen Rechnungen (s. Abschnitt 6.1) ist allerdings nur ein Triplettübergang und kein Beitrag der Kationen in diesem Spektralbereich (1,5eV) zu erwarten. Es bestünde die Möglichkeit, die beiden Beiträge aufgrund der unterschiedlichen Lebensdauern mit eingefangenen (*trapped exciton*) und frei beweglichen Triplettexzitonen zu identifizieren, wobei Annihilation infolge Diffusion auf beide Spezies unterschiedlichen Einfluss hat.

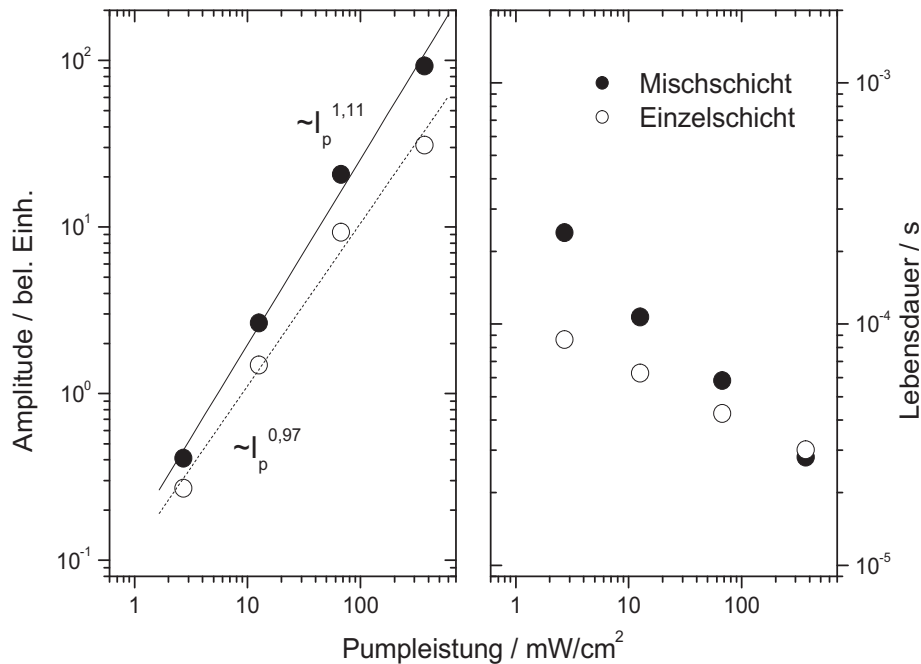


Abbildung 6.6.: Amplitude ($\sigma\eta\alpha I_p d$) und Lebensdauer (τ) der Datenanpassung aus Abb. 6.5 nach monomolekularer Rekombination in Abhängigkeit der Anregungsleistung I_p .

Unabhängig davon, welche Interpretation der langlebige Anteil in der Zerfallszeit erfährt, bleibt die folgende Aussage bestehen: Aufgrund der Gleichartigkeit der Rekombinationsdynamik zwischen Misch- und Einzelschicht, d.h. einer ähnlichen Frequenzabhängigkeit des PIA-Signals bei 1,5eV und damit ähnlichen Lebensdauern, ist die Verstärkung der Amplitude G_M in der Mischschicht auf eine erhöhte Effizienz der Besetzung $\eta_M/\eta_E > 1$ zurückzuführen. Dieser Umstand wurde mit Hilfe der transienten Absorption nochmals geprüft und ist in Abschnitt 6.5.1 im Detail diskutiert.

Aufgrund der festgestellten Intensitätsabhängigkeit der Lebensdauer τ unter monomolekularer Rekombination soll im Folgenden die bimolekulare Rekombination diskutiert werden. Dazu wird das Betragsquadrat aus den in Abb. 6.5 dargestellten IP- und OP-Komponenten gebildet $(IP^2 + OP^2)^{1/2}$ und gemäß Gl. (4.57) angepasst. Die

Nutzung der Amplitude anstelle der IP- und OP-Komponente resultiert aus dem Vorgehen der Datenanpassung. Unter monomolekularer Rekombination wurden G und τ als freie Parameter für die IP- und die OP-Komponente als identisch verlangt. Die Datensätze für die verschiedenen Pumpleistungen I_p der Einzelschicht und der Mischschicht wurden jeweils separat angepasst.

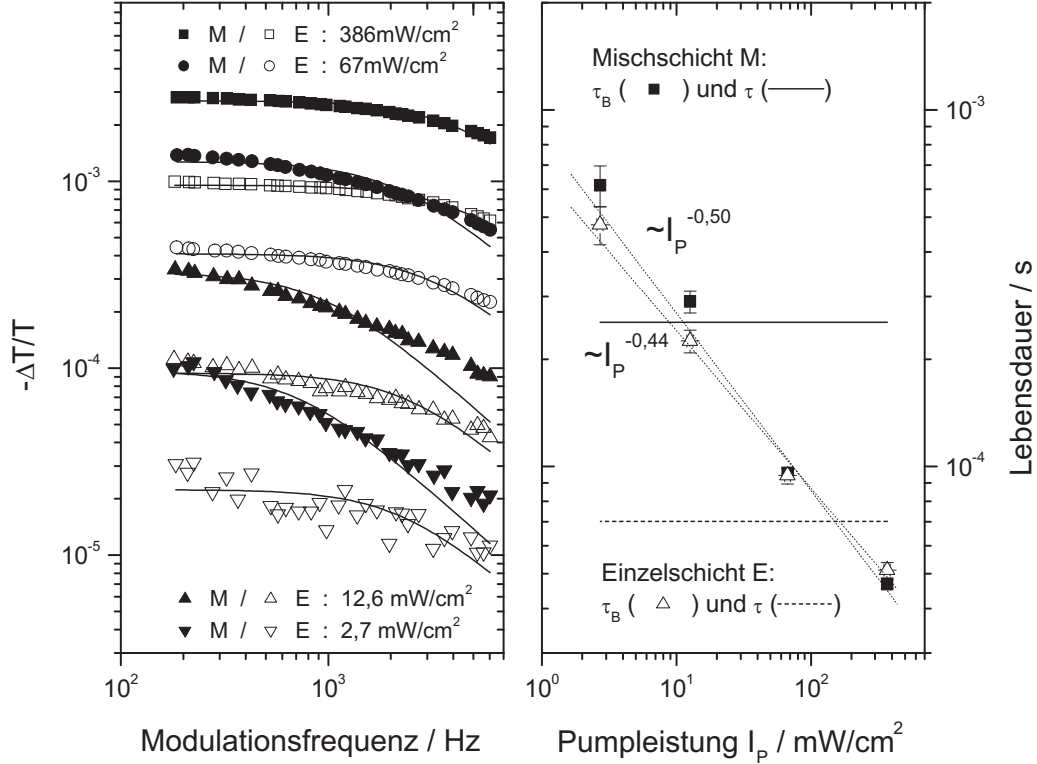


Abbildung 6.7.: Frequenzabhängigkeit des Triplettübergangs (1,5eV) in DCV3T-Einzelschicht (E) und DCV3T:C₆₀-Mischschicht (M) in Abhängigkeit der Anregungsleistung I_p . *Rechts:* Anpassung der Amplitude unter bimolekularer Rekombination nach Gl. (4.57), *Links:* angepasste Lebensdauer, monomolekular (τ) und bimolekular ($\tau_B = (\beta\eta\alpha I_p)^{-1/2}$) und Lebensdauer (τ).

In der bimolekularen Rekombination werden drei freie Parameter angepasst: G , τ und β . Hier hat G sowohl auf die Signalhöhe als auch auf die bimolekulare Lebensdauer $\tau_B = (\beta G)^{-1/2}$ Einfluss. Da die Annihilation in der Intensitätsabhängigkeit der Lebensdauer zum Ausdruck kommt, erzielt man eine vernünftige Datenanpassung nur durch die Suche nach einem globalen Minimum unter gleichzeitiger Anpassung aller Datensätze. Demnach müssen G , τ und β für die IP- und OP-Komponente zwar identisch sein, aber frei zwischen den verschiedenen I_p angepasst werden. Mit den hier verwendeten Mitteln der Datenanpassung (Microcal Origin, Version 6) ist dies nicht realisierbar. Da die Information der Amplitude des PIA-Signals äquivalent ist, wurde diese für alle Pumpintensitäten I_p einer Schicht (Einzel- oder Mischschicht) unter gleichzeitiger Variation der freien Parameter G , τ und β angepasst. Dabei ist τ und β für alle Pumpintensitäten identisch (zwei freie Parameter), während G mit

I_p variiert. Aus den Frequenzabhängigkeiten der PIA-Amplitude werden demnach für vier Pumpintensitäten I_p (vier Datensätze) insgesamt sechs freie Parameter als ein globales Minimum der quadratischen Abweichung bestimmt. Die Anpassung der Einzel- und Mischschicht ist völlig separat.

Das Resultat dieser Anpassung der Frequenzabhängigkeit der PIA-Amplitude an den Ausdruck zur bimolekularen Rekombination in Gl. (4.57) ist in Abb. 6.7 dargestellt. Die aus den angepassten Parametern G und τ berechneten Werte der bimolekularen Lebensdauer $\tau_B = (\beta G)^{-1/2}$ gehen sowohl für die Misch- als auch die Einzelschicht mit $\propto 1/\sqrt{I_p}$. Aus dieser Aussage ($G \propto I_p$) bestätigt sich auch für die Verwendung der bimolekularen Rekombination eine von der Pumpintensität I_p unabhängige Effizienz der Besetzung des Triplets von Einzel- oder Mischschicht. Das Verhältnis der Amplituden, 2,7 für die höchste Pumpleistung I_p , sinkt, wie bereits für die Auswertung mit monomolekularer Rekombination festgestellt, für kleinere Pumpintensitäten leicht.

Nach Abb. 6.7 wird die bimolekulare Lebensdauer τ_B für große Pumpintensitäten I_p kleiner als die monomolekulare Lebensdauer τ , die bimolekulare Rekombination dominiert. Für kleine Intensitäten ist die monomolekulare Rekombination vorherrschend, die angepassten monomolekularen Lebensdauern sind für Misch- und Einzelschicht verschieden. Während τ_E mit $70\mu\text{s}$ nur geringfügig vom monomolekularen Fall für große Intensitäten abweicht, ist in der Mischschicht mit $\tau_M = 254\mu\text{s}$ ein deutlicher Unterschied zur Auswertung mit rein monomolekularer Rekombination zu finden.

Der Vergleich mit der tatsächlich angepassten Frequenzabhängigkeit der PIA-Amplitude in Abb. 6.7 zeigt die Ursache dieser Diskrepanz. Während für die Einzelschicht auch bei kleinen Intensitäten die Anpassung nach Gl. (4.57) über den betrachteten Frequenzbereich eine gute Übereinstimmung zeigt, ist in der Mischschicht bei kleinen Intensitäten (monomolekularer Fall) und hohen Frequenzen eine deutliche Abweichung zu erkennen. Entsprechend ist die monomolekulare Lebensdauer der Mischschicht ($254\mu\text{s}$) zu groß abgeschätzt. Die Amplitude nach Gl. (4.57) sinkt bei großen Frequenzen zu schnell ab. Eine mögliche Ursache für diese Diskrepanz ist die Annahme bimolekularer Rekombination genau einer Spezies mit genau einer monomolekularen Lebensdauer bei kleinen Intensitäten. Wie bereits oben angeführt wurde, könnte hier eine Unterscheidung in eingefangene und frei bewegliche Triplettexzitonen bzw. in Verallgemeinerung dessen eine dispersive Rekombination mit einer Verteilungsfunktion der Lebensdauer (bzw. der Ratenkonstante der Rekombination) diskutiert werden [132].

Unabhängig davon bleibt die Interpretation der Amplituden im Spektrum der photoinduzierten Absorption auch bezüglich der Auswertung mit bimolekularer Rekombination bestehen. Das gegenüber der Einzelschicht in der Mischschicht erhöhte Triplettensignal ist *nicht* auf eine effektiv höhere Lebensdauer der Triplettexzitonen, sondern auf eine höhere Generationseffizienz der Triplets in der Mischschicht zurückzuführen. Ein deutlicher Hinweis hierfür ist neben der vergleichbaren bimolekularen Lebensdauer die über den gesamten Frequenzbereich gegenüber der Einzelschicht größere Amplitude der Mischschicht in Abb. 6.7.

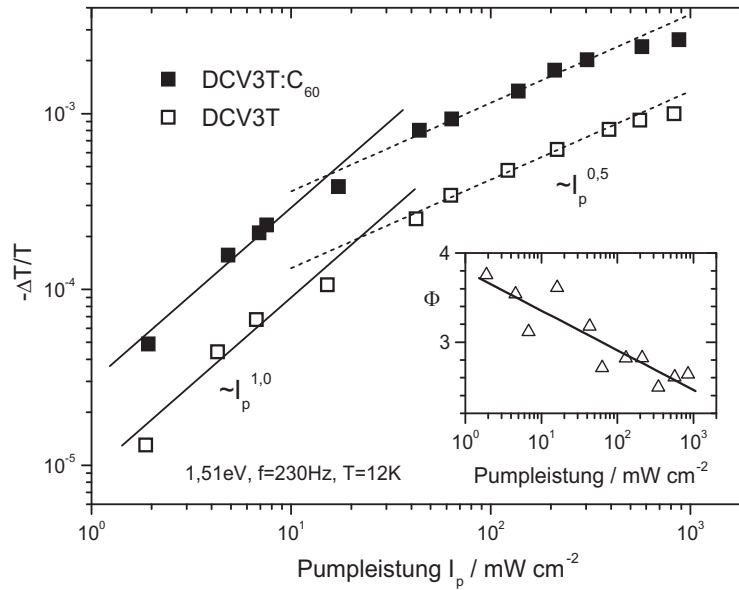


Abbildung 6.8.: Photoinduzierte Absorption (Amplitude) an DCV3T und DCV3T:C₆₀ bei 1,51eV (DCV3T-Triplett) in Abhängigkeit der Pumpleistung I_p . Die charakteristische Anstieg für monomolekulare ($\propto I_p^{1,0}$) und für bimolekulare ($\propto I_p^{0,5}$) Rekombination im quasi-stationären Regime sind als Hilfslinien gegeben. Eingelassene Darstellung: Verhältnis Φ der Amplituden zwischen Misch- und Einzelschicht über der Pumpleistung.

Der Übergang zwischen mono- und bimolekularer Rekombination lässt sich anhand des charakteristischen Zusammenhangs mit der eingestrahelten Pumpleistung darüber hinaus noch deutlicher belegen. In Abb. 6.8 ist die Amplitude des Triplettübergangs bei 1,51eV sowohl für die DCV3T Einzel- als auch die DCV3T:C₆₀-Mischschicht dargestellt. Für die hier verwendeten kleinen Frequenzen gelten die Aussagen zur quasi-stationären Anregung in Abschnitt 4.3.4. Im Bereich kleiner Pumpleistungen ($2\text{-}10\text{mW/cm}^2$) ist die Amplitude der Triplettabsorption proportional der eingestrahelten Leistung ($-\Delta T/T \propto I_p$), dieser lineare Zusammenhang ist charakteristisch für monomolekulare Rekombination. Für große Pumpleistungen (ab ca. 100mW/cm^2) findet man $-\Delta T/T \propto \sqrt{I_p}$, dies deutet auf bimolekulare Rekombination hin. Bei sehr großen Pumpleistungen ($\approx 1000\text{mW/cm}^2$) scheint eine Sättigung einzutreten ($-\Delta T/T \propto I_p^\alpha$ mit $\alpha < 0,5$), dieses Verhalten ist für sehr hohe Pumpintensitäten nicht ungewöhnlich [125]. Neben der in der bimolekularen Rekombination diskutierten Triplett-Triplett-Annihilation treten bei hohen Besetzungsdichten weitere Möglichkeiten auf, so können z.B. die Singulettexzitonen mit den Triplettexzitonen direkt annihilieren. Zudem muss bei hohen Besetzungsdichten der Rückgang des Absorptionskoeffizienten durch das Ausbleichen des Grundzustands berücksichtigt werden.

Im Übergangsbereich zwischen dem Regime monomolekularer und bimolekularer Rekombination ($10\text{-}100\text{mW/cm}^2$) sind die zugehörigen Lebensdauern in der gleichen

Größenordnung zu erwarten ($\tau \approx \tau_B$), diese Feststellung wird durch die in Abb. 6.7 angepassten Werte bestätigt. Das Verhältnis der Amplituden Φ ist in der eingelassenen Darstellung in Abb. 6.8 gegeben. Die durch indirekte Triplettbesetzung erhöhte Amplitude wird über den gesamten Bereich der Pumpleistungen ($\approx 1\text{-}1000\text{mW/cm}^2$) in der Größenordnung $\Phi \approx 3$ bestätigt. Zu kleinen Intensitäten hin steigt Φ leicht an, was konsistent mit den stationären Besetzungsdichten in Tabelle 6.2 ist.

Die Rekombinationsdynamik der Triplettexzitonen wurde sowohl in der Einzel- als auch in der Mischschicht durch ein Szenario mit mono- und bimolekularem Rekombinationsanteil beschrieben. Der Übergang vom mono- ins bimolekulare Regime konnte sowohl für die Amplituden durch die charakteristische Abhängigkeit von der Pumpleistung als auch durch die Relation zwischen mono- und bimolekularer Lebensdauer aus der Frequenzabhängigkeit der photoinduzierten Absorption für verschiedene Pumpleistungen gezeigt werden. Nicht zuletzt als eine weitere Konsistenzprüfung soll abschließend der für die bimolekulare Rekombination entscheidende Parameter β in Bezug zur Diffusionslänge L gesetzt werden.

6.4.2. Diffusionslänge der DCV3T-Triplettexzitonen

Im einfachsten Modell werden die Exzitonen als Teilchen mit dreidimensionaler, isotroper Diffusion beschrieben. Annihilation findet dann statt, wenn die Triplettexzitonen einen kritischen Abstand \bar{a} unterschreiten. Dieser Abstand kann mit der Gitterkonstanten assoziiert werden. Der in der Ratengleichung (4.44) verwendete Parameter β ist dann durch

$$\beta = 8\pi D\bar{a} \left(1 + \frac{\bar{a}}{\sqrt{2\pi Dt}} \right) \quad (6.2)$$

mit der Diffusionskonstanten D verknüpft [170]. Die Zeitabhängigkeit in dieser Darstellung kann auf Zeitskalen $t \gg t_H$ vernachlässigt werden, wobei die Sprungzeit des Hüpftransports (*nearest neighbor hopping time*) durch $t_H = \bar{a}^2/(6D)$ definiert ist, z.B. Ref. [127]. Die Ratenkonstante der dreidimensionalen, isotropen und zeitu-nabhängigen Diffusion infolge Annihilation vereinfacht sich dann zu

$$\beta = 8\pi D\bar{a} . \quad (6.3)$$

Die in der Datenanpassung des vorangegangenen Abschnitts verwendeten relativen Größen G und β sind noch mit dem Wirkungsquerschnitt σ der Absorption des angeregten Triplettzustands behaftet (s. Gl. (4.56)). Eine Umrechnung in die benötigten Einheiten kann über die von σ unabhängige bimolekulare Lebensdauer $\tau_B = (\beta G)^{-1/2}$ erfolgen. Mit $G = \eta\alpha I_p$, dem Absorptionskoeffizienten α , der Pumpintensität I_p , die sich aus der bei 514nm eingestrahlten Leistungsdichte direkt umrechnet, und der einheitenlosen Generationseffizienz des Triplettzustands η ergibt sich

$$\beta = (\eta\alpha I_p \tau_B^2)^{-1} . \quad (6.4)$$

Der Parameter β ist *per definitionem* unabhängig von der Pumpleistung, die Datenanpassung im vorangegangenen Abschnitt hat davon bereits Gebrauch gemacht. Die ermittelte bimolekulare Lebensdauer τ_B korreliert mit der Pumpleistung gemäß $\tau_B \propto I_p^{-0,5}$, was bereits gezeigt wurde (Abb. 6.7). Die Verwendung einer Lebensdauer bei einer Pumpleistung ist daher zur Berechnung von β ausreichend.

Für die Anregung mit einer Leistungsdichte von $67\text{mW}/\text{cm}^2$ ($I_p=1,73 \times 10^{17}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) wurde eine bimolekulare Lebensdauer von $\tau_B = 95\mu\text{s}$ angepasst. Aus der optischen Dichte 0,3 von DCV3T bei einer Schichtdicke von $d = 22\text{nm}$ resultiert ein Absorptionskoeffizient $\alpha=3,1 \times 10^5\text{cm}^{-1}$. Die absorbierte Photonenzahl ist aufgrund der großen optischen Dichte (OD) mit dem Lambert-Beer-Gesetz berechnet, Gl. (6.5) wird zu

$$\beta = \left(\eta I_p \tau_B^2 \frac{1 - \exp(-\alpha d)}{d} \right)^{-1} = \left(\eta I_p \tau_B^2 \frac{1 - 10^{-OD}}{d} \right)^{-1} \quad (6.5)$$

modifiziert. Diese Modifikation wird lediglich zur Abschätzung der Absorption verwendet, für die Berechnung der Diffusionskonstanten wird eine homogene Anregung vorausgesetzt. Die Diffusion sowohl der Singulett- als auch der Triplettexzitonen gewährleistet partiell eine solche Homogenisierung der Anregung. Die absorbierte Photonenzahl pro Volumen und Zeit, die der generierten Zahl der Singulettexzitonen entspricht, liegt dann bei $3,9 \times 10^{22}\text{s}^{-1}\text{cm}^{-3}$. Dies führt bei einer Effizienz der Interkombination von 33% und $95\mu\text{s}$ Lebensdauer zu einer mittleren Besetzungsdichte der Triplettexzitonen von $1,2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$. Die Effizienz der Triplettgeneration ist in der Einzelschicht mit $\eta = 33\%$ angenommen, dieser Zahlenwert wird in Abschnitt 6.5.1 aus dem Vergleich der Generationseffizienz in Misch- und Einzelschicht abgeleitet. Für den Koeffizienten β erhält man schließlich $\beta = 8,5 \times 10^{-15}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$. Dieser Wert liegt in einer für Triplettexzitonen typischen Größenordnung, in Polyfluorenderivaten wurden Werte um $10^{-15}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ gefunden [70].

Für die Abschätzung der Diffusionskonstante D nach Gl. (6.3) wird die Gitterkonstante \bar{a} benötigt. Diese ist für DCV3T nicht bekannt, kann aber grob aus der Masendichte ($1,5\text{g}/\text{cm}^3$) und dem Molekulargewicht ($512,7\text{g}/\text{mol}$) abgeschätzt werden. Der mittlere Abstand der Moleküle wird aus dem Volumen pro Molekül bestimmt, das durch den reziproken Wert der Moleküldichte gegeben ist. Unter Annahme einer isotropen Verteilung würfelförmiger Elementarzellen (kubisch-primitives Gitter) mit einem Molekül pro Elementarzelle kann die Kantenlänge des Würfels näherungsweise mit der Gitterkonstante gleichgesetzt werden: $\bar{a}=8,3\text{\AA}$. In der Kristallstruktur von TCV3T wurde Stapelbildung entlang einer Kristallachse festgestellt, wobei der Molekülebenenabstand $3,55\text{\AA}$ beträgt [135, 171].

Nach Gl. (6.3) ist die Diffusionskonstante D mit $4,1 \times 10^{-9}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ bestimmt. An dieser Stelle kann die Annahme $t \gg t_H$ geprüft werden, die zur Vereinfachung des Ausdrucks in Gl. (6.2) verwendet wurde. Die Sprungzeit des Hüpftransports ergibt sich mit $t_H = \bar{a}^2/(6D)$ zur $t_H = 0,28\mu\text{s}$. Diese Zeit ist sowohl gegenüber der Lebensdauer der Triplettexzitonen als auch gegenüber der Beobachtungszeit (Frequenz der Modulation) lang, so dass über viele Einzelschritte im Hüpftransport gemittelt wird.

Die Annahme ist demnach gerechtfertigt.

Zusammen mit der bimolekularen Lebensdauer $\tau_B = 95\mu\text{s}$ ergibt sich nach $L = \sqrt{D\tau}$ eine Diffusionslänge von 6,3nm. Es sei angemerkt, dass die verwendete Lebensdauer hier einen rein bimolekularen Charakter hat. In gemischten Szenarien mit mono- und bimolekularer Rekombination kann lediglich eine instantane Lebensdauer definiert werden [130]. Da im vorangegangenen Abschnitt ein solches gemischtes Szenario verwendet wurde, muss die Diffusionslänge mit einer effektiven Lebensdauer $L = \sqrt{D\tau_{\text{eff}}}$ beschrieben werden. Die effektive Lebensdauer kann man in erster Näherung durch $1/\tau_{\text{eff}} = 1/\tau_M + 1/\tau_B$ im Sinne der Ratengleichung abschätzen. Die Berechnung von β bleibt davon unberührt, die dort einfließende Lebensdauer ist ausschließlich auf Annihilation zurückzuführen. Mit $\tau_M = 70\mu\text{s}$ in der Einzelschicht erhält man dann eine Diffusionslänge von 4,1nm.

Die ermittelte Diffusionslänge der Triplettexzitonen liegt im Vergleich zur Diffusionslänge der Singulettexzitonen in der gleichen Größenordnung. Für letztgenannte wurde durch Vergleich verschiedener Methoden, u.a. zeitaufgelöste Oberflächenlöschung, eine Diffusionslänge um 6nm bei Raumtemperatur abgeschätzt [172]. Die Relation $L = \sqrt{D\tau}$ gibt unter der Annahme gleicher Diffusionskonstanten Anlass zu der Vermutung, dass die Diffusionslänge der langlebigeren Triplettexzitonen im Vergleich zu den Singulettexzitonen wesentlich größer sind. Ganz offensichtlich ist die Annahme gleichartiger Diffusionskonstanten nicht gerechtfertigt. Dies kommt u.a. auch in der abgeschätzten Sprungzeit des Hüpftransports für die Triplettexzitonen zum Ausdruck, diese liegt mit $0,28\mu\text{s}$ ungefähr drei Größenordnungen über der Lebensdauer der Singulettexzitonen. Die abgeschätzte Diffusionslänge der Triplettexzitonen bezieht sich auf 10K, da der Hüpftransport thermisch aktiviert ist (Abschnitt 2.6.2), kann man bei Raumtemperatur allerdings eine größere Diffusionskonstante erwarten. Gleichzeitig sinkt bei größeren Temperaturen die Lebensdauer, so dass sich der Einfluss der Temperatur auf die Diffusionslänge durchaus aufheben kann.

6.4.3. DCV5T und DCV5T:C₆₀

Für die Oligothiophene mit mehr als 3 Thiopheneinheiten in Mischung mit Fulleren C₆₀ wurde in der photoinduzierten Absorption in Abb. 6.3 ein signifikanter Ladungsträgeranteil beobachtet, während die Feststellung einer sensibilisierten Emission als Evidenz eines Energietransfers in Abschnitt 5.3 ausblieb. Dennoch ist für alle untersuchten DCV n T:C₆₀ eine Triplettbesetzung festgestellt worden. Da dem Heteroübergang DCV5T:C₆₀ durch den erzielten Wirkungsgrad in Solarzellen [7] besondere Beachtung zukommt, wird im Folgenden die Rekombinationsdynamik der DCV5T-Triplettexzitonen im Detail diskutiert. Für DCV4T und DCV6T wird eine kurze Betrachtung im Anschluss an diesen Abschnitt gegeben.

Analog zur Rekombinationsdynamik der DCV3T-Triplettexzitonen wird zunächst die rein monomolekulare Rekombination anhand der Komponentendarstellung (IP, OP) für verschiedene Pumpleistungen ausgewertet (Abb. 6.10), die angepassten Parameter sind in Tab. 6.3 wiedergegeben. Neben dem Triplettübergang bei 1,35eV wurde ebenfalls die Frequenzabhängigkeit des Übergangs bei 1,51eV berücksichtigt, in der

Mischschicht entspricht diese Übergangsenergie der Absorption des DCV5T-Kations ($D_0 \rightarrow D_3$; 1,54eV, Abschnitt 6.3).

Übergang Energie	DCV5T $T_1 \rightarrow T_4$ 1,35eV		DCV5T:C ₆₀ $T_1 \rightarrow T_4$ 1,35eV		DCV5T:C ₆₀ $D_0 \rightarrow D_3$ 1,51eV	
	G_{ES}	$\tau_{ES}/\mu s$	G_{MS}	$\tau_{MS}/\mu s$	G_{MS}	$\tau_{MS}/\mu s$
$I_p / \text{mW cm}^{-2}$						
148	$23,0 \pm 0,5$	$49,0 \pm 1,2$	$40,0 \pm 1,0$	$50,1 \pm 1,2$	$6,5 \pm 0,4$	$50,6 \pm 3,3$
47	$8,8 \pm 0,22$	$63,1 \pm 1,7$	$10,6 \pm 0,3$	$83,5 \pm 2,2$	$1,52 \pm 0,08$	$120,6 \pm 6,9$
4,7	$0,79 \pm 0,03$	$112 \pm 5,0$	$1,14 \pm 0,03$	$189 \pm 5,6$	$0,12 \pm 0,01$	698 ± 39
$I_p / \text{mW cm}^{-2}$	η_{MS}/η_{ES}		n_{MS}^s/n_{ES}^s			
148	$1,74 \pm 0,08$		$1,78 \pm 0,17$			
47	$1,21 \pm 0,06$		$1,60 \pm 0,16$			
4,7	$1,45 \pm 0,10$		$2,43 \pm 0,33$			

Tabelle 6.3.: Parameter der Datenanpassung aus Abb. 6.9 unter monomolekularer Rekombination nach Gl. (4.36) für verschiedenen Übergänge DCV5T und DCV5T:C₆₀ (Triplett und Ladungsträger). Die angegebenen Fehler berücksichtigen ausschließlich die Datenanpassung.

Die angepasste Lebensdauer der Einzelschicht τ_E und der Mischschicht τ_M ist für die hohen Intensitäten nahezu identisch. Das Verhältnis der Amplituden in den PIA-Spektren ist dementsprechend auf eine unterschiedliche Besetzungseffizienz des Triplettzustands zurückzuführen. Für den Triplettübergang bei 1,35eV findet man bei 148 mW/cm^{-2} ein Verhältnis $\eta_M/\eta_E = 1,74$, welches die Differenz der Spektren $1 + \xi = 1,77$ in Abb. 6.3 bestätigt.

Mit abnehmender Intensität werden die angepassten Lebensdauern etwas größer. Das Verhältnis der Amplituden wird etwas kleiner, während das Verhältnis der berechneten stationären Besetzungsdichte ($n_j^s = G_j \tau_j$) ansteigt. Diese Feststellung entspricht soweit den Aussagen, die für den Triplettübergang in DCV3T und DCV3T:C₆₀ bereits getroffen wurden.

Die angepasste Lebensdauer des Übergang bei 1,51eV, der in erster Näherung durch das DCV5T-Kation bestimmt ist, ist für große Intensitäten vergleichbar zu der des Triplettexzitons bei 1,35eV. Die Anpassung der Komponentendarstellung unter monomolekularer Rekombination weicht allerdings in der Out-of-Phase-Komponente deutlich von den Messwerten ab. Hier ist fraglich, ob die angepasste Lebensdauer als eine adäquate Beschreibung der Rekombinationsdynamik dienen kann. Für kleine Intensitäten nimmt die Lebensdauer stark zu ($700 \mu s$ unter $4,7 \text{ mW/cm}^{-2}$), die Anpassung der Komponentendarstellung gibt die Messwerte hier deutlich besser wieder.

Für alle Übergänge ist die angepasste monomolekulare Lebensdauer von der eingestrahlten Leistung abhängig. Analog zur Situation in DCV3T ist dies ein Zeichen für bimolekulare Rekombination. In Abb. 6.10 ist daher die Amplitude der drei betrachteten Übergänge mit einem gemischten Szenario für mono- und bimolekulare Rekombination gemäß Gl. (4.56) angepasst.

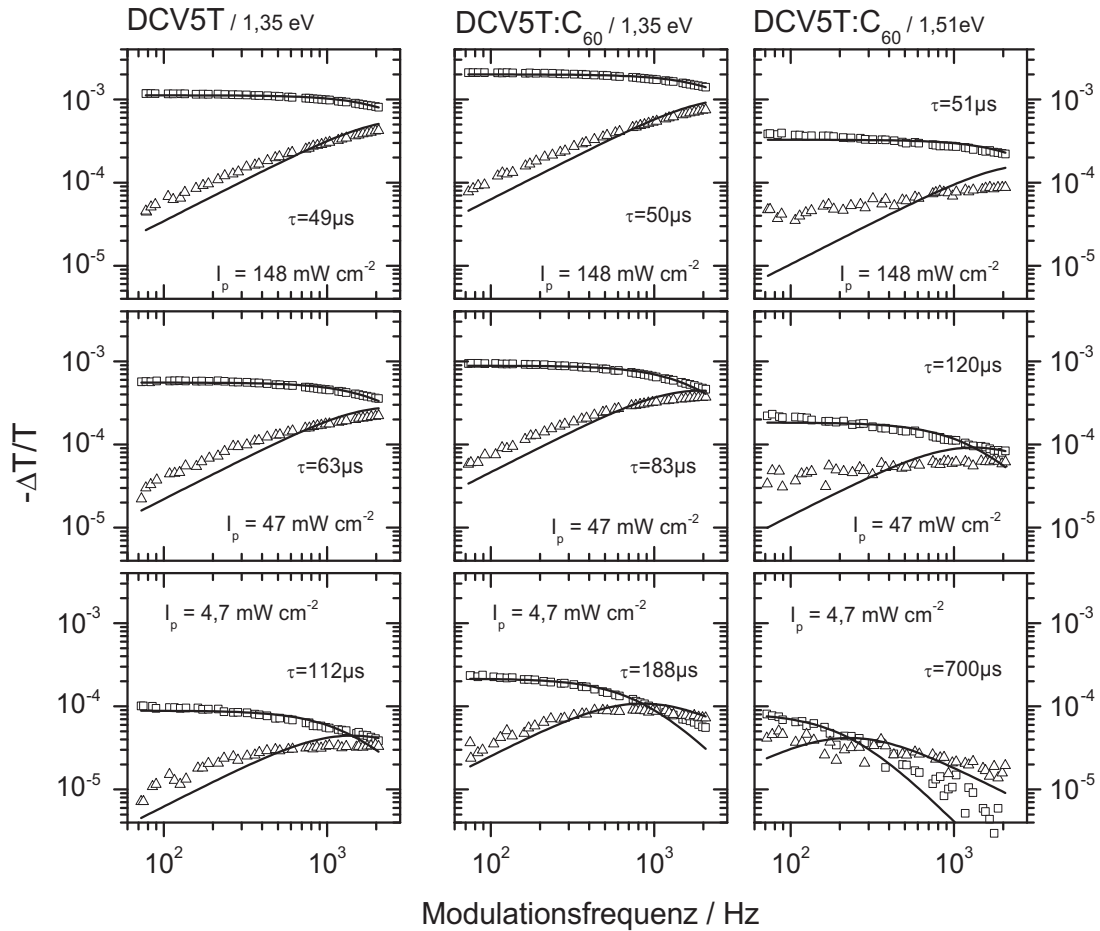


Abbildung 6.9.: Frequenzabhängigkeit der photoinduzierten Absorption des DCV5T-Triplettübergangs bei 1,35eV in DCV5T (*links*) und DCV5T:C₆₀ (*Mitte*) sowie des DCV5T-Kationenübergangs bei 1,51eV (*rechts*) für verschiedene Pumpleistungen (von oben nach unten: 148mW/cm², 47mW/cm² und 4,7mW/cm². T=15K. Simultane Anpassung der In-Phase-Komponente (Rechtecke) und der Out-of-Phase-Komponente (Dreiecke) mit den Ausdrücken der monomolekularen Rekombination nach Gl. (4.36) führt auf die angegebene Lebensdauer τ .

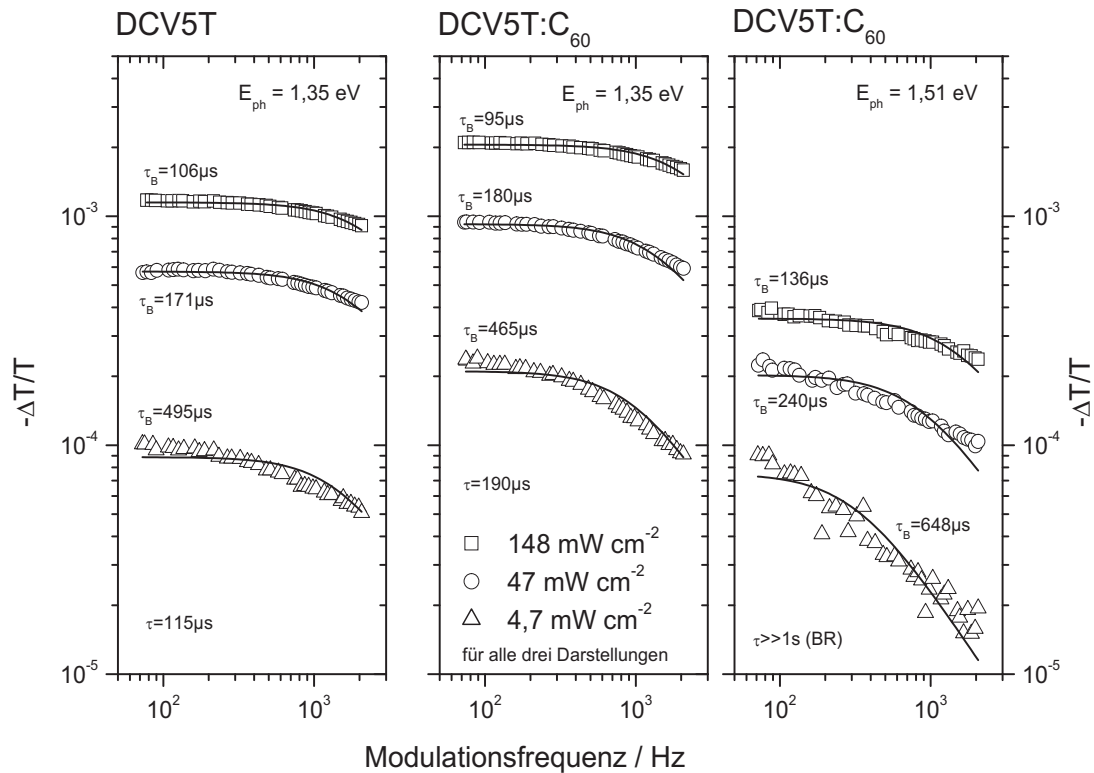


Abbildung 6.10.: Frequenzabhängigkeit der photoinduzierten Absorption des DCV5T-Triplettübergangs bei $1,35 \text{ eV}$ in DCV5T (*links*) und DCV5T:C₆₀ (*Mitte*) sowie des DCV5T-Kationenübergangs bei $1,51 \text{ eV}$ (*rechts*) für verschiedene Pumpleistungen bei $T=15 \text{ K}$. Die simultane Anpassung der Amplituden für unterschiedliche Pumpleistungen mit Ausdrücken der gemischten mono- und bimolekularen Rekombination nach Gl. (4.57) führt auf die angegebenen Lebensdauern τ .

Auch hier kann wiederum festgestellt werden, dass die Rekombination des Triplettzustands in der Einzel- und in der Mischschicht mit gleicher Lebensdauer behaftet ist. Für große Intensitäten überwiegt die bimolekulare Rekombination leicht ($\tau_B < \tau$), der Unterschied der angepassten monomolekularen Lebensdauer τ zwischen Einzel- und Mischschicht fällt daher nur geringfügig ins Gewicht. Für den Kationenübergang bei $1,51 \text{ eV}$ in der Mischschicht ist die Anpassung des monomolekularen Anteils im gemischten Szenario mono- und bimolekularer Rekombination indifferent, die Lebensdauer τ nimmt in der Datenanpassung beliebig große Werte an. Dies weist auf einen rein bimolekularen Zerfall hin, wie er im Sinne der Langevin-Rekombination freier Ladungsträger erwartet wird [62]. Gemäß der in Abschnitt 2.5.2 diskutierten Rekombination freier Ladungsträger deutet diese Rekombinationsdynamik damit auf die Feststellung hin, dass der beobachtete Kationenbeitrag einem freien Ladungsträger entspricht. Diese Hypothese wird durch die im Vergleich zum Triplettzustand etwas größere Lebensdauer gestützt; die Rekombination des beobachteten Kations in den beobachteten Triplettzustand als einzige Generationsmechanismus für den Triplett-

zustand ist aufgrund der festgestellten Lebensdauer unwahrscheinlich. Andererseits kann der nicht zu vernachlässigende Tripletthintergrund bei 1,51eV zu Verfälschungen der festgestellten Frequenzabhängigkeit führen, ein vollständig separierte Beobachtung ist hier nicht möglich.

Zusammenfassend ist der Unterschied der Amplituden des Triplettübergangs in den Spektren der photoinduzierten Absorption von DCV5T und DCV5T:C₆₀ (Abb. 6.3) durch unterschiedliche Generationseffizienz zu erklären. Die in der Anpassung mit rein monomolekularer und gemischt mono- und bimolekularer Rekombination festgestellte Lebensdauer des Triplettzustands ist für Einzel- und Mischschicht (bei großen Intensitäten) gleichartig. Eine Schlussfolgerung dieser Gleichartigkeit betrifft den Generationsmechanismus der Triplettexzitonen. In der Mischschicht kann der Triplettzustand nicht als Quelle der Ladungsträgergeneration dienen, er ist vielmehr als Endzustand einer Rückrekombination des initial ladungsträgergetrennten Zustands zu verstehen.

6.4.4. DCV4T und DCV4T:C₆₀ sowie DCV6T und DCV6T:C₆₀

Die Rekombinationsdynamik der Triplettexzitonen für DCV4T als auch für DCV6T in Abb. 6.11 ist für eine (vergleichsweise hohe) Pumpintensität wiedergegeben. Die wesentliche Information, die an dieser Stelle herausgestellt werden soll, ist die Gleichartigkeit der Frequenzabhängigkeit, die sowohl für rein monomolekulare Rekombination nach Gl. (4.32) als auch rein bimolekulare Rekombination nach Gl. (4.46) gleiche Lebensdauern (τ_{MR} und τ_{BR}) des Triplettzustands (Übergang bei 1,13eV) in der Einzel- und Mischschicht hervorbringt. Die Unterschiede der Amplituden in den Spektren der photoinduzierten Absorption sind demnach auf eine unterschiedliche Besetzungseffizienz des Triplettzustands zurückzuführen. Das Verhältnis der monomolekularen Generationseffizienz η_{MS}/η_{ES} als Quotient aus G_{MR} der Mischschicht (MS) und der Einzelschicht (ES) nach Tab. 6.4 ist für DCV4T:C₆₀/DCV4T $2,30 \pm 0,37$ und für DCV6T:C₆₀/DCV6T $0,79 \pm 0,07$ und stimmt mit der gefundenen normierten Differenz der Amplituden in Abb. 6.3 gut überein ($\eta_{MS}/\eta_{ES} = 1 + \xi$). Die Lebensdauer des Triplettzustand liegt mit ca. $50\mu s$ im gleichen Zeitbereich wie die in DCV3T und DCV5T bei hohen Pumpleistungen festgestellten.

Die Kationenübergänge in DCV6T bei 0,78eV und 1,38eV sind mit dem Ausdruck für rein bimolekulare Rekombination etwas besser angepasst, die Abweichung der Messdaten gegenüber der Anpassung ist weniger stark ausgeprägt als für die rein monomolekulare Rekombination. Die angepasste Lebensdauer liegt für beide Szenarien in beiden Übergängen um einen Faktor 2 bis 3 oberhalb der Lebensdauer der DCV6T-Triplettexzitonen. Wie bereits für DCV5T:C₆₀ argumentiert wurde, deutet diese höhere Lebensdauer des Kations zusammen mit der Gleichartigkeit der Lebensdauer des Triplettexzitons in Misch- und Einzelschicht darauf hin, dass der Triplettzustand nicht als Quelle der Ladungsträgergeneration dienen kann.

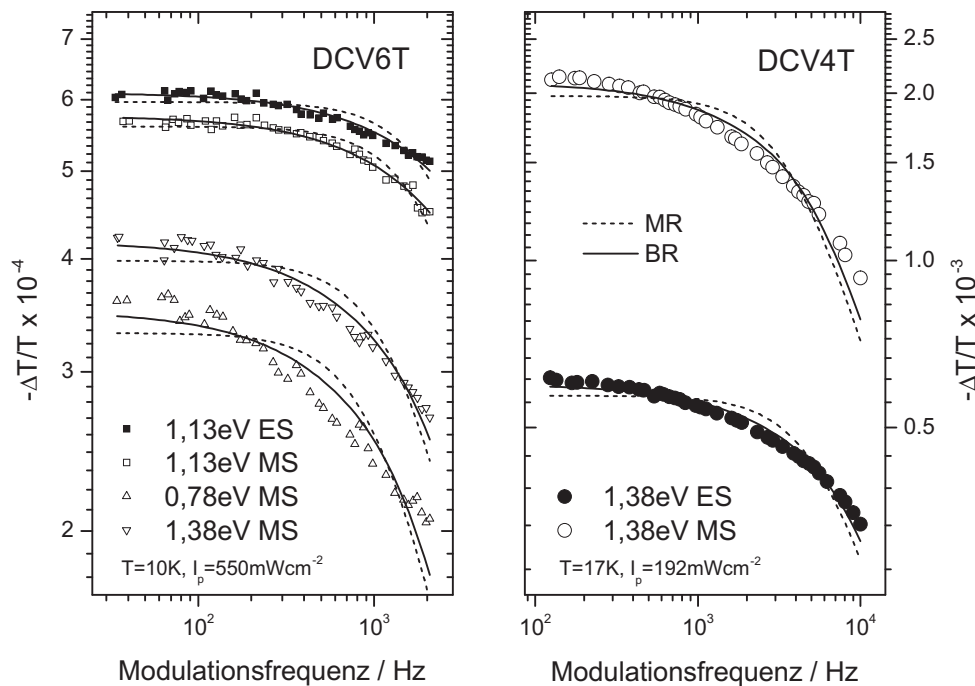


Abbildung 6.11.: Frequenzabhängigkeit der photoinduzierten Absorption, *Links:* DCV6T-Einzelschicht (ES) bei 1,13eV und DCV6T:C₆₀-Mischschicht bei 1,13eV (Triplet) sowie 0,78eV und 1,38eV (Kation), *Rechts:* DCV4T-Einzelschicht (ES) und Mischschicht (MS) bei 1,38eV (Triplet). Datenanpassung mit monomolekularer Rekombination (MR) nach Gl. (4.32) (gestrichelte Linien) und rein bimolekularer Rekombination (BR) nach Gl. (4.46) (durchgezogene Linien). Die angepassten Parameter sind in Tab.6.4 wiedergegeben.

6.5. Energie- und Elektronentransfer am Heteroübergang

In Spektren der photoinduzierten Absorption an DCV n T:C₆₀-Mischschichten wurden sowohl DCV n T-Triplets als auch DCV n T⁺-Kationen identifiziert. Nach der Anregung des DCV n T erfolgt gemäß Abschnitt 2.5.2 eine Diffusion der Exzitonen hin zur Grenzfläche. An der Grenzfläche werden die Exzitonen durch Energietransfer oder Elektronentransfer vernichtet, dies resultiert in einer experimentell zugänglichen Fluoreszenzlöschung des DCV n T in der DCV n T:C₆₀-Mischschicht. Die Ratenkonstante des Löschmechanismus ist wesentlich größer als die der Fluoreszenz, was durch die zeitaufgelöste Fluoreszenz in Abschnitt 5.3 gezeigt wurde. Diese Feststellung wurde für alle der vier untersuchten Oligothiophenderivate auf gleiche Weise getroffen.

Zwischen DCV3T und C₆₀ kommt es infolge eines Energietransfers (Transfer der Singulettexzitonen) zu einer sensibilisierten Emission des C₆₀ (Abschnitt 5.4) mit geringer Quantenausbeute. Nach dem Übergang in den Tripletzustand des C₆₀ mit einer Effizienz nahe 100% wird das Tripletexziton vom C₆₀ auf DCV3T zurück übertragen. Für DCV n T mit $n > 4$ ist diese sensibilisierte Emission nicht zu be-

	Übergang	Energie/eV	G_{MR}	$\tau_{MR}/\mu s$	$\tau_{BR}/\mu s$
DCV6T	$T_1 \rightarrow T_4$	1,13	$11,1 \pm 0.6$	54 ± 3	53 ± 3
DCV6T:C ₆₀	$T_1 \rightarrow T_4$	1,13	$8,82 \pm 0.4$	64 ± 3	67 ± 3
DCV6T:C ₆₀	$D_0 \rightarrow D_1$	0,78	$2,53 \pm 0.1$	131 ± 6	190 ± 7
DCV6T:C ₆₀	$D_0 \rightarrow D_3$	1,38	$3,89 \pm 0.2$	102 ± 5	142 ± 5
DCV4T	$T_1 \rightarrow T_4$	1,38	$21,1 \pm 2.7$	28 ± 4	38 ± 4
DCV4T:C ₆₀	$T_1 \rightarrow T_4$	1,38	$48,3 \pm 1.7$	41 ± 2	60 ± 2

Tabelle 6.4.: Parameter der Datenanpassung aus Abb. 6.11 für monomolekulare (MR) und bimolekulare (BR) Rekombination an DCV6T, DCV6T:C₆₀, DCV4T und DCV4T:C₆₀ in verschiedenen Übergängen; bimolekulare Lebensdauer $\tau_{BM} = (G\beta)^{-1/2}$. Die angegebenen Fehler berücksichtigen ausschließlich die Datenanpassung.

obachten, die Löschung der DCV n T-Exzitonen erfolgt durch Ladungstransfer. Die Rekombination der geminalen oder freien Ladungsträgerpaare führt zur indirekten Besetzung des DCV n T-Triplettzustands. In den Spektren der photoinduzierten Absorption sind sowohl Ladungsträger als auch DCV n T-Triplettexzitonen zu beobachten, deren Verhältnis sich mit zunehmender Kettenlänge qualitativ zu den Ladungsträgern hin verschiebt.

Die zwei genannten Mechanismen werden in diesem Abschnitt im Detail diskutiert und damit die Beobachtung der Triplettexzitonen in den PIA-Signalen der DCV n T:C₆₀-Mischschichten erklärt.

6.5.1. Direkte und indirekte Besetzung des DCV n T-Triplettzustands

DCV3T und der *Ping-Pong*-Effekt

In der bereits diskutierten Rekombinationsdynamik der Triplettzustände wurde aus der Frequenzabhängigkeit des PIA-Signals in Abschnitt 6.4 das Verhältnis der Generationseffizienz zwischen Misch- und Einzelschichten $\eta_M/\eta_E > 1$ diskutiert. Durch die transiente Absorption kann dieser Umstand durch die Anfangsbesetzungsdichte bestätigt werden, zudem wird die Gleichartigkeit der Rekombination durch gleiche Lebensdauer unterstrichen.

Für Misch- und Einzelschicht erhält man im Zeitbereich 0 – 150 μs den in Abb. 6.12 dargestellten zeitlichen Verlauf. Zum Zeitpunkt ($t=0\mu s$) wird die Probe angeregt, die erzeugten Singulettexzitonen mit Lebensdauern im ns Bereich (Abschnitt 5.3) rekombinieren in der Einzelschicht teilweise strahlend, teilweise nichtstrahlend, oder sie bilden durch Interkombination (*intersystem crossing*) langlebige Triplettzustände. In der Mischschicht werden die angeregten Singulettzustände des DCV3T durch Energietransfer (Abschnitt 5.3) auf das C₆₀ gelöscht. Die Generation der Triplettzustände auf dem DCV3T erfolgt nach Abb. 6.12b ebenfalls in einem Zeitbereich kleiner 1 μs .

Die Rekombination der Triplettexzitonen erfolgt sowohl in der Mischschicht als

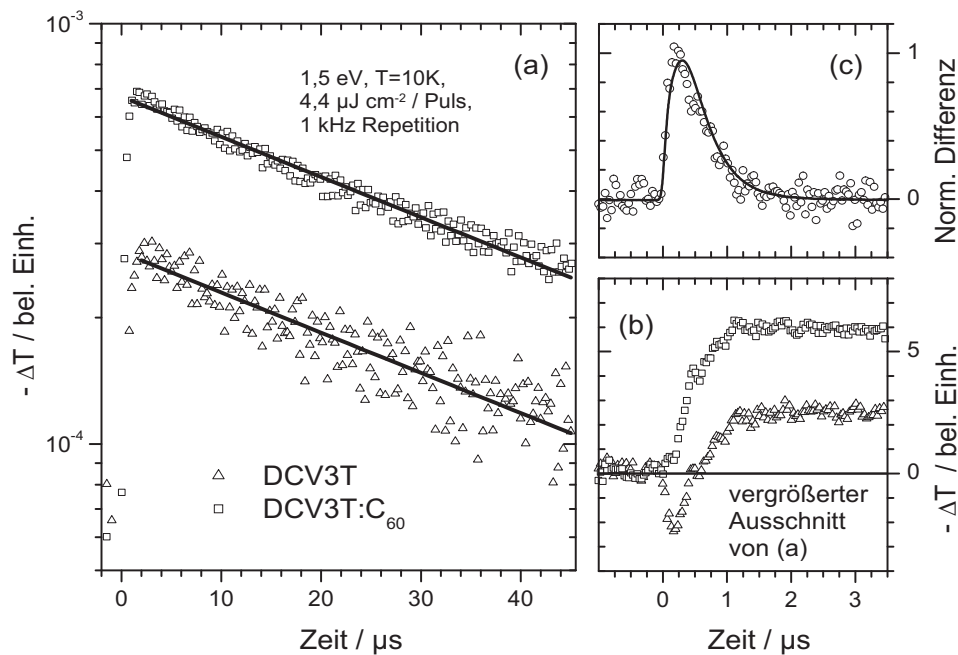


Abbildung 6.12.: (a) Transiente Absorption (halblogarithmisch) an DCV3T (Dreiecke) und DCV3T:C₆₀ (Rechtecke). Anpassung mit monoexponentiellem Zerfall nach Gl. (4.10) (durchgezogene Linien) mit 45 μ s Lebensdauer; (b) lineare Darstellung aus (a) im Zeitbereich bis 4 μ s. Die Emission der Einzelschicht ist bis 500ns zunächst positiv ($-(-\Delta T)$), gefolgt von einem Vorzeichenwechsel durch transiente Absorption; (c) Anregungspuls (Nd:YLF, 500ns Pulse, durchgezogene Linie) und normierte Differenz der transienten Absorption aus (b) zwischen $2,5 \times$ DCV3T und DCV3T:C₆₀.

auch in der Einzelschicht gleichartig, durch Anpassung an einen monoexponentiellen Zerfall erhält man eine Lebensdauer von 45 μ s. Aufgrund eines limitierenden Signal-Rausch-Verhältnisses der transienten Absorption kann die langlebige Komponente, die in der Frequenzabhängigkeit der (modulierten) photoinduzierten Absorption gefunden wurde (Abschnitt 6.4.1), nicht weiter aufgeklärt werden. Dennoch gibt der zeitliche Verlauf der Besetzung der DCV3T-Triplettexzitonen in Abb. 6.12a eine äquivalente Information zur Frequenzabhängigkeit der kurzlebigen Komponente und stimmt mit 45 μ s gut mit den gefundenen Werten für hohe Anregungsdichten (67mW/cm²) in Tab. 6.2 überein. Das Verhältnis der maximalen Signalthöhe der transienten Absorption zum Zeitpunkt ($t \approx 1\mu$ s) zwischen Misch- und Einzelschicht steht in erster Näherung für die Generationseffizienz der Triplettzustände. Aus Abb. 6.12a findet man ein Verhältnis von 2,3. Auch dieser Wert stimmt mit dem aus der Frequenzabhängigkeit des PIA-Signals für 67mW/cm² überein. Die generierte Triplettexzitondichte der gepulsten und der modulierten Anregung sind vergleichbar. In der photoinduzierten Absorption erzeugt eine stationäre Anregungsdichte von 67mW/cm² eine Besetzungsdichte der Triplets von $3,5 \times 10^{18}$ cm⁻³. Die gepul-

ste Anregung der transienten Absorption mit $4,4 \mu\text{J}/\text{cm}^{-2}$ entspricht einer initialen Besetzungsdichte von $2,6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Beiden Abschätzungen liegt die Annahme einer vollständigen Interkombination (100% Effizienz) zugrunde, die verwendete optische Dichte von 0,3 bei 514nm resultiert aus einer DCV3T-Schichtdicke von 22nm.

Die Besetzungsdichte des Triplettzustands ist in der Einzelschicht durch die Effizienz der Interkombination k_{ISC}/k bestimmt, wobei k die Summe der Ratenkonstanten derjenigen Prozesse ist, die zur Entvölkerung des Singulettzustands beitragen ($k = k_r + k_{nr} + k_{ISC}$). In der Mischschicht ist die Besetzung des Triplettzustands um einen Faktor 2,8 verstärkt, entsprechend muss in der Einzelschicht $k_{ISC}/k < 36\%$ sein.

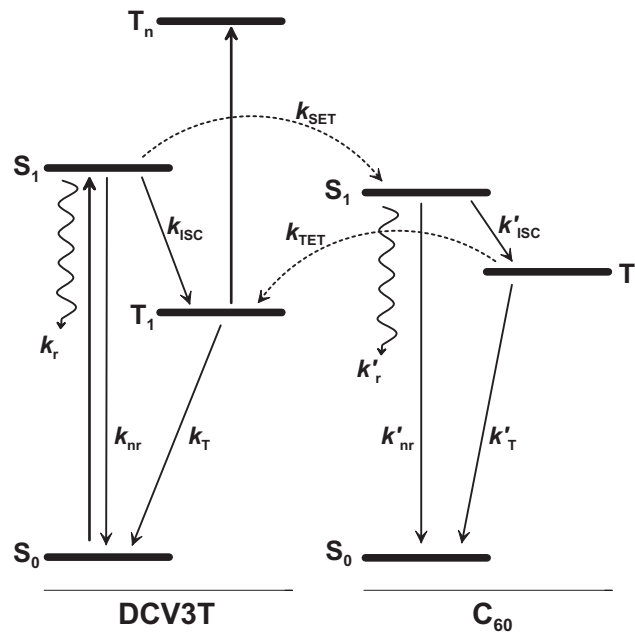


Abbildung 6.13.: Schema der indirekten Triplettbesetzung infolge eines mehrstufigen Energietransfers („Ping-Pong“-Effekt) sowie die involvierten Zustände und Ratenkonstanten. Der durch Lichtabsorption initial angeregte DCV3T-Singulettzustand (S_1) rekombiniert strahlend (k_r), nichtstrahlend (k_{nr}) oder unterliegt einer Interkombination (k_{ISC}) und besetzt den DCV3T-Triplettzustand (T_1). In Anwesenheit des Fullerenes C_{60} tritt ein schneller Singulett-Singulett-Energietransfer (k_{SET}) von DCV3T auf C_{60} auf. Der Singulettzustand des C_{60} kann strahlend (k'_r) oder nichtstrahlend (k'_{nr}) rekombinieren oder unterliegt Interkombination (k'_{ISC}) und besetzt den C_{60} -Triplettzustand. Der Triplett-Triplett-Energietransfer von C_{60} auf DCV3T (k_{TET}) konkurriert mit den intrinsischen Rekombinationspfaden des C_{60} -Triplets (k'_T). Der direkt oder indirekt besetzte DCV3T-Triplettzustand rekombiniert mit der intrinsischen Rekombinationsrate (k_T) in den Grundzustand.

Wie in Abschnitt 5.4 gezeigt wurde, führt die Anwesenheit von C_{60} zu einem schnellen Singulett-Singulett-Energietransfer $S_{DCV3T} \rightarrow S_{C_{60}}$. Mit $k = 1,1 \times 10^9 \text{s}^{-1}$ aus der

zeitaufgelösten Fluoreszenz der Einzelschicht und einer Löschung der Fluoreszenz bei 650nm um mindestens drei Größenordnungen (Sensibilitätsgrenze der Detektion), ist die Ratenkonstante des Energietransfers durch $k_{\text{SET}} \geq 10^{12} \text{s}^{-1}$ gegeben. Bei niedrigen Temperaturen ($T=10\text{K}$) kann die nicht-strahlende Rekombination k_{nr} teilweise unterdrückt sein, entsprechend steigt die Effizienz des Energietransfers $k_{\text{SET}}/(k+k_{\text{SET}})$. Die Fluoreszenz der Mischschicht in Abb. 6.12 ist gelöscht.

In der DCV3T:C₆₀-Mischschicht ist eine direkte Besetzung des Triplettzustands durch Interkombination nicht möglich, die Ratenkonstante des Singulett-Singulett-Energietransfers dominiert ($k_{\text{ISC}} \leq 0,36k \ll k_{\text{SET}}$). Dementsprechend kann die in der photoinduzierten Absorption festgestellte Besetzung des DCV3T-Triplettzustands (Übergang bei 1,5eV) nur indirekt erfolgen. Der Singulett-Singulett-Energietransfer zwischen DCV3T und C₆₀ ist durch die sensibilisierte C₆₀-Emission experimentell belegt. Daran anschließend wird der C₆₀-Triplettzustand durch Singulett-Triplett-Interkombination besetzt, die Ratenkonstante ist gegenüber der C₆₀-Einzelschicht kaum beeinflusst. Dies legt die Messung der zeitaufgelösten C₆₀-Fluoreszenz nahe (Abb. 5.6). Der anschließende Triplett-Triplett-Energietransfer führt die Anregung von C₆₀ zurück auf DCV3T; der DCV3T-Triplettzustand wird nach der optischen Anregung des DCV3T über den „Umweg“ des C₆₀ indirekt besetzt.

Dieser Mechanismus der indirekten Triplettbesetzung wurde bereits von Apperloo *et al.* [173] in Oligothienylenvinylenen (*n*TV) unter Beimischung eines Fulleren C₆₀-Derivats (MP-C₆₀) in unpolaren Lösungsmitteln (Toluen) gefunden. Die Besetzung des Triplett erfolgt hier durch die Sequenz (*i*) Singulett-Singulett-Energietransfer von *n*TV auf MP-C₆₀, (*ii*) Interkombination auf dem MP-C₆₀ mit hoher Effizienz und (*iii*) Triplett-Triplett-Energietransfer von MP-C₆₀ auf *n*TV. In polaren Lösungsmitteln (ODBC) folgt der Triplettbesetzung des MP-C₆₀ in Schritt (*ii*) ein teilweiser Rücktransfer des Triplett auf *n*TV als auch eine Oxidation des *n*TV. Der ladungsträgergetrennte Zustand kann durch Lösung der Radikationen stabilisiert werden, das polare Lösungsmittel schirmt die Coulomb Anziehung teilweise ab.

In der DCV3T:C₆₀-Mischschicht ist die DCV3T-Emission gelöscht und man findet eine sensibilisierte C₆₀-Emission und eine im Vergleich zur Einzelschicht höhere Triplettbesetzung. Ein Beitrag von Ladungsträgern (insbesondere DCV3T-Kationen) ist im Spektrum der photoinduzierten Absorption allerdings nicht detektierbar. Folglich wird die Beobachtung der DCV3T-Triplets in der Mischschicht durch den mehrstufigen Energietransfer ohne Ladungsträgertrennung interpretiert, analog dem Mechanismus, der von Apperloo *et al.* [173] in den unpolaren Lösungsmitteln gefunden wurde.

Die Effizienz der Interkombination von C₆₀ in Lösung ist bei Raumtemperatur nahezu eins ($\geq 96\%$) [120]. Dieser für organische Moleküle ohne Schwermetalle außergewöhnlich große Wert ist auf den symmetrieverbotenen S₁-S₀ Übergang [174] und die energetisch kleine Aufspaltung zwischen Singulett und Triplett [151] zurückzuführen. Letzteres resultiert aus einer schwachen Austauschwechselwirkung im räumlich verhältnismäßig großen C₆₀-Molekül (s. Abschnitt 2.4.2). Die Aufspaltung zwischen Singulett und Triplett ist mit 0,22eV [175] bzw. 0,31eV-0,38eV [120] angegeben.

Zur Effizienz der Interkombination in dünnen Schichten gibt es nach Kenntnis

des Autors keinen Literaturwert; eine Verzögerung gegenüber der Interkombination in Lösung wurde lediglich angedeutet [153]. Die Fluoreszenz-Quantenausbeute in dünnen C_{60} -Schichten (200 Monolagen) [149] sättigt bei tiefen Temperaturen (28-100K) bei $6,2 \times 10^{-4}$. Thermisch aktivierte, nicht-strahlende Rekombination ist demnach für tiefe Temperaturen unterdrückt. Es erscheint demnach als sicher, bei tiefen Temperaturen eine hohe Effizienz der Interkombination als verbleibenden Deaktivierungsprozess des C_{60} -Singulettzustands analog zur Situation in Lösung anzunehmen. Mit zunehmender Temperatur sinkt die Quantenausbeute der Fluoreszenz, die Abklingzeit der Fluoreszenz sinkt von $1,2ns$ bei $T=10K$ [151] auf $0,58ns$ bei Raumtemperatur (Abb. 5.6).

In der DCV3T: C_{60} -Mischschicht wurde eine gegenüber der C_{60} -Einzelschicht leicht erhöhte Abklingzeit der C_{60} -Fluoreszenz von $0,9ns$ festgestellt (Abb. 5.6). Die Ursache dieses Anstiegs ist nicht eindeutig, die nichtstrahlende Rekombination könnte teilweise unterdrückt sein. Im Kontext der Betrachtung zur Interkombination kann die hinreichende Aussage aufrecht erhalten werden, dass die Präsenz des DCV3T nicht zu zusätzlichen Deaktivierungspfaden für den C_{60} -Singulettzustand führt. Die Effizienz der Interkombination des C_{60} ist dementsprechend in einer vergleichbaren Größe zur Einzelschicht und zu der in Lösung [120].

Die Lebensdauer des C_{60} -Tripletzustands in Lösung bzw. in einer glasartigen Matrix variiert in den Literaturangaben zwischen $40 \pm 4\mu s$ [120], $49\mu s$ [176], $280\mu s$ [155] und $400\mu s$ [148, 154]. Im Festkörper wurden in zeitaufgelöster Phosphoreszenz bei 1,2K von Heuvel *et al.* $40\mu s$ bzw. $400\mu s$ für verschiedene Emissionswellenlängen gemessen [177], während in C_{60} -Pulver eine Triplettlebensdauer von $640\mu s$ festgestellt wurde [178]. Mit $50ms$ Lebensdauer sehr langlebige „Charge-Transfer“-Triplettexzitonen wurden in dünnen Schichten ebenfalls beobachtet [179]. Die Lebensdauer der C_{60} -Triplettexzitonen könnte direkt aus der Rekombinationsdynamik in der photoinduzierten Absorption an C_{60} -Schichten gewonnen werden. Die Amplitude dieser Triplett-Triplett-Absorption bei 1,2eV ist sehr gering [56, 153] und konnte in den Messungen nicht eindeutig isoliert werden. Der direkte Zugang zu den Ratenkonstanten des C_{60} -Tripletzustands war daher nicht möglich.

Aus der transienten Absorption der DCV3T-Einzelschicht und der DCV3T: C_{60} -Mischschicht kann eine deutliche Aussage getroffen werden, dies gilt insbesondere auf einer gegenüber der Triplettlebensdauer kurzen Zeitskala unmittelbar nach der Anregung (Abb. 6.12b). Die Fluoreszenz der DCV3T-Einzelschicht überlagert die transiente Absorption als positives Signal und ist dem zeitlichen Verlauf des Anregungspulses bis ca. 500ns proportional. Nach Abklingen der Fluoreszenz wechselt das Signal entsprechend der Absorption des Triplettzustands das Vorzeichen. Wird der Teststrahl der Halogenlampe blockiert, ist die Fluoreszenz weiterhin detektierbar und schließt damit stimulierte Emission aus. Nach dem Anregungspuls, zum Zeitpunkt $t = 1\mu s$, hat die transiente Absorption der Triplettexzitonen ein Maximum (absolut) erreicht und klingt mit einer Zeitkonstante von $45\mu s$ exponentiell ab. In der DCV3T: C_{60} -Mischschicht ist die Fluoreszenz hingegen gelöscht. Die transiente Absorption steigt mit negativem Vorzeichen instantan mit dem Anregungspuls an und erreicht bei $1\mu s$ ihr Maximum (absolut). Die Abklingzeit beträgt auch hier $45\mu s$.

In Abb. 6.12c ist die normierte Differenz zwischen dem 2,5fachen der transienten Absorption der Einzelschicht und der transienten Absorption der Mischschicht aus Abb. 6.12b aufgetragen. Diese Differenz entspricht dem zeitlichen Verlauf des Anregungspulses, der ebenfalls in Abb. 6.12c gegeben ist. Diese Feststellung führt zu vier Aussagen:

1. Die DCV3T-Fluoreszenz ist auf der auflösbaren Zeitskala proportional dem Anregungspuls. Bei tiefen Temperaturen ($T=10\text{K}$) ist die Ratenkonstante der strahlenden Rekombination k_r damit weiter oberhalb $(1\mu\text{s})^{-1}$.
2. Der Anstieg der (negativen) transienten Absorption, welche durch die Besetzung des Triplettzustands hervorgerufen wird, findet in beiden Schichten (sowohl für DCV3T als auch für DCV3T:C₆₀) auf einer Zeitskala unterhalb von $1\mu\text{s}$ statt.
3. Die transiente Absorption der Mischschicht ist um einen Faktor 2,5 größer als die der Einzelschicht, insbesondere gilt dies auch auf einer Zeitskala weit unterhalb der Lebensdauer der Triplettexzitonen ($1\mu\text{s}$ vs. $45\mu\text{s}$).
4. Der Energietransfer vom C₆₀ (Triplett) auf DCV3T (Triplett) ist auf einer Zeitskala von $1\mu\text{s}$ abgeschlossen. Die Lebensdauer der Triplettexzitonen im C₆₀ ($\geq 40\mu\text{s}$ in der C₆₀-Einzelschicht) wird stark reduziert; die Effizienz des Rücktransfers ist dementsprechend groß ($k_{\text{TET}}/(k'_{\text{T}} + k_{\text{TET}}) \geq 97\%$).

Unter Verwendung der Ratenkonstanten, die in Abb. 6.13 illustriert sind, kann die Gesamteffizienz η_{PP} der indirekten Triplettbesetzung („Ping-Pong“-Effekt [180]) als Produkt der Einzelschritte angegeben werden:

$$\eta_{\text{PP}} = \frac{k_{\text{SET}}}{k + k_{\text{SET}}} \times \frac{k'_{\text{ISC}}}{k'} \times \frac{k_{\text{TET}}}{k'_{\text{T}} + k_{\text{TET}}} . \quad (6.6)$$

Wie oben ausgeführt wurde, sind alle Zwischenschritte der indirekten Triplettbesetzung sehr effizient, mit den Abschätzungen $k_{\text{SET}}/(k + k_{\text{SET}}) \approx 100\%$, $k'_{\text{ISC}}/k' \geq 96\%$ und $k_{\text{TET}}/(k'_{\text{T}} + k_{\text{TET}}) \geq 97\%$ kann die Gesamteffizienz quantifiziert werden: $\eta_{\text{PP}} \geq 93\%$. Das Verhältnis Φ der Amplituden des Triplettübergangs in der photoinduzierten Absorption zwischen der DCV3T:C₆₀-Mischschicht und der DCV3T-Einzelschicht wird durch das Verhältnis der Effizienz von indirekter und direkter Besetzung des Triplettzustands hervorgerufen. Mit

$$\Phi = \eta_{\text{PP}}/\eta_{\text{ISC}} \quad (6.7)$$

kann die Effizienz der direkten Besetzung $\eta_{\text{ISC}} = k_{\text{ISC}}/k$ (Interkombination DCV3T) aus $2,5 \leq \Phi \leq 2,8$ (Abb. 6.12 und Abb. 6.3a) sowie $\eta_{\text{PP}} \geq 93\%$ zu $33\% \leq \eta_{\text{ISC}} \leq 40\%$ abgeschätzt werden.

Ladungsträgertrennung an der DCV n T:C₆₀-Grenzfläche

Die Möglichkeit zur Separation des Exzitons an der Grenzfläche zwischen DCV n T und C₆₀ nimmt formal mit der Kettenlänge zu. Der Grund dafür ist im Anstieg des HOMO-Niveaus der DCV n T zu finden, das LUMO-Niveau steigt hingegen nur leicht an (Abschnitt 5.2). Auf Basis der Korrelation zwischen Ladungsträgertrennung und Kettenlänge des Oligothiophens wird im folgenden Abschnitt das Wechselspiel zwischen Formation der Triplettexzitonen und der Ladungsträger diskutiert. Die Fluoreszenz der DCV n T ist in der Mischschicht gelöscht (Abschnitt 5.3). Für DCV3T wurde eine sensibilisierte Emission des C₆₀ detektiert, die Besetzung des Triplettzustands über einen mehrstufigen Energietransfer wurde im vorangegangenen Abschnitt im Detail beschrieben.

Für DCV n T mit $n \geq 4$ hingegen ist keine sensibilisierte Emission zu beobachten (Abschnitt 5.3). Die indirekte Triplettbesetzung kann demnach nicht durch den Mechanismus erklärt werden, der für die DCV3T:C₆₀-Mischschicht gefunden wurde. Andererseits wurde für $n \geq 4$ ein signifikanter Anteil an DCV n T⁺-Kationen in den PIA-Spektren nachgewiesen (Abschnitt 6.3). Es ist daher sinnvoll, die Löschung der Singulettexzitonen als Ladungsträgertrennung am DCV n T:C₆₀-Heteroübergang gemäß Abschnitt 2.5.2 zu interpretieren.

Gleichzeitig wurde in DCV4T ($\xi = 2,61$) und DCV5T ($\xi = 0,77$) ein Anstieg der Triplettbesetzungsdichte gegenüber der Einzelschicht festgestellt. In DCV6T:C₆₀ ist die Besetzung des Triplettts etwas kleiner als in der Einzelschicht ($\xi = -0,10$). Ebenso wie für die DCV3T:C₆₀-Mischschicht gilt auch hier das Argument, dass die Löschung des Singulettzustands keine direkte Besetzung des Triplettts durch Interkombination zulässt. Da der Singulett-Energietransfer von DCV n T ($n \geq 4$) auf C₆₀ ausgeschlossen wurde, kann die indirekte Triplettbesetzung nicht durch einen Triplett-Energietransfers von C₆₀ auf die Oligothiophene hervorgerufen werden.

Die Generation des Triplettzustands kann in der Mischschicht durch Relaxation eines an der Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor gebildeten geminalen Ladungsträgerpaars DCV n T⁺C₆₀⁻ für $n \geq 4$ erklärt werden (Abschnitt 2.5.2). Dieser Mechanismus wurde von Ford *et al.* in Polyfluoren:PFB Mischschichten vorgeschlagen [70]: (i) Nach der Anregung des Donors werden die Ladungsträger an der Donor(D)-Akzeptor(A)-Grenzfläche separiert und bilden einen Grenzflächenzustand ¹D⁺A⁻ mit Singulettcharakter. (ii) Dieser Singulettzustand geht durch effiziente Interkombination in den Triplettzustand des D⁺A⁻ über, die Austauschwechselwirkung ist aufgrund des Abstands klein. (iii) Der ³D⁺A⁻-Grenzflächenzustand mit Triplettcharakter geht in den energetisch tiefer liegenden Triplettzustand T₁ des Donors über.

In der Temperaturabhängigkeit des PIA-Signals, die in Abschnitt 6.5.2 diskutiert wird, wird eine Verschiebung des Verhältnisses zwischen Triplettexzitonen und Kationen mit zunehmender Temperatur hin zu den Kationen gefunden. Dies deutet auf eine thermisch aktivierte Dissoziation hin und würde im diskutierten Mechanismus nach Ford *et al.* in Schritt eins oder zwei erfolgen.

Eine indirekte Besetzung des Triplettzustands in Polymeren wurde von Veldman *et*

al. in Mischschichten von MDMO-PPV mit PCNEPV (einem Cyanogruppen enthaltenden Polymer) [71] und mit Bodipy-Farbstoffen [181] gefunden. Die in der Mischschicht höhere Besetzungsdichte des Triplets wurde von diesem Autoren als Rekombination freier Ladungsträger nach Dissoziation des Exzitons erklärt. Entsprechend der Spin-Statistik unkorrelierter Ladungsträger sollte die Rekombination in den Triplettzustand mit einer Wahrscheinlichkeit von 75% stattfinden [181]. Die Detektion der Triplettzustände wird demnach als Verlustmechanismus in Polymer-Solarzellen mit hoher Leerlaufspannung gedeutet.

Die indirekte Triplettbesetzung in den DCV n T:C₆₀-Mischschichten wird durch die relative Differenz ξ quantifiziert. Mit steigender Anzahl der Thiopheneinheiten von DCV4T hin zu DCV6T nimmt ξ ab. Gleichzeitig steigt die Amplitude des Kationenübergangs im PIA-Signal (Abb. 6.3) mit der Kettenlänge im Verhältnis zur Amplitude des Triplettübergangs der Einzelschicht an. Dies deutet auf einen relativen Anstieg der Kationenpopulation hin, das Verhältnis der berechneten Oszillatorstärken (Tab. 6.1) zwischen der Kationenabsorption ($D_0 \rightarrow D_1$) und der Triplettabsorption ($T_1 \rightarrow T_4$) bleibt nahezu konstant (0,13, 0,15 und 0,19 für DCV4T, DCV5T und DCV6T).

Der Anstieg der Kationenpopulation ($\propto g\tau$) mit zunehmender Kettenlänge muss entweder der Generationseffizienz g oder der Lebensdauer τ des Kations zugeordnet werden. Eine eindeutige Zuordnung aus dem Experiment ist nicht möglich. Da das PIA-Signal der DCV4T-Kationen nahe an der Auflösungsgrenze ist und zusätzlich durch die breite Absorption der DCV4T-Triplettexzitonen überlagert ist, ist eine Auswertung der Frequenzabhängigkeit des PIA-Signals nicht zielführend. Für DCV5T und DCV6T sind die Unterschiede in der Lebensdauer der Kationen (Übergang $D_0 \rightarrow D_3$) gering: DCV5T⁺ mit 136 μ s bei 148 mW/cm² (Abb. 6.10) und DCV6T⁺ mit 102 μ s bei 550 mW/cm² (Abb. 6.11). Neben der nachgewiesenen Intensitätsabhängigkeit der Lebensdauer ist eine mögliche Verfälschung der Datenanpassung durch einen kleinen Beitrag der Triplettübergänge nicht eindeutig geklärt. In erster Näherung und mit großer Vorsicht formuliert, deutet dieser Vergleich auf eine von der Kettenlänge unabhängige Lebensdauer der Kationen hin.

Unabhängig von dieser Aussage wird im Folgenden der Einfluss von g und τ in zwei Szenarien diskutiert: Im ersten Szenario wird eine über die Kettenlänge konstante Generationseffizienz g der Kationen angenommen. Entsprechend muss die Lebensdauer τ der Kationen ansteigen, um den Anstieg der Amplitude in Abb. 6.3 von DCV4T zu DCV6T zu erklären. Diese Zunahme der Lebensdauer könnte aus einer Verringerung der Rekombinationseffizienz des Kations in den Triplettzustand resultieren. Diese Beobachtung wäre in Übereinstimmung mit der Abnahme der indirekten Triplettpopulation, welche durch $\xi(n)$ quantifiziert wird. Eine konstante Generationseffizienz der Ladungsträger würde dem Bild der geminalen Ladungsträger in Abschnitt 2.5.2 entsprechen.

Das zweite denkbare Szenario geht von einer konstanten Lebensdauer τ aus, die Generationseffizienz g muss dann mit der Kettenlänge ansteigen. Da die Fluoreszenz der DCV n T:C₆₀-Schichten ($n \geq 4$) gegenüber den DCV n T-Einzelschichten vollständig gelöscht ist, gilt ebenfalls das Argument der nahezu vollständigen Tren-

nung der Exzitonen an der Grenzfläche. Die entsprechende Rate der initialen Separation des Exzitons ist nahe eins. Folglich ist im Bild des ladungstrennten Zustands an der Grenzfläche (geminales Ladungsträgerpaar) die Generationseffizienz des Ladungsträgerpaares ebenfalls nahe eins und damit unabhängig von der Kettenlänge. Die Beobachtung freier Ladungsträger in den PIA-Spektren der DCVnT, die mit unterschiedlicher Generationseffizienz g aus dem geminalen Ladungsträgerpaar (D^+A^-) an der DCVnT:C₆₀-Grenzfläche hervorgehen, löst diesen Widerspruch auf. Die Wahrscheinlichkeit der Dissoziation des geminalen Ladungsträgerpaares als Ausdruck der Effizienz g muss dann mit größerer Kettenlänge ansteigen. Entsprechend führt die verringerte Rekombination des geminalen Ladungsträgers in den Triplettzustand zur Abnahme der indirekten Triplettpopulation mit zunehmender Kettenlänge.

Die Dissoziationswahrscheinlichkeit des geminalen Ladungsträgerpaares wurde von Arkhipov *et al.* [156] diskutiert. An der Grenzfläche zwischen Donor (ausgedehntes Polymer) und Akzeptor werden Partialladungen ausgetauscht, d.h. es bildet sich ein Dipol heraus. Die Rollen von Donor und Akzeptor sind hier ohne Einschränkung der Allgemeinheit willkürlich gewählt. Das geminale Ladungsträgerpaar unterliegt an dieser Grenzfläche der Coulomb-Wechselwirkung. Durch die Präsenz der Partialladungen an der Grenzfläche ist das Loch auf einem Segment des Polymers lokalisiert, mit einiger Entfernung von der Grenzfläche ist eine Delokalisierung des Lochs auf dem Polymer möglich. Für das Loch auf dem Polymer ist der delokalisierte Zustand energetisch günstiger, um diesen zu erreichen, ist die Coulomb-Anziehung des Elektron-Loch-Paares zu überwinden. Dies kann effektiv zu einem Energiegewinn des Gesamtsystems durch Dissoziation der Ladungsträger führen. Für kleine Moleküle müsste eine solche Diskussion um eine Beziehung zwischen der Kettenlänge (Delokalisierung des Ladungsträgers) und der Dissoziationsrate erweitert werden.

Zusammenfassend geht der mit zunehmender Kettenlänge ansteigende Beitrag der Kationenpopulation in den DCVnT:C₆₀-Mischschichten mit einer Abnahme der indirekten Triplettbesetzung einher. Diese Beobachtung ist konsistent mit der Erwartung, die aus der Veränderung des Energieniveauschemas am Heteroübergang zwischen DCVnT und C₆₀ resultiert (Abschnitt 5.2).

6.5.2. Extrapolation von T=10K auf Raumtemperatur

Die Messung zur photoinduzierten Absorption nach Abschnitt 6 wurden bei tiefen Temperaturen im Heliumbad durchgeführt. Begründet ist dies durch die im Vergleich zur Raumtemperatur großen Lebensdauern der zu beobachtenden Übergänge. Die Lebensdauer des Übergangs ist im quasi-stationären Fall dem Messsignal der photoinduzierten Absorption ($-\Delta T/T$) proportional (Abschnitt 4.3.5).

Um die Relevanz der Ergebnisse der photoinduzierten Absorption für die Anwendung in Solarzellen zu zeigen, wird im Folgenden eine qualitative Diskussion zur Extrapolation mittels PIA-Messungen bei höheren Temperaturen (10-200K) gegeben.

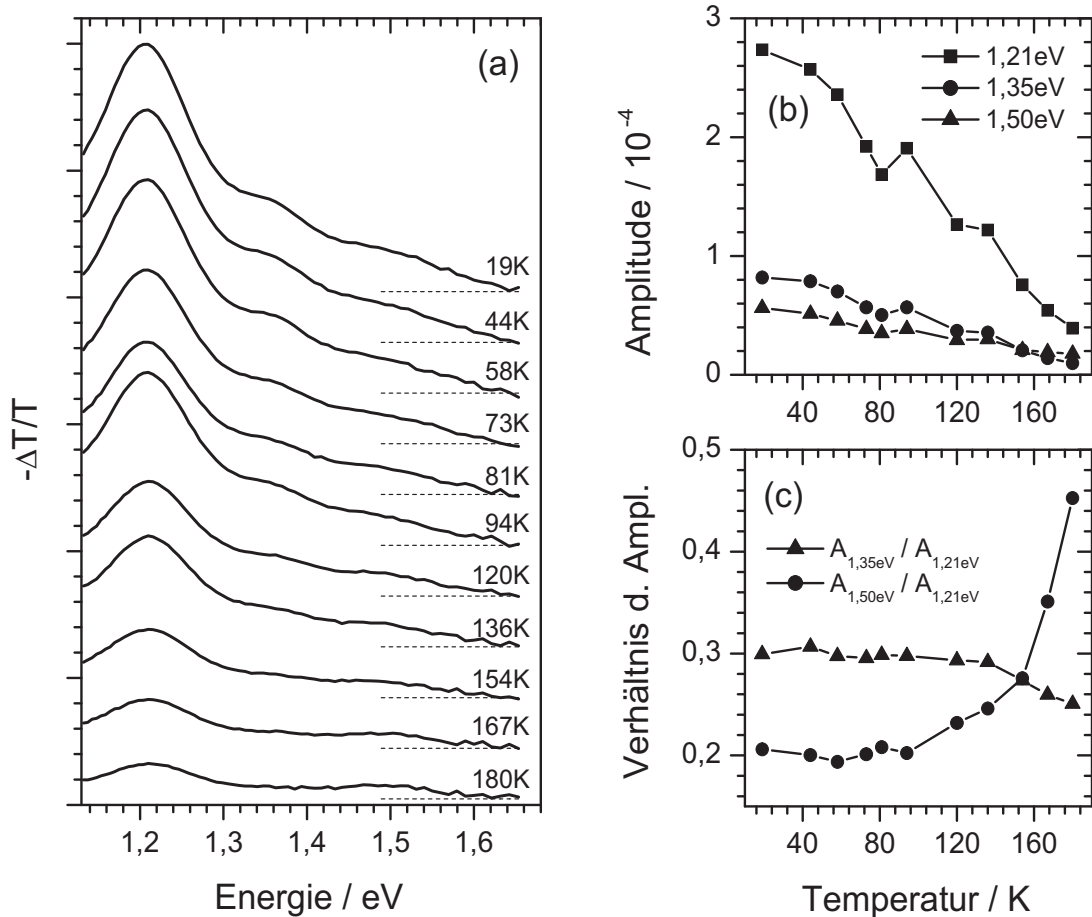


Abbildung 6.14.: (a) Photoinduzierte Absorption einer DCV5T:C₆₀-Mischschicht (40nm, 1:1 Molverhältnis) im Energiebereich 1,1eV-1,7eV, $f = 175\text{Hz}$; die Spektren sind in der Darstellung gegeneinander verschoben, die gestrichelte Linie repräsentiert jeweils die additive Konstante der Anpassung ($4,9 \times 10^{-5}$, siehe Text).

(b) Amplitude der Gaussfunktionen bei 1,21eV, 1,35eV (DCV5T-Triplett) und 1,50eV (DCV5T-Kation) in Abhängigkeit der Temperatur.

(c) Verhältnis der Amplituden aus (b), bezogen auf die Amplitude des Übergangs bei 1,21eV. Die Anpassung der Messdaten an die Gaussfunktionen ist im Text beschrieben.

In Abb. 6.14 ist die photoinduzierte Absorption einer DCV5T:C₆₀-Mischschicht mit Molverhältnis 1:1 dargestellt. Es wurde der spektrale Ausschnitt 1,1eV – 1,7eV gewählt, dies entspricht der Detektion mit der Si-Photodiode. Das manuelle Wechseln zwischen den beiden Detektoren (Si/InGaAs) für die separaten spektralen Messbereiche wurde aus Stabilitätsgründen (Regelung der eingestellten Temperatur, Anregungsleistung) nicht durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit wurde während des schrittweisen Abkühlens der Probe von Raumtemperatur hin zu Heliumtemperatur aufgenommen. Der bei 1,21eV beobachtete Übergang ist einer Triplet-Triplett-Anregung des DCV5T zuzuordnen, bei 1,50eV absorbiert das positiv geladene Molekülkation DCV5T⁺ (Abschnitt 6.1).

Die aufgenommenen Spektren sind in der Darstellung Abb. 6.14a jeweils gegeneinander verschoben (um 4×10^{-4}). Die Spektren wurden mit drei Gaussfunktionen angepasst, zwischen Triplet (1,21eV) und Kation (1,50eV) existiert ganz offensichtlich ein dritter Übergang. Die Gaussfunktionen $g_i(E_i)$ enthalten als freie Parameter die Amplitude (A_i) und Breite (ω_i , FWHM) und die Energie E_i des Übergangs. Zusätzlich wird eine additive Konstante (f) betrachtet. Diese dient einer besseren Anpassung der Gaussfunktionen an den Datensatz, was durch den eingeschränkten Messbereich nötig wird (weitere Tripletübergänge durch vibronische Progression und ausgebleichten Grundzustand). Die in der Anpassung freie, aber für alle Datensätze identische Konstante ist mit $4,5 \times 10^{-5}$ klein gegenüber den Amplituden A_i .

Die entsprechend $3 \times 3 + 1 = 10$ freien Parameter für die Anpassung einer Messkurve werden durch die Verwendung festgehaltener Werte der additiven Konstante und der Breite des Übergangs für die jeweiligen Temperaturen (11 Datensätze) bestimmt. Die Amplitude A_i (11x3) ist für jede Temperatur ein freier Parameter der Anpassung. Es wird jeweils nur eine Breite ω_i und nur eine Energie E_i des Übergangs i für alle Temperaturen betrachtet. Obwohl die inhomogene Verbreiterung der Übergänge real von der Temperatur abhängt, wird diese Einschränkung freier Parameter zugunsten einer konsistenten Anpassung vorgenommen. Da im Folgenden der mittlere Übergang E_2 als Progression des Triplet E_1 interpretiert wird, ist eine teilweise Berücksichtigung der inhomogenen Verbreiterung durch die Freiheit der Amplituden gewährleistet. Eine Verbreiterung des Übergangs im Experiment führt in der Anpassung mit festgehaltener Breite w_i zu einer geringfügigen Verstärkung der Amplitude. Mit diesem Vorgehen werden drei (statt 33) Werte für die Breite (und ebenso viele für die Energie) der Übergänge ermittelt. Die Breite der einzelnen Übergänge ist mit $w_1=0,11\text{eV}$ ($E_1=1,21\text{eV}$), $w_2=0,11\text{eV}$ ($E_2=1,35\text{eV}$) und $w_3=0,14\text{eV}$ ($E_3=1,49\text{eV}$) klein, die Breite der Übergänge entspricht in etwa der spektralen Separation. Die angepassten Amplituden A_i tragen damit hauptsächlich die Information für den jeweiligen Spektralbereich (E_i).

Insgesamt wurden an die 11 Datensätze drei Gaussfunktionen mit einer gemeinsamen additiven Konstante angepasst ($\sum g_i(E_i) + f$) und die 18 freien Parameter durch Minimierung der quadratischen Abweichung bestimmt. Die Amplituden A_i sind in Abb. 6.14b dargestellt. Mit zunehmender Temperatur ist eine Abnahme der Amplitude zu beobachten. Die leichte Schwankung der Amplitude mit der Temperatur (z.B. für 100K) wird auf zwei Ursachen zurückgeführt. Zum einen ist die Halterung der

Probe im Kryostat durch eine ca. 30cm lange Verbindung am oberen Abschluss aufgehängt; aufgrund der Wärmeausdehnung verkürzt sich dieser Halter beim Abkühlen um ca. 1-2mm. Entsprechend muss die Position der Probe relativ zur Anregung nachjustiert werden. Zum anderen ist durch die Verkapselung ein geringfügiger Anteil der Anregung durch Mehrfachreflektion (Glas, ca. 4% Reflektion je Oberfläche) bestimmt. Die Bedingung für konstruktive und destruktive Interferenz ändern sich mit der Temperatur aufgrund der Wärmeausdehnung des Glases⁶.

Aufgrund dieser Unsicherheiten wird bevorzugt das Verhältnis der Amplituden betrachtet. Die in erster Näherung der Amplitude proportionalen Einflüsse entfallen damit. In Abb. 6.14c ist jeweils das Verhältnis der Amplitude des 1,35eV-Übergangs und des 1,50eV Übergangs (Kation) gegenüber der Amplitude des Triplettsignals (1,21eV) aufgetragen. Der mittlere Übergang (1,35eV) und der Triplettübergang stehen in einem von der Temperatur weitgehend unabhängigen Verhältnis von etwa 0,3. Der mittlere Übergang könnte demnach durch eine vibronische Progression des Triplettzustands erklärt werden. Die energetische Differenz der Übergänge (0,14eV) ist typisch für C=C Schwingungen [19], s.a. Abschnitt 2.2 (interne Phononen).

Das Verhältnis der Amplituden zwischen Kation (1,50eV) und Triplett (1,21eV) ist für kleine Temperaturen ($T < 100\text{K}$) konstant (0,2), steigt aber zu großen Temperaturen ($T > 100\text{K}$) hin deutlich an. Im Spektrum für $T=180\text{K}$ in Abb. 6.14a hebt sich der Kationenübergang bei 1,50eV deutlich vom Hintergrund ab. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Verhältnis der quasi-stationären Besetzungsdichte als Produkt aus Lebensdauer und Generation zwischen Kation und Triplett. Unter der Annahme einer Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer, die gleichartig für beide Spezies ist, kann die Verschiebung des Verhältnisses der Amplituden auf eine thermisch aktivierte Dissoziation zurückgeführt werden. Die Aktivierungsenergie lässt sich dann grob aus dem Anstieg des Verhältnisses bei $T=100\text{K}$ zu 8,5meV abschätzen. Aus der Frequenzabhängigkeit der PIA-Signal bei E_i kann die Unterscheidung nicht eindeutig getroffen werden, das Signal-Rausch-Verhältnis ist hierfür nicht ausreichend. abcde

Diskutiert man die thermisch aktivierte Dissoziation in freie Ladungsträger, kann für Raumtemperatur mit $T=295\text{K}$ ($\approx 25\text{meV}$) eine höhere Generationsrate erwartet werden. Zur Illustration sei auf die Dissoziationsrate nach Abschnitt 2.5.2 verwiesen. Mit einer geschätzten Aktivierungsenergie von 8,5meV ist das Verhältnis der Dissoziationsraten zwischen Raumtemperatur ($T=295\text{K}$) und Heliumtemperatur ($T=10\text{K}$) mit $1,6 \times 10^4$ sehr groß. Es liegt demnach nahe, die guten Resultate im Hinblick auf die externe Quantenausbeute der Solarzellen mit DCV5T:C₆₀-Heteroübergang ($> 50\%$) [7] durch thermisch aktivierte Dissoziation zu erklären. Die Triplettzustände, die bei Heliumtemperatur beobachtet werden, repräsentieren demzufolge die energetische Relation zwischen Triplett und Ladungsträger, was bereits in Abschnitt 2.5.2 diskutiert wurde. Eine unmittelbare Schlussfolgerung aus den PIA-

⁶Längenausdehnungskoeffizient α von Glas: $1,0 \times 10^{-5}\text{K}^{-1}$. Die Längenausdehnung $\Delta l = \alpha l_0 \Delta T$ mit der Ausgangslänge l_0 (Glasschichtdicke ca. 1mm, Abstand der Kavität ca. 1mm) liegt bei einer Temperaturdifferenz ΔT von 100K mit ca. $1\mu\text{m}$ im Bereich der Anregungswellenlänge.

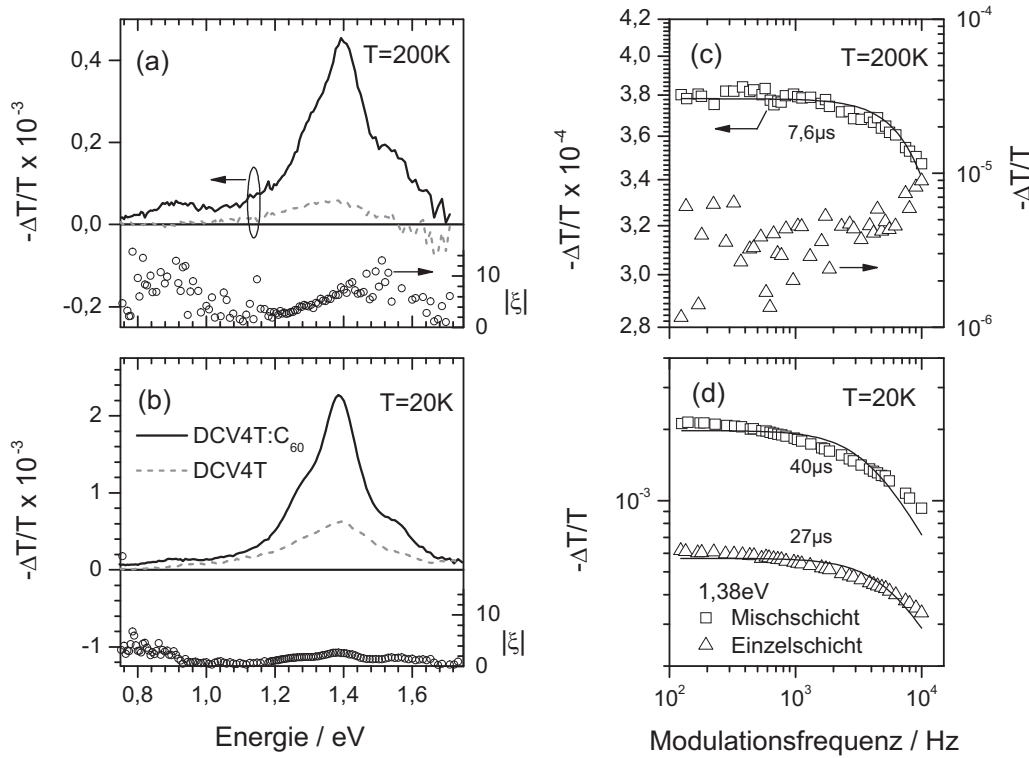


Abbildung 6.15.: Photoinduzierte Absorption (In-Phase) einer DCV4T-Einzelschicht (15nm) und einer DCV4T:C₆₀-Mischschicht (30nm, 1:1 Molverhältnis) bei $f=175\text{Hz}$, $I_p=300\text{mW}/\text{cm}^2$ für hohe und niedrige Temperaturen:
Links: Spektren für (a) $T=200\text{K}$ und (b) $T=20\text{K}$ sowie normierte Differenz ξ nach Gl. (6.1);
Rechts: Frequenzabhängigkeit des Triplettübergangs (Amplitude) bei 1,38eV für (c) $T=200\text{K}$ und (d) $T=20\text{K}$ sowie Anpassung nach monomolekularer Rekombination nach Gl. (4.32): (c) $7,6\mu\text{s}$ Mischschicht; (d) $40\mu\text{s}$ Mischschicht und $27\mu\text{s}$ Einzelschicht.

Spektren bei $T=10\text{K}$ auf die Effizienz der Solarzellen bei $T=295\text{K}$ ist entgegen einer Darstellung in der Literatur [72, 181] unzulässig.

Diese Aussage zur Relativierung der Schlussfolgerungen aus den PIA-Spektren bei $T=10\text{K}$ auf Raumtemperatur gilt unabhängig von der Feststellung einer thermisch aktivierten Dissoziation. Das Verhältnis der quasi-stationären Besetzungsdichte von Kation und Triplett als Produkt aus Lebensdauer und Generation steigt mit der Temperatur. Diese Größe ist letztlich für die photovoltaische Anwendung entscheidend.

Die Verschiebung der quasi-stationären Besetzungsdichte hin zum Oligothiophen-Kation ist für DCV4T:C₆₀-Mischschichten ebenso zu beobachten. In Abb. 6.15 sind die PIA-Spektren für tiefe (20K) und hohe (200K) Temperaturen wiedergegeben. Der Übergang bei 1,4eV wurde in Abschnitt 6.2 dem DCV4T-Triplett zugeordnet, während bei 0,9eV das Kation angeregt wird ($D_0 \rightarrow D_1$). Bei $T=20\text{K}$ ist der Kationenübergang recht schwach ausgeprägt. Die normierte Differenz ξ in Gl. (6.1)

zwischen Mischschicht (MS) und Einzelschicht (ES) wurde genutzt, um den Beitrag der Kationen im Spektrum aus dem dominanten Triplettssignal heraus zu filtern.

Bei hohen Temperaturen ($T=200\text{K}$) in Abb. 6.15a ist das PIA-Signal klein gegenüber tiefen Temperaturen, Abb. 6.15b. Diese Abnahme ist auf die Verringerung der Lebensdauer zurückzuführen. Für den Triplettübergang bei $1,38\text{eV}$ findet man in der Mischschicht $-\Delta T/T = 0,45 \times 10^{-3}$ mit einer Lebensdauer von $7,6\mu\text{s}$ bei $T=200\text{K}$. Für tiefe Temperaturen, bei $T=20\text{K}$, findet man eine längere Lebensdauer $40\mu\text{s}$ (Faktor 5,2 gegenüber $T=200\text{K}$), das PIA-Signal steigt auf $2,3 \times 10^{-3}$ (Faktor 5,1). In der Einzelschicht nimmt das PIA-Signal bei $1,38\text{eV}$ etwas stärker zu, $-\Delta T/T = 6,0 \times 10^{-5}$ bei $T=200\text{K}$ im Vergleich zu $-\Delta T/T = 6,3 \times 10^{-4}$. Eine Anpassung der Lebensdauer in Abb. 6.15c ist für das kleine Signal der Einzelschicht bei $T=200\text{K}$ allerdings nicht mehr sinnvoll.

6.6. Heteroübergang mit stärkerem Akzeptor: DCV5T:NTCDA

Die Spektren der photoinduzierten Absorption an den DCV n T:C₆₀-Mischschichten in Abschnitt 6.3 wurden durch gemischt auftretende Beiträge von Triplettexzitonen und Ladungsträger interpretiert. Diese Zuordnung sowie die daraus folgende Argumentation bezüglich des Energie- und Elektronentransfers, die zur Erklärung der indirekten Triplettbesetzung herangezogen wurde, soll hier einer weiteren Konsistenzprüfung unterzogen werden. Dazu wurden im Donor-Akzeptor-Heteroübergang mit DCV5T als Donor eine im Vergleich zu C₆₀ stärkere Akzeptorsubstanz untersucht. NTCDA (1,4,5,8-Naphthalentetracarbonsäuredianhydrid) ist ein solcher stärkerer Akzeptor, d.h. gegenüber C₆₀ liegen sowohl das HOMO-Niveau als auch das LUMO-Niveau tiefer; die Molekülstruktur ist in Abb. 4.2 wiedergegeben.

Das HOMO-Niveau wurde aus UPS-Messungen zu $-7,97\text{eV}$ bestimmt [182]. Dieser Wert wurde durch quantenchemische Rechnungen bestätigt, wobei ein Vergleich mit dem experimentell sehr ausführlich untersuchten Material PTCDA (3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid) herangezogen wurde. Da sich das Perylen- und das Naphthalenderivat in ihren chemischen Substituenten gleichen, konnte die Differenz der rechnerisch bestimmten HOMO-Niveaus von PTCDA und NTCDA verwendet werden. Durch Vergleich mit dem HOMO-Niveau von PTCDA bei $-6,8\text{eV}$ aus UPS-Messungen [183] wurde in NTCDA auf ein HOMO-Niveau von $-8,0\text{eV}$ geschlossen [184].

Die Absorptionskante des NTCDA (Abb. 6.16) liegt etwa bei $3,0\text{eV}$. Mit IPES-Messungen [182] wurde das LUMO-Niveau zu $-4,02\text{eV}$ bestimmt. Die elektronische Bandlücke aus den UPS/IPES-Messungen ($3,95\text{eV}$) übertrifft die optische Bandlücke ($3,0\text{eV}$) deutlich. Ebenso wie C₆₀ mit einem HOMO bei $-6,2\text{eV}$ und einem LUMO bei $-3,9\text{eV}$ (Abschnitt 5.2) wirkt NTCDA am Heteroübergang zu DCV5T ebenfalls als Elektronen-Akzeptor. Die Charakterisierung als *stärkerer* Akzeptor resultiert aus den gegenüber C₆₀ tiefer liegenden Energieniveaus und damit einer gegenüber

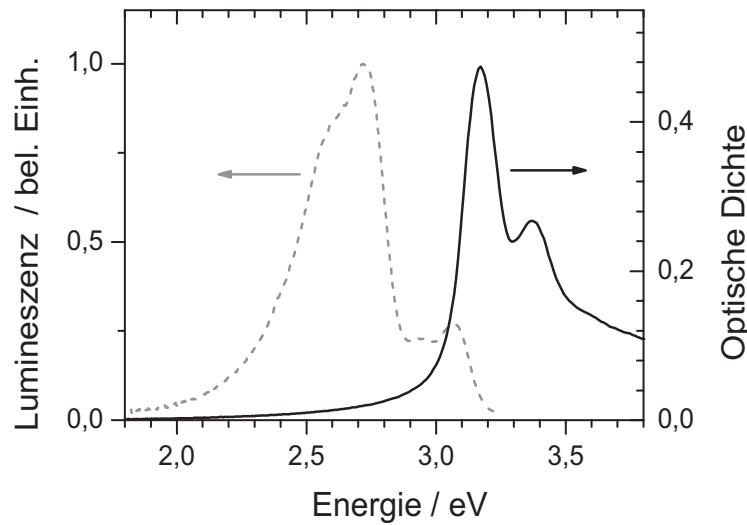


Abbildung 6.16.: Absorptions- und Emissionsspektrum einer aufgedampften NTCDA-Schicht (31nm, angenommene Massendichte $1,5\text{g}/\text{cm}^3$) auf Glassubstrat.

DCV5T:C₆₀ (Abschnitt 5.2) größeren Differenz der HOMO-Energien ΔE_H sowie der LUMO-Energien ΔE_L am DCV5T:NTCDA-Heteroübergang.

Folglich ist auch die effektive Energielücke ΔE_{DA} zwischen dem HOMO-Niveau des Donors und dem LUMO-Niveau des Akzeptors in DCV5T:NTCDA kleiner als in DCV5T:C₆₀. Die Energie der am Heteroübergang getrennten, freien Ladungsträger ist in erster Näherung mit ΔE_{DA} verknüpft. Da die Energie im DCV5T-Triplettzustand von der beigemischten Akzeptorsubstanz unabhängig ist, verschiebt sich die energetische Relation zwischen den DCV5T-Triplettexzitonen und den freien Ladungsträgern in der DCV5T:Akzeptor-Mischschicht. Daher ist an der Grenzfläche zwischen DCV5T und NTCDA eine Generation freier Ladungsträger *ohne* Rekombination in den Triplettzustand des DCV5T wahrscheinlicher als dies für DCV5T:C₆₀ der Fall ist.

Mittels photoinduzierter Absorption an DCV5T:NTCDA-Mischschichten wurde diese Vermutung geprüft. In Abb. 6.17c ist das PIA-Spektrum einer 30nm dicken DCV5T:NTCDA-Mischschicht (jeweils 15nm mit gleichen Raten gedampft) dargestellt. Zwei deutlich getrennte spektrale Übergänge bei 0,85eV und 1,5eV sind zu erkennen, der höherenergetische Übergang zeigt eine stark ausgeprägte Schulter bei ca 1,7eV. Für Energien größer 1,9eV ist das Ausbleichen des Grundzustandes durch die Absorption des DCV5T als positives Signal überlagert.

Der Vergleich zur DCV5T bzw. DCV5T:C₆₀ in Abb. 6.17a zeigt deutlich, dass der Triplettübergang bei 1,21eV in der DCV5T:NTCDA-Mischschicht *nicht* auftritt. Die normierte Differenz ξ nach Gl. (6.1) wurde in Abschnitt 6.3 eingeführt, um den Beitrag der Ladungsträger (DCV5T-Kationen) im PIA-Spektrum der DCV5T:C₆₀-Mischschicht zu verdeutlichen. Der Vergleich zwischen der normierten Differenz ξ in Abb. 6.17b mit dem Spektrum der DCV5T:NTCDA-Mischschicht in Abb. 6.17c ist sehr deutlich. Die zwei Übergänge im PIA-Spektrum der DCV5T:NTCDA-Misch-

schicht bei 0,85eV und 1,5eV können dem positiv geladenen Kation des DCV5T zugeordnet werden (Abschnitt 6.1). Das Spektrum der NTCDA-Anionen ist nicht bekannt, der Übergang bei 1,7eV könnte hier zugeordnet werden.

Die verwendete Anregungswellenlänge der photoinduzierten Absorption ist 514nm. In der DCV5T:NTCDA-Mischschicht wird nur DCV5T angeregt, NTCDA absorbiert nicht (vgl. Abb. 6.16). Die DCV5T-Fluoreszenz ist in der Mischschicht gelöscht (stationäre Photolumineszenzmessung). Ein Energietransfer ähnlich DCV3T:C₆₀ ist durch die optische Bandlücke der NTCDA (3,0eV) ausgeschlossen. Die energetische Relation der HOMO- und LUMO-Niveaus am Heteroübergang legt einen Elektronentransfer in der DCV5T:NTCDA-Mischschicht nahe, im Spektrum der photoinduzierten Absorption wurden die DCV5T-Kationenübergänge D₀ → D₁ und D₀ → D₃ identifiziert. Das Fehlen einer Triplettabsorption ist dementsprechend durch eine effektive Ladungsträgertrennung am DCV5T:NTCDA-Heteroübergang ohne Rekombination in den Triplettzustand, d.h. indirekte Besetzung des DCV5T Triplettzustands, zu erklären.

Zu Beginn dieses Abschnitt wurde die Korrelation zwischen ΔE_{DA} und der Energie der DCV5T-Triplettexzitonen (T₁–S₀) diskutiert. Das Fehlen der DCV5T-Triplettabsorption im PIA-Spektrum in Abb. 6.17c legt daher die Relation

$$\Delta E_{D,NTCDA} < T_1 - S_0 \quad (6.8)$$

nahe. In den DCV5T:C₆₀-Mischschichten führt die Beobachtung des DCV5T-Triplettexzitonen in den PIA-Spektren hingegen zu

$$T_1 - S_0 < \Delta E_{D,C_{60}} \quad (6.9)$$

Die Differenz zwischen der LUMO-Energie von C₆₀ und NTCDA (0,12eV) ist direkt mit ΔE_{DA} in DCV5T:C₆₀ und DCV5T:NTCDA verknüpft, beide Werte stammen aus Messungen mit inverser Photoelektronen-Spektroskopie. Die zusammengefasste Relation

$$E_{D,NTCDA} < T_1 - S_0 < \Delta E_{D,C_{60}} \quad (6.10)$$

führt dann zu der Aussage

$$\Delta E_{D,C_{60}} - (T_1 - S_0) \leq 0,12\text{eV} \quad (6.11)$$

Die in der Temperaturabhängigkeit der PIA-Spektren der DCV5T:C₆₀-Mischschicht diskutierte thermische aktivierte Dissoziation erhält so einen zusätzlichen Beleg.

Diese Abschätzung beruht auf der mit Unsicherheiten behafteten Differenz der LUMO-Niveaus zwischen NTCDA und C₆₀. Zudem wurde in diesem Bild die Unterscheidung in geminale und freie Ladungsträger sowie der mögliche Einfluss eines Grenzflächendipols nicht betrachtet. Die Abschätzung soll im wesentlichen der Illustration des Ladungstransfers und der möglichen Rekombination in den Triplettzustand dienen.

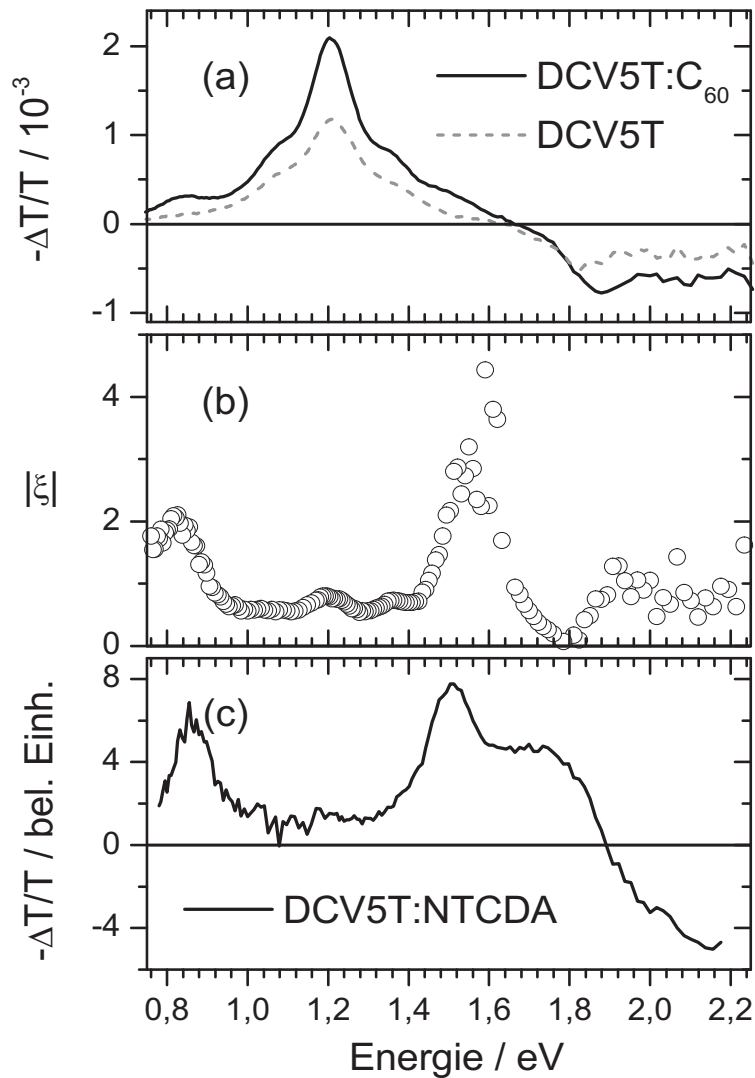


Abbildung 6.17.: (a) Photoinduzierte Absorption (In-Phase) einer DCV5T-Einzelschicht und einer DCV5T:C₆₀-Mischschicht, reproduziert aus Abb. 6.3, $f=175\text{Hz}$, $I_p=300\text{mW/cm}^2$, $T=20\text{K}$; DCV5T-Triplett-Triplett-Absorption bei 1,21eV. (b) Absorption der DCV5T⁺-Kationen entsprechend des Absolutbetrags der normierten Differenz ξ aus (a) nach Gl. (6.1) zwischen DCV5T:C₆₀ und DCV5T. (c) Photoinduzierte Absorption (In-Phase) der DCV5T:NTCDA-Mischschicht (15:15nm) bei $T=20\text{K}$, $f=170\text{Hz}$.

7. Anwendung der DCV n T in Solarzellen

Das in den PIA-Spektren beobachtete Wechselspiel zwischen der Generation von Ladungsträgern und Triplettzuständen in DCV n T:C₆₀-Mischschichten hat direkten Einfluss auf den Wirkungsgrad der Solarzellen mit diesem Heteroübergang. Der im folgenden Abschnitt diskutierte Vergleich der Solarzellen mit DCV n T ($n \geq 4$) und Fullerenen C₆₀ führt auf eine Diskrepanz der Forderung nach hoher Leerlaufspannung der Solarzelle und effektiver Ladungsträgertrennung am Heteroübergang. Im Anschluss wird die photoinduzierte Absorption an einer DCV6T/C₆₀-Solarzelle diskutiert und die konsistente Feldabhängigkeit der Triplett- und Ladungsträgergeneration dargestellt. Die indirekte Triplettbesetzung des DCV3T, die durch den Energietransfer am Heteroübergang zu C₆₀ hervorgerufen wird, kann in den „Ping-Pong“-Solarzellen ausgenutzt werden.

7.1. Einfluss auf Leerlaufspannung und Sättigungsfaktor

Wie bereits in Abschnitt 3.3 diskutiert, wurde in Polymer:PCBM-Solarzellen der empirische Zusammenhang

$$qU_{oc} = \Delta E_{DA} - 0,3\text{eV} \quad (7.1)$$

zwischen der Leerlaufspannung (U_{oc}) und der Differenz der LUMO-Energie des Akzeptors und der HOMO-Energie des Donors (ΔE_{DA}) gefunden [69], wobei q die Elementarladung ist. Eine direkte Konsequenz der Verringerung der Energiedifferenz ΔE_{DA} ist die Reduktion der Leerlaufspannung. In Abschnitt 5.2 wurde eine solche Verringerung von ΔE_{DA} mit zunehmender Anzahl der Thiopheneinheiten n am DCV n T:C₆₀-Heteroübergang festgestellt. Um den Einfluss der Variation der Kettenlänge auf die Leerlaufspannung $V_{oc}(\Delta E_{DA})$ zu überprüfen, werden drei gleichartige Proben gegenübergestellt, die von Christian Uhrich¹ (DCV4T), Kerstin Schulze (DCV5T) und David Wynands (DCV6T) hergestellt und vermessen wurden [137].

Die Struktur dieser Solarzellen hat eine gleichartige Schichtfolge: Indiumzinnoxid (ITO)/ Au (1nm) / HTL / *Donor* (10nm) / C₆₀ (40nm) / 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin (BPhen, 6nm) / Al (100nm), wobei die *Donor*-Schicht entweder DCV4T

¹Christian Uhrich, Kerstin Schulze und David Wynands sind derzeit Mitarbeiter am Institut für Angewandte Photophysik der Technischen Universität Dresden

(Zelle A), DCV5T (Zelle B) oder DCV6T (Zelle C) ist. HTL bezeichnet eine p-dotierte Löchertransportschicht mit der Schichtfolge: p-dotiertes 4,4',4''-Tris(2-naphthylphenylamino)triphenylamin (TNATA, 30nm) / p-dotiertes N,N' -Di-[(1-naphthyl)- N,N' -diphenyl]-1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin (α -NPD, 10nm) / intrinsisches α -NPD (5nm).

Als Dotand wurde das geschützte Akzeptormaterial NDP2 der Firma Novaled AG (Dresden, Deutschland) mit Dotierkonzentrationen von 2,5 mol % in TNATA und 20 mol % in α -NPD verwendet. Die p-Dotierung der Löchertransportschicht erhöht die Leitfähigkeit und verbessert das Kontaktverhalten zur Anode [111, 115]. Der Dotierungseffekt unter Verwendung von NDP2 ist mit dem von F4-TCNQ (3,6-Bis(dicyanomethylen)-1,2,4,5-tetrafluorocyclohexa-1,4-dien) vergleichbar [7]. Der Dotand NDP2 wird aufgrund einer höheren Sublimationstemperatur verwendet, was zu einer besseren Handhabung im Hochvakuum führt. Die Vorteile des Konzeptes der Dotierung der Transportschichten wurden in Abschnitt 3.4 diskutiert. Der Einfluss der Dotierung der Löchertransportschicht wurde für diesen Typus der Solarzellen mit DCV5T als aktives Donor-Material in Ref. [7] dargestellt.

BPhen wirkt als sehr dünne, exzitonenblockierende Schicht. Die Abscheidung des Metall-Deckkontakts (Aluminium) auf dem BPhen erzeugt Defektzustände in der Bandlücke und ermöglicht so den Elektronentransport zwischen C_{60} und der Kathode. Diese Wirkungsweise wurde bereits für das chemisch sehr ähnliche Material Bathocuproin beschrieben [185]. Die Betriebsparameter der Solarzellen sind in Tab. 7.1 zusammengefasst, in Abb. 7.1 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien dargestellt.

Zelle	Donor Material	U_{oc}/V	FF	$j_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	j_{-1V}/j_{sc}
A	DCV4T	1,13 V	27,6%	5,9	1,32
B	DCV5T	1,00 V	50,6%	11,4	1,10
C	DCV6T	0,93 V	46,0%	7,7	1,15

Tabelle 7.1.: Solarzellen mit der Schichtstruktur: ITO / Au(1) / p-dotiertes TNATA(30) / p - dotiertes NPD(10) / NPD(5) / Donor (10)/ C_{60} (40) / BPhen(6) / Al(100): Leerlaufspannung U_{oc} , Kurzschlussstrom j_{sc} , Füllfaktor (FF) und Sättigungsfaktor j_{-1V}/j_{sc} unter Beleuchtung, nominell 130mW/cm² mit simuliertem AM1.5G-Sonnenspektrum. Werte in Klammern geben die Schichtdicken in nm an. Zur Berechnung des Wirkungsgrads muss ein Fehlanpassungsfaktor von ca. 0,7 (*mismatch*) beachtet werden.

Die effektive Energiedifferenz ΔE_{DA} , die für den DCVnT: C_{60} -Heteroübergang in Abschnitt 5.2 im Detail diskutiert wurde, nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab: $\Delta E_{DA} = 1,76\text{eV}$ ($n = 4$), $1,53\text{eV}$ ($n = 5$) bis $1,32\text{eV}$ ($n = 6$). Die Differenz zwischen $n = 4$ und $n = 5$ ($\delta(\Delta E_{DA}) = 0,23\text{eV}$) sowie zwischen $n = 5$ und $n = 6$ ($\delta(\Delta E_{DA}) = 0,21\text{eV}$) resultiert aus der Differenz der zugehörigen HOMO-Niveaus des Donors in Tab. 5.2.

Die mit zunehmender Kettenlänge kleiner werdende effektive Energielücke geht mit einem Verlust an Leerlaufspannung (Tab. 7.1) einher: $\delta(U_{oc}) = 0,13\text{V}$ im Vergleich von DCV4T und DCV5T und $\delta(U_{oc}) = 0,09\text{V}$ von DCV5T und DCV6T. Eine lineare Ausgleichsgerade führt für die drei Datenpunkte auf die Korrelation: $eU_{oc} = 0,46 \times$

$\Delta E_{DA} = 0,32\text{eV}$. Der in der Relation gefundene Vorfaktor 0,46 enthält aufgrund der wenigen Datenpunkte eine vergleichsweise große Unsicherheit. Die empirische Relation in Gl. (7.1) wurde von Scharber *et al.* [69] an 26 verschiedenen Donor-Polymeren ermittelt. Dennoch kann diese Tendenz innerhalb der Serie DCV4T, DCV5T und DCV6T in den beschriebenen Solarzellen erkannt werden.

Der Füllfaktor und insbesondere der Sättigungsfaktor, der hier durch das Verhältnis des Solarzellenstroms bei einer angelegten Spannung von -1V und dem Kurzschlussstrom (bei $U = 0\text{V}$) definiert ist, geben einen Hinweis auf die Effizienz der Ladungsträgertrennung am DCV n T:C₆₀-Heteroübergang. Ein kleiner Sättigungsfaktor entspricht einer effizienten Trennung, der ideale Wert 1,0 entspricht einer vollständigen Dissoziation der Exzitonen ohne externes Feld und einem ebenfalls vollständigen Abtransport der Ladungsträger hin zu den Kontakten. Der Transport der Ladungsträger ist in allen Zellen – bedingt durch die gleiche Bauart – als identisch anzunehmen. Mögliche Unterschiede in der Beweglichkeit der DCV n T-Schichten sollten wenig Einfluss haben, da diese recht dünn sind.

In Zelle A (DCV4T) ist der Sättigungsfaktor mit 1,32 weit entfernt vom idealen Fall, die Dissoziation der Ladungsträger ist stark feldabhängig. Der Füllfaktor ist klein, der Wirkungsgrad der Zelle ist entsprechend suboptimal. In den Zellen B (DCV5T) und C (DCV6T) ist der Sättigungsfaktor nahezu optimal (1,10), die Zelle entspricht der derzeitigen durchschnittlichen Erwartung (Wirkungsgrade um 2-3 %), was auch durch die akzeptablen Füllfaktoren bestätigt wird.

Die Oligothiophenderivate wurden aufgrund der geringen Mengen in der Form genutzt, wie sie aus der Synthese geliefert wurden, und nicht mittels Gradientensublimation gereinigt. Die kleinen Unterschiede zwischen DCV5T und DCV6T (Füllfaktor, Sättigungsfaktor und Kurzschlussstrom) können aus Verunreinigungen resultieren, welche einen großen Einfluss auf den Wirkungsgrad der Solarzellen haben [117]. Eine teilweise Reinigung wurde durch langsame Erwärmung im Verdampfungsprozess erzielt, dies ist in Abschnitt 4.1 beschrieben.

Die Strom-Spannungs-Charakteristiken der Zellen A, B und C sind in Abb. 7.1 dargestellt. Zelle B mit DCV5T zeigt einen leicht *S*-förmigen Verlauf im Bereich der Leerlaufspannung, dieses Verhalten ist in Zelle A (DCV4T) stark ausgeprägt. Es muss eine relativ große Spannung angelegt werden, um einen Strom in Vorwärtsrichtung durch das Bauelement zu treiben (Elektronen fließen von der Kathode (Al) in Richtung Anode (ITO), Löcher von der Anode in Richtung Kathode). Die hohe Spannung wird durch eine Barriere zwischen NPD und DCV n T verursacht. Mit der Verschiebung des HOMO-Niveaus innerhalb der DCV n T-Serie wird die Höhe der Barriere beeinflusst.

Die Wahrscheinlichkeit, eine energetische Barriere zu überwinden, wird von Staudigel *et al.* [122] beschrieben. Unter Annahme einer bestimmten Verteilung der Zustandsdichte (DOS, *density of states*) zu beiden Seiten der Barriere, z.B. einer inhomogenen Verbreiterung des HOMO-Niveaus, die durch eine Gaussverteilung mit einer bestimmten Breite σ beschrieben wird, ist der thermisch aktivierte Hüpftransport über eine solche Barriere als Überlappung der Zustandsdichten der benachbarten Schichten definiert. Die Wahrscheinlichkeit des Hüpftransports wird dann durch die

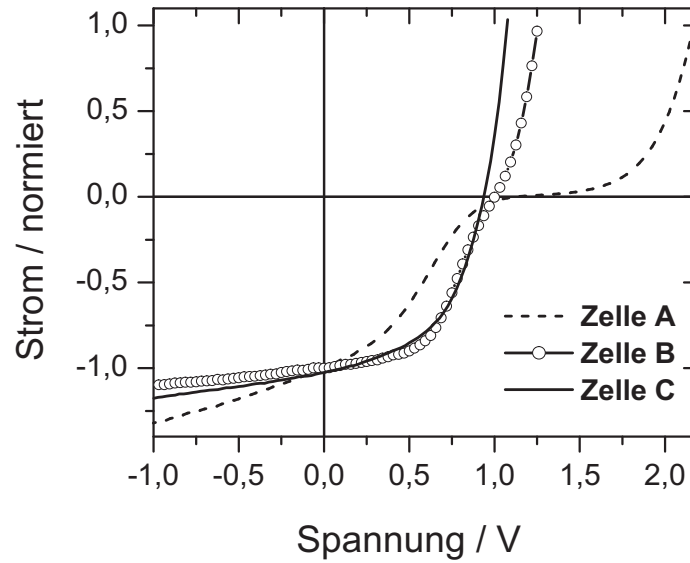


Abbildung 7.1.: Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzellen mit Schichtstruktur: ITO / Au(1) / p-dotiertes TNATA(30) / p-dotiertes NPD(10) / NPD(5) / Donor (10) / C₆₀ (40) / BPhen(6) / Al(100); Donor Material in Zelle (A) DCV4T, (B) DCV5T und (C) DCV6T. Werte in Klammern geben die Schichtdicken in nm an. Kennwerte in Tab. 7.1.

Barrierrhöhe, die mit einem Boltzmann-Term verknüpft ist, wesentlich beeinflusst. Eine Differenz der Barriere von 0,23eV ($\exp(-0,23\text{eV}/k_B T) \approx 10^{-4}$) zwischen DCV5T (Zelle B) und DCV4T (Zelle A) führt dementsprechend zu einer starken Abnahme der Wahrscheinlichkeit für die Löcher, die Barriere zwischen NPD (HTL) und DCVnT zu überwinden. Damit ist auch die Aussage verbunden, dass die Elektronen, die über die Kathode ins C₆₀ injiziert werden, nicht durch den Bereich der Oligothiophene hindurch transportiert werden und an der DCVnT:C₆₀-Grenzfläche ebenfalls eine entsprechende Barriere vorfinden (s. Abschnitt 5.2).

Um zur ursprünglich diskutierten Frage der Leerlaufspannung zurückzukehren, kann man zusammenfassend festhalten, dass Zelle B (DCV5T) sowohl die Forderung nach einer hohen Leerlaufspannung als auch nach effizienter Trennung der Ladungsträger erfüllt und damit innerhalb der Serie der DCVnT (Zellen A-C) mit flachem Heteroübergang zu C₆₀ eine optimierte Solarzelle mit hohem Wirkungsgrad repräsentiert. Eine weitere Erhöhung der effektiven Energiedifferenz am Heteroübergang ΔE_{DA} durch Verringerung der Anzahl der Thiopheneinheiten führt in Übereinstimmung mit Scharber *et al.* [69] zur Erhöhung der Leerlaufspannung. Allerdings zeigt sich, dass dann der Wirkungsgrad der Solarzelle einbricht, Sättigungs- und Füllfaktor weisen auf Probleme der Ladungsträgerdissoziation hin, der Photostrom ist verringert. Wie durch die photoinduzierte Absorption gezeigt wurde, steht die Bildung von Triplettexzitonen in Konkurrenz zur Dissoziation der Ladungsträger.

Bei einer weiteren Erhöhung der effektiven Energiedifferenz ΔE_{DA} , wie dies für DCV3T:C₆₀ der Fall ist, wird die initiale Ladungsträgertrennung am Heteroübergang

durch einen Singulett-Singulett-Energietransfer ersetzt. Die Generation von Ladungsträgern ist dann vollständig unterdrückt, die absorbierte Energie wird im Triplettzustand gespeichert [6, 180].

In Polymer:Polymer-Solarzellen mit hoher Leerlaufspannung wurde eine ähnliche Beeinflussung der Funktionsweise dieser Solarzellen wie in den DCV n T:C₆₀-Zellen gefunden [71]: Eine hohe Leerlaufspannung mit effektiver Ladungsträgertrennung wird von geringen Verlusten durch Rekombination der Ladungsträger in den Triplettzustand begleitet.

7.2. Photoinduzierte Absorption an Solarzellen

Im PIA-Spektrum der DCV6T:C₆₀-Mischschichten wurden zwei DCV6T⁺-Kationenübergänge bei 0,75eV und 1,39eV gefunden, bei 1,12eV absorbiert der DCV6T-Triplettzustand. Als Mechanismus der indirekten Besetzung des Triplettzustands wurde eine Rekombination des geminalen oder freien Ladungsträgers in den Triplettzustand diskutiert (Abschnitt 6.5.1). Die Temperaturabhängigkeit der PIA-Spektren in Abschnitt 6.5.2 legt eine thermisch aktivierte Dissoziation der Triplettexzitonen oder des geminalen Ladungsträgerpaares in freie Ladungsträger nahe.

Dem modifizierten Onsager-Modell in Abschnitt 2.5.2 entsprechend ist die Generation freier Ladungsträger ein thermisch aktivierter und feldabhängiger Prozess. Daher wird eine Feldabhängigkeit in der photoinduzierten Absorption am DCV6T:C₆₀-Heteroübergang erwartet.

Das photoinduzierte Absorptionsspektrum einer DCV6T/C₆₀-Solarzelle mit flachem Heteroübergang, das in Abb. 7.2 dargestellt ist, verändert sich in charakteristischer Weise durch Anlegen einer externen Spannung. Die vermessene Solarzelle hat einen analogen Aufbau zu Zelle C im vorangegangenen Abschnitt: ITO / Au(1) / p-TNATA(32) / p-NPD (10) / NPD (5) / DCV6T (8) / C(60) (40) / BPhen (6) / Al (100), wobei die Zahlen in Klammern die Schichtdicke in nm angeben. Da die Solarzelle auf einem speziell zugeschnittenen Substrat für die Verwendung im Kryostaten präpariert wurde, konnte die Zelle C nicht verwendet werden, die Präparationsbedingungen wurden allerdings gleich gehalten. Wertvolle Zuarbeit zur Kontaktierung und Verwendung der Solarzellen im Kryostaten sowie der PIA-Messung unter Reflektionsgeometrie wurde hier durch die Diplomarbeit von Toni Müller geliefert [66].

Bei tiefen Temperaturen (T=30K) zeigen die Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzelle in Abb. 7.2b wenig Ähnlichkeit mit den vertrauten Kennlinien bei Raumtemperatur (Abb. 7.1). Die Temperaturabhängigkeit der Transportprozesse wurde in Abschnitt 2.6 hervorgehoben. Zudem wird die thermisch aktivierte Überwindung der Energiebarrieren zwischen den einzelnen Schichten der Solarzelle bei kleinen Temperaturen unterdrückt (Abschnitt 7.1), entsprechend werden große Felder benötigt, um einen Vorwärtsstrom durch die Solarzelle zu treiben [122].

Der Kurzschlussstrom ist bei tiefen Temperaturen noch messbar (ca. $-0,6\mu\text{A}$), allerdings wenig aussagekräftig. Zur Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie im Kryo-

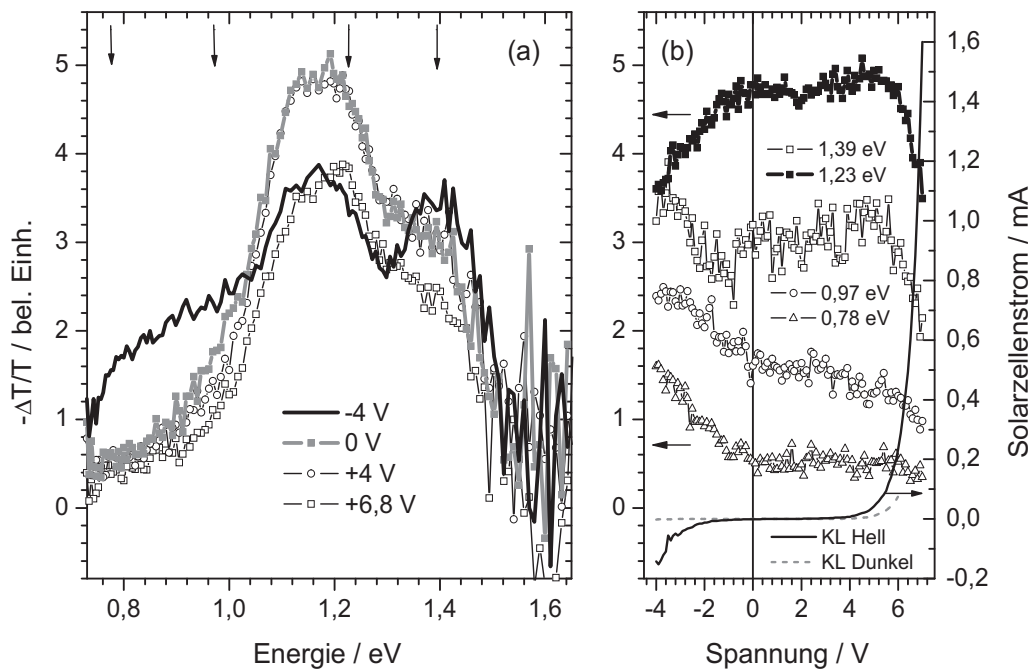


Abbildung 7.2.: Photoinduzierte Absorption an einer DCV6T-Solarzelle (in Reflektion) in Abhängigkeit von der angelegten Spannung. (a) PIA-Spektren bei -4V , 0V , $+4\text{V}$ und $6,8\text{V}$ angelegter Spannung. Die Pfeile geben die spektrale Position ($0,78\text{eV}$, $0,97\text{eV}$, $1,23\text{eV}$ und $1,39\text{eV}$ wieder, für die eine kontinuierliche Spannungsabhängigkeit im Bereich -4 bis $+7\text{V}$ in Abb. (b) aufgenommen wurde (identische Skala $-\Delta T/T$, links). Hell- und Dunkelkennlinie (KL) der Solarzelle unter Beleuchtung mit der Standard-Halogenlampe. $T=30\text{K}$, $f=225\text{Hz}$.

staten wurde die (Standard-) Halogenlampe des PIA-Aufbaus (Teststrahl) verwendet, der Laser war ausgeschaltet. In Rückwärtsrichtung steigt der Strom des Bauelements ab ca. -2V merklich an und erreicht bei -4V eine Größenordnung von ca. $-150\mu\text{A}$. Ohne Beleuchtung ist der Strom bei -4V sehr klein ($-0,7\mu\text{A}$). Der Strom unter Beleuchtung ist auf die in der Solarzelle generierten Ladungsträger zurückzuführen. Der Strom in Vorwärtsrichtung ist bei $+4\text{V}$ noch klein (ca. $7\mu\text{A}$), die Strom-Spannungs Kennlinie ist unter Beleuchtung deutlich asymmetrisch. Bei $+6,8\text{V}$ erreicht der Strom in Vorwärtsrichtung $1,1\text{mA}$; die beleuchtete Fläche der Solarzelle ist im Bereich einiger mm^2 .

Die in Reflektionsgeometrie aufgenommenen Spektren der photoinduzierten Absorption in Abb. 7.2a zeigt bei 0V eine starke Absorption um $1,15\text{eV}$. Eine direkte Absorption der modulierten Anregung (514nm) durch die Transportschichten (TNA-TA, NPD) bzw. BPhen ist ausgeschlossen, wesentliche Eigenschaft der Transportschichten als Konstruktionsprinzip der p-i-n Solarzellen ist deren Transparenz im sichtbaren Bereich [113]. Durch Vergleich mit dem PIA-Spektrum der DCV6T:C₆₀-Mischschicht in Abb. 6.3 wird der Übergang bei $1,15\text{eV}$ als Triplettabsorption des DCV6T interpretiert. Die Schulter bei $1,4\text{eV}$ im PIA-Spektrum bei 0V kann mit dem DCV6T-Kationenübergang $D_0 \rightarrow D_3$ assoziiert werden.

Wird eine positive Spannung von $+4V$ angelegt, verändert sich das PIA-Spektrum kaum. Da im Vergleich zum Kurzschluss ($0V$) entsprechend der Strom-Spannungskennlinie in Abb. 7.2a keine Veränderung des Photostroms beobachtet wird, ist die Konstanz des PIA-Spektrums zu erwarten. Mit einer noch größeren positiven Spannung ($+6,8V$), die zu einem merklichen Strom in Vorwärtsrichtung führt (Abb. 7.2b), wird die Amplitude des gesamten Spektrums reduziert. Da der durch das Bauelement fließende Strom nicht moduliert ist, kann eine Auswirkung auf das Spektrum nicht detektiert werden. Ein Rückgang der modulierten Triplet- und Kationenbesetzungsdichten auf dem DCV6T deutet auf eine Annihilation bzw. Rekombination der jeweiligen Spezies mit dem durch das Bauelement getriebenen, nicht-modulierten Strom hin.

Durch Anlegen einer negativen Spannung ($-4V$), die zu einem Photostrom in Rückwärtsrichtung in Abb. 7.2b führt, ist eine Veränderung des PIA-Spektrums festzustellen. Das Triplettsignal bei $1,15eV$ wird gegenüber dem Kurzschlussfall reduziert, der Beitrag des Kations bei $1,4eV$ steigt an. Im Infrarotbereich unterhalb $1,0eV$ ist eine breite Absorption erkennbar. Entsprechend des festgestellten Photostroms bei $-4V$ führt die modulierte Anregung zur einem Strom mit gleicher Modulationsfrequenz, die Löchertransporterschichten sind dann ebenfalls zeitlich moduliert mit Ladungsträgern besetzt. Entsprechend Abschnitt 6.1 ist die Absorption geladener Moleküle im Infrarotbereich nicht ungewöhnlich, so dass eine Überlagerung der Spektren der Löcher transportierenden Schichten (TNATA, NPD) sowie DCV6T⁺ plausibel erscheint.

Zur Bestätigung dieses Trends wurden in Abb. 7.2b die PIA-Amplituden für vier verschiedene Wellenlängen in Abhängigkeit von der angelegten Spannung aufgenommen. Für $1,39eV$ (DCV6T-Kation) sowie die Infrarotbeiträge ($0,79eV$ und $0,97eV$) steigt das PIA-Signal kontinuierlich mit größer werdender negativer Spannung und damit mit größerem (moduliertem) Photostrom an. Die Amplitude der Tripletabsorption² bei $1,23eV$ verhält sich genau umgekehrt. Hier nimmt das Triplettsignal mit zunehmendem Photostrom in Rückwärtsrichtung ab.

Im Bereich des nahezu konstanten Photostroms ($0V$ bis $+4V$) ist auch die PIA-Amplitude konstant. Für den großen Vorwärtsstrom werden die PIA-Signale aller Übergänge reduziert. Wie bereits ausgeführt wurde, ist dies auf Annihilation bzw. Rekombination der photogenerierten Spezies mit dem nicht modulierten Vorwärtsstrom durch das Bauelement zurückzuführen.

In Abb. 7.3 ist die monomolekulare Lebensdauer der Triplettexzitonen und der Kationen aus der Frequenzabhängigkeit des PIA-Signals bei $1,23eV$ und $1,39eV$ dargestellt. Die Lebensdauer der Kationen ($1,39eV$) bei $-4V$ angelegter Spannung sinkt gegenüber $0V$, obwohl die Amplitude des Übergangs in der quasi-stationären photoinduzierten Absorption ($225Hz$, Reproduktion aus Abb. 7.2) ansteigt. Dieses Verhalten

²Die Abhängigkeit von der angelegten Spannung wurde im Transmissionmaximum T unter Detektion mit der Si-Photodiode aufgenommen. Das Maximum $\Delta T/T$ bei $1,15eV$ liegt bereits nahe an der Si-Bandkante und führt zu einem kleinen ΔT in der Lock-In Messung. Um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen, wurde eine kleine spektrale Verschiebung der Detektion in Kauf genommen, die Absorption des Triplettsignals bleibt nach Abb. 7.2a gewährleistet.

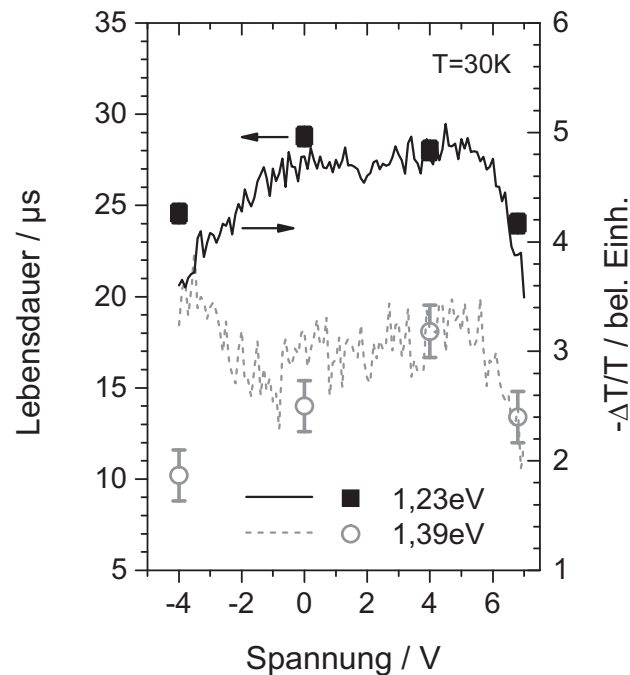


Abbildung 7.3.: Photoinduzierte Absorption (Linien) aus Abb. 7.2 und angepasste Lebensdauer (Punkte) der Triplettexzitonen bei 1,23eV (schwarz) und der Kationen bei 1,39eV (grau) unter verschiedener Spannung, Auswertung der Frequenzabhängigkeit des Lock-In Signals, Phasenverschiebung ca. 10° - 15° im genutzten Frequenzbereich 170Hz - 2kHz; Fehler aus der Anpassung der Daten

kann durch das Wechselspiel aus verstärkter Generation freier Ladungsträger und den Abtransport aus dem Raumgebiet des DCV6T als Photostrom erklärt werden. Für die Triplettexzitonen (1,23eV) sinkt die Lebensdauer bei $-4V$ gegenüber $0V$, ebenso sinkt die Amplitude der photoinduzierten Absorption. Die deutet darauf hin, dass der Triplettzustand selbst durch angelegte Spannung separiert werden kann. Für den Fall, dass ausschließlich das geminale Ladungsträgerpaar feldabhängig getrennt wird, sollte die Lebensdauer des Triplettexzitons unabhängig von der angelegten Spannung sein, während die Amplitude des Übergangs im Sinne der Generationseffizienz der Triplettexzitonen von der angelegten Spannung abhängt.

Zusammenfassend zeigt die Feldabhängigkeit der photoinduzierten Absorption, dass die Generation der DCV6T-Triplets und die der DCV6T-Kationen miteinander korrelieren. Steigt der Photostrom an, steigt auch die Amplitude der DCV6T-Kationen an, während die Besetzung des DCV6T-Triplettzustands verringert wird. Im Bild der geminalen Ladungsträger aus Abschnitt 2.5.2, die feldabhängig entweder in freie Ladungsträger dissoziieren oder in den Triplettzustand rekombinieren, kann dieses Verhalten gut erklärt werden. Eine direkte, feldabhängige Trennung des Triplettexzitons in freie Ladungsträger liegt durch die Abhängigkeit der Lebensdauer von der angelegten Spannung nahe.

7.3. Indirekte Triplettbesetzung in DCV3T:C₆₀-Solarzellen

In Solarzellen mit DCV3T und C₆₀ stellt man einen nicht zu vernachlässigenden Wirkungsgrad fest [6]. So ist z.B. in der Schichtstruktur³ ITO / C₆₀(15nm) / DCV3T (5nm) / MeO-TPD (5nm) / p-dotiertes MeO-TPD(50nm) / p-dotiertes ZnPc (10nm) / Au (5nm)/ Al (70nm) ein Wirkungsgrad von 1% mit einem Füllfaktor von knapp 50% gefunden worden [186]. Ein signifikanter Anteil des Photostroms geht dabei auf das DCV3T zurück, dies wurde durch das Spektrum der externen Quanteneffizienz belegt. Im Zusammenhang mit den Aussagen in dieser Arbeit scheint dies zunächst auf einen Widerspruch hinzudeuten. An der Grenzfläche von DCV3T und C₆₀ wurde ein mehrstufiger Energietransfer gefunden, der als „Ping-Pong“-Effekt bezeichnet wurde. Im Folgenden wird gezeigt, dass die Ladungsträgertrennung in diesen Solarzellen am Heteroübergang zwischen DCV3T und MeO-TPD erfolgt.

Nach der Anregung des DCV3T durch Lichtabsorption wird das Exziton durch Energietransfer auf das C₆₀ übertragen (Abschnitt 5.4). Infolge der Interkombination auf dem C₆₀ und Rücktransfer des Triplets auf DCV3T kommt es zu einer indirekten Besetzung des Triplettzustands. Die Abschätzung der Ratenkonstanten der beteiligten Prozesse führte auf die begründete Annahme, dass in den DCV3T:C₆₀-Mischschichten nahezu 100% der absorbierten Photonen in den DCV3T-Triplettzustand übergehen (Abschnitt 6.5.1).

Da dennoch ein Photostrom in der oben beschriebenen Solarzelle gefunden wird, muss eine aktive Grenzfläche zur Elektron-Loch-Trennung vorhanden sein. Wie in Abb. 7.4 dargestellt ist, stellt die Grenzfläche zwischen DCV3T und MeO-TPD einen solchen aktiven Heteroübergang dar. In der photoinduzierten Absorption der DCV3T:MeO-TPD-Mischschicht wird ein vollständig verändertes Spektrum im Vergleich zur DCV3T-Einzelschicht gefunden. Die Absorption des DCV3T-Triplets bei 1,51eV ist in der Mischschicht gelöscht, statt dessen werden zwei neue Übergänge gefunden, eine Absorptionsbande bei 1,4eV mit einem breiten Ausläufer zu höheren Energien hin und ein Infrarotübergang, dessen Maximum unterhalb des zugänglichen Energiebereichs liegt (< 0,7eV).

Das HOMO-Niveau von MeO-TPD wird mit ca. -5,1eV abgeschätzt [187, 188]. Die vier Methoxy-Gruppen rufen eine Destabilisierung des HOMO-Niveaus von 0,3eV hervor [189], das Ionisationspotenzial dünner Schichten unsubstituierten TPD ist in der Literatur mit 5,4-5,5eV angegeben [190, 191]. Das HOMO-Niveau von MeO-TPD liegt damit etwa 1,0eV oberhalb des HOMO-Niveaus von DCV3T (-6,1eV, Abschnitt 5.2). Da MeO-TPD nominell als transparente Transportschicht mit großer Bandlücke genutzt wird (> 3,1eV, die Absorption liegt unterhalb 400nm), ist die Differenz der LUMO-Niveaus ebenfalls groß. Diese Betrachtung zeigt die Möglichkeit einer Ladungsträgertrennung am Heteroübergang zwischen MeO-TPD und DCV3T auf, wobei DCV3T hier als Akzeptor in Erscheinung tritt. Entsprechend wird im

³MeO-TPD (*N,N,N',N'*-Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzidin) ist ein Standardmaterial in Löchertransportschichten.

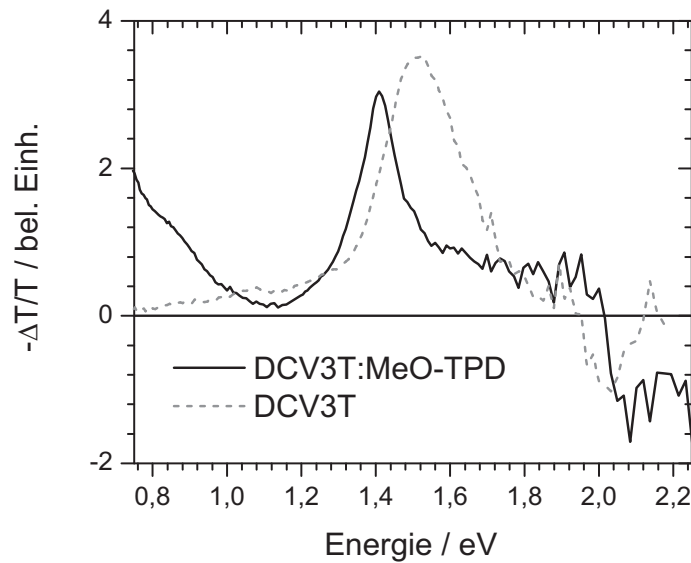


Abbildung 7.4.: Photoinduzierte Absorption einer DCV3T:MeO-TPD-Mischschicht (1:1 Molverhältnis), gepulste Anregung mit 1kHz Repetitionsrate. Vergleich mit Spektrum einer DCV3T-Einzelschicht aus Abb. 6.3a. Der DCV3T-Triplettzustand ist in der Mischschicht gelöscht.

PIA-Spektrum eine Signatur der MeO-TPD-Kationen und der DCV3T-Anionen erwartet. Die in Abschnitt 6.1 diskutierten DCV3T-Kationenübergänge sind demnach in Abb. 7.4 nicht wiederzufinden.

Die Ladungsträgertrennung an der MeO-TPD:DCV3T-Grenzfläche und die gleichzeitige indirekte Besetzung des DCV3T-Tripletts an der DCV3T:C₆₀-Grenzfläche eröffnet die Möglichkeit eines neuartigen Wirkungsmechanismus in organischen Solarzellen.

Da die Diffusionslänge der Singulettexzitonen in amorphen oder polykristallinen organischen Solarzellen typischerweise klein gegenüber der Eindringtiefe der absorbierten Strahlung ist, ist die effektiv nutzbare Schichtdicke durch die Diffusionslänge der Singulettexzitonen gegeben, ein nicht zu vernachlässigender Teil des Sonnenlichts kann in flachen Heteroübergängen [55] nicht genutzt werden.

Die Verwendung von Mischschichten als Volumen-Heteroübergang (*bulk heterojunction*) [192] erhöht die nutzbare Schichtdicke durch die Verteilung der Grenzfläche über die gesamte Schicht hinweg (interpenetrierendes Netzwerk zwischen Donor- und Akzeptormolekülen). Die durch Mischverdampfung hergestellten ungeordneten Schichten führen andererseits oftmals zu kleinen Ladungsträgerbeweglichkeiten und dementsprechend zu kleinen Füllfaktoren und feldabhängigen Rekombinationsverlusten [87, 193, 194]. Letzteres gilt dann, wenn die Mischschichten dick genug sind, um den größten Teil des eingestrahnten Lichts zu absorbieren.

Eine Alternative bietet hier ein flacher Heteroübergang, in dem mindestens eines der absorbierenden Materialien eine hohe Wahrscheinlichkeit zur Besetzung des Triplettzustands hat (Interkombination). Da Triplettexzitonen aufgrund der höheren

Lebensdauer im Vergleich zu den Singulettexzitonen dazu tendieren, eine größere Diffusionslänge aufzuweisen, kann die effektiv nutzbare Schichtdicke (Absorption und Transport zur Grenzfläche) vergrößert werden. Dieses Konzept wurde an CuPc/C₆₀-Heteroübergängen demonstriert [58]: Die große Quantenausbeute für die Anregung des C₆₀ wird auf die hohe Effizienz der Triplettbesetzung in C₆₀, wie sie in Abschnitt 6.5.1 diskutiert wurde, sowie die große Diffusionslänge der Triplets und anschließender Ladungsträgerseparation an der Grenzfläche zu CuPc zurückgeführt.

Die Überlappung des C₆₀-Absorptionsspektrums und des Sonnenspektrums (Abschnitt 3.1) ist klein und C₆₀ für den Einsatz als Absorber nicht ideal. Andererseits zeigen die meisten Farbstoffe keine effiziente Interkombination in den Triplettzustand. Typische phosphoreszierende Metall-Komplexe mit hoher Interkombinationswahrscheinlichkeit hingegen tendieren zu kleinen Absorptionskoeffizienten mit partiellem Metall-Liganden-Ladungstransfer (MLCT, *metal to ligand charge transfer*) im Bereich der Absorptionskante [21, 195].

Um diese Gegensätze zu vereinen, kann der „Ping-Pong“-Effekt in aktiven Schichten der Solarzellen basierend auf der Feststellung einer effizienten indirekten Triplettbesetzung in der DCV3T:C₆₀-Mischschicht (Abschnitt 6.5.1) genutzt werden. In einer gut absorbierenden DCV n T-Schicht mit mäßiger direkter (intrinsischer) Triplettbesetzung kann durch Dotierung mit C₆₀ eine effizient indirekte Triplettbesetzung generiert werden. Die Triplettexzitonen mit potenziell langreichweitiger Diffusion können an einem Heteroübergang mit großer Energiedifferenz der HOMO- und LUMO-Niveaus, z.B. MeO-TPD:DCV3T in Abb. 7.4, in Ladungsträger separiert werden.

Verallgemeinert kann in einem gut absorbierenden Material durch Dotierung und indirekte Triplettbesetzung die potenziell große Diffusionslänge der Triplettexzitonen genutzt werden. Konzeptionell lässt sich diese patentierte Überlegung auf eine Reihe von Substanzen mit entsprechend angepassten Energieniveaus zum Dotanden erweitern. Entsprechende Versuche an Solarzellen mit DCV3T und C₆₀ wurden parallel zur vorliegenden Arbeit von Christian Uhrich durchgeführt [6, 186]. In den Doppel- und Mischschichten aus DCV3T und C₆₀ findet dabei eine indirekte Triplettbesetzung des DCV3T statt, die Ladungsträgertrennung erfolgt an der Grenzfläche zur Löchertransportschicht.

Ein ähnliches Konzept zur Nutzung der potenziell langreichweitiger Triplettediffusion in Polymer-Solarzellen wurde kürzlich veröffentlicht [196, 197]. Durch Dotierung von Polyfluoren mit einem Iridium-Komplex konnte eine verstärkte Triplettbesetzung auf dem Polymer nachgewiesen werden. Der Kurzschlussstrom dieser Solarzellen steigt durch Zugabe des Metall-Komplexes an, allerdings ist der erzielte Wirkungsgrad noch nicht überzeugend.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag im Verständnis zum Wirkungsmechanismus und der zu optimierenden Parameter in Solarzellen auf Basis kleiner organischer Moleküle. Dazu wurde eine homologe Reihe von Oligothiophenderivaten (DCV n T) mit spektroskopischen Methoden untersucht, die für den Einsatz als Donor im Heteroübergang zu C₆₀ maßgeschneidert sind. In Bezug auf die Anpassung der Donor-Akzeptor-Heteroübergänge wurde neben dem Mechanismus der Ladungsträgergeneration an der Grenzfläche die erzielbare Leerlaufspannung in den Solarzellen diskutiert. Innerhalb der homologen Reihe der DCV n T wurde ein unterschiedliches Verhalten am Heteroübergang zu C₆₀ gefunden. Während für DCV4T, DCV5T und DCV6T an der Grenzfläche zu C₆₀ Exzitonen in geminale bzw. freie Ladungsträger getrennt werden, konnte für den DCV3T:C₆₀-Heteroübergang ein Energietransfer als Löschmechanismus der Singulettexzitonen identifiziert werden.

Der Singulett-Singulett-Energietransfer in DCV3T:C₆₀-Mischschichten führt zu einer sensibilisierten Emission des C₆₀ (Abschnitt 5.4). Durch anschließende Interkombination auf dem C₆₀ und Rücktransfer des Triplettexzitons auf DCV3T wird der Triplettzustand des DCV3T indirekt besetzt (Abschnitt 6.5.1). Diese Sequenz der Energietransferschritte wurde im Detail diskutiert und anhand experimenteller Daten verifiziert. Die Bildung von indirekt besetzten Triplettzuständen lässt zwei Schlüsse zu: Zum einen kann der Heteroübergang DCV3T:C₆₀ nicht als aktive Grenzfläche im konventionellen Sinne einer Ladungsträgertrennung verstanden werden; somit wurde der hinter den Erwartungen zurückgebliebene Wirkungsgrad der mit diesem vermeintlich aktiven Donor-Akzeptor-Heteroübergang ausgestatteten Solarzellen erklärt. Zum anderen konnte gezeigt werden, dass an einer der ursprünglich als Exzitonen-Blockerschicht verwendeten Substanzen (hier MeO-TPD) Ladungsträgertrennung der DCV3T-Exzitonen (Singulett- und Triplettzustände) stattfindet (Abschnitt 7.3). Dieser experimentelle Befund führte zu einem neuen, inzwischen patentierten Konzept zur Realisierung organischer Solarzellen auf Basis von Triplettexzitonen. Die im Vergleich zu den Singulettexzitonen langlebigen Triplettexzitonen können potenziell eine gegenüber den Singulettexzitonen größere Diffusionslänge aufzeigen. Die effiziente, indirekte Besetzung der Triplettzustände durch den „Ping-Pong“-Effekt kann mit einer großen Diffusionslänge der Triplettexzitonen prinzipiell zur Konstruktion dicker und damit stark absorbierender Mischschichten genutzt werden. Die Ladungsträgertrennung aus dem indirekt besetzten Triplettzustand heraus kann dann an einem flachen Heteroübergang zu einer dritten Substanz stattfinden. Die Diffusionslänge der DCV3T-Triplettexzitonen wurde aus der Frequenzabhängigkeit der photoinduzierten Absorption bei T=10K bestimmt. Auch wenn in diesem Material (DCV3T) die Diffusionslänge der Triplettexzitonen bei tiefen Tem-

peraturen nicht größer als die der Singulettexzitonen bei Raumtemperatur ist, haben die Überlegungen im Umfeld dieser Untersuchung zu einem neuartigen Konzept der Solarzellen geführt.

Für die anderen Oligothiophenderivate der untersuchten Reihe (DCV4T, DCV5T, DCV6T) wurde keine sensibilisierte Emission in Mischung mit C₆₀ gefunden. Dafür wurde in den Spektren zur photoinduzierten Absorption neben der Triplet-Triplett-Absorption auch ein Kationenbeitrag der DCVnT nachgewiesen (Abschnitt 6.3). Die eindeutige Identifikation der DCVnT-Beiträge in den Spektren der photoinduzierten Absorption wurde durch Vergleich der Übergangsenergien mit berechneten Triplet- und Kationenspektren (Karin Schmidt) und in Lösung gemessenen Kationenspektren (Hang-Beom Bu) gewährleistet. Aus photophysikalischer Sicht ist die Aufklärung der im Experiment gemischt vorliegenden Spektrenstruktur (Triplets und Kationen) sowie die Relation der einzelnen Übergänge entlang der Serie (Kettenlängenabhängigkeit) ein eigenständiges Ergebnis. Die festgestellte Übergangsenergie für Kationen und Triplets korreliert linear mit dem Inversen der Anzahl der Doppelbindungen. Wie in den theoretischen Überlegungen in Abschnitt 2.3.3 ausgeführt ist, kann dieser Umstand als Zeichen für eine nicht eingeschränkte Konjugation auf dem Oligothiophen verstanden werden, auch für das größte Molekül (DCV6T) erfolgt keine Segmentierung oder Lokalisierung der Anregung.

Darüber hinaus steigt in den Spektren der photoinduzierten Absorption der Ladungsträgeranteil in den DCVnT:C₆₀-Mischschichten qualitativ mit dem Anwachsen der Kettenlänge an. Diese Korrelation wurde durch die Verschiebung der HOMO-Energien der DCVnT erklärt, diese hängen ebenfalls von der Kettenlänge ab (Abschnitt 5.2). Die indirekte Tripletbesetzung nimmt hingegen mit zunehmender Kettenlänge ab. In den Kennlinien und Kenndaten der mit dieser Materialkombination ausgestatteten Solarzellen (Abschnitt 7.1) findet man ebenso einen deutlichen Zusammenhang mit der Kettenlänge der DCVnT. Die Resultate aus den Solarzellen weisen auf eine mit der Anzahl der Thiopheneinheiten zunehmende Generationseffizienz freier Ladungsträgern am DCVnT:C₆₀-Heteroübergang hin. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der photoinduzierten Absorption in der DCV4T:C₆₀-Mischschicht, in der ein kleiner Kationenbeitrag nahe an der Auflösungsgrenze gefunden wurde, deuten der geringe Füllfaktor der DCV4T-Solarzelle und die schlechte Sättigung in Rückwärtsrichtung auf eine mäßig effiziente Ladungstrennung hin. Die Rekombination in den Tripletzustand wirkt sich hier vermutlich selbst bei Raumtemperatur deutlich als Verlustmechanismus aus. Gleichzeitig wurde für DCV4T die höchste Leerlaufspannung innerhalb der Reihe der Oligothiophene erzielt. Im Sinne der Optimierung der Solarzellen ist dies ein Hinweis auf das Wechselspiel zwischen Ladungsträgertrennung, Rekombination in den Tripletzustand und maximal zu erzielende Leerlaufspannung der Solarzelle.

Für Solarzellen mit DCV5T ist die Leerlaufspannung etwas kleiner. Allerdings erscheint die Ladungsträgertrennung anhand des Füllfaktors und des Sättigungsfaktors der DCV5T-Solarzelle sehr effizient. Dennoch wurde in der photoinduzierten Absorption bei tiefen Temperaturen (T=10K) eine indirekte Tripletbesetzung festgestellt. Wie mit photoinduzierter Absorption bei höheren Temperaturen bis T=200K gezeigt

werden konnte, steigt die Besetzungsdichte des Kationenzustands relativ zu der des Triplettzustands an. Die naheliegende Interpretation als thermisch aktivierte Dissoziation der Ladungsträger wurde im Detail diskutiert (Abschnitt 6.5.2). Für die DCV6T-Solarzelle sinkt die Leerlaufspannung weiter, aber ein Zugewinn an Effizienz der Ladungsträgertrennung ist weder im Füllfaktor noch im Sättigungsfaktor zu erkennen. Diese Resultate weisen damit innerhalb der untersuchten Reihe der Oligothiophene auf eine Optimierung der Zellen mit DCV5T:C₆₀-Heteroübergang hin. In diesen Zellen geht eine hohe Leerlaufspannung (1,0V) mit einer effizienten Ladungsträgertrennung, d.h. einem guten Füllfaktor, aber auch einem großen Photostrom einher. Diese Zellen erreichen einen Wirkungsgrad von 3,4% [7].

Weiterhin wurde an einer Solarzelle mit DCV6T:C₆₀-Heteroübergang die direkte Verknüpfung zwischen Triplett- und Kationenübergang in den Spektren der photoinduzierten Absorption demonstriert (Abschnitt 7.2). Die Amplituden der Beiträge der Ladungsträger und der Triplettexzitonen zeigen eine entgegengesetzte Abhängigkeit von der angelegten Spannung in Rückwärtsrichtung. Während die quasi-stationäre Besetzungsdichte der Triplettexzitonen mit angelegtem Feld kleiner wird, steigt die Besetzungsdichte im Kationenzustand an. Diese Korrelation mit dem angelegten Feld gibt einen deutlichen Hinweis auf die konkurrierenden Prozesse am Heteroübergang. Die Generation freier Ladungsträger und die Rekombination in den Triplettzustand sind nicht unabhängig voneinander.

Zusammenfassend dient die Arbeit zum einen der photophysikalischen Charakterisierung der substituierten Oligothiophene im Grundzustand, im Triplettzustand sowie im positiv geladenen Zustand. Zum anderen wird das Verständnis der Wirkmechanismen und der Einschätzung des Optimierungsgrads insbesondere für Solarzellen mit großer Leerlaufspannung durch angepasste Heteroübergänge erweitert. Ein wesentlicher Punkt ist dabei die Feststellung der Rekombination von Ladungsträgern in den Triplettzustand als ein Verlustmechanismus. Im Sinne der Auswahlkriterien für die Anpassung des Heteroübergangs muss der Anforderungskatalog um einen weiteres Detail ergänzt erweitert werden: die Energiedifferenz zwischen Singulett und Triplett. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Anpassung des Heteroübergangs nicht allein auf eine effektive Ladungsträgertrennung aus dem Singulettzustand abzielen kann, es darf keinen bei Raumtemperatur effektiv besetzbaren Triplettzustand in einem der beteiligten aktiven Materialien geben. Die energetische Relation zwischen freiem Ladungsträger und Triplettexziton muss dergestalt sein, dass zumindest eine thermisch aktivierte Trennung des Triplettexzitons in geminale bzw. freie Ladungsträgerpaare möglich ist.

Im Ausblick auf die Möglichkeiten zur Fortführung dieser Arbeit soll der Fokus hauptsächlich auf der Seite der experimentellen Technik liegen. Einige Optionen für die konzeptionelle Fortentwicklung der organischen Solarzellen wurden bereits in Abschnitt 3.5 dargelegt, darüber hinaus scheint eine Weiterentwicklung der „Ping-Pong“-Solarzellen vielversprechend (Abschnitt 7.3). Zudem werden die in der Arbeit verdeutlichten Materialkriterien zur Erhöhung der Leerlaufspannung, insbesondere unter Beachtung der Rekombination in den Triplettzustand, sehr wahrscheinlich auf die nächste Generation zu synthetisierender Farbstoffe Einfluss nehmen.

Die hier verwendete Messapparatur zur photoinduzierten Absorption wurde vom Autor am Institut für Angewandte Photophysik der Technischen Universität Dresden aufgebaut. Auch wenn dieses Messprinzip seit langem in der Literatur bekannt ist, kann eine solche Apparatur nur mit der Zeit und durch deren Benutzung reifen. Eine Einschränkung des verwendeten Aufbaus ist der zugängliche Frequenzbereich der mechanischen Modulation (ca. 1,5 Größenordnungen, z.B. 50Hz - 2kHz). Abhilfe ließe sich hier durch die Verwendung verschiedener Chopperblätter schaffen, dies ist allerdings zeitintensiv und führt leicht zu Problemen in der Stabilität der Messung (Abschnitt 4.3.5). Eine wesentlich elegantere Möglichkeit ist der Einsatz eines akusto-optischen Modulators, dabei steht ein Frequenzbereich zwischen 1mHz und 10MHz zur Verfügung. Zudem ist die erzeugte Modulation sehr frequenzstabil, während der Chopper durch Unwucht und insbesondere an den Grenzen seines Frequenzbereichs weniger stabil ist. Unter Verwendung eines akusto-optischen Modulators kann die Rekombinationsdynamik, so wie sie hier untersucht wurde, viel detailreicher gemessen werden. Insbesondere kann die Untersuchung der gemischten mono- und bimolekularen Rekombination, eventuell unter Berücksichtigung eingefangener Zustände („trapped exciton“) oder dispersiver Rekombination, sinnvoll vertieft werden. Zudem ist die Anregungsform für analog angesteuerte akusto-optische Modulatoren unter Verwendung geeigneter Frequenzgeneratoren prinzipiell frei wählbar, so wären z.B. auch asymmetrische Anregungsformen (höhere Harmonische am Lock-In) oder ein analoges Vorgehen zur CELIV-Methode („Charge Extraction in a Linearly Increasing Voltage“) für die photoinduzierte Absorption denkbar.

Eine andere wünschenswerte experimentelle Verbesserung ist die photoinduzierte Absorption bei Raumtemperatur. Die Untersuchung der Ladungstransferprozesse bei tiefen Temperaturen, wie sie in der photoinduzierten Absorption angewendet werden, sind nur bedingt für die Aufklärung der Vorgänge in Solarzellen geeignet. Wie in Abschnitt 6.5.2 diskutiert wurde, ist eine thermisch aktivierte Generation der Ladungsträger zu betrachten. Da die Signalgröße der photoinduzierten Absorption der quasi-stationären Besetzungsdichte, d.h. dem Produkt aus Pumpintensität, Generationseffizienz und Lebensdauer, proportional ist, setzt die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer hier eine Schranke. Man kann zum einen die Sensibilität der Messapparatur verbessern oder die Intensität der Anregung erhöhen. In letzterem Falle dürfte man in einen stark nicht-linearen Bereich vorstoßen, in dem Annihilationsprozesse, wahrscheinlich auch zwischen den verschiedenen angeregten Spezies, dominant sind. Die zu beschreibende Rekombinationsdynamik wird dann sehr komplex. Eine weitere Erhöhung der Sensibilität der verwendeten Messapparatur ist sicherlich nicht unmöglich, eine Detektion der Änderung der Transmission unterhalb von 10^{-6} lässt sich allerdings nur mit ungleich größerem technischen Aufwand erreichen. So könnten gekühlte Detektoren, ein akusto-optischer Modulator (Stabilität der Modulationsfrequenz) sowie ein langzeitstabiler Laser zur Ausdehnung der Messzeit (Mittelung) erste Schritte sein. Ein Ausweg besteht sicher auch in anderen Messmethoden. So ist z.B. mit transientser Absorption, insbesondere auf ultrakurzen Zeitskalen im Bereich von Femto- oder Pikosekunden, die Generationsdynamik direkt zugänglich, die Einschränkung großer Lebensdauern des betrachteten Zustands entfällt. Unabhängig

von der Verwendung tiefer Temperaturen hat sich die experimentelle Technik der photoinduzierten Absorption als eine wertvolle Unterstützung für die Aufklärung der Energie- und Ladungstransfermechanismen in organischen Materialien gezeigt.

A. Anhang

A.1. Geometrie der Dicyanovinyl-Oligothiophene

Die hier dargestellten Daten zur Molekülgeometrie der Dicyanovinyl-Oligothiophene im Grundzustand, im Triplett-Zustand und im einfach positiv geladenen Zustand (Kation) wurden von Karin Schmidt berechnet. Diese Daten wurden in Ref. [180] zur Veröffentlichung eingereicht.

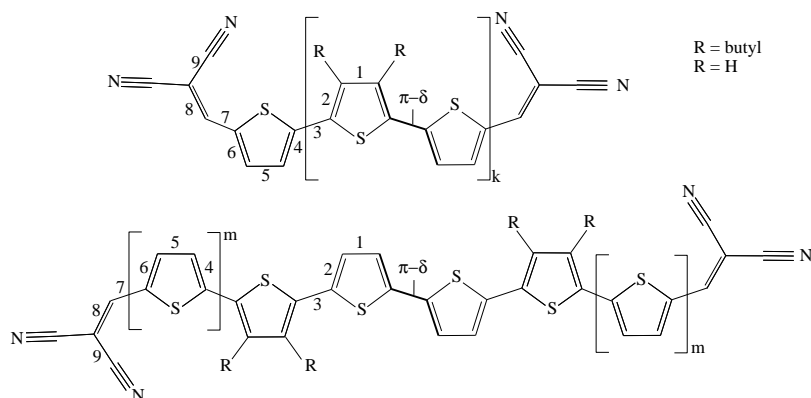


Abbildung A.1.: Strukturformel der Dicyanovinyl-Oligothiophene, wie sie in der Geometrieberechnung verwendet wurden: DCV3T ($k=1$), DCV4T ($m=0$), DCV5T ($k=2$), und DCV6T ($m=1$). Bindungslängen (Zahlen) und dihedrale Winkel δ , wie sie in Tabelle A.1 angegeben sind.

Die Berechnung der photophysikalischen Eigenschaft der DCV n T wurde an vereinfachten Molekülstrukturen durchgeführt, hierbei wurden die Butyl-Seitenketten durch ein Wasserstoffatom ($R=H$) ersetzt. Die Geometrieberechnung der DCV n T wurde separat für den Grundzustand S_0 , die angeregten Zustände S_1 und T_1 des neutralen Moleküls und den Grundzustand des Radikalkations D_0 durchgeführt. Der S_0 -Zustand wurde mit beschränkter Dichtefunktionaltheorie (*restricted* DFT) berechnet, T_1 und D_0 mit unbeschränkter DFT. Die Geometrie des angeregten Singulettzustands S_1 wurde mit zeitabhängiger DFT (TD-DFT) beschrieben [198–200]. Diese Rechnungen verwenden einheitlich das B3LYP-Austauschkorrelationsfunktional [201] und einen SV(P) Split-Valence-Basissatz [202], so wie diese im Programmpaket TURBOMOLE implementiert sind [203–205]; Beschränkungen bezüglich der Symmetrie wurden nicht gefordert. Die vertikalen Übergangsenergien resultieren aus einer Rechnung mit unbeschränkter TD-DFT, wobei die vollständig relaxierte Geometrie S_0 , T_1 und D_0 Moleküle verwendet wurden.

d (Å)	DCV3T			DCV4T			DCV5T			DCV6T		
	S ₀	T ₁	D ₀ ⁺	S ₀	T ₁	D ₀ ⁺	S ₀	T ₁	D ₀ ⁺	S ₀	T ₁	D ₀ ⁺
1	1.411	1.368	1.385	1.411	1.373	1.389	1.413	1.373	1.390	1.414	1.379	1.393
2	1.390	1.438	1.416	1.390	1.434	1.412	1.389	1.431	1.411	1.388	1.422	1.408
3	1.443	1.390	1.418	1.444	1.387	1.416	1.444	1.396	1.419	1.444	1.409	1.424
4	1.395	1.428	1.441	1.395	1.418	1.405	1.396	1.413	1.401	1.396	1.404	1.399
5	1.404	1.377	1.391	1.404	1.385	1.396	1.404	1.389	1.399	1.403	1.397	1.401
6	1.398	1.425	1.411	1.398	1.416	1.406	1.398	1.412	1.403	1.398	1.404	1.401
7	1.428	1.409	1.430	1.427	1.414	1.432	1.426	1.417	1.433	1.426	1.422	1.433
8	1.377	1.395	1.378	1.377	1.390	1.376	1.378	1.387	1.374	1.378	1.382	1.374
9	1.432	1.427	1.432	1.432	1.429	1.432	1.434	1.431	1.434	1.432	1.431	1.433
$\delta_{\text{term}} (^{\circ})$	0.7 (6.6)	0.1 (0.4)	0.3 (0.5)	8.6	0.1	0.3	1.0	0.7	1.1	2.5	0.5	1.3
$\delta_{\text{cent}} (^{\circ})$	-	-	-	9.6	0.2	0.1	4.7	0.5	0.7	9.6	0.2	0.4
<i>N</i>	8	7	7	10	9	9	12	11	11	14	13	13

Tabella A.1.: Ausgewählte Bindungslängen, Anzahl der Doppelbindungen *N* und dihedrale Winkel δ zwischen den Thiophen-Ringen (Abb. A.1) in den verschiedenen relaxierten Molekülgeometrien. Die Butylketten sind in den Rechnungen nicht berücksichtigt. δ_{cent} bezieht sich auf den Torsionswinkel zwischen den beiden inneren Ringen (bzw. den mittleren und den dazu benachbarten), während δ_{term} die Torsion zwischen dem äußersten und dem dazu benachbarten Ring beschreibt. δ_{cent} und δ_{term} fallen für DCV3T zusammen.

A.2. Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Formelzeichen	Bedeutung
α	Absorptionskoeffizient dünner Schichten
α_{FS}	Feinstrukturkonstante
$\alpha_n^\dagger, \alpha_n$	Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren in zweiter Quantisierung
β	Rekombinationskonstante der bimolekularen Rekombination
ϵ	Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
ϵ_r	Relative Dielektrizitätskonstante
$\epsilon(k)$	Bandstruktur, Dispersionsrelation
ϵ_n	Energie im Zustand n
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
η_{PCE}	Wirkungsgrad der Solarzelle (<i>power conversion efficiency</i>)
Φ	Quantenausbeute der Lumineszenz
ξ	Relative Differenz zwischen Spektren der photoinduzierten Absorption, Def. in Gl. (6.1)
τ	Lebensdauer
Ψ	Zweiteilchen-Wellenfunktion
ϕ	Einteilchen-Wellenfunktion
χ	Spinwellenfunktion
σ	Leitfähigkeit
$\sigma(E)$	Wirkungsquerschnitt
ω	Modulationsfrequenz (in rad s^{-1})
$\vec{\mu}_{nm}$	Übergangsdipolmoment

Formelzeichen	Bedeutung
c	Lichtgeschwindigkeit
c_M	Molare Stoffkonzentration
d	Schichtdicke
D	Diffusionskonstante
E_n	Energie des Einteilchen-Zustands Φ_n
E_{mn}	Energie des Zweiteilchen-Zustands Ψ_{nm}
E_+	Energie der symmetrischen Lösung des Zweiteilchen-Problems
E_-	Energie der antisymmetrischen Lösung des Zweiteilchen-Problems
E_a	thermische Aktivierungsenergie
E_F	Fermi-Niveau
E_g	Bandlücke
E_{LB}	Energie des Valenzbands
E_{VB}	Energie des Leitungsbands
E_{DA}	Energiedifferenz zwischen LUMO des Akzeptors und HOMO des Donors

Formelzeichen	Bedeutung
f	Modulationsfrequenz (in Hz)
f_{nm}	Oszillatorstärke für den Übergang zwischen den Zuständen n und m
F	Elektrisches Feld
FF	Füllfaktor
G	Generationsrate
h, \hbar	Plancksches Wirkungsquantum
\hat{H}	Hamilton-Operator
\hat{H}_z, \hat{H}_e	Hamilton-Operator der (des) Teilchen(s) im Kastenpotenzial
\hat{H}_{so}	Hamilton-Operator der Spin-Bahn-Kopplung
I_0	Einfallende Lichtintensität
I_{sc}	Kurzschlussstrom (<i>short circuit</i>)
I_p	Pumpleistung
I_T	Transmittierte Lichtintensität
J_{mn}	Austauschintegral
\tilde{J}_{mn}	Hüpfintegral des Tight-Binding-Modells
K_{mn}	Coulomb-Integral
k_B	Boltzmann Konstante
k_{diss}	Ratenkonstante der Ladungsträgerdissoziation
k_{ISC}	Ratenkonstante der Interkombination
k_{nr}	Ratenkonstante, nichtstrahlende (<i>non-radiative</i>) Rekombination
k_r	Ratenkonstante, strahlende (<i>radiative</i>) Rekombination
k_{sep}	Ratenkonstante der Separation der Singulettexzitonen
k_{SET}	Ratenkonstante des Singulett-Singulett-Energietransfers
k_{TET}	Ratenkonstante des Triplett-Triplett-Energietransfers
L	Diffusionslänge
L_E	optische Eindringtiefe
\vec{L}_i	Bahndrehimpulsoperator
m_e	Ruhmasse des Elektrons
n_e	Besetzungsdichte der Elektronen
N_L	Effektive Zustandsdichte im Leitungsband
N_V	Effektive Zustandsdichte im Valenzband
N_A	Avogadro-Konstante
q	Elementarladung
\vec{s}_i	Spinoperator
T	Temperatur
t	Zeitkoordinate
U_{oc}	Leerlaufspannung (<i>open circuit</i>)
x	Ortskoordinate

Abkürzung	Bedeutung
BR	Bimolekulare Rekombination
CV	Zyklische Voltammetrie
D_0, \dots, D_n	Kationenzustände
D:A	Donor-Akzeptor-Mischschicht
D/A	Donor-Akzeptor-Doppelschicht
EA	Elektronenaffinität
ES	Einzelnschicht
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
IP	Ionisationspotenzial
IP-Komponente	In-Phase-Komponente des Lock-In
IPES	Inverse Photoelektronen-Spektroskopie
ISC	Singulett-Triplett-Interkombination (<i>intersystem crossing</i>)
LUMO	Tiefstes unbesetztes Molekülorbital
MR	Monomolekulare Rekombination
MS	Mischschicht
OP-Komponente	Out-of-Phase-Komponente des Lock-In
PIA	Photoinduzierte Absorption
PSD	Phasensensitive Detektion
S_0, \dots, S_n	Singulettzustände
T_1, \dots, T_n	Triplettzustände
UPS	Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
Materialbezeichnungen	
2-TNATA	4,4',4''-Tris(2-naphthylphenylamino)triphenylamin
α -NPD	<i>N,N'</i> -Di-[(1-naphthyl)- <i>N,N'</i> -diphenyl]-1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin
Alq ₃	Aluminium-tris-(8-hydroxychinolin)
BPhen	4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin
C ₆₀	Buckminsterfulleren
CO ₂	Kohlendioxid
CuPc	Kupfer-Phthalocyanin
F ₄ TCNQ	3,6-Bis(dicyanomethylen)-1,2,4,5-tetrafluorocyclohexa-1,4-dien
F8BT	Poly(9,9-dioctylfluoren-co-benzothiadiazol)
ITO	Indiumzinnoxid
MDMO-PPV	Poly[2-methoxy,5-(3,7)-dimethyloctyloxy]-p-phenylenevinyle
MEH-PPV	Poly[2-methoxy,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinyle]
MeO-TPD	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzidin
NTCDA	1,4,5,8-Naphthalentetracarbonsäuredianhydrid
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PCBM	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ -butylsäuremethylester
PFB	Poly(9,9-dioctylfluorene-co-bis- <i>N,N'</i> -(4-butylphenyl)-bis- <i>N,N'</i> -phenyl-1,4-phenyldiamin)
PTCBI	3,4,9,10-Perylentetracarbonsäurebisbenzimidazol
PTCDA	3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid
TFB	Poly(9,9-dioctylfluoren-co- <i>N</i> -(4-butylphenyl)diphenylamin)
ZnPc	Zink-Phthalocyanin

Literaturverzeichnis

- [1] N. Stern. *The Economics of Climate Change*. http://www.hm-treasury.gov.uk/independent_reviews/stern_review_economics_climate_change/stern_review_report.cfm. Online, letzter Zugriff 22.08.2007.
- [2] Vereinte Nationen. *Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change*. http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php. Online; letzter Zugriff 22.08.2007.
- [3] J. Nitsch. *Leitstudie 2007: Ausbaustrategie Erneuerbare Energien*. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, <http://www.erneuerbare-energien.de/inhalt/38787/20049>. Online, letzter Zugriff 22.08.2007.
- [4] C. J. Brabec, J. A. Hauch, P. Schilinsky, und C. Waldauf. *Production aspects of organic photovoltaics and their impact on the commercialization of devices*. MRS Bulletin **30**, 50–52 (2005).
- [5] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. Q. Nguyen, M. Dante, und A. J. Heeger. *Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing*. Science **317**, 222–225 (2007).
- [6] C. Urich, R. Schueppel, A. Petrich, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, P. Kilickiran, E. Reinold, und P. Baeuerle. *Organic thin-film photovoltaic cells based on oligothiophenes with reduced band gap*. accepted by Adv. Funct. Mater. (2006). DOI: 10.1002/adfm.200600100.
- [7] K. Schulze, C. Urich, R. Schüppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, und P. Baeuerle. *Efficient vacuum-deposited organic solar cells based on a new low-bandgap oligothiophene and fullerene C₆₀*. Adv. Mater. **18**, 2872 (2006).
- [8] M. Schwoerer und H. C. Wolf. *Organische Molekulare Festkörper*. Wiley-VCH, Weinheim (2005).
- [9] R. G. Kepler, P. M. Beeson, S. J. Jacobs, R. A. Anderson, M. B. Sinclair, V. S. Valencia, und P. A. Cahill. *Electron and hole mobility in Tris(8-hydroxyquinolino-1,8) aluminum*. Appl. Phys. Lett. **66**, 3618–3620 (1995).
- [10] S. R. Forrest. *Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques*. Chem. Rev. **97**, 1793–1896 (1997).

-
- [11] K. S. Song und R. T. Williams. *Self Trapped Excitons*. Springer Verlag, Berlin (1993).
- [12] C. Kittel. *Einführung in Die Festkörperphysik*. R. Oldenburg Verlag München Wien (1993).
- [13] R. Enderlein und N. J. M. Horing. *Semiconductor Physics and Devices*. World Scientific, Singapore (1997).
- [14] N. Karl. *Organic semiconductors*. Festkörperprobleme **14**, 261 (1974).
- [15] J. Frenkel. *On the transformation of light into heat in solids*. Phys. Rev. **37**, 17–44 (1931).
- [16] S. P. McGlynn, T. Azumi, und M. Kinoshita. *Molecular Spectroscopy of The Triplet State*. Prentic-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1969).
- [17] M. Pope und C. E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press, New York (1999).
- [18] M. Kasha. *Characterization of electronic transitions in complex molecules*. Discussions Of The Faraday Society **9**, 14–19 (1950).
- [19] H. Haken und H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1998).
- [20] T. Hasche, T. W. Canzler, R. Scholz, M. Hoffmann, K. Schmidt, T. Frauenheim, und K. Leo. *Coherent external and internal phonons in quasi-one-dimensional organic molecular crystals*. Phys. Rev. Lett. **86**, 4060–4063 (2001).
- [21] H. Yersin. *Organometallic triplet emitters for OLED applications: Controlling emission properties by chemical variation*. Proc. SPIE **5214**, 124 (2004).
- [22] G. N. Lewis und M. Calvin. *The color of organic substances*. Chem. Rev. **25**, 273–328 (1939).
- [23] W. Kuhn. *Über das Absorptionsspektrum der Polyene*. Helv. Chim. Acta **31**, 1780–1799 (1948).
- [24] J. Gierschner, J. Cornil, und H. Egelhaaf. *Optical bandgaps of π -conjugated organic materials at the polymer limit: Experiment and theory*. Adv. Mater. **19**, 173 (2007).
- [25] R. Chang, J. H. Hsu, W. S. Fann, K. K. Liang, C. H. Chiang, M. Hayashi, J. Yu, S. H. Lin, E. C. Chang, K. R. Chuang, und S. A. Chen. *Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer meh-ppv in solution*. Chem. Phys. Lett. **317**, 142–152 (2000).

- [26] A. Onipko, Y. Klymenko, und L. Malysheva. *Effect of length and geometry on the highest occupied molecular orbital lowest unoccupied molecular orbital gap of conjugated oligomers: An analytical huckel model approach*. J. Chem. Phys. **107**, 7331–7344 (1997).
- [27] M. Bednarz, P. Reineker, E. Mena-Osteritz, und P. Bäuerle. *Optical absorption spectra of linear and cyclic thiophenes-selection rules manifestation*. J. Lumin. **110**, 225–231 (2004).
- [28] D. Oelkrug, H. J. Egelhaaf, J. Gierschner, und A. Tompert. *Electronic deactivation in single chains, nano-aggregates and ultrathin films of conjugated oligomers*. Synth. Met. **76**, 249–253 (1996).
- [29] H. J. Egelhaaf, D. Oelkrug, W. Gebauer, M. Sokolowski, E. Umbach, T. Fischer, und P. Bauerle. *Photophysical properties of beta-alkylated quater-, octa-, dodeca- and hexadecathiophenes*. Optical Materials **9**, 59–64 (1998).
- [30] N. Sumi, H. Nakanishi, S. Ueno, K. Takimiya, Y. Aso, und T. Otsubo. *Synthesis and properties of a series of the longest oligothiophenes up to the 48-mer*. Bull. Chem. Soc. Jpn. **74**, 979–988 (2001).
- [31] T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, H. Nakanishi, und N. Sumi. *Synthetic studies of extraordinarily long oligothiophenes*. Synth. Met. **133**, 325–328 (2003).
- [32] T. Izumi, S. Kobashi, K. Takimiya, Y. Aso, und T. Otsubo. *Synthesis and spectroscopic properties of a series of beta-blocked long oligothiophenes up to the 96-mer: Reevaluation of effective conjugation length*. J. Am. Chem. Soc. **125**, 5286–5287 (2003).
- [33] H. Meier, U. Stalmach, und H. Kolshorn. *Effective conjugation length and uv/vis spectra of oligomers*. Acta Polymerica **48**, 379–384 (1997).
- [34] W. J. D. Beenken und T. Pullerits. *Spectroscopic units in conjugated polymers: A quantum chemically founded concept?* J. Phys. Chem. B **108**, 6164–6169 (2004).
- [35] J. N. Murrell. *Elektronenspektren organischer Moleküle*. Bibliographisches Institut, Mannheim (1967).
- [36] M. Wohlgenannt, X. M. Jiang, und Z. V. Vardeny. *Confined and delocalized polarons in π -conjugated oligomers and polymers: A study of the effective conjugation length*. Phys. Rev. B **69**, 241204(R) (2004).
- [37] M. Wohlgenannt. *Polarons in π -conjugated semiconductors: absorption spectroscopy and spin-dependent recombination*. Phys. stat. sol. (a) **201**, 1188 (2004).

- [38] D. Wasserberg, P. Marsal, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, und D. Beljonne. *Phosphorescence and triplet state energies of oligothiophenes*. J. Phys. Chem. B **109**, 4410–4415 (2005).
- [39] A. Pogantsch, G. Heimel, und E. Zojer. *Quantitative prediction of optical excitations in conjugated organic oligomers: A density functional theory study*. J. Chem. Phys. **117**, 5921–5928 (2002).
- [40] W. Pauli. *The connection between spin and statistics*. Phys. Rev. **58**, 716–722 (1940).
- [41] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik, Band 5, Quantenmechanik Teil 2*. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden (2000).
- [42] G. Joos. *Lehrbuch der Theoretischen Physik*. AULA Verlag, Wiesbaden (1989).
- [43] S. Rentsch, J. P. Yang, W. Paa, E. Birckner, J. Schiedt, und R. Weinkauff. *Size dependence of triplet and singlet states of alpha-oligothiophenes*. Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 1707–1714 (1999).
- [44] D. Beljonne, Z. Shuai, G. Pourtois, und J. L. Brédas. *Spin-orbit coupling and intersystem crossing in conjugated polymers: A configuration interaction description*. J. Phys. Chem. A **105**, 3899–3907 (2001).
- [45] S. K. Lower und M. A. El-Sayed. *Triplet state and molecular electronic processes in organic molecules*. Chem. Rev. **66**, 199 (1966).
- [46] K. Schmidt, S. Brovelli, V. Coropceanu, D. Beljonne, J. Cornil, C. Bazzini, T. Caronna, R. Tubino, F. Meinardi, Z. Shuai, und J. L. Brédas. *Intersystem crossing processes in non-planar aromatic heterocyclic molecules*. submitted (2007).
- [47] W. Paa, J. P. Yang, und S. Rentsch. *Intersystem crossing in oligothiophenes studied by fs time-resolved spectroscopy*. Appl. Phys. B **71**, 443–449 (2000).
- [48] J. P. Yang, W. Paa, und S. Rentsch. *Femtosecond investigations of photophysics of ultrafast intersystem crossing in terthiophene by wavelength dependent excitation*. Chem. Phys. Lett. **320**, 665–672 (2000).
- [49] W. Paa, J. P. Yang, M. Helbig, J. Hein, und S. Rentsch. *Femtosecond time-resolved measurements of terthiophene: fast singlet-triplet intersystem crossing*. Chem. Phys. Lett. **292**, 607–614 (1998).
- [50] H. J. Egelhaaf. *Zuordnung und Desaktivierung Elektronisch Angeregter Zustände Von α -Oligothiophenen in Lösung und Geordneten Dünnen Filmen*. Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Eberhard-Karls-Universität Tübingen (1996).

-
- [51] N. Geacintov und M. Pope. *Low-lying valence band states and intrinsic photoconductivity in crystalline anthracene and tetracene*. J. Chem. Phys. **50**, 814 (1969).
- [52] R. R. Chance und C. L. Braun. *Temperature-dependence of intrinsic carrier generation in anthracene single-crystals*. J. Chem. Phys. **64**, 3573–3581 (1976).
- [53] E. A. Silinsh und V. Capek. *Organic Electronic Materials - Interaction, Localization and Transport Phenomena*. American Institute of Physics, New York (1994).
- [54] E. A. Silinsh und H. Inokuchi. *On charge carrier photogeneration mechanisms in organic molecular-crystals*. Chem. Phys. **149**, 373–383 (1991).
- [55] C. W. Tang. *Two-layer organic photovoltaic cell*. Appl. Phys. Lett. **48**, 183–185 (1986).
- [56] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, und F. Wudl. *Photoinduced electron-transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene*. Science **258**, 1474 (1992).
- [57] B. A. Gregg und M. C. Hanna. *Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation*. J. Appl. Phys. **93**, 3605–3614 (2003).
- [58] P. Peumans, A. Yakimov, und S. R. Forrest. *Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells*. J. Appl. Phys. **93**, 3693 (2003).
- [59] L. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetschi, und P. W. M. Blom. *Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*. Phys. Rev. B **72**, 085205 (2005).
- [60] C. L. Braun. *Electric-field assisted dissociation of charge-transfer states as a mechanism of photocarrier production*. J. Chem. Phys. **80**, 4157–4161 (1984).
- [61] L. Onsager. *Initial recombination of ions*. Phys. Rev. **54**, 554–557 (1938).
- [62] P. Langevin. *The recombination and mobilities of ions in gases*. Annales de Chimie et de Physique **28**, 433–530 (1903).
- [63] V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, J. C. Hummelen, und P. W. M. Blom. *Photocurrent generation in polymer-fullerene bulk heterojunctions*. Phys. Rev. Lett. **93**, 216601 (2004).
- [64] J. A. Barker, C. M. Ramsdale, und N. C. Greenham. *Modeling the current-voltage characteristics of bilayer polymer photovoltaic devices*. Phys. Rev. B **67**, 075205 (2003).

- [65] A. C. Morteani, P. Sreearunothai, L. M. Herz, R. H. Friend, und C. Silva. *Exciton regeneration at polymeric semiconductor heterojunctions*. Phys. Rev. Lett. **92**, 247402 (2004).
- [66] T. Müller. *Photoinduzierte Absorption an organischen Heteroübergängen*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, Institut für Angewandte Photo-physik (2006).
- [67] K. O. Sylvester-Hvid. *Two-dimensional simulations of CuPc-PCTDA solar cells: The importance of mobility and molecular π stacking*. J. Phys. Chem. B **110**, 2618–2627 (2006).
- [68] J. L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, und J. Cornil. *Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: A molecular picture*. Chem. Rev. **104**, 4971 (2004).
- [69] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, und C. J. Brabec. *Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - towards 10% energy-conversion efficiency*. Adv. Mater. **18**, 789 (2006).
- [70] T.A. Ford, I. Avilov, D. Beljonne, und N.C. Greenham. *Enhanced triplet generation in polyfluorene blends*. Phys. Rev. B **71**, 125212 (2005).
- [71] D. Veldman, T. Offermans, J. Sweelssen, M. M. Koetse, S. C. J. Meskers, und R. A. J. Janssen. *Triplet formation from the charge-separated state in blends of MDMO-PPV with cyano-containing acceptor polymers*. Thin Solid Films **511**, 333–337 (2006).
- [72] T. Offermans, P. A. van Hal, S. C. J. Meskers, M. M. Koetse, und R. A. J. Janssen. *Exciplex dynamics in a blend of π -conjugated polymers with electron donating and accepting properties: MDMO-PPV and PCNEPV*. Phys. Rev. B **72**, 045213 (2005).
- [73] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, und P. W. M. Blom. *Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*. Appl. Phys. Lett. **88**, 093511 (2006).
- [74] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik, Band 7, Viel-Teilchen-Theorie*. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden (2000).
- [75] T. Kobayashi. *J-Aggregates*. World Scientific Publishing, Singapore (1996).
- [76] A. S. Davydov. *Theory of molecular excitons*. Plenum Press, New York (1971).
- [77] V. M. Agranovich und M. D. Galanin. *Electronic Excitation Energy Transfer in Condensed Matter*. North-Holland Publishing Company Amsterdam (1982).

- [78] O. Madelung. *Introduction to Solid-State Theory*. Springer-Verlag, Berlin (1978).
- [79] H. Ibach und H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer-Verlag, Berlin (1995).
- [80] K. Harada, F. Li, B. Maennig, M. Pfeiffer, und K. Leo. *Ionized impurity scattering in n-doped C₆₀ thin-films*. Appl. Phys. Lett., accepted (2007).
- [81] G.H. Weiss. *Aspects and Applications of the Random Walk*. North-Holland Press, Elsevier Science, Amsterdam (1994).
- [82] A. L. Burin und M. A. Ratner. *Exciton migration and cathode quenching in organic light emitting diodes*. J. Phys. Chem. A **104**, 4704–4710 (2000).
- [83] H. Bässler. *Charge transport in disordered organic photoconductors - a monte-carlo simulation study*. Phys. stat. sol. (b) **175**, 15–56 (1993).
- [84] Standard IEC 60904-3. *Measurement principles for terrestrial pv solar devices with reference spectral irradiance data*. International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland.
- [85] W. Shockley und H. J. Queisser. *Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells*. J. Appl. Phys. **32**, 510 (1961).
- [86] P. Würfel. *Physik der Solarzellen*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin (2000).
- [87] B. Maennig, J. Drechsel, D. Gebeyehu, P. Simon, F. Kozlowski, A. Werner, F. Li, S. Grundmann, S. Sonntag, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, H. Hoppe, D. Meissner, N. S. Sariciftci, I. Riedel, V. Dyakonov, und J. Parisi. *Organic p-i-n solar cells*. Appl. Phys. A **79**, 1 (2004).
- [88] M. Grätzel. *Photoelectrochemical cells*. Nature **414**, 338–344 (2001).
- [89] N. S. Lewis. *Toward cost-effective solar energy use*. Science **315**, 798–801 (2007).
- [90] G. Li, V. Shrotriya, J. S. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, und Y. Yang. *High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends*. Nat. Mater. **4**, 864–868 (2005).
- [91] W. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong, K. Lee, und A. J. Heeger. *Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology*. Adv. Funct. Mater. **15**, 1617–1622 (2005).
- [92] P. Schilinsky, C. Waldauf, und C. J. Brabec. *Performance analysis of printed bulk heterojunction solar cells*. Adv. Funct. Mater. **16**, 1669–1672 (2006).

- [93] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hishikawa, und W. Warta. *Solar cell efficiency tables (version 29)*. Prog. Photovolt: Res. Appl. **15**, 35–40 (2007).
- [94] P. Schilinsky, C. Waldauf, und C. J. Brabec. *Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors*. Appl. Phys. Lett. **81**, 3885 (2002).
- [95] F. Padinger, R. S. Rittberger, und N. S. Sariciftci. *Effects of postproduction treatment on plastic solar cells*. Adv. Funct. Mater. **13**, 85 (2003).
- [96] J. G. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, und S. R. Forrest. *4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances*. Appl. Phys. Lett. **84**, 3013–3015 (2004).
- [97] J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, und S. R. Forrest. *A hybrid planar-mixed molecular heterojunction photovoltaic cell*. Adv. Mater. **17**, 66 (2005).
- [98] A. Yakimov und S. R. Forrest. *High photovoltage multiple-heterojunction organic solar cells incorporating interfacial metallic nanoclusters*. Appl. Phys. Lett. **80**, 1667–1669 (2002).
- [99] J. G. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, und S. R. Forrest. *Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions*. Appl. Phys. Lett. **85**, 5757–5759 (2004).
- [100] J. G. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, und S. R. Forrest. *Mixed donor-acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. ii. device performance*. J. Appl. Phys. **98**, 124903 (2005).
- [101] K. L. Mutolo, E. I. Mayo, B. P. Rand, S. R. Forrest, und M. E. Thompson. *Enhanced open-circuit voltage in subphthalocyanine/C-60 organic photovoltaic cells*. J. Am. Chem. Soc. **128**, 8108–8109 (2006).
- [102] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, und J. C. Scott. *Photovoltaic measurement of the built-in potential in organic light emitting diodes and photodiodes*. J. Appl. Phys. **84**, 1583–1587 (1998).
- [103] J. Liu, Y. J. Shi, und Y. Yang. *Solvation-induced morphology effects on the performance of polymer-based photovoltaic devices*. Adv. Funct. Mater. **11**, 420–424 (2001).
- [104] C. M. Ramsdale, J. A. Barker, A. C. Arias, J. D. MacKenzie, R. H. Friend, und N. C. Greenham. *The origin of the open-circuit voltage in polyfluorene-based photovoltaic devices*. J. Appl. Phys. **92**, 4266–4270 (2002).
- [105] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, und J. C. Hummelen. *Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells*. Adv. Funct. Mater. **11**, 374 (2001).

-
- [106] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, and T. Fromherz. *The influence of materials work function on the open circuit voltage of plastic solar cells*. Thin Solid Films **403**, 368–372 (2002).
- [107] V. D. Mihailetchi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, and M. T. Rispens. *Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer : fullerene bulk heterojunction solar cells*. J. Appl. Phys. **94**, 6849–6854 (2003).
- [108] I. Riedel, J. Parisi, V. Dyakonov, L. Lutsen, D. Vanderzande, and J. C. Hummelen. *Effect of temperature and illumination on the electrical characteristics of polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells*. Adv. Funct. Mater. **14**, 38–44 (2004).
- [109] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetchi, R. Ramaker, and P. W. M. Blom. *Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer:fullerene solar cells*. Appl. Phys. Lett. **86**, 123509 (2005).
- [110] A. Gadisa, M. Svensson, M. R. Andersson, and O. Inganäs. *Correlation between oxidation potential and open-circuit voltage of composite solar cells based on blends of polythiophenes/fullerene derivative*. Appl. Phys. Lett. **84**, 1609 (2004).
- [111] M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, and K. Leo. *Controlled doping of phthalocyanine layers by cosublimation with acceptor molecules: A systematic seebeck and conductivity study*. Appl. Phys. Lett. **73**, 3202–3204 (1998).
- [112] J. Drechsel, B. Männig, D. Gebeyehu, M. Pfeiffer, K. Leo, and H. Hoppe. *Mip-type organic solar cells incorporating phthalocyanine/fullerene mixed layers and doped wide-gap transport layers*. Org. Electronics **5**, 175–186 (2004).
- [113] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo. *Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers*. Chem. Rev. **107**, 1233–1271 (2007).
- [114] J. Blochwitz, T. Fritz, M. Pfeiffer, K. Leo, D. M. Alloway, P. A. Lee, and N. R. Armstrong. *Interface electronic structure of organic semiconductors with controlled doping levels*. Org. Electronics **2**, 97 (2001).
- [115] B. Maennig, M. Pfeiffer, A. Nollau, X. Zhou, P. Simon, and K. Leo. *Controlled p-doping of polycrystalline and amorphous organic layers: Self-consistent description of conductivity and field-effect mobility by a microscopic percolation model*. Phys. Rev. B **64**, 195208 (2001).
- [116] E. Brier, E. Reinhold, P. Kilickiran, E. Schillrufer, T. Debaerdemaker, M. Pfeiffer, and P. Baeuerle. in preparation (2007).
- [117] J. Drechsel, A. Petrich, M. Koch, S. Pfützner, R. Meerheim, S. Scholz, J. Drechsel, K. Walzer, M. Pfeiffer, and K. Leo. *Influence of material purification by*

- vacuum sublimation on organic optoelectronic device performance*. SID Symposium Digest of Technical Papers **37**, 1692 (2006).
- [118] J. Blochwitz. *Organic light-emitting diodes with doped charge transport layers*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2001).
- [119] D. Wynands. *Untersuchung der photovoltaischen Eigenschaften neuartiger Oligothiophene*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, Institut für Angewandte Photophysik (2006).
- [120] J. W. Arbogast, A. P. Darmanyan, C. S. Foote, Y. Rubin, F. N. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, and R. L. Whetten. *Photophysical Properties of C₆₀*. J. Phys. Chem. **95**, 11 (1991).
- [121] R. Schüppel. *Exzitonentransport in PTCDA-Schichten: Lumineszenzlöschexperimente und Modellierung durch Diffusion in einem Drei-Niveau-System*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, Institut für Angewandte Photophysik (2003).
- [122] J. Staudigel, M. Stossel, F. Steuber, and J. Simmerer. *A quantitative numerical model of multilayer vapor-deposited organic light emitting diodes*. J. Appl. Phys. **86**, 3895–3910 (1999).
- [123] F. Kozłowski. *Numerical simulation and optimisation of organic light emitting diodes and photovoltaic cells*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2005).
- [124] A. Moliton und J. M. Nunzi. *How to model the behaviour of organic photovoltaic cells*. Polym. Int. **55**, 583–600 (2006).
- [125] G. Lanzani. *Photophysics of Molecular Materials: From Single Molecules to Single Crystals*. Wiley-VCH, Weinheim (2006).
- [126] R. Schüppel, T. Dienel, K. Leo, und M. Hoffmann. *Time-resolved luminescence quenching in thin films of perylene-tetracarboxylic-dianhydride*. J. Lum. **110**, 309 (2004).
- [127] E. Engel, K. Leo, und M. Hoffmann. *Ultrafast relaxation and exciton-exciton annihilation in PTCDA thin films at high excitation densities*. Chem. Phys. **325**, 170–177 (2006).
- [128] M. Westerling, C. Vijila, R. Österbacka, und H. Stubb. *Dispersive and nondispersive recombination of photoexcitations in disordered organic solids*. Phys. Rev. B **69**, 245201 (2004).
- [129] C. Botta, S. Luzzati, R. Tubino, D. D. C. Bradley, und R. H. Friend. *Photoinduced absorption of polymer solutions*. Phys. Rev. B **48**, 14809 (1993).

- [130] S. M. Rywkin. *Photoelektrische Erscheinungen in Halbleitern*. Akademie Verlag Berlin (1965).
- [131] G. Dellepiane, C. Cuniberti, D. Comoretto, G. F. Musso, G. Figari, A. Piaggi, und A. Borghesi. *Long-lived photoexcited states in symmetrical polydicarbazolyl diacetylene*. Phys. Rev. B **48**, 7850 (1993).
- [132] O. Epshtein, G. Nakhmanovich, Y. Eichen, und E. Ehrenfreund. *Dispersive dynamics of photoexcitations in conjugated polymers measured by photomodulation spectroscopy*. Phys. Rev. B **63**, 125206 (2001).
- [133] M. Westerling, C. Vijila, R. Österbacka, und H. Stubb. *Optical characterization using ms transient photoinduced absorption in poly(9,9-dihexylfluorene-co-benzothiadiazole)*. Synth. Met. **139**, 843–845 (2003).
- [134] X. Cai, M. W. Burand, C. R. Newman, D. A. Da Silva Filho, T. M. Pappenfus, M. M. Bader, J. L. Brédas, K. R. Mann, und C. D. Frisbie. *N- and p-channel transport behavior in thin film transistors based on tricyanovinyl-capped oligothiophenes*. J. Phys. Chem. B **110**, 14590 (2006).
- [135] T. M. Pappenfus, M. W. Burand, D. E. Janzen, und K. R. Mann. *Synthesis and characterization of tricyanovinyl-capped oligothiophenes as low-band-gap organic materials*. Org. Lett. **5**, 1535 (2003).
- [136] G. Bidan, A. De Nicola, V. Enée, und S. Guillerez. *Synthesis and uv-visible properties of soluble regioregular oligo(3-octylthiophenes), monomer to hexamer*. Chem. Mater. **10**, 1052 (1998).
- [137] R. Schueppel, K. Schmidt, C. Uhrich, K. Schulze, D. Wynands, J. L. Brédas, E. Brier, R. Reinold, H.-B. Bu, P. Baeuerle, B. Maennig, M. Pfeiffer, und K. Leo. *Optimizing organic photovoltaics using tailored heterojunctions: A photoinduced absorption study of low band gap oligothiophenes*. submitted to Phys. Rev. B (2007).
- [138] J.R. Reimers, Z.-L. Cai, A. Bilic, und N. S. Hush. *The appropriateness of density-functional theory for the calculation of molecular electronics properties*. Ann. N.Y. Acad. Sci. **1006**, 235251 (2003).
- [139] T. Koopmans. *Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms*. Physica **1**, 104–113 (1934).
- [140] Q. Xie, E. Pérez-Cordero, und L. Echegoyen. *Electrochemical detection of $(C_{60})^{6-}$ and $(C_{70})^{6-}$ - Enhanced stability of fullerenes in solution*. J. Am. Chem. Soc. **114**, 3978 (1992).
- [141] N. Sato, Y. Saito, und H. Shinohara. *Threshold ionization-energy of C-60 in the solid-state*. Chem. Phys. **162**, 433 (1992).

- [142] B. W. D'Andrade, S. Datta, S. R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, and M. E. Thompson. *Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors*. *Org. Electronics* **6**, 11 (2005).
- [143] R. W. Lof, M. A. Van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman, and G. A. Sawatzky. *Band-gap, excitons, and coulomb interaction in solid C-60*. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3924 (1992).
- [144] Q. Xie, F. Arias, and L. Echegoyen. *Electrochemically-reversible, single-electron oxidation of C₆₀ and C₇₀*. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 12639 (1993).
- [145] J. J. M. Halls, J. Cornil, D. A. dos Santos, R. Silbey, D.-H. Hwang, A. B. Holmes, J. L. Brédas, and R. H. Friend. *Charge- and energy-transfer processes at polymer/polymer interfaces: A joint experimental and theoretical study*. *Phys. Rev. B* **60**, 5721–5727 (1999).
- [146] M. L. Lesiecki und J. M. Drake. *Use of the thermal lens technique to measure the luminescent quantum yield of dyes in PMMA for luminescent solar concentrators*. *Applied Optics* **21**, 557 (1982).
- [147] R. J. Sension, C. M. Phillips, A. Z. Szarka, W. J. Romanow, A. R. McGhie, J. P. McCauley, A. B. Smith, and R. M. Hochstrass er. *Transient absorption studies of C₆₀ in solution*. *J. Phys. Chem.* **95**, 6075 (1991).
- [148] P. A. Lane, L. S. Swanson, Q.-X. Ni, J. Shinar, J. P. Engel, T. J. Barton, und L. Jones. *Dynamics of photoexcited states in C₆₀: An optically detected magnetic resonance, ESR, and light-induced ESR study*. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 887 (1992).
- [149] D. R. Haynes, A. Tokmakoff, und S. M. George. *Temperature-dependent absolute fluorescence quantum yield of C-60 multilayers*. *Chem. Phys. Lett.* **214**, 50 (1993).
- [150] J. L. Sauvajol, Z. Hricha, N. Coustel, A. Zahab, und R. Aznar. *Photoluminescence of solid C-60*. *J. Phys. Condens. Matter* **5**, 2045 (1993).
- [151] H. J. Byrne, W. K. Maser, M. Kaiser, L. Akselrod, J. Anders, W. W. Ruhle, X.-Q. Zhou, C. Thomsen, A. T. Werner, A. Mittelbach, und S. Roth. *Photophysical and photochemical processes in fullerenes under high-intensity illumination*. *J. Mat. Proc. Tech.* **54**, 149 (1995).
- [152] V Capozzi, G. Casamassima, G. F. Lorusso, A. Minafra, R. Piccolo, T. Trovato, und A. Valentini. *Optical spectra and photoluminescence of C₆₀ thin films*. *Solid State Comm.* **98**, 853 (1996).
- [153] D. Dick, X. Wei, S. Jeglinski, R. E. Benner, Z. V. Vardeny, D. Moses, V. I. Srdanov, und F. Wudl. *Transient spectroscopy of excitons and polarons in C₆₀ films from femtoseconds to milliseconds*. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2760 (1994).

- [154] M. R. Wasielewski, M. P. O'Neil, K. R. Lykke, M. J. Pellin, und D. M. Gruen. *Triplet-states of fullerenes C_{60} and C_{70} - Electron - paramagnetic resonance-spectra, photophysics, and electronic-structures*. J. Am. Chem. Soc. **113**, 2774 (1991).
- [155] T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, und S. Kuroshima. *Excited-state properties of C_{60}* . Chem. Phys. Lett. **191**, 501 (1991).
- [156] V. I. Arkhipov, P. Heremans, und H. Bässler. *Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor*. Appl. Phys. Lett. **82**, 4605 (2003).
- [157] T. M. Halasinski, J. L. Weisman, R. Ruitkamp, T. J. Lee, F. Salama, und M. Head-Gordon. *Electronic absorption spectra of neutral perylene ($C_{20}H_{12}$), terrylene ($C_{30}H_{16}$), and quaterrylene ($C_{40}H_{20}$) and their positive and negative ions: Ne matrix-isolation spectroscopy and time-dependent density functional theory calculations*. J. Phys. Chem. A **107**, 3660–3669 (2003).
- [158] J. Casado, M. Z. Zgierski, R. G. Hicks, D. T. J. Myles, P.M. Viruela, E. Orti, M. C. R. Delgado, V. Hernandez, und J. T. L. Navarrete. *Mesityl-oligothiophenes in various redox-states. molecular and electronic views as offered by spectroscopy and theory*. J. Phys. Chem. A **109**, 11275 (2005).
- [159] V. Wintgens, P. Valat, und F. Garnier. *Photochemical generation of radical cations from thiophene oligomers*. J. Phys. Chem. **98**, 228–232 (1994).
- [160] J. Casado, R. P. Ortiz, M. C. R. Delgado, R. Azumi, R. T. Oakley, V. Hernandez, und J. T. L. Navarrete. *'In-situ' spectrochemical study of a series of α,α' -dimethyl end-capped oligothiophene films*. Synth. Met. **95**, 93–100 (1998).
- [161] J. J. Apperloo, R. A. J. Janssen, P. R. L. Malenfant, L. Groenendaal, und J. M. J. Frechet. *Redox states of well-defined π -conjugated oligothiophenes functionalized with poly(benzyl ether) dendrons*. J. Am. Chem. Soc. **122**, 7042–7051 (2000).
- [162] E. A. C. Lucken. *1,4-Dithiinium Radical-Cations*. J. Chem. Soc. pages 4963–4965 (1962).
- [163] C. C. You und F. Wurthner. *Self-assembly of ferrocene-functionalized perylene bisimide bridging ligands with Pt(II) corner to electrochemically active molecular squares*. J. Am. Chem. Soc. **125**, 9716–9725 (2003).
- [164] M. A. Greaney und S. M. Gorun. *Production, spectroscopy, and electronic-structure of soluble fullerene ions*. J. Phys. Chem. **95**, 7142–7144 (1991).
- [165] J. W. Arbogast, C. S. Foote, und M. Kao. *Electron-transfer to triplet C_{60}* . J. Am. Chem. Soc. **114**, 2277–2279 (1992).

- [166] D. R. Lawson, D. L. Feldheim, C. A. Foss, P. K. Dorhout, C. M. Elliott, C. R. Martin, und B. Parkinson. *Near-IR absorption-spectra for the buckminsterfullerene anions an experimental and theoretical-study*. J. Electrochem. Soc. **139**, L68–L71 (1992).
- [167] M. Baumgarten, A. Gugel, und L. Gherghel. *EPR and optical-absorption spectra of reduced buckminsterfullerene*. Adv. Mater. **5**, 458–461 (1993).
- [168] L. Biczok, H. Linschitz, und R. I. Walter. *Extinction coefficients of C-60 triplet and anion radical, and one-electron reduction of the triplet by aromatic donors*. Chem. Phys. Lett. **195**, 339–346 (1992).
- [169] R. A. J. Janssen, M. P. T. Christiaans, K. Pakbaz, D. Moses, J. C. Hummelen, und N. S. Sarifciftci. *Photoinduced electron transfer processes in oligothiophene/C₆₀ composite films*. J. Chem. Phys. **102**, 2628 (1995).
- [170] S. Chandrasekhar. *Stochastic problems in physics and astronomy*. Reviews of Modern Physics **15**, 1–89 (1943).
- [171] J. Casado, M. C. R. Delgado, M. C. R. Merchan, V. Hernandez, J. T. L. Navarrete, T. M. Pappenfus, N. Williams, W. J. Stegner, J. C. Johnson, B. A. Edlund, D. E. Janzen, K. R. Mann, J. Orduna, und B. Villacampa. *Optical, redox, and NLO properties of tricyanovinyl oligothiophenes: Comparisons between symmetric and asymmetric substitution patterns*. Chem. Eur. J. **12**, 5458–5470 (2006).
- [172] A. Holzhey, C. Uhrich, M. Hoffmann, K. Leo, E. Brier, E. Reinold, und P. B auerle. *Exciton diffusion in solar cells based on dicyanovinyl-terthiophene*. in Vorbereitung (2007).
- [173] J. J. Apperloo, C. Martineau, P. A. van Hal, J. Roncali, und R. A. J. Janssen. *Intra- and intermolecular photoinduced energy and electron transfer between oligothiophenevinylenes and N-methylfulleropyrrolidine*. J. Phys. Chem. A **106**, 21–31 (2002).
- [174] S. Saito und A. Oshiyama. *Cohesive mechanism and energy bands of solid C₆₀*. Phys. Rev. Lett. **66**, 2637 (1991).
- [175] S. Leach, M. Vervloet, A. Despres, E. Breheret, J. P. Hare, T. J. Dennis, H. W. Kroto, R. Taylor, und D. R. M. Walton. *Electronic-spectra and transitions of the fullerene C-60*. Chem. Phys. **160**, 451 (1992).
- [176] Y. Kajii, T. Nakagawa, S. Suzuki, Y. Achiba, K. Obi, und K. Shibuya. *Transient absorption, lifetime and relaxation of C₆₀ in the triplet-state*. Chem. Phys. Lett. **181**, 100 (1991).
- [177] D. J. Van Den Heuvel, I. Y. Chan, E. J. J. Groenen, J. Schmidt, und G. Meijer. *Phosphorescence of C₆₀ at 1.2 K*. Chem. Phys. Lett. **231**, 111 (1994).

- [178] J. L. Bourdelande, J. Font, and R. González-Moreno. *Photophysical studies on solid C-60 using diffuse reflectance laser flash photolysis (DRLFP)*. J. Photochemistry and Photobiology A: Chem. **98**, 127 (1996).
- [179] M. Ichida, A. Nakamura, H. Shinohara, and Y. Saitoh. *Observation of triplet state of charge-transfer excitons in C-60 thin film*. Chem. Phys. Lett. **289**, 579 (1998).
- [180] R. Schueppel, C. Uhrich, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, R. Reinold, and P. Bauerle. *Enhanced photogeneration of triplet excitons in an oligothiophene-fullerene blend*. ChemPhysChem **8**, 1497–1503 (2007).
- [181] D. Veldman, J. J. A. M. Bastiaansen, B. M. W. Langeveld-Voss, J. Sweelssen, M. M. Koetse, S. C. J. Meskers, and R. A. J. Janssen. *Photoinduced charge and energy transfer in dye-doped conjugated polymers*. Thin Solid Films **511**, 581–586 (2006).
- [182] C. K. Chan, E. G. Kim, J. L. Brédas, and A. Kahn. *Molecular n-type doping of 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride by pyronin B studied using direct and inverse photoelectron spectroscopies*. Adv. Funct. Mater. **16**, 831–837 (2006).
- [183] A. Rajagopal und A. Kahn. *Molecular-level offset at the PTCDA/Alq₃ heterojunction*. Adv. Mater. **10**, 140 (1998).
- [184] A. Nollau. *Investigation of the doping process in organic molecular thin films*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2002).
- [185] P. Peumans und S. R. Forrest. *Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C-60 photovoltaic cells*. Appl. Phys. Lett. **79**, 126–128 (2001).
- [186] C. Uhrich. *Strategien zur Optimierung organischer Solarzellen: Dotierte Transportschichten und neuartige Oligothiophene mit reduzierter Bandlücke*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2007). in Vorbereitung.
- [187] B. Maennig. *Organische p-i-n Solarzellen*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2004).
- [188] G. F. He, M. Pfeiffer, K. Leo, M. Hofmann, J. Birnstock, R. Pudzich, und J. Salbeck. *High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double-emission layers*. Applied Physics Letters **85**, 3911–3913 (2004).
- [189] V. Coropceanu, N. E. Gruhn, S. Barlow, C. Lambert, J. C. Durivage, T. G. Bill, G. Noll, S. R. Marder, und J. L. Bredas. *Electronic couplings in organic mixed-valence compounds: The contribution of photoelectron spectroscopy*. J. Am. Chem. Soc. **126**, 2727–2731 (2004).

- [190] T. Mori, K. Miyachi, T. Kichimi, und T. Mizutani. *Electrical and luminescent properties of color-changeable organic electroluminescent diode using squarylium dyes*. Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 6594–6598 (1994).
- [191] Y. Shirota, Y. Kuwabara, D. Okuda, R. Okuda, H. Ogawa, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, und K. Imai. *Starburst molecules based on π -electron systems as materials for organic electroluminescent devices*. J. Lum. **72**, 985–991 (1997).
- [192] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, und A. J. Heeger. *Polymer photovoltaic cells - enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions*. Science **270**, 1789–1791 (1995).
- [193] P. Sullivan, S. Heutz, S. M. Schultes, und T. S. Jones. *Influence of codeposition on the performance of CuPc-C-60 heterojunction photovoltaic devices*. Appl. Phys. Lett. **84**, 1210 (2004).
- [194] S. Uchida, J. G. Xue, B. P. Rand, und S. R. Forrest. *Organic small molecule solar cells with a homogeneously mixed copper phthalocyanine: C-60 active layer*. Appl. Phys. Lett. **84**, 4218 (2004).
- [195] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, und S. R. Forrest. *Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device*. J. Appl. Phys. **90**, 5048 (2001).
- [196] H. H. Liao, C. M. Yang, C. H. Wu, S. F. Horng, W. S. Lee, H. F. Meng, J. T. Shy, und C. S. Hsu. *Large enhancement of intersystem crossing in polyfluorenes by iridium-complex doping*. Appl. Phys. Lett. **90**, 013504 (2007).
- [197] C. M. Yang, C. H. Wu, H. H. Liao, K. Y. Lai, H. P. Cheng, S. F. Horng, H. F. Meng, und J. T. Shy. *Enhanced photovoltaic response of organic solar cell by singlet-to-triplet exciton conversion*. Appl. Phys. Lett. **90**, 133509 (2007).
- [198] E. Runge und E. K. U. Gross. *Density-functional theory for time-dependent systems*. Phys. Rev. Lett. **52**, 997–1000 (1984).
- [199] E. K. U. Gross und W. Kohn. Adv. Quantum Chem. **21**, 255 (1990).
- [200] E. K. U. Gross, J. F. Dobson, und M. Petersilka. *Density functional theory of time-dependent phenomena*. Top. Curr. Chem. **181**, 81–172 (1996).
- [201] A. D. Becke. *Density-functional thermochemistry. 3. The role of exact exchange*. J. Chem. Phys. **98**, 5648–5652 (1993).
- [202] A. Schäfer, H. Horn, und R. Ahlrichs. *Fully optimized contracted gaussian-basis sets for atoms Li to Kr*. J. Chem. Phys. **97**, 2571–2577 (1992).

-
- [203] R. Bauernschmitt und R. Ahlrichs. *Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory*. Chem. Phys. Lett. **256**, 454–464 (1997).
- [204] F. Furche und R. Ahlrichs. *Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties*. J. Chem. Phys. **117**, 7433–7447 (2002).
- [205] COSMOlogic GmbH. <http://www.turbomole.de>. Online, letzter Zugriff 22.08.2007.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wäre ohne die tatkräftige Unterstützung vieler Menschen nicht denkbar, denen ich an dieser Stelle meinen Dank ausdrücken möchte.

Prof. Karl Leo danke ich für die Betreuung der Arbeit. Die am Institut für Angewandte Photophysik verfügbare und von mir genutzte experimentelle Infrastruktur ist zu einem großen Teil auf sein langjähriges Wirken an der Technischen Universität Dresden zurückzuführen. Prof. Karl Leo, Prof. Gerhard Gobsch und Prof. Dieter Neher danke ich für die freundliche Übernahme der Gutachten.

Besonderer Dank gilt Karin Schmidt, die weit über den Rahmen der DFT-Rechnungen hinaus durch vielfältige Diskussionen zu dieser Arbeit beigetragen hat. Martin Pfeiffer, Michael Hoffmann, Bert Männig und Moritz Riede waren und sind Arbeitsgruppenleiter, Betreuer dieser Arbeit, Ratgeber und Freunde.

Christian Urich, Kerstin Schulze und David Wynands danke ich für die Herstellung und Vermessung der Solarzellen sowie dem damit verbundenen Erkenntnisgewinn. Prof. Peter Bäuerle und dessen Arbeitsgruppe, Eduard Brier, Egon Reinhold und Hang-Beom Bu möchte ich für die Synthese der Materialien und die Bereitstellung der Messdaten zur zyklischen Voltammetrie danken. Toni Müller, dessen Diplomarbeit im Umfeld der photoinduzierten Absorption ich betreute, gilt mein Dank für die tatkräftige Mitarbeit beim Ausbau der Messapparatur.

Lebhafte Diskussionen, die immerzu neue Ansätze und Denkweisen hervorbrachten, verdanke ich Prof. Vadim Lyssenko. Die Arbeit im Spektroskopie-Labor wurde durch Markas Sudzius, Robert Gehlhaar, Marco Swoboda, Ralf Nüske, Ben Rosam, Egbert Engel, André Holzhey und Marco Koschorreck in vielerlei Hinsicht unterstützt. Marion Wrackmeyer danke ich für das Übersetzen der Bezeichnungen der chemischen Verbindungen.

Ohne die fachmännische Betreuung der Technik im Umfeld der Aufdampfanlagen, der Materialreinigung, aber auch der chemischen Laboratorien wäre eine solche Arbeit nicht möglich. Dafür möchte ich Christian Kohlberg, Annette Petrich, Sylke Furkert, Maik Koch und den Mitarbeitern der Helium-Halle unter Leitung von Christoph Haberstroh danken. Dem gesamten Team unseres Instituts verdanke ich eine angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre. Insbesondere stellten Eva Schmidt und Annelies Wortmann die organisatorischen sowie Kai Schmidt die rechentechnischen Arbeitsabläufe sicher.

Ein großes Dankeschön gilt meiner Familie für ihre stetige Unterstützung und Ermunterung. Maria möchte ich besonders danken. Neben der unendlichen Geduld, mit der sie mir während der letzten drei Jahre begegnete, verlor ich durch sie nie den Bezug zur Welt außerhalb der Physik.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Diese Arbeit wurde am Institut für Angewandte Photophysik der Technischen Universität Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. Karl Leo angefertigt.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 20. März 2000 an.

Dresden, den 23. August 2007