
Exzitonentransfer und Dissoziationsdynamik in konjugierten Polymeren

Jürgen G. Müller



München 2003

Exzitonentransfer und Dissoziationsdynamik in konjugierten Polymeren

Jürgen G. Müller

Dissertation
an der Sektion Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Jürgen G. Müller
aus Heide (Holstein)

München, den 22. Mai 2003

Erstgutachter: Prof. Dr. Ulrich Lemmer (Universität Karlsruhe)

Zweitgutachter: Prof. Dr. Eberhard Riedle

(Ludwig-Maximilians-Universität München)

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Oktober 2003

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

1. J.G. Müller, U. Scherf, and U. Lemmer. Two step charge carrier generation in a ladder-type conjugated polymer. *Synthetic Metals*, 119, 395 (2001).
2. J.G. Müller, U. Lemmer, J. Feldmann, and U. Scherf. Precursor states for charge carrier generation in conjugated polymers probed by ultrafast spectroscopy. *Physical Review Letters*, 88, 147401 (2002).
3. E. Frankevich, J.G. Müller, and U. Lemmer. Interaction of intermediate excited states and formation of free charge carriers under laser excitation of a conjugated polymer. *Chemical Physics*, 285, 13 (2002).
4. R. Köppe, J.G. Müller, J.M. Lupton, J. Feldmann, U. Scherf, and U. Lemmer. One- and two-photon photocurrents from tunable organic microcavity photodiodes. *Applied Physics Letters*, 82, 2601 (2003).
5. J.G. Müller, M. Scharber, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, and N.S. Sariciftci. Ultrafast spectroscopy of polaron pairs in polymer solar cells. *Synthetic Metals*, 137(1-3), 1475 (2003).
6. J.M. Lupton, R. Köppe, J.G. Müller, J. Feldmann, U. Scherf, and U. Lemmer. Organic microcavity photodiodes. *Advanced Materials*, im Druck (2003).
7. J.G. Müller, G. Raschke, U. Scherf, U. Lemmer, and J. Feldmann. Low temperature single molecule spectroscopy on a conjugated polymer. *Eingereicht* (2003).
8. J.G. Müller, U. Lemmer, G. Raschke, M. Anni, U. Scherf, J. Feldmann, and J.M. Lupton. Linewidth limited energy transfer in single conjugated polymer chains. *Eingereicht* (2003).
9. J.G. Müller, J.M. Lupton, J. Feldmann, U. Lemmer, M. Scharber, N.S. Sariciftci, and C. Brabec. Ultrafast dynamics of photocarrier generation in conjugated polymer/fullerene composites. *In Vorbereitung* (2003).

Eingeladene Vorträge

1. J.G. Müller, U. Lemmer, M. Anni, J.M. Lupton, U. Scherf, and J. Feldmann. Primary photoexcitations in conjugated polymers probed by single molecule and ultrafast spectroscopy. *Fifth International Topical Conference on Optical Probes of Conjugated Polymers and Organic & Inorganic Nanostructures*, Venedig (2003).

Beiträge zu internationalen Konferenzen

1. J.G. Müller, U. Lemmer, J. Feldmann, and U. Scherf. Femtosekundenspektroskopie der ladungstrennung in konjugierten polymeren. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Potsdam (2000).
2. J.G. Müller, U. Lemmer, J. Feldmann, and U. Scherf. Femtosecond-spectroscopy of exciton dissociation in a ladder-type polymer. *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM)*, Bad Gastein (2000).
3. J.G. Müller, U. Lemmer, J. Feldmann, and U. Scherf. Femtosecond spectroscopy of charge carrier dissociation in conjugated polymers. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Hamburg (2001).
4. J.G. Müller, U. Lemmer, J. Feldmann, and U. Scherf. Femtosecond two-step carrier generation in conjugated polymers. *Technical Digest of the Quantum Electronics and Laser Science Conference (CLEO/QELS)*, Baltimore (2001).
5. J.G. Müller, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, M. Scharber, C. Brabec, and N.S. Sariciftci. Ultrafast spectroscopy of excitons and polaron pairs in conjugated polymer solar cells. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Regensburg (2002).
6. J.G. Müller, R. Köppe, U. Lemmer, and J. Feldmann. Controlling the spectral response of organic photodiodes. *Topical Meeting of the European Optical Society*, Engelberg (2002).
7. J.G. Müller, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, M. Scharber, and N.S. Sariciftci. Ultrafast spectroscopy of excitons and polaron pairs in organic photodetectors. *Euroconference on Quantum Optoelectronics for NanoTechnology (EQONT)*, Les Houches (2002).
8. J.G. Müller, U. Lemmer, J. Feldmann, M. Scharber, S. Sariciftci, and C. Dopp-ler. Ultrafast spectroscopy of excitons and polaron pairs in organic photodetec-tors. *Technical Digest of the Quantum Electronics and Laser Science Conference (CLEO/QELS)*, Long Beach (2002).
9. J.G. Müller, M. Scharber, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, and N.S. Sariciftci. Ultrafast spectroscopy of excitons and polaron pairs in organic solar cells. *Inter-national Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM)*, Shanghai (2002).
10. J.G. Müller, G. Raschke, U. Lemmer, U. Scherf, and J. Feldmann. Time resolved single molecule spectroscopy of conjugated polymers. *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM)*, Shanghai (2002).
11. J.G. Müller, U. Lemmer, J.M. Lupton, M. Anni, U. Scherf, and J. Feldmann. Rela-axation phenomena of ladder-type conjugated polymers probed by single-molecule spectroscopy. *Materials Research Society, Spring Meeting*, San Francisco (2003).

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Zusammenfassung | xi |
| Einleitung | 1 |
| 1 Grundlagen | 5 |
| 1.1 Elektronische Eigenschaften konjugierter Polymere | 5 |
| 1.1.1 Exzitonen | 8 |
| 1.1.2 Polaronen | 9 |
| 1.2 Optische Eigenschaften | 10 |
| 1.3 Effekte der Unordnung in amorphen Filmen | 12 |
| 1.3.1 Ladungstransport | 13 |
| 1.3.2 Energietransfer und Exzitonmigration | 14 |
| 1.4 Dissoziation | 18 |
| 1.4.1 Dissoziation im reinen Polymer | 18 |
| 1.4.2 Theoretische Beschreibung der Exzitonendissoziation | 20 |
| 1.4.3 Polaronenpaare | 21 |
| 1.4.4 Dissoziation an Elektronenakzeptoren | 22 |
| 2 Materialien, Funktion und Herstellung der Polymer-Dioden | 25 |
| 2.1 Materialien | 25 |
| 2.1.1 Optische Eigenschaften | 27 |
| 2.2 Funktionsweise der Polymer-Photodioden | 27 |
| 2.3 Probenherstellung | 30 |
| 3 Experimenteller Aufbau | 33 |
| 3.1 Einzelmolekülspektroskopie | 33 |
| 3.1.1 Probenaufbau | 35 |
| 3.1.2 Lumineszenz-Nachweiseffizienz | 36 |
| 3.1.3 Maximale Zählrate | 37 |
| 3.1.4 Untergrund | 38 |
| 3.1.5 Thermische Effekte der optischen Anregung | 38 |
| 3.2 Ultrakurzzeitspektroskopie | 39 |
| 3.2.1 Messung von Besetzungszahlen mit der <i>PUMP-PROBE</i> Technik | 39 |
| 3.2.2 Optisches <i>PUMP-PUMP</i> – Photostrom- <i>PROBE</i> | 41 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.2.3 | Das Lasersystem | 44 |
| 4 | Einzelmolekülspektroskopie | 47 |
| 4.1 | Detektion einzelner Moleküle | 48 |
| 4.2 | Spektren einzelner MeLPPP-Moleküle | 50 |
| 4.2.1 | Summe der Einzelmolekülspektren | 52 |
| 4.2.2 | Die vibronischen Seitenbanden bei breitbandiger Anregung | 52 |
| 4.2.3 | Die vibronischen Seitenbanden bei schmalbandiger Anregung | 54 |
| 4.3 | Energietransfer und Stokes-Verschiebung | 55 |
| 4.4 | Inkohärenter Energietransfer versus delokalisierte Exzitonen | 58 |
| 4.5 | Homogene und inhomogene Linienbreiten | 59 |
| 4.5.1 | Der temperaturabhängige Energietransfer | 62 |
| 4.5.2 | Blinken als Erkennungszeichen für Energietransfer | 65 |
| 4.6 | Polarisationsabhängigkeit | 67 |
| 4.6.1 | Polarisationsabhängigkeit bei $T=5$ K | 68 |
| 4.6.2 | Polarisationsabhängigkeit bei $T=300$ K | 70 |
| 4.6.3 | Temperaturabhängigkeit der Polarisationsanisotropie | 71 |
| 4.6.4 | Zeitaufgelöste Einzelmolekülspektroskopie | 74 |
| 5 | Exzitonendissoziation und Erzeugung von Polaronenpaaren | 79 |
| 5.1 | Dissoziation der Exzitonen | 81 |
| 5.1.1 | Photostromreduktion durch stimulierte Emission | 81 |
| 5.1.2 | Abhängigkeit von der Pumpintensität | 83 |
| 5.1.3 | Abhängigkeit von der Photonenenergie | 85 |
| 5.1.4 | Exzitonendissoziation vs. direkte Erzeugung von Ladungsträgern | 86 |
| 5.1.5 | Dynamik der Exzitonendissoziation | 87 |
| 5.1.6 | Bimolekulare Anihilation | 89 |
| 5.2 | Erzeugung von Polaronen und Polaronenpaaren | 95 |
| 5.2.1 | Polaronenpopulation | 95 |
| 5.2.2 | Dissoziation von Polaronenpaaren | 97 |
| 5.3 | Dynamik der Polarisations-Anisotropie | 98 |
| 5.3.1 | Vergleich mit theoretischen Modellen | 103 |
| 5.3.2 | Ausdehnung des Intraketten-Polaronenpaares | 105 |
| 5.4 | Relative Ausbeute der Polaronenpaare | 107 |
| 5.5 | Zusammenfassung | 108 |
| 6 | Ladungstrennung in organischen Photodioden | 111 |
| 6.1 | Probencharakterisierung | 112 |
| 6.2 | Dissoziationsdynamik der Exzitonen in MeLPPP-PCBM | 114 |
| 6.2.1 | Exzitonenpopulation | 114 |
| 6.2.2 | Exzitonendissoziation | 117 |
| 6.3 | Ladungsträgererzeugung in MeLPPP-PCBM | 119 |
| 6.3.1 | Polaronenpopulation | 120 |
| 6.3.2 | Dissoziation von Polaronenpaaren | 122 |

| | | |
|-------|---|------------|
| 6.4 | Dissoziationsdynamik der Exzitonen in MDMO-PPV-PCBM | 125 |
| 6.4.1 | Exzitonenpopulation | 125 |
| 6.4.2 | Exzitonendissoziation | 127 |
| 6.5 | Ladungsträgererzeugung in MDMO-PPV-PCBM | 128 |
| 6.5.1 | Polaronenpopulation | 129 |
| 6.5.2 | Dissoziation von Polaronenpaaren | 130 |
| 6.6 | Diskussion und quantitative Analyse | 132 |
| 6.6.1 | Absorptionsquerschnitte in Polymer-Lasern | 136 |
| | Ausblick | 139 |
| | A Bimolekulare Effekte in PC & PL | 141 |
| | B Abschätzung des Ausbleichens des Grundzustands | 145 |
| | Danksagung | 165 |

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden mittels der Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopie und einer neuartigen Ultrakurzzeit-Photostromkorrelationstechnik der Energietransfer und die Ladungsträgererzeugung in konjugierten Polymeren untersucht. Aufgrund ihrer großen Flexibilität sowohl in Bezug auf die elektronischen und optischen Eigenschaften als auch im Hinblick auf die Verarbeitungsmöglichkeiten erschließen diese molekularen Halbleiter zahlreiche Anwendungsfelder aus der Optoelektronik. Hierzu gehören insbesondere die organischen Leuchtdioden und Photodetektoren, aber auch Laser und Transistoren.

Der Energietransfer zwischen einzelnen Untergruppen eines konjugierten Polymermoleküls, sogenannten Chromophoren, wird erstmals durch zeitaufgelöste Einzelmolekülspektroskopie direkt verfolgt. So wird der Transfer von Anregungsenergie zwischen zwei energetisch verschiedenen Chromophoren zeitlich aufgelöst und mit theoretischen Modellen verglichen. Durch die Messung der homogenen Linienbreite der Einzelmolekül-Photolumineszenz bei Temperaturen zwischen $T = 5\text{ K}$ und $T = 300\text{ K}$ und deren Auswirkung auf die Mobilität der Anregungen wird in dieser Arbeit der mikroskopische Mechanismus des Energietransfers direkt zugänglich. Es zeigt sich, daß der Energietransfer über die stark temperaturabhängige Linienbreite der Absorption und Emission der einzelnen Chromophoren kontrolliert wird.

Die Messung der Polarisations-Anisotropie des konjugierten Polymers gibt Aufschluß über die relative Orientierung der Chromophore zueinander. Es zeigt sich, daß eine geeignete Molekülgeometrie in Verbindung mit dem Energietransfer zu einer hochgradig polarisierten Emission von Photolumineszenz selbst bei unpolarisierter Anregung führt.

Mit einer neuartigen Kombination von optischer Ultrakurzzeitspektroskopie und Photostrommessungen wird die Photoerzeugung von Ladungsträgern in Polymer-Dünnschichtdioden mit einer Zeitauflösung im sub-Pikosekunden Bereich verfolgt. Erstmals gelingt damit der direkte Nachweis, daß alle freien Ladungsträger durch zeitverzögerte Dissoziation von optisch generierten Exzitonen auf der Zeitskala der Exzitonenlebensdauer von $\tau_{\text{Exziton}} \approx 100\text{ ps}$ erzeugt werden. Darüberhinaus wird die ultraschnelle Dissoziation „heißer“ Exzitonen binnen 0.1 Pikosekunden beobachtet, die jedoch nicht freie Ladungsträger erzeugt, sondern schwach Coulomb-gebundene Paare von Ladungsträgern, sogenannte Polaronenpaare. Die Polaronenpaare weisen eine verschwindende Lumineszenzausbeute auf, tragen aber auch nicht zum Photostrom bei und stellen daher einen Verlustkanal für Polymer-Leuchtdioden und für organische Solarzellen dar. Der quantitative Vergleich mehrerer ultrakurzzeitspektroskopischer Signale erlaubt erstmals eine quantitative Bestimmung der Erzeugung von Polaronenpaaren ohne die Annahme weiterer Materialparameter.

An zwei Modellsystemen effizienter organischer Polymer-Photodioden, nämlich Mischsystemen aus einem konjugierten Polymer mit dem Elektronenakzeptor C_{60} , wird die Bedeutung der Polaronenpaare für organische Photodetektoren nachgewiesen. Wiederum durch die Kombination der Ultrakurzzeitspektroskopie mit Photostrommessungen kann eindeutig zwischen freien Ladungsträgern und Polaronenpaaren unterschieden und deren Population getrennt verfolgt werden. Die zentrale Rolle der Polaronenpaare für die Photostrom-Quantenausbeute in verschiedenen organischen Nanokompositen wird herausgearbeitet. Es zeigt sich, daß die makroskopisch beobachtete Diskrepanz zwischen der Zahl dissoziierter Anregungen und der Zahl detektierter freier Ladungsträger auf der Tendenz einiger Materialien beruht, die Erzeugung von Polaronenpaaren mit einer hohen Rekombinationswahrscheinlichkeit zu begünstigen.

Einleitung

Organische Polymere weisen äußerst vielseitige mechanische Eigenschaften bei einer einfachen und kostengünstigen Herstellung auf. Bis in die 70er Jahre waren organische Polymere allgemein als elektrisch isolierend bekannt, mit Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-10} S/m. Mit der Entdeckung der Supraleitung in organischen Festkörpern wuchs das Interesse an leitfähigen Polymeren. Der Prototyp des leitenden Polymers ist das Polyacetylen. In diesem konjugierten Polymer mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen ermöglichen die delokalisierten π -Orbitale einen elektronischen Transport.

Die Forschung an konjugierten Polymeren konzentrierte sich zunächst mehr auf die Entwicklung eines Kunststoffes mit metallischen Eigenschaften. Im Jahr 1977 gelang es, die Leitfähigkeit von Polyacetylenfilmen durch Dotierung mit Jod oder AsF_5 um bis zu 11 Größenordnungen anzuheben, bis in den Bereich von 10^2 S/m [34]. Diese Entdeckung wurde im Jahr 2000 mit der Verleihung des Nobelpreises an A.G. McDiamid, H. Shirakawa und A.J. Heeger gewürdigt.

Erst nach der Entdeckung der Elektrolumineszenz an dem konjugierten Polymer Poly(para-phenylenvinyl) (PPV) entflammte das Interesse an den halbleitenden Eigenschaften, da die Elektrolumineszenz das gewinnträchtige Anwendungsfeld der Polymer-Leuchtdioden eröffnete [26]. Heute sind Polymer-Leuchtdioden bereits kommerziell erhältlich, mit Effizienzen und Leuchtdichten vergleichbar zu den besten anorganischen LEDs. Der Hauptvorteil der organischen Leuchtdioden ist dabei ihre Flexibilität in Bezug auf Material und Form. Durch Variation der Molekülstruktur lassen sich fast beliebige Emissionsspektren im Bereich des sichtbaren Lichtes erzielen [47]. Die Entwicklung von löslichen lumineszierenden konjugierten Polymeren eröffnet sehr einfache und flexible Herstellungsverfahren der organischen Schichten durch Aufschleudern, Rakeln, Drucken, etc [16].

Der schnelle Erfolg der Polymer-Leuchtdioden hat auch die Entwicklung verwandter Anwendungsfelder der Polymer-Elektronik wie Photodetektoren und Solarzellen vorangetrieben. Sariciftci und Yoshino entdeckten 1992 einen äußerst effizienten Elektronentransfer zwischen dem konjugierten Polymer PPV und dem ebenfalls konjugierten C_{60} -Molekül, dem Buckminsterfulleren [136, 167]. Durch eine einfache Mischung beider Moleküle ergibt sich ein effizientes System zur optischen Erzeugung von Ladungsträgern. Die Absorption von Licht findet hierbei fast ausschließlich durch die Polymermoleküle statt, die anschließend ein Elektron zum stark elektron-affinen C_{60} transferieren. Durch Optimierung sowohl der molekularen Strukturen, als auch der morphologischen Eigenschaften der Zweikomponentensysteme gelang es, Polymer- C_{60}

Solarzellen mit einem leistungsbezogenen Wirkungsgrad von 2.5 % herzustellen [177].

Trotz der erstaunlichen Erfolge auf der Anwendungsseite sind noch viele grundsätzliche Eigenschaften konjugierter Polymere ungeklärt. Zwei Gründe sind hierfür verantwortlich: Die enorme Bandbreite an verfügbaren Materialien und die Fülle von Verarbeitungsmethoden ist auf der einen Seite der große Vorteil der organischen Halbleiter, sie erschwert jedoch auch die Vergleichbarkeit von Untersuchungen der Materialeigenschaften. Zum anderen wird die Interpretation und Modellierung der Materialeigenschaften durch das hohe Maß an Unordnung im organischen Halbleiterfilm kompliziert. In fast allen Anwendungen liegt der Polymerfilm in einer amorphen Struktur vor, als erstarrte Flüssigkeit. Das Funktionieren der Polymer-Dioden als hochgradig ungeordnetes System ermöglicht auf der einen Seite die einfachen Herstellungsverfahren, auf der anderen Seite erschwert die Unordnung im System jedoch ein mikroskopisches Verständnis. Drei zentrale Fragestellungen werden in dieser Arbeit aufgegriffen:

Von großer Bedeutung insbesondere für die Effizienz von Polymer-Leuchtdioden als auch von Polymer-Solarzellen ist der Energietransfer im Polymerfilm, der zu einer Mobilität der Exzitonen über Strecken von über 10 nm führt [77]. In Leuchtdioden ermöglicht die Migration der Exzitonen die nichtstrahlende Deaktivierung an Defektzuständen. Da solche Defekte zum Teil erst im Laufe der Zeit entstehen, wie z.B. durch Sauerstoffkontamination in Verbindung mit Photooxidation, beschleunigt der Energietransfer den bei organischen Leuchtdioden besonders kritischen Alterungsprozeß. In den organischen Solarzellen dagegen gelangen die optisch erzeugten Anregungen erst durch den Energietransfer an die Grenzflächen zum Elektronenakzeptor. Hier beeinflusst der Energietransfer die Effizienz des Bauteils also klar positiv. Es liegt nun nahe, für jede Anwendung ein maßgeschneidertes konjugiertes Polymermolekül zu verwenden. Die Kontrolle des Energietransfers in konjugierten Systemen ist daher von enormer Bedeutung, wie die zahlreichen experimentellen und theoretischen Arbeiten zu diesem Thema belegen [15, 91, 142, 194, 205].

Eine weitere bis heute heftig diskutierte Frage betrifft die Relevanz der Elektron-Elektron Wechselwirkung für die Natur des angeregten Zustands im konjugierten Polymer. Die Stärke der Elektron-Elektron Wechselwirkung äußert sich in der Bindungsenergie E_b der exzitonischen Molekülanregungen. Die Bandbreite der veröffentlichten Exzitonenbindungsenergie für identische oder vergleichbare konjugierte Polymere erstreckt sich von $E_b \approx k_B T$, also ca. 25 meV [113, 138], bis zu $E_b \approx 1$ eV [11]. Ursache für die Diskrepanz sind insbesondere sich widersprechende Ergebnisse aus Photostrommessungen. Zum einen werden ohne externe elektrische Felder sofort nach optischer Anregung Ladungsträger im Polymerfilm detektiert [133], was für die optische Erzeugung eines praktisch unkorrelierten Elektron-Loch Paares im Halbleiter spricht. Auf der anderen Seite werden viele Ladungsträger aber auch erst bei Anlegen hoher elektrischer Felder generiert, was für einen exzitonischen Charakter der Anregung spricht, mit einer Bindungsenergie deutlich über Raumtemperatur [11]. Die Bindungsenergie des Exzitons betrifft direkt praktisch alle Anwendungen aus der Optoelektronik, insbesondere die Photodetektoren und Solarzellen, in denen freie Ladungsträger aus der optisch

erzeugten Anregung hervorgehen. Gefragt ist hier ein experimenteller Ansatz, der die widersprüchlichen Beiträge zu den Photoströmmessungen voneinander trennt und den Zugang für eine mikroskopische Erklärung liefert.

Eine zentrale Frage ist hierbei die Rolle von intermediären Zwischenzuständen zwischen dem neutralen Exziton auf der einen und einem Paar von freien Ladungsträgern auf der anderen Seite. Es manifestieren sich Hinweise auf die Wichtigkeit von sogenannten Polaronenpaaren, also einem gebundenen Zustand von zwei mit einer Gitterverzerrung versehenen Ladungsträgern [55]. Neben ihrer möglichen Bedeutung für die Exzitonendissoziation werden Polaronenpaare ebenfalls als bedeutender Verlustkanal in organischen Leuchtdioden diskutiert [203].

Insbesondere in Filmen konjugierter Polymere ist die eindeutige Zuordnung zwischen makroskopischem Verhalten und mikroskopischen Modellen aufgrund des hohen Maßes an Unordnung im System erschwert. Gefordert ist also eine Reduktion der Freiheitsgrade durch das Experiment. Hier bieten sich insbesondere drei Verfahren an, die in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung kommen:

Die Einschränkung der Unordnung im Polymerfilm erfolgt durch die Verwendung eines konjugierten Polymers mit einer mechanisch sehr stabilen Molekülstruktur, die eine Störung der elektronischen Eigenschaften durch Knicke und Verbiegungen minimiert. Die Abschirmung des konjugierten Systems mit großen Randgruppen unterbindet zudem eine starke intermolekulare Wechselwirkung. Die spektrale inhomogene Verbreiterung wird so um etwa 50 % reduziert.

Die Einschränkung im Ort erfolgt durch Untersuchungen an einzelnen Polymermolekülen mit den Methoden der Einzelmolekülspektroskopie. Eigenschaften der Moleküle, die im Film von der inhomogenen Zustandsverbreiterung überdeckt sind, werden hier direkt zugänglich. Im Vordergrund steht hier die erstmalige Messung der homogenen Linienbreite von konjugierten Polymeren, die zusammen mit der inhomogenen Verbreiterung einen wichtigen Parameter für den Energietransfer in Polymerfilmen darstellt.

Die Einschränkung in der Zeit wird durch Ultrakurzzeit-spektroskopische Methoden erzielt. Das erlaubt eine präzise Trennung von Prozessen nach ihrem zeitlichen Auftreten bzw. ihrer Geschwindigkeit. Durch die Kombination von optischer Ultrakurzzeit-Spektroskopie mit Photoströmmessungen wird die Dynamik der Ladungsträgererzeugung direkt zugänglich.

In Kapitel 1 wird nach einer Einführung in die Konzepte zur Beschreibung der elektronischen und optischen Eigenschaften konjugierter Polymere insbesondere auf die Auswirkung von Unordnung im Polymerfilm eingegangen. Es folgt eine Zusammenfassung der experimentellen und theoretischen Erkenntnisse zur Dissoziation von neutralen Anregungen im Polymerfilm.

Das Kapitel 2 bietet eine Übersicht der gängigen und in dieser Arbeit verwendeten konjugierten Polymere. Es wird der Aufbau und die Herstellung der Proben erläutert und schließlich in Kapitel 3 auf die experimentellen Methoden der im Rahmen dieser Arbeit

durchgeführten Messungen eingegangen.

Die Darstellung der Meßergebnisse und deren Analyse beginnt in Kapitel 4 mit den Experimenten zur *Einzelmolekülspektroskopie*. Sie liefert erstmals einen direkten Zugang zu der homogenen Linienbreite, die hier direkt bestimmt wird. Durch die sub-nanosekundige Zeitauflösung wird der intramolekulare Energietransfer erstmals direkt verfolgt. Die Temperatur stellt sich als ein mächtiges Instrument zur Kontrolle der Linienbreite heraus, mit dem auch der Energietransfer kontrolliert werden kann.

Im Kapitel 5 werden Ultrakurzzeit-Experimente zur *Dissoziationsdynamik* von optisch erzeugten Exzitonen vorgestellt. Darüberhinaus erlauben die Messungen eine quantitative Bestimmung des Verhältnisses zwischen Exzitonen- und Polaronenpaar-Population im reinen Polymerfilm.

Die gewonnenen Erkenntnisse zum Messen der Polaronenpaarpopulation und deren Einfluß auf den Photostrom werden in Kapitel 6 auch auf das typische Materialsystem der *organischen Solarzellen* angewendet. Die Ultrakurzzeit-Messungen erlauben eine vergleichende Bestimmung der Dynamik von Exzitonendissoziation und Polaronenpaarpopulation in zwei typischen Polymer-C₆₀ Systemen. Es zeigt sich, dass eine hohe Photostromquantenausbeute genau in dem Materialsystem auftritt, in dem die Polaronpaare keine wichtige Rolle spielen.

Kapitel 1

Grundlagen

Das Grundgerüst weitverbreiteter Polymere wie z.B. Polyethylen oder Polystyrol bilden über Einfachbindungen verknüpfte Kohlenstoffatome. Hier liegt der Kohlenstoff in sp^3 -Hybridisierung vor, d.h. alle Bindungen sind σ -Bindungen mit elektronischen Übergängen mit Photonenenergien größer als 3 eV.

Bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten konjugierten Polymeren wie dem in Abbildung 1.1 skizzierten Polyacetylen ist der Kohlenstoff dagegen sp^2 -hybridisiert, d.h. die Kohlenstoffatome bilden drei σ -Orbitale und ein π -Orbital aus, wobei die π -Elektronen deutlich stärker über das Molekül delokalisiert sind.

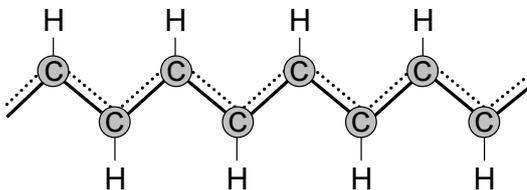


Abbildung 1.1:

Die chemische Struktur des Polyacetylen. Der Kohlenstoff liegt in sp^2 -Hybridisierung vor, wodurch sich zusätzlich zu den σ -Orbitalen auch ein delokalisiertes π -Orbital ausbildet.

Aus der Sicht der Festkörperphysik führt die Delokalisierung der π -Elektronen über die regelmäßig angeordnete Kohlenstoffkette zur Ausbildung von Bändern, deren Breite allerdings aufgrund des verhältnismäßig geringen Überlapps der Orbitale recht klein ausfällt. Insbesondere in den für Anwendungen interessanten und in dieser Arbeit untersuchten amorphen Polymerfilmen existiert darüberhinaus eine nur geringe intermolekulare Ordnung. Ein solcher Polymerfilm hat daher trotz einiger Ähnlichkeiten nur wenig mit anorganischen, kristallinen Halbleitern gemein und bedarf einer gesonderten Beschreibung, die Thema der folgenden Seiten ist.

1.1 Elektronische Eigenschaften konjugierter Polymere

Der Überlapp von N Atomorbitalen führt zur Ausbildung von insgesamt N Molekülorbitalen. Im Fall des in Abbildung 1.1 skizzierten Polyacetylen werden folglich zahlreiche

π -Molekülorbitale gebildet, die sich außerdem energetisch überlappen: Es formiert sich ein kontinuierliches Band, welches halb gefüllt ist. Das Polyacetylen hätte somit eigentlich einen metallischen Charakter.

Die sogenannte *Peierls-Instabilität* führt jedoch zu einer für eindimensionale Metalle charakteristischen Gitterverzerrung, die eine Alternierung der Bindungslängen und somit eine Verdoppelung der Elementarzelle zur Folge hat. Wie in Abbildung 1.2 skizziert, entsteht hierdurch eine *Bandlücke* der Größe E_g zwischen den bindenden π -Orbitalen und den antibindenden π^* -Orbitalen, deren Größe von der Stärke der Gitterverzerrung abhängt. Im Grundzustand sind die π -Orbitale vollständig besetzt, die π^* -Orbitale sind dagegen unbesetzt. Das Polyacetylen ist daher ein Halbleiter. Gebräuchlich sind auch die Bezeichnungen von HOMO (highest occupied molecular orbital) für das höchste besetzte Orbital und LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) für das niedrigste unbesetzte Orbital.

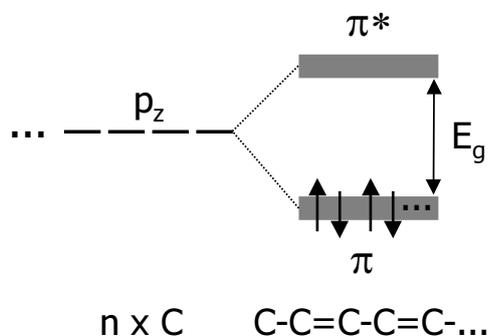


Abbildung 1.2:

Die Überlagerung der p_z -Orbitale der Kohlenstoffatome führt zu der Bildung von π -Molekülorbitalen, die sich energetisch überlappen und ein Band ausbilden. Durch die Alternierung von Einfach- und Doppelbindungen kommt es zusätzlich zu einer Aufspaltung der Größe E_g zwischen den bindenden π -Orbitalen und den antibindenden π^* -Orbitalen.

Die elektronischen Eigenschaften von Polyacetylen wurden 1979 von Su, Schrieffer und Heeger in einem Tight-Binding-Ansatz mit Elektron-Phonon-Kopplung modelliert (das sog. *SSH-Modell*) [183, 184]. Das SSH-Modell entspricht einer Erweiterung der Hückel-Molekülorbital-Methode, die zur Beschreibung der elektronischen Zustände π -konjugierter Moleküle entwickelt wurde [80]. Es ist aufgrund einer Reihe von richtigen Vorhersagen für Polyacetylen eines der Standardmodelle zur Beschreibung konjugierter Polymere. Das SSH-Modell vernachlässigt alle Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, ein zentraler Bestandteil ist dagegen die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, die im Rahmen einer parametrisierten Beschreibung die Dimerisierung des Polyacetylens voraussagt. Die daraus resultierende Bandlücke E_g ist nach dem SSH-Modell proportional zur Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

Aufgrund der völligen Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung im SSH-Modell kommt es zu einigen quantitativen und qualitativen Widersprüchen zu experimentellen Beobachtungen. Vergleicht man die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung aus Raman-Experimenten mit den Werten, die nach dem SSH-Modell zur Erklärung der Energielücke notwendig sind, so ergibt sich, daß die Elektron-Phonon-Kopplung allein *nicht* die Größe der Energielücke erklären kann [108]. Weiterhin ist nach dem SSH-Modell der erste angeregte Zustand grundsätzlich dipolerlaubt, was im Fall von vielen konjugierten Systemen wie z.B. den Polyenen, den experimentellen Beobachtungen widerspricht [144].

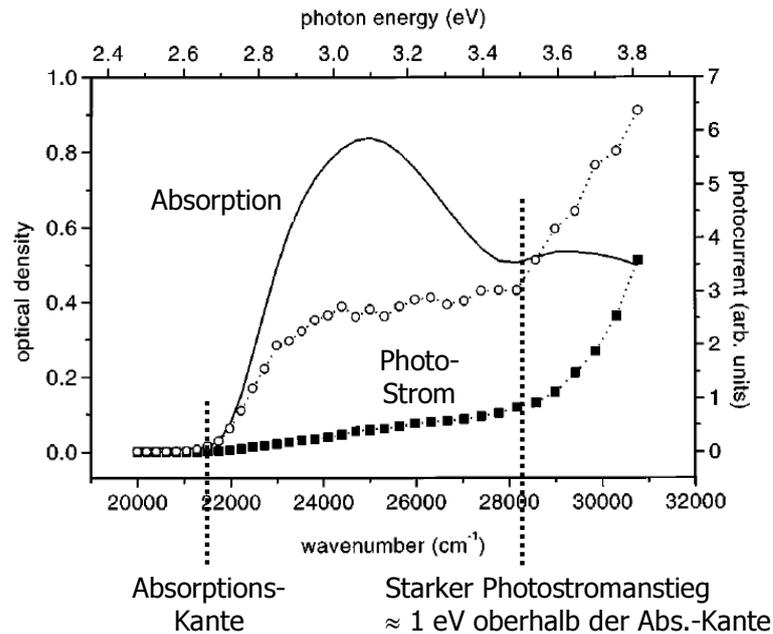


Abbildung 1.3: Der Photostrom unter Rückwärtsspannung (ausgefüllte Rechtecke) und die Absorption einer Poly(Phenylene-Vinylene) Photodiode, gemessen gegen die Photonenenergie. Der Photostrom steigt erst ca. 1 eV oberhalb der Absorptionskante deutlich an, was für eine starke Elektron-Loch-Wechselwirkung im Material spricht. Der Graph ist aus [11] übernommen.

Insbesondere impliziert die Vernachlässigung der Elektron-Elektron Wechselwirkung aber, daß die (z.B. optisch) angeregten Elektron-Loch-Paare sich *frei*, d.h. unkorreliert im Leitungsband bewegen. Dazu im Widerspruch sind vergleichende Messungen der Absorption und der Photostromausbeute in Abhängigkeit der Photonenenergie [11]. Es zeigt sich, daß die Photostromerzeugung erst bei Photonenenergien deutlich oberhalb der Absorptionskante beginnt. Dies ist in Abbildung 1.3 dargestellt. Bei optischer Anregung des Materials an der Absorptionskante werden offensichtlich noch keine freien Ladungsträger erzeugt, sondern Anregungszustände, die nicht zum Photostrom beitragen. Elektron und Loch bleiben aneinander gebunden und bilden ein *Exziton*. Erst bei höheren Photonenenergien erfolgt die direkte Anregung von frei beweglichen Ladungsträgern, was sich in einem ausgeprägten Photostromanstieg zeigt. Ein derartiges Verhalten der Photostromspektren wurde sowohl für Polyacetylen [143] als auch viele kommerziell relevantere konjugierte Polymere, wie das in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Methyl-substituierte Poly(*p*-Phenylene) (MeLPPP), gefunden [11].

Insbesondere für den in dieser Arbeit behandelten Mechanismus zur Photostromerzeugung ist die Berücksichtigung der sehr kontrovers diskutierten Elektron-Elektron-Wechselwirkung daher von großer Bedeutung.

Ein Modell dieser Art, bei dem die Elektron-Elektron-Wechselwirkung berücksichtigt wird, wurde 1992 von Abe *et al.* aufgestellt [1]. Die in dem SSH-Modell gefundene Alternierung der C-C Bindungslängen ist in dem Modell bereits explizit enthalten, zusätzlich wird eine langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen berücksichtigt. Der

Hamiltonian H wird angesetzt als

$$\begin{aligned}
 H &= H_0 + H_{e-e}, \quad \text{mit} \\
 H_0 &= - \sum_{n,s} [t - (-1)^n \delta t] (C_{n+1,s}^+ C_{n,s} + C_{n,s}^+ C_{n+1,s}), \quad \text{und} \\
 H_{e-e} &= \sum_n V_{n,n} \rho_{n\uparrow} \rho_{n\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_n \sum_{n' \neq n} \sum_{s,s'} V_{n,n'} \rho_{n,s} \rho_{n',s'}, \quad (1.1)
 \end{aligned}$$

wobei $\rho_{n,s} = C_{n,s}^+ C_{n,s} - 1/2$. Da die Elektron-Phonon Wechselwirkung hier im Gegensatz zum SSH-Modell vernachlässigt wird, ist deren Resultat, die Alternierung der Bindungslängen, explizit in H_0 aufgenommen: Das Transferintegral t in H_0 alterniert von Site zu Site um den Betrag $2\delta t$. In H_{e-e} wird als Elektron-Elektron-Wechselwirkung eine On-Site Wechselwirkung $V_{n,n} = U$ und eine langreichweitige Wechselwirkung $V_{n,n+i} = V/|i|$ angesetzt. Das Modell wurde z.B. zur Beschreibung des konjugierten Polymers Polydiacetylen mit einer Kettenlänge von 400 C-Atomen eingesetzt. Eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten ergibt sich, wenn die Parameter in Gleichung 1.1 zu $\delta = 0.2t$, $U = t$ und $V = 2t$ gewählt werden.

1.1.1 Exzitonen

Die Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung führt zu gebundenen Elektron-Loch Zuständen (Exzitonen), wobei je nach Spinkonfiguration zwischen Singulett- und Triplett-Exzitonen unterschieden wird. Da der elektronische Grundzustand meist ein Singulett-Zustand ist, sind aufgrund der Spinerhaltung optische Übergänge nur in Singulett-Niveaus möglich. Mit den oben angegebenen Parametern ergibt sich in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen an Polyacetylen, daß das energetisch niedrigste Triplett-Exziton unterhalb des Singulettts liegt. Die wichtige Größe der Exzitonenbindungsenergie E_b ist definiert als der energetische Abstand zwischen dem niedrigsten Exzitonenzustand und dem Elektron-Loch-Kontinuum. Wie allgemein üblich, soll in dieser Arbeit, soweit nicht anders gekennzeichnet, der Abstand zwischen dem niedrigsten Singulett-Exziton und dem Elektron-Loch-Kontinuum als Exzitonenbindungsenergie bezeichnet werden.

Die Exzitonenbindungsenergie E_b wurde in Polydiacetylen in Messungen der Photoleitfähigkeit und Elektroabsorption [123, 175] auf $E_b = 0.6 \text{ eV}$ bestimmt und kann von dem Modell von Abe mit den oben angegebenen Parametern richtig wiedergegeben werden, wobei die Bindungsenergie besonders von dem Verhältnis U/V bestimmt ist. Für andere konjugierte Polymere wie die viel verwendeten PPV-Derivate und das hier vorrangig benutzte Methyl-substituierten Poly(*p*-Phenylen) (MeLPPP) (siehe Abschnitt 2.1) liegt die Exzitonenbindungsenergie ebenfalls in der Größenordnung von $E_b \approx 0.5 \text{ eV}$. Abbildung 1.4 zeigt schematisch die Lage der verschiedenen Exzitonenniveaus am Beispiel von MeLPPP.

Die Exzitonenbindungsenergie kann in einer Reihe von Experimenten bestimmt werden. Sie ergibt sich aus Photostromspektren [10, 11], aus der Feldabhängigkeit des Photostromes [11, 126], aus der Feldabhängigkeit der Photolumineszenzlöschung [42, 169, 186],

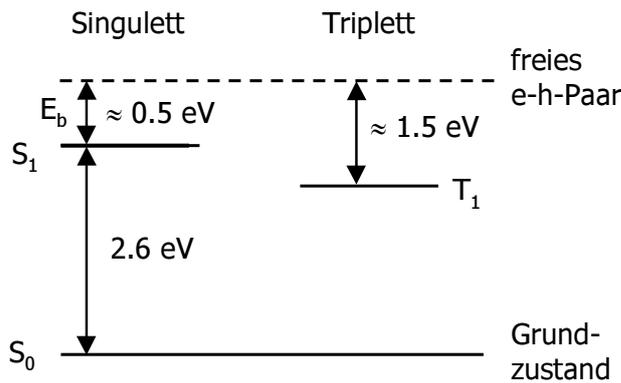


Abbildung 1.4:

Schema der Exzitonenzustände des in dieser Arbeit verwendeten MeLPPP. Durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung bilden sich gebundene Elektron-Loch-Zustände aus (Exzitonen). Die Zustände sind für Singulett- und Triplet-Exzitonen durchnummeriert. Die Exzitonendbindungsenergien sind aus den Referenzen [186, 199] übernommen.

aus Photoemissionsmessungen [27], Tunnelströmen [3] und nicht zuletzt auch aus Rechnungen [33, 157, 179, 191, 192].

Mit der Exzitonendbindungsenergie ist direkt die dielektrische Konstante verknüpft [64, 191, 192], die entsprechend der Struktur der konjugierten Polymere stark anisotrop ist. Für das konjugierte Polymer Poly(Phenylen-Vinyl) ist die dielektrische Konstante entlang der Molekülachse $\epsilon_{\parallel} \approx 8$, senkrecht dazu nur $\epsilon_{\perp} \approx 3$ [64]. Die Werte spiegeln die im Vergleich zu anorganischen Halbleitern relativ geringe Abschirmung der Ladungsträger wider. Der Exzitonradius beträgt damit $r_{\text{Exz}} \approx 1 \text{ nm}$ [195], was in etwa mit der Größe des Elektron-Loch Abstands in den Rechnungen nach dem Modell 1.1 übereinstimmt [1].

Trotz der zahlreichen Hinweise auf eine große Exzitonendbindungsenergie in der Größenordnung von $E_b \approx 0.5 \text{ eV}$ gibt es zeitintegrierte und zeitaufgelöste Photostrommessungen, die in absolutem Widerspruch hierzu sind und eine Bindungsenergie von $E_b \approx k_B T$ anzeigen. In Abschnitt 1.4 wird auf diesen Widerspruch detailliert eingegangen. Die Untersuchung der Exzitonendbindungsenergie ist daher bis heute das Thema intensiver Forschungsarbeiten. In der vorliegenden Arbeit wird zur Klärung der Bedeutung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung der Mechanismus der Ladungsträgererzeugung in ultrakurzzeit-aufgelösten Experimenten zur Dynamik der Exzitonendissoziation untersucht. Die neuartigen Experimente erlauben zum einen die Abschätzung der Exzitonendbindungsenergie und zeigen zum anderen die Ursache für einige bisher widersprüchliche Ergebnisse auf.

1.1.2 Polaronen

Eine Ladung auf dem Molekül führt durch die Wechselwirkung zwischen Elektronen und den Atomrümpfen zu einer Verzerrung der molekularen Geometrie mit einer Ausdehnung über mehrere Monomere [48]. Die von der Gitterverzerrung begleitete Ladung wird als *Polaron* bezeichnet. Durch die Gitterrelaxation liegen die Zustände der Polaronen innerhalb der Lücke zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Orbital (LUMO) des Moleküls; dies ist in Abbildung 1.5 skizziert. Mit dem Auftreten der Polaronen entstehen weiterhin zusätzliche Absorptionsbanden P_1 und P_2 , die einen Nachweis von Polaronen im Material mit spektroskopischen

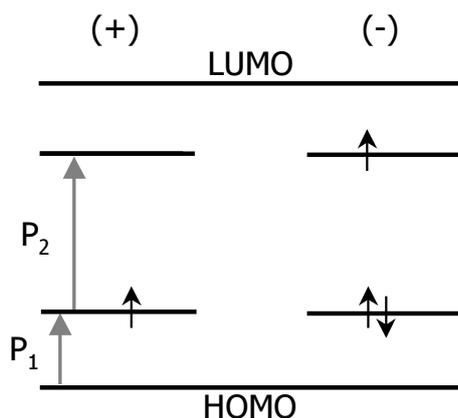


Abbildung 1.5:

Schema der Energieniveaus von Polaronen im konjugierten Polymer. Durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung führt ein zusätzliches Elektron oder Defektelektron auf dem Molekül zu Gitterverzerrungen. Die Energieniveaus der geladenen Moleküle (Polaronen) liegen daher in der Lücke zwischen dem HOMO und LUMO des Moleküls.

Methoden ermöglichen [111].

Die Energie des P_1 -Übergangs ist ein Maß für die mit der Gitterverzerrung verbundenen Relaxationsenergie, die stark von der Struktur und Steifigkeit des Polymers abhängt. Das in dieser Arbeit vorrangig betrachtete MeLPPP besitzt eine recht steife Struktur, hier beträgt $E_{P_1} = 0.1 - 0.4 \text{ eV}$ [199]. Die Relaxationsenergie liegt damit in der Größenordnung, die auch für die Exzitonenbindungsenergie diskutiert wird. Das Verhältnis der beiden Größen hat weitreichende Folgen für den Prozeß der Ladungsträgererzeugung. Ist beispielsweise die Relaxationsenergie größer als die Exzitonenbindungsenergie, so ist eine Dissoziation von Exzitonen auch ohne ein externes elektrisches Feld möglich.

Darüberhinaus ist E_{P_1} auch ein Maß für die Delokalisierungslänge l_D , über den die π -Elektronen delokalisiert sind. Empirisch wurde an Oligomeren verschiedener Längen festgestellt, daß $E_{P_1} \propto 1/l_D + \text{const.}$ [200]. Über die Messung von E_{P_1} läßt sich somit auch verhältnismäßig einfach die Delokalisierung der π -Elektronen in verschiedenen Polymeren vergleichen [200].

Der Übergang P_2 ist in dieser Arbeit von großer Bedeutung. Er wird in Kapitel 5 und Kapitel 6 zum Nachweis von Polaronen im Polymerfilm benutzt. Die Übergangsenergie von P_2 hängt von der Molekülstruktur ab und liegt für das MeLPPP im Spektralbereich des sichtbaren Lichts bei $E_{P_2} = 1.9 \text{ eV}$ [198, 199].

Eine andere Nachweismethode von Ladungsträgern im Polymer nutzt die mit der Ionisierung verbundene Symmetrieänderung der elektronischen Struktur des Moleküls aus. Hierdurch werden im neutralen Molekül optisch inaktive Schwingungsmoden teilweise infrarot-aktiv. Der Nachweis solcher Absorptionsbanden im Spektralbereich von $h\nu \approx 0.1 \text{ eV}$ stellt ebenfalls eine sehr direkte Möglichkeit der optischen Detektion von Ladungen im Polymer dar [133].

1.2 Optische Eigenschaften

Die Absorption oder Emission von Licht ist mit einem elektronischen Übergang des Moleküls verbunden. Wie bereits im Fall der Polaronen diskutiert, zieht die hierdurch veränderte Ladungsverteilung auch eine Veränderung der Kernabstände nach sich. Infolge dessen ist ein elektronischer Übergang an die Schwingungsmoden des Moleküls

gekoppelt, die sich in Absorptions- wie Emissionsspektren als Seitenbanden des rein elektronischen Übergangs zeigen. In Abbildung 1.6 sind die optischen Übergänge in Absorption und Emission skizziert. In Born-Oppenheimer Näherung findet ein elektro-

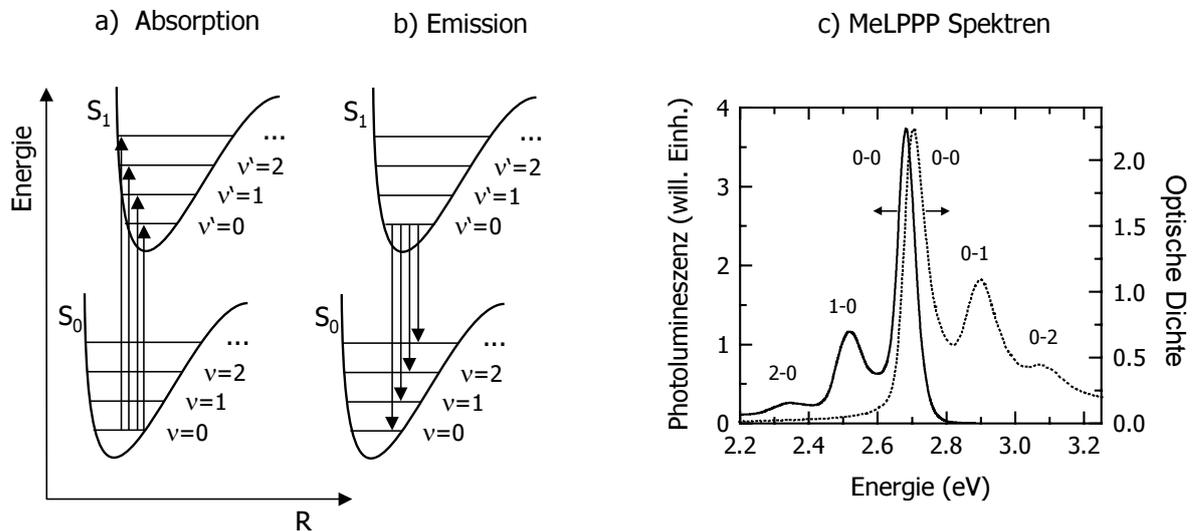


Abbildung 1.6:

Durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist mit einem elektronischen Übergang im konjugierten Polymer im allgemeinen auch ein Übergang zwischen verschiedenen Schwingungsniveaus verbunden (Franck-Condon-Prinzip). Die elektronischen Übergänge im Absorptions- und Emissionsspektrum (rechts) zeigen daher vibronische Seitenbanden.

nischer Übergang senkrecht statt, d.h. ohne *spontane* Änderung der Molekülgeometrie. Inwieweit zusammen mit dem elektronischen Übergang zwischen Grund- und angeregtem Zustand $S_0 \leftrightarrow S_1$ auch ein Übergang zwischen den Schwingungsniveaus ν_i verbunden ist, hängt von der Differenz der Molekülgeometrie in den elektronischen Zuständen S_0 und S_1 ab. Die relative Stärke der vibronischen Seitenbanden in Absorption und Emission ist durch die *Franck-Condon-Faktoren* gegeben, die sich aus dem Überlappintegral der Kernschwingungs-Funktionen errechnen [71].

Absorption von Licht: Das Molekül soll im elektronischen und vibronischen Grundzustand $S_{0,\nu=0}$ vorliegen. Im allgemeinen ist der S_1 -Zustand gegenüber S_0 weniger stark gebunden, d.h. der Kernabstand in S_1 ist größer, wodurch der optische Übergang mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in ein höheres Schwingungsniveau $\nu = n$ stattfindet. Es folgt nun eine schnelle Relaxation in das niedrigste Schwingungsniveau $S_{1,\nu=0}$ binnen ca. $\tau \approx 100$ fs (interne Konversion) [57, 106].

Emission von Licht findet demnach von $S_{1,\nu=0}$ statt, wobei der Endzustand $S_{0,\nu=n}$ wiederum vibronisch angeregt sein kann.

Das in dieser Arbeit vorrangig verwendete MeLPPP gibt ein gutes Beispiel für die typischerweise an konjugierten Polymeren beobachteten Absorptions- und Emissionsspektren ab. Sie sind in Abbildung 1.6 c gezeigt und bezeichnet. Im Abstand von ca. 180 meV tauchen die vibronischen Seitenbanden sowohl in Absorption als auch in der Emission auf. Die spektrale Verschiebung zwischen Absorption und Emission wird meist

als *Stokes-Verschiebung* bezeichnet. Sie resultiert aus

- Vibronischen Seitenbanden;
- Geometrischer Relaxation *nach* erfolgtem elektronischen Übergang [25, 63];
- Energielaxation durch Energietransfer in der inhomogen verbreiterten Zustandsdichte (siehe Abschnitt 1.3.2).

Eine begrenzte Trennung der einzelnen Effekte erlaubt unter anderem die sog. „Site-selektive“ Lumineszenzmessung, bei der ein stark verdünntes Ensemble am energetisch unteren Rand der inhomogenen verbreiterten Zustandsdichte angeregt wird [14, 74, 147, 153]. Insbesondere bei konjugierten Polymeren ist eine Unterscheidung zwischen geometrischer Relaxation und Energietransfer jedoch auch hier nicht möglich. Beide Effekte zusammen führen zu der Rotverschiebung der (0,0)-Emission gegenüber der (0,0)-Absorption.

1.3 Effekte der Unordnung in amorphen Filmen

Die in dieser Arbeit untersuchten Polymerfilme entsprechen wie die meisten Filme aus konjugierten Polymeren in Anwendung und Forschung einer erstarrten Schmelze, d.h. einem hochgradig ungeordnetem Glas. Diese Unordnung äußert sich unter anderem in einer breiten Verteilung der energetischen Niveaus sowohl der neutralen Exzitonen als auch der Polaronen. Die Unordnung bestimmt neben den intrinsischen Eigenschaften der konjugierten Moleküle die elektrischen und optischen Eigenschaften des Polymerfilms. Insbesondere hat sie einen maßgeblichen Einfluß auf die Mobilität von Exzitonen und Ladungsträgern und wirkt sich hierdurch auf die Effizienz der Ladungsträgererzeugung sowohl in einfachen Polymerstrukturen (Abschnitt 1.4.1) als auch in Donator-Akzeptor Systemen aus (Abschnitt 1.4.4). So führt der Energietransfer in Heterostruktur-Photodetektoren, in denen z.B. das konjugierte Polymer als Donator und C₆₀ als Elektronenakzeptor fungiert, zu einem effizienten Transfer der absorbierten Energie zu den „Reaktionszentren“, also Zuständen in direkter Umgebung eines C₆₀-Moleküls [72, 98]. Der Energietransfer ermöglicht damit eine hohe Ausbeute an Ladungsträgern bei einer niedrigen Akzeptor-Konzentration.

In Leuchtdioden führt die Exzitonennmigration zu einer starken Lumineszenzunterdrückung an Defekten [116, 120, 124, 202] und bestimmt damit in hohem Maße den Alterungsprozeß, der ein Hauptproblem bei der Entwicklung und Kommerzialisierung von organischen optoelektronischen Bauteilen darstellt. Ein detailliertes Verständnis der Unordnungseffekte auf die Mobilität von Anregungen und auf die Dissoziation und Rekombination von Ladungsträgern ist Voraussetzung für das gezielte Design der Moleküle und Filmstrukturen. Zwei Effekte sind für die energetische Unordnung im amorphen Polymerfilm verantwortlich:

Unordnung der Umgebung: Zunächst unterscheidet sich jedes Molekül durch seine direkte (dielektrische) Umgebung, was sich auf die Lage der elektronischen

Zustände auswirkt. Der Einfluß der dielektrischen Umgebung äußert sich z.B. in einer Verschiebung der Absorptions- und Emissionsspektren mit dem Brechungsindex des Lösungsmittels [63, 210].

Unordnung im Molekül: Auch die Polymermoleküle selbst unterscheiden sich durch ihre Länge und strukturellen Defekte [110]. Letztere können geometrischer Natur (Knick, Verbiegung) oder auch chemisch bedingt sein (Oxidation) [124]. So wird aus dem Vergleich der optischen Spektren von konjugierten Polymeren mit Spektren von Oligomeren variierender Länge davon ausgegangen, daß nach ca. 5-10 Monomereinheiten ein Defekt die Bindungskonjugation unterbricht und somit die Delokalisierung der Anregungen einschränkt [67, 159]. Zu ähnlichen Ergebnissen führt der Vergleich von Spektren der Polymere mit Modellrechnungen in [174]. Ist der Abstand der Defekte auf der Kette deutlich größer, so bestimmt die chemische Struktur die *Delokalisierungslänge* der Anregungen. Ein solcher Molekülabschnitt, über den die Anregungen delokalisiert sind, wird als *Site* oder im Zusammenhang mit spektroskopischen Untersuchungen auch als *Chromophor* bezeichnet.

1.3.1 Ladungstransport

Wie in Abschnitt 1.1.2 erwähnt, hängt die Stärke der von der Ladung induzierten Gitterverzerrung von der Delokalisierungslänge der Ladung ab. Die Variation der Delokalisierungslänge führt somit zu einer inhomogenen Verbreiterung der Polaronen-Niveaus im Polymerfilm, die im allgemeinen als gaußförmig mit der Breite σ angenommen wird. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, löslichen konjugierten Polymeren ist die konjugierte Struktur des Moleküls von voluminösen Gruppen umhüllt, die zum einen die Löslichkeit garantieren aber auch ein Verklumpen (Aggregieren) der Moleküle verhindern. Folglich ist der Überlapp der Orbitale zwischen verschiedenen Molekülen gering. Der Ladungstransfer zwischen Molekülen wird daher durch einen phononen-assistierten Tunnelprozeß beschrieben (Miller-Abrahams Hopping) [17, 49, 131].

Neben der energetischen Unordnung spielt auch die Variation der intermolekularen Distanzen eine große Rolle für die Transporteigenschaften. Auf der Basis von Monte-Carlo-Simulationen konnte ein semi-empirischer Ausdruck für die Ladungsträgerbeweglichkeit als Funktion der Unordnungsparameter aufgestellt werden. Nimmt man für beide Unordnungseffekte gaußförmige Verteilungen an, so ergibt sich für die Beweglichkeit [13, 81]

$$\mu(|E|, T) = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2\sigma}{3k_B T} \right)^2 \right] \cdot \exp \left[C \left(\frac{\sigma}{k_B T} - \Sigma^2 \right) \sqrt{|\mathbf{F}|} \right], \quad (1.2)$$

wobei σ die Variation der energetischen Lage der Sites und Σ die Variation der intermolekularen Abstände bezeichnet. $|\mathbf{F}|$ ist der Betrag des elektrischen Feldes und T die Temperatur. Die energetische Unordnung verursacht ein temperaturaktiviertes Verhalten der Beweglichkeit.

Meist übertrifft die Lochbeweglichkeit μ_h die Elektronenbeweglichkeit μ_e um mehrere Größenordnungen. Die Werte liegen typischerweise bei $\mu_h = 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und

$\mu_e = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [81, 83]. Die Ladungsträgerbeweglichkeit im Film ist durch intermolekulare Transferprozesse dominiert. Wie mittels Mikrowellen-Absorption an PPV gemessen wurde, ist die durch intramolekulare Prozesse bestimmte Beweglichkeit auf dem Polymermolekül mit $\mu_h \approx \mu_e \approx 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ deutlich größer [85, 127].

1.3.2 Energietransfer und Exzitonmigration

Energietransfer zwischen den einzelnen Sites in Filmen konjugierter Polymere äußert sich in zahlreichen Experimenten. Sehr direkt wird er in zeitaufgelösten Messungen der Photolumineszenz beobachtet [78, 106]. Hier führt der Energietransfer zwischen Sites mit leicht verschiedenen Energieniveaus zu einer Rotverschiebung des Emissionsspektrums auf einer Zeitskala von $\tau \approx 10$ ps. Abbildung 1.7 skizziert den Mechanismus der spektralen Rotverschiebung. Die Beschreibung des Phänomens erfolgt meist auf der Basis der

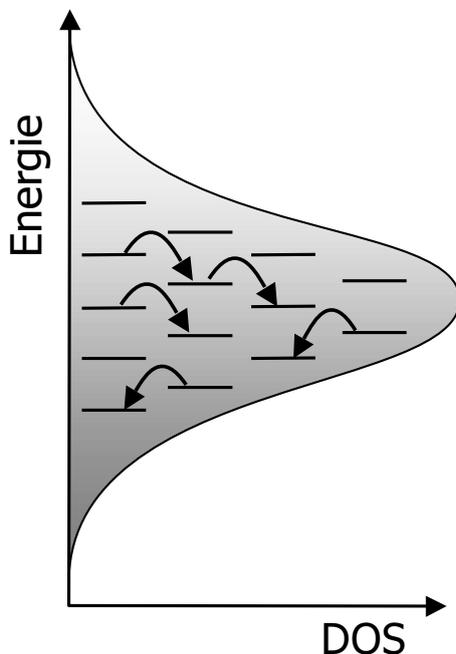


Abbildung 1.7:

Durch Variationen der Konjugationslänge der Moleküle, sowie einer variierenden lokalen dielektrischen Umgebung besitzt jedes Molekül leicht unterschiedliche Energieniveaus. Ein Transfer der Anregungsenergie zwischen den Molekülen (Exzitonmigration) führt somit zu einer Änderung der Anregungsenergie. Insbesondere bei tiefen Temperaturen verringert sich die Anregungsenergie durch die Exzitonmigration.

Exzitonmigration in einer inhomogen verbreiterten Zustandsdichte [106, 129, 139]. Die Form und Breite der Zustandsdichte läßt sich z.B. über die Absorptionskante bestimmen. In der Regel wird die Zustandsdichte als gaußförmig angenommen, wobei typische Werte für die Standardabweichung im Bereich von $\sigma \approx 50$ meV liegen [151].

Die Natur des Energietransfers zwischen den Sites hängt von der Art und Stärke der Kopplung zwischen Donor und Akzeptor ab. In amorphen Polymerfilmen wird er meist als Förster-Energietransfer behandelt [31, 58, 68, 84]. Hier wird angenommen, daß die Moleküle oder Sites über eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung strahlungslos koppeln. Der Energietransfer ist dabei *inkohärent*, d.h. die Näherung gilt nur wenn die Dephasierung der Anregung im Akzeptor deutlich schneller als die eigentliche Transferrate ist. Wie in Abschnitt 1.2 erwähnt, findet bei einer Anregung in höhere vibronische Niveaus binnen ca. $\tau \approx 100$ fs eine schnelle Relaxation in das unterste Niveau $\nu = 0$ statt, was die

Annahme eines inkohärenten Transfers rechtfertigt. Die Transferrate zwischen Donor und Akzeptor im Abstand r ergibt sich dann zu

$$\begin{aligned}
 k_F &= \frac{3}{2} \kappa^2 k_D^{\text{rad}} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6, \text{ mit dem Försterradius} \\
 R_0^6 &= \frac{3}{4} \frac{c^4}{\pi n^4} \int_0^\infty \frac{f_D(\omega) \sigma_A(\omega)}{\omega^4} d\omega, \text{ und dem Orientierungsfaktor} \\
 \kappa^2 &= \boldsymbol{\mu}_D \cdot \boldsymbol{\mu}_A - 3(\boldsymbol{\mu}_D \cdot \mathbf{r}/r)(\boldsymbol{\mu}_A \cdot \mathbf{r}/r). \tag{1.3}
 \end{aligned}$$

Hierbei ist k_D^{rad} die strahlende Rate des Donors, die aus der Lebensdauer des Exzitons τ_{Exziton} und der Photolumineszenz-Quantenausbeute η_{PL} nach $k_D^{\text{rad}} = \eta_{\text{PL}}/\tau_{\text{Exziton}}$ errechnet werden kann. $f_D(\omega)$ ist das normierte Emissionsspektrum des Donors, $\sigma_A(\omega)$ der Absorptionsquerschnitt des Akzeptors und n der umgebende Brechungsindex. κ ist ein Geometriefaktor, der die relative Orientierung der normierten Übergangsdipolmomente von Donor und Akzeptor, $\boldsymbol{\mu}_D$ und $\boldsymbol{\mu}_A$, berücksichtigt. Der Abstandsvektor \mathbf{r}/r ist ebenfalls normiert. Es ergibt sich $\kappa = 0$ für senkrecht orientierte Dipole, $\kappa = 1$ für die parallele Seite-an-Seite Konfiguration, $\kappa = 4$ für die parallele, kollineare Anordnung. Die Orientierung der Dipole ist insbesondere für *intra*- und *intermolekularen* Energietransfer unterschiedlich. Noch bedeutender aber ist aufgrund der r^{-6} -Abhängigkeit der Abstand der Sites.

Das Förstermodell besticht durch seine Einfachheit und erlaubt häufig qualitativ richtige Vorhersagen, seine Gültigkeit ist dennoch fragwürdig. Das gilt insbesondere für den intermolekularen Energietransfer. Hier ist der Abstand der Sites vergleichbar mit dem Exzitonradius, wodurch die Dipolnäherung ungültig wird und höhere Ordnungen berücksichtigt werden müssen [15]. Monte-Carlo-Simulationen weisen darüber hinaus auf einen phononenassistierten Tunnelprozeß der Anregung hin [169].

Das starke Interesse an der Aufklärung der Energietransfermechanismen wurde auch während der Erstellung der vorliegenden Arbeit durch Veröffentlichungen verschiedener Arbeitsgruppen offenkundig, die sich jedoch zum einen widersprechen und zum anderen kaum einen Schluß über die zugrundeliegenden Mechanismen zulassen: Nguyhen *et al.* gelang es 2000 zu zeigen, daß der Energietransfer entlang isolierter Moleküle deutlich langsamer abläuft als im kompakten Film [142]. Die Schlußfolgerung ist, daß der Energietransfer von Site zu Site quer zu den Ketten deutlich effizienter ist als entlang der Kette. Das steht jedoch im Widerspruch zu Messungen an einzelnen konjugierten Polymermolekülen von Barbara *et al.* von 1997, die einen äußerst effizienten Energietransfer innerhalb des Polymers indizieren [194]. Barbara *et al.* beobachteten, daß auch der intramolekulare Energietransfer zumindest genügend effizient ist, um Singulett-Exzitonen binnen ihrer Lebensdauer über die gesamte Moleküllänge hinweg zu transportieren. Die experimentellen Fakten sind also noch widersprüchlich, genauso wie die der mikroskopische Mechanismus des Energietransfers in Filmen aus konjugierten Polymeren noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Temperaturabhängigkeit des Energietransfers im Film

Es gibt experimentelle Hinweise dafür, daß der Energietransfer temperaturabhängig ist. Zeitaufgelöste Messungen der Photolumineszenz zeigen eine Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit des Lumineszenzquenchings an Defekten [116, 124]. Ebenso wurde in Filmen mit einer kleinen Konzentration von rotverschobenen Akzeptormolekülen eine stark temperaturabhängige Geschwindigkeit des Energietransfers festgestellt [120]. Ein mikroskopisches Modell zur Erklärung der temperaturabhängigen Geschwindigkeit des Energietransfers wurde jedoch nicht entwickelt. Die Temperaturabhängigkeit wird stattdessen phänomenologisch in die Modellierung aufgenommen.

Ein Energietransfer ist bei $T = 0$ K nur dann möglich, wenn der Akzeptor energetisch gleichauf oder unterhalb des Donors liegt. Bei endlichen Temperaturen wird durch die Absorption von Schwingungsquanten auch ein Energietransfer zu Akzeptor-Zuständen höherer Energie möglich, was über einen Boltzmann-Faktor berücksichtigt wird. Die Transferrate k_{ij} von Site i zum Site j ist dann

$$k_{ij} = k_F \cdot \begin{cases} 1 & \text{für } E_i > E_j \\ \exp(-\frac{E_j - E_i}{k_B T}) & \text{für } E_i < E_j \end{cases} \quad (1.4)$$

Auf dieser Basis wurde die spektrale Relaxation in Filmen aus konjugierten Polymeren erfolgreich in Monte-Carlo Simulationen beschrieben [129, 139, 169].

Temperaturabhängigkeit der Energietransferrate

Neben dem Abstand der am Energietransfer beteiligten Chromophore geht der spektrale Überlapp als weiterer wesentlicher Parameter in den Ausdruck für die Förstertransferrate ein. Das setzt die Kenntnis des Absorptions- und Emissionsspektrums der *individuellen* Donor- und Akzeptormoleküle voraus, der jedoch nicht bekannt ist, weil Messungen am Ensemble der inhomogen verbreitert sind.

Der spektrale Überlapp kann daher bisher nicht exakt berechnet werden, weshalb zur Beschreibung der Relaxationsphänomene der Försterradius R_0 meist als freier Parameter in die Simulationen eingeht. Infolgedessen wird der spektrale Überlapp von Donor- und Akzeptormolekül als temperaturunabhängig angenommen [129]. Es gibt jedoch durchaus klare experimentelle Hinweise auf eine starke Temperaturabhängigkeit der homogenen Linienbreite, weshalb der auch der spektrale Überlapp der einzelnen Chromophore temperaturabhängig sein dürfte. Die homogene Linienbreite von kleinen Molekülen in amorphen Medien wurde insbesondere bei Temperaturen von $T < 50$ K durch spektrales Lochbrennen [155, 165, 211], Einzelmolekülspektroskopie [43, 96, 190] und Photonechoexperimente [8, 9, 189, 211, 212] untersucht. Allgemein ist die homogene Linienbreite gegeben durch

$$\Gamma_{\text{hom}} = \frac{h}{\pi} \left(\frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2'} \right), \quad (1.5)$$

wobei T_1 die Lebensdauer des angeregten Zustands ist und T_2' die reine Dephasierungszeit. Der Beitrag der Lebensdauer zur Linienbreite spielt bei Temperaturen oberhalb einiger Kelvin keine Rolle mehr und soll daher im folgenden vernachlässigt werden.

Die Temperaturabhängigkeit der homogenen Linienbreite hängt sowohl von der Umgebung des Moleküls (Matrix) als auch von der Struktur des Moleküles selbst ab [188]. In kristallinen Matrizen wird die Dephasierung durch die Kopplung an akustische Phononen bestimmt [146]. Für Temperaturen T unter der Debye-Temperatur T_D gilt dann $\Gamma_{\text{hom}} \propto T^7$, während für $T \gg T_D$ $\Gamma_{\text{hom}} \propto T^2$ gilt [87]. Wird die Periodizität der Matrix durch das Molekül gestört, so führt auch die Kopplung an sog. „pseudolokale“ Phononen zu einer Dephasierung, deren Temperaturabhängigkeit ein Arrhenius-Verhalten aufweist [88].

In amorphen Matrizen ist die Linienbreite grundsätzlich um ein bis zwei Größenordnungen größer als in kristallinen Matrizen und zeigt ein anderes Temperaturverhalten mit $\Gamma_{\text{hom}} \propto T^n$, $1 \leq n \leq 2$ [79, 146, 165, 176]. Die Beschreibung erfolgt auf der Basis von *Zweiniveau-Systemen*, die sowohl an das spektroskopierte Molekül, als auch an Schwingungen der Matrix koppeln. Eine mikroskopische Ursache für Zweiniveau-Systeme können z.B. Positionsänderungen der Matrixatome oder Moleküle sein. Modelliert werden die Zweiniveau-Systeme wie in Abbildung 1.8 skizziert, durch zwei Potentialtöpfe, die von einer Barriere der Höhe V getrennt sind. Je nach Temperatur und

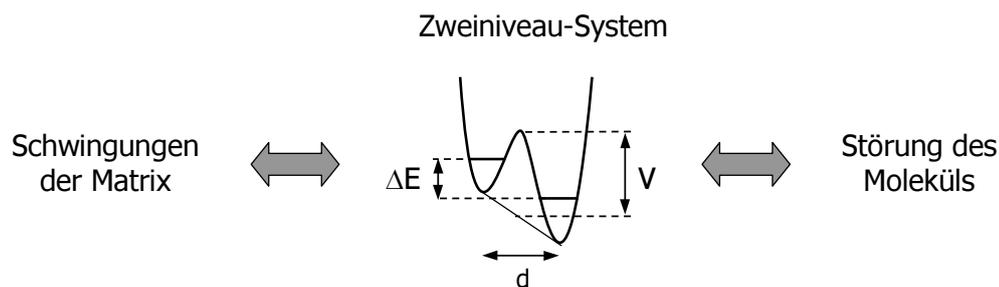


Abbildung 1.8: Das Molekül ist mittelbar über Zweiniveau-Systeme an die Schwingungen der Matrix gekoppelt. Das Molekül ist hierbei von zahlreichen Zweiniveau-Systemen umgeben, die eine breite Verteilung des räumlichen Abstands d , des energetischen Abstands ΔE und der Barrierenhöhe V aufweisen.

den Parametern des Zweiniveau-Systems erfolgt der Übergang zwischen den Niveaus über einen Tunnelprozeß oder thermisch aktiviert. In ungeordneten Matrizen existieren solche Systeme in großer Zahl und mit einer breiten Streuung der Parameter, die in einer entsprechend breiten Verteilung der Übergangsraten zwischen Femtosekunden und Stunden oder gar Monaten resultiert [107, 140]. Der genaue Mechanismus der Kopplung zwischen dem Molekül, den Zweiniveau-Systemen und den Schwingungen der Matrix ist noch Gegenstand der aktuellen Forschung. Ein Überblick ist z.B. in [61, 154] gegeben.

Die homogene Linienbreite größerer konjugierter Moleküle ist nur für Polyacetylen in einer kristallinen Umgebung bei $T < 50$ K bekannt [44]. Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite ist hier $\Gamma \approx 0.2k_B T$. Für Systeme von löslichen konjugierten Polymeren kann aus Site-selektiven Fluoreszenzmessungen die Linienbreite lediglich bei tiefen Temperaturen $T \leq 10$ K auf $\Gamma < 10$ meV abgeschätzt werden [14, 74, 147, 152].

Zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Temperatur, homogener Linienbreite und Energietransfer werden im Rahmen dieser Arbeit *einzelne* konjugierte Moleküle spektroskopiert. Die Einzelmolekülspektroskopie erlaubt die Messung der temperaturabhängigen Linienbreite der individuellen Chromophore, frei von den Effekten der inhomogenen Verbreiterung. Zusätzlich werden die Experimente mit einer sub-ps Zeitauflösung durchgeführt, so daß der Energietransfer zwischen einzelnen Chromophoren zeitaufgelöst werden kann. Der Vergleich der Ergebnisse erlaubt es, das Förster-Modell quantitativ zu verifizieren (Kapitel 4).

1.4 Dissoziation

Die Dissoziation von neutralen Anregungen (Exzitonen) ist sowohl für Anwendungen wie organische Photodetektoren oder Solarzellen, als auch für das Verständnis der Natur der elektronischen Anregungen im konjugierten Polymerfilm von besonderer Bedeutung. Die wichtigste Methode zur Untersuchung der Dissoziation ist die Messung des Photostromes unter verschiedenen Anregungs- und Detektionsbedingungen.

In diesem Abschnitt wird zunächst ein kurzer Überblick über Photostromexperimente an konjugierten Polymeren gegeben. Es folgt eine Erläuterung eines jüngeren theoretischen Modells zur Exzitonendissoziation in reinen Polymersystemen. Schließlich wird auf den für Anwendungen in der Photovoltaik wichtigen Punkt der Dissoziation in Elektronendonator- Akzeptor Systemen eingegangen.

1.4.1 Dissoziation im reinen Polymer

Zunächst sollen Messungen und Modelle zur Dissoziation von Exzitonen in Systemen beschrieben werden, die ausschließlich aus dem konjugierten Polymer bestehen, d.h. ohne beigemischte Elektronenakzeptoren.

Zeitintegrierte Messungen

Zeitintegrierte Messungen der photogenerierten Ladungsträgerausbeute wurden in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$, des elektrischen Feldes E und der Temperatur T durchgeführt [10, 11, 60, 137, 138]. Insbesondere die Messungen in Abhängigkeit von $h\nu$ geben in Bezug auf die Exzitonенbindungsenergie E_b unterschiedliche Resultate. Abbildung 1.9 zeigt typische Meßkurven an Filmen vergleichbarer konjugierter Polymere (jeweils PPV-Derivate). In Messungen von Moses *et al.* in Abbildung 1.9 a) zeigt die Photostromausbeute insbesondere bei hohen angelegten elektrischen Feldern einen ausgeprägten Peak knapp unterhalb der Absorptionskante. Dies wird von Moses *et al.* als Beweis für eine kleine Exzitonенbindungsenergie von $E_b = 60$ meV angeführt [137, 138]. Die optisch angeregten Exzitonen werden durch das elektrische Feld dissoziiert. Bei diesen Messungen wurde das Feld lateral durch auf den Polymerfilm aufgedampfte Goldelektroden angelegt.

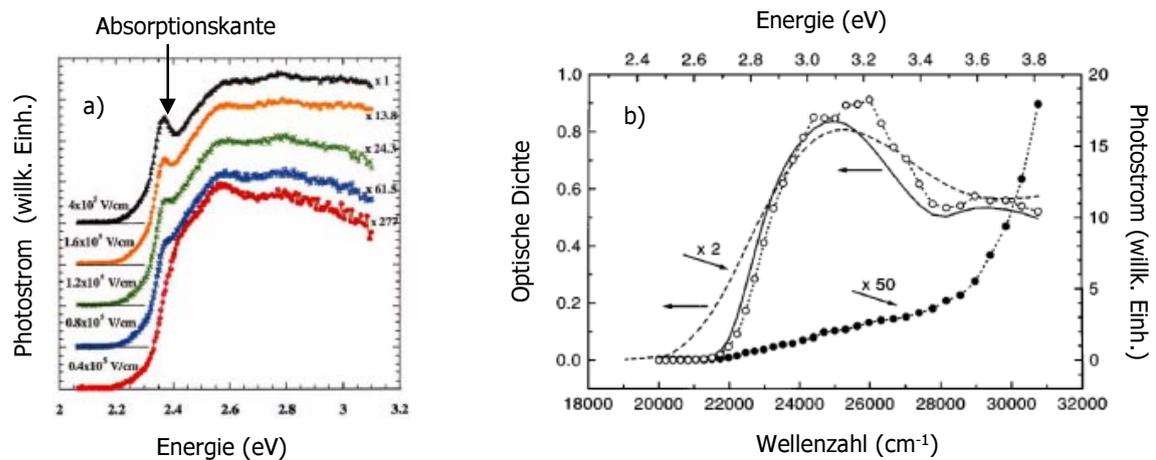


Abbildung 1.9:

Photostrommessungen an PPV-Derivaten, aufgetragen gegenüber der Photonenenergie. a) Daten aus [138]: Photostrom gemessen in planarer Probengeometrie. Der Peak an der Absorptionskante deutet auf eine kleine Exzitonenbindungsenergie von $E_b = 60$ meV hin. b) Daten aus [11]: Die Absorption (volle Linie) und der Photostrom unter Vorwärtsspannung (offene Kreise) und mit einem zusätzlichen SiO-Film, der die Loch-Injektion verhindert (volle Kreise). Unter Rückwärtsspannung steigt der Photostrom erst deutlich oberhalb der Absorptionskante an und läßt auf $E_b \approx 0,4$ eV schließen.

Messungen von Barth und Bässler *et al.* in Abbildung 1.9 b) hingegen zeigen, daß derartige Messungen grundsätzlich mit Vorsicht zu genießen sind [11]. Hier wurde das Feld senkrecht zu einem dünnen Polymerfilm angelegt. Die zwei Elektroden haben eine unterschiedliche Austrittsarbeit (Indium-Zinn-Oxid und Aluminium), wodurch das Bauteil beim Anlegen einer Spannung ein Diodenverhalten zeigt.

Die durchgezogene Linie zeigt die Absorption der Probe, die offenen Kreise den Photostrom bei einer Vorspannung in Vorwärtsrichtung. Der Photostrom verläuft parallel zur Absorption, was ebenfalls auf eine sehr kleine Exzitonenbindungsenergie schließen lassen würde. Der Fall ist jedoch etwas komplizierter: Die vollen Kreise zeigen den Photostrom mit einem auf die Indium-Zinn-Oxid Elektrode zusätzlich aufgedampften SiO-Film, der die Injektion von Löchern aus der Elektrode zu verhindert. Der Photostrom zeigt nun eine deutlich andere spektrale Abhängigkeit. Er steigt ab ca. 1 eV oberhalb der Absorptionskante mit $h\nu$ stark an. Dies wurde als Hinweis auf eine Exzitonenbindungsenergie von $E_b \approx 0,5$ eV interpretiert.

Die detaillierte Analyse von Barth und Bässler *et al.* in [11] zeigt, daß sich der Photostrom aus extrinsischen Beiträgen, wie der Dissoziation von Exzitonen an den Elektroden, und intrinsischen Beiträgen, wie der feldinduzierten Dissoziation im Bulkmaterial zusammensetzt. Dabei ist nur der intrinsisch erzeugte Photostrom von der Exzitonenbindungsenergie abhängig. Es ist zu vermuten, daß die zum Teil widersprüchlichen Aussagen über die Exzitonenbindungsenergie nicht zuletzt auf Schwierigkeiten bei der Zuordnung der einzelnen Beiträge zurückgeht.

Eine hohe Exzitonenbindungsenergie von rund $E_b \approx 0,4$ eV für typische lösliche

konjugierte Polymere wie PPV-Derivate und MeLPPP wird nicht nur aus den meisten Photostromexperimenten gefolgert, sondern auch aus Experimenten, die unabhängig vom Transport und dem Nachweis von Ladungen sind. Hierzu gehören beispielsweise Messungen der feldinduzierten Photolumineszenzunterdrückung [169].

Zeitaufgelöste Messungen

Die Gruppe um Heeger und Moses führt auch zeitaufgelöste Messungen zur Ladungsträgererzeugung als Argument für eine kleine Exzitonенbindungsenergie auf [132, 133]. Hier wird ausgenutzt, daß zusätzliche Ladungsträger eine Änderung der Symmetrie der Molekülorbitale induzieren, wodurch bestimmte Molekülschwingungen optisch erlaubt werden und sich in Transienten der Infrarotabsorption zeigen. Die Messungen lassen darauf schließen, daß innerhalb von ca. 100 fs nach optischer Anregung Ladungsträger auch *ohne* ein angelegtes elektrisches Feld generiert werden. Auch Messungen der zeitaufgelösten Transmission im sichtbaren Bereich deuten auf eine ultraschnelle Ladungsträgererzeugung hin [32, 65, 163, 203]. Das nach optischer Anregung *spontane* Erscheinen von geladenen Molekülen ist ein Indiz für eine geringe Exzitonенbindungsenergie von der Größenordnung $E_b \approx k_B T$, da ansonsten eine zeitverzögerte Dissoziation der Exzitonен erfolgen sollte [105].

1.4.2 Theoretische Beschreibung der Exzitonendissoziation

Die Abhängigkeit der Photostromausbeute in amorphen Filmen aus konjugierten Polymeren vom elektrischen Feld wird meist auf der Basis des Onsager-Modells erklärt [10, 11, 145]. Dabei wird davon ausgegangen, daß das Exziton mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit ein lediglich Coulomb-gebundenes Elektron-Loch-Paar mit dem Radius r_0 bildet. Die Ladungsträger bewegen sich dann durch thermisch getriebene Diffusion in dem Coulomb-Potential, das sich aus der gegenseitigen Anziehung und dem externen Feld \mathbf{F} ergibt,

$$E(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\mathbf{r}} - e\mathbf{F} \cdot \mathbf{r}. \quad (1.6)$$

Ist das externe elektrische Feld ausreichend groß, so kann das attraktive Potential überwunden werden und die Ladungsträger können sich unkorreliert im externen Feld bewegen. Bei genügend kleinem elektrischen Feld ist die Dissoziation des Coulomb-gebundenen Elektron-Loch-Paares durch thermische Aktivierung getrieben. Die Messung der Aktivierungsenergie E_A erlaubt somit die Bestimmung vom Radius des anfänglich erzeugten Elektron-Loch-Paares, r_0 , nach

$$r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon \cdot E_A}. \quad (1.7)$$

Zusammen mit der absoluten Photostromausbeute kann schließlich die Wahrscheinlichkeit errechnet werden, daß das optisch erzeugte, lokalisierte Exziton zu dem Coulomb-gebundenen Elektron-Loch-Paar dissoziiert.

Das Onsager-Modell erklärt die Feldabhängigkeit der Photostromausbeute, läßt allerdings viele Fragen unbeantwortet:

- Das Onsager-Modell setzt die Existenz eines nur schwach Coulomb-gebundenen Elektron-Loch-Paares voraus, dessen Entstehungsmechanismus unbeantwortet bleibt. Die Abhängigkeit der Photostromausbeute von der Photonenenergie des Anregelichtes geht hier lediglich empirisch als Anfangswert des Elektron-Loch-Paar Radius r_0 ein.
- Nicht erklärt wird die Dissoziation von Exzitonen auf ultrakurzen Zeitskalen von $\tau \approx 100$ fs.
- Das Onsager-Modell versagt in der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit, die im Experiment deutlich geringer ausfällt als erwartet. Diese wird richtig wiedergegeben, wenn zusätzlich zum Onsager-Modell in Monte-Carlo Simulationen die inhomogen verbreiterte Verteilung der Exzitonenniveaus berücksichtigt wird [2, 10] (siehe auch Abschnitt 1.3). In späteren Arbeiten wurde zusätzlich die energetische Relaxation der Exzitonen einbezogen, womit sich auch die Zeitabhängigkeit der feldinduzierten Photolumineszenzunterdrückung simulieren ließ [169] (siehe auch Abschnitt 1.3.2).

Der wesentliche Schwachpunkt des Onsager-Modells ist also die fehlende Erklärung für den ersten Dissoziationsschritt nach der optischen Anregung von Exzitonen. Insbesondere muß die Frage beantwortet werden, ob die optische Anregung des Polymers zu einem Teil auch *direkt* Coulomb-gebundene Ladungsträgerpaare erzeugt. Ultrakurzzeit-Experimente zur Exzitonendissoziation können hier zu einem detaillierten Verständnis beitragen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Ultrakurzzeit-Spektroskopie zusätzlich mit der Messung des Photostromes in einem Experiment kombiniert, so daß die Dynamik der Populationen von neutralen Exzitonen und Ladungsträgern getrennt bestimmt werden kann (Kapitel 5).

1.4.3 Polaronenpaare

Das Onsagermodell beschreibt die Dissoziation eines Coulomb-gebundenen Elektron-Loch-Paares. Für die Erzeugung des Photostromes muß das Paar vollständig dissoziieren, d.h. wenigstens eine der Ladungen muß auf benachbarte Moleküle springen und im elektrischen Feld durch Hopping von Molekül zu Molekül wandern. Der Hoppingprozeß wiederum ist mit dem Überwinden einer Energiebarriere verbunden und hängt weiterhin von der Lage der molekularen Energieniveaus innerhalb der inhomogen verbreiterten Zustandsdichte ab. Insofern kann sich das Paar von Ladungsträgern in einem lokalen energetischen Minimum befinden und ein metastabiles sogenanntes *Polaronenpaar* bilden.

Die Existenz der Polaronenpaare in konjugierten Polymeren wurde erstmals von Frankevich *et al.* in Polyacetylen beobachtet und später auch in PPV-Derivaten gefunden [51, 52, 54, 55, 161]. Die Lebensdauer ist breit gestreut und reicht vom Nanosekunden-Bereich [45, 55] bis hin zu Millisekunden [46, 158].

Das weitere Schicksal des Polaronenpaares ist entweder die Rekombination oder die vollständige Dissoziation. Die spontane Bildung von Polaronenpaaren wird daher auch als ein limitierender Faktor der Lumineszenz-Quantenausbeute diskutiert [203]. Unklar ist, ob metastabile Polaronenpaare ein zwingender Zwischenzustand bei der photoinduzierten Erzeugung von freien Ladungsträgern in konjugierten Polymerfilmen sind, oder ob sie lediglich ein Nebenprodukt der Prozeßkette sind. Sowohl die Bildung von Polaronenpaaren als auch deren Rolle für die Ladungsträgererzeugung läßt sich mit der Kombination aus Ultrakurzzeit-Spektroskopie und Photoströmmessungen erstmals quantitativ beantworten (Kapitel 5).

1.4.4 Dissoziation an Elektronenakzeptoren

In Polymer-Photodioden ohne externe Vorspannung wird das elektrische Feld durch die Differenz der Austrittsarbeit der Elektrodenmaterialien erzeugt. Mit einer geeigneten Wahl der Materialien lassen sich so Potentialdifferenzen von bis zu $\Delta U \approx 1$ eV erzeugen. Die Quantenausbeute für photogenerierte Ladungsträger η_{PC} erreicht aber erst bei Feldstärken von $F = 10^6$ V/cm den für Anwendungen interessanten Bereich von $\eta_{PC} \geq 1\%$ [12]. Die Schichtdicke d der Polymerschicht dürfte somit nicht mehr als $d = 10$ nm betragen, was eine geringe Absorption des Lichtes von unter 10 % zur Folge hat. Außerdem führen derartig geringe Schichtdicken schon bei geringen Rauigkeiten der Elektroden zu fatalen Kurzschlüssen. Die Quanteneffizienzen von organischen Photodioden mit nur einem konjugierten Polymer als photoaktiver Schicht liegen daher im Bereich von nur 10^{-4} bis 10^{-1} [99, 206].

Für Solarzellen wird daher ein anderer Weg gegangen. Sariciftci *et al.* und Yoshino *et al.* zeigten 1992, daß die Beimischung des Buckminster-Fullerens C_{60} in einen Film aus konjugiertem Polymer zu einem äußerst effizienten Elektronentransfer vom photoangeregten Polymer zum Fulleren führt [136, 167]. Die photoinduzierten Ladungsträger konnten in ESR-Experimenten nachgewiesen werden, außerdem äußert sich die Dissoziation in einer Reduktion der Photolumineszenz-Ausbeute.

Der Elektronentransfer wird durch die hohe Elektronenaffinität des C_{60} getrieben, d.h. HOMO und LUMO des C_{60} liegen ca. 1 eV unterhalb der entsprechenden Niveaus des konjugierten Polymers (hier als Beispiel das MEH-PPV). Dies ist in Abbildung 1.10 skizziert. Der Elektronentransfer zu einem Akzeptor im Abstand r kann durch phononassistiertes Tunneln beschrieben werden, mit der abstandsabhängigen Transferrate [131, 169]

$$k_{ET} = k_0 \exp\left(-2\frac{r}{r_l}\right). \quad (1.8)$$

r_l ist dabei die Delokalisierungslänge der beteiligten Wellenfunktionen. Typische Werte liegen bei $r_l \approx 0.6$ nm [169]. Aufgrund der exponentiellen Abstandsabhängigkeit wirken sich eventuelle Randgruppen der Moleküle entsprechend stark auf die Transferrate aus [196]. Für das System bestehend aus dem konjugiertem Polymer MDMO-PPV, im Gewichtsverhältnis von etwa 1:1 gemischt mit dem funktionalisierten Fulleren PCBM, wurde ein äußerst schneller Elektronentransfer von $\tau_{ET} = 45$ fs gefunden [23].

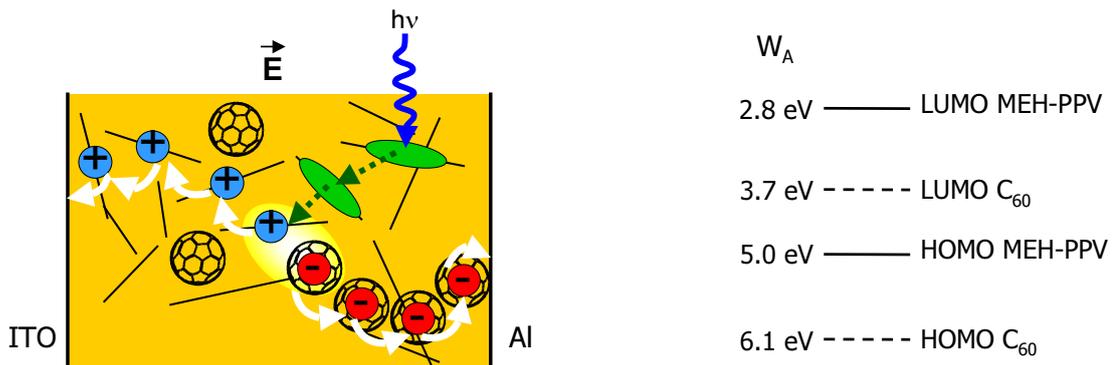


Abbildung 1.10: **Links:** Die Photostromerzeugung in Polymer- C_{60} Mischsystemen. Nach optischer Anregung folgt eine Migration der Exzitonen, bis ein Polymerstrang nahe eines C_{60} erreicht ist. Dann erfolgt ein schneller Elektronentransfer zum C_{60} . Der Elektronentransport muß innerhalb des C_{60} -Systems stattfinden, der Lochtransport innerhalb des Polymersystems. **Rechts:** Da die Energieniveaus des C_{60} ca. 1 eV unterhalb der entsprechenden Niveaus im Polymer liegen, ist der Elektronentransfer zum C_{60} sehr effizient. Der Rücktransfer des Elektrons ist praktisch ausgeschlossen. Die Austrittsarbeiten W_A sind aus [21] übernommen.

Das Fulleren absorbiert im sichtbaren Spektralbereich praktisch nicht [38], die neutralen Photoanregungen werden daher fast ausschließlich im Polymer erzeugt. Aufgrund der starken Abstandsabhängigkeit der Transferrate kommt ein Elektronentransfer lediglich bei direkt benachbarten Donator- und Akzeptormolekülen in Frage. Im allgemeinen setzt sich die experimentell beobachtete Transferrate daher zusammen aus der [72, 77, 98]

1. Migration der Exzitonen im Polymer, bis ein Nachbarmolekül eines Akzeptors erreicht wurde, und
2. dem eigentlichen Elektronentransfer vom Donator zum Akzeptormolekül.

Voraussetzung für eine hohe Photostromausbeute ist auch eine entsprechende Beweglichkeit der Ladungsträger. Da im allgemeinen ein Elektronentransfer vom Polymer zum Akzeptor stattfindet, muß die Lochleitung im Polymer stattfinden. Dem kommt entgegen, daß im Polymer die Lochbeweglichkeit die Elektronenbeweglichkeit deutlich übertrifft. Die Elektronen müssen im Akzeptorsystem geleitet werden, d.h. zum Beispiel von Fullerenen zu Fullerenen weitergereicht werden. Dazu ist eine genügend hohe Akzeptorkonzentration notwendig, die im Fall von Polymer-Fulleren Mischsystemen bei 17 Gewichtsprozent des Fullerenes liegt (Perkolationsschwelle) [18, 20]. Die einzelnen Schritte der Photostromerzeugung, die Exzitonenmigration, der Elektronentransfer zum C_{60} und der Ladungstransport im elektrischen Feld zu den Elektroden (Indium-Zinn-Oxid und Aluminium) sind in Abbildung 1.10 skizziert.

Die optimale Quantenausbeute von 100% (!) in diesen Systemen wird bei einem Gewichtsverhältnis des Polymer zum Fulleren von etwa 1:1 erreicht [21]. Die höchste publizierte Effizienz der Umwandlung von Lichtleistung in elektrische Leistung beträgt 2.5%, bezogen auf das AM1.5 Sonnenspektrum [177].

Der Nachteil des C_{60} als Elektronenakzeptor ist seine verschwindend geringe Absorption im Bereich des Sonnenspektrums. Zum Erreichen einer hohen Quanteneffizienz muß jedoch der C_{60} -Anteil in der Photodiode im Bereich von 50% Prozent liegen. Da außerdem die Schichtdicke der Photodioden aufgrund der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit möglichst klein sein muß ($d \leq 100$ nm), führt der hohe C_{60} -Anteil somit zu einer empfindlichen Reduktion der Gesamtabsorption der Photodiode. Das Interesse an anderen Materialsystemen ist daher hoch. Abgesehen vom C_{60} Fulleren eignen sich in ähnlicher Weise höhere Fullerene wie C_{70} [204] als Elektronenakzeptor, ebenso anorganische Materialien wie TiO_2 [4, 24, 62] oder CdSe Nanoröhrchen [93, 94]. Ein weiterer Ansatz liegt darin, ein weiteres konjugiertes Polymer mit ausreichend niedrigen HOMO- und LUMO-Niveaus als Akzeptor zu verwenden [73]. Die Effizienz der Polymer-Fulleren Mischsysteme ist jedoch bis heute von anderen Polymerdioden unerreicht.

Der Grund für die hohe Quanteneffizienz bestimmter Polymer- C_{60} Mischsysteme ist dabei unklar. Obwohl in den meisten Systemen im allgemeinen eine sehr hohe Effizienz des Ladungstransfers z.B. durch Photolumineszenzlöschung beobachtet wird, variieren die publizierten Quanteneffizienzen der Ladungsträgerausbeute stark mit den verwendeten Materialien oder Herstellungsbedingungen [19, 22, 177]. Der Elektronentransfer erfolgt also mit hoher Effizienz, jedoch werden die Ladungen nicht abgeführt. Es liegt nahe, daß die Ladungsträger rekombinieren. Die Frage ist jedoch, wo, wann und warum die Rekombination in einigen Materialsystemen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit stattfindet und in anderen Systemen praktisch überhaupt nicht. Das Verständnis dieser Ladungsträgerrekombination ist die Voraussetzung zur Entwicklung von effizienten organischen Photodioden mit hoher optischer Absorption bei gleichzeitig hoher Quanteneffizienz.

Um die Bedeutung der Ausbildung und Rekombination von Polaronenpaaren in Polymer- C_{60} Photodetektoren zu analysieren, wird in Kapitel 6 die Dynamik der Population von Exzitonen, Polaronen und Polaronenpaaren getrennt zeitaufgelöst verfolgt. Damit die materialspezifische Ursache für die Rekombinationskanäle aufgezeigt werden kann, werden zwei Materialsystemen verglichen.

Kapitel 2

Materialien, Funktion und Herstellung der Polymer-Dioden

2.1 Materialien

Entscheidend für die Delokalisierung der π -Elektronen ist nicht nur die chemische Struktur des Moleküles selbst, sondern auch äußere Störungen wie Verzerrungen und Knicke der Molekülgeometrie. Insbesondere die für Anwendungen entworfenen konjugierten Polymere bestehen aus einem konjugierten Rückgrat, das von teilweise recht großen Randgruppen umhüllt wird. Diese Randgruppen sorgen unter anderem für die chemische Stabilität, die Löslichkeit und beeinflussen auch das Packungsverhalten in Lösung und im kompakten Film. Letzteres wirkt sich kritisch auf die intermolekulare Wechselwirkung aus, d.h. zum Beispiel auf die Ausbildung von über mehrere Ketten delokalisierten Zuständen wie intermolekulare Exzitonen oder Exzimer. Da solche Zustände energetisch sehr tief liegen und häufig eine geringere Photolumineszenz-Quantenausbeute aufzeigen, sind sie insbesondere für Anwendungen wie Leuchtdioden unerwünscht.

Die chemische Struktur typischer konjugierter Moleküle ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Während die Bilder a)-c) die Basisstruktur (das Rückgrat) einiger π -konjugierter Polymere zeigen, ist in d) und e) die volle Strukturformel der in dieser Arbeit verwendeten Polymere mit den Kürzeln MDMO-PPV und MeLPPP dargestellt.

MDMO-PPV ist ein von der Firma Covion kommerziell erhältliches Polymer, das für Anwendungen in organischen Leuchtdioden entworfen wurde. Es hat eine große Molekülmasse von etwa 10^6 g/mol, ist in vielen organischen Lösungsmitteln löslich und weist eine hohe Photolumineszenz-Quantenausbeute auf. In dieser Arbeit verdient es seinen Platz durch seine Rolle als absorbierendes Medium, Lochleiter und Elektronendonator in organischen Solarzellen mit dem bisher höchsten nachgewiesenen Wirkungsgrad von 2.5%, bezogen auf das AM1.5 Sonnenspektrum ([177] und Abschnitt 1.4.4).

MeLPPP dient vielen Arbeitsgruppen seit Jahren als eine Art „Standard“-konjugiertes Polymer und wird von Prof. Ullrich Scherf an der Universität Wuppertal synthetisiert [170]. Durch seine leiterartige Struktur des Rückgrates besitzt es eine besonders große mechanische Stabilität. Die Molekülstruktur bleibt daher von äußeren Ein-

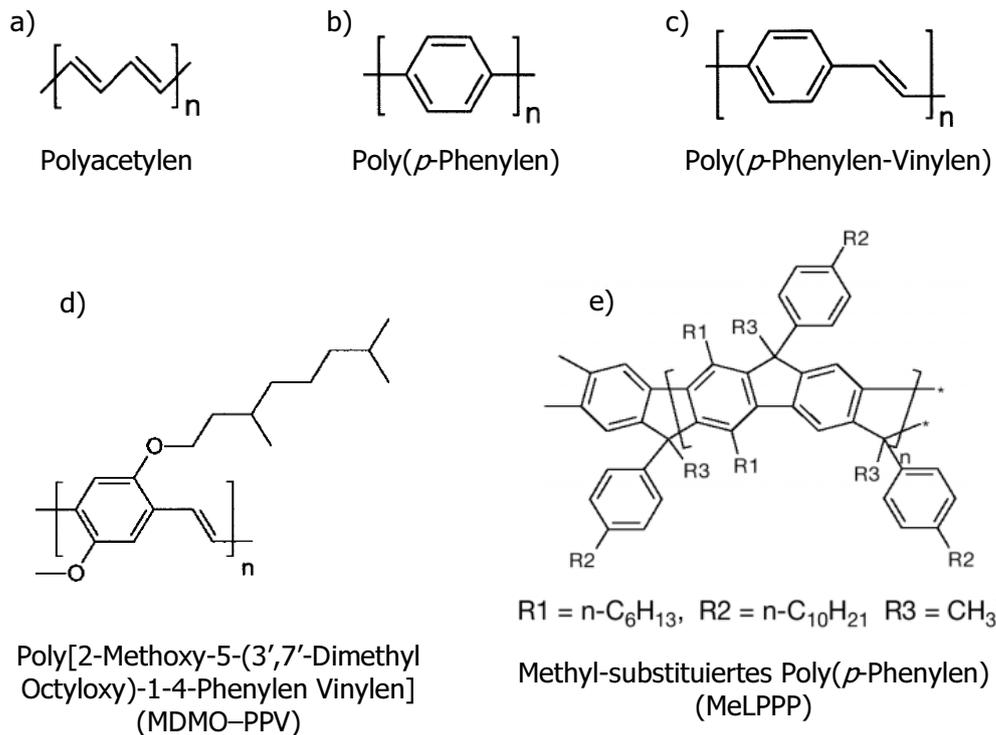
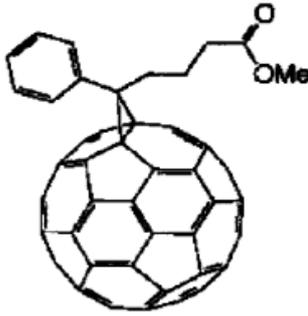


Abbildung 2.1:

Die chemische Struktur einiger typischer konjugierter Polymere. Die Bilder a)-c) zeigen die Basisstruktur verschiedener konjugierter Systeme; d) und e) zeigen die detaillierte Struktur der in dieser Arbeit verwendeten Polymere. Die Randgruppen bestimmen weitestgehend die Löslichkeit der Polymere, sowie deren Tendenz in Lösung oder im kompakten Film Kristallit-ähnliche Strukturen (Aggregate) zu bilden.

flüssen verhältnismäßig unbeeindruckt. Weiterhin sorgen die ausladenden Randgruppen für eine gute Abschirmung gegen die direkte Umgebung. undefinierte intermolekulare Wechselwirkungen oder Einflüsse der dielektrischen Umgebung sind daher gering. Das Resultat ist eine für konjugierte Polymere außergewöhnlich geringe inhomogene Verbreiterung der Energieniveaus, sowohl in Lösung als auch im kompakten Film. In spektroskopischen Experimenten können dadurch die verschiedenen elektronischen Übergänge sehr spezifisch angesprochen werden. Nicht zuletzt führt seine Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen auch zu einer guten Vergleichbarkeit von Ergebnissen verschiedener Arbeitsgruppen.

PCBM ist ein funktionalisiertes Fullerene, das von Prof. Jan C. Hummelen an der Universität Groningen synthetisiert wird. Es dient in den in Abschnitt 1.4.4 vorgestellten organischen Solarzellen als Elektronenakzeptor und Elektronenleiter. An sich ist dazu das C_{60} -Fullerene selbst ausreichend. Zum Erreichen des optimalen Wirkungsgrades der Solarzelle ist jedoch ein Polymer-Fullerene Mischungsverhältnis von etwa gleichen Gewichtsanteilen notwendig, was eine gute Löslichkeit des Fullerenes voraussetzt. Diesen Zweck erfüllt die angehängte chemische Gruppe, die in Abbildung 2.2 gezeigt ist.



[6,6]-Phenyl-C₆₁-Butyl-Säure-Methyl Ester (PCBM)

Abbildung 2.2:

Das C₆₀-Derivat [6,6]-Phenyl-C₆₁-Butyl-Säure Methyl Ester, kurz PCBM. Durch die an das C₆₀-Fullerene angehängten Gruppen wird die Löslichkeit deutlich verbessert, wodurch das PCBM sehr gut und in hohen Konzentrationen mit üblichen konjugierten Polymeren gemischt werden kann.

2.1.1 Optische Eigenschaften

Für einen Vergleich der verwendeten Materialien eignen sich die Spektren der Absorption und Photolumineszenz, die in Abbildung 2.3 gezeigt sind. Das MeLPPP im oberen Graphen zeigt eine extrem schmalbandige Absorption und Photolumineszenz. Die geringe inhomogene Verbreiterung ist auf die feste chemische Struktur sowie die abschirmenden Randgruppen zurückzuführen (s.o.). Der rein elektronische Übergang ist mit (0-0) gekennzeichnet. Im Abstand von ca. 180 meV tauchen die vibronischen Seitenbanden sowohl in Absorption als auch in der Emission auf. Die spektrale Verschiebung zwischen Absorption und Emission ist abgesehen von den vibronischen Seitenbanden durch geometrische Relaxation nach erfolgtem elektronischen Übergang und Energierelaxation durch Energietransfer in der inhomogen verbreiterten Zustandsdichte bedingt (siehe Abschnitt 1.2).

Die inhomogene Verbreiterung ist im MDMO-PPV deutlich größer. Eine vibronische Struktur läßt sich nur im Photolumineszenzspektrum erahnen, welches durch die Energierelaxation schmäler als das Absorptionsspektrum ist. Auch die geometrische Relaxation ist in MDMO-PPV stärker als in MeLPPP [14], was zu einer zusätzlichen Rotverschiebung der Emission führt.

Das PCBM zeigt praktisch keine Photolumineszenz, da tiefste elektronische Übergang dipolverboten ist [38]. Eine weitere Folge ist die erst im tiefen UV ansteigende Absorption.

2.2 Funktionsweise der Polymer-Photodioden

Das Funktionsprinzip der organischen Photo- oder Leuchtdioden ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Der Polymerfilm ist mit zwei Metallen mit unterschiedlich großer Austrittsarbeit kontaktiert. Das Polymer selbst kann ohne Beleuchtung und Injektion von Ladungsträgern als Isolator aufgefaßt werden. Die elektrische Feldstärke im Polymer ist daher konstant und der Potentialverlauf der HOMO- und LUMO-Niveaus linear (Metall-Isolator-Metall Modell). Unter realen Bedingungen induzieren die photogenerierten oder injizierten Ladungsträger eine Bandverbiegung, weiterhin sind lokale Effekte an den

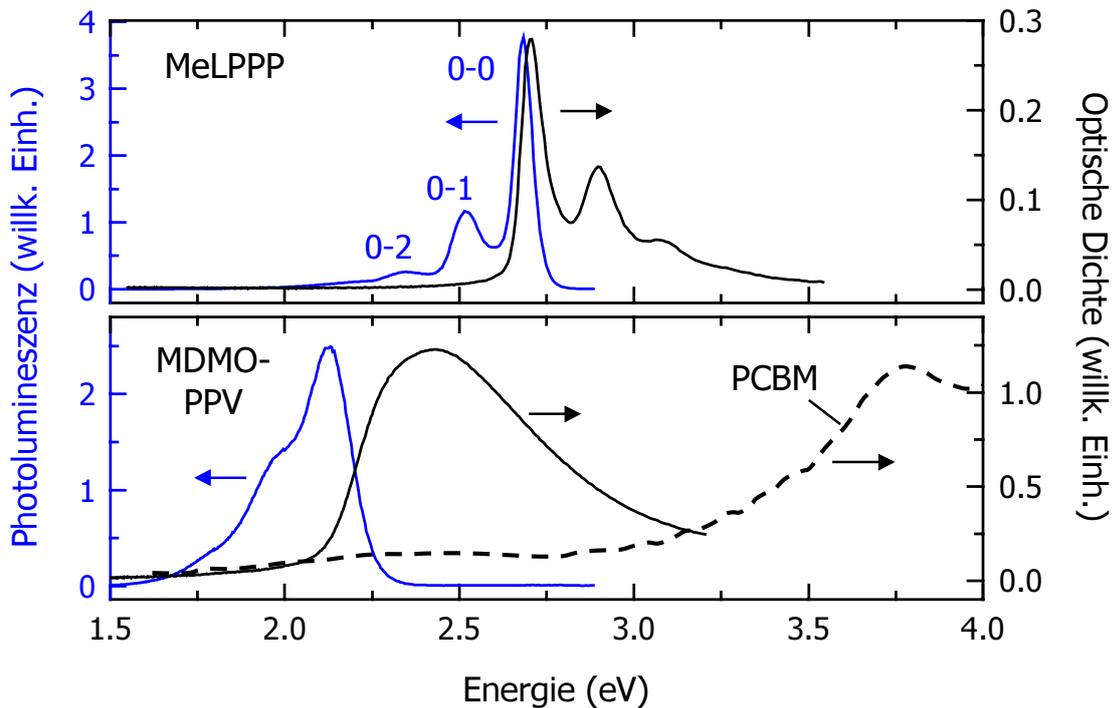


Abbildung 2.3: Absorptions- und Photolumineszenzspektrum der verwendeten konjugierten Polymere MeLPPP und MDMO-PPV, gemessen an aufgeschleuderten Filmen aus Lösungen von 1 mg/ml Toluol. MeLPPP zeigt aufgrund seiner verwindungssteifen chemischen Struktur eine sehr geringe inhomogene Verbreiterung. Die vibronischen Seitenbanden in Absorption und Emission können klar zugeordnet werden. Im unteren Graphen ist zusätzlich das Absorptionsspektrum von PCBM eingezeichnet, übernommen aus [38]. Der niedrigste elektronische Übergang im PCBM ist dipolverboten, weshalb PCBM kaum luminesziert und erst im tiefen UV absorbiert [38].

Grenzflächen wie Oberflächendefekte und Oxidschichten zu berücksichtigen [197].

Je nach Vorspannung funktioniert das Bauteil als Photodetektor (negative Vorspannung), Photodiode (Kurzschlußfall) oder Leuchtdiode (positive Vorspannung).

Sind die Elektroden kurzgeschlossen (Abb. 2.4 a), so liegt im Polymerfilm ein elektrisches Feld der Stärke $|F| = \Delta U/d$ ein, wobei ΔU die Potentialdifferenz zwischen den Fermi-niveaus der (isolierten) Metalle ist und d die Dicke der Polymerschicht. Die Diode funktioniert als photovoltaische Zelle: Ein absorbiertes Photon generiert eine neutrale Anregung im Polymerfilm (Exziton), welche im elektrischen Feld dissoziieren kann. Die Ladungen werden dann im Feld zu den Elektroden geführt. Die maximal erreichbare Elektrodenspannung ist durch die Potentialdifferenz ΔU , und damit durch die Austrittsarbeit der Metalle bestimmt. Typische Werte sind $\Delta U = 0.4$ V für die Kombination ITO/Aluminium oder $\Delta U = 1.8$ V im Fall von ITO/Kalzium. Die Verwendung von Kalzium wird allerdings durch die rasche Oxidation des Metalls erschwert.

Unter Vorwärtsspannung (Abb. 2.4 c) werden Ladungsträger von den Elektroden injiziert, wobei die Energiebarrieren an den Grenzflächen überwunden werden müssen. Die Injektion der Ladungsträger kann als Fowler-Nordheim Tunneln beschrieben werden.

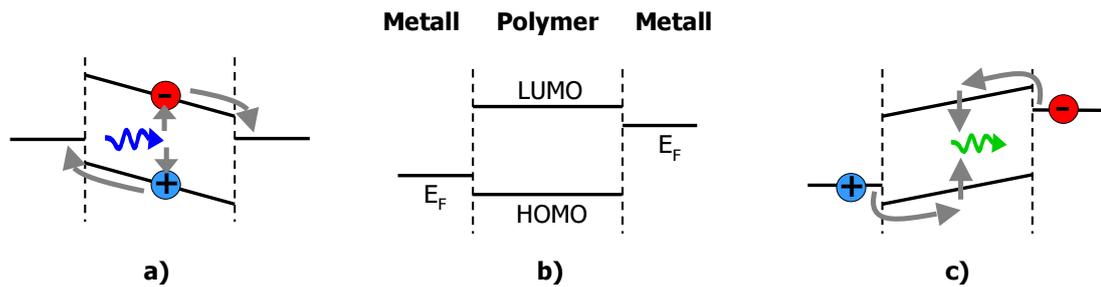


Abbildung 2.4:

Die Energieniveaus des Polymerfilms, der mit zwei Metallen verschieden großer Austrittsarbeit kontaktiert ist. Ohne Beleuchtung kann der Polymerfilm in guter Näherung als Isolator betrachtet werden. Gezeigt sind die Fälle a) mit kurzgeschlossenen Elektroden; b) mit offenen Elektroden und c) unter Vorspannung.

In der Polymerschicht können die Ladungsträger dann unter der Ausstrahlung von Licht rekombinieren (Polymer-Leuchtdiode).

Sowohl die Effizienz der Leuchtdiode als auch das elektrische Verhalten ($U - I$ Kennlinie) der Polymerdiode wird weitestgehend durch die Barrieren an den Grenzflächen zu den Elektroden bestimmt. Die Effizienz der Polymer-Photodiode dagegen ist zum größten Teil durch die intrinsischen Eigenschaften des Polymers bestimmt, d.h. durch die Exzitonenbindungsenergie bzw. die Bindungsenergie der Polaronenpaare. Das vorrangige Interesse dieser Arbeit ist die Dissoziation von Photoanregungen im Polymer, d.h. das Bauteil wird stets im Kurzschluß oder unter negativer Vorspannung betrieben.

Bei allen Anwendungen senkt der Innenwiderstand der Diode die Effizienz. Aufgrund der niedrigen Beweglichkeit der Ladungsträger von $\mu_h = 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\mu_e = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [81, 83] darf die Schichtdicke des Polymerfilms daher nur rund $d \approx 100 \text{ nm}$ betragen.

2.3 Probenherstellung

Die einfache Herstellung organischer Leuchtdioden oder Solarzellen ist einer der Hauptvorteile von organischen Halbleitern. Das Prinzip soll hier kurz erläutert werden. Wie bei den weitaus meisten Anwendungen befindet sich auch bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben der organische Film zwischen zwei Elektroden in einer „Sandwich“-Anordnung.

Substrat und 1. Elektrode

Die Auswahl der Elektrodenmaterialien richtet sich nach der Anwendung. In dieser Arbeit mit *Indium-Zinn-Sulfid* (ITO) bedampftes Glas verwendet, das auch als Substrat für die folgenden Prozeßschritte dient. ITO weist eine ausreichende Leitfähigkeit auf und besitzt eine Transparenz von $T > 90\%$ im Bereich des sichtbaren Lichtes. Es wird seit Jahrzehnten für Flüssigkristallanzeigen verwendet und ist daher sowohl auf großformatigen Glaträgern als auch Kunststoffolien erhältlich.

Der Polymerfilm

Auf das ITO-Glassubstrat wird der Film des konjugierten Polymers durch *Aufschleudern* aus der Lösung aufgebracht. Das Prinzip ist in Abbildung 2.5 skizziert. Das Substrat

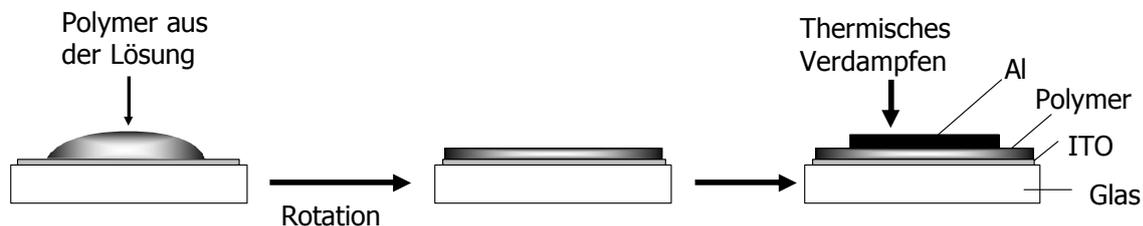


Abbildung 2.5:

Herstellung der Polymer-Dioden mittels Aufschleuderverfahren und thermischen Aufdampfen der Rückelektrode.

wird flächendeckend mit der Polymerlösung benetzt und direkt anschließend in Rotation versetzt. Die variablen Parameter sind in erster Näherung die Konzentration des Polymers in der Lösung und die Drehzahl des Substrates. Durch die Rotation bildet sich ein dünner Film der Lösung auf dem Substrat aus, der binnen Sekunden eintrocknet. Das Ergebnis ist ein Film hoher optischer Güte mit einer Dicke d im sub-Mikrometer Bereich und einer Schichtdickenvariation von $\delta d \leq 10\%$.

Die Filmdicke bestimmt sich nach folgender empirisch gewonnener Gleichung aus der Molekularmasse M des Polymers, der Lösungskonzentration K und der Drehgeschwindigkeit ω [171]:

$$d = \text{const} \cdot \frac{\sqrt[4]{M} K}{\sqrt{\omega}}.$$

Für einige Anwendungen werden mehrere Polymerfilme in Schichten aufgetragen. Dabei ist zu beachten, daß die bereits deponierten Filme nicht durch die Lösung des nachfolgenden Prozeßschrittes angelöst werden, d.h. die einzelnen Lösungen müssen zueinander „orthogonal“ sein. Häufig wird vor dem eigentlichen, optisch aktiven konjugierten Polymer ein lochleitendes Polymer mit ca. 10 nm Schichtdicke aufgebracht, was die Injektion von Löchern aus dem ITO erleichtert.

Die 2. Elektrode

Als Gegenelektrode wird Aluminium mit einer Schichtdicke von etwa 100 nm auf die Struktur aufgedampft.

Die Austrittsarbeit der Elektroden legt fest, ob sie als Anode oder Kathode fungiert. Abbildung 2.4 zeigt die Fermi-niveaus der Elektroden und den Verlauf des HOMO bzw. LUMO im Polymerfilm entlang des Probenquerschnitts für die hier verwendeten ITO und Aluminium-Elektroden.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Die experimentellen Untersuchungen zielen auf die *Energietransferprozesse* im *einzelnen* Polymermolekül und ii) die *Dynamik* der Dissoziation von Photoanregungen im Polymer. Obwohl beide Prozesse mit einander verwoben sind, erfordert die Untersuchung gänzlich unterschiedliche experimentelle Methoden.

Energietransfer im Einzelmolekül: Durch die Photolumineszenzspektroskopie an *einzelnen*, isolierten Polymermolekülen in Verbindung mit einer sub-ns Zeitauflösung sollen Energietransferprozesse innerhalb des Moleküls nachgewiesen werden. Hierzu ist eine hohe Ortsauflösung und eine hohe Nachweiseffizienz für das Photolumineszenzlicht erforderlich. Um die Frage zu klären, ob die Effizienz des Energietransfers von der Temperatur abhängt, werden die Experimente bei Temperaturen von $T = 5$ K bis 300 K durchgeführt.

Dissoziationsdynamik: Durch die Kombination von ultrakurzzeitspektroskopische Methoden mit Photostrommessungen in einem Experiment soll die Erzeugung freier Ladungsträger zeitaufgelöst werden. Bereits die kurze Lebensdauer der Photoanregungen von $\tau \approx 100$ ps legt die Untersuchungsmethode der Dissoziationsdynamik auf die Ultrakurzzeitspektroskopie unter Verwendung von sub-ps Laserpulsen fest.

3.1 Einzelmolekülspektroskopie

Die Spektroskopie einzelner Moleküle des konjugierten Polymers MeLPPP erfolgt mit dem in Abbildung 3.1 gezeigten Mikroskopieaufbau, der von Gunnar Raschke in seiner Diplomarbeit realisiert wurde [150].

Die Probe wird mit einem Laser optisch angeregt, das Photolumineszenzlicht über ein Mikroskopobjektiv aufgesammelt, durch Filter von gestreutem Anregelicht getrennt und in ein Gitterspektrometer geführt. Das Photolumineszenzspektrum wird dann von einer gekühlten CCD-Kamera (Charge Coupled Device) detektiert. Nach Bedarf kann das Gitter im Spektrometer durch einen Spiegel motorgesteuert ausgetauscht werden, so daß auf einfache Weise auch Bilder der Probe gemacht werden können. Ein Clou des Systems

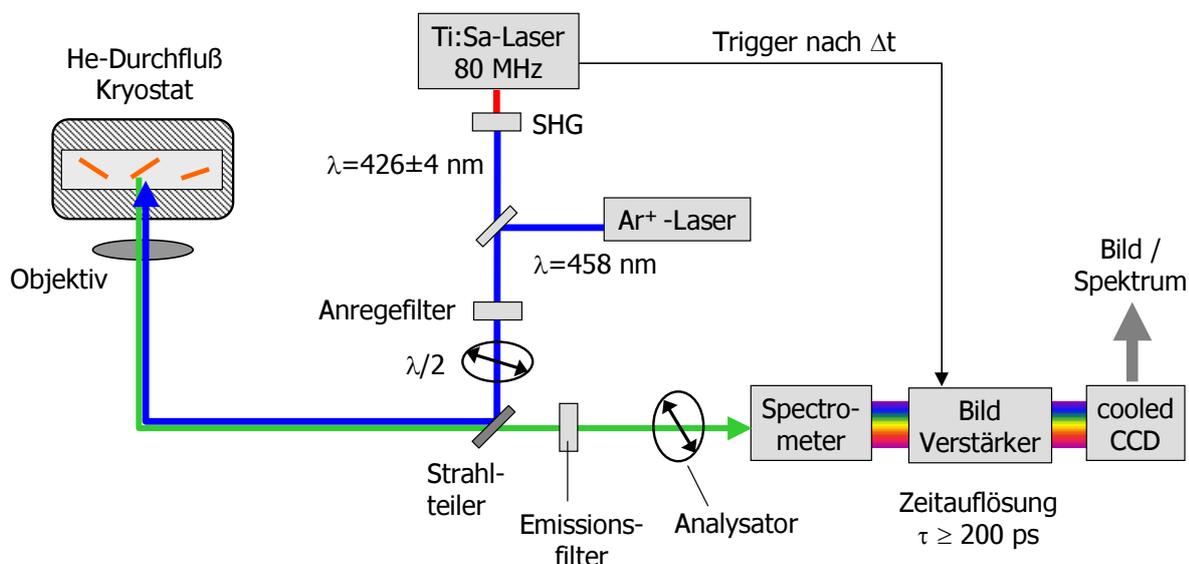


Abbildung 3.1: Der Aufbau zur Einzelmolekülspektroskopie. Die Probe befindet sich in einem Helium-Durchflußkryostaten. Die Anregung erfolgt wahlweise mit einem schmalbandigen Argon-Laser oder einem breitbandigen, gepulsten und frequenzverdoppelten Ti:Sa-Oszillator. Das Photolumineszenzlicht der Moleküle wird über ein Mikroskopobjektiv aufgesammelt und in ein Gitterspektrometer geleitet. Ein nachgeschalteter Bildverstärker erlaubt ein zeitliches Detektionsfenster mit einer Dauer von minimal 200 ps zu setzen. Schließlich wird das Bild oder Spektrum der Probe von einer CCD-Kamera aufgenommen.

ist der zwischen Spektrometer und CCD geschaltete Bildverstärker, der in Verbindung mit einem gepulsten Anregelaser eine zeitaufgelöste Detektion der Lumineszenz mit einer Auflösung von $\tau = 200$ ps erlaubt.

Die Probe ist in einem Helium-Durchflußkryostaten montiert, wodurch Messungen bei $T = 4$ K bis $T = 300$ K möglich sind. Weiterhin ist im Anregeweig ein achromatisches $\lambda/2$ -Plättchen mit einem Motorversteller montiert, so daß die lineare Polarisation des Anregelichtes im Winkel beliebig eingestellt werden kann. Zur Messung der Polarisation der Lumineszenz wird bei Bedarf eine ebenfalls motorisierte Dünnschicht-Polarisationsfolie in den Emissionszweig eingefügt. Die Polarisationsfolien haben den Vorteil eines vernachlässigbaren Strahlversatzes. Der Nachteil gegenüber z.B. polarisierenden Prismen ist die geringe Transparenz von etwa 50%. Einige der einzelnen Komponenten sollen hier kurz erläutert werden.

Der Bildverstärker entspricht einem abbildenden Photomultiplier, d.h. das zu verstärkende Licht trifft auf eine Photokathode, die Photoelektronen werden dann in einem starken elektrischen Feld beschleunigt und in einem Lawinenprozeß vervielfacht, um schließlich auf einen Leuchtschirm zu treffen. Letzterer wird von der CCD-Kamera aufgenommen. Der Bildverstärker hat zwei Funktionen:

- i) Er sorgt für eine *Verstärkung* des Bildes. Jedes ausgelöste Photoelektron resultiert in etwa 100 vom Leuchtschirm emittierten Photonen. Das Ausleserauschen und die Quanteneffizienz der CCD spielt somit nur noch eine untergeordnete Rolle.

Der Nachteil auf der anderen Seite ist die mit etwa 15 % recht geringe Quantenausbeute der Photokathode.

ii) Die wesentliche Funktion des Verstärkers ist, daß er über die Beschleunigungsspannung sehr einfach und schnell geschaltet werden kann. Dadurch erfüllt er die Funktion eines extrem schnellen Verschlusses mit einer Öffnungszeit von minimal $\tau = 200$ ps. In Verbindung mit einem gepulsten Anregelaser kann hiermit das Zeitverhalten der Fluoreszenz aufgelöst werden.

Anregelaser: i) Gepulste Anregung: Um die Zeitauflösung des Bildverstärkers nutzen zu können, muß die Anregelichtquelle gepulst sein. Hierzu wird ein Femtosekunden Ti:Sa Oszillator verwendet, der frequenzverdoppelt wird (Abschnitt 3.2.3). Zur Verfügung stehen damit Pulse bei $h\nu = 2.91$ eV mit einer Pulsenergie von $E_{\text{Puls}} = 25$ pJ, bei einer Wiederholrate von 80 MHz. Die hohe Wiederholrate ist sehr wichtig, da pro Anregepuls das Molekül maximal einmal angeregt werden kann, d.h. das Molekül emittiert maximal ein Photon pro Anregepuls. Die Pulslänge liegt im sub-ps Bereich und damit deutlich unter der Zeitauflösung des Bildverstärkers.

ii) Kontinuierliche Anregung: Ein Nachteil der Benutzung eines Femtosekunden-Lasers ist bei einigen Experimenten dessen spektrale Breite von $\Delta E \approx 50$ meV. Alternativ wird daher in einigen Experimenten ein schmalbandiger kontinuierlicher Anregelaser benutzt. Aufgrund seiner Emissionslinie bei 2.71 eV wurde hierzu ein Argon-Ionen Laser gewählt. Diese Argonlinie liegt nahezu im Absorptionsmaximum des untersuchten Polymers MeLPPP (vgl. Abbildung 2.3).

Filter: Die größte Herausforderung bei der Spektroskopie einzelner Moleküle ist das Erreichen eines genügenden Signal zu Untergrund Verhältnisses. Eine sehr wichtige Rolle übernehmen dabei Filter in Anregung und Emission:

i) Der Anregefilter sperrt jegliches Licht außer dem gewünschten spektralen Bereich der Anregequelle. Insbesondere wird Licht gesperrt, welches im spektralen Fenster der detektierten Photolumineszenz liegt.

ii) Der Emissionsfilter ist nur für die Emission des Moleküls transparent. Zum einen wird gestreutes Anregelicht geblockt, zum anderen auch parasitäre Fluoreszenz von Fremdmolekülen unterdrückt, sofern sie spektral genügend isoliert von der untersuchten Fluoreszenz ist. Die Unterdrückung des Anregelichtes ist besser als 10^{-6} .

Beide Filter sind speziell für die Einzelmolekülspektroskopie entworfen und zeigen praktisch keine Eigenfluoreszenz.

3.1.1 Probenaufbau

Eine Voraussetzung für die Eignung der Probe für die Einzelmolekülspektroskopie ist, daß sich die einzelnen MeLPPP Moleküle in einem Abstand von ca. $5 \mu\text{m} - 15 \mu\text{m}$ befinden. Ist der Abstand zu klein, so können sie nicht sauber getrennt spektroskopiert werden, ist er deutlich größer, so befinden sich nur wenige Moleküle gleichzeitig im

Bildausschnitt des CCD-Detektors von ca. $35 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}$ und das schnelle Auffinden geeigneter Moleküle wird erschwert.

Um eine definierte Umgebung für die MeLPPP-Moleküle zu schaffen und sie vor schädlichen Umwelteinflüssen wie Sauerstoff und Wasser zu isolieren, werden sie in einer Lösung von Polystyrol (Polystyrol-Standard von Sigma-Aldrich, $M_w = 100000 \text{ g/mol}$) in Toluol im Gewichtsverhältnis MeLPPP:PS von $1 : 10^7$ verdünnt. Die Lösung wird dann mit einer Polystyrol-Konzentration von 5 mg/ml auf ein Quarzsubstrat aufgeschleudert (siehe Abschnitt 2.3). Das Ergebnis ist ein Polystyrolfilm einer Dicke von $d \approx 50 \text{ nm}$, mit MeLPPP-Molekülen im Abstand von $a \approx 10 \mu\text{m}$ (Abbildung 3.2).

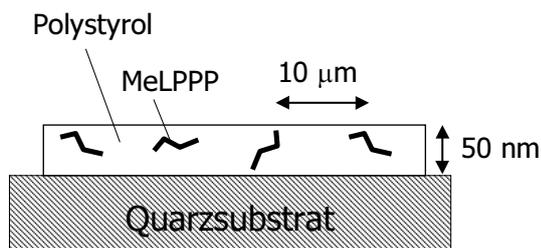


Abbildung 3.2:
Aufbau der Einzelmolekülprobe. Das zu untersuchende konjugierte Polymer MeLPPP wird in Polystyrol verdünnt und auf ein Quarzsubstrat aufgeschleudert.

Die gesamte Probenherstellung einschließlich der Lagerung der Polymerlösungen findet in Inertgasatmosphäre statt (N_2 mit maximalen Verunreinigungen von $C_{\text{O}_2} < 2 \text{ ppm}$, $C_{\text{H}_2\text{O}} < 2 \text{ ppm}$), um vorzeitige Degradation z.B. durch Photooxidation zu minimieren.

3.1.2 Lumineszenz-Nachweiseffizienz

Das wenige Lumineszenzlicht des einzelnen Moleküls soll natürlich möglichst effizient detektiert werden. Ein „Flaschenhals“ in der Nachweiseffizienz der Fluoreszenz liegt bei dem Mikroskopobjektiv, daß möglichst nah vor der Probe positioniert ist. Aufgrund der Verwendung eines Kryostaten beträgt der Arbeitsabstand 8 mm . Das Objektiv besitzt eine numerische Apertur von $NA = 0.55$, eine höhere NA ist bei einem solchen Arbeitsabstand nicht verfügbar. Der Anteil des aufgesammelten Raumwinkels berechnet sich nach [150] zu

$$\eta_{\text{Objektiv}} = \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{NA}{n} \right)^2} \right) = 0.08.$$

Eine isotrope Emission der Moleküle vorausgesetzt, werden demnach lediglich 8% des emittierten Lichtes aufgesammelt.

Während alle weiteren optischen Komponenten (entspiegelte Linsen und Strahlteiler, Emissionsfilter, Silberspiegel des Spektrometers) eine hohe Transparenz von insgesamt 50% aufweisen, ist der zweite Flaschenhals die Photokathode des Bildverstärkers mit einer Quantenausbeute für Photoelektronen von $\eta_{\text{BV}} = 0.15$. Die Nachweiseffizienz der CCD kann durch Verwendung des Bildverstärkers mit 1 angesetzt werden. Insgesamt beträgt die Nachweiseffizienz der Probenlumineszenz im bildgebenden Modus damit

$$\eta_{\text{Aufbau}} = 6 \cdot 10^{-3}. \quad (3.1)$$

Bei der Messung von Spektren verringert sich die Nachweiseffizienz aufgrund der Verwendung von Gittern um ca. 30 %.

3.1.3 Maximale Zählrate

Die maximale Molekülemission ist durch die Lebensdauer des angeregten Zustands und die Anregeleistung limitiert.

Limitierung durch die Übergangsraten des Moleküls

Grundsätzlich kann das Molekül maximal ein Photon innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustands emittieren. Es soll vernachlässigt werden, daß das Molekül per Intersystemcrossing in einen langlebigen Triplettzustand wechseln kann. Die maximale Emissionsrate k_{Emission} beträgt dann

$$k_{\text{Emission}} = (k_{\text{rad}} + k_{\text{nonrad}}) \cdot \eta_{\text{PL}}, \text{ mit } \eta_{\text{PL}} = \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{rad}} + k_{\text{nonrad}}}. \quad (3.2)$$

Aus der Literatur ergibt sich für das konjugierte Polymer MeLPPP $k = k_{\text{rad}} + k_{\text{nonrad}} \approx 10^{10} \text{ s}^{-1}$ und $\eta_{\text{PL}} = 0.25$ [182]. Die maximale Zählrate des CCD-Detektors beträgt damit

$$k_{\text{CCD,max}} = k_{\text{Emission}} \cdot \eta_{\text{Aufbau}} = 1.5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$$

für kontinuierliche Anregung, und

$$k_{\text{CCD,max}} = k_{\text{Ti:Sa}} \cdot \eta_{\text{PL}} \cdot \eta_{\text{Aufbau}} = 1.2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$$

für gepulste Anregung mit der Pulsfrequenz von $k_{\text{Ti:Sa}} = 80 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Die Repetitionsrate des gepulsten Lasers ist geringer als die inverse Lebensdauer des angeregten Molekülzustands und daher die limitierende Größe. Von Seiten der Molekülemission ist die Detektion einzelner Moleküle also an sich unproblematisch.

Limitierung durch die Anregeleistung

Hier ist der gepulste, frequenzverdoppelte Ti:Sa maßgebend, der nach dem Anregungsfilter eine Durchschnittsleistung von $P_{\text{Ti:Sa}} = 1 \text{ mW}$ zur Verfügung stellt, d.h. deutlich weniger als der kontinuierliche Argon-Ionen Laser mit $P_{\text{Ar}^+} = 1 \text{ W}$.

Die Anregerate k_{Anregung} bei gepulster Anregung mit dem Femtosekunden Ti:Sa-Laser ist das Produkt aus der Wiederholrate des Lasers $k_{\text{Ti:Sa}}$ und der Wahrscheinlichkeit p , daß ein Laserpuls zur Anregung des Moleküls führt:

$$\begin{aligned} k_{\text{Anregung}} &= k_{\text{Ti:Sa}} p = k_{\text{Ti:Sa}}(1 - p_0) = k_{\text{Ti:Sa}} \left(1 - \left(\frac{A - \sigma}{A} \right)^{N_{\text{Photonen}}} \right), \\ &= 80 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot (1 - 6 \cdot 10^{-7}) \approx 80 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

wobei $A = 7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$ die bei Beugungsbegrenzung beleuchtete Fläche ist und $N_{\text{Photonen}} = 5 \cdot 10^7$ die Zahl der Photonen pro Laserpuls. Der Absorptionsquerschnitt des Moleküls, $\sigma = 1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ kann aus Messungen der stimulierten Emission bestimmt werden (Abschnitt 6.6.1). Die Anregeleistung reicht also aus, um das Molekül bei praktisch jedem Puls anzuregen. Die Sättigung beginnt bei etwa 5-fach kleineren Laserleistungen bzw. entsprechend größerer Anregefläche.

In der Regel wird die Anregeleistung nicht beugungsbegrenzt fokussiert, sondern eine etwa $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ große Probenfläche beleuchtet, um mehrere Moleküle gleichzeitig beobachten zu können. Die Anregewahrscheinlichkeit je Laserpuls beträgt dann $p = 2.5 \cdot 10^{-4}$ und die Zählrate $k_{\text{Anregung}} = 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

3.1.4 Untergrund

Das Hauptproblem der Einzelmolekülspektroskopie ist das Untergrundsignal, d.h. Lumineszenz vom Substrat oder einer evtl. verwendeten Matrix. Insbesondere bei den zur Anwendung verwendeten Photonenenergien im blauen Spektralbereich um $h\nu \approx 3 \text{ eV}$ lumineszenziert praktisch alles. Wie gering die Lumineszenz der Umgebung des Moleküls sein muss, kann leicht abgeschätzt werden: Es soll davon ausgegangen werden, daß das Substrat (Quarzglas) nicht zum Untergrund beiträgt. Auf dem Substrat ist ein Polystyrolfilm einer Schichtdicke von typischerweise $d = 50 \text{ nm}$ deponiert, in dem die zu spektroskopierenden Moleküle verdünnt sind. Die vom Laser angeregte Polystyrolmasse mit der Dichte $\rho_{\text{PS}} = 1.05 \text{ g/mol}$ beträgt

$$m_{\text{PS}} = \rho_{\text{PS}} \cdot A d = 3.5 \cdot 10^{-14} \text{ g} \triangleq 4 \cdot 10^5 \text{ MeLPPP-Moleküle.}$$

Dementsprechend muß die (massenbezogene) Lumineszenz der Matrix mindestens um den Faktor 10^6 kleiner sein als die des zu untersuchenden MeLPPP.

3.1.5 Thermische Effekte der optischen Anregung

Insbesondere bei der Anregung mit dem frequenzverdoppelten Ti:Sa-Laser bei $h\nu_{\text{Anregung}} = 2.91 \text{ eV}$ wird grundsätzlich auch thermische Energie im Molekül deponiert, da die Photonenenergie der Emission kleiner ist. Für eine einfache Abschätzung soll die Emission in den ersten vibronisch angeregten Zustand des S_0 -Zustands erfolgen, bei $h\nu_{\text{Emission}} = 2.53 \text{ eV}$. Die deponierte Überschussenergie beträgt damit $\Delta E = 0.38 \text{ eV}$ pro absorbiertes Photon.

Da die Dichte der absorbierenden Moleküle sehr klein ist, wird im zeitlichen Mittel die Wärme problemlos durch das Substrat zum Kühlfinger abgeführt. Interessant ist jedoch, ob die Überschussenergie binnen der Lebensdauer des angeregten Zustands genügend weit in die Umgebung dissipiert und damit die „Temperatur“ des Moleküls selbst genügend abgekühlt ist. Dazu wird von dem absorbierenden Molekül als punktförmige Heizquelle in einer homogenen Polystyrolmatrix ausgegangen. Die Wärme diffundiert binnen der Lebensdauer des angeregten Zustands $\tau = 100 \text{ ps}$ um die Länge [128]

$$L_D = \sqrt{2 \frac{K}{c_V} \tau} = 4.4 \text{ nm},$$

wobei $K = 0.13 \text{ W/K m}$ die Wärmeleitfähigkeit und $c_V = 1.4 \cdot 10^6 \text{ J/K m}^3$ die Wärmekapazität von Polystyrol ist. Die Temperaturerhöhung in der Polystyrolkugel mit dem Radius L_D ist dann

$$\Delta T = \frac{\Delta E}{4/3\pi L_D^3 \cdot c_V} = 0.13 \text{ K}.$$

Auch bei den niedrigsten gefahrenen Temperaturen von $T = 4.5$ spielt die Temperaturerhöhung durch die Anregung in höhere vibronische Seitenbanden offenkundig keine nennenswerte Rolle, auch wenn man berücksichtigt, daß auf solch kurzen Längenskalen ein Diffusionsmodell für homogene Medien eine etwas grobe Näherung ist. Geht man davon aus, daß die Überschußenergie zunächst auf dem angeregten Molekülsegment mit einer Konjugationslänge von etwa 6 Monomereinheiten verteilt wird und das Segment (lokal) thermalisiert, so ist die Temperaturerhöhung auf dem Segment $T = 4.7 \text{ K}$. Sie kann als Starttemperatur des Diffusionsprozesses in die Umgebung angesehen werden.

3.2 Ultrakurzzeitspektroskopie

3.2.1 Messung von Besetzungszahlen mit der *PUMP-PROBE* Technik

Die *PUMP-PROBE* Technik ist die gängigste Untersuchungsmethode in der Ultrakurzzeitspektroskopie, die auch in dieser Arbeit verwendet wird. Das Prinzip der *PUMP-PROBE*-Technik ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Der Ablauf des Experimentes ist wie folgt:

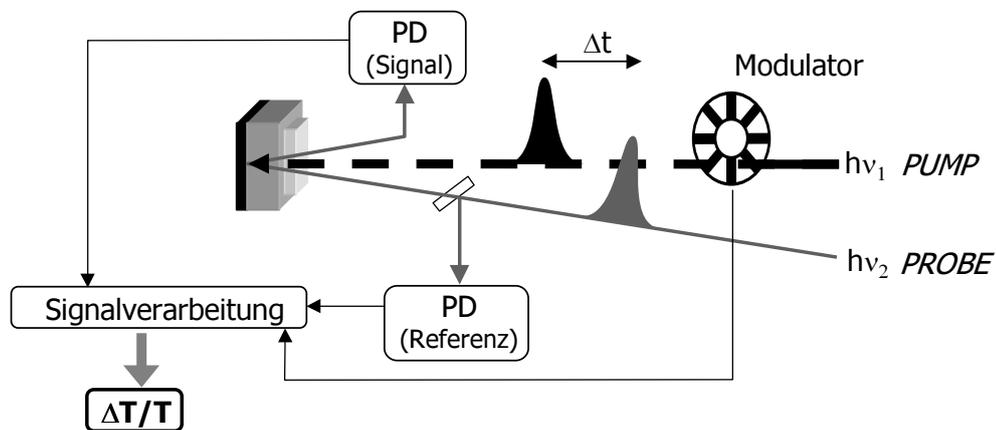


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des *PUMP-PROBE* Versuchs zur Messung der differentiellen Transmission. Ein erster Femtosekunden-Laserpuls (Pumpimpuls) bei $E_{\text{Pumpimpuls}} = h\nu_1$ regt die Moleküle in der Probe an. Ein zweiter fs-Laserpuls bei $E_{\text{Probepuls}} = h\nu_2$ wird Δt später appliziert und die Transmission durch die Probe wird mit einem Photodetektor (PD) gemessen. Das Laserrauschen kann über die gleichzeitige Detektion der eingehenden Intensität (Referenz) herausgerechnet werden. Das Meßsignal ist die relative, vom Pumpimpuls induzierte Transmissionsänderung $\Delta T/T$ bei der Photonenenergie $E_{\text{Probepuls}} = h\nu_2$.

1. Das System wird binnen einer relativ kurzen Zeitskala gestört (*PUMP*). Hier erfolgt die Störung durch einen kräftigen sub-ps Laserpuls (Pumpimpuls) bei der Photonenenergie $h\nu_1$, der von der Probe absorbiert wird. Ein Teil der Moleküle in der Probe geht dadurch in einen angeregten Zustand über.
2. Es folgt eine Wartezeit Δt .
3. Das System wird untersucht (*PROBE*). Hier erfolgt dies durch die Messung der Proben­transmission mittels eines zweiten, schwachen Laserpulses $h\nu_2$.

Die Wartezeit (*PUMP-PROBE* Verzögerungszeit Δt) im Rahmen von einigen zehn Femtosekunden bis zu einer Nanosekunde wird mittels einer optischen Verzögerungsstrecke zwischen dem Pumpimpuls und dem Probepuls realisiert.

Das Meßsignal ist die Änderung der Proben­transmission ΔT bei $h\nu_2$, die durch den Pumpimpuls induziert wird. In dieser Arbeit ist die Ursache für $\Delta T \neq 0$ eine Änderung der Besetzung der Energieniveaus im Molekül¹, wie es in Abbildung 3.4 skizziert ist. Der Pumpimpuls regt die Moleküle aus dem Grundzustand S_0 in den angeregten Zustand

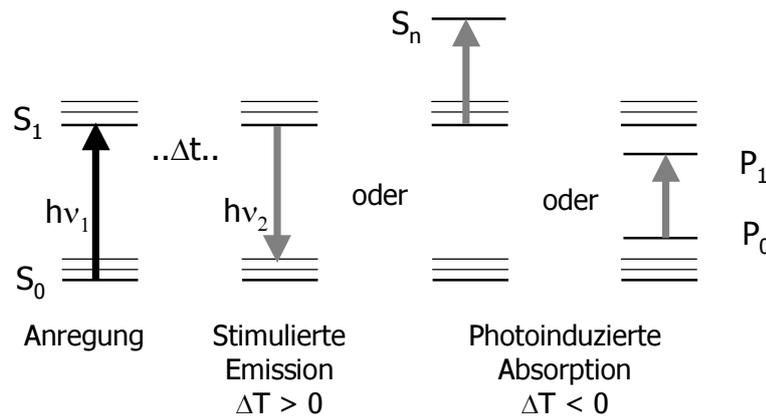


Abbildung 3.4: Skizze möglicher Ursachen eines $\Delta T/T$ -Signales: Stimulierte Emission oder photoinduzierte Absorption durch Anregung der Moleküle in den S_1 -Zustand, oder auch photoinduzierte Absorption von Zuständen, die erst mittelbar aus den optisch angeregten S_1 -Exzitonen hervorgehen, wie die $P_1 \leftarrow P_0$ Absorption von Polaronen (ganz rechts).

S_1 an. Das hat mehrere Folgen:

1. Der Grundzustand S_0 wird entvölkert,
 → im spektralen Bereich der Absorption steigt die Transmission der Probe durch *Ausbleichen*,
 → $\Delta T > 0$.

¹Bei starkem Pumpimpuls können auch thermische Effekte, z.B. eine Probenausdehnung mit resultierender Brechungsindexänderung ein $\Delta T \neq 0$ induzieren. In dieser Arbeit können derartige Effekte vernachlässigt werden.

2. Der Zustand der S_1 -Exzitonen wird bevölkert,
 → im spektralen Bereich der Photolumineszenz kommt es zu *stimulierter Emission*,
 → $\Delta T > 0$.
3. Der Zustand der S_1 -Exzitonen wird bevölkert, d.h. die Anregung von S_1 -Exzitonen in einen höheren elektronischen Zustand S_n ist möglich,
 → *photoinduzierte Absorption* im spektralen Bereich des $S_n \leftarrow S_1$ -Übergangs,
 → $\Delta T < 0$.
4. Durch Dissoziation von S_1 -Exzitonen werden Polaronen mit eigenen Absorptionsbanden P_1 und P_2 erzeugt (s. Abschnitt 1.1.2),
 → *photoinduzierte Absorption* im Bereich des $P_1 \leftarrow P_0$ -Übergangs,
 → $\Delta T < 0$.

Die Signalamplitude ΔT ist proportional zur Intensität des Probepulses $I_{h\nu_2}$. Durch Normierung auf die Transmission T , gemessen bei ausgeschaltetem Pumpimpuls, wird diese Abhängigkeit eliminiert. Das resultierende Signal $\Delta T/T$ spiegelt damit ausschließlich die vom Pumpimpuls induzierte Veränderung der Besetzungsfunktionen in der Probe wieder. Wir beschränken uns hier auf die oben aufgezählten Möglichkeiten, ein $\Delta T \neq 0$ zu induzieren, wobei weiterhin $T \lesssim 1$ und $|\Delta T/T| \ll 1$ gelten soll. Der Probepuls wird also kaum absorbiert und die Änderungen seiner Transmission sind gering.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T}{T} &= \frac{T_{\text{mit PUMP}} - T_{\text{ohne PUMP}}}{T_{\text{ohne PUMP}}} , \\ &= \underbrace{-\Delta N_{S_0} \sigma_{S_1 \leftarrow S_0}}_{\text{Ausbleichen}} + \underbrace{\Delta N_{S_1} (\sigma_{S_1 \rightarrow S_0})}_{\text{Stimulierte Emission}} - \underbrace{\sigma_{S_n \leftarrow S_1}}_{\text{Photoinduzierte Absorption}} - \Delta N_p \sigma_{P_1 \leftarrow P_0} . \end{aligned} \quad (3.4)$$

wobei T die Transmission des Probepulses ist. ΔN_Z gibt die vom Pumpimpuls induzierte Änderung der Besetzung des Zustands Z an, bezogen auf die beleuchtete Probenfläche. $\sigma_{Z_1 \leftarrow Z_0}$ ist der Wirkungsquerschnitt für den optisch stimulierten Übergang vom Zustand Z_0 in den Zustand Z_1 . Sowohl σ als auch $\Delta T/T$ beziehen sich dabei auf die Photonenenergie des Probepulses bei $h\nu_2$.

Durch Rekombination von Exzitonen oder Ladungsträgern sind die vom Pumpimpuls induzierten Besetzungsänderungen ΔN_Z und damit auch das Meßsignal $\Delta T/T$ Funktionen der Zeitverzögerung Δt zwischen Pump- und Probepuls.

Im günstigsten Fall ist je nach Photonenenergie des Probepulses jeweils nur ein bestimmtes $\sigma_{Z_1 \leftarrow Z_0} > 0$, womit sich aus dem $\Delta T/T$ -Signal einfach die Dynamik der Zustandsbesetzung von Z_0 ablesen läßt.

3.2.2 Optisches *PUMP-PUMP* – Photostrom-*PROBE*

Mit dem rein optischen *PUMP-PROBE* Verfahren läßt sich die Generation von Polaronen in konjugierten Polymeren nachweisen. Leider überlappt jedoch die Polaronenabsorption $\sigma_{P_1 \leftarrow P_0}$ meist spektral mit der Absorption der S_1 -Exzitonen, $\sigma_{S_2 \leftarrow S_1}$, so daß

quantitative Aussagen nicht möglich sind. Weiterhin bilden Polaronen mit entgegengesetzter Ladung auch Polaronenpaare (Abschnitt 1.4.3), die insgesamt elektrisch neutral sind und daher nicht zum Photostrom beitragen, jedoch spektroskopisch von Polaronen nicht zu unterscheiden sind. Zur wichtigen Unterscheidung der photoinduzierten Generation von freien Ladungsträgern (Polaronen) und Coulomb-gebundenen Ladungsträgern (Polaronenpaare) ist der folgende Meßaufbau entwickelt worden, bei dem eine optische Manipulation der Besetzungszahlen mit *zwei* Pumpimpulsen erfolgt und anschließend die elektrische Photostrommessung als *PROBE* durchgeführt wird.

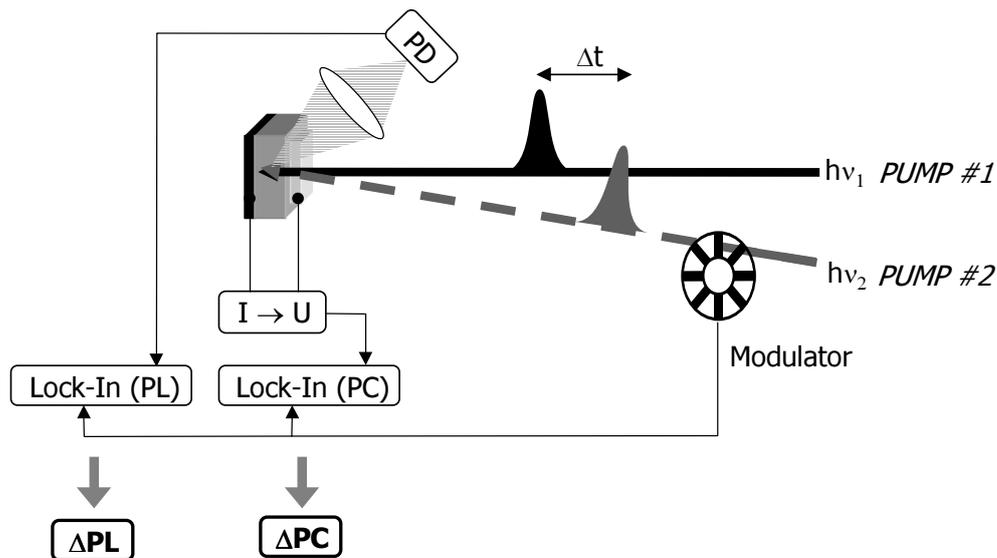


Abbildung 3.5: Das Prinzip der *PUMP-PUMP / PC-PROBE* Technik: Zwei fs-Laserpulse mit den Photonenenergien $h\nu_1$ und $h\nu_2$ werden mit einer Verzögerung von Δt appliziert und manipulieren die Besetzung der elektronischen Zustände der Moleküle. Der zweite Pulszug ist zusätzlich moduliert. Gemessen wird die Änderung der Photostromausbeute (ΔPC) und Photolumineszenz-ausbeute (ΔPL), die durch den zweiten Laserpuls induziert wird.

Abbildung 3.5 zeigt schematisch den Meßaufbau. Wie bei der oben beschriebenen *PUMP-PROBE*-Technik werden zwei Laserpulse mit einer Zeitverzögerung Δt appliziert. Hier sind jedoch beide Laserpulse so intensiv, daß sie die Besetzung der Moleküle ändern. Beide Pulse sind daher Pumpimpulse, wobei lediglich der zweite Pulszug mittels eines mechanischen Choppers mit $f = 500$ Hz moduliert wird. Das Meßsignal ist die Frequenzkomponente des Photostromes bei der Modulationsfrequenz f , die über einen Strom-Spannungs Konverter und Lock-In Verstärker detektiert wird. Letztendlich wird somit die Photostromänderung ΔPC gemessen, die von dem zweiten Laserpuls induziert wird.

Die Information, die im Signal ΔPC steckt, hängt unter anderem von der Photonenenergie des zweiten Laserpulses ab. Als Beispiel soll erläutert werden, welches ΔPC -Signal man erwarten kann, wenn der zweite Laserpuls stimulierte Emission in der Probe induziert. Dies ist in Abbildung 3.6 skizziert: Der erste Laserpuls bei $E = h\nu_1$ ist auf die $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption des Polymers abgestimmt, S_1 -Exzitonen werden erzeugt. Der zwei-

stimulierte Emission hervorgerufen wird, gilt

$$\begin{aligned} \frac{\Delta PL}{PL} &= \frac{PL_{mit PUMP\#2} - PL_{ohne PUMP\#2}}{PL_{ohne PUMP\#2}}, \\ &= \frac{N_{S_1} \eta_{PL} N_{h\nu_2} \sigma_{S_1 \rightarrow S_0}}{N_{S_1} \eta_{PL}} = N_{h\nu_2} \sigma_{S_1 \rightarrow S_0}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

wobei N_{S_1} die Zahl der vom ersten Pumpimpuls angeregten S_1 -Exzitonen ist, $N_{h\nu_2}$ die Flächendichte der applizierten Photonen des zweiten Laserpulses und $\sigma_{S_1 \rightarrow S_0}$ der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission bei der Photonenenergie $h\nu_2$ des zweiten Laserpulses. Die relative Änderung $\Delta PL/PL$ ist also unabhängig von der Stärke des ersten Laserpulses. Die genaue Abhängigkeit von der Geometrie der Laserpulse wird im Ergebnisteil angegeben.

3.2.3 Das Lasersystem

Die *PUMP-PROBE* und *PUMP-PUMP* Experimente erfordern genügend kurze und intensive Laserpulse bei frei wählbaren Photonenenergien. Dazu wird ein kommerzielles Femtosekunden-Lasersystem mit nachgeschaltetem Verstärker und nichtlinearen Elementen zur Frequenzmischung benutzt. Abbildung 3.7 zeigt den Aufbau des Lasersystems. Die Funktion der einzelnen Komponenten soll kurz erläutert werden.

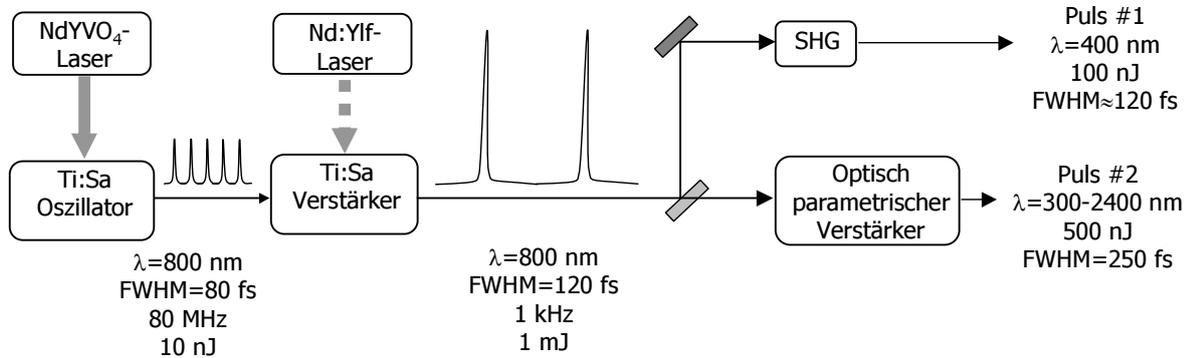


Abbildung 3.7: Das Lasersystem zur Erzeugung durchstimmbarer Femtosekunden-Laserpulse mit hoher Pulsenergie. Zunächst werden ultrakurze Laserpulse im Ti:Sa Oszillator erzeugt. Eine Nachverstärkung erfolgt im Ti:Sa Verstärker, den kräftige Femtosekundenpulse bei einer Wellenlänge von $\lambda = 800$ nm verlassen. Durch Ausnutzung der nichtlinearen Polarisation in geeigneten Kristallen lassen sich die Pulse zu anderen Wellenlängen konvertieren, z.B. durch Frequenzverdopplung (SHG) oder parametrische Verstärkung.

Ti:Sa Oszillator: Dieser Laser mit einem Titan-Saphir (Ti:Sa) Kristall als Lasermedium stellt die kurzen, aber noch relativ schwache Laserpulse mit $\tau_{FWHM} \approx 80$ fs bei einer Zentralwellenlänge von $\lambda = 800$ nm zur Verfügung². Die Pulsenergie beträgt $E_{Puls} = 10$ nJ bei einer Pulsfrequenz von $f = c/2l = 80$ MHz, die durch die

²FWHM = volle Breite bei halber Höhe

Resonatorlänge l festgelegt ist. Die Pulse werden durch sog. passives Modenlocken erzeugt, d.h. der gepulste Betrieb stabilisiert sich durch eine geschickte Resonatorgeometrie selbst.

Der Ti:Sa Kristall wird durch einen externen Dauerstrichlaser (diodengepumpter, frequenzverdoppelter Neodymium-Yttrium-Vanadat (NdYVO₄)-Festkörperlaser, $\lambda = 532$ nm, $P = 4.3$ W) optisch angeregt.

Ti:Sa Verstärker: Hier dient ebenfalls ein Ti:Sa Kristall als Lasermedium, der von einem externen Laser optisch gepumpt wird. Der Pumplaser ist ein gütegeschalteter, blitzlampengepumpter Festkörperlaser mit einem Neodymium-dotierten Yttrium-Lithium-Fluorid (Nd:YLF)-Kristall als Lasermedium. Der Pumplaser wird frequenzverdoppelt und liefert Pulse mit den Eckdaten $\lambda = 532$ nm, $\tau_{\text{FWHM}} \approx 200$ ns und $E_{\text{Puls}} = 10$ mJ bei einer Pulsfrequenz von 1 kHz.

Der Ti:Sa Kristall des Verstärkers wird also mit einer Frequenz von 1 kHz stark gepumpt. Noch während des 200 ns andauernden Pumpphase wird ein einzelner Femtosekundenpuls des Ti:Sa-Oszillators über eine Pockelszelle in den Resonator eingekoppelt, in ca. 20 Resonatorumläufen 10^5 -fach verstärkt, und schließlich wieder über eine Pockelszelle ausgekoppelt.

Zur Verfügung stehen nun Femtosekundenpulse mit einer Zentralwellenlänge von $\lambda = 800$ nm und einer Pulslänge von $\tau_{\text{FWHM}} = 120$ fs bei einer Wiederholrate von 1 kHz. Die Lichtleistung beträgt damit $P_{\text{Peak}} \approx 1$ GW im Maximum.

Durch die enormen elektrischen Feldstärken der Femtosekundenpulse treten Effekte der nichtlinearen Polarisierung der Medien in Erscheinung, die zur Frequenzkonversion und Frequenzmischung ausgenutzt werden [178, 185]. Auf diese Weise können die Laserpulse bei $\lambda = 800$ nm in Femtosekundenpulse von fast beliebigen Wellenlängen überführt werden. Speziell zwei Effekte werden im Rahmen dieser Arbeit ausgenutzt, um die zwei benötigten Laserpulse zu präparieren:

Der erste Laserpuls soll S_1 -Exzitonen in dem Polymer erzeugen. Wie aus den Absorptionsspektren der verwendeten Polymere in Abbildung 2.3 ersichtlich ist, muß hierzu Licht im blauen Spektralbereich verwendet werden. Zur Präparation der ersten Laserpulses wird dazu ein Teil der Pulse aus dem Ti:Sa-Verstärker abgespalten und in einem Kristall mit hoher nichtlinearer Polarisierbarkeit *frequenzverdoppelt*. Der erste Pumpuls hat daher eine Wellenlänge von $\lambda = 400$ nm, was einer Photonenenergie von $E_{h\nu_1} = 3.1$ eV entspricht. Die verwendete Pulsenergie beträgt typischerweise 100 nJ.

Der zweite Laserpuls soll auf verschiedene Übergangsenergien im Polymer abgestimmt werden können. Dazu wird ein etwas aufwendigerer Prozeß benutzt, die sog. *optisch parametrische Verstärkung*, die die nichtlineare Polarisierung in bestimmten Kristallen zur Differenzfrequenzbildung ausnutzt. In dem Prozeß werden die Photonen des Ti:Sa-Verstärkers bei $E = 1.55$ eV in zwei Photonen geringerer Energie aufgespaltet. Das Verhältnis der Energien ist dabei *einstellbar*. In Kombination

mit evtl. nachfolgender Frequenzverdoppelung lassen sich so Femtosekundenpulse mit Wellenlängen zwischen $\lambda = 200 \text{ nm} - 2500 \text{ nm}$ und einer Pulsenergie von typischerweise $1 \mu\text{J}$ erzeugen. Die Pulslänge beträgt typischerweise 250 fs FWHM.

Kapitel 4

Einzelmolekülspektroskopie

Im vorliegenden Kapitel werden Photolumineszenzmessungen an einzelnen Molekülen des konjugierten Polymers MeLPPP vorgestellt. Die Einzelmolekülspektroskopie erlaubt erstmals die isolierte Beobachtung der Emission einzelner Chromophore von konjugierten Polymeren. Die Zahl und Ausdehnung der Chromophore ist direkt mit der Delokalisierungslänge der Exzitonen und der Konjugationslänge des Moleküls verknüpft, zentralen Eigenschaften der konjugierten Moleküle, die hier zugänglich werden.

Die Kontrolle des Energietransfers in konjugierten Polymeren ist für praktisch alle optoelektronischen Bauelemente aus konjugierten Polymeren von zentraler Bedeutung. Das Verständnis der Natur des Energietransfers ist daher eine Voraussetzung zur gezielten Optimierung der organischen Bauelemente. Durch die Kontrolle bzw. Erfassung verschiedener Parameter wie Temperatur, Polarisation und Anrege- bzw. Emissionswellenlänge eines einzelnen Polymermoleküls ist zusammen mit der Beobachtung des intramolekularen Energietransfers der mikroskopische Mechanismus des Energietransfers direkt zugänglich.

Sehr große Polymermoleküle bestehen aus tausenden von Chromophoren und bilden kompakte knäuelartige Strukturen [141]. Sie zeigen daher ein ähnliches Verhalten wie der kompakte Polymerfilm und lassen kaum detaillierte Schlüsse über die mikroskopischen Mechanismen des Energietransfers zu. Die folgenden Experimente werden daher an dem konjugierten Polymer MeLPPP durchgeführt, das aufgrund seiner molaren Masse von ca. 50000 g/mol nur ca. 10 Chromophore beherbergt [67, 159]. Da das MeLPPP Molekül aufgrund seiner festen Struktur ein für Polymere äußerst wohldefiniertes System von wechselwirkenden Chromophoren darstellt, erlaubt seine Untersuchung mit den Methoden der Einzelmolekülspektroskopie ein tiefgehendes Verständnis des Energietransfers in konjugierten Systemen. Im Vordergrund steht hierbei die Abhängigkeit des Energietransfers von den intrinsischen Eigenschaften des Moleküls, d.h. der homogenen und inhomogenen Verbreiterung der elektronischen Übergänge. Erstmals werden daher temperaturabhängige Messungen an einzelnen konjugierten Polymeren durchgeführt. Die Temperatur stellt sich als ein mächtiges Instrument zur Kontrolle der homogenen Linienebreite und des Energietransfers heraus.

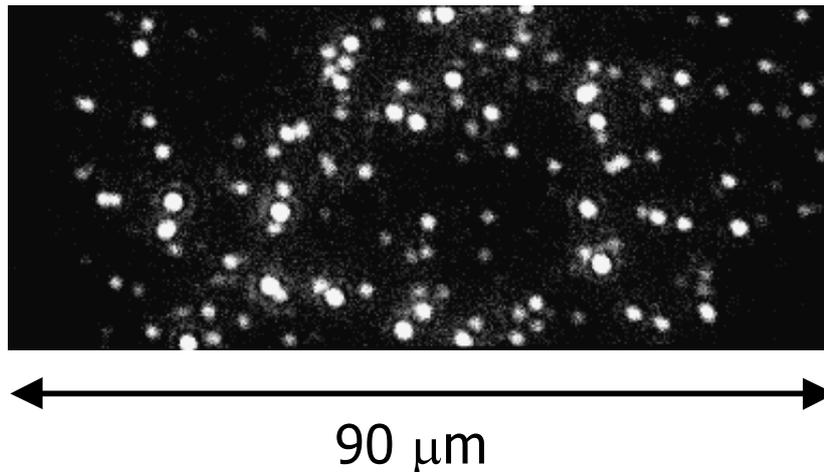


Abbildung 4.1: Die Photolumineszenz von einzelnen MeLPPP-Molekülen, aufgenommen bei einer Anregeleistung von $I_{\text{Exc}}=6\text{ W/cm}^2$. Die Helligkeit und der Abstand der Moleküle auf der Probe entspricht den Erwartungen nach Gleichung 4.1 und 4.2.

4.1 Detektion einzelner Moleküle

Zur Detektion einzelner MeLPPP-Moleküle wird die Konzentration in einer Polystyrol-Matrix (PS) so weit reduziert, bis schließlich die flächendeckende Photolumineszenz (PL) der Probe in ein Punktmuster übergeht, wie in Abbildung 4.1 gezeigt. Zunächst muß bewiesen werden, daß die einzelnen leuchtenden Punkte *einzelne* Moleküle sind. Alternativ könnte es sich handeln um i) Partikel auf dem Substrat, die das Anregelicht stark streuen, oder aber ii) Cluster von Molekülen, z.B. in der Spincoating-Lösung suspendierte, ungelöste „Klumpen“ von Molekülen.

Punkt i) läßt sich einfach überprüfen, indem das Spektrum der Partikel gemessen wird. Entspricht es dem Anregespektrum, so handelt es sich um streuende Schmutzpartikel in Verbindung mit einem ungenügenden Filter in der Photolumineszenz (PL) Detektion. Es sei hier nur erwähnt, daß die Anforderungen an die Filter in der Tat enorm sind. Deutlich aufwendiger ist es, das Clustern der Moleküle auszuschließen. Der Nachweis der Detektion *einzelner* Moleküle entspricht einem Indizienbeweis. Das Photolumineszenzbild der Probe sollte folgende Eigenschaften aufweisen:

1. Die Dichte der lumineszierenden Punkte muß der erwarteten Dichte von Molekülen in der Probe entsprechen;
2. Die integrierte Intensität der lumineszierenden Punkte sollte der aus Absorptionsquerschnitt und Quanteneffizienz der Moleküle und Nachweiseffizienz des Aufbaus erwarteten Intensität entsprechen;
3. Im Gegensatz zur Ensemblemessung zeigen einzelne Moleküle in der Regel keine kontinuierliche PL, sondern sogenanntes „Blinken“.

Alle genannten Voraussetzungen werden, wie im folgenden gezeigt, erfüllt:

Zu Punkt 1: Die MeLPPP-Moleküle sind in einem Gewichtsverhältnis von 10^{-7} in

einem PS-Film verdünnt. Die Dicke des Films beträgt nach interferometrischen Messungen etwa $d = 50$ nm, d.h. die Dicke der Probe ist geringer als die Tiefenaufösung des Mikroskops. Interessant ist hier also der mittlere Abstand der Moleküle im Film, wobei die Filmdicke auf die laterale Filmebene projiziert wird. Der mittlere Abstand a der MeLPPP-Moleküle in dieser auf zwei Dimensionen reduzierten Probe ist

$$a = \left(\frac{N}{V} \cdot d \right)^{-1/2}, \text{ mit der Volumendichte } N/V \text{ der MeLPPP-Moleküle}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{\rho_{\text{PS}}}{M_{\text{MeLPPP}}} \cdot v \cdot N_A. \quad (4.1)$$

Dabei ist die Dichte des Polystyrols $\rho_{\text{PS}} = 1.05$ g/cm³, die Masse der MeLPPP-Moleküle $M_{\text{MeLPPP}} = 50000$ g/mol, die Verdünnung des MeLPPP im Polystyrol $v = 10^{-7}$ g/g und die Filmdicke $d = 50$ nm. N_A ist die Avogadro-Konstante. Der erwartete mittlere Abstand ist damit

$$a = 4 \mu\text{m},$$

was recht gut mit dem in Abbildung 4.1 beobachteten Abstand übereinstimmt.

Zu Punkt 2: Bei der Anregeleistung von $I_{\text{Exc}} = 6$ W/cm² ergibt sich unter Berücksichtigung der gepulsten Anregung nach Gleichung 3.3 eine Anregerate von $k_{\text{Anregung}} = 2 \cdot 10^4$ s⁻¹. Mit der Quanteneffizienz für Photolumineszenz von $\eta_{\text{PL}} = 0.25$ [182] und der Nachweiseffizienz der PL im Mikroskop-Aufbau von $\eta_{\text{Aufbau}} = 6 \cdot 10^{-3}$ (Gleichung 3.1) ergibt sich damit eine erwartete Zählrate je Molekül von

$$k_{\text{CCD}} = k_{\text{Anregung}} \cdot \eta_{\text{PL}} \cdot \eta_{\text{Aufbau}} = 30 \text{ s}^{-1}. \quad (4.2)$$

Beobachtet wird in der Tat eine Zählrate von $k_{\text{CCD,Exp}} \approx 20$ s⁻¹ je Molekül¹, was in Anbetracht der zahlreichen eingehenden Parameter eine verblüffend gute Übereinstimmung ist. Damit ist auch Punkt zwei erfüllt und ein Verklumpen der Moleküle in der Probe kann ausgeschlossen werden.

Zu Punkt 3: Kleine fluoreszierende Moleküle zeigen meist keine kontinuierliche Emission, sondern werden von Zeit zu Zeit optisch inaktiv. Sie „blinken“, da das Molekül beispielsweise in einen langlebigen Triplettzustand übergeht und für dessen Lebensdauer nicht luminesziert. Die Lebensdauer des Triplett-Zustands in MeLPPP beträgt bei $T = 80$ K) 160 ms und steigt zu tieferen Temperaturen weiter an [125].

Bei großen Molekülen wie dem in dieser Arbeit untersuchten konjugierten Polymer MeLPPP mit einer Masse von 50000 g/mol ist es zunächst nicht klar, ob ein Blinken der Moleküle beobachtet werden sollte. Wie in der Einführung in Abschnitt 1.3 erläutert, ist davon auszugehen, daß jedes Molekül aus einzelnen Segmenten besteht, zwischen denen die Konjugation von Einfach- und Doppelbindungen unterbrochen ist. Daher findet die Absorption und Emission von Licht innerhalb eines solchen konjugierten Segmentes statt, welches daher im folgenden als *Chromophor* bezeichnet wird. Es sollten also

¹Die gemessene Zählrate der CCD beträgt etwa 700 s⁻¹, da jedes vom Bildverstärker detektierte Photon im Durchschnitt zu 35 Counts detektierten Photonen der CCD führt.

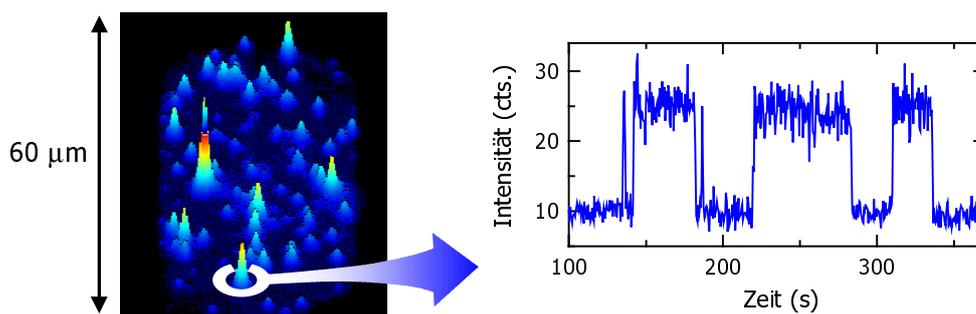


Abbildung 4.2: Das zeitliche Verhalten der Lumineszenz eines MeLPPP Moleküls über einen Zeitraum von 6 Minuten, aufgenommen mit 2 Bildern/Sekunde bei $T=300$ K. Die Anregung erfolgt mit dem breitbandig emittierenden Ti:Sa-Laser (FWHM=50 meV) bei $E_{\text{Exc}}=2.91$ eV. Das Molekül zeigt ein ausgeprägtes, diskretes Blinken der Emission.

mehrere Chromophore je Molekül emittieren, was das Blinken des Moleküls verwaschen kann.

Abbildung 4.2 zeigt exemplarisch das zeitliche Verhalten der Lumineszenz eines MeLPPP Moleküls über einen Zeitraum von 6 Minuten, mit einer Auflösung von 2 Bildern/Sekunde. Wie gezeigt ist, kann durchaus ein diskretes Blinken der Emission von MeLPPP-Molekülen beobachtet werden. An dieser Stelle soll das Blinken lediglich untermauern, daß tatsächlich einzelne Moleküle des MeLPPP beobachtet werden. In Abschnitt 4.5.2 wird es außerdem weitere Informationen über Energietransferprozesse im Molekül liefern.

Die eigentliche Ursache des Blinkens ist auch bei bereits intensiv untersuchten Systemen noch zum Teil ungeklärt, für das System der konjugierten Polymere wurde das Blinken bisher kaum untersucht. Neben den bereits erwähnten Übergängen in Triplettzustände kommt insbesondere bei konjugierten Polymeren die Photolumineszenzlöschung durch Ladungsträger in Frage, die in kompakten Filmen nachgewiesen wurde [121]. Bei schmalbandiger Anregung wäre die spektrale Diffusion ein weiterer Grund für das Verschwinden der Molekülemission, d.h. das Verschieben des Absorptionsspektrums mit der Zeit, wodurch sich der spektrale Überlapp mit dem Anregelaser ändert. Bei der hier benutzten breitbandigen Anregung ($\Delta E_{\text{Exc}}=50$ meV) dürfte die spektrale Diffusion jedoch kaum einen Einfluß zeigen.

Durch Bestätigung der Punkte 1-3 ist gezeigt, daß die Photolumineszenz einzelner Moleküle des MeLPPP detektiert wird. Das Spektrum der Photolumineszenz wird nun mehr Aufschluß über die Struktur und Eigenschaften der Polymermoleküle liefern.

4.2 Spektren einzelner MeLPPP-Moleküle

Voraussetzung für den Energietransfer innerhalb eines Moleküls ist, daß sich das Molekül tatsächlich aus mehreren Chromophoren zusammensetzt, die unabhängig voneinander angeregt werden können. Aus Absorptions- und Photolumineszenzmessungen ist bekannt, daß Ensemblespektren von Filmen aus MeLPPP inhomogen verbreitert sind.

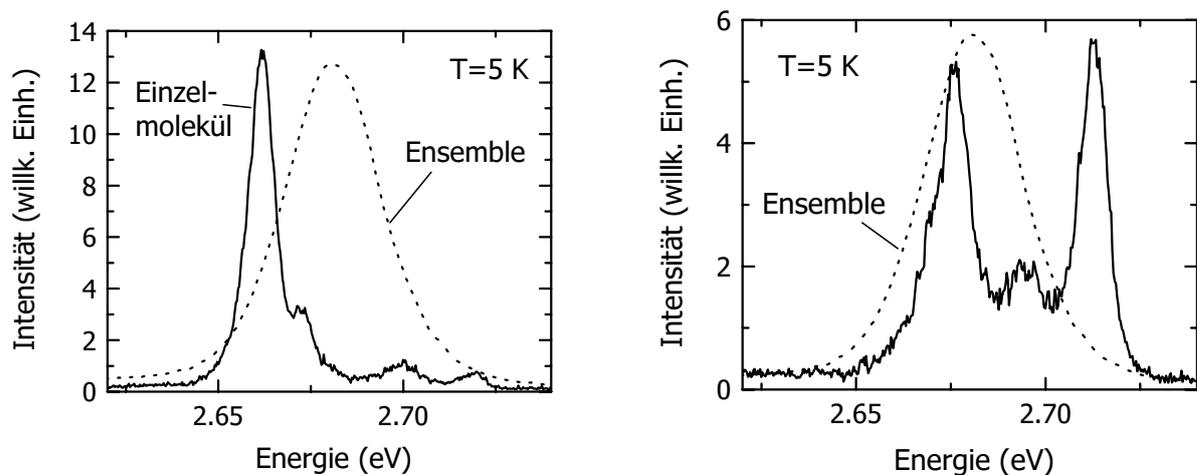


Abbildung 4.3: Photolumineszenz-Spektrum zweier typischer, einzelner MeLPPP-Moleküle bei $T=5\text{ K}$ im Vergleich zum Spektrum des Ensembles. Gezeigt ist lediglich die Emission im spektralen Bereich des rein elektronischen (0-0)-Übergangs. Jede Emissionslinie ist damit einem eigenen Chromophor zuzuordnen. Die Anregung erfolgt mit dem Ti:Sa-Laser (FWHM=50 meV) bei $E_{\text{Exc}}=2.91\text{ eV}$.

Es liegt nun nahe, daß auch jedes Chromophor eines Moleküls eine andere Umgebung und/oder eine andere Länge aufweist, was sich in seinen spektralen Eigenschaften bemerkbar machen sollte. Abbildung 4.3 zeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist: Die Graphen zeigen das Photolumineszenz-Spektrum zweier typischer, einzelner MeLPPP-Moleküle bei $T = 5\text{ K}$ im Vergleich zum Spektrum des Ensembles, im spektralen Bereich des rein elektronischen (0-0)-Übergangs. Die Anregung erfolgt mit dem breitbandigen Ti:Sa-Laser bei $E_{\text{Exc}}=2.91\text{ eV}$, der eine Linienbreite von 50 meV (FWHM²) aufweist.

Zwei Fälle sind gegenübergestellt: In Abbildung 4.3 a) wird die Einzelmolekülemission von *einer* Emissionslinie dominiert, während in Abbildung 4.3 b) mindestens *zwei* Emissionslinien das Spektrum prägen. Die z.B. in a) erkennbaren Schultern der Hauptemission liegen an der hochenergetischen Flanke, d.h. sie können nicht vibronischen Seitenbanden der rein elektronischen (0-0)-Emission zugeordnet werden. Jede Emissionslinie muß daher einem eigenen Chromophor zugeordnet werden. In Abbildung 4.3 a) sind dies jeweils mindestens vier Chromophore pro Molekül. Diese Zahl ist lediglich eine untere Abschätzung, da durch spektrale Überlappung Chromophore „hintereinander“ verborgen sein können. Zusammengefaßt zeigen die Tieftemperatur-Spektren:

- Das MeLPPP-Molekül setzt sich aus mehreren Chromophoren zusammen, die unabhängig voneinander emittieren und im allgemeinen nicht energetisch entartet sind;
- Die Zahl der Chromophore je Molekül liegt in der Größenordnung von 5 bis 10, die aus anderen Messungen geschätzte Zahl von 10 Chromophoren je MeLPPP-Molekül wird somit bestätigt [67, 159].

²Volle Breite bei halber Höhe

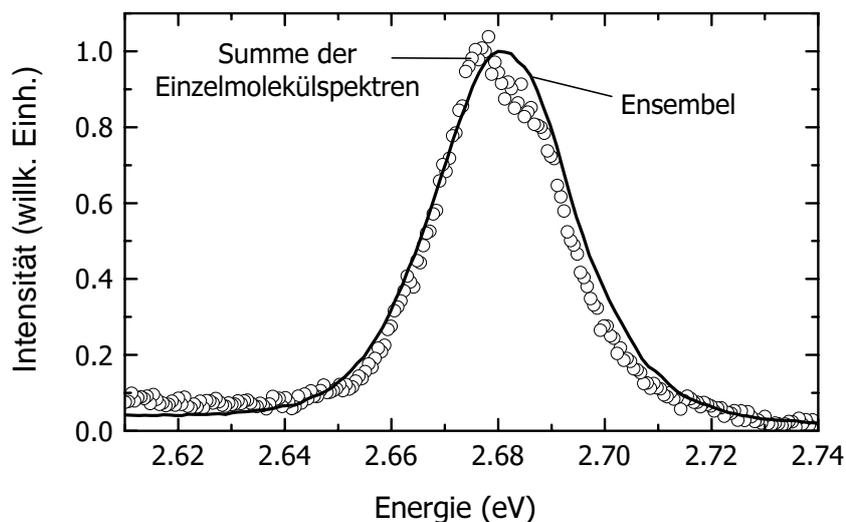


Abbildung 4.4: Der Vergleich der Summe von 70 Einzelmolekülspektren mit dem Spektrum einer Ensemblemessung von MeLPPP in PS, gemessen in einer starken Verdünnung von $1:10^5$ g/g MeLPPP in PS. Die Temperatur beträgt jeweils $T=5$ K. Der fast identische Verlauf beider Spektren zeigt, daß die spektroskopierten Einzelmoleküle repräsentativ sind.

4.2.1 Summe der Einzelmolekülspektren

Bevor weitere Schlüsse aus den Einzelmolekül-Spektren gezogen werden, muß gezeigt werden, daß die einzelnen Spektren auch tatsächlich repräsentativ für das Material sind, und nicht etwa ein besonders stark leuchtendes Sub-Ensemble vermessen wird. Dies wird überprüft, indem alle gemessenen Einzelmolekülspektren aufsummiert und mit dem Ensemble-Spektrum verglichen werden. Abbildung 4.4 zeigt die Summe aus etwa 70 Einzelmolekülspektren bei $T=5$ K im Vergleich mit dem Ensemble-Spektrum bei derselben Temperatur. Letzteres wurde in einer starken Verdünnung von $1:10^5$ g/g MeLPPP in PS gemessen, um Wechselwirkungen zwischen den Molekülen auszuschließen. Beide Spektren repräsentieren also MeLPPP-Moleküle in identischer Umgebung und zeigen bis auf marginale Abweichungen einen identischen Verlauf. Die Summe der Einzelmolekülspektren gibt also das Verhalten der Ensemble-Messung wieder.

4.2.2 Die vibronischen Seitenbanden bei breitbandiger Anregung

In den bisherigen Spektren wurde lediglich der rein elektronische (0-0)-Übergang der Photolumineszenzbande gezeigt, es gibt jedoch insbesondere in konjugierten Polymeren eine starke Kopplung an Schwingungsmoden des Moleküls, was sich in vibronischen Seitenbanden im Photolumineszenzspektrum bemerkbar macht. Abbildung 4.5 zeigt das Photolumineszenzspektrum der Ensemblemessung im Vergleich zum Einzelmolekül in einem größeren spektralen Bereich, der auch die Emission der vibronischen (0-1)-Seitenbande abdeckt. Beide Spektren zeigen zusätzlich zum (0-0)-Übergang die er-

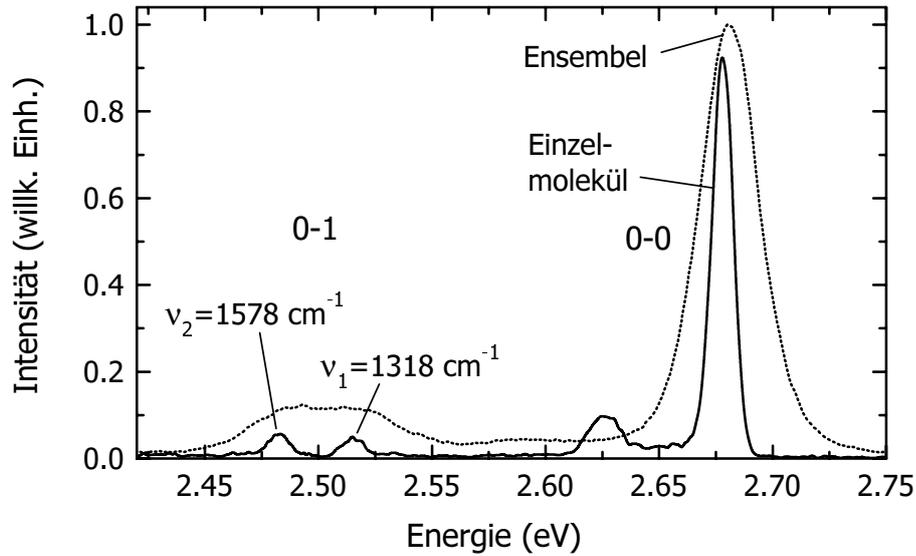


Abbildung 4.5: Die Photolumineszenz der Einzelmoleküle und des Ensembles in einem größeren spektralen Bereich, der auch die vibronische (0-1)-Seitenbande abdeckt. Das Einzelmolekülspektrum offenbart eine Substruktur in der Seitenbande und erlaubt die Zuordnung von zwei an den elektronischen Übergang koppelnden Molekülschwingungen, der C-C Dehnungsmode zwischen den Phenylringen (ν_1) und innerhalb der Phenylringe (ν_2). Die Anregung erfolgt mit dem Ti:Sa-Laser (FWHM=50 meV) bei $E_{\text{Exc}}=2.91$ eV.

ste vibronische Seitenbande (0-1). Das Einzelmolekülspektrum offenbart zusätzlich, daß die Seitenbande aus *zwei* Emissionslinien zusammengesetzt ist, mit Schwingungsenergien bei Wellenzahlen von $\nu_1 = 1318 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_2 = 1578 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$. Die Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit Raman-Spektren von MeLPPP [36, 37] und numerischen Simulationen. Letztere ergeben, daß beide Schwingungsmoden Dehnungsschwingungen der C-C Bindung zugeordnet werden können, wobei ν_1 eine Schwingung *zwischen* den aromatischen Ringen ist, während ν_2 die Schwingungsenergie der C-C Bindung *innerhalb* eines Ringes ist [36, 37].

Die Einzelmolekülspektroskopie ermöglicht es, die Verteilung der Schwingungsenergien zu bestimmen. Innerhalb der Meßgenauigkeit von $\Delta\nu = 15 \text{ cm}^{-1} \triangleq 2 \text{ meV}$ ist *keine* Variation der Schwingungsenergien von Molekül zu Molekül feststellbar. Die inhomogene Verbreiterung der Schwingungsenergien ist also mindestens um eine Größenordnung geringer als die inhomogene Verbreiterung des elektronischen Übergangs. Das ist insbesondere von Bedeutung für Experimente der Ultrakurzzeit-Spektroskopie mit sub-20 fs Pulsen, in denen die Kohärenz gleichzeitig angeregter Schwingungsmoden vermessen wird [30, 112, 201]. Da solche Messungen am Ensemble durchgeführt werden, würde eine inhomogene Verbreiterung der Schwingungsenergien die makroskopische Kohärenz zerstören.

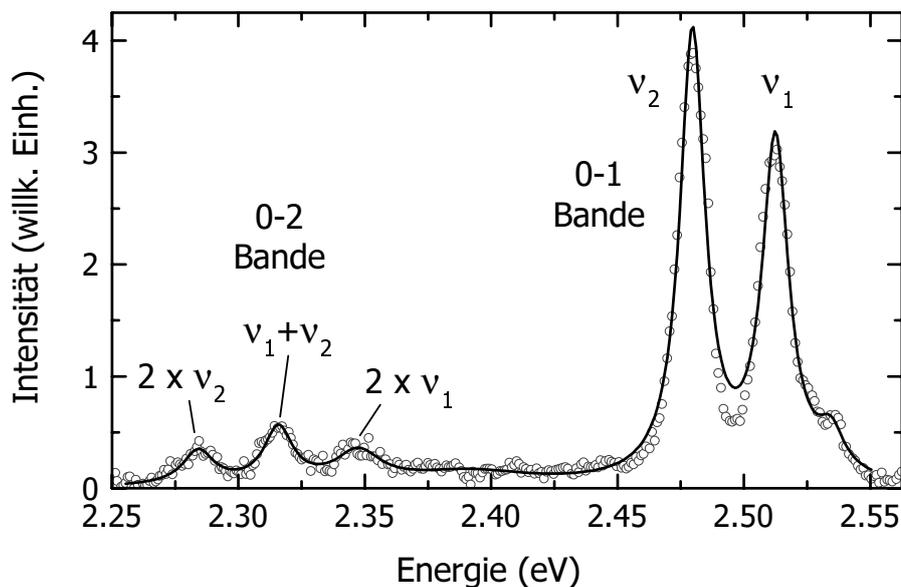


Abbildung 4.6: Das typische Photolumineszenzspektrum eines MeLPPP-Moleküls bei schmalbandiger Anregung mit einem Ar^+ -Laser bei $E_{\text{Exc}}=2.708$ eV. Durch den hohen Absorptionsquerschnitt bei E_{Exc} ist das Signal/Rausch Verhältnis sehr gut. Darüberhinaus werden durch die schmalbandige Anregung nur energetisch entartete Chromophore auf der Kette angeregt, wodurch das Verwaschen durch Überlappen der einzelnen Emissionslinien reduziert wird.

4.2.3 Die vibronischen Seitenbanden bei schmalbandiger Anregung

Aufgrund der Existenz von mehreren, im allgemeinen energetisch nicht entarteten Chromophoren je Molekül, kommt es häufig zu einem spektralen Überlapp der Photolumineszenz der einzelnen Chromophore. Insbesondere in der vibronischen Seitenbande, wo sich die Linienanzahl nochmals verdoppelt, macht das ein präzises Vermessen des Emissionsspektrums im Bereich der vibronischen Seitenbande bei vielen Molekülen schwierig bis unmöglich (das in Abbildung 4.5 gezeigte Spektrum stellt insofern eine Ausnahme dar). Die Ursache des Problems ist, daß mehrere, energetisch nicht entartete Chromophore je Molekül gleichermaßen von dem spektral breiten Laserpuls angeregt werden.

Um das zu umgehen, wurde eine Laserquelle benutzt, die schmalbandiger ist als die spektrale Auflösung der Photolumineszenzmessung. Alle angeregten Chromophore emittieren dann innerhalb der experimentellen Auflösung mit identischen Übergangsennergien. Als Anregequelle dient hierfür die $\lambda = 457.9$ nm (2.708 eV)-Linie eines Argon-Ionen Lasers, die zur Anregung von MeLPPP in der (0-0)-Bande perfekt geeignet ist (vgl. Absorptionsspektrum in Abb. 2.3). Abbildung 4.6 zeigt ein typisches Photolumineszenzspektrum bei schmalbandiger Anregung. Im Gegensatz zur oben verwendeten Anregung bei 2.91 eV ist nun die (0-0)-Bande bei 2.7 eV vom Anregelicht überdeckt, daher endet das detektierte Emissionsspektrum unterhalb von 2.6 eV. Durch den im Vergleich zu 2.91 eV deutlich größeren Absorptionsquerschnitt bei 2.708 eV, kann die vi-

bronische (0-1)-Seitenbande mit einem wesentlich verbesserten Signal-Rausch Verhältnis aufgelöst werden. Darüberhinaus wird auch die nächste Seitenbande (0-2) detektiert. Sie setzt sich aus drei Linien bei den Energien $2 \times \nu_1$, $2 \times \nu_2$ und $\nu_1 + \nu_2$ (relativ zum rein elektronischen (0-0)-Übergang) zusammen.

Obwohl der (0-0)-Übergang nicht detektiert wird, kann so dennoch die Energie der Schwingungsmoden errechnet werden. Ein ganz wesentlicher Unterschied zu den Photolumineszenzspektren bei breitbandiger Anregung ist, daß in der Regel lediglich ein Chromophor je Molekül bzw. energetisch entartete Chromophore angeregt werden und Photolumineszenz zeigen. Es stellt sich nun die Frage, ob das absorbierende Chromophor mit dem emittierenden Chromophor identisch ist, oder ob ein Transfer der Anregungsenergie stattfindet.

4.3 Energietransfer und Stokes-Verschiebung

Sowohl in kompakten Filmen des MeLPPP als auch in Lösung wird beobachtet, daß die Emission von Licht grundsätzlich bei kleineren Energien stattfindet als die Absorption. Dieses Phänomen wird als *Stokes-Verschiebung* bezeichnet. Zumindest im Film wird diese Verschiebung zum großen Teil durch Energietransfer zu energetisch tiefer liegenden Molekülen hervorgerufen (Abschnitt 1.3). Zusätzlich tritt nach optischer Anregung eine geometrische Relaxation des Moleküls auf, die zu einer Absenkung der Energie führt [63] und hier als Relaxationsenergie E_{geoRelax} bezeichnet werden soll.

Das MeLPPP besitzt eine sehr verwindungssteife Struktur, was in Oligomeren dieses Moleküls zu einer sehr geringen geometrischen Relaxation führt [14]. In MeLPPP-Polymeren dagegen ist die Relaxationsenergie unbekannt, sie kann lediglich auf kleiner 20 meV abgeschätzt werden [173]. Die Relaxationsenergie wirkt sich direkt auf den spektralen Überlapp von Absorption und Emission benachbarter Chromophore aus und ist daher von großer Bedeutung für den Energietransfer [25].

In diesem Abschnitt wird daher die wichtige Frage geklärt, ob die energetische Verschiebung zwischen Absorption und Emission auf eine geometrische Relaxation des angeregten Chromophors zurückgeht, oder aber durch intramolekularen Energietransfer zu niederenergetischen Chromophoren begründet ist. Anders formuliert lautet die Frage: Wird die Photolumineszenz von dem Chromophor emittiert, das vom Laser angeregt wurde?

Im vorhergehenden Abschnitt 4.2.2 wurde mit der Anregung bei $h\nu_{\text{Exc}} = 2.91$ eV gezeigt, daß der energetische Abstand der vibronischen Seitenbanden zum rein elektronischen (0-0)-Übergang für alle Moleküle innerhalb von 2 meV konstant bleibt. Weiterhin besitzt jedes Chromophor lediglich eine Absorptionslinie, die mit der Argonlaser-Anregung bei $h\nu_{\text{Exc}} = 2.71$ eV überlappen kann. Die Absorption könnte durch Kopplung an Phononen des MeLPPP oder der Matrix verbreitert werden, dies sollte jedoch auch in der Emission der Fall sein. Letztere weist eine Linienbreite von lediglich $\Delta E < 3$ meV auf. Die energetische Lage der Chromophore, die bei $h\nu_{\text{Exc}} = 2.71$ eV absorbieren, ist also im Rahmen der Linienbreite von Laser und Absorption ($\Delta E < 3$ meV) wohldefiniert.

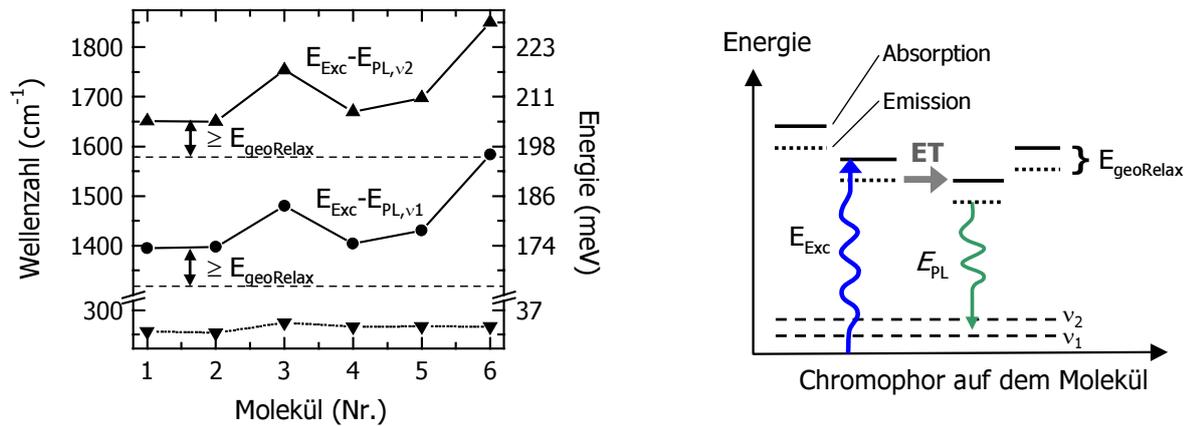


Abbildung 4.7: Die spektrale Position der Photolumineszenz E_{PL} , relativ zur Photonenenergie der Argonlaser-Anregung bei $E_{Exc}=2.71$ eV. Die Emission erfolgt in Schwingungszustände $\nu_1=1318$ cm^{-1} , $\nu_2=1578$ cm^{-1} , deren Energie gestrichelt im Graphen eingezeichnet ist. Die PL ist zusätzlich um mindestens 80 cm^{-1} (10 meV) gegenüber der Anregung rotverschoben, was eine obere Abschätzung der geometrischen Relaxation $E_{geoRelax}$ ist. Die unterste Linie im Graphen (Dreiecke) zeigt die Energiedifferenz der beiden Emissionslinien $E_{PL,\nu_1} - E_{PL,\nu_2}$ und ist ein Maß für die Genauigkeit der Messungen. Die spektrale Position der Emission ist bei einigen Molekülen zusätzlich rotverschoben, was auf einen zusätzlichen Energietransfer (ET) zwischen den einzelnen Chromophoren in einigen Molekülen hindeutet (Skizze rechts).

Emittierten nur die direkt angeregten Chromophore, so sollten auch die Emissionslinien der (0-1)-Seitenbande für alle Moleküle bei identischer Energie liegen. Das ist jedoch nicht der Fall, wie in Abbildung 4.7 gezeigt ist.

Aufgetragen ist die spektrale Position der zwei Emissionslinien der (0-1)-Seitenbande (ν_1 , ν_2), relativ zur Photonenenergie der Argonlaser-Anregung bei $h\nu_{Exc} = 2.71$ eV. Die Rotverschiebung der Emission gegenüber der Anregung ist um mindestens 80 $cm^{-1}=10$ meV größer als die jeweilige Energie der am Übergang beteiligten Schwingung ($\nu_1 = 1318 \pm 15$ cm^{-1} , $\nu_2 = 1578 \pm 15$ cm^{-1}). Sie schwankt von Molekül zu Molekül in einem etwa 20 meV breiten Bereich, was der halben inhomogenen Verbreiterung des MeLPPP-Ensembles entspricht. Die mit Dreiecken dargestellte Energiedifferenz $E_{PL,\nu_1} - E_{PL,\nu_2}$ ist dagegen sehr konstant und unterstreicht, daß die Schwankungen keinesfalls durch Fehler in der Bestimmung der Peakpositionen entstehen.

Zwischen der optischen Anregung des Moleküls und der strahlenden Rekombination gehen also im Mittel etwa 20 meV verloren, entweder durch geometrische Relaxation des angeregten Chromophors oder durch intramolekularen Energietransfer. Die geometrische Relaxation sollte für alle Chromophore und Moleküle in etwa gleich sein, da sie durch die geometrische Struktur des MeLPPP festgelegt ist. Abbildung 4.7 zeigt jedoch das Gegenteil: Die spektrale Rotverschiebung schwankt stark von Molekül zu Molekül und kann somit *nicht allein* einer geometrischen Relaxation zugeordnet werden. Der maximal mögliche Betrag der geometrischen Relaxation entspricht der minimal in Abb. 4.7

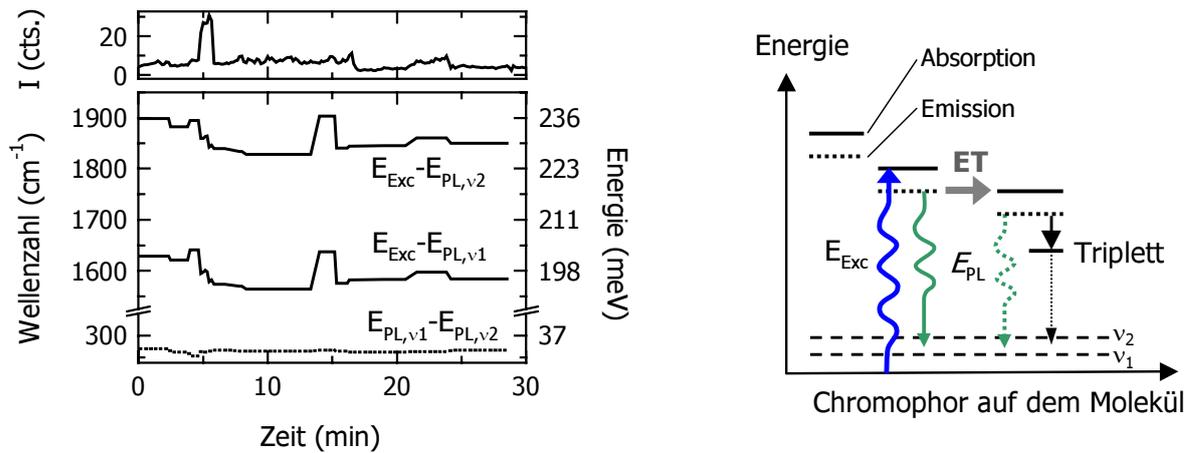


Abbildung 4.8: Die zeitliche Entwicklung der spektralen Position der PL, E_{PL} , relativ zur Anregungsenergie $E_{Exc}=2.71$ eV im Bereich der vibronischen (0-1)-Seitenbande. Die Daten sind von Molekül Nr. 6 aus Abb. 4.7. Die spektrale Position schwankt mit der Zeit, teilweise in Koizidenz mit Schwankungen der Emissionsintensität I (oberer Graph). Eine mögliche Erklärung ist rechts skizziert: Das Akzeptor-Chromophor geht in einen dunklen Triplet-Zustand über, wodurch die alleinige Emission vom Donator erfolgt und daher schwächer und spektral verschoben ist.

beobachteten Stokes-Verschiebung, abzüglich der Energie der beteiligten Schwingung:

$$E_{geoRelax} \leq [E_{Exc} - E_{PL,\nu_i} - hc \cdot \nu_i]_{\min} = 10 \text{ meV}.$$

Unterstützt wird diese Schlußfolgerung von der zeitlichen Entwicklung der spektralen Position der Photolumineszenz. Im Falle von geometrischer Relaxation als alleinige Ursache für die Rotverschiebung sollte die spektrale Position zeitlich konstant bleiben, da sie im wesentlichen durch die Struktur des MeLPPP bestimmt ist. Abbildung 4.8 zeigt die Lage der Emissionslinien relativ zur Anregelinie bei $h\nu_{Exc} = 2.71$ eV gegen die Zeit. Als Beispiel wurde hier das Molekül Nr. 6 aus Abbildung 4.7 gewählt. Die spektrale Position der Emission eines Chromophors ist keineswegs zeitlich konstant, sondern variiert in diesem Beispiel um etwa 8 meV. Die Meßgenauigkeit ist deutlich besser, wie die deutlich konstantere Energiedifferenz $E_{PL,\nu_1} - E_{PL,\nu_2}$ belegt. Auffällig ist auch, daß die Änderung der spektralen Position teilweise mit einer Änderung in der Emissionsintensität koizidiert, z.B. bei $t = 5$ min.

Im Rahmen einer durch intramolekularen Energietransfer verursachten Rotverschiebung kann das Schwanken der Emissionsenergie einfach verstanden werden. Wird das Energie-akzeptierende Chromophor durch einen Defekt oder innere Konversion dunkel geschaltet, so verbleibt nur noch die Emission des Donators oder eines weiteren Akzeptors, die im allgemeinen bei einer anderen Übergangsenergie stattfindet. Mit einer geometrischen Relaxation sind die zeitlichen Schwankungen der Emissionswellenlänge dagegen nicht vereinbar.

Die zeitliche Variation der Emissionsbande durch das Ein- und Ausschalten einzelner Chromophore führt auch bei schmalbandiger Anregung bei einigen Molekülen zu einem Verwaschen des Photolumineszenzspektrums, wenn es über einen langen Zeitraum inte-

griert wird. Bei vielen Molekülen jedoch spielt der Energietransfer (bei schmalbandiger Anregung) kaum eine Rolle, weil das energetisch tief liegende Chromophor direkt angeregt wird. Das ist beispielsweise bei den Molekülen Nr. 1 und 2 in Abbildung 4.7 der Fall.

Eine geometrische Relaxation kann als alleinige für die Rotverschiebung im einzelnen Molekül also ausgeschlossen werden, ihr Beitrag beträgt maximal $E_{\text{geoRelax}} = 10 \text{ meV}$. Die energetische Variation der Emission bei konstanter Anrege-Photonenenergie zeigt, daß im allgemeinen nicht nicht das Chromophor emittiert, welches optisch angeregt wurde. Das (rotverschobene) emittierende Chromophor muß demnach über einen Energietransfer innerhalb des einzelnen Moleküls angeregt werden.

4.4 Inkohärenter Energietransfer versus delokalisierte Exzitonen

Die Beschreibung des Energietransfers hängt von der Stärke der Kopplung der einzelnen Chromophore ab. Ist die Kopplung genügend schwach, so kann die Anregung (das Exziton) als auf einem Chromophor lokalisiert betrachtet werden. Der Energietransfer zwischen den Chromophoren ist dann inkohärent und wird mit dem Förster-Modell nach Abschnitt 1.3.2 beschrieben. Ist der Energietransfer dagegen schneller als die Dephasierungszeit der Anregung, so ist der Energietransfer zwischen den Chromophoren kohärent und das Exziton ist über mehrere Chromophore delokalisiert.

Das Förster-Modell des inkohärenten Energietransfers gilt, wenn die Wechselwirkungstärke der Chromophore J kleiner ist als die homogene Linienbreite Γ_{hom} [114], d.h. wenn

$$J < \Gamma_{\text{hom}}, \text{ mit } J = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu^2}{r^3}, \quad (4.3)$$

wobei r der Abstand der Chromophore ist und μ das Übergangsdipolmoment zwischen Grundzustand S_0 und dem angeregten Zustand S_1 . Das Übergangsdipolmoment läßt sich aus der strahlenden Rate k_{rad} errechnen [134]:

$$k_{\text{rad}} = \frac{16\pi^3}{3\epsilon_0 hc^3} \frac{n^3}{\epsilon_r} \nu^3 \mu^2. \quad (4.4)$$

Mit dem Brechungsindex der Polystyrol-Matrix von $n = 1.59$, der dielektrischen Konstante des MeLPPP von $\epsilon_r = 3$ und einer strahlenden Rate nach Gleichung 3.2 von $k_{\text{rad}}^{-1} \approx 800 \text{ ps}$ ergibt sich $\mu = 4.2 \text{ eÅ}$. Es soll angenommen werden, daß der Abstand der Chromophore gleich deren Länge ist, d.h. $r = 5.6 \text{ nm}$ [67]. Damit erhält man

$$J = 1.5 \text{ meV}.$$

Die gemessene Linienbreite ist selbst bei tiefen Temperaturen von $T = 5 \text{ K}$ stets größer als 1.5 meV (vgl. Abbildung 4.3). Demnach ist die Bedingung 4.3 erfüllt. Der intramolekulare Energietransfer kann damit als Förster-Energietransfer beschrieben werden.

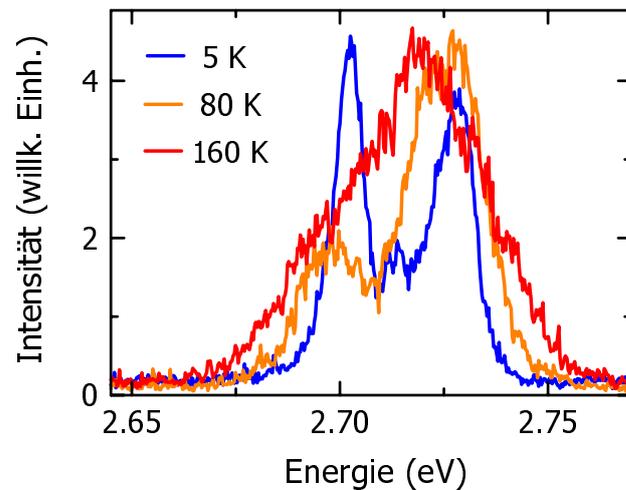


Abbildung 4.9: Ein typisches Einzelmolekül-Photolumineszenzspektrum bei breitbandiger Anregung mit $E_{\text{Exc}}=2.91$ eV, gemessen bei verschiedenen Temperaturen. Die Linienbreite steigt mit zunehmender Temperatur, bei $T=160$ K überlappen die Emissionslinien der einzelnen Chromophore stark.

4.5 Homogene und inhomogene Linienbreiten

Ein wichtiger Parameter für die Effizienz des Förster-Transfers ist der *spektrale Überlapp* der Emission des Donators mit der Absorption des Akzeptor-Chromophors. Der Überlapp wiederum hängt ab von i) der homogenen Linienbreite von Absorption und Emission, sowie ii) dem spektralen Abstand von Donator- und Akzeptor-Chromophor. Beide Größen sind mit der Einzelmolekülspektroskopie direkt zugänglich.

Wie aus den Ensemblespektren in Abbildung 2.3 ersichtlich ist, überlappen Absorption und Emission ausschließlich im Bereich des rein elektronischen (0-0)-Übergangs. Entscheidend für den Förster-Energietransfer ist daher die homogene Linienbreite des (0-0)-Übergangs, die etwas geringer ist als die der vibronischen Seitenbanden [44]. Da die Emission des Argonlasers mit der Emission des (0-0)-Übergangs überlappt, muß zur Bestimmung der Linienbreite des (0-0)-Übergangs als Anregequelle der frequenzverdoppelte Ti:Sa bei $h\nu_{\text{Exc}} = 2.91$ eV verwendet werden. Der Nachteil hierbei ist, daß durch die breitbandige Anregung meist mehrere Chromophore je Molekül angeregt werden und auch emittieren. Abbildung 4.9 zeigt qualitativ, wie sich das Emissionsspektrum des Einzelmoleküls typischerweise mit der Temperatur ändert. Die Linienbreite nimmt von $T = 20$ K zu $T = 80$ K deutlich zu. Bei $T = 160$ K sind die Emissionslinien der einzelnen Chromophore so stark verbreitert, daß sie praktisch nicht mehr unterscheidbar sind.

In Abschnitt 4.6 wird auf der Basis von polarisationsabhängigen Messungen im Detail gezeigt werden, daß die Chromophore nicht grundsätzlich dieselbe Orientierung aufweisen. Um auch bei Temperaturen $T \geq 120$ K die Emission einzelner Chromophore spektral vermessen zu können, wird hier als weiteres Unterscheidungskriterium deshalb die *Orientierung* des Chromophors hinzugenommen.

Zur Bestimmung der Linienbreite eines einzelnen Chromophors wurden die Photolumineszenzspektren daher polarisationsabhängig aufgenommen, um im nachhinein die Chromophore verschiedener Orientierung voneinander trennen zu können. Abbildung 4.10 zeigt an zwei Beispielen die typischen polarisationsabhängigen Spektren bei

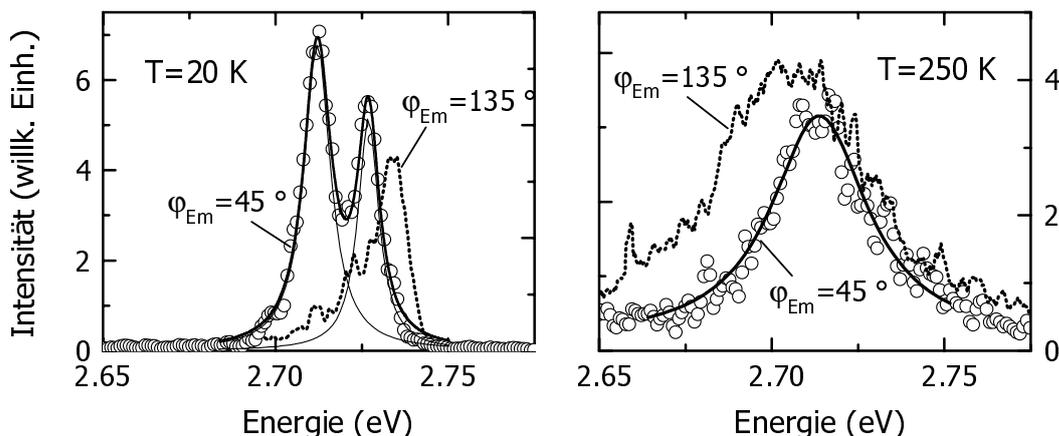


Abbildung 4.10: Zur Bestimmung der homogenen Linienbreite: Die stark anisotrope Emission der einzelnen Chromophore erlaubt die Trennung der einzelnen Chromophore, auch wenn sie spektral überlappen. Voraussetzung ist jedoch eine unterschiedliche Orientierung der Chromophore. Dargestellt sind jeweils zwei Spektren, aufgenommen bei einer Einstellung des Polarisationsfilters in der Emission von $\varphi_{\text{Exc}}=45^\circ$ (Kreise mit durchgezogener Lorentz Anpassung) und $\varphi_{\text{Exc}}=135^\circ$ (gepunktet). Die Anregung erfolgt unpolarisiert. Die beiden Graphen zeigen unterschiedliche Moleküle.

$T = 20 \text{ K}$ und $T = 250 \text{ K}$. Bei tiefen Temperaturen lassen sich die einzelnen Linien der Chromophore noch gut voneinander unterscheiden, insbesondere wenn noch zusätzlich die Polarisation der Emission als Kriterium hinzukommt. Die Emissionslinien werden dann einzeln oder als Überlagerung von Lorentzlinien angepaßt (durchgezogene Linien in Abb. 4.10). Unter Berücksichtigung der experimentellen Auflösung von etwa $\Delta E_{\text{Aufbau}} \approx 2.5 \text{ meV}$ kann die Emission in der Regel gut durch Lorentzlinien beschrieben werden. Man kann also davon ausgehen, daß die gemessene Breite die *homogene* Linienbreite Γ_{hom} der Emission ist.

Bei hohen Temperaturen überlappen die Linien recht stark. Trotz der Messung der Polarisationsabhängigkeit kann nicht ausgeschlossen werden, daß eine Überlagerung der Emission verschiedener Chromophore zur beobachteten Linienbreite beiträgt. Als unterstützendes Kriterium dient die Linienform: Kann sie gut durch eine Lorentzfunktion beschrieben werden, so wird davon ausgegangen, daß die Linienbreite *homogen* bestimmt ist. Nichtsdestotrotz bleibt eine gewisse Unsicherheit, daß die bei hohen Temperaturen ($T > 120 \text{ K}$) gemessene Linienbreite nicht die reine homogene Linienbreite ist, sondern z.T. auch inhomogen verbreitert sein könnte.

Typische Anpassungen von Lorentzlinien an die Daten der Einzelmolekülemission sind in Abbildung 4.11 zusammen mit der Emission eines kompakten Polymerfilms dargestellt. Bei $T = 5 \text{ K}$ ist die Linienbreite der Einzelmolekülemission auflösungsbegrenzt und wird daher durch eine Gaußkurve beschrieben. Ab $T \approx 50 \text{ K}$ übersteigt die Linienbreite der Emission die Spektrometerrauflösung und die Daten werden durch Lorentzlinien angepasst. Insgesamt steigt die Linienbreite der Einzelmolekülemission von $\Gamma_{\text{hom}} < 3 \text{ meV}$ bei $T = 5 \text{ K}$ auf $\Gamma_{\text{hom}} = 27 \text{ meV}$ bei $T = 250 \text{ K}$.

Die Linienbreite des Bulk-Spektrums variiert in einer ganz ähnlichen Weise mit der

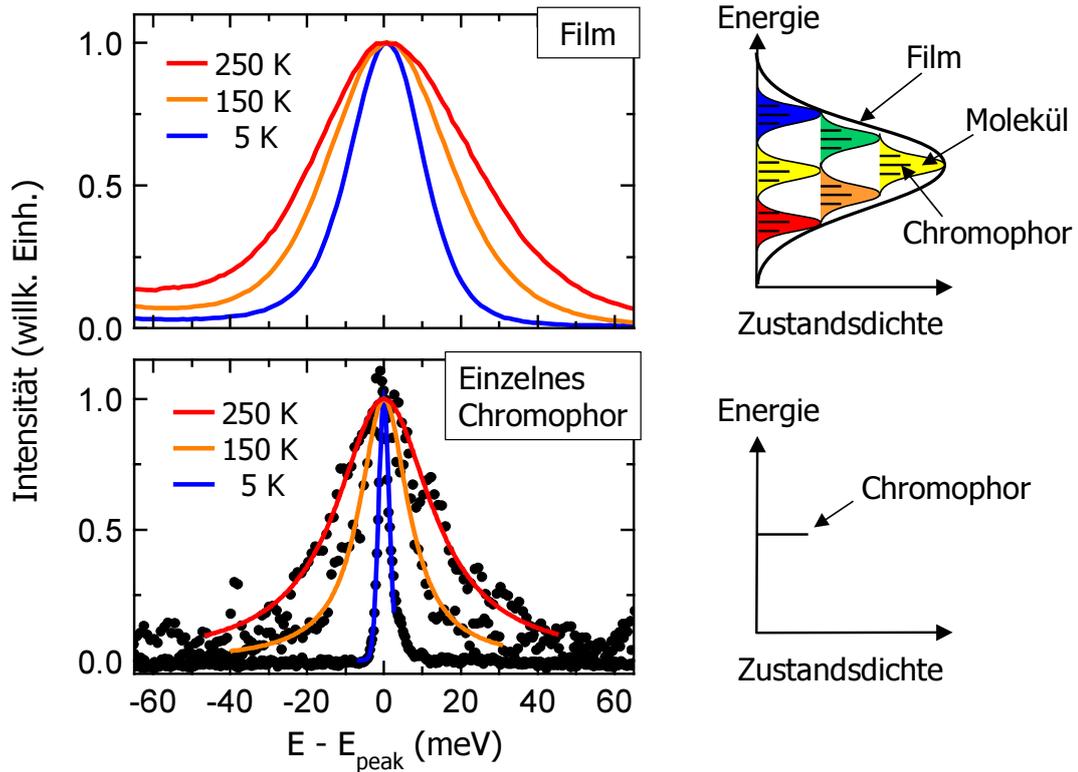


Abbildung 4.11: Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzspektren von einzelnen Chromophoren und des kompakten Filmes. Um die Abhängigkeit der Linienbreite von der Temperatur herauszustellen, ist die spektrale Position relativ zum Maximum angegeben. Durch die inhomogene Verbreiterung der Chromophore je Molekül und der Moleküle im Film (Skizze rechts) ist das Bulkspektrum selbst bei tiefen Temperaturen relativ breit. Das Spektrum eines einzelnen Chromophors (unten) wird deutlich schmaler und kann durch Lorentzkurven (durchgezogene Linien) beschrieben werden.

Temperatur, hat jedoch auch bei $T = 5\text{ K}$ noch eine Breite von $\Gamma = 22\text{ meV}$, die unter anderem durch die inhomogene Verteilung der energetischen Lage der Chromophore gegeben ist. Wie in der nebenstehenden Skizze in Abbildung 4.11 gezeigt, setzt sich das Bulkspektrum aus den Spektren der einzelnen Moleküle zusammen, die wiederum aus einer inhomogenen Verteilung der lorentzförmigen Linien der einzelnen Chromophore entstehen. Letztere sind in der Skizze in Abbildung 4.11 als schwarzer Strich eingezeichnet. Aufgrund der Energietransferprozesse in dem kompakten Polymerfilm stellt sich eine temperaturabhängige Besetzung der inhomogenen Zustandsdichte ein. Das System ist jedoch zumindest bei tiefen Temperaturen nicht innerhalb der Exzitonen-Lebensdauer im thermischen Gleichgewicht. Das Emissionsspektrum kann daher nicht einfach mit einer nach Boltzmann besetzten Zustandsdichte beschrieben werden [129, 130].

Die homogene Linienbreite eines einzelnen Chromophors erlaubt die Bestimmung der reinen Dephasierungszeit T_2' nach

$$\Gamma_{\text{hom}} = \frac{h}{\pi} \left(\frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2'} \right). \quad (4.5)$$

Die Lebensdauer des Zustands $T_1 = 180$ ps spielt hier praktisch keine Rolle. Es ergibt sich $T_2' \geq 440$ fs bei $T = 5$ K und $T_2' = 49$ fs bei $T = 250$ K. Der erste Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit Messungen kohärenter Rayleigh-Streuung an dem mit MeLPPP verwandten konjugierten Polymer PPV, die eine Dephasierungszeit von 450 fs ergeben [101]. Bei Raumtemperatur wurde die Dephasierungszeit mittels Photoechosmessungen an epitaktisch gewachsenem Polydiacetylen auf 52 fs bestimmt [148], was ebenfalls in sehr guter Übereinstimmung mit dem hier gemessenen Wert ist. Noch kürzere Dephasierungszeiten von $T_2'(30\text{ K}) = 40$ fs und $T_2'(250\text{ K}) = 12$ fs wurden in Messungen des Photonechos an Farbstoffmolekülen in Polymer-Matrizen gefunden [9].

4.5.1 Der temperaturabhängige Energietransfer

Voraussetzung für den Förster-Energietransfer innerhalb des Moleküls ist, daß sich das Absorptionsspektrum des Akzeptors mit dem Emissionsspektrum des Donator-Chromophors überlappt. Um den spektralen Überlapp der Chromophore zu berechnen, wird nach der Bestimmung der Linienbreite Γ_{hom} nun der Linienabstand benötigt, dessen Mittelwert durch die inhomogene Verbreiterung bestimmt ist und im folgenden mit Γ_{inhom} bezeichnet wird. Maßgebend ist die inhomogene Verbreiterung innerhalb eines einzelnen Moleküls, die, wie in Abbildung 4.11 skizziert ist im allgemeinen kleiner sein kann als die Verbreiterung des Filmspektrums. Die inhomogene Verbreiterung innerhalb der Moleküle erhält man, indem der mittlere energetische Abstand zwischen den Chromophoren für jedes Molekül einzeln bestimmt wird. Zum Schluß wird der Mittelwert über alle Moleküle gebildet. Aus den Tieftemperatur-Spektren von ca. 100 Molekülen ergibt sich ein mittlerer Abstand der Emissionslinien von $\Gamma_{\text{inhom}} = 14$ meV. Grundsätzlich ist zusätzlich die Verschiebung zwischen Absorption und Emission durch geometrische Relaxation zu berücksichtigen. Diese wird jedoch in Abschnitt 4.6 auf $E_{\text{geoRelax}} = 4$ meV bestimmt und ist damit deutlich kleiner als die inhomogene Verbreiterung.

Die Lage der Emission der einzelnen Chromophore sollte nicht von der Temperatur abhängen. Der Glaspunkt der Polystyrol-Matrix liegt bei etwa $T_g = 400$ K, d.h. eine Veränderung der Umgebung der Moleküle ist bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur nicht zu erwarten. Der mittlere energetische Abstand der Chromophore wird demnach als temperaturunabhängig angenommen. Die Linienbreite der Chromophore Γ_{hom} und der Linienabstand Γ_{inhom} sind in Abbildung 4.12 gegen die Temperatur aufgetragen. Die homogene Linienbreite Γ_{hom} steigt nahezu linear mit der Temperatur an. Wie in Abschnitt 1.3.2 erläutert, ist die Temperaturabhängigkeit der homogenen Linienbreite von Molekülen in amorphen Matrizen durch $\Gamma_{\text{hom}} \propto T^n$, mit $1 \leq n \leq 2$ gegeben. Die physikalische Ursache für die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite ist im Detail noch nicht eindeutig verstanden. Sie wird meist auf der Basis einer Verteilung von Zweiniveausystemen modelliert, die das untersuchte Molekül mit der amorphen Umgebung koppeln. Die hier gezeigte Temperaturabhängigkeit kann mit

$$\Gamma_{\text{hom}} = 2 \text{ meV} + 0.06 \frac{\text{meV}}{\text{K}} \cdot T^{1.1} \quad (4.6)$$

gut wiedergegeben werden, wie die Anpassung in Abbildung 4.12 zeigt. Bei einer Tem-

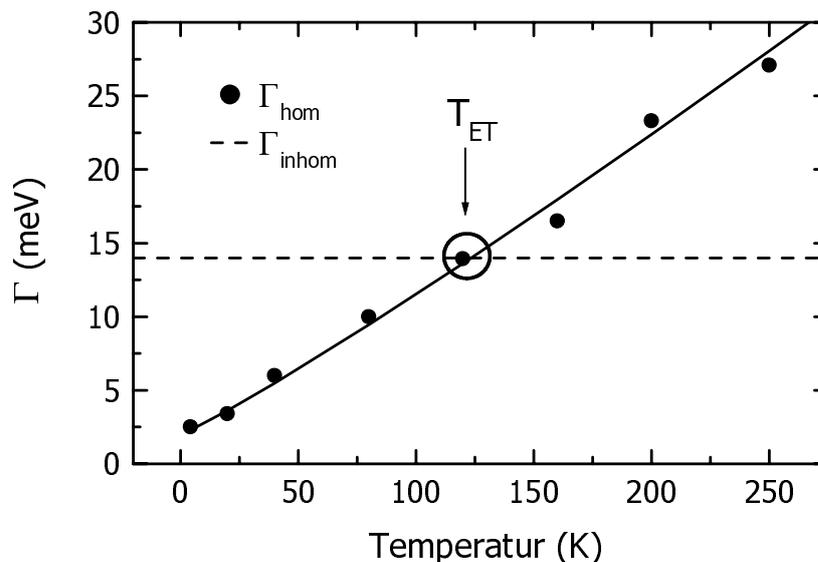


Abbildung 4.12: Die Temperaturabhängigkeit der homogenen Linienbreite Γ_{hom} (Kreise) zeigt einen nahezu linearen Anstieg mit der Temperatur. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung nach Gleichung 4.6. Die inhomogene Linienbreite Γ_{inhom} (gestrichelt) wurde aus dem mittleren Abstand der Emissionslinien der Einzelmoleküle ermittelt. Γ_{inhom} wird als temperaturunabhängig angenommen und beträgt 14 meV. T_{ET} markiert die Temperatur, ab der die Linienbreite den Lini- enabstand übersteigt.

peratur von $T_{\text{ET}} = 120 \text{ K}$ erreicht die Linienbreite den Lini- enabstand. Ab dieser Tem- peratur steigt der spektrale Überlapp zwischen den einzelnen Chromophore auf dem Molekül stark an.

Es sind nun alle Größen bekannt, die für eine quantitative Berechnung des Förster- Energietransfers zwischen den einzelnen Chromophoren nach Gleichung 1.3 benötigt werden. Das ist insbesondere die Linienbreite und der Lini- enabstand, wobei die Lini- enform als lorentzförmig angenommen wird. Der räumliche Abstand d der Chromophore hängt von deren Orientierung und Länge ab. Aufgrund der steifen Struktur des Me- LPPP wird die Orientierung der Chromophore meist in etwa kollinear sein. Der Ab- stand ist also durch die Länge der Chromophore von ca. 7 Monomereinheiten je 0.8 nm gegeben [67, 159], was $d = 5.6 \text{ nm}$ ergibt. Der Orientierungsfaktor wird entsprechend zu $\kappa^2 = 4$ angesetzt. Weiterhin wird die strahlende Rate k_{rad} benötigt, die aus der Photolumineszenz-Quanteneffizienz von $\eta_{\text{PL}} \approx 25\%$ [182] und Exziton- lebensdauer von $\tau_{\text{Exziton}} = 180 \text{ ps}$ (Abschnitt 5.1) errechnet werden kann,

$$k_{\text{rad}} = \frac{1}{\tau_{\text{Exziton}}} \cdot \eta_{\text{PL}} = 1/720 \text{ ps}.$$

Mit diesen Größen kann die Rate des Förster- Energietransfers k_{ET} zwischen zwei benach- barten Chromophoren nach Gleichung 1.3 errechnet werden. Generell ist anzumerken, daß die berechneten Energietransfer- Raten eine untere Abschätzung der tatsächlichen Raten darstellen, da das Modell von punktförmigen Dipolen ausgeht. In Anbetracht des

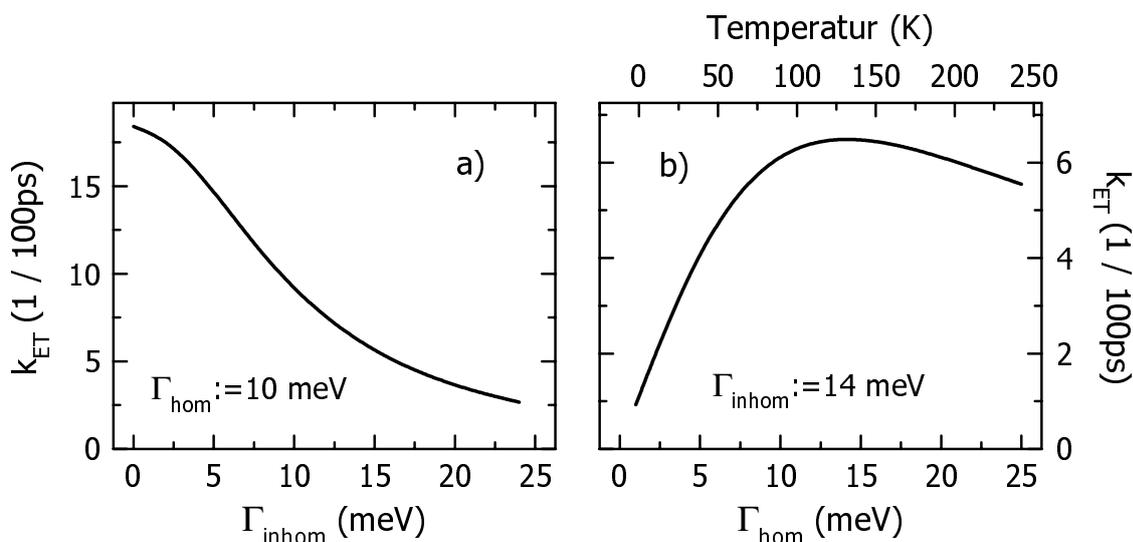


Abbildung 4.13: Die Temperaturabhängigkeit des Förster-Energietransfers. Vorausgesetzt wird eine lorentzförmige Absorption und Emission der Breite Γ_{hom} . Angegeben ist die Transferrate innerhalb der Lebensdauer der Exzitonen von $\tau_{Exziton} \approx 100\text{ ps}$. In a) wird der Linienabstand variiert, in b) die Linienbreite.

großen räumlichen Abstands zwischen den Chromophoren von $d = 5.6\text{ nm}$ bei einem deutlich kleineren Exzitonenradius von $r_{Exziton} = 1.5\text{ nm}$ [29, 86] dürfte das aber eine gute Näherung sein.

Abbildung 4.13 zeigt die Energietransfer-Rate für a) eine feste Breite der Chromophorspektren von $\Gamma_{hom} = 10\text{ meV}$ bei verschiedenen energetischen Abständen der Chromophore, und b) bei festem mittleren Abstand der Chromophore von $\Delta E = 14\text{ meV}$ und verschiedenen Breiten der Lorentzlinien. Die Breite ist entsprechend Abbildung 4.12 linear mit der Temperatur verknüpft.

Aus Graph 4.13 a) geht hervor, daß die Energietransferrate besonders kritisch vom energetischen Abstand der Chromophore abhängt, wenn dieser ähnlich der Breite der lorentzförmigen Spektren der beteiligten Chromophore ist. Graph 4.13 b) zeigt, daß bei dem mittleren energetischen Abstand der Chromophore von $\Delta E = 14\text{ meV}$ die Transferrate zunächst bis $T_{ET} = 120\text{ K}$ steil ansteigt, um dann mit weiter zunehmender Temperatur sehr langsam wieder abzufallen. Die Transferrate beträgt $k_{ET} = 1/100\text{ ps}^{-1}$ bei $T = 5\text{ K}$ und $k_{ET} = 6/100\text{ ps}^{-1}$ bei $T \geq 100\text{ K}$, wobei $\tau_{Exziton} = 100\text{ ps}$ der Lebensdauer der Exzitonen entspricht.

Bei tiefen Temperaturen wird demnach nur ein Energietransfer zwischen nächsten Nachbarn erwartet, während bei hohen Temperaturen von $T \geq T_{ET} = 120\text{ K}$ der Energietransfer mehrfach während der Exzitonenlebensdauer erfolgen sollte, d.h. die Anregung sollte mehrfach von Chromophor zu Chromophor transportiert werden. Das ist tatsächlich der Fall, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

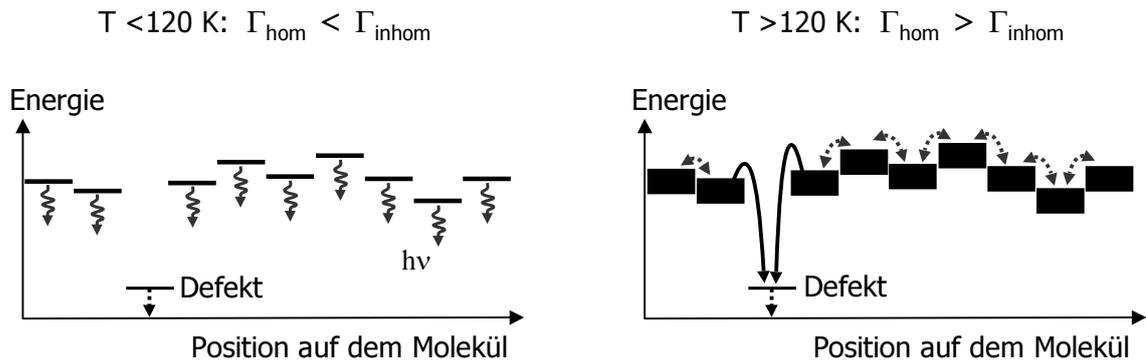


Abbildung 4.14: Blinks der Molekülemission bei tiefen Temperaturen (links) und hohen Temperaturen (rechts). Die Unterdrückung der Fluoreszenz erfolgt durch einen lokalen Defekt oder andersartigen Fluoreszenzlöcher. Bei tiefen Temperaturen ist die Kopplung der Chromophore gering, und lediglich die Lumineszenz eines Chromophors wird gelöscht. Bei hohen Temperaturen dagegen führt die effiziente Kopplung aller Chromophore zu einer Lumineszenzlöschung der *gesamten* Kette (rechts).

4.5.2 Blinks als Erkennungszeichen für Energietransfer

Ein einfaches und zuverlässiges Verfahren, um die Mobilität von Anregungen auf dem Molekül zu erfassen, ist das Emissionsverhalten in Abhängigkeit von der Zeit. Zu Anfang des Kapitels wurde das sog. „Blinken“ bereits genutzt, um zu zeigen, daß überhaupt *einzelne* Moleküle spektroskopiert werden. Die Skizze 4.14 zeigt, wie die Emission eines großen Polymermoleküls ausgeschaltet werden kann. Voraussetzung für ein „Ausschalten“ der Molekülemission ist zunächst ein Defekt, der in der Lage ist die Emission eines Chromophors zu löschen. Hier kommen z.B. chemische Defekte in Frage, die hauptsächlich nichtstrahlend an den Grundzustand gekoppelt sind oder energetisch so tief liegen, daß deren Emission nicht detektiert wird [124]. Weiterhin ist bekannt, daß auch Ladungsträger die Photolumineszenz in konjugierten Polymeren unterdrücken [121].

Ein solcher Defekt oder Lumineszenzlöcher ist lokaler Natur, d.h. er wird direkt nur die Emission *eines* Chromophors unterdrücken, wie dies in der linken Skizze 4.14 gezeigt ist. Bei ca. 10 Chromophoren je Molekül [67, 159] sollte die Emission bei Erscheinen und Verschwinden des Defektes demnach lediglich eine 10 %-ige Veränderung der Lumineszenz verursachen, sofern die Chromophore nicht wechselwirken. Dieses Verhalten wird für die MeLPPP-Moleküle bei tiefen Temperaturen $T < 120 \text{ K}$ erwartet.

Voraussetzung für das *diskrete* Ein- und Ausschaltverhalten der Photolumineszenz ist zusätzlich, daß die Energie über die *gesamte* Kette hinweg mobil ist. Dann werden, wie in der rechten Skizze 4.14 gezeigt, die Anregungen von jedem Chromophor des Moleküls mit hoher Wahrscheinlichkeit früher oder später im Defekt landen, der deutlich tiefer liegt als die benachbarten Chromophore. Ein Rücktransfer der Anregungsenergie ist also unwahrscheinlich und die Anregung wird im Defekt nichtstrahlend zerfallen; die Emission des gesamten Moleküls wird unterdrückt. Ein solches Verhalten sollte bei hohen Temperaturen $T > 120 \text{ K}$ auftreten, wenn die einzelnen Chromophore energetisch

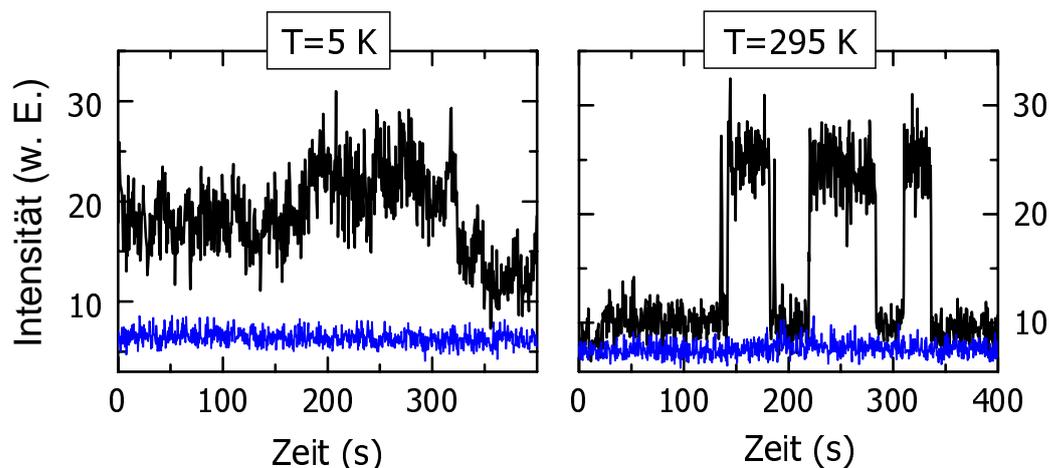


Abbildung 4.15: Transienten der Einzelmolekül-Lumineszenz über einen Zeitraum von 6 Minuten. Aufgenommen wurden jeweils zwei Bilder pro Sekunde. Bei $T=5\text{ K}$ rauscht die Lumineszenz um $1/5$ der Amplitude, während bei $T=300\text{ K}$ die *gesamte* Lumineszenz auf einer Minutenskala ein- und ausgeschaltet wird. Letzteres ist ein Indiz für die Mobilität der Anregungsenergie über die gesamte Kette hinweg. Zusätzlich ist das Hintergrundrauschen gezeigt (untere Kurven).

stark überlappen und ein schneller bidirektionaler Förster-Energietransfer erfolgt.

Um dieses temperaturaktivierte diskrete Blinken der Moleküle zu beobachten, wurde eine Probe mit einer relativ hohen Dichte von MeLPPP-Einzelmolekülen hergestellt. Dadurch ist die gleichzeitige Beobachtung von ca. 100 Einzelmolekülen möglich. Es wurden dann Bilder der Probe mit 400 ms Belichtungszeit aufgenommen. Bei einer Auslesezeit von unter 100 ms entspricht das zwei Bildern pro Sekunde. Außerdem wurde die Anregeintensität so bemessen, daß im Mittel nur nach 100 Laserpulsen ein Photon vom Molekül absorbiert wird (vgl. Abschnitt 4.1), ansonsten könnte ein Defekt möglicherweise von der ersten Anregung abgesättigt und damit für die zweite Anregung auf demselben Molekül inaktiv werden.

Um das Emissionsverhalten der Moleküle zu erfassen, wurde bei einer Auswahl von jeweils 20 Molekülen verschiedener Helligkeiten das zeitliche Emissionsverhalten gemessen. Abbildung 4.15 zeigt das typische Emissionsverhalten der Moleküle bei $T=5\text{ K}$ und $T=295\text{ K}$, zusätzlich ist das aus dunklen Regionen der Probe erhaltene Detektorrauschen als blaue Linie dargestellt. Bei $T=5\text{ K}$ schwankt das Signal auf einer Zeitskala von $\tau \leq 1\text{ s}$ recht stark um etwa $1/5$ der Signalamplitude bei einem vierfach kleineren Detektorrauschen. Das entspricht genau dem erwarteten Verhalten, daß lokal wirkende Defekte die Emission partiell reduzieren.

Es wurde bereits in Abschnitt 4.3 gezeigt, daß auch bei $T=5\text{ K}$ ein Energietransfer häufig stattfindet, jedoch lediglich zu *lokalen* Minima des Moleküls. Das bedeutet, daß ein Defekt auch bei tiefen Temperaturen meist die Emission mehrerer Chromophore unterdrückt. Bei einer Schwankung der Emission um $1/5$ und insgesamt 10 Chromophoren je Kette wird also im Mittel die Emission zweier Chromophore vom Defekt gelöscht.

Zusätzlich sind Änderungen der Photolumineszenz-Intensität auf einer Zeitskala von

Minuten zu beobachten. Über die Ursache dafür kann hier nur spekuliert werden, sicherlich führt aber das permanente Ausbleichen der Chromophore, d.h. irreversible photochemische Reaktionen, zu einer Reduktion der Emissionsintensität auf längeren Zeitskalen.

Bei $T = 295\text{ K}$ wird in der Regel das fast 100 %-ige Ein- und Ausschalten der Lumineszenz auf einer Zeitskala von $\tau \approx 1\text{ min}$ beobachtet. Damit ist gezeigt, daß der Transfer der Anregungsenergie über das gesamte Molekül hinweg erfolgt. Es findet also ein Energietransfer zwischen den einzelnen Chromophoren statt, dessen Dauer deutlich kürzer als die Relaxationszeit der Anregungen von $\tau \approx 100\text{ ps}$ ist. Damit ist das beobachtete Blinken der Moleküle in vollem Einklang mit der aus der homogenen Linienbreite abgeleiteten Rate des Energietransfers in Abbildung 4.13 b).

Zusätzlich rauscht das Signal auch bei $T = 295\text{ K}$ auf kurzen Zeitskalen von $\tau \leq 1\text{ s}$. Das Rauschen ist nicht ganz so ausgeprägt wie bei tiefen Temperaturen, aber doch deutlich stärker als das Hintergrundrauschen des Detektors. Offensichtlich gibt es verschiedene Defekte, die auf unterschiedlichen Zeitskalen auftreten und sich auch auf verschiedenen großen Bereichen des Moleküls auswirken.

Ein lediglich lokal wirkender „Defekt“ ist beispielsweise ein Triplett-Zustand auf einem Chromophor. Triplett-Exzitonen entstehen über Spin-Bahn Kopplung aus den Singulett-Anregungen. Für die Lebensdauer des Triplets von $\tau_{\text{Triplet}} \approx 0.2\text{ s}$ bei $T = 80\text{ K}$ [125] ist das betroffene Chromophor nicht in der Lage zu emittieren. Benachbarte Chromophore sind nur insofern betroffen, als daß durch einen Energietransfer zum Triplett hier ein $T_n \leftarrow T_1$ Übergang in einen höheren Triplettzustand erzeugt werden könnte [187]. Voraussetzung ist jedoch wiederum ein genügender spektraler Überlapp zwischen der Absorption des Triplett-Übergangs $T_n \leftarrow T_1$ und der Emission der Singulett-Anregung, $S_0 \leftarrow S_1$, der in der Regel nicht gegeben ist. Somit wird auch bei hohen Temperaturen lediglich die Emission des einzelnen, in den Triplett-Zustand gewechselten Chromophors gelöscht. Das erklärt, warum auch bei hohen Temperaturen das „Rauschen“ der Photolumineszenz in der Größenordnung von 10 % liegt.

4.6 Polarisationsabhängigkeit

Der Energietransfer im kompakten Film äußert sich insbesondere in einem extrem schnellen Verlust des Polarisationsgedächtnisses in Messungen der differentiellen Transmission ([65] und Abschnitt 5.3). Dieser Ansatz eignet sich auch zur Beobachtung des Energietransfers innerhalb eines einzelnen Moleküls [41, 92, 162]. Voraussetzung ist, daß i) das Übergangsdipolmoment stark anisotrop ist, und ii) in einem Molekül Chromophore mit verschiedenen Orientierungen existieren. Ersteres kann für MeLPPP anhand der in Abschnitt 5.3 gezeigten Anisotropie der Polaronen-Absorption vermutet werden und wurde für verwandte konjugierte Polymere wie PPV-Derivate bestätigt [69, 70, 117, 166]. Punkt ii) wurde ebenfalls für PPV-Derivate bestätigt [91, 92]. Im Fall von MeLPPP ist es zunächst unklar, inwieweit bereits eine einzelne Kette verschiedene Orientierungen aufweist, da die feste Struktur von MeLPPP in Verbindung mit einer relativ geringen Molekülmasse von 50000 g/mol für eine *gestreckte* Molekülstruktur spricht, d.h. alle

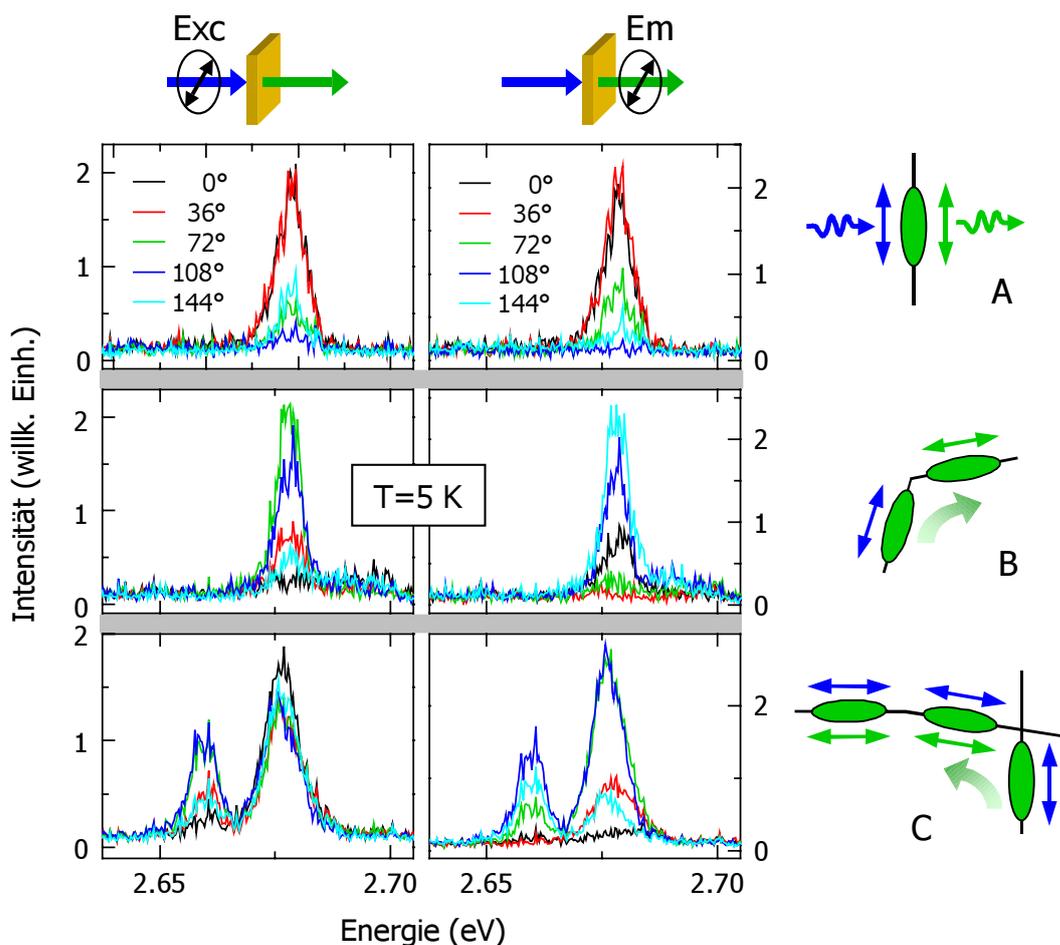


Abbildung 4.16: Die Polarisationsabhängigkeit der Photolumineszenzspektren von drei einzelnen MeLPPP-Molekülen bei $T=5\text{ K}$. Links ist die Abhängigkeit von der Anrege-Polarisation gezeigt, rechts die Abhängigkeit von der Orientierung eines Polarisationsfilters im Emissionszweig des Mikroskops. Aus der Polarisationsabhängigkeit kann auf die Orientierung von absorbierenden und emittierenden Chromophoren geschlossen werden (Skizzen rechts). Der intramolekulare Energie-transfer wird hier direkt offensichtlich.

Chromophore sollten dieselbe Orientierung aufweisen. Die Einzelmolekülspektroskopie ermöglicht hier neben der Röntgenstreuung [50, 135] einen direkten Zugang zu dem geometrischen Aufbau der MeLPPP-Moleküle.

4.6.1 Polarisationsabhängigkeit bei $T = 5\text{ K}$

Abbildung 4.16 zeigt exemplarisch die Polarisationsabhängigkeit in Anregung und Emission von drei Molekülen bei $T = 5\text{ K}$. Die Anregung erfolgt mit dem Ti:Sa-Laser (FWHM=50 meV) bei $E_{\text{Exc}}=2.91\text{ eV}$. Gezeigt ist jeweils das Photolumineszenzspektrum im Bereich des (0-0)-Übergangs für verschiedene Polarisationen des Anregelichtes (links), und verschiedene Orientierungen eines Polarisationsfilters in der Emission

(rechts). Das Molekül A kann nur bei einer bestimmten Polarisierung des Lasers angeregt werden ($\varphi_{\text{Exc}} \approx 18^\circ$), d.h. das Übergangsdipolmoment für die Absorption in einem Chromophor ist stark anisotrop. Ein analoges Verhalten wird in der Emission beobachtet, die ebenfalls stark polarisiert bei einem Polarisationswinkel von $\varphi_{\text{Em}} \approx 18^\circ$ stattfindet. Stellt man sich Molekül A bildlich vor, so könnte es wie in Abbildung 4.16 aussehen: Das Molekül ist ausgestreckt, was von der chemischen Struktur her genau der Erwartung entspricht.

Molekül B zeigt, daß es sich nicht immer so einfach verhält. Hier sind ebenfalls sowohl Absorption als auch die Emission stark anisotrop, jedoch sind die Polarisationsachsen von Anregung und Emission um ca. 70° gegeneinander verdreht. Offensichtlich sind hier, wenn auch aus dem Spektrum nicht direkt ersichtlich, mindestens zwei Chromophore beteiligt, zwischen denen ein *Transfer der Anregungsenergie* stattfindet. Ein Chromophor absorbiert das Licht bei $\varphi_{\text{Exc}} \approx 72^\circ$, bei diesem Polarisationswinkel findet jedoch praktisch keine Emission statt. Die Photolumineszenz wird bei einem Polarisationswinkel von $\varphi_{\text{Em}} \approx 144^\circ$ emittiert, offensichtlich von einem zweiten Chromophor mit einer entsprechenden Orientierung. Das absorbierende Chromophor (Absorber) zeigt definitiv keine Emission, das emittierende Chromophor (Emitter) eine nur geringe Absorption.

Das beobachtete Verhalten läßt sich nur mit einer Anordnung der Chromophore wie in Abbildung 4.16 skizziert, erklären. Zwei Chromophore sind unter einem Winkel von etwa 70° angeordnet, wobei ein Energietransfer zum emittierenden Chromophor stattfindet. Der Energietransfer ist dabei so effizient, daß praktisch keine Emission des Donator-Chromophors detektiert wird. Verblüffend ist, daß das emittierende Chromophor kaum direkt (bei $\varphi_{\text{Exc}} \approx 144^\circ$) angeregt werden kann, denn die Breite des Anregespektrums ist mit $\Delta E_{\text{Ex}} \approx 50 \text{ meV}$ deutlich größer als der spektrale Abstand der Chromophore. Wahrscheinlich ist der Emitter im Gegensatz zum Absorber zum Teil entlang der optischen Achse des Mikroskops orientiert und somit nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit anregbar.

Molekül C zeigt zwei Emissionslinien von zwei Chromophoren. Das „rote“ Chromophor verhält sich entsprechend dem oben diskutierten Molekül A, d.h. Absorption und Emission sind stark und unter gleichem Winkel polarisiert. Das „blaue“ Chromophor zeigt eine ganz ähnlich polarisierte Emission, deren Intensität jedoch praktisch unabhängig von der Polarisierung des Anregelichtes ist. Hier findet offensichtlich wieder ein Energietransfer von Chromophoren anderer Orientierung statt. In diesem Fall kann jedoch auch der Emitter selbst effizient absorbieren.

Damit ist ein Energietransfer zwischen verschiedenen Chromophoren des MeLPPP-Moleküls zweifelsfrei nachgewiesen. Weiterhin ist offensichtlich, daß nur wenige Polymermoleküle als eine geradlinig ausgestreckte Kette der Monomere angesehen werden können. Wie aus der hohen Anisotropie geschlossen werden kann, entspricht es vielmehr einer Kette von geradlinigen Segmenten (Chromophoren), die untereinander jedoch im allgemeinen in einem Winkel angeordnet sind. Dabei sind zwei Konfigurationen möglich: Ein Knick in der Polymerkette zwischen zwei Segmenten, wie bei Molekül B in Abbildung 4.16 skizziert, oder aber die Segmente sind gekreuzt, wie bei Molekül C angedeutet.

Für die gekreuzte Anordnung sprechen mehrere Gründe:

- Es ist bisher noch nicht gelungen, MeLPPP Moleküle z.B. durch Dehnen einer mit MeLPPP versetzten Polyetylenfolie zu orientieren [119];
- Nach Angaben von U. Scherf, der das MeLPPP synthetisiert, findet bei einem der letzten Syntheseschritte eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Molekülmasse statt. Er vermutet, daß eine Quervernetzung von 2-3 Polymersträngen stattfindet, d.h. die Polymerstränge sind in einer gekreuzten Konfiguration kovalent gebunden;
- Der Energietransfer zu benachbarten Chromophoren ist offensichtlich sehr effizient. Das bedeutet, der Transfer ist deutlich schneller als der Zerfall der elektronischen Anregung: $\tau_{ET} \ll \tau_{\text{Exziton}} \approx 200$ ps. Eine kovalente Bindung der gekreuzten Segmente garantiert einen geringen Abstand, eine Voraussetzung für schnellen Energietransfer [15].

4.6.2 Polarisationsabhängigkeit bei $T = 300$ K

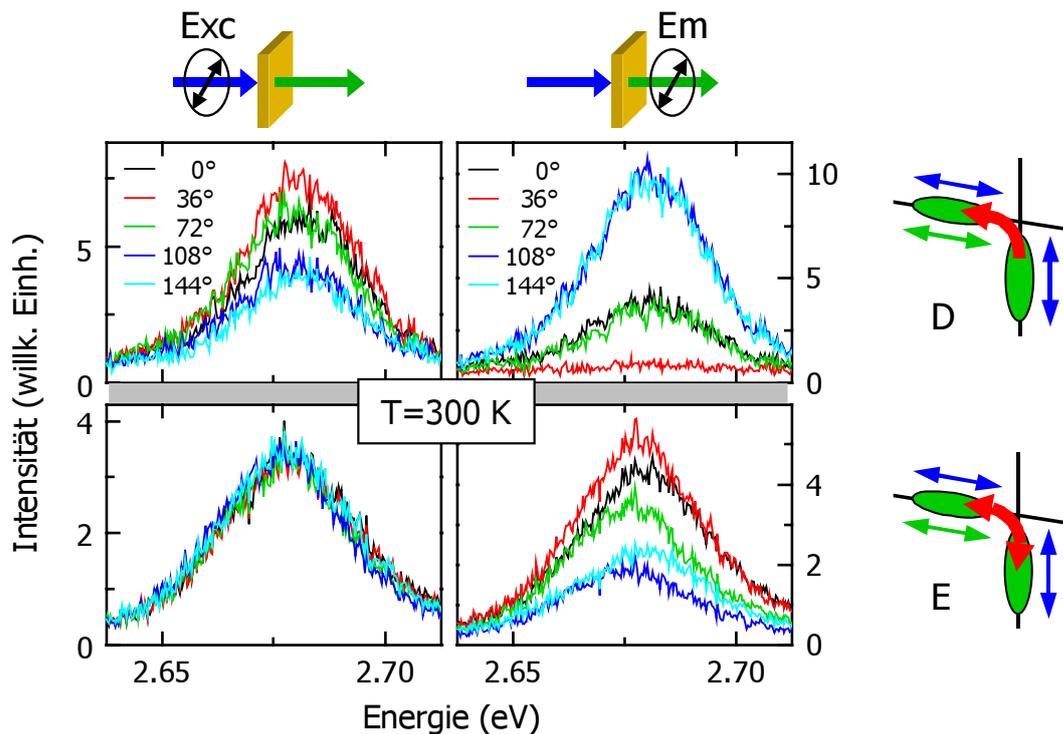


Abbildung 4.17: Die Polarisationsabhängigkeit der Photolumineszenzspektren von zwei einzelnen MeLPPP-Molekülen bei $T=300$ K. Links ist die Abhängigkeit von der Anrege-Polarisation gezeigt, rechts die Abhängigkeit von der Orientierung eines Polarisationsfilters im Emissionszweig des Mikroskops. Insgesamt ist die Polarisationsabhängigkeit im Vergleich zu $T=5$ K weniger stark ausgeprägt, was auf einen *bidirektionalen* Energietransfer hindeutet.

Beim Übergang zu Raumtemperatur ($T = 300\text{ K}$) verringert sich die Polarisationsabhängigkeit, wie in Abbildung 4.17 anhand von zwei Molekülbeispielen gezeigt ist. Das Molekül D verhält sich ähnlich dem Molekül B aus den Beispielen bei $T = 5\text{ K}$. Die Polarisation der Emission ist stark anisotrop, während die Polarisationsanisotropie der Anregung weniger ausgeprägt ist. Das Molekül wird am effizientesten unter $\varphi_{\text{Exc}} \approx 36^\circ$ angeregt, emittiert aber lediglich unter $\varphi_{\text{Em}} \approx 120^\circ$. Das bedeutet, vom absorbierenden Chromophor findet ein Energietransfer zu einem anderen Chromophor einer anderen Orientierung statt, von wo die Photolumineszenz emittiert wird.

Die typische Polarisationsabhängigkeit bei Raumtemperatur ist jedoch ähnlich der im Fall von Molekül E beobachteten. Das Molekül kann praktisch unter jeder Polarisation gleichermaßen angeregt werden, während die Emission je nach Polarisation um etwa $2/3$ des Maximalwertes schwankt. Die Emission findet also bevorzugt von einem bestimmten Chromophor statt, jedoch sind die anderen nicht vollkommen „dunkel“. Die Bündelung der Anregungsenergie in bestimmten Chromophoren ist weniger auffällig als bei tiefen Temperaturen.

4.6.3 Temperaturabhängigkeit der Polarisationsanisotropie

Die Temperaturabhängigkeit der Polarisationsanisotropie läßt sich durch die Mittelung über viele Moleküle quantitativ erfassen. Die Anisotropie A wird definiert als

$$A = \frac{I_{\text{max}} - I_{\text{min}}}{I_{\text{max}} + I_{\text{min}}}, \quad (4.7)$$

mit der maximal und minimal detektierten PL-Intensität I_{max} und I_{min} . Die maximale beobachtbare Anisotropie ist $A = 1$, während eine perfekt isotrope Probe $A = 0$ ergibt. Abbildung 4.18 zeigt die über 91 Moleküle gemittelte Anisotropie der Photolumineszenz-Emission für $T = 5\text{ K}$, 50 K , 120 K und $T = 300\text{ K}$. Die Anisotropie der Einzelmolekülemission nimmt mit zunehmender Temperatur ab, sowohl in Anregung als auch in der Emission. Die Ergebnisse über die Polarisationsabhängigkeit können unter dem Aspekt des Energietransfers wie folgt zusammengefaßt werden:

Bei $T=5\text{ K}$ zeigen unterschiedliche Winkel zwischen der Polarisation von Anregung und Emission einen intramolekularen Energietransfer zwischen Chromophoren verschiedener Orientierung.

Die Polarisationsanisotropie der Emission ist sehr hoch. Der Energietransfer ist also *unidirektional*, ein Rücktransfer der Anregungsenergie findet nicht statt.

Bei $T=300\text{ K}$ Wie bei tiefen Temperaturen wird ein Energietransfer zwischen Chromophoren verschiedener Orientierung beobachtet, die Polarisationsanisotropie ist jedoch deutlich geringer. Die Emission von Licht findet also von deutlich mehr Chromophoren verschiedener Orientierung statt. Der Energietransfer „bündelt“ die Anregungsenergie weniger effizient in bestimmten Chromophoren, die lokale Energieminima des Moleküls darstellen.

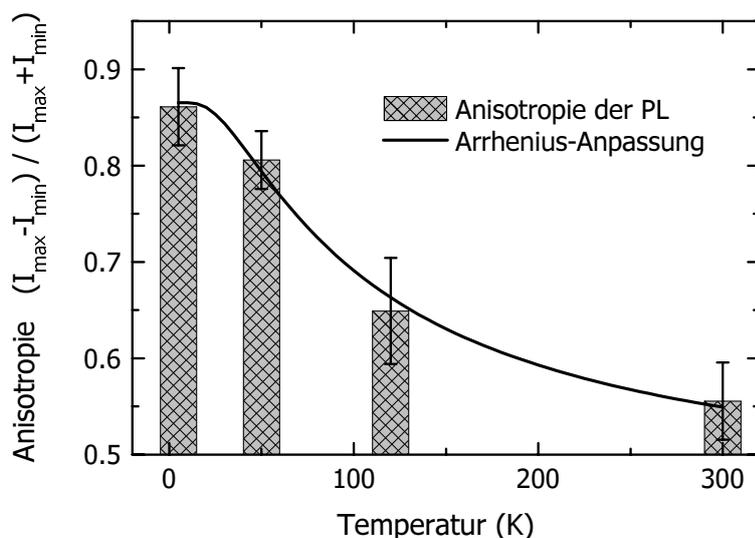


Abbildung 4.18:

Die über 90 Moleküle gemittelte Polarisationsanisotropie der Photolumineszenz bei verschiedenen Temperaturen. Die Temperaturabhängigkeit läßt sich mit einem Arrhenius-Verhalten nach Gleichung 4.8 beschreiben. Die Aktivierungstemperatur beträgt $T_A=90$ K.

Eine Erklärung für dieses Verhalten ist in Abbildung 4.19 schematisch dargestellt. Die Anregungsenergie (gestrichelt) und Emissionsenergie (durchgezogen) sind bei jedem Chromophor um den Betrag der geometrischen Relaxationsenergie $E_{\text{geoRelax}} \leq 10$ meV versetzt (siehe Abschnitt 4.3). Für einen effizienten Energietransfer zwischen zwei Chromophoren müssen bei tiefen Temperaturen die Emission des Donators und die Absorption des Akzeptors nahezu energetisch entartet sein, da die homogene Linienbreite nur gering ist. Zusätzlich muß die geometrische Relaxation des Chromophors berücksichtigt werden (vgl. Abschnitt 4.3). Ist die geometrische Relaxation deutlich schneller als der Energietransfer zwischen den Chromophoren, so sinkt mit jedem Energietransfer die Anregungsenergie im Mittel um E_{geoRelax} [25]. Zeitaufgelöste Messungen an konjugierten Polymeren haben eine Relaxationszeit von kürzer als 200 fs ergeben [25], so daß in der Tat die geometrische Relaxation deutlich schneller als der in Abbildung 4.13 errechnete Energietransfer ist.

Ein Rücktransfer der Anregungsenergie ist folglich unwahrscheinlicher, da die Energie der Donator-Emission in diesem Fall um $\Delta E = 2 \cdot E_{\text{geoRelax}}$ unterhalb der Akzeptor-Absorption liegt und der spektrale Überlapp somit geringer ausfällt. Die Anregungsenergie wird somit effizient in energetisch tiefliegenden Chromophoren gesammelt, was zu einem hohen Polarisationsgrad der Emission führt. Es wird im allgemeinen durchaus die Emission mehrerer Chromophore beobachtet, die lokale Minima der Energielandschaft des Moleküls darstellen.

Wieviel geringer der spektrale Überlapp für den Rücktransfer ist, hängt von der Linienbreite von Absorption und Emission ab, und damit von der Temperatur. Bei einer genügend hohen Temperatur wird der Rücktransfer der Energie aktiviert, was sich

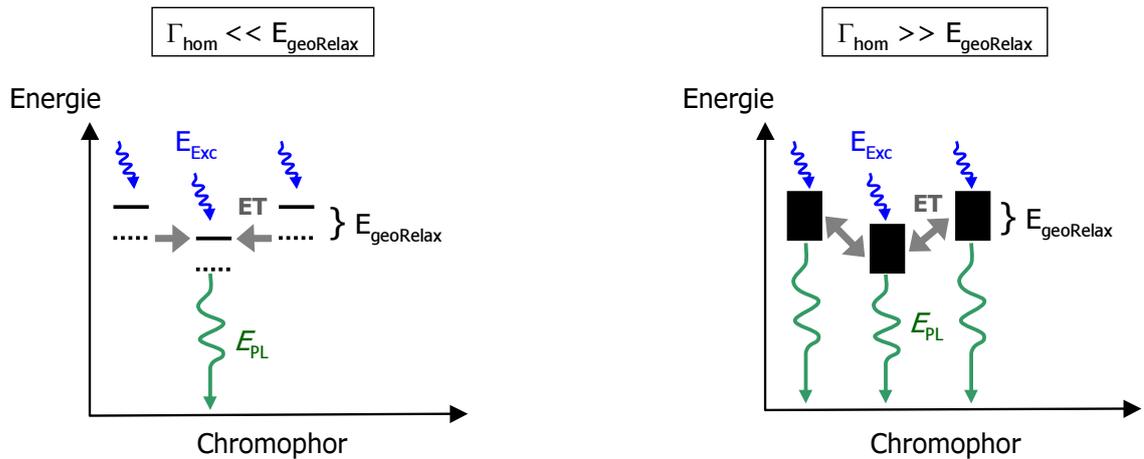


Abbildung 4.19: Der Energietransfer zwischen den einzelnen Chromophoren des Moleküls. Die Anregung erfolgt breitbandig, d.h. alle Chromophore werden angeregt. Bei tiefen Temperaturen ist aufgrund der geometrischen Relaxation E_{geoRelax} nur ein Energietransfer zu energetisch tieferliegenden Chromophoren möglich; hier erfolgt somit die Emission der Lumineszenz. Bei hohen Temperaturen dagegen kann auch ein Energietransfer zu Chromophoren höherer Energie stattfinden: Alle Chromophore zeigen Lumineszenz.

in einer Reduktion der Polarisationsanisotropie äußert. Dazu muß die Linienbreite in die Größenordnung von $\Delta E = 2 \cdot E_{\text{geoRelax}}$ kommen.

Die Beschreibung der Polarisationsanisotropie im Rahmen der Theorie des Förster-Energietransfers setzt eine detaillierte Kenntnis der geometrischen und energetischen Verhältnisse im Molekül voraus. An dieser Stelle soll daher ein einfacherer, statistischer Zugang zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Polarisationsanisotropie gewählt werden. Es wird davon ausgegangen, daß sich das Molekül im thermischen Gleichgewicht befindet. Der Verlust der Anisotropie mit steigender Temperatur ist ein temperaturaktivierter Prozeß und läßt sich durch ein Arrhenius-Verhalten beschreiben, dessen charakteristische Größe die Aktivierungsenergie E_A ist. In Abbildung 4.18 ist die durchgezogene Linie eine Arrhenius-Anpassung an die Anisotropie-Daten nach der Gleichung

$$A = a - b \cdot e^{-E_A/k_B T}, \quad (4.8)$$

wobei a , b freie Parameter sind. Auch für $T \rightarrow \infty$ verbleibt eine relativ hohe Anisotropie $a - b \approx 0.45$, da die einzelnen Moleküle nicht isotrop sind sondern stets eine Vorzugsrichtung besitzen.

Die Aktivierungsenergie ergibt sich zu $E_A = 8 \text{ meV}$, was einer Aktivierungsenergie von $T_A = 90 \text{ K}$ entspricht. Nach obiger Argumentation kann hieraus die geometrische Relaxationsenergie errechnet werden,

$$E_{\text{geoRelax}} = \frac{E_A}{2} = 4 \text{ meV}. \quad (4.9)$$

Die Relaxationsenergie ist demnach deutlich kleiner als die inhomogene Verbreiterung von $\Gamma_{\text{inhom}} = 14 \text{ meV}$, die in Abschnitt 4.5.1 bestimmt wurde. Der mittlere energeti-

sche Abstand der einzelnen Chromophore wird folglich von der geometrischen Relaxation kaum beeinflußt. Das stützt im nachhinein die Argumentation in Abschnitt 4.5.2, daß die Geschwindigkeit des Energietransfers in erster Linie von der homogenen Linienbreite und der inhomogenen Verbreiterung bestimmt ist. Damit bleibt auch das zeitliche Emissionsverhalten des Moleküls, das Blinken in Abschnitt 4.5.2, von der geometrischen Relaxation weitestgehend unabhängig.

4.6.4 Zeitaufgelöste Einzelmolekülspektroskopie

In diesem Abschnitt wird die sub-ns Zeitauflösung der Lumineszenzdetektion (Abschnitt 3.1) ausgenutzt, um den Energietransfer *direkt* in der Zeitdomäne zu beobachten. Bei tiefen Temperaturen um $T = 5$ K beträgt die Energietransferrate nach Abbildung 4.13 $k_{\text{ET}} \approx 1/100$ ps, d.h. bei einer Exzitonlebensdauer von $\tau_{\text{Exziton}} = 180$ ps sollte im Mittel ein Energietransfer zwischen nächsten Nachbarn stattfinden, aber nicht deutlich darüber hinaus. Ist der energetische Abstand zweier Chromophore größer als der Mittelwert von $\Gamma_{\text{inhom}} = 14$ meV, so wird die Energietransferrate noch langsamer. Bei geeigneten Molekülen kann die Zeitskala des Energietransfers also die zeitliche Auflösung des Meßaufbaus von $\Delta\tau_{\text{Exp}} = 200$ ps übertreffen.

Um den Energietransfer zwischen zwei Chromophoren in der Zeitdomäne zu beobachten, wurde das Emissionsspektrum von ca. 70 Molekülen bei $T = 5$ K zu verschiedenen Zeitverzögerungen Δt nach der optischen Anregung mit dem Femtosekundenpuls in einem 200 ps breiten Zeitfenster detektiert (siehe Aufbau in Abschnitt 3.1). Um durch Blinken der Emission hervorgerufene Artefakte auszuschließen, wurde die Zeitreihe mindestens 10-fach wiederholt und anschließend die Spektren bei den einzelnen Zeitverzögerungen aufsummiert.

Abbildung 4.20 zeigt das Emissionsspektrum eines Moleküls zu verschiedenen Zeiten Δt nach optischer Anregung. Die Spektren zeigen zu allen Zeiten Δt die Emission von zwei Chromophoren in einem Abstand von $\Delta E = 21$ meV. Zusätzlich eingezeichnet sind lorentzförmige Anpassungen an die Linien. Mit zunehmendem Δt verschieben sich jedoch die relativen Amplituden der beiden Linien drastisch, und zwar zugunsten des rotverschobenen Chromophors. Wie in Abschnitt 4.3 ausgeführt, wird bei tiefen Temperaturen aufgrund der geometrischen Relaxation der Moleküle tatsächlich nur ein Energietransfer zu Chromophoren niedriger Energie erwartet.

Der zeitliche Verlauf der Amplituden erlaubt eine Abschätzung der Energietransferrate. Angesetzt wird ein Transfer der Anregungsenergie von dem „blauen“ Chromophor zum „roten“ Chromophore mit der Transferrate k_{ET} . Das Abklingen der Emissionsraten $L_b(t)$ und $L_r(t)$ mit der Zeit t nach optischer Anregung ist dann gegeben durch

$$\begin{aligned} \frac{dL_b}{dt} &= -(k_b + k_{\text{ET}}) L_b, \\ \frac{dL_r}{dt} &= -k_r L_r + k_{\text{ET}} L_b, \end{aligned} \quad (4.10)$$

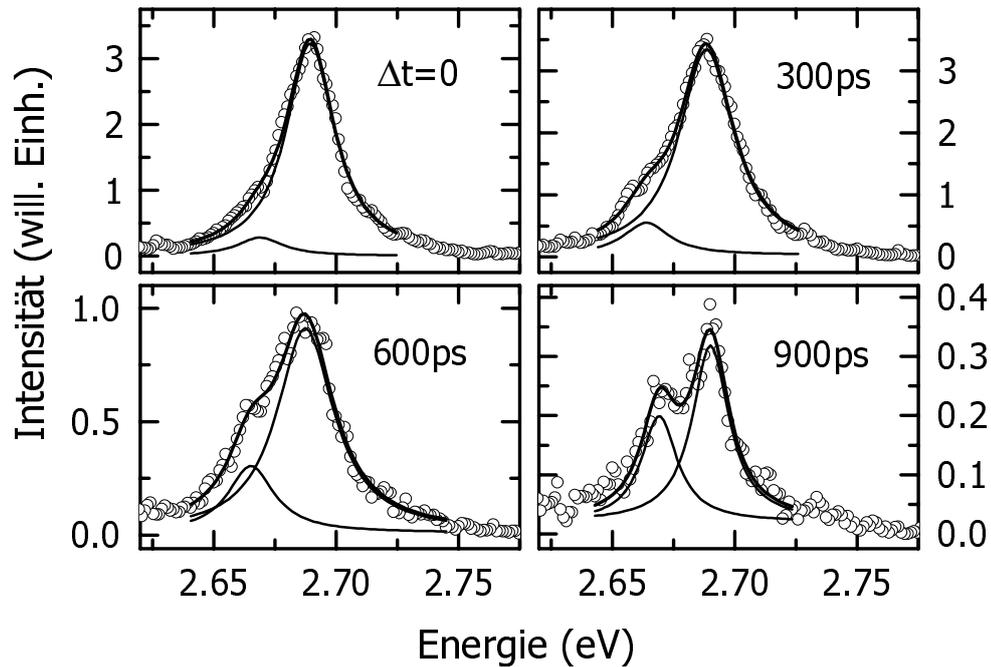


Abbildung 4.20: Die Lumineszenz eines Moleküls bei $T=5$ K, aufgenommen in einem Zeitfenster der Breite $\delta\tau=200$ ps, zu unterschiedlichen Zeiten Δt nach optischer Anregung mit einem sub-ps Laserpuls bei $h\nu=2.91$ eV. Das Lumineszenzspektrum wird jeweils durch eine Überlagerung von zwei Lorentzlinien angepaßt (durchgezogene Linien). Die rotverschobene Emission gewinnt mit zunehmendem Δt an Gewicht, was auf einen Transfer der Anregungsenergie vom „blauen“ zum „roten“ Chromophor spricht.

mit der intrinsischen Lebensdauer der Chromophore k_b^{-1} und k_r^{-1} . Die Integration ergibt

$$\begin{aligned}
 L_b(t) &= L_{b,0} \cdot e^{-(k_b+k_{\text{ET}})t}, \\
 L_r(t) &= L_{r,0} \cdot e^{-k_r t} + \frac{L_{b,0} k_{\text{ET}}}{k_r - k_b - k_{\text{ET}}} \left(e^{-(k_b+k_{\text{ET}})t} - e^{-k_r t} \right). \quad (4.11)
 \end{aligned}$$

Als Maß für die Emissionsrate $L(t)$ wird die Amplitude der Lorentz Anpassung aus Abbildung 4.20 gewählt. Abbildung 4.21 zeigt den zeitlichen Verlauf der Emissionsrate der beiden Chromophore, zusammen mit einer Anpassung nach Gleichung 4.11. Hierbei wurde die Lebensdauer beider Chromophore als identisch angesetzt, d.h. $k_b^{-1} = k_r^{-1}$. Ohne diese physikalisch sinnvolle Annahme könnte die Rate des Energietransfers nur mit einem sehr großen Fehler bestimmt werden.

Die Anpassung ergibt eine intrinsische Lebensdauer der Chromophore von $k_b^{-1} = k_r^{-1} = 500$ ps, sowie eine Zeitkonstante des Energietransfers von $k_{\text{ET}}^{-1} = 500$ ps. Bei der Anpassung wurde berücksichtigt, daß das rote Chromophor von Anfang an eine etwa 10fach geringere Emissionsrate zeigt. Der Grund hierfür dürfte in einer ungünstigeren Orientierung des Chromophors zur optischen Achse der Lichtdetektion liegen, d.h. die Aufsammlung der Photolumineszenz ist weniger effizient. Um dem Rechnung zu tragen, wird die Emissionsrate $L_r(t)$ in Gleichung 4.11 mit einem Faktor 0.1 herunterskaliert.

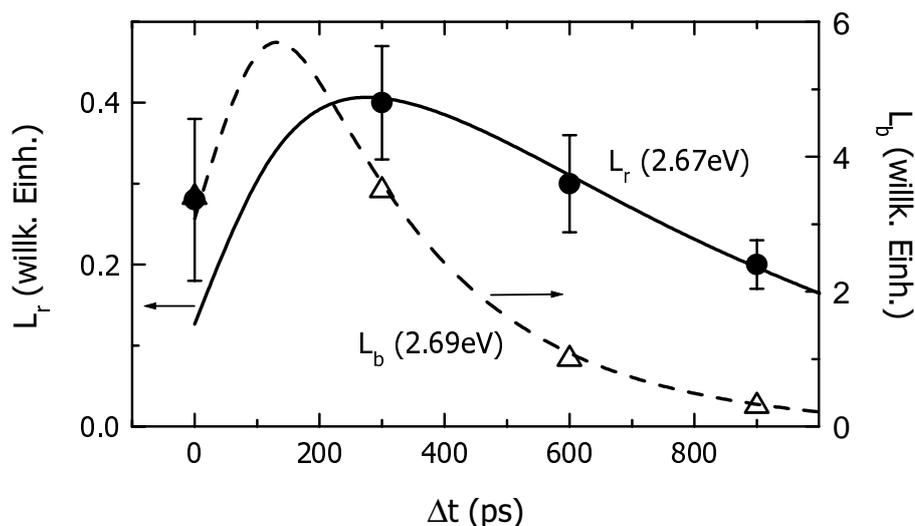


Abbildung 4.21: Die Amplituden L_r , L_b der Lorentzlinien bei $h\nu_{\text{PL}}=2.67$ eV (volle Kreise) und $h\nu_{\text{PL}}=2.69$ eV (Dreiecke), übernommen aus der Anpassung der Lorentzlinien in Abbildung 4.20. Der Transfer von Anregungsenergie vom blauen zum roten Chromophor bedingt einen zeitverzögerten Anstieg der Emission des roten Chromophors und ein langsames Abklingen. Die Kurven sind Anpassungen nach Gleichung 4.11.

Weiterhin wurde durch eine Faltung mit der trapezförmigen Antwortfunktion des Aufbaus zusätzlich die endliche Zeitaufösung von $\tau_{\text{Exp}} = 200$ ps berücksichtigt.

Das einfache Modell kann den zeitlichen Verlauf der Emission des „roten“ und des „blauen“ Chromophors gut wiedergeben, und zwar unter der physikalisch sinnvollen Annahme, daß beide Chromophore eine identische intrinsische Lebensdauer besitzen. Ebenfalls läßt sich die Transferrate nach der Gleichung 1.3 für den Förstertransfer mit der in Abschnitt 4.5.1 abgeschätzten strahlenden Lebensdauer von $k_{\text{rad}} = 720$ ps und dem Chromophorabstand von $d = 5.6$ nm errechnen. Zusätzlich wird noch der spektrale Abstand ΔE zwischen der Emission des (blauen) Donators und der Absorption des (roten) Akzeptors benötigt. Er errechnet sich einfach aus dem spektralen Abstand der Emission ΔE_{PL} und der geometrischen Relaxation $\Delta E_{\text{geoRelax}} = 4$ meV zu

$$\Delta E = \Delta E_{\text{PL}} - \Delta E_{\text{geoRelax}} = 17 \text{ meV}.$$

Man erhält mit den angegebenen Zahlenwerten nach Gleichung 1.3 $k_{\text{ET}}^{-1} = 220$ ps. Das ist etwa einen Faktor zwei schneller als im Experiment beobachtet, man kann aber in Betracht der zahlreichen eingehenden Parameter dennoch von einer Übereinstimmung im Rahmen der Fehler sprechen. Eine feinmaschigere Auflösung der Zeitachse im Experiment wäre wünschenswert, ist jedoch durch die notwendige Langzeitmittelung zum Eliminieren evtl. vorhandenen Blinkens und durch das Ausbleichen der Moleküle kaum möglich.

Damit ist erstmals in einem einzelnen konjugierten Polymermolekül der Energietransfer zwischen zwei Chromophoren direkt verfolgt worden. Es sei darauf hingewiesen, daß eine Verschiebung des Emissionsspektrums mit der Zeit nur bei etwa 10 % der

Moleküle beobachtet werden konnte. Die Hauptursache ist die begrenzte Zeitauflösung des Systems von $\tau = 200$ ps, wodurch nur solche Paare von Chromophoren in Frage kommen, die einen energetischen Abstand von $\Delta E \approx 20$ meV haben. Wie aus Abbildung 4.13 ersichtlich, ist bei $\Delta E \ll 20$ meV der Energietransfer zu schnell um beobachtbar zu sein, bei $\Delta E \gg 20$ meV ist er deutlich langsamer als die Exzitonenlebensdauer und somit wirkungslos. Die seltene Beobachtung des Energietransfers als zeitaufgelöste Rotverschiebung ist also durchaus plausibel.

In diesem Kapitel wurde anhand der Photolumineszenzspektren einzelner konjugierter Polymere gezeigt, daß die elektronischen Anregungen nicht über das gesamte Molekül delokalisiert sind, sondern daß im Gegenteil das Molekül als ein System von etwa 10 schwach gekoppelten Untereinheiten, sogenannten Chromophoren, betrachtet werden muß. Die Absorption und Emission eines Chromophors weist eine hohe Anisotropie entlang der Molekülachse auf. Zusätzlich wurde jedoch nachgewiesen, daß auch die Chromophore eines einzelnen MeLPPP Moleküls nicht alle eine identische Orientierung besitzen. Im Gegensatz zu früheren Annahmen muß davon ausgegangen werden, daß das MeLPPP eine verzweigte Struktur besitzt.

Durch die schmalbandige Anregung bei einer festen Wellenlänge und durch die Messung der Temperaturabhängigkeit der Anisotropie wurde die Energieabsenkung durch geometrische Relaxation nach dem elektronischen Übergang auf $\Delta E_{\text{geoRelax}} = 4 \text{ meV}$ bestimmt. Die geometrische Relaxation stellt einen wichtigen Faktor für den Energietransfer dar. Im Fall des hier untersuchten MeLPPP ist sie aufgrund der festen Struktur dieses konjugierten Polymers relativ gering.

Die homogene Linienbreite der Emission eines einzelnen Chromophors konnte erstmals temperaturabhängig bestimmt werden. Zusammen mit dem direkt meßbaren Linienableitungsabstand der Einzelmolekülemission wird eine Temperaturabhängigkeit der Rate des intramolekularen Energietransfers errechnet, die im Experiment dreifach bestätigt wird:

- Das zeitliche Emissionsverhalten zeigt bei hohen Temperaturen ein diskretes Schaltverhalten, was die hohe Beweglichkeit der Exzitonen auf dem Molekül beweist. Bei tiefen Temperaturen dagegen zeigt das Molekül eine unkorrelierte Emission der einzelnen Chromophore.
- Die Anisotropie der Polarisation zeigt einen temperaturaktivierten Energietransfer an.
- Durch die Messung der Einzelmolekül-Photolumineszenzspektren mit einer Zeitauflösung von $\tau = 200 \text{ ps}$ wird der bei tiefen Temperaturen langsam ablaufende Energietransfer zwischen einzelnen Chromophoren direkt beobachtet. Die beobachtete Transferrate stimmt mit der Modellrechnung quantitativ überein.

Kapitel 5

Exzitonendissoziation und Erzeugung von Polaronenpaaren

Die im vorliegenden Kapitel beschriebenen Experimente geben Aufschluß über die Natur und Dynamik der Ladungsträgergeneration nach Photoanregung eines konjugierten Polymers. Wie in Abschnitt 1.4 erläutert, sind sowohl die experimentellen Ergebnisse, als auch die Modelle zur Beschreibung der Erzeugung von freien Ladungsträgern äußerst gegensätzlich. Die Kernfrage ist die Größe der Exzitonенbindungsenergie. Ist die Exzitonенbindungsenergie deutlich kleiner als $E_b \leq k_B T$, so sollten die absorbierten Photonen direkt freie Ladungsträger im Polymerfilm erzeugen. Ist die Exzitonенbindungsenergie dagegen deutlich größer als $k_B T$ bei Raumtemperatur, so erzeugt die Absorption eines Photons ein Exziton, daß als neutrales Quasiteilchen nicht direkt zum Photostrom beitragen kann, sondern hierzu erst dissoziieren muss.

Die Koexistenz beider Modelle ist durch widersprüchliche Photostrommessungen begründet. Wie die im folgenden vorgestellten Experimente zeigen, lassen sich die Widersprüche durch das Einbeziehen eines weiteren Zwischenzustandes zwischen dem neutralen Exziton und den freien Ladungsträgern (Polaronen) klären, dem Polaronenpaar. Es kann gezeigt werden, daß sich Elektron und Loch direkt nach der Dissoziation des Exzitons durch die attraktive Coulombwechselwirkung in einem schwach gebundenen metastabilen Zustand befinden, sie bilden ein Polaronenpaar.

Eine direkte Erzeugung freier Ladungsträger wird nicht beobachtet. Dagegen wird gezeigt, daß Exzitonen sehr schnell (binnen $\tau \approx 100$ fs) zu Polaronenpaaren dissoziieren, diese aber in der Regel rekombinieren und daher nicht zum Photostrom beitragen. Weiterhin wird ein zweiter, deutlich langsamerer Dissoziationsmechanismus der Exzitonen identifiziert, der in der Erzeugung freier Ladungsträger mündet. Ein dritter Dissoziationskanal wird bei hohen Anregungsdichten beobachtet, getrieben durch die sog. bimolekulare Anihilation (BMA), d.h. das gegenseitige Auslöschen von Anregungen (Abschnitt 5.1.6).

Die Struktur des Kapitel ist wie folgt: In Abschnitt 5.1 wird über den Effekt der stimulierten Emission die Population der Exzitonen sowohl gemessen als auch manipuliert. Der Effekt dieser Manipulation auf den Photostrom gibt Aufschluß darüber, daß Ladungsträger über Exzitonendissoziation erzeugt werden. Die zeitliche Dynamik der

Exzitonendissoziation wird direkt gemessen.

Die starke Empfindlichkeit der Photostromausbeute wird in Abschnitt 5.1.6 dazu genutzt, die Reichweite der Diffusion von Exzitonen zu messen.

In Abschnitt 5.2 wird über die Absorption der Polaronen in Kombination mit Photostrommessungen gezeigt, daß binnen $\tau \approx 100$ fs Polaronenpaare erzeugt werden, diese aber nicht zum Photostrom beitragen sondern mit hoher Wahrscheinlichkeit rekombinieren.

Probenaufbau

Um die Interpretation der Messungen möglichst klar gestalten zu können, wurde für die folgenden Experimente ein Modellsystem von organischen Photodioden mit einem einfachen Aufbau verwendet. Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, ist eine Polymerschicht aus dem konjugierten Polymer MeLPPP (Methylen-substituiertes Poly-*p*-Phenylen) zwischen einer transparenten Indium-Zinn-Oxid Elektrode und einer Aluminium-Elektrode kontaktiert.

Von besonderer Wichtigkeit für die aus den Messungen gezogenen Schlussfolgerungen ist, daß der Photostrom *intrinsischer* Natur ist, d.h. im Volumen der Probe mit Hilfe des elektrischen Feldes erzeugt wird und nicht durch Injektion an den Elektroden. Dies wird dadurch sichergestellt, daß die Probe im Kurzschlußfall betrieben wird (vgl. Abschnitt 1.4.1).

Experiment

Das Experiment ist in Abschnitt 3.2 beschrieben: Zwei Laserpulse werden mit einer Zeitverzögerung Δt durch die ITO-Elektrode auf die Diode appliziert. Der erste Laserpuls mit einer Photonenenergie von $h\nu_1 = 3.1$ eV erzeugt Singulett Exzitonen im Polymer. Der zweite Laserpuls hat eine Photonenenergie von $h\nu_2 = 2.5$ eV bzw. 1.9 eV. Die Photonenenergie von 2.5 eV entspricht der Energie der ersten vibronischen Seitenbande des elektronischen Übergangs $S_1 \rightarrow S_0$ (vgl. Abb 2.3). Hier ist der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission maximal. Dagegen entspricht 1.9 eV einem Maximum für photoinduzierte Absorption von Polaronen oder Polaronenpaaren in MeLPPP [32]. In dem Experiment werden für beide Photonenenergien des zweiten Laserpulses drei Größen gemessen:

- Die Transmissionsänderung von $h\nu_2$, $\Delta T/T$, induziert durch 1. Puls
- Photostromänderung $\Delta PC/PC$, induziert durch 2. Puls
- Photolumineszenzänderung $\Delta PL/PL$, induziert durch 2. Puls

Ab einer Anregungsdichte von etwa 10^{18} cm⁻³ beginnt BMA die Lebensdauer der Exzitonen signifikant zu verringern ([76] und Abschnitt 5.1.6). Die Anregungsdichte durch

den Pumpimpuls ist mit 10^{17} cm^{-3} bewußt sehr niedrig gehalten, um derartige nichtlineare Prozesse im Material soweit wie möglich zu unterdrücken. Bei einem Durchmesser der angeregten Probenfläche von $d = 1.5 \text{ mm}$ entspricht das einer Pulsenergie von $I_{h\nu_1} = 35 \text{ nJ}$.

5.1 Dissoziation der Exzitonen

Zunächst soll die Bedeutung der Exzitonen für die Ladungsträgergeneration in der organischen Photodiode aufgezeigt werden. Die Photonenenergie des zweiten Laserpulses $h\nu_2$ wird dazu auf die Bande stärkster stimulierter Emission (SE) bei $h\nu_2 = 2.5 \text{ eV}$ eingestellt [75, 76], der ersten vibronischen Seitenbande des $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs.

5.1.1 Photostromreduktion durch stimulierte Emission

Es wurden Messungen bei verschiedenen Photonenenergien $h\nu_2$ des zweiten Laserpulses im Bereich der stimulierten Emission von $h\nu = 2.48 \text{ eV}$ bis $h\nu_2 = 2.55 \text{ eV}$ durchgeführt. Zunächst werden die Ergebnisse bei $h\nu_2 = 2.48 \text{ eV}$ gezeigt. Abbildung 5.1 zeigt die Ergebnisse der drei Messgrößen $\Delta T/T$, $\Delta PC/PC$, $\Delta PL/PL$ im Überblick, aufgetragen gegen die Zeitverzögerung Δt der beiden Laserpulse¹. Die Auswirkung der stimulierten Emission auf Transmission, Photolumineszenz und Photostrom ist schematisch in Abbildung 5.2 zusammengefasst.

Die differentielle Transmission $\Delta T/T$ zeigt die Änderung der Transmission bei der Photonenenergie $h\nu_2 = 2.49 \text{ eV}$, die durch den ersten Laserpuls bei $h\nu_1 = 3.1 \text{ eV}$ induziert wird. $\Delta T/T$ zeigt bei $\Delta t = 0$ einen Sprung von Null auf $+0.5\%$ innerhalb der experimentellen Zeitaufösung von etwa 300 fs . Aufgrund der praktisch fehlenden Absorption bei 2.5 eV kann transientes Ausbleichen des Grundzustandes durch den Pumpimpuls als Ursache für das positive $\Delta T/T$ ausgeschlossen werden. Eine detaillierte Rechnung dazu findet sich in Anhang B. Es entsteht also durch stimulierte Emission durch die vom Pumpimpuls erzeugten Exzitonen. Das Abklingen des Signals ist durch den Zerfall der Exzitonpopulation bestimmt. Er ist nahezu monoexponentiell mit einer Zeitkonstante von 180 ps .

Die differentielle Photolumineszenz $\Delta PL/PL$ zeigt die Änderung der Photolumineszenz, die durch den zweiten Laserpuls induziert wird (Abbildung 5.1 b). Die Photolumineszenz bricht bei $\Delta t = 0$ um 2.2% Prozent ein. Da die Photolumineszenz durch strahlende Relaxation der S_1 -Exzitonen entsteht, bedeutet dies, daß die Exzitonpopulation durch den Einfluß des zweiten Laserpulses um 2.2% dezimiert wird. Die Abklingzeit des $\Delta PL/PL$ -Signals ist wie die differentielle Transmission durch die Lebensdauer der Exzitonen von 180 ps gegeben.

Der differentielle Photostrom $\Delta PC/PC$ ist in Abbildung 5.1 c) dargestellt. Er gibt

¹Auch der zweite Laserpuls wird zu einem geringen Teil (ca. 10^{-3}) von energetisch tief liegenden Zuständen absorbiert und generiert somit Photolumineszenz und Photostrom. Damit zusammenhängende Signale sind hier abgezogen. Eine genaue Beschreibung folgt in Abschnitt 5.1.6.

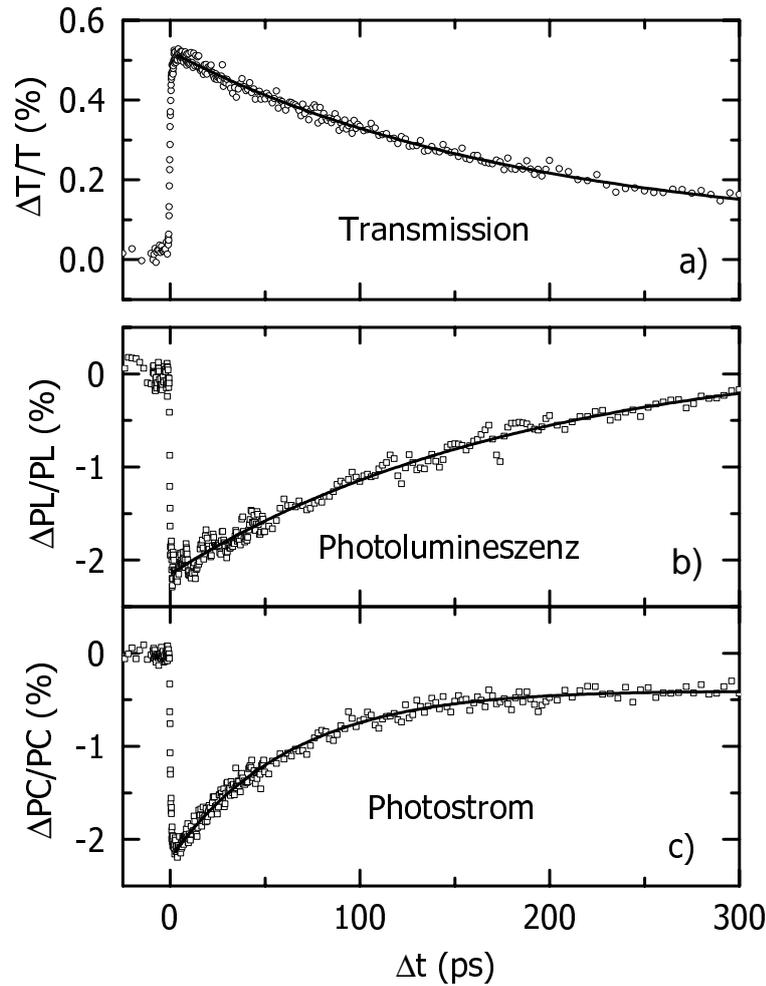


Abbildung 5.1: $\Delta T/T$, $\Delta PC/PC$, $\Delta PL/PL$ gemessen an der reinen MeLPPP-Probe bei $h\nu_2=2.49$ eV, aufgetragen gegen die Verzögerungszeit Δt . Während das positive $\Delta T/T$ stimulierte Emission anzeigt, sind die negativen Signale von $\Delta PC/PC$ und $\Delta PL/PL$ durch die Reduktion der Exzitonpopulation bedingt. Die Energie des Pumpimpulses beträgt $I_{h\nu_1}=35$ nJ.

die Änderung des Photostromes wieder, die durch den zweiten Laserpuls induziert wird. Sie wird simultan zu $\Delta PL/PL$ gemessen. Der Photostrom geht durch die vom zweiten Laserpuls induzierte stimulierte Depopulation der Exzitonen zurück. Das Exziton muß demnach einen Zwischenzustand in dem Prozeß der Photostromerzeugung darstellen, andernfalls müßte der Photostrom von einer Änderung der Exzitonpopulation unbeeindruckt bleiben. Weiterhin zeigt die Abklingzeit des $\Delta PC/PC$ -Signals an, daß die Exzitonen über einen Zeitraum von $\tau \approx 70$ ps dissoziieren. Eine detaillierte Analyse der Dissoziationsdynamik folgt in Abschnitt 5.1.5.

Damit ist gezeigt, daß zumindest ein Teil des Photostromes durch die Dissoziation von Exzitonen erzeugt wird. Die Dissoziation erfolgt auf der Zeitskala von mehreren 10 Pikosekunden. Um zu zeigen, ob der gesamte Photostrom durch die Dissoziation von Exzitonen erzeugt wird, oder ob ein Teil der freien Ladungsträger direkt optisch erzeugt

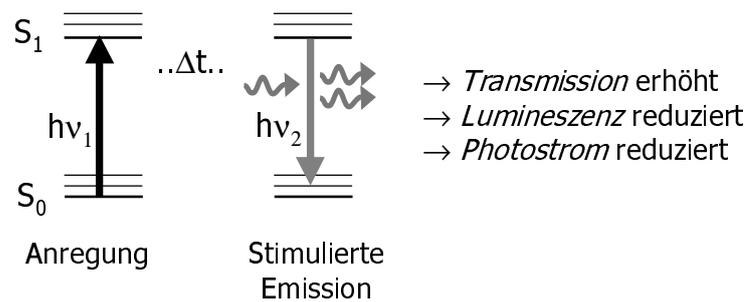


Abbildung 5.2: Die Auswirkung der stimulierten Emission auf $\Delta T/T$, $\Delta PC/PC$, $\Delta PL/PL$. Die Transmission steigt aufgrund der stimulierten Emission an, während die damit verbundene Reduktion der Exzitonenpopulation zu einer Reduktion der Photolumineszenzausbeute führt. Die ebenfalls beobachtete Reduktion der Photostromausbeute zeigt an, daß der Photostrom durch Dissoziation von Exzitonen erzeugt wird.

wird, ist eine genaue quantitative Analyse notwendig, die zunächst die Kenntnis der Abhängigkeit von $\Delta PC/PC$ und $\Delta PL/PL$ von der Anregeintensität und der Photonenenergie des zweiten Laserpulses $h\nu_2$ voraussetzt. Das ist Thema der folgenden zwei Abschnitte.

5.1.2 Abhängigkeit von der Pumpintensität

Das Verhalten der vom zweiten Laserpuls induzierten Änderung des Photostromes und der Photolumineszenz ist in Abbildung 5.3 in Abhängigkeit von der Anregeintensität gezeigt.

Die relative Änderung $\Delta PC/PC$ bzw. $\Delta PL/PL$ reagiert sehr empfindlich auf nicht-lineares Verhalten, da sie proportional zur Ableitung der entsprechenden Größe nach der Anregeintensität ist. Der zweite Laserpuls bei $h\nu_2 = 2.51$ eV induziert durch die stimulierte Emission eine kleine Reduktion der Exzitondichte um etwa 2.2% (vgl. Abb. 5.1 b). Unter der Annahme, daß sowohl der Photostrom als auch die Photolumineszenz ausschließlich von Exzitonen erzeugt werden, kommt dies effektiv einer nachträglichen Reduktion der Anregeintensität gleich. Die Amplitude von $\Delta PL/PL$, gemessen bei zeitlichem Überlapp beider Laserpulse ($\Delta t = 0$), entspricht dann in guter Näherung der Ableitung der entsprechenden Messgröße nach der Anregeintensität, multipliziert mit der Änderung der Exzitonenpopulation durch den zweiten Laserpuls,

$$\begin{aligned} \left. \frac{\Delta PL}{PL} \right|_{\Delta t=0} &\propto \Delta I_{h\nu_1} \frac{\partial PL}{\partial I_{h\nu_1}} \cdot \frac{1}{PL}, \\ &= \sigma_{SE} \cdot I_{h\nu_1} I_{h\nu_2} \cdot \frac{\partial PL}{\partial I_{h\nu_1}} \cdot \frac{1}{PL}. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Mit $PL \propto I_{h\nu_1}$ folgt daraus

$$\left. \frac{\Delta PL}{PL} \right|_{\Delta t=0} \propto \sigma_{SE} \cdot I_{h\nu_2}. \quad (5.2)$$

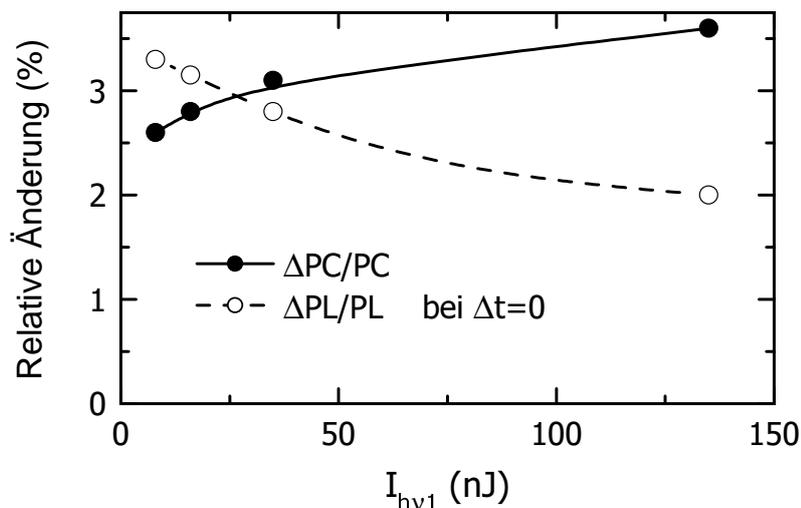


Abbildung 5.3: Die relative Änderung des Photostromes und der Photolumineszenz, induziert durch den zweiten Laserpuls bei $h\nu_2=2.51$ eV, in Abhängigkeit von der Anregungsintensität. Die Amplituden sind der Abbildung 5.8 entnommen. Die kleinste im Experiment eingesetzte Anregungsintensität von 8 nJ entspricht einer Anregungsdichte von $8 \cdot 10^{16}$ $1/\text{cm}^3$.

Hier steht I_{hv_1} für die Anregungsintensität und σ_{SE} für den Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission. Derselbe Zusammenhang gilt analog für $\Delta PC/PC$. Bei perfekt linearem Verhalten von Photostrom und Photolumineszenz (PC , PL) mit I_{hv_1} ist daher ein konstantes $\Delta PC/PC$ bzw. $\Delta PL/PL$ für alle Anregungsintensitäten zu erwarten.

Wie in Abbildung 5.3 b gezeigt, ist die Variation nur etwa 30% über einen Bereich der Anregungsintensität von $1\frac{1}{2}$ Größenordnungen. Die Photostromänderung steigt leicht, und die Photolumineszenzänderung sinkt leicht mit der Anregungsintensität. Ursache für die leichte Nichtlinearität ist die bimolekulare Anihilation (BMA). Sie wird in Abschnitt 5.1.6 und Anhang A getrennt behandelt.

Sofern nicht anders gekennzeichnet, wurden alle im folgenden gezeigten Transienten mit einer Anregungsintensität von 35 nJ gemessen, da bei geringeren Intensitäten ein genügend gutes Signal-Rausch-Verhältnis nicht in einer akzeptablen Messzeit von ca. einer Stunde pro Transiente erreicht wird. Hier kann in guter Näherung von einer linearen Abhängigkeit des Photostromes und der Photolumineszenz von der Anregungsintensität ausgegangen werden. Dafür spricht auch die Anregungsdichte von $3 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} , die sich aus der Anregungsintensität errechnet. Der mittlere Abstand zwischen den Exzitonen beträgt demnach 15 nm und ist bereits oberhalb der Diffusionslänge der Exzitonen von 14 nm [77]. Ein räumliches Zusammentreffen zweier Exzitonen mit folgender Anihilation ist also sehr unwahrscheinlich. Beide Signale $\Delta PL/PL$ und $\Delta PC/PC$ wurden simultan mit zwei Lock-In Verstärkern detektiert und sind damit genau vergleichbar. Durch die gezeigte lineare Abhängigkeit der PL von der Anregungsdichte gibt $\Delta PL/PL$ genau den vom zweiten Laserpuls über stimulierte Emission induzierten Einbruch der Exzitonpopulation wieder. Anders als z.B. die differentielle Transmission ist $\Delta PL/PL$ prinzipiell nicht von anderen Quellen wie z.B. dem Ausbleichen des Grundzustands überlagert und

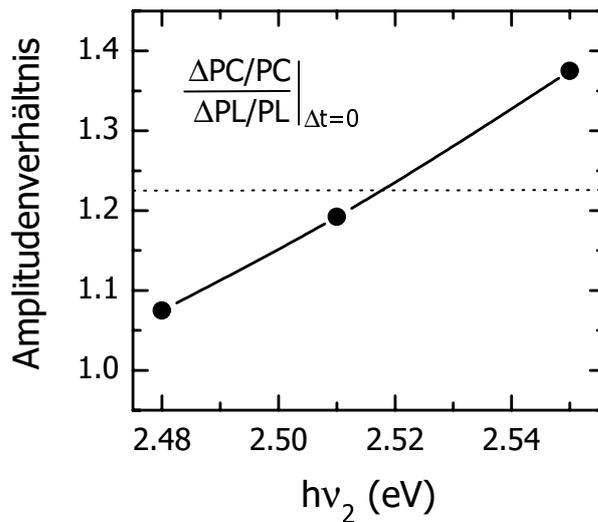


Abbildung 5.4:
Amplitudenverhältnis der Reduktion von Photostrom und Photolumineszenz durch den zweiten Laserpuls, in Abhängigkeit von dessen Photonenenergie $h\nu_2$. Die gepunktete Linie entspricht dem Wert am Schwerpunkt der inhomogenen Zustandsbesetzung bei 2.52 eV.

gibt somit ein präzises Maß für die stimulierte Emission.

Nach Abbildung 5.3 b wird die Exzitonenpopulation durch stimulierte Emission bei $h\nu_2 = 2.51$ eV demnach um etwa 3% reduziert. Zugleich führt dies zur Reduktion des Photostromes um nahezu 3%. Zusammen mit dem Wissen um eine lineare Zunahme des Photostromes mit der Anregeintensität bedeutet dies, daß im Prinzip der gesamte Photostrom von Exzitonen generiert wird. Denn anders generierter Photostrom, z.B. durch direkte Erzeugung von freien Elektron-Loch Paaren, würde nicht auf den Effekt der stimulierten Emission reagieren und bliebe daher vom zweiten Laserpuls unberührt. Entsprechende Messdaten bei leicht variiertener Photonenenergie $h\nu_2$ zeigen, daß hier jedoch zwischen verschiedenen Niveaus innerhalb der inhomogenen Zustandsbesetzung genauer differenziert werden muß.

5.1.3 Abhängigkeit von der Photonenenergie

Eine Änderung der Photonenenergie $h\nu_2$ des zweiten Laserpulses innerhalb der Bande für stimulierte Emission wirkt durchaus unterschiedlich auf Photostrom und Photolumineszenz. Abbildung 5.4 zeigt das Amplitudenverhältnis von Photostrom- zu Photolumineszenzänderung, d.h. $\frac{\Delta PC/PC}{\Delta PL/PL} \Big|_{\Delta t=0}$. Mit steigender Photonenenergie wird die Reduktion des Photostromes deutlich stärker als die Reduktion der Photolumineszenz. Mit anderen Worten, die Entvölkerung der Exzitonen im energetisch höherliegenden Bereich der inhomogenen Zustandsverteilung hat einen deutlich stärkeren Einfluß auf die Photostromausbeute als die Entvölkerung von energetisch tiefer liegenden Zuständen. Das bedeutet, daß der Beitrag von Exzitonen zum Photostrom mit deren energetischer Lage innerhalb der inhomogenen Zustandsverteilung von Zuständen ansteigt.

Die Dissoziation des Exzitons geht einher mit einem Ladungstransfer auf ein benachbartes konjugiertes Segment bzw. Molekül. Dazu muß die Energie des Exzitons höher sein als die der beiden daraus hervorgehenden Polaronen. Man kann nun davon ausgehen, daß die Energie der Polaronen in ähnlicher Weise inhomogen verbreitert ist wie

die Energie der Exzitonen [169]. Ein konjugiertes Segment mit einer niedrigen Exzitonenergie sollte demnach auch ein niedriges Energieniveau für Polaronen aufweisen. In Abbildung 5.5 sind die verbreiterten Exzitonenzustände skizziert.

Daraus ergibt sich folgendes Bild: Je höher die Energie eines Exzitons, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, daß es in der Nachbarschaft energetisch günstige Niveaus für die Polaronen gibt, und desto höher ist folglich auch die Dissoziationswahrscheinlichkeit.

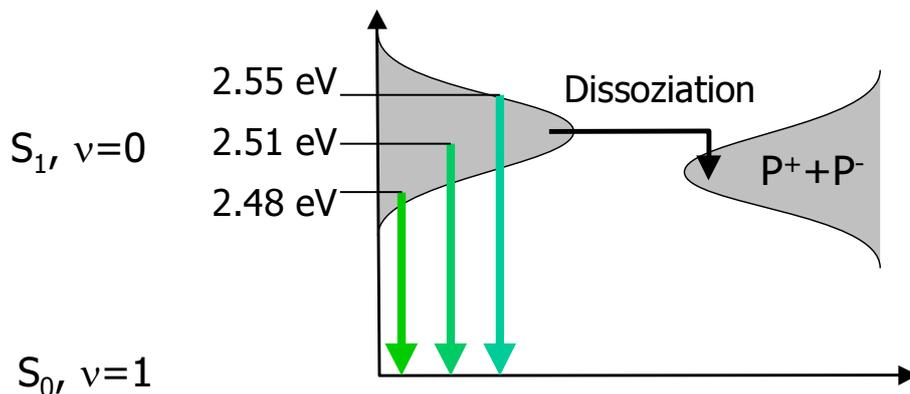


Abbildung 5.5: Dissoziation in einem ungeordneten System, das energetisch inhomogen verbreitert ist: Je höher die (relative) Energie des Singulett-Exzitons, desto größer die Wahrscheinlichkeit, einen energetisch günstigen Platz für dissoziierte Polaronen in der Umgebung zu finden, desto größer also die Dissoziationswahrscheinlichkeit.

Dieser Einfluß der inhomogenen Verbreiterung in amorphen Systemen auf die Dissoziation von neutralen Anregungen ist mit Abbildung 5.4 direkt gezeigt. Exzitonen, die sich energetisch 30 meV oderhalb der mittleren Exzitonenergie von 2.52 eV befinden, haben eine um 30 % größere Dissoziationswahrscheinlichkeit als Exzitonen, deren Energie 30 meV unterhalb des Mittelwertes liegt.

5.1.4 Exzitonendissoziation versus direkte Ladungsträgererzeugung

Um zu klären, ob der *gesamte* Photostrom von der Dissoziation der Exzitonen herrührt oder ob evtl. ein Teil der freien Ladungsträger direkt erzeugt wird, muß die Reduktion der Exzitonendichte durch den zweiten Puls mit der Reduktion des Photostromes verglichen werden, und zwar integriert über die gesamte energetische Zustandsbesetzung der Exzitonen. Die spektral integrierte, relative Reduktion der Exzitonendichte ist gegeben durch

$$\frac{\Delta n_{\text{Exziton}}}{n_{\text{Exziton}}} = \int \frac{\Delta PL}{PL} \Big|_{h\nu_2, \Delta t=0} \cdot B(h\nu_2) dh\nu_2, \quad (5.3)$$

wobei $\frac{\Delta PL}{PL} \Big|_{h\nu_2, \Delta t=0}$ die Amplitude der Photolumineszenzreduktion durch den zweiten Laserpuls bei der Photonenenergie $h\nu_2$ ist und $B(h\nu_2)$ die Zustandsbesetzung der Ex-

zitonenverteilung bei der Energie $h\nu_2$. Entsprechend ist die spektral integrierte Photostromreduktion gegeben durch

$$\int \left. \frac{\Delta PC}{PC} \right|_{h\nu_2, \Delta t=0} \cdot B(h\nu_2) dh\nu_2 . \quad (5.4)$$

Wenn der *gesamte* Photostrom durch Dissoziation von Exzitonen erzeugt wird, muß die spektral integrierte Photostromänderung gleich der spektral integrierten Photolumineszenzänderung sein, d.h. die Ausdrücke 5.3 und 5.4 müssen identisch sein.

Die Variation von $\Delta PC/PC$ bzw. $\Delta PL/PL$ mit der Photonenenergie des zweiten Laserpulses $h\nu_2$ soll mit einer linearen Abhängigkeit angenähert werden. Weiterhin entspricht die Zustandsbesetzung $B(h\nu_2)$ einer (symmetrischen) Gauß-Verteilung [130, 169]. Damit können die Integrale in den Gleichungen 5.3 und 5.4 durch den Integranden an der spektralen Position der maximalen Zustandsbesetzung bei $h\nu_2 = 2.52$ eV ersetzt werden. Hier ist nach Abbildung 5.4 die Photostromreduktion 1.2-fach stärker als die Photolumineszenzreduktion. Der gemessene Wert größer eins ist durch den nichtlinearen Beitrag zum Photostrom über die bimolekulare Anihilation bedingt. Im Anhang A wird der nichtlineare Beitrag zu PC und PL bestimmt. Nach der dort ausgeführten Rechnung sollte bei Berücksichtigung der nichtlinearen Beiträge die Photostromänderung das 1.3-fache der Photolumineszenzänderung betragen, wenn der Photostrom vollständig aus der Exzitonendissoziation hervorgeht.

Das gemessene Verhältnis von $\Delta PC/PC$ zu $\Delta PL/PL$ liegt also ca. 10 % unter dem errechneten Wert. Damit zeigt die Messung, daß 90 % des Photostroms aus der Exzitonendissoziation hervorgeht und nicht aus direkter optischer Erzeugung freier Ladungsträger.

Damit ist gezeigt, daß der praktisch der gesamte Photostrom durch Dissoziation von Exzitonen generiert wird. Die direkte Anregung von freien Ladungsträgern kann auf kleiner 10 % abgeschätzt werden, was für eine Exzitonen-Bindungsenergie deutlich oberhalb von kT bei Raumtemperatur spricht. Diese Aussage gilt zunächst nur für die Dissoziation bei moderaten elektrischen Feldstärken von etwa 10^4 V/cm, also z.B. bei organischen Solarzellen. Bei höheren Feldstärken, wie sie z.B. in organischen Leuchtdioden vorherrschen, steigt jedoch die Dissoziationswahrscheinlichkeit von Exzitonen stark an [12]. Die direkte Anregung von freien Ladungsträgern dürfte hier eine noch kleinere Rolle spielen.

5.1.5 Dynamik der Exzitonendissoziation

Der zeitliche Verlauf des $\Delta PC/PC$ -Signals in Abbildung 5.1 spiegelt die Dynamik der Exzitonendissoziation wieder. Die Abklingzeit der Photolumineszenzreduktion $\Delta PL/PL$ beträgt bei dieser Messreihe 180 ps und spiegelt damit die Exzitonendauer in der Probe wieder. Die Abklingzeit der Photostromreduktion $\Delta PC/PC$ hingegen beträgt mit 70 ps lediglich die Hälfte. Es gibt hierzu zwei grundsätzlich verschiedene Erklärungsansätze:

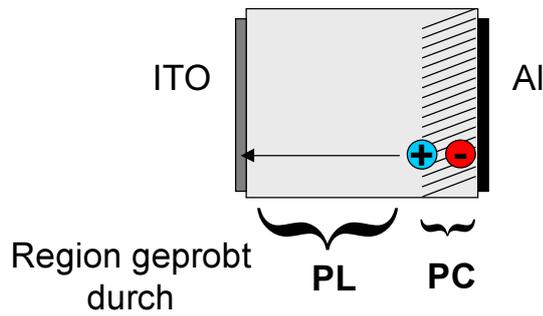


Abbildung 5.6:

Bedeutung des Quenching an der Aluminiumelektrode für optisch (PL) und elektrisch detektierte Signale (PC). Die Probe wird vom Pumpimpuls nahezu homogen angeregt, daher wird die PL von der gesamten Probentiefe emittiert. Der PC dagegen wird in einer dünnen Schicht nahe der Metallelektrode generiert.

1. Alle Exzitonen können prinzipiell zum Photostrom beitragen, die Dissoziation der Exzitonen geschieht aber mit einer zeitabhängigen Rate, die binnen etwa 70 ps abklingt, oder
2. Nur eine Sub-Population der Exzitonen kann zum Photostrom beitragen; diese Sub-Population hat eine Lebensdauer von 70 ps.

Für beide Alternativen gibt es experimentelle Hinweise, eine definitive Aussage kann hier nicht gemacht werden. Entsprechend der erstgenannten Möglichkeit finden Lanzani *et al.*, daß die Dissoziation der Exzitonen binnen der ersten Pikosekunden nach optischer Anregung deutlich wahrscheinlicher ist als gegen Ende der Exzitonenlebensdauer [208, 209]. Begründet wird dies mit der Migration der Anregungen innerhalb der inhomogen verbreiterten Zustandsverteilung im amorphen Polymerfilm, analog zu [169]. Diese Migration kann auf einer Zeitskala von wenigen Pikosekunden durch eine Rotverschiebung des Emissionsspektrums beobachtet werden [102, 106]. Lanzani *et al.* argumentieren nun, daß die Dissoziationswahrscheinlichkeit insbesondere *während* eines solchen Hopping-Prozesses deutlich erhöht ist, geben hierfür aber keine weitere Erklärung an.

Die zweite Alternative gilt in jedem Fall mindestens zu einem bestimmten Grade. So weist das verwendete MeLPPP wie die meisten konjugierten Polymere eine um Größenordnungen größere Loch- als Elektronenleitfähigkeit auf [28, 100]. Dies hat zur Folge, daß der weitaus größte Teil des Photostromes in Bereichen der Probe nahe der Anode, d.h. der Aluminiumelektrode, generiert wird. Elektronen (negative Polaronen P^-) die nahe der Kathode erzeugt werden, rekombinieren dagegen mit hoher Wahrscheinlichkeit mit der großen Schar entgegenkommender Löcher. In einem Abstand von wenigen Nanometern zur Aluminiumoberfläche gibt es einen effektiven Energietransfer zum Metall, der die Lebensdauer der Anregungen verkürzt [35, 95].

Wie in Abbildung 5.6 skizziert, geben die optisch detektierten Signale $\Delta T/T$ und $\Delta PL/PL$ dagegen die Lebensdauer der Exzitonen im Bulk wieder, die vom Quenching am Metall nicht betroffen ist. Die an $\Delta PC/PC$ abgelesenen 70 ps als Dauer der Exzitonendissoziation entsprechen also mit hoher Wahrscheinlichkeit lediglich der mittleren Exzitonenlebensdauer nahe des Aluminiums. Gezielte Messungen der Exzitonenlebensdauer in der Nähe von Metallkontakten könnten hier zu einer endgültigen Klärung beitragen.

5.1.6 Bimolekulare Anihilation

Bisher, wie z.B. in Abbildung 5.1, wurde ein zur Verzögerungszeit Δt symmetrischer Beitrag zu $\Delta PL/PL$ und $\Delta PC/PC$ abgezogen. Im vorliegenden Abschnitt erlaubt dieses Signal die Analyse der Wechselwirkung zwischen den exzitonenischen Anregungen im konjugierten Polymerfilm. Darüber hinaus kann die Diffusionslänge der Exzitonen im Film bestimmt werden.

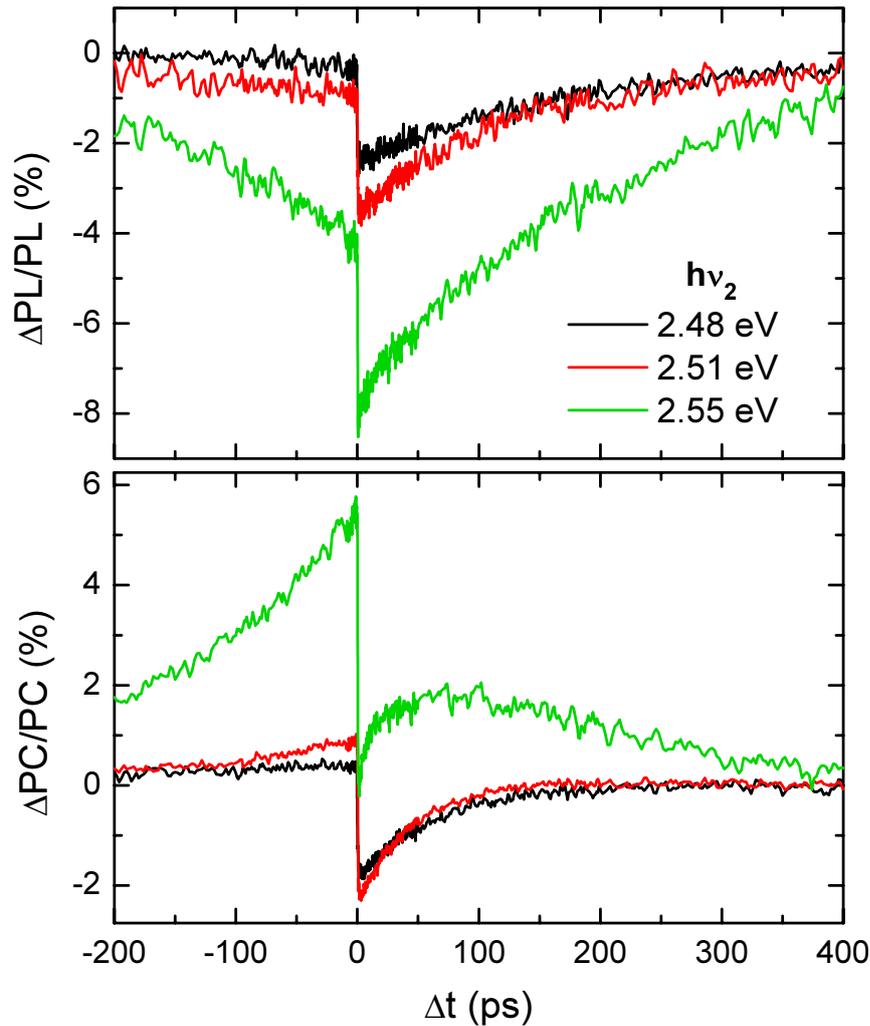


Abbildung 5.7: $\Delta PL/PL$, $\Delta PC/PC$ in Abhängigkeit von $h\nu_2$. Die Pumpenergie beträgt 40 nJ. Insbesondere bei hohen Photonenenergien des zweiten Laserpulses macht sich die bimolekulare Anihilation von Exzitonen bemerkbar. Sie äußert sich als zur Verzögerungszeit Δt symmetrisches Signal, welches die Photolumineszenz reduziert und den Photostrom erhöht.

Abbildung 5.7 zeigt die vom zweiten Laserpuls induzierte Photolumineszenzänderung $\Delta PL/PL$ und Photostromänderung $\Delta PC/PC$ für verschiedene Photonenenergien $h\nu_2$ des zweiten Laserpulses. Alle Photonenenergien liegen hierbei noch innerhalb der ersten vibronischen Seitenbande der Photolumineszenz und weisen damit stimulierte Emission

auf, wie an den Signaleinbrüchen bei $\Delta t = 0$ zu erkennen ist. Die Stärke des Signaleinbruchs durch SE bei $\Delta t = 0$ steigt wie zuvor in Abschnitt 5.1.3 diskutiert mit der Photonenenergie des zweiten Laserpulses $h\nu_2$. Dies entspricht dem spektralen Verlauf der Photolumineszenzintensität und damit dem Wirkungsquerschnitt für die stimulierte Emission.

Mit zunehmender Photonenenergie $h\nu_2$ des zweiten Laserpulses wird das Signal der stimulierten Emission überlagert von einem Beitrag, der insbesondere bei negativer Verzögerungszeit Δt gut sichtbar ist. Die Abklingzeit zu negativem Δt ist unabhängig von $h\nu_2$ und beträgt etwa 160 ps, stimmt also mit der Lebensdauer der Exzitonen im Material überein. Eine negative Verzögerungszeit bedeutet, daß der zweite Puls zuerst appliziert wird. Insbesondere bei der hohen Photonenenergie $h\nu_2=2.55$ eV wird offensichtlich, daß auch bei Verzögerungszeiten $\Delta t > 0$ ein zusätzlicher Beitrag auftaucht.

In der folgenden Diskussion soll angenommen werden, daß das bei hohen Photonenenergien $h\nu_2$ überlagerte Signal symmetrisch zu Δt ist.

Abbildung 5.8 a) zeigt das $\Delta PC/PC$ -Signal in Abhängigkeit von der Intensität des ersten Laserpulses. Hier zeigt sich insbesondere bei niedrigen Anregeintensitäten eine starke Überlagerung zum bereits bekannten Photostromeinbruch. Abbildung 5.8 b) zeigt dieselben Daten, jedoch wurde ein zu Δt symmetrischer, monoexponentieller Zerfall abgezogen. Die Zerfallszeit wurde dabei zu $\tau = 160$ ps gewählt. Wie am flachen Signalverlauf in Abbildung 5.8 b ersichtlich ist, wird für $\Delta t < 0$ die Überlagerung durch den monoexponentiellen Zerfall sehr gut beschrieben. Dasselbe gilt für $\Delta t > 0$: In Abbildung 5.8 a erscheint die zeitliche Dynamik des Signaleinbruchs durch stimulierte Emission noch stark von der Anregeintensität abhängig. Durch die Subtraktion des monoexponentiellen Zerfalls jedoch gleichen sich die Kurven stark an, wie man es auch erwartet. Schließlich sollte die stimulierte Emission bei genügend kleinen Intensitäten nicht von der Anregeintensität abhängen.

Dem „eigentlichen“ Signal der vom zweiten Laserpuls induzierten stimulierten Reduktion der Exzitonendichte bei $\Delta t \geq 0$ ist also ein Signal symmetrisch zu Δt überlagert. Zusammengefaßt besitzt es folgende Eigenschaften:

- Es ist symmetrisch zur Verzögerungszeit Δt ;
- Die Abklingzeit entspricht der Exzitonendauer (160 ps);
- Die Amplitude steigt mit $h\nu_2$;
- Die Photolumineszenz sinkt mit $\Delta t \rightarrow 0$;
- Der Photostrom steigt mit $\Delta t \rightarrow 0$.

Insbesondere die Symmetrie zu Δt läßt darauf schließen, daß das Signal durch bimolekulare Anihilation (BMA) entsteht, bei der sich zwei Exzitonen gegenseitig auslöschen. BMA zeigt sich z.B. in einer Absenkung der Photolumineszenzausbeute oder des Querschnitts für stimulierte Emission bei hohen Anregungsdichten [39], ebenso führt BMA zu einer Verkürzung der Lebensdauer der Singulett-Exzitonen [76, 104]. Im folgenden Abschnitt soll erläutert werden, warum die gegenseitige Vernichtung von Exzitonen dennoch zu einer Photostromerhöhung führen kann.

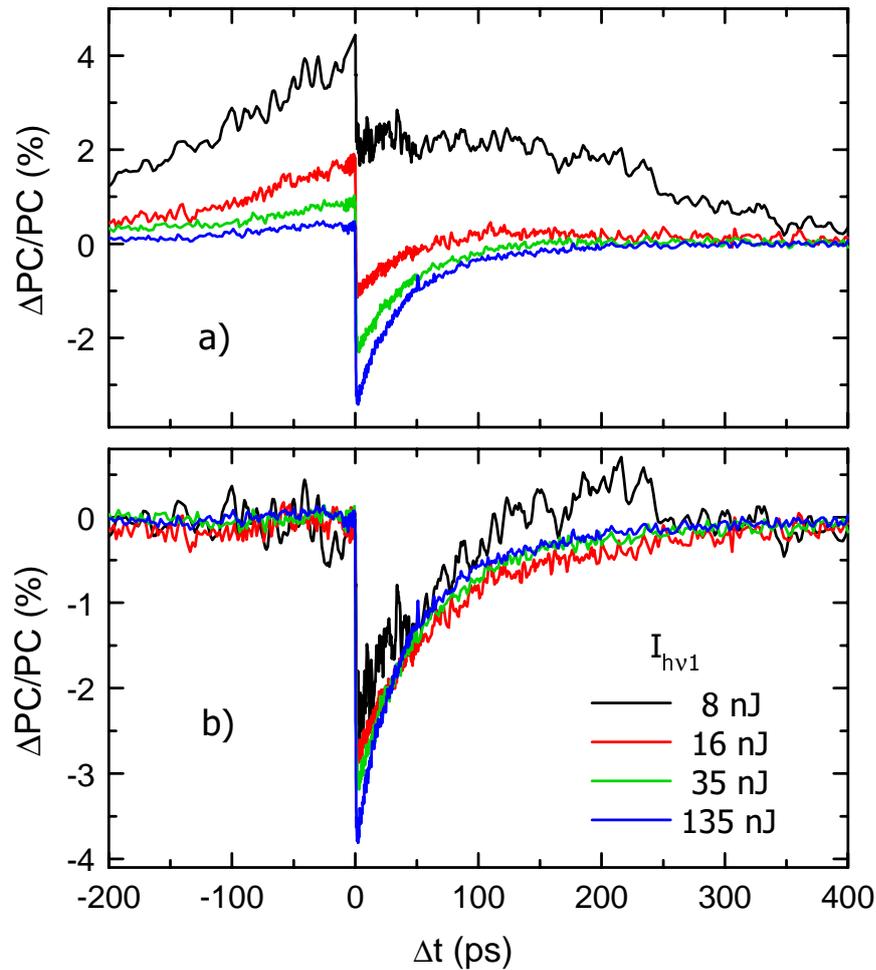


Abbildung 5.8: a) $\Delta PC/PC$ gemessen bei $h\nu_2=2.51$ eV. Variiert wird die Anregungsintensität $I_{h\nu_1}$. Je höher die Anregungsintensität, desto geringer fällt der (relative) Effekt der BMA aus, da die BMA sättigt. b) zeigt dasselbe Signal wie in a), jedoch wurde ein zu Δt symmetrischer, monoexponentieller Zerfall abgezogen.

Photostromerhöhung durch bimolekulare Anihilation

Die Exzitonenbindungsenergie hängt von dem elektronischen Anregungszustand ab. Nach dem in Abschnitt 1.1.1 vorgestellten Modell zur Berechnung der elektronischen Zustände von konjugierten Polymeren sinkt die Exzitonenbindungsenergie zu höheren Anregungszuständen [1]. Damit sollte die Dissoziationswahrscheinlichkeit umso höher sein, je größer die Energie des (neutralen) Anregungszustands ist. Köhler *et al.* konnten zeigen, daß die Struktur des Photostromspektrums mit der errechneten Ausdehnung (und damit Bindungsenergie) des jeweiligen Anregungszustands korreliert [109].

Mittels ultrakurzzeitspektroskopischer Messungen konnte sehr direkt nachgewiesen werden, daß auch eine zweistufige Anregung von Exzitonen in einen höheren elektronischen Zustand ($S_n \leftarrow S_1$) mit einem zweiten Laserpuls zu einer Erhöhung der Dissoziationsrate führt [57, 59, 180]. Diese Ergebnisse sind zeitgleich zu dieser Arbeit gewonnen

worden. Ein solcher höherer elektronischer Anregungszustand kann abgesehen von ein- oder mehrstufiger optischer Anregung durch *bimolekulare Anihilation* (BMA) von einfach angeregten Exzitonen erzeugt werden. Der Prozeß ist in Abbildung 5.9 skizziert. Zwei Singulett-Exzitonen im niedrigsten angeregten Zustand S_1 anihilieren, wobei eines

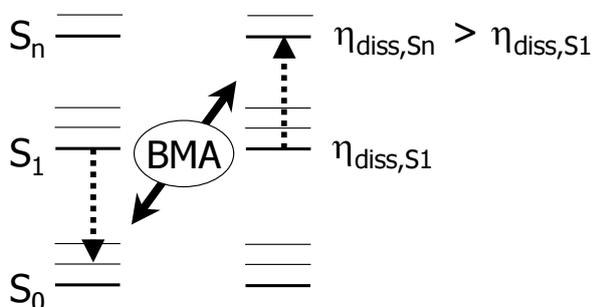


Abbildung 5.9:

Die bimolekulare Anihilation von zwei S_1 -Exzitonen auf benachbarten Molekülen. Durch Energietransfer zwischen den Molekülen geht ein Molekül in den Grundzustand über, das andere in einen höheren angeregten Zustand $S_{n>1}$ mit der Dissoziationswahrscheinlichkeit η_{diss,S_n} .

in den Grundzustand übergeht und das andere in einen höheren elektronischen Zustand $S_{n>1}$.

Die bimolekulare Anihilation kann nur dann zu einer Erhöhung des Photostromes führen, wenn die Dissoziationswahrscheinlichkeit von S_n die Dissoziationswahrscheinlichkeit von S_1 um mehr als das Doppelte übertrifft, d.h. $\eta_{\text{diss},S_n} > 2 \cdot \eta_{\text{diss},S_1}$. Es gibt Hinweise darauf [40, 103], direkt konnte dies jedoch noch nicht gezeigt werden.

Das Photostrom- oder Photolumineszenz-Korrelationsexperiment kann prinzipiell nur Effekte zeigen, die durch direkte oder indirekte Wechselwirkung zwischen beiden Laserpulsen entstehen. Jeder der zwei Laserpulse generiert also (mindestens) eins der an der BMA beteiligten Exzitonen. Bei $\Delta t = 0$ ist die gemessene BMA am stärksten, da dann das Produkt aus den Exzitonpopulationen der beiden Laserpulse am größten ist. Die Photolumineszenz bricht zu $\Delta t = 0$ hin ein, da durch die BMA Exzitonen vernichtet werden. Der Photostrom hingegen steigt zu $\Delta t = 0$ hin an. Da trotz der Anihilation von Exzitonen die Photostromausbeute durch BMA ansteigt, muß sich die Dissoziationswahrscheinlichkeit durch die $S_n \leftarrow S_1$ -Anregung mehr als verdoppeln.

Weiterhin spricht auch die Abhängigkeit der Stärke des überlagerten Signals von der Photonenenergie $h\nu_2$ des zweiten Laserpulses für BMA als Ursache: Die BMA muß linear mit der Absorption des zweiten Laserpulses skalieren. Der zweite Laserpuls wird mindestens 100-fach schwächer absorbiert als der erste Laserpuls bei $h\nu_1 = 3.1$ eV. Als Maß für die Absorption kann die unter Beleuchtung gemessene Photostrom/Photolumineszenzausbeute benutzt werden. Wie aus Messwerten von PC, PL unter Beleuchtung mit nur einem der beiden Laserpulse ersichtlich, ist die Exzitonenerzeugung durch den ersten Laserpuls bei $h\nu_1 = 3.1$ eV etwa 100fach größer als durch den zweiten Puls bei $h\nu_2 = 2.51$ eV. Abbildung 5.10 zeigt die Amplitude des überlagerten symmetrischen Signals bei einer Pumpenergie von 40 nJ, zusammen mit der Amplitude vom gesamten Photostrom und Photolumineszenz, die vom zweiten Laserpuls *allein* erzeugt wird.

Der starke Anstieg der Amplitude mit der Photonenenergie des zweiten Laserpulses $h\nu_2$ spiegelt offensichtlich den Verlauf der Probenabsorption bei $h\nu_2$ wieder. Damit ist BMA eindeutig für den in Δt symmetrischen Signalanteil verantwortlich.

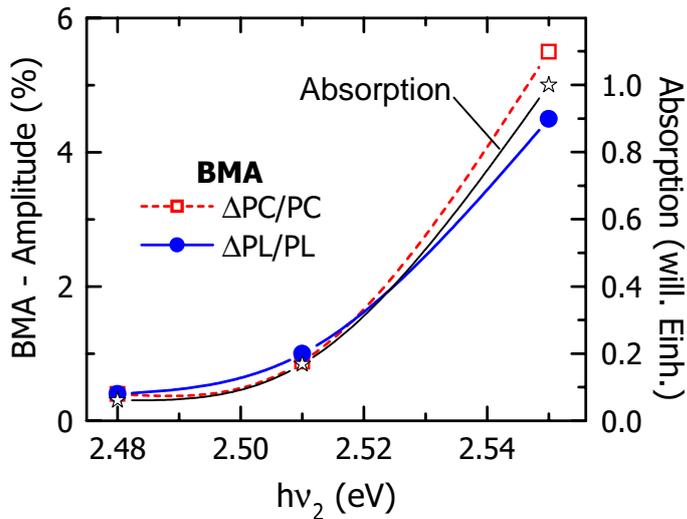


Abbildung 5.10:
Der Effekt der bimolekularen Anihilation von Exzitonen auf $\Delta PC/PC$, $\Delta PL/PL$ an der reinen Polymerprobe, in Abhängigkeit von $h\nu_2$. Die BMA skaliert linear mit der Absorption von $h\nu_2$.

Um bimolekular zu anihilieren, müssen sich die Exzitonen zunächst „finden“, d.h. der BMA ist Diffusion der Exzitonen vorgeschaltet. Die Abhängigkeit der BMA von der Pumpintensität erlaubt damit eine Bestimmung der Diffusionslänge. Je höher die Pumpintensität des ersten Laserpulses, desto höher die Wahrscheinlichkeit, daß ein vom zweiten Laserpuls generiertes Exziton bimolekular mit einem vom ersten Laserpuls generierten Exziton anihiliert. Ist die Dichte der vom ersten Laserpuls erzeugten Exzitonen genügend groß, so ist die Wahrscheinlichkeit für bimolekulare Anihilation nahe eins. Eine weitere Erhöhung der Intensität führt dann nicht zu einer Verstärkung der BMA, wodurch die (relative) Reduktion mit steigender Pumpintensität in Abbildung 5.8 erklärt ist.

Von Bedeutung ist nun, ob die Exzitonmigration durch gerichteten Transport zu energetisch tiefliegenden Molekülen getrieben ist, oder ob sie thermisch getriebene (ungerichtete) Diffusion ist (Random Walk). Hierzu liefert auch die Einzelmolekülspektroskopie wertvolle Informationen. Bei Raumtemperatur sind danach die Voraussetzungen für Diffusion erfüllt (Abschnitt 4.5.1), d.h. in der folgenden Modellierung der Daten wird von einer dreidimensionalen Diffusion der Exzitonen ausgegangen (3D-Random Walk).

Die durch Kreuzkorrelation zweier Laserpulse erzeugte Photostromänderung $\Delta PC/PC$ erlaubt eine fast *untergrundfreie* Messung der bimolekularen Anihilation und ist damit deutlich empfindlicher als z.B. einfache Messungen der leistungsabhängigen Photolumineszenzausbeute. Das soll im folgenden ausgenutzt werden, um die Diffusionslänge der Exzitonen zu bestimmen.

Zur BMA mit ihren Auswirkungen auf Photostrom und Photolumineszenz kann es nur kommen, wenn die vom ersten Laserpuls ($h\nu_1 = 3.1$ eV) angeregten Exzitonen die vom zweiten Laserpuls angeregten Exzitonen erreichen, d.h. wenn mindestens eine Anregung des ersten Pulses innerhalb des Diffusionsvolumens V_D der Anregung des zweiten

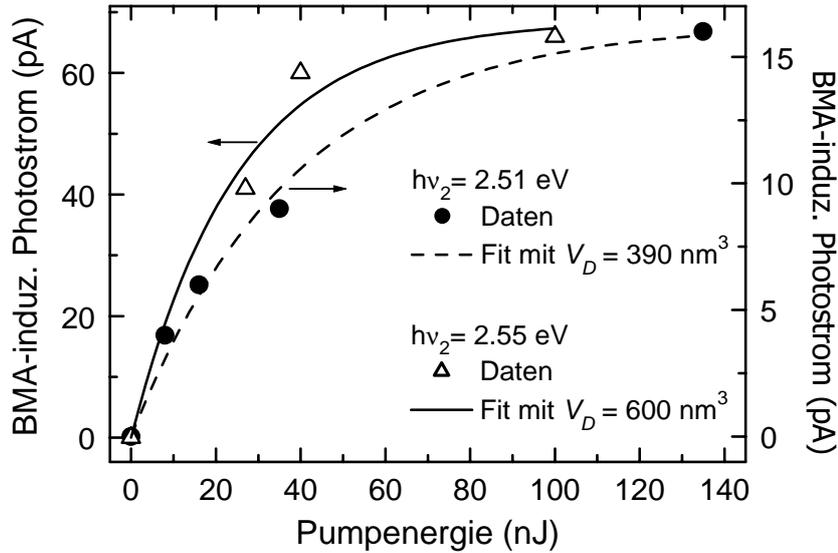


Abbildung 5.11: Die durch BMA induzierte absolute Photostromänderung für verschiedene Pumpenergien des ersten Laserpulses bei $h\nu_1=3.1$ eV. Sie entspricht der Amplitude der bei $\Delta t \lesssim 0$ beobachteten Photostromerhöhung in Abbildung 5.8 a. Die Kurven sind Rechnungen nach Gleichung 5.5 mit dem im Graphen angegebenen Wert für das Exziton-Diffusionsvolumen V_D .

Pulses liegt. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist

$$\begin{aligned}
 P(\geq 1 \text{ Exziton in } V_D) &= 1 - P(0 \text{ Exziton in } V_D) \\
 &= 1 - \left(\frac{V - V_D}{V}\right)^{N_{h\nu_1}} = 1 - \left(1 - \frac{V_D}{V}\right)^{N_{h\nu_1}}, \quad (5.5)
 \end{aligned}$$

wobei V_D das Diffusionsvolumen, V das angeregte Probenvolumen und $N_{h\nu_1}$ die Zahl der applizierten Photonen des ersten Laserpuls ist.

Das Modell wird zur Bestimmung des Diffusionsvolumens V_D an die experimentell beobachtete BMA-induzierte Photostromänderung angepasst. Die entsprechende Änderung der Photolumineszenzausbeute fällt schwächer aus und wird nicht verwendet. Es wird angenommen, daß der durch BMA bedingte Photostromanstieg proportional zu $P(\geq 1 \text{ Exziton in } V_D)$ ist. Abbildung 5.11 zeigt die Anpassung des Modells nach Gleichung 5.5 an die experimentellen Daten. Der in der Abzisse aufgetragene, durch BMA induzierte Photostrom entspricht dem *absoluten* Wert der bei $\Delta t \lesssim 0$ beobachteten Photostromerhöhung in Abbildung 5.8. Die Modellanpassung wurde für zwei Photonenenergien des zweiten Laserpulses $h\nu_2 = 2.51$ eV bzw. 2.55 eV vorgenommen und ergibt ein Diffusionsvolumen von $V_D = 500 \pm 100 \text{ nm}^3$. Unter Annahme dreidimensionaler Diffusion entspricht das einer Diffusionslänge von

$$r_D = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \cdot \frac{V_D}{\pi}} = 10.6 \pm 1 \text{ nm}.$$

Dies ist in passabler Übereinstimmung mit der vollkommen unabhängig bestimmten Exzitonendiffusionslänge von 14 nm nach [77].

Die Anwendbarkeit von Gleichung 5.5 zur Modellierung der BMA-Amplitude impliziert, daß bereits *ein* Zusammentreffen zweier Exzitonen unweigerlich zur Anihilation führt. Wäre die Wahrscheinlichkeit für BMA auch bei einem räumlichen Zusammentreffen der Exzitonen $P(\text{BMA}) \ll 1$, so sollte ein Sättigungseffekt der BMA in Abbildung 5.11 erst bei deutlich größeren Anregungsdichten auftreten.

5.2 Erzeugung von Polaronen und Polaronenpaaren

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die Exzitonendissoziation als Quelle für photoinduzierte freie Ladungsträger identifiziert. Weiterhin ergab die Bestimmung der Dissoziationsdynamik, daß die freien Ladungsträger während der gesamten Exzitonendauer auf einer Zeitskala von ≈ 100 ps generiert werden. Letzteres scheint im Widerspruch zu Messungen, die in vergleichbaren Systemen eine Ladungsträgergeneration binnen < 100 fs nach optischer Anregung postulieren [132, 133]. Im vorliegenden Abschnitt wird gezeigt, daß sich auf einer Zeitskala von 100 fs neben den bereits diskutierten Exzitonen auch Polaronenpaare als weitere Anregungszustände mit einer Ausbeute von 10 % bilden.

5.2.1 Polaronenpopulation

Aus spektral aufgelösten Messungen der differentiellen Transmission von spektral sehr breiten Pulsen, kombiniert mit statischen elektrischen Feldern oder Magnetresonanzverfahren ist bekannt, daß die geladenen Moleküle konjugierter Polymere ein gegenüber dem neutralen Molekül verändertes Absorptionsspektrum aufweisen (Abschnitt 1.1.2). Aufgrund der starken Elektron-Phonon-Wechselwirkung in konjugierten Polymeren wird die Ladung als *Polaron* bezeichnet. Im Falle von MeLPPP zeigen die Polaronen eine ausgeprägte Absorption bei 1.9 eV [198, 199], die sowohl eine optische Detektion der Ladungsträger im Polymerfilm als auch deren gezielte Anregung erlaubt. Hierzu wird wiederum das im vorhergehenden Abschnitt benutzte Experiment mit zwei nacheinander applizierten Laserpulsen identisch angewandt, lediglich die Photonenenergie des zweiten Laserpulses wird auf $h\nu_2 = 1.9$ eV geändert.

Zunächst wird die differentielle Transmission $\Delta T/T$ des zweiten Laserpulses gemessen, also die vom ersten Laserpuls induzierte Transmissionsänderung bei 1.9 eV. Sie ist in Abbildung 5.12 a) mit offenen Kreisen dargestellt. $\Delta T/T$ ist negativ, was wie erwartet eine photoinduzierte Absorption (PIA) anzeigt. Die Zeitabhängigkeit kann für $\Delta t > 100$ ps durch einen monoexponentiellen Zerfall mit $\tau = 200$ ps beschrieben werden (angepasste Kurve in Abbildung 5.12 a). Diese Abklingzeit ist der in Abschnitt 5.1 bestimmten Exzitonendauer von 180 ps sehr nahe. Die Lebensdauer von Ladungsträgern sollte jedoch deutlich länger sein [32, 65]. Für einen genauen Vergleich ist das Signal der stimulierten Emission (SE) mit inversem Vorzeichen im selben Graphen geplottet (gepunktet). Das Zeitverhalten der stimulierten Emission ist durch die Lebensdauer der S_1 -Exzitonen bestimmt. Die Transienten der SE und PIA verlaufen für $\Delta t > 20$ ps praktisch parallel, daher ist anzunehmen, daß auch die PIA durch S_1 -Exzitonen be-

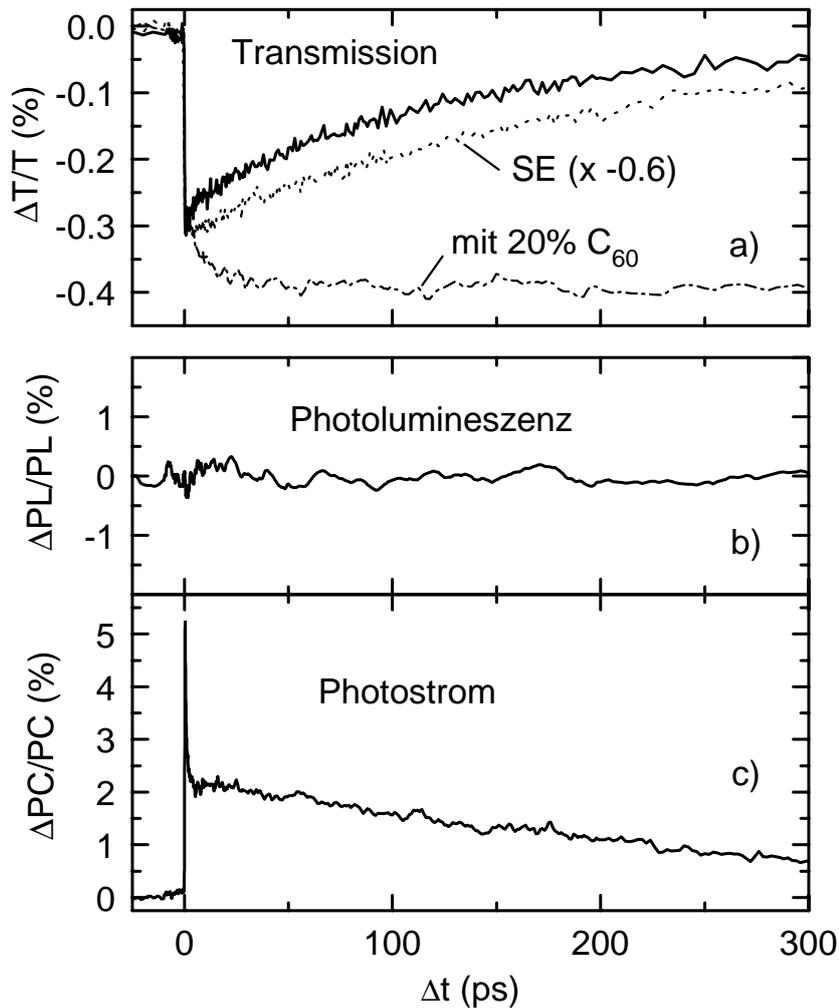


Abbildung 5.12: $\Delta T/T$ (a), $\Delta PL/PL$ (b), $\Delta PC/PC$ (c), gemessen an der reinen MeLPPP-Probe bei $h\nu_2=1.9\text{ eV}$. In (a) ist außerdem zum Vergleich das Signal einer Probe mit 20% des Elektronenakzeptors C_{60} gezeichnet (Strich-Punkt) und $\Delta T/T$ der stimulierten Emission (SE) bei $h\nu_2=2.49\text{ eV}$ hinzugefügt (gepunktet). Letzteres ist dem Graphen 5.1 entnommen.

stimmt ist. Verantwortlich für die PIA dürfte ein Übergang aus S_1 in einen höheren elektronischen Anregungszustand S_n sein.

Lediglich eine kleiner Anteil von etwa 10% der Amplitude der PIA bei 1.9 eV zeigt im Vergleich zur SE-Transienten in den ersten Pikosekunden einen deutlich schnelleren Zerfall. Diese Abweichungen rühren von den geladenen Molekülen (Polaronen) her. Die Eignung der Messung zum Nachweis von Ladungsträgern kann einfach gezeigt werden: Durch Zugabe von stark elektronenaffinen funktionalisierten C_{60} -Molekülen wird ein Elektronentransfer vom Polymer zum C_{60} induziert und somit die Zahl der Polaronen im Polymer stark erhöht. Dies ist insbesondere Thema des nachfolgenden Kapitels 6. Die ebenfalls in Abbildung 5.12 a eingezeichnete $\Delta T/T$ -Transiente einer Vergleichsprobe mit ca. 20% C_{60} weist tatsächlich die von Polaronen erwartete, sehr langlebige PIA auf

und bestätigt die Absorptionsbande der Polaronen bei $h\nu_2 = 1.9\text{ eV}$.

Bei dieser C_{60} -Konzentration werden etwa 95 % aller Exzitonen binnen ca. 10 ps zu getrennten Polaronen dissoziiert. Bei $\Delta t = 10\text{ ps}$ entspricht die Dichte der Exzitonen in der reinen MeLPPP-Probe also in etwa der Dichte von Polaronen in der mit 20 % C_{60} versetzten Probe. Die in etwa gleich große Amplitude der PIA der reinen MeLPPP-Probe (von Exzitonen dominiert) und der PIA der Probe mit 20 % C_{60} (von Polaronen dominiert) zeigt also, daß Exzitonen und Polaronen einen in etwa gleich großen Wirkungsquerschnitt für Absorption bei 1.9 eV besitzen.

Schließlich ergeben sich damit folgende Abschätzungen: Die PIA-Transiente (offene Kreise in Abbildung 5.12 a) setzt sich zusammen durch photoinduzierte Absorption der Exzitonen ($S_n \leftarrow S_1$) und Absorption durch photogenerierte Polaronen. Die PIA-Transiente entspricht zu etwa 90 % dem Verlauf der SE-Transienten, sie ist demzufolge zu 90 % durch den exzitonenischen $S_n \leftarrow S_1$ -Übergang bedingt und zu etwa 10 % durch Absorption der Polaronen. Aufgrund des identischen Absorptionsquerschnittes von Exzitonen und Polaronen bei $h\nu_2 = 1.9$ folgt, daß in der reinen Polymerprobe ca. 10% der Exzitonen zu Polaronen dissoziieren. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß es sich hierbei jedoch um Coulomb-gebundene Paare von Polaronen handelt.

5.2.2 Dissoziation von Polaronenpaaren

In Abbildung 5.12 b) ist die Änderung der Photolumineszenz (PL) gezeigt, die von dem zweiten Laserpuls bei $h\nu_2 = 1.9\text{ eV}$ induziert wird. Im Rahmen der experimentellen Auflösung von ca. 0.3 % kann keine Beeinflussung der PL detektiert werden. Photolumineszenz wird durch strahlende Rekombination von Exzitonen erzeugt. Offensichtlich ändert die Anregung der Exzitonen in höhere elektronische Zustände durch den zweiten Laserpuls die Photolumineszenzausbeute nicht. Das ist plausibel, da ein Exziton im höheren Anregungszustand S_n binnen weniger Femtosekunden durch interne Konversion in den ersten angeregten Zustand S_1 relaxiert und von dort wie gehabt strahlend zerfallen kann [56, 57, 59]. Ebenfalls ist keine Änderung der Photolumineszenz dadurch zu erwarten, daß der zweite Laserpuls zum Teil von Polaronen absorbiert wird.

Der Photostrom in Abbildung 5.12 c) dagegen wird durch die Einwirkung des zweiten Laserpulses bei $h\nu_2 = 1.9\text{ eV}$ um mehrere Prozent erhöht. Es sind verschiedene Szenarien denkbar, die zu einer Erhöhung der Photostromausbeute führen. Da oben gezeigt wurde, daß Exzitonen den größten Anteil der Absorption bei $h\nu_2$ bedingen, liegt es zunächst nahe, den Grund für die Photostromerhöhung beim vom zweiten Laserpuls induzierten $S_n \leftarrow S_1$ -Übergang zu suchen. Im vorhergehenden Abschnitt 5.1.6 wurde bereits gezeigt, daß höher angeregte Exzitonen im Vergleich zum S_1 -Exziton eine deutlich größere Dissoziationswahrscheinlichkeit aufweisen.

Die Photostromänderung hat jedoch eine von den Singulett-Exzitonen deutlich verschiedene Dynamik. So setzt sich das Signal zu etwa gleichen Teilen aus einer extrem schnellen Komponente mit einer Abklingzeit von 2 ps und einem langlebigen Anteil mit einer Zeitkonstante von ca. 300 ps zusammen. Singulett-Exzitonen als Urheber der Photostromerhöhung scheiden also aus. Ihr Anteil kann auf kleiner 10% des Gesamtsignals abgeschätzt werden.

Auch ist die „Befreiung“ von Ladungen aus tiefliegenden Fallenzuständen ein denkbare Szenario der Photostromerhöhung, doch ist dies ebenfalls nicht mit der Dynamik der $\Delta PC/PC$ -Transienten vereinbar. Wie in Abbildung 5.12 a anhand der mit 20 % des Elektronenakzeptors C_{60} versetzten Probe gezeigt, ist die Population der Polaronen während des Meßzeitraumes von $\Delta t_{\max} = 400$ ps praktisch konstant. Dies sollte insbesondere auch für Ladungen in Fallenzuständen in der reinen Polymerprobe gelten. Die Befreiung der Polaronen aus Fallenzuständen kann also nicht die beobachtete Dynamik von $\Delta PC/PC$ erklären. Das bedeutet nicht unbedingt, daß die Befreiung aus Fallen nicht stattfindet, jedoch ist die Fallen-Dichte mit ca. $2 \cdot 10^{16}$ 1/cm³ [122] so hoch, daß der Weg des Polarons zur Elektrode durch zahlreiche Fallen gezeichnet ist. Eine einzige Befreiung durch einen (ultrakurzen) Laserpuls hat insofern einen nur schwachen Einfluß auf die Photostromausbeute.

Es ist vielmehr davon auszugehen, daß der zweite Laserpuls neutrale Anregungen dissoziiert, die *nicht* mit Singulett-Exzitonen identisch sind. Wie eingangs erwähnt, zeigen bei 1.9 eV außer den Exzitonen nur die Polaronen nennenswerte PIA. Folglich wird die Photostromerhöhung $\Delta PC/PC$ einer vom zweiten Laserpuls induzierten Dissoziation von schwach Coulomb-gebundenen Polaronen, sogenannten *Polaronenpaaren* zugeordnet. Hinweise auf die Existenz derartiger Paare ergaben sich in den letzten Jahren aus verschiedenen Experimenten [53, 55, 161]. Die Eigenschaften der Polaronenpaare sind in Abschnitt 1.4.3 zusammengefaßt.

5.3 Dynamik der Polarisations-Anisotropie

Die Dynamik der Polarisations-Anisotropie von Exzitonen erlaubt Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit der Energietransferprozesse, wie bereits in Kapitel 4 mittels der Einzelmolekülspektroskopie gezeigt wurde. Entsprechend kann die Anisotropie anderer Spezies wie der Polaronen Aufschluß über Ladungstransferprozesse geben. In diesem Abschnitt wird die Messung der Polarisations-Anisotropie dazu dienen, zwischen der Dissoziation innerhalb eines Polymermoleküls und der Dissoziation durch Ladungstransfer zu benachbarten Molekülen unterscheiden zu können.

Die physikalische Bedeutung der Anisotropie im Polymerfilm und deren Dynamik in amorphen Polymerfilmen soll zunächst am Beispiel der stimulierten Emission demonstriert werden, gemessen bei $h\nu_2 = 2.5$ eV (s. Abschnitt 5.1).

In dem Experiment zur Messung der stimulierten Emission über die differentielle Transmission kann der linear polarisierte Pumpimpuls nur jene Moleküle anregen, die entlang seiner Polarisationsachse ein nichtverschwindendes Übergangsdipolmoment aufweisen. Das Analoge gilt für die vom linear polarisierten zweiten Laserpuls induzierte stimulierte Emission. Ein Ensemble von perfekt anisotropen Molekülen, die entlang der Polarisationsachse eines der beiden Laserpulse ausgerichtet sind, wird also kein Signal der stimulierten Emission geben. Für ein Ensemble von zufällig orientierten Molekülen erhält man durch Integration [115] für den Wirkungsquerschnitt σ für stimulierte Emis-

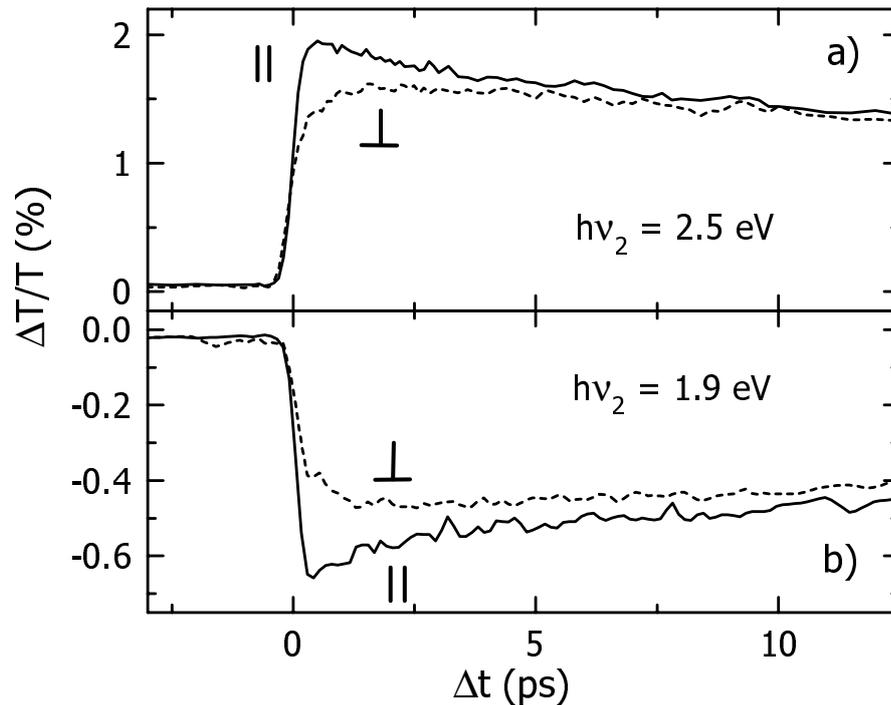


Abbildung 5.13: Differentielle Transmission bei $h\nu_2=2.5\text{ eV}$ (SE, oberer Graph) bzw. $h\nu_2=1.9\text{ eV}$ (PIA, unterer Graph). Es sind die Signale für parallel polarisierte Laserpulse (durchgezogen) sowie senkrecht zueinander polarisierte Pulse gezeigt (gestrichelt).

sion bei parallel (σ_{\parallel}) bzw. senkrecht zueinander polarisierten Laserpulsen (σ_{\perp})

$$\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} = \frac{3}{1}. \quad (5.6)$$

Sind die Laserpulse $h\nu_1$ und $h\nu_2$ parallel zueinander polarisiert, so sollte demnach das Signal der stimulierten Emission dreifach stärker sein als bei senkrecht zueinander polarisierten Laserpulsen.

Abbildung 5.13 a) zeigt die differentielle Transmission $\Delta T/T$ für beide Polarisationsanordnungen bei $h\nu_2 = 2.5\text{ eV}$. Die Polarisation liegt stets innerhalb der Probenebene (senkrechter Einfall der Laserstrahlen). Das Signal zeigt in beiden Fällen stimulierte Emission, die bei $\Delta t = 0$ einsetzt. Für senkrecht polarisierte Pulse bleibt das Signal zunächst wie erwartet deutlich unter dem entsprechenden Signal für parallel polarisierte Pulse, die beiden Signale nähern sich aber binnen weniger Pikosekunden auf gleiches Niveau an.

Dasselbe gilt für die photoinduzierte Absorption (PIA), die bei einer Photonenenergie des zweiten Laserpulses von $h\nu_2 = 1.9\text{ eV}$ gemessen wird (Abbildung 5.13 b). Auch hier ist das Signal bei senkrecht zueinander polarisierten Laserpulsen zunächst deutlich schwächer. Nach wenigen Pikosekunden jedoch spielt die relative Polarisation der Laserpulse keine wesentliche Rolle mehr, das Polarisationsgedächtnis der Probe ist verloren gegangen. Aus den beiden Kurven läßt sich die Zeitabhängigkeit der Anisotropie der

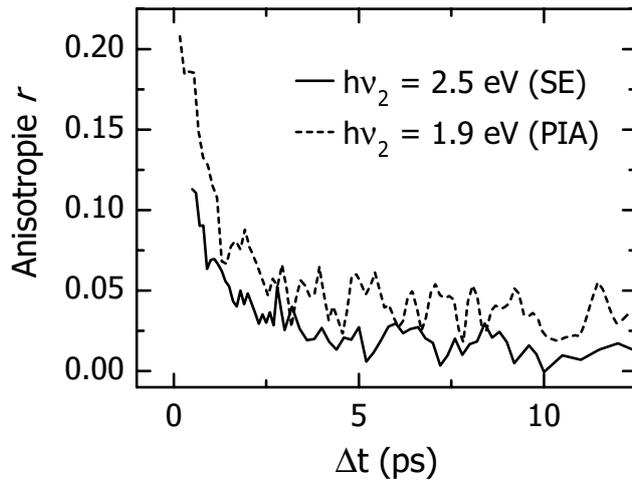


Abbildung 5.14:
Das zeitliche Verhalten der Anisotropie der differentiellen Transmission bei $h\nu_2=2.5\text{ eV}$ (SE, durchgezogen) bzw. $h\nu_2=1.9\text{ eV}$ (PIA, gestrichelt), berechnet nach Gleichung 5.7.

Anregungen in der Probe bestimmen. Die Anisotropie r ist definiert durch [89]

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2 \cdot I_{\perp}}, \quad (5.7)$$

demnach beträgt der theoretische Wert mit Gleichung 5.6 $r_{\text{theo}} = 0.4$.

In Abbildung 5.14 ist die Anisotropie gegen die Verzögerungszeit Δt aufgetragen. Das Experiment zeigt eine von Anfang an geringere Anisotropie von $r_{\text{exp}} = 0.2$ im Bereich der PIA ($h\nu_2 = 1.9\text{ eV}$), die binnen 2 ps gegen Null abfällt. Im Bereich der stimulierten Emission beträgt der Startwert bei $\Delta t = 0$ sogar nur $r_{\text{exp}} = 0.12$.

Eine Vorzugsrichtung der Moleküle gegenüber einer Laserpolarisation kann ausgeschlossen werden, ebenso die Existenz von Domänen in der Größenordnung der Meßfläche von ca. 0.5 mm^2 (Probestrahl). Unabhängig voneinander durchgeführte Experimente an verschiedenen Proben zeigen vergleichbare Ergebnisse. Folglich muß bei genügend hoher Zeitauflösung der theoretische Wert für ungeordnete Systeme von perfekt linearen Absorbern/Emittern von $r = 0.4$ erreicht werden. Offensichtlich geht aber bereits während der Dauer der Laserpulse von $\tau \approx 150\text{ fs}$ ein großer Teil der Anisotropie in der Probe verloren.

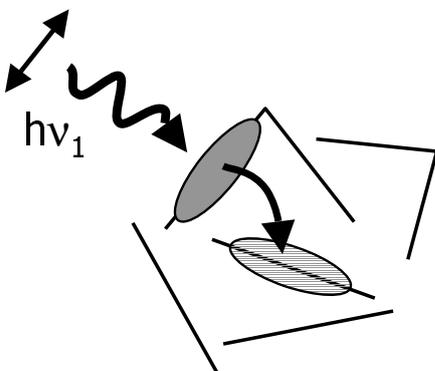


Abbildung 5.15:
Der Mechanismus zum Verlust der Polarisationsanisotropie im Polymerfilm. Der linear polarisierte Pumpimpuls regt bevorzugt eine zur Polarisation parallel orientierte Polymerkette an. Durch ultraschnelle Migration des Exzitons zu benachbarten Ketten bzw. Kettensegmenten mit einer i.A. anderen Orientierung geht die Anisotropie der Exzitonen binnen 2 ps verloren.

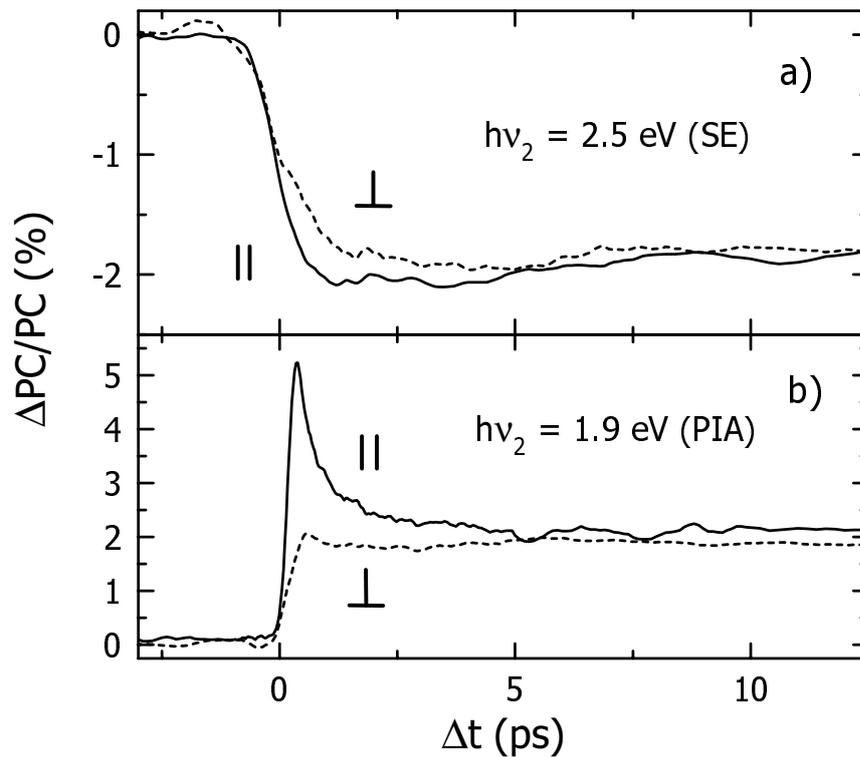


Abbildung 5.16: Relative Photostromänderung, induziert durch den zweiten Laserpuls bei $h\nu_2=2.5 \text{ eV}$ (a) bzw. $h\nu_2=1.9 \text{ eV}$ (b). Es sind die Signale für parallel polarisierte Laserpulse (durchgezogen) sowie senkrecht zueinander polarisierte Pulse gezeigt (gestrichelt).

Der ultraschnelle Verlust der Anisotropie weist auf eine entsprechend schnelle Migration der exzitonicen Anregungen im Polymerfilm hin. In Abbildung 5.15 ist das Prinzip skizziert: Der linear polarisierte Pumpimpuls regt bevorzugt die Polymerketten an, die parallel zur Laserpolarisation liegen. Durch die Herstellung des Polymerfilms im Aufschleuderverfahren aus der Lösung sind die Moleküle im Film völlig ungeordnet. Durch Migration der Exzitonen zu benachbarten Ketten bzw. Kettensegmenten mit einer meist verschiedenen Orientierung geht die Anisotropie der Exzitonenpopulation verloren.

Die verschieden stark ausgeprägte Anisotropie von SE und PIA unterstreicht, daß die PIA bei $h\nu_2 = 1.9 \text{ eV}$ außer von Singulett-Exzitonen noch von anderen Anregungen, den Polaronenpaaren, herrührt. Der Unterschied in der Anisotropie kommt in der vom zweiten Laserpuls induzierten Photostromänderung $\Delta PC/PC$ noch wesentlich stärker zur Geltung. Abbildung 5.16 a) zeigt den durch stimulierte Emission erzeugten Photoströmeinbruch, wie er in Abschnitt 5.1 bereits diskutiert wurde. In Übereinstimmung mit dem Signal von $\Delta T/T$ bei dieser Photonenenergie, sind die Amplitude und der Signalverlauf von $\Delta PC/PC$ nur wenig von der Polarisation des zweiten Laserpulses beeinflusst.

Ganz anders die Photoströmerhöhung, $\Delta PC/PC$ gemessen bei $h\nu_2 = 1.9 \text{ eV}$, gezeigt

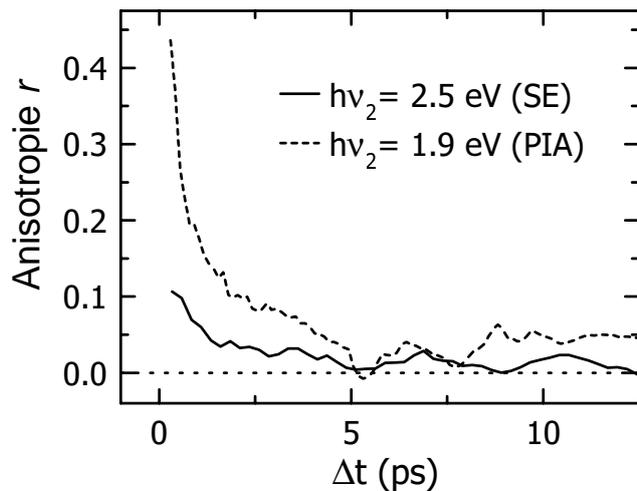


Abbildung 5.17:

Das zeitliche Verhalten der Anisotropie von $\Delta PC/PC$ bei $h\nu_2=2.5\text{ eV}$ (SE, durchgezogen) bzw. $h\nu_2=1.9\text{ eV}$ (PIA, gestrichelt), berechnet nach Gleichung 5.7.

im unteren Teil von Abbildung 5.16. Der schnelle Signalabfall während der ersten Pikosekunden nach optischer Anregung verschwindet komplett für senkrecht zueinander polarisierte Laserpulse. Die Differenz der Polarisationsabhängigkeit macht deutlich, daß die vom zweiten Laserpuls induzierte Photostromänderung bei den Phototonenenergien $h\nu_2 = 2.5\text{ eV}$ bzw. $h\nu_2 = 1.9\text{ eV}$ auf unterschiedliche Zustände zurückgeführt werden muß. Der Photostromeinbruch bei $h\nu_2 = 2.5\text{ eV}$ ist eindeutig das Resultat stimulierter Emission. Die Polarisationsabhängigkeit von $\Delta PC/PC$ gibt hier folglich die Anisotropie der Exzitonpopulation zum jeweiligen Zeitpunkt Δt an. Die Photostromerhöhung bei $h\nu_2 = 1.9\text{ eV}$ zeigt eine vollkommen andere Polarisationsabhängigkeit und kann somit nicht Folge einer Anregung von S_1 -Exzitonen in höhere elektronische Zustände sein. Wie eingangs erwähnt wurde, zeigen außer den Exzitonen die geladenen Moleküle (Polaronen bzw. Polaronenpaare) eine ausgeprägte Absorption bei 1.9 eV . Damit kann auch aus der Polarisationsanisotropie geschlossen werden, daß die Photostromerhöhung bei $h\nu_2 = 1.9\text{ eV}$ auf die Anregung der Polaronenpaare in höhere Zustände zurückgeht.

Eine präzisere Aussage ist durch die Analyse der Anisotropie möglich. Die aus $\Delta PC/PC$ bei beiden Photonenenergien $h\nu_2$ errechnete Anisotropie ist in Abbildung 5.17 aufgetragen. Die Anisotropie von $\Delta PC/PC$ bei $h\nu_2 = 2.5\text{ eV}$ beträgt bei $\Delta t = 0$ wieder $r = 0.12$, d.h. wie bei den $\Delta T/T$ -Messungen. Die Anisotropie von $\Delta PC/PC$ bei $h\nu_2 = 1.9\text{ eV}$ hingegen erreicht anfangs Werte von $r = 0.44$, d.h. sogar leicht über dem theoretischen Wert für ein vollkommen ungeordnetes System von linearen Absorbieren/Emittieren. Eine größere Anisotropie kann z.B. durch größere Domänen von Molekülen mit ähnlicher Orientierung hervorgerufen werden, dies dürfte im vorliegenden Fall in Anbetracht der Probenherstellung (Aufschleudern aus der Lösung auf ein Glassubstrat) und des großen Meßspots von 0.5 mm^2 allerdings nicht zutreffen. Damit ist gezeigt, daß die *gesamte* Photostromerhöhung auf die Dissoziation von Polaronenpaaren durch den zweiten Laserpuls bei $h\nu_2 = 1.9\text{ eV}$ zurückgeht.

Das Verhalten der Anisotropie von $\Delta PC/PC$ bei den verschiedenen Photonenenergien $h\nu_2$ kann wie folgt zusammengefasst werden: Bei $h\nu_2 = 2.5\text{ eV}$ wird der Photostrom durch stimulierte Emission an **Exzitonen** reduziert.

- Die Anisotropie der Exzitonenpopulation bleibt mit $r \leq 0.1$ deutlich unter der theoretischen Erwartung von $r_{\text{theo}} = 0.4$
 - Ein großer Teil der Anisotropie geht binnen $\tau_{\text{Exp}} = 300$ fs verloren.
 - Migration der Exzitonen zu benachbarten Molekülen bzw. Molekülsegmenten ist schneller als $\tau_{\text{Exp}} = 300$ fs.
- Die Anisotropie geht binnen 2 ps gegen Null

Bei $h\nu_2 = 1.9$ eV wird der der Photostrom durch die Dissoziation von **Polaronenpaaren** durch den zweiten Laserpuls erhöht.

- Die Anisotropie der Population von Polaronenpaaren erreicht den theoretisch erwarteten Wert von $r_{\text{theo}} = 0.4$.
 - Die Anisotropie ist anfangs voll ausgeprägt, ein Verlust während $\tau_{\text{Exp}} = 300$ fs wird nicht beobachtet.
 - Die Polaronenpaare befinden sich zunächst auf den Molekülen, die vom ersten Pumpuls angeregt wurden (*Intraketten-Polaronenpaare*).
 - Das Polaronenpaar wird (durch Exzitonendissoziation) erzeugt, bevor das Exziton zu einem anderen Molekül mit einer anderen Orientierung migriert.
- Innerhalb von ca. 2 ps klingt die Anisotropie gegen Null ab.

5.3.1 Vergleich mit theoretischen Modellen

Die hier gezeigte direkte experimentelle Beobachtung der *ultraschnellen* Exzitonendissoziation, die in der Bildung eines Ladungsträgerpaares *auf* dem optisch angeregten Molekül mündet (Intraketten-Polaronenpaar), wurde parallel zu dieser Arbeit von Arkhipov *et al.* in einer theoretischen Arbeit vorhergesagt [6, 7].

Das im folgenden vorgestellte Modell von Arkhipov *et al.* erlaubt eine einheitliche Beschreibung der Abhängigkeiten des Photostromes von der Photonenenergie und des elektrischen Feldes und erklärt auch das schnelle Auftauchen von Ladungsträgern nach optischer Anregung [6, 7]. Es geht von einer Exzitonendbindungsenergie von $E_b \approx 0.4$ eV aus. Die Idee des Modells ist in Abbildung 5.18 dargestellt.

Optische Anregung in höhere Schwingungsniveaus: Es wird ein gebundenes Elektron-Loch Paar, ein S_1 -Exziton mit einer Bindungsenergie von $E_b \approx 0.4$ eV optisch erzeugt. Es wird vorausgesetzt, daß die Anregung in einen höheren Schwingungszustand erfolgt. Es werden Schwingungen mit der Gesamtenergie E_{vib} angeregt. Die Schwingungsmoden thermalisieren zunächst auf dem Molekül binnen $\tau \approx 100$ fs und etablieren eine lokale effektive Temperatur $T_{\text{eff}}(t)$, die deutlich über der Umgebungstemperatur liegen kann. Die Energie dissipiert dann auf einer Zeitskala von $\tau < 1$ ps über eine intermolekulare Kopplung der Schwingungen in die Umgebung.

Die Dissoziation: Die Ladungsträger befinden sich in einem Potential aus gegenseitiger Anziehung und externem Feld \mathbf{F} nach Gleichung 1.6. Zur Dissoziation des Exzitons muß die Energiebarriere E_{barrier} überwunden werden, wobei Arkhipov einen thermisch getriebenen Prozeß annimmt. Die ausschlaggebende Temperatur ist jedoch nicht

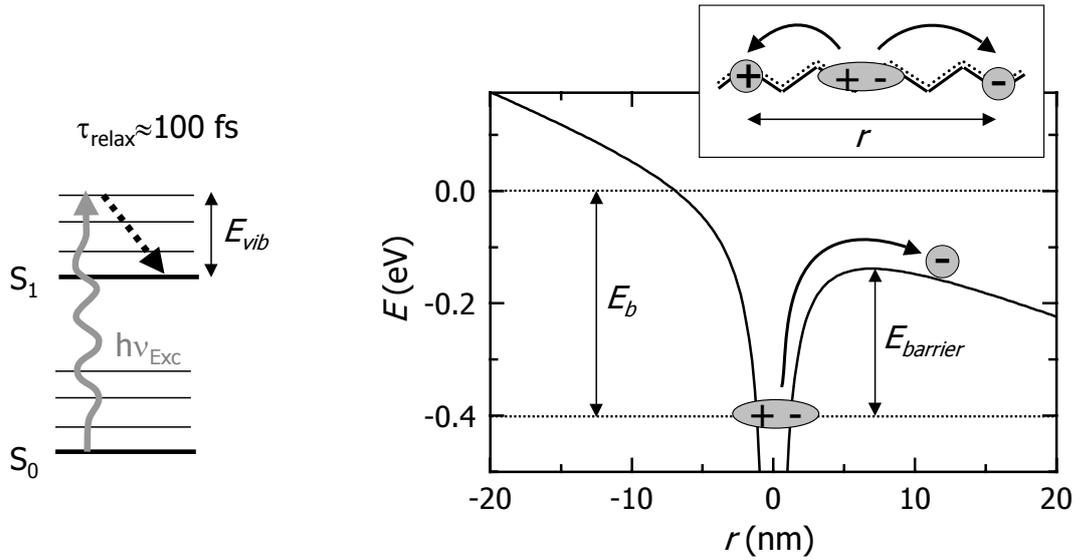


Abbildung 5.18: Der Mechanismus zur Dissoziation von „heißen“ Exzitonen nach Arkhipov *et al.* [7]: Die optische Anregung findet in höhere Schwingungsniveaus statt, wodurch die thermische Energie E_{vib} lokal auf der Kette deponiert wird und zu einer thermisch aktivierten Überwindung der Coulomb-Barriere E_{barrier} führen kann. Binnen $\tau < 1$ ps dissipiert die thermische Energie in die Umgebung, was zu einer Absenkung der lokalen Temperatur führt und die Dissoziationswahrscheinlichkeit absenkt. Das skizzierte Potential ergibt sich für $F = 10^5$ V/cm.

die Umgebungstemperatur, sondern die stark zeitabhängige effektive Temperatur $T_{\text{eff}}(t)$ des betrachteten Moleküls. Die Dissoziationswahrscheinlichkeit $\eta_{\text{diss}}(t)$ wird nach einer Boltzmann-Funktion angesetzt:

$$\eta_{\text{diss}}(t) = \begin{cases} 1 & \text{für } E_{\text{barrier}} < 0 \\ \exp\left(-\frac{E_{\text{barrier}}}{k_B T_{\text{eff}}(t)}\right) & \text{für } E_{\text{barrier}} > 0 \end{cases}, \text{ mit}$$

$$E_{\text{barrier}} = E_b + e \sqrt{\frac{eF \cos \varphi}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r}}, \quad (5.8)$$

wobei E_b die Exzitonendissoziationsenergie ist, F der Betrag der elektrischen Feldstärke und φ der Winkel zwischen Molekülachse und elektrischem Feldvektor.

Auf dieser Basis kann sowohl die starke Feldabhängigkeit als auch die geringe Abhängigkeit der Photostromausbeute von der Umgebungstemperatur sehr gut erklärt werden. Weiterhin geht die Photonenenergie des Anregelichtes direkt über $E_{\text{vib}} = E_{h\nu} - E_{S_0 \rightarrow S_1}$ ein und auch diese Abhängigkeit wird gut wiedergegeben. An dieser Stelle ist die Aussage für die Dissoziationsdynamik von besonderer Bedeutung: Durch die schnelle Dissipation der thermischen Energie in die Umgebung binnen $\tau \approx 100$ fs und die exponentielle Abhängigkeit der Dissoziationsrate von T_{eff} impliziert das Modell der Dissoziation heißer Elektronen folgende Eigenschaften:

1. Der Großteil der Dissoziation ist binnen $\tau \approx 100$ fs abgeschlossen. Das Modell

erklärt also, warum die Ladungsträger trotz einer hohen Exzitonenbindungsenergie derartig schnell erzeugt werden.

2. Das Produkt dieser ultraschnellen Dissoziation ist ein Paar von Ladungsträgern, das auf *auf dem optisch angeregten* Molekül lokalisiert ist. Dieses Ladungsträgerpaar ist das in den vorgestellten Experimenten beobachtete Intraketten-Polaronenpaar, womit auch die hohe Anisotropie der Polaronenpaare erklärt werden kann.

In der theoretischen Beschreibung wird die optische Anregung des Exzitons in höhere vibronische Zustände vorausgesetzt. Dies ist hier erfüllt, da die Photonenenergie des Pumpimpulses mit $h\nu_2 = 3.1 \text{ eV}$ ca. 0.4 eV über der Bandkante von MeLPPP liegt.

Durch die sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen zur Dissoziationsdynamik von Exzitonen und dem theoretischen Modell zur Dissoziation heißer Exzitonen ist somit ein schlüssiges Bild zur Erzeugung von Ladungsträgern in Filmen konjugierter Polymere gezeichnet worden. Die hier vorgestellten experimentellen Ergebnisse unterscheiden sich jedoch in ihrer Aussage über das weitere Schicksal der Polaronenpaare von dem theoretischen Modell. Arkhipov geht in seinem Modell davon aus, daß ein durch Exzitonendissoziation erzeugtes Ladungsträgerpaar nicht wieder rekombinieren wird, sondern daß sich die Ladungsträger im externen elektrischen Feld unabhängig voneinander bewegen und zum Photostrom beitragen. Dies ist eine Näherung, die zumindest im hier gezeigten Experiment bei einer elektrischen Feldstärke von $F = 5 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ nicht gilt. In Abschnitt 5.1.4 wurde gezeigt, daß der gesamte Photostrom durch „langsame“ Exzitonendissoziation auf einer Zeitskala von $\tau \approx 100 \text{ fs}$ erzeugt wird. Die auf einer sub-ps Zeitskala erzeugten Polaronenpaare können demzufolge nicht zum Photostrom beitragen. Das Schicksal der Intraketten-Polaronenpaare ist also zumeist die Rekombination.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, daß parallel zu dieser Arbeit auch Experimente anderer Arbeitsgruppen die Rekombination von Polaronenpaaren untersuchten. Dort wurde ausgenutzt, daß das Verhältnis zwischen voller Dissoziation des Paares und der Rekombination vom externen Feld abhängt. Es konnte gezeigt werden, daß bei eingeschaltetem Feld erzeugte Polaronenpaare nach Abschalten des Feldes plötzlich rekombinieren, was zum Teil wieder zur Bildung von Exzitonen führt und sich als Emission von Fluoreszenzlicht nachweisen läßt [82, 160, 172]. Eine Aussage über den Charakter der Polaronenpaare (intramolekular oder intermolekular) oder die Quantenausbeute der Paare kann dort jedoch nicht gemacht werden.

5.3.2 Ausdehnung des Intraketten-Polaronenpaares

Die Beobachtung, daß praktisch 100 % der Intraketten-Polaronenpaare rekombinieren, erlaubt die Abschätzung der maximalen Ausdehnung der Intraketten-Polaronenpaare. Das Potential für ein positives Polaron im externen elektrischen Feld F und in einem Abstand r zu seinem negativ geladenen Partner ist gegeben durch

$$\varphi = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{e}{r} - F \cdot r, \quad (5.9)$$

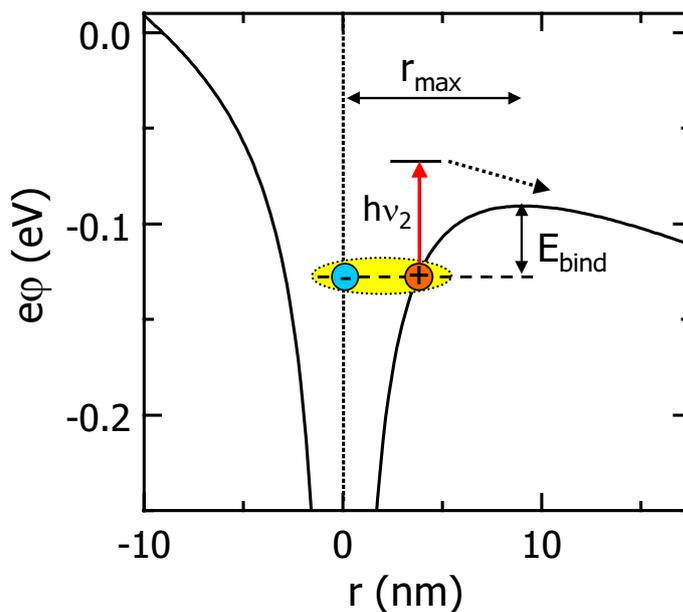


Abbildung 5.19: Potentialverlauf einer Ladung in der Nähe der entgegengesetzten Ladung. Zusätzlich ist das in den Proben bei Kurzschlußbetrieb (Solarzelle) anliegende, externe Feld von $F = 5 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ überlagert.

wobei die Dielektrizitätskonstante ϵ in konjugierten Polymeren entsprechend der Molekülgeometrie höchst anisotrop ist. Da ein genauer Wert der Dielektrizitätskonstante entlang der Molekülachse für MeLPPP nicht bekannt ist, wird hier der Mittelwert von $\epsilon = 3.5$ benutzt [191]. Die Abschätzung wird dadurch etwas gröber, verliert aber nicht ihre Gültigkeit.

Abbildung 5.19 zeigt den Potentialverlauf bei einem externen Feld von $F = 5 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$. Die Bindungsenergie E_{bind} des Polaronenpaares wird Null für den Abstand r_{max} , definiert durch

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\varphi}{dr} \right|_{r_{\text{max}}} &= 0 \\ \Leftrightarrow r_{\text{max}} &= \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon \cdot F}} = 9 \text{ nm}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Ist $r > r_{\text{max}}$, so ist das Polaronenpaar instabil, wird im elektrischen Feld dissoziieren und zum Photostrom beitragen. Dies wird im Experiment nicht beobachtet, daher muß der Radius der Polaronenpaare generell $r < r_{\text{max}} = 9 \text{ nm}$ sein. Die Konjugationslänge von MeLPPP beträgt etwa 6 nm [67]. Das Polaronenpaar dürfte somit auf einem konjugierten Segment lokalisiert sein und ist nicht etwa über die gesamte Polymerkette ausgedehnt. Letztere hat eine Länge von etwa 50 nm .

Der zweite Laserpuls bei $h\nu_2 = 1.9 \text{ eV}$ regt das Polaronenpaar in einen höheren elektronischen Zustand an, der oberhalb der Barriere des Coulombtrichters liegt und damit eine deutlich größere Dissoziationswahrscheinlichkeit aufweist.

5.4 Relative Ausbeute der Polaronenpaare

Die Intraketten-Polaronenpaare werden während der experimentellen Zeitauflösung von $\tau_{\text{Exp}} = 300$ fs aus der Exzitonendissoziation gebildet. Die quantitative Analyse der Amplituden von $\Delta T/T$ und $\Delta PL/PL$ im Bereich der stimulierten Emission erlaubt erstmals, den Anteil der quasi spontan dissoziierten Exzitonen direkt zu errechnen. Hierzu werden keine weiteren Materialkonstanten benötigt. Die folgenden Rechnungen beziehen sich auf die in Abbildung 5.1 gezeigten Transienten der differentiellen Transmission und Photolumineszenz.

Die differentielle Transmission $\Delta T/T$ ist bei zeitlichem Überlapp der beiden Laserpulse gegeben durch

$$\left. \frac{\Delta T}{T} \right|_{\Delta t=0} = \frac{N_1}{\pi r_1^2} \cdot \eta_{\text{Exziton}} \cdot \sigma_{\text{SE}} \quad , \quad r_1 \gg r_2. \quad (5.11)$$

Hier ist N_1 die Zahl der absorbierten Photonen des ersten Laserpulses bei $h\nu_1 = 3.1$ eV. Bei diesen Messungen ist der Durchmesser des ersten Laserpulses r_1 deutlich größer als der des zweiten Laserpulses r_2 . σ_{SE} ist der Wirkungsquerschnitt des Exzitons für stimulierte Emission und η_{Exziton} ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Anregung auch noch in Form eines Exzitons vorliegt und noch nicht zu einem Polaronenpaar dissoziiert ist.

Sowohl die absolute Photolumineszenzänderung ΔPL als auch die Photolumineszenzausbeute PL sind beide ebenfalls proportional zu η_{Exziton} , weshalb diese Abhängigkeit für die relative Änderung $\Delta PL/PL$ herausfällt:

$$\left. \frac{\Delta PL}{PL} \right|_{\Delta t=0} = -\frac{N_2}{\pi r_2^2} \cdot \frac{\sigma_{\text{SE}}}{1 + r_1^2/r_2^2}, \quad (5.12)$$

wobei N_2 die Zahl der applizierten Photonen des zweiten Laserpulses ist. Die Abhängigkeit von der Intensität des ersten Laserpulses fällt aus demselben Grund heraus wie η_{Exziton} (siehe auch Abschnitt 3.2.2). Die Strahlprofile sind hierbei als gaußförmig angenommen.

Die Verknüpfung von Gleichung 5.11 und 5.12 erlaubt die Bestimmung von η_{Exziton} :

$$\eta_{\text{Exziton}} = \frac{-\Delta T/T}{\Delta PL/PL} \bigg|_{\Delta t=0} \cdot \frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{r_1^2}{r_1^2 + r_2^2}. \quad (5.13)$$

Mit $N_1 = I_{h\nu_1}/h\nu_1 = 4.0 \cdot 10^{10}$, $N_2 = 39 \cdot 10^{17}$, $r_1 = 0.75$ mm und $r_2 = 0.9$ mm ergibt sich $\eta_{\text{Exziton}} \approx 90\%$ ($75\% < \eta_{\text{Exziton}} < 95\%$). Innerhalb von $\tau_{\text{Exp}} = 300$ fs dissoziieren demnach

$$\eta_{PP} = 1 - \eta_{\text{Exziton}} \approx 10\%$$

der Exzitonen zu Intraketten-Polaronenpaaren.

Die ultraschnelle Dissoziation von Exzitonen wurde bereits mehrfach in den letzten Jahren als Hauptursache für die nichtstrahlende Relaxation von Photoanregungen vermutet [161, 203]. Auf der anderen Seite wurde gezeigt, daß die Rekombination von

Polaronenpaaren auch wieder zu der Bildung von Exzitonen führen kann [82, 160, 172]. Da zum Teil jedoch Triplett-Exzitonen gebildet werden [97], senkt die Bildung von Polaronenpaaren in jedem Fall die Photolumineszenzausbeute. η_{Exziton} hängt insofern mit der maximal erreichbare Quanteneffizienz für Photolumineszenz zusammen und ist daher für Anwendungen wie organische Leuchtdioden eine wichtige Größe.

5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Wahrscheinlichkeit und Dynamik der Dissoziation von Exzitonen, der Erzeugung von Polaronenpaaren und der Erzeugung von freien Polaronen bestimmt. Abschließend kann aus den Erkenntnissen ein schlüssiges Szenario des Werdegangs der optischen Anregung entworfen werden; dieses ist in Abbildung 5.20 skizziert.

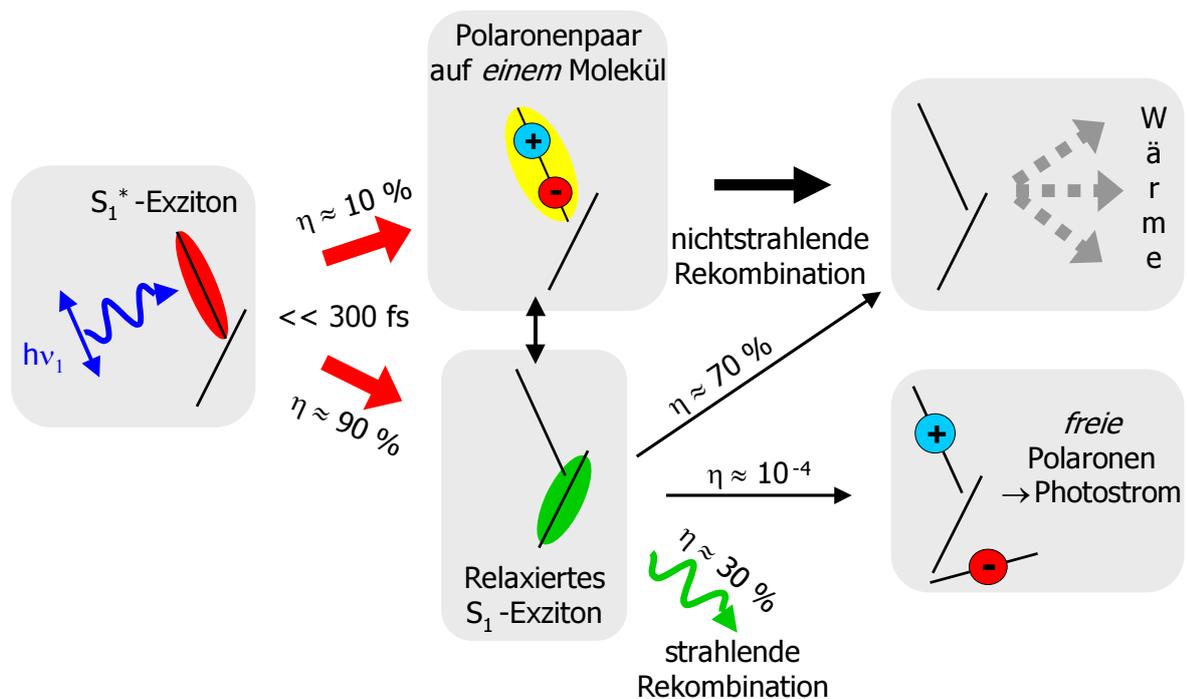


Abbildung 5.20:

Die zeitliche Entwicklung der optischen Anregung in einem amorphen Film aus konjugierten Polymerelementen. Das optisch angeregte Exziton ist zunächst in einem höheren vibronischen Zustand S_1^* , d.h. „heiß“. Es kann relaxieren oder spontan dissoziieren und ein PP generieren. Das PP wird zumeist nichtstrahlend rekombinieren, während das relaxierte Exziton auch strahlend rekombinieren kann sowie in einem geringen Maße zum Photostrom beiträgt.

Bei den verwendeten Anregungsphotonen mit $h\nu_1 = 3.1$ eV ist das optisch angeregte Exziton zunächst in einem höheren vibronischen Zustand S_1^* , d.h. „heiß“. Zumeist

wird die vibronische Energie in die Umgebung dissipieren, was zum relaxierten Exziton S_1 führt. Mit einer ca. 10%-igen Wahrscheinlichkeit jedoch wird die vibronische Überschussenergie zur Dissoziation des heißen Exzitons führen und somit ein Paar von Polaronen auf *demselben* Molekül hervorbringen, ein *Intraketten-Polaronenpaar*. Aufgrund der räumlichen Nähe der Polaronen und der geringen dielektrischen Abschirmung im konjugierten Polymer ($\epsilon \approx 3.5$) bleibt die gegenseitige Coulombanziehung des Paares recht groß und wird bei elektrischen Feldstärken um $F = 5 \cdot 10^4$ V/cm schließlich zu einer Rekombination des Polaronenpaares führen. Das relaxierte Exziton seinerseits wird seine Energie mit einer Wahrscheinlichkeit von $\eta_{\text{rad}} \approx 30\%$ abstrahlen, zumeist jedoch auch nichtstrahlend relaxieren ($\eta_{\text{nonrad}} \approx 70\%$).

Freie Ladungsträger in der Probe werden durch die Dissoziation von S_1 -Exzitonen generiert. Die Dissoziation kann dabei während der gesamten Lebensdauer der Exzitonen von $\tau_{S_1} \approx 100$ ps stattfinden. Die Wahrscheinlichkeit für eine Exzitonendissoziation, die zur Bildung von *freien* Polaronen führt und somit zum Photostrom, beträgt nur $\eta_{\text{diss}} \approx 10^{-4}$.

Noch unbeantwortet ist, inwieweit die Rekombination der Polaronenpaare zu der Bildung von Exzitonen führt. Dasselbe gilt für den umgekehrten Weg: Auch die Dissoziation der relaxierten S_1 -Exzitonen könnte das Intraketten-Polaronenpaar als Zwischenschritt beinhalten. Dies ist jedoch aufgrund der geringen Quantenausbeute bei kleinen elektrischen Feldern kaum nachprüfbar.

Kapitel 6

Ladungstrennung in organischen Photodioden

Im vorhergehenden Kapitel wurde gezeigt, daß bei einer mikroskopischen Beschreibung der Photoströme auch Polaronenpaare mitberücksichtigt werden müssen. Die Polaronenpaare tragen in Photodioden aus reinem (undotierten) Polymerdioden nicht nennenswert zum Photostrom bei, sondern rekombinieren mit hoher Wahrscheinlichkeit. In diesem Kapitel wird gezeigt, daß derartige Polaronenpaare auch in organischen Photodioden, bestehend aus einem Elektronendonator-Akzeptor System, eine wichtige Rolle spielen und die Effizienz der Photostromerzeugung beeinflussen. Stark unterschiedlichen Quantenausbeuten können auf eine unterschiedliche Polaronenpaarbindungsenergie in den verschiedenen Materialsystemen zurückgeführt werden.

Die Messungen erfolgen analog zu den im letzten Kapitel gezeigten Experimenten. Zunächst wird die Dynamik der Exzitonendissoziation über den Einfluß eines zweiten Laserpulses $h\nu_2$ auf den Photostrom gemessen. Hierzu ist $h\nu_2$ wieder auf die Photonenenergie der stimulierten Emission abgestimmt. In einer zweiten Messreihe wird $h\nu_2$ auf die Absorption der Polaronen bzw. Polaronenpaare eingestellt und über Photostrommessungen bestimmt, ob auch in den Materialsystemen der organischen Photodioden Polaronenpaare mit hoher Rekombinationswahrscheinlichkeit gebildet werden.

Wie bei den einfachen Polymerdioden des vorangegangenen Kapitels, könnte auch in organischen Photodioden die Dissoziation der Exzitonen feldinduziert erfolgen. Bei moderaten elektrischen Feldern von $E \approx 10^5$ V/cm, wie sie im Kurzschlußfall der organischen Diode durch die unterschiedlichen Fermi-niveaus der Elektroden entstehen, ist die Quantenausbeute für feldinduzierte Dissoziation jedoch lediglich $\eta_{QE} \approx 10^{-4}$. Sie erreicht erst bei Feldern von $E > 10^6$ V/cm die Größenordnung von eins [12]. Für Anwendungen wie Photodetektoren können hohe Felder extern angelegt werden, nicht jedoch im Fall von organischen Solarzellen. Hier wird die Ausbeute photoinduzierter Ladungsträger i.a. durch Beimischung elektronenaffiner Moleküle oder Halbleiter-Nanokristalle erhöht. Das Polymer fungiert dann als Elektronendonator, das Elektron wird vom Akzeptor aufgenommen und zur Elektrode transportiert (vgl. Abschnitt 1.4.4).

Es werden zwei Materialsysteme untersucht, beide beinhalten das funktionalisierte Fulleren PCBM als Elektronenakzeptor. Als Elektronendonator dient im System I das im vorhergehenden Kapitel verwendete Leitertyp Polymer MeLPPP. Es zeigt sich in Verbindung mit dem Fulleren als nur mäßig effizient, es weist jedoch äußerst definierte spektrale Eigenschaften auf, was die Interpretation der Daten vereinfacht. Das System II zeichnet sich durch seine hohe Effizienz aus. Hier wird ein kommerziell produziertes PPV verwendet, das MDMO-PPV. Es weist allerdings eine starke inhomogene Verbreiterung der Spektren auf, was insbesondere die klare Trennung zwischen stimulierter Emission und photoinduzierter Absorption erschwert. Alle Proben wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. N.S. Sariciftci in Linz präpariert, die eine außerordentliche Erfahrung in der Herstellung organischer Solarzellen besitzt.

6.1 Probencharakterisierung

Voraussetzung für einen effizienten Elektronentransfer vom optisch angeregten Polymer zum PCBM ist eine gute Durchmischung von beiden Materialien. Daher wird zunächst die Effizienz des Elektronentransfers anhand von Photolumineszenzmessungen überprüft. Ein effizienter Elektronentransfer führt zur Dissoziation des neutralen Exzitons auf dem Polymer und somit zur Photolumineszenzlöschung. Abbildung 6.1 zeigt für beide Materialsysteme die Photolumineszenz (PL) unter kontinuierlicher Anregung bei $h\nu_{\text{Exc}} = 3.1 \text{ eV}$. Bereits bei einer kleinen PCBM-Konzentration von einem Gewichtsprozent bricht die PL um ca. 70 % ein. Im System MDMO-PPV-PCBM ist bereits bei einem Gehalt von 16 % PCBM praktisch keine PL mehr meßbar. In dem System bestehend aus einer Mischung von MeLPPP mit PCBM ist die PL im Vergleich zum reinen Polymer

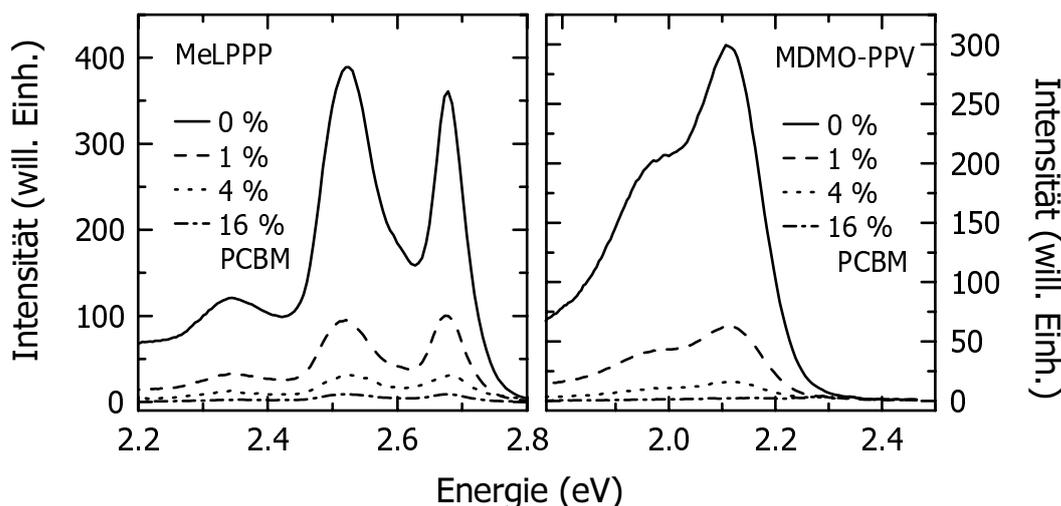


Abbildung 6.1: Die Photolumineszenzausbeute unter kontinuierlicher Anregung bei $h\nu_{\text{Exc}}=3.1 \text{ eV}$, gemessen bei verschiedenen Konzentrationen des Elektronenakzeptors PCBM. Der effiziente Elektronentransfer vom Polymer zum PCBM führt bei den beiden verwendeten Polymeren zu einer starken Photolumineszenzlöschung.

bei einer PCBM-Konzentration von 20 % ebenfalls um 98 % unterdrückt, allerdings noch schwach erkennbar.

In beiden Materialsystemen besitzt der Elektronentransfer bei PCBM-Konzentrationen ab ca. 20 % also eine Quantenausbeute von fast eins. Dennoch ist die Quanteneffizienz für die Photostromgeneration deutlich unterschiedlich, wie in Abbildung 6.2 gezeigt ist. Bereits in den reinen Polymerproben ist die Quanteneffizienz

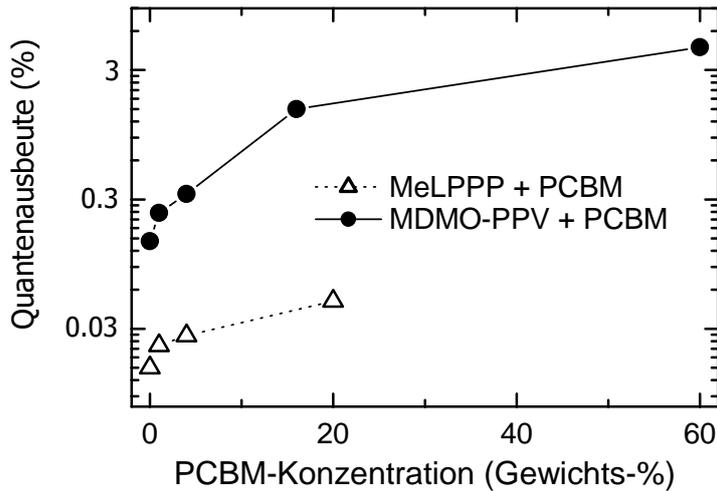


Abbildung 6.2: Photostromausbeute in Elektronen je absorbiertes Photon unter Anregung bei $h\nu_{\text{Exc}}=3.1\text{ eV}$, gemessen bei verschiedenen Konzentrationen des Elektronenakzeptors PCBM.

der Photostromgeneration in MeLPPP um eine Größenordnung kleiner als die in MDMO-PPV. Diese Tendenz verstärkt sich sogar noch unter Zugabe des PCBM. Während das MeLPPP bei einer PCBM-Konzentration von 20 % eine Quanteneffizienz von nur 0.05 % erreicht, zeigt das MDMO-PPV hier bereits etwa 1 % Ausbeute.

Es stellt sich in beiden Systemen die Frage, welche Verlustprozesse für die geringen Quantenausbeuten verantwortlich sind. Offensichtlich rekombinieren die Ladungsträger früher oder später nichtstrahlend, denn ansonsten wäre die Photolumineszenzausbeute für die Proben mit hoher PCBM-Konzentration nicht praktisch gleich Null.

Die Rekombination von Ladungsträgern wurde bereits im letzten Kapitel bei der Rekombination von Polaronenpaaren beobachtet. Es spricht aufgrund der großen Diskrepanz zwischen Dissoziationswahrscheinlichkeit und Photostromausbeute in den Donator-Akzeptor Systemen vieles dafür, daß in diesen Systemen Polaronenpaare eine bedeutende Rolle einnehmen. Die Untersuchung der Dissoziationsdynamik erfolgt analog zum vorhergehenden Kapitel mittels sub-ps zeitaufgelöster Spektroskopie. Für die Diskussion der Daten ist es auch hier wichtig, daß die Anregungsdichten genügend klein sind. In dem Fall der Polymer-PCBM Mischsysteme heißt das insbesondere, daß die Anregungsdichte $N_{h\nu_1}$ stets kleiner ist als die Dichte an PCBM-Molekülen N_{PCBM} , so daß keine Sättigung der Elektronenakzeptoren stattfindet.

Bei kleinen PCBM-Konzentrationen wird die Filmstruktur vom Polymer bestimmt, d.h. der Film besitzt die typische Massendichte von Kunststoffen, $\rho_{\text{Polymer}} \approx 1\text{ g cm}^{-3}$. Wird weiterhin das PCBM als punktförmig angenommen, dann ergibt sich das Poly-

mervolumen je PCBM-Molekül $V_{\text{Polymer/PCBM}}$ zu

$$V_{\text{Polymer/PCBM}} = \frac{M_{\text{PCBM}}}{\rho_{\text{Polymer}} \cdot N_A} \cdot \frac{m_{\text{Polymer}}}{m_{\text{PCBM}}}, \quad (6.1)$$

wobei $M_{\text{PCBM}} = 1000 \text{ g/mol}$ die Molekülmasse des PCBM und $m_{\text{Polymer}}/m_{\text{PCBM}}$ das Verhältnis der Gewichtsanteile von Polymer und PCBM ist. Bei einem Gewichtsanteil von 1% PCBM ist die Dichte des PCBM demnach

$$\begin{aligned} N_{\text{PCBM}} &= \frac{1}{V_{\text{Polymer/PCBM}}} = 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \\ &\gg 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} = N_{h\nu_1}. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Bei der niedrigsten PCBM-Konzentration von 1% Gewichtsanteil kommen also auf jedes absorbierte Photon des ersten Laserpulses ca. 10 PCBM-Moleküle. Eine Diskussion möglicher doppelt geladener Moleküle erübrigt sich damit.

Der Abstand der PCBM-Moleküle beträgt bei der Konzentration von 1% PCBM $d = \sqrt[3]{6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}} = 6 \text{ nm}$ und liegt damit bereits innerhalb der Diffusionslänge der Exzitonen in MeLPPP [77] und in PPV-Derivaten [168]. Es ist daher bereits bei einer PCBM-Konzentration von 1% eine nennenswerte Reduktion der Exzitonenlebensdauer durch Elektronentransfer zu erwarten, was in Abbildung 6.1 mit der Photolumineszenzunterdrückung auch experimentell gezeigt ist.

6.2 Dissoziationsdynamik der Exzitonen

System I: MeLPPP–PCBM

Als erstes soll das Materialsystem bestehend aus dem Polymer MeLPPP, gemischt mit vier verschiedenen Konzentrationen des Fulleren-Derivats PCBM untersucht werden. Zunächst wird die Dynamik der Exzitonen-Population und Dissoziation über den Effekt der stimulierten Emission (SE) gemessen. Es folgt eine Untersuchung der Rolle der Polaronenpaare, indem der zweite Laserpuls auf die Absorptionsbande der Polaronen bzw. Polaronenpaare abgestimmt wird. Auf diese Weise wird gezeigt, daß die Exzitonendissoziation spontan zu der Bildung von Polaronenpaaren mit einer hohen Rekombinationswahrscheinlichkeit führt.

6.2.1 Exzitonenpopulation

System I: MeLPPP–PCBM

Analog zum vorherigen Kapitel wird der zweite Laserpuls auf $h\nu_2 = 2.5 \text{ eV}$ eingestellt, wo starke stimulierte Emission des MeLPPP auftritt und darüberhinaus keine nennenswerte Absorption des zweiten Laserpulses aus dem Grundzustand heraus stattfindet. Abbildung 6.3 zeigt die differentielle Transmission ($\Delta T/T$) von $h\nu_2$, d.h. die Änderung der Transmission bei $h\nu_2$ durch vorherige Anregung der Probe mit dem ersten Laserpuls

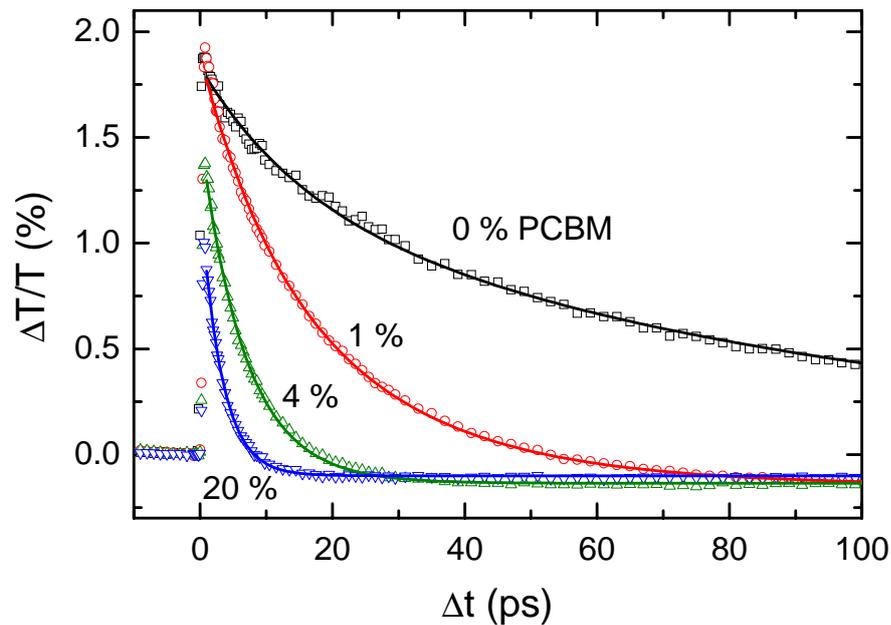


Abbildung 6.3: Differentielle Transmission an MeLPPP-PCBM Proben bei $h\nu_2 = 2.5$ eV und verschiedenen PCBM-Konzentrationen. Mit zunehmender Konzentration des Elektronenakzeptors wird die Lebensdauer der Exzitonen zunehmend durch den Elektronentransfer zum PCBM verkürzt. Die durchgezogenen Kurven zeigen Anpassungen nach Gleichung 6.3.

bei $h\nu_1 = 3.1$ eV. Vier verschiedene Proben mit Konzentrationen des Elektronenakzeptors PCBM von 0 %, 1 %, 4 % und 20 % wurden untersucht.

Alle Proben weisen ein positives $\Delta T/T$ auf, d.h. sie zeigen stimulierte Emission bei $h\nu_2$. Aufgrund der geringen Absorption bei $h\nu_2 = 2.5$ eV spielt das Ausbleichen des Grundzustands hier keine Rolle (vgl. Anhang B). Die Abklingzeit entspricht der Lebensdauer der Exzitonenpopulation. Sie beträgt für das reine Polymer 80 ps¹, verringert sich mit zunehmender Konzentration des PCBM und beträgt bei einer Konzentration von 20 % nur noch 3.5 ps.

Die Messung der Exzitonenlebensdauer bestätigt somit die schnelle Dissoziation der Exzitonen im MeLPPP durch den Elektronentransfer zum PCBM. Bei der Annahme eines monoexponentiellen Zerfalls der Exzitonenpopulation mit der Abklingzeit τ ergibt sich der Anteil der Exzitonen η_{diss} , die durch einen Elektronentransfer zum PCBM

¹Die an der reinen Polymerprobe gemessene Exzitonenlebensdauer von 80 ps ist deutlich geringer als die im vorigen Kapitel an einer vergleichbaren Probe gemessenen 180 ps. Der Grund liegt wahrscheinlich in einer höheren Konzentration von Defekten. Durch die Exzitonenmigration in einem Radius von etwa 14 nm [77] genügen geringe Defektkonzentrationen, um die Lebensdauer der Exzitonen im Polymer nennenswert zu verringern. Der Grund für die höhere Defektkonzentration wiederum dürfte in der Probenherstellung in Luft anstelle einer Inertgasatmosphäre liegen. Dies ist das Standardverfahren in der Linzer Gruppe, die die MDMO-PPV-PCBM Dioden herstellt und wurde zwecks Vergleichbarkeit der Ergebnisse beibehalten. Bei den Photodioden liegt die Konzentration von PCBM um Größenordnungen über der intrinsischen Defektkonzentration im Polymer, letztere spielt dann also keine Rolle mehr.

dissoziieren, zu

$$\eta_{\text{diss}} = 1 - \frac{\tau_{\text{MeLPPP}+20\%\text{PCBM}}}{\tau_{\text{puresMeLPPP}}} = 96\%,$$

was gut mit dem Ergebnis aus der obigen Photolumineszenzmessung von $\eta_{\text{diss}} = 98\%$ übereinstimmt.

Die stetige Reduktion der Exzitonendauer mit der Fullerenkonzentration kann durch einen zweistufigen Prozeß der Dissoziation erklärt werden, wie in Abbildung 1.10 skizziert ist. Zunächst diffundieren die Exzitonen zwischen den einzelnen Polymermolekülen, bis sie einem Fullerenmolekül so nahe sind, daß ein Elektronentransfer erfolgen kann. Die Dynamik der Exzitonendissoziation ist also insbesondere durch die Hoppingrate der Exzitonemigration, die Geschwindigkeit des eigentlichen Elektronentransfers und die Konzentration von Akzeptoren bestimmt.

Zur Modellierung der Dynamik des Elektronentransfers werden folgende Annahmen gemacht: Die differentielle Transmission setzt sich zusammen aus der stimulierten Emission der Exzitonen und einem schwachen Beitrag durch photoinduzierte Absorption von Polaronen

$$\frac{\Delta T}{T} = \sigma_{SE} \cdot N_{S_1} + \sigma_P \cdot (N_{P_1} + N_{P_2}), \quad (6.3)$$

wobei σ_{SE} der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission ist und N_{S_1} die Flächendichte der Exzitonpopulation. Der deutlich kleinere zweite Summand berücksichtigt die schwache photoinduzierte Absorption von Polaronen und wird bei Gleichung 6.6 erläutert. Hierbei ist N_{P_1} die Population der spontan durch Dissoziation heißer Exzitonen erzeugten Polaronenpaare (siehe Abschnitt 5.4), während N_{P_2} die Population der durch Elektronentransfer zum PCBM erzeugten Polaronen oder auch Polaronenpaare ist. In der Messung der photoinduzierten Absorption kann nicht zwischen freien Polaronen und Coulomb-gebundenen Polaronenpaaren unterschieden werden. Diese Unterscheidung wird erst durch die Kombination mit Photostrommessungen möglich, welche im nächsten Abschnitt vorgestellt wird.

Weiterhin soll gelten, daß der Elektronentransfer nur zwischen nächsten Nachbarn stattfindet und die Hoppingrate des Exzitons zeitlich konstant ist. Damit ist die Wahrscheinlichkeit des Exzitons, durch einen Hoppingschritt in die Nähe eines PCBM-Moleküls zu gelangen, und damit die Wahrscheinlichkeit für einen Elektronentransfer zeitlich konstant. Die Population der S_1 -Exzitonen ist somit gegeben durch

$$N_{S_1}(t) = N_{h\nu_1} \cdot (1 - \eta_{PP}) \cdot e^{-t(\tau_{S_1}^{-1} + \tau_{\text{diss}}^{-1})}, \quad (6.4)$$

mit der Lebensdauer τ_{S_1} der S_1 -Exzitonen im reinen Polymer und der mittleren Zeit τ_{diss} für die Exzitonendissoziation. Diese setzt sich aus der Dauer der Exzitonendiffusion τ_{diff} und der Dauer τ_{ET} des Elektronentransfers selbst zusammen. $\eta_{PP} = 0.1$ gibt den Teil der spontan dissoziierenden, heißen Exzitonen an (siehe Abschnitt 5.4). $N_{h\nu_1}$ ist die Flächendichte der absorbierten Photonen des ersten Laserpulses.

Die Lebensdauer der Exzitonen ist aufgrund der Energierelaxation in kompakten Polymerfilmen nicht vollkommen monoexponentiell. Die Energierelaxation im Polymerfilm ist ein vielstufiger Prozeß mit einer Verteilung von Hoppingraten, daher ist auch die Anwendung eines sog. „stretched exponential“ nicht angebracht. Es wird zur Beschreibung

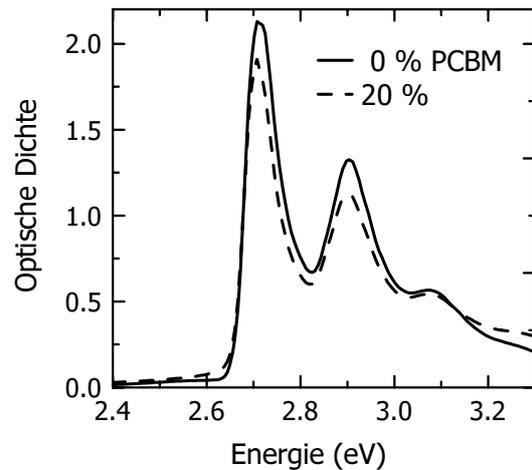


Abbildung 6.4:
Absorption der MeLPPP-PCBM Probe, für verschiedene PCBM-Konzentrationen. Mit zunehmender PCBM-Konzentration sinkt die Konzentration des Polymers und damit dessen Absorption. Bei $h\nu > 3\text{ eV}$ beginnt die Absorption des PCBM.

der Exzitonenpopulation im reinen Polymer daher einfach ein doppelt exponentieller Zerfall angenommen. Angegeben wird im Text stets die dominante Zerfallszeit.

Die Modellierung der differentiellen Transmission nach den Gleichungen 6.3 und 6.4 erlaubt die Berechnung der Rate τ_{diss} des Elektronentransfers zum PCBM. Die Rechnungen können die experimentellen Daten sehr gut wiedergeben, die Annahme eines durch die Exzitonenmigration limitierten Elektronentransfers wird somit bestätigt. Die Darstellung und Erläuterung der Raten des Elektronentransfers folgt für die beiden untersuchten Materialsysteme zusammengefasst in Abschnitt 6.6.

Die Amplitude der stimulierten Emission nimmt mit zunehmender PCBM-Konzentration ab, da die Dichte der Exzitonen im Polymerfilm abnimmt. So verringert sich zum einen mit dem steigenden Gehalt an PCBM die Konzentration des Polymers selbst. Zum anderen führt der Gehalt an niedermolekularem PCBM in der Spincoating-Lösung zu einer kleiner Viskosität derselben und somit zu einer etwas geringeren Filmdicke. Beide Effekte führen, wie in Abbildung 6.4 gezeigt ist, zu einer geringeren Absorption des Polymers in der Probe und damit zu einer geringeren Anregungsdichte in der Probe.

6.2.2 Exzitonendissoziation System I: MeLPPP-PCBM

Es wird nun untersucht, wie sich die vom zweiten Laserpuls $h\nu_2$ induzierte stimulierte Emission an Exzitonen auf die Photostromausbeute auswirkt. Abbildung 6.5 zeigt die relative Photostromänderung $\Delta PC/PC$ für die Proben mit verschiedenen PCBM-Konzentrationen. Alle Proben zeigen bei $\Delta t > 0$ einen Einbruch der Photostromausbeute aufgrund der stimulierten Emission, d.h. der stimulierten Reduktion der Exzitonenpopulation.

Die reine Polymerprobe weist zusätzlich bei negativer Verzögerungszeit $\Delta t < 0$ ein positives Signal auf. Es ist durch bimolekulare Anihilation von Exzitonen bedingt und wurde im vorhergehenden Abschnitt 5.1.6 behandelt.

Die zeitliche Dynamik der $\Delta PC/PC$ -Transienten entspricht der von $\Delta T/T$ in Abbil-

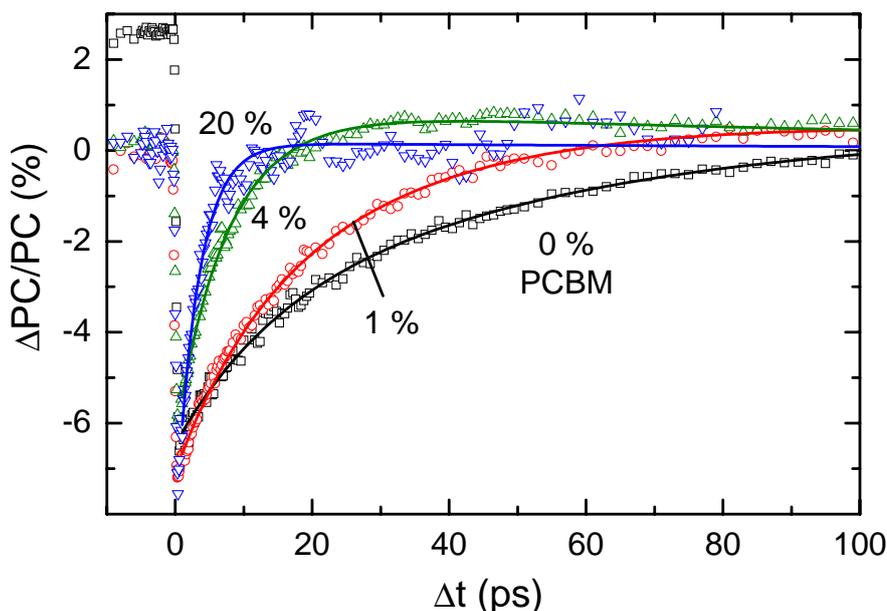


Abbildung 6.5: Die Photostromänderung $\Delta PC/PC$, induziert durch den zweiten Laserpuls bei $h\nu_2 = 2.5 \text{ eV}$ in MeLPPP-PCBM. Die Dynamik des Photostromeinbruchs zeigt, daß die Dissoziation der Exzitonen im Polymer während ihrer gesamten Lebensdauer erfolgt. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen nach Gleichung 6.5.

Abbildung 6.3 und spiegelt damit die zeitliche Entwicklung der Exzitonenpopulation wieder. Der Photostrom wird folglich durch Elektronentransfer von den im Polymer erzeugten S_1 -Exzitonen zum Akzeptor PCBM generiert. Der Elektronentransfer findet dabei über die gesamte Lebensdauer der Exzitonen statt.

Eine Abweichung von diesem Verhalten zeigt die reine Polymerprobe: Hier beträgt die Abklingzeit von $\Delta PC/PC$ lediglich 50 ps, während das entsprechende $\Delta T/T$ -Signal eine Exzitonenlebensdauer von 80 ps ergibt. Wie im Abschnitt 5.1.5 beschrieben, ist der Grund hierfür das Quenching von Exzitonen nahe der Aluminium-Anode, welche überproportional zum Photostrom beitragen. Mit zunehmender PCBM-Konzentration verliert dieses zusätzliche Quenching an Bedeutung. Zum einen wird die Exzitonenlebensdauer durch den Elektronentransfer zum PCBM deutlich kürzer als die Energietransfer-rate zum Aluminium. Zum anderen verbessert sich bei hohen PCBM-Konzentrationen die Beweglichkeit der Elektronen deutlich [19], womit die Generation des Photostromes zunehmend unabhängig von der Distanz des dissoziierenden Exzitons von der Anode wird.

Eine besondere Bedeutung kommt der Amplitude des Photostromeinbruchs zu. Sie ist analog zu Gleichung 5.12 gegeben durch

$$\begin{aligned} \frac{\Delta PC}{PC}(t) &= \frac{N_{S_1}(t) \cdot \eta_{\text{diss}}}{N_{S_1}(t=0) \cdot \eta_{\text{diss}}} \frac{N_{h\nu_2}}{\pi r_2^2} \cdot \frac{\sigma_{\text{SE}}}{1 + r_1^2/r_2^2} \\ &= \frac{N_{h\nu_2} \cdot \exp(-t(\tau_{S_1}^{-1} + \tau_{\text{diss}}^{-1}))}{\pi r_2^2} \cdot \frac{\sigma_{\text{SE}}}{1 + r_1^2/r_2^2}, \end{aligned} \quad (6.5)$$

wobei $N_{h\nu_2}$ die Zahl der applizierten Photonen des zweiten Laserpulses und σ_{SE} der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission ist. r_1, r_2 sind die Radien der beiden Laserpulse. Der Exponentialterm wurde aus Gleichung 6.4 für die Exzitonpopulation N_{S_1} übernommen.

Die Amplitude von $\Delta PC/PC$ ist demnach im Gegensatz zu $\Delta T/T$ (Gleichung 6.3) *unabhängig* von der Dichte der Exziton bzw. der absorbierten Leistung des ersten Laserpulses. Nicht berücksichtigt ist in Gleichung 6.5 die endliche Zeitaufösung des Experiments von 300 fs. Wenn innerhalb dieser Zeit Exziton z.B. durch die Anwesenheit eines direkt benachbarten PCBM-Moleküls dissoziieren, dann stehen für die stimulierte Emission weniger Exziton zur Verfügung und $\Delta PC/PC$ fällt schwächer aus.

Die in Abbildung 6.3 gezeigte Photostromreduktion besitzt jedoch für alle PCBM-Konzentrationen praktisch dieselbe Amplitude. Dies bedeutet, daß auch im Falle der Probe mit 20 % PCBM kein signifikanter Elektronentransfer innerhalb von $\tau_{Exp} = 300$ fs stattfindet. Ein Gewichtsanteil von 20 % PCBM entspricht etwa 10 PCBM-Molekülen je MeLPPP Molekül. Letzteres wiederum kann nicht als *ein* Molekül angesehen werden, sondern entspricht einzelnen, kovalent gebundenen Segmenten (Chromophoren), die durch Defekte in der Konjugation von Einzel- und Doppelbindungen getrennt sind. Die Delokalisierung der elektronischen Anregung ist somit nur innerhalb eines solchen Chromophors gegeben. Im MeLPPP kann von etwa 10 Chromophoren je Molekül ausgegangen werden (vgl. Abschnitt 1.3).

Im Falle der Probe mit 20 % PCBM sollte demnach im Mittel jedes Chromophor des Polymers von einem PCBM Molekül benachbart sein, wodurch der Elektronentransfer im allgemeinen *keine* vorhergehende Migration des Exzitons erfordert. Folglich ist die Rate der Exzitonendissoziation bei dieser Probe lediglich durch den Elektronentransfer selbst bestimmt. Die Dauer des reinen Elektronentransfers ergibt sich damit aus der Lebensdauer der Exziton in der Probe mit 20 % PCBM und beträgt

$$\tau_{ET} = 3.5 \text{ ps.}$$

Wie in Abschnitt 6.4 gezeigt wird, ist der Elektronentransfer für das Materialsystem II (MDMO-PPV mit PCBM) deutlich schneller.

6.3 Ladungsträgererzeugung System I: MeLPPP–PCBM

Wie einleitend zu diesem Kapitel gezeigt wurde, funktioniert in den beiden Polymer-PCBM Systemen die Dissoziation von Exziton hervorragend, was jedoch insbesondere im Fall der Kombination von MeLPPP mit PCBM nicht in einen entsprechend hohen Photostrom resultiert. In den folgenden zwei Abschnitten wird der zur Dissoziation komplementäre Prozeß untersucht, die Generation von Ladungsträgern in der Probe, d.h. die Erzeugung von *Polaronen* und *Polaronpaaren*.

6.3.1 Polaronenpopulation

System I: MeLPPP–PCBM

Um die Population der Ladungsträger in der Probe zu untersuchen, wird der zweite Laserpuls auf die Absorptionsbande der Polaronen in MeLPPP bei $h\nu_2 = 1.9$ eV eingestellt (vgl. Abschnitt 5.2.1). Abbildung 6.6 zeigt die differentielle Transmission $\Delta T/T$ für die MeLPPP Proben mit verschiedenen PCBM-Konzentrationen.

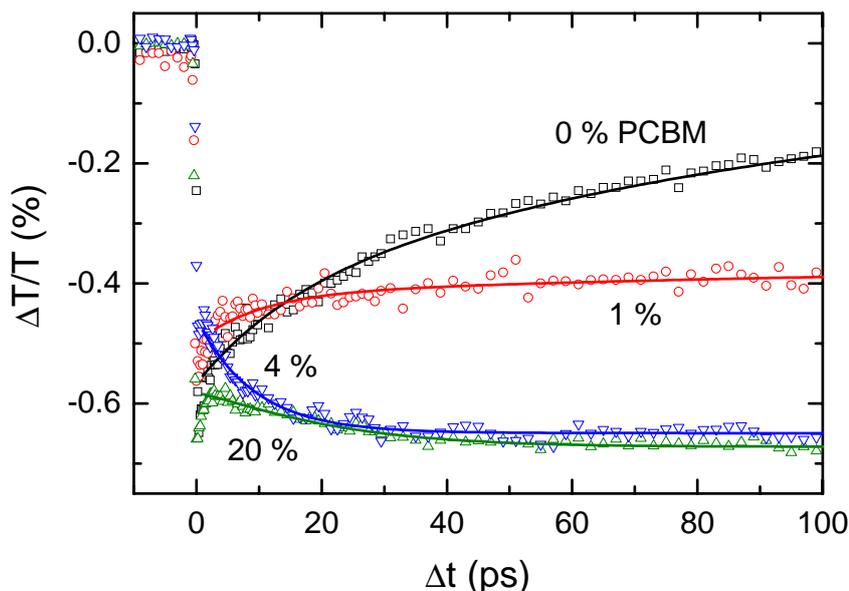


Abbildung 6.6: Differentielle Transmission an MeLPPP-PCBM Proben bei $h\nu_2=1.9$ eV und verschiedenen PCBM-Konzentrationen. In der Probe aus dem reinen Polymer wird die PIA durch Exzitonenabsorption ($S_n \leftarrow S_1$) dominiert, bei hohen PCBM-Konzentrationen dagegen von der langlebigen Absorption von Ladungsträgern (Polaronen). Die durchgezogenen Kurven zeigen Anpassungen nach den Gleichung 6.6.

Alle Proben zeigen ein negatives $\Delta T/T$, d.h. photoinduzierte Absorption (PIA). Im Falle der reinen Polymerprobe klingt das Signal binnen ca. 80 ps ab, was genau der im vorhergehenden Abschnitt 6.2.2 gemessenen Lebensdauer des Singulett-Exzitons entspricht. Wie im Abschnitt 5.2.1 gezeigt, kann diese PIA der der Anregung von Singulett-Exzitonen in höhere elektronische Zustände zugeordnet werden ($S_n \leftarrow S_1$).

Mit steigender PCBM-Konzentration ändert sich die Dynamik des PIA-Signals drastisch: Zum einen ist es deutlich langlebiger, innerhalb der maximalen Verzögerungszeit von $\Delta t = 600$ ps ist keine Verringerung der PIA erkennbar. Zum anderen steigt es zunächst auf der Zeitskala von einigen Pikosekunden weiter an, dies ist insbesondere bei der Probe mit 4% PCBM gut erkennbar. Die Zeitskala des Signalaufbaus entspricht hier der Zeitskala der Exzitondissoziation, die im vorigen Abschnitt gemessen wurde (Abb. 6.3).

Das läßt folgende Schlußfolgerung zu: In Anwesenheit von PCBM wird die PIA bei $h\nu_2 = 1.9$ eV hauptsächlich durch die zahlreichen Ladungsträger, d.h. Polaronen oder

Polaronenpaare verursacht. Wie eingangs erwähnt, wird die PIA von freien Polaronen und Polaronenpaaren gleichermaßen hervorgerufen, eine Unterscheidung ist an dieser Stelle daher nicht möglich. Die Amplitude der PIA bleibt bei einer Erhöhung der PCBM-Konzentration über 4% hinaus konstant, da in jedem Fall praktisch alle S_1 -Exzitonen dissoziiert werden.

Im reinen Polymer dagegen wird die PIA von der $S_n \leftarrow S_1$ Absorption dominiert, wie an der entsprechend kurzen Zerfallszeit abzulesen ist.

Die PIA wird also im allgemeinen sowohl von S_1 -Exzitonen als auch von freien Polaronen oder Polaronenpaaren hervorgerufen. Je nach PCBM-Konzentration klingt die Exzitonenpopulation mehr oder weniger schnell ab und es verbleibt nur noch die PIA durch Polaronen. Das PIA-Signal verbleibt bis zur maximalen Verzögerungszeit von $\tau < 1$ ns praktisch auf konstantem Niveau, d.h. Rekombination von Polaronen spielt auf dieser Zeitskala keine nennenswerte Rolle. Die Population der Polaronen ist damit lediglich durch den Generationsprozeß bestimmt. Hier gibt es zwei Prozesse: i) Die spontane Dissoziation heißer Exzitonen mit einer Quantenausbeute von $q = 10\%$ (Abschnitt 5.4), die eine Polaronendichte N_{P1} erzeugt, und ii) die zeitverzögerte Dissoziation durch Elektronentransfer zum PCBM mit der Rate τ_{diss}^{-1} , die eine Polaronendichte N_{P2} erzeugt. Das PIA-Signal ist also gegeben durch

$$\frac{\Delta T}{T} = \sigma_{S_1} \cdot N_{S_1} + \sigma_P \cdot (N_{P1} + N_{P2}), \quad (6.6)$$

wobei N_{S_1} die Population der S_1 -Exzitonen in der angeregten Probenfläche ist und N_{P1} und N_{P2} jeweils die Populationen der spontan und durch Elektronentransfer zum PCBM erzeugten Polaronen. σ_{S_1} und σ_P sind die Wirkungsquerschnitte für Absorption bei $h\nu_2 = 1.9$ eV.

Die Exzitonenpopulation ist in Gleichung 6.4 gegeben. Die zeitliche Entwicklung der Polaronenpopulation ist gegeben durch

$$\begin{aligned} N_{P1} &= 2 N_{h\nu_1} \cdot \eta_{PP}, \\ \frac{dN_{P2}}{dt} &= \frac{N_{S_1}}{\tau_{\text{diss}}}, \end{aligned} \quad (6.7)$$

mit der Flächendichte absorbierter Photonen des ersten Laserpulses $N_{h\nu_1}$. Der Faktor zwei in dem ersten Ausdruck resultiert aus dem Umstand, daß ein spontan dissoziiertes Exziton jeweils ein negativ und ein positiv geladenes MeLPPP Molekül hervorbringt. Bei Elektronentransfer zum PCBM jedoch absorbiert lediglich das Defektelektron auf dem MeLPPP, während das Elektron auf dem PCBM bei $h\nu_2 = 1.9$ eV nicht absorbiert [118].

Wie im Graph 6.6 gezeigt, können die Daten mit diesem Modell gut beschrieben werden. Dabei wurden dieselben Raten für die Exzitonendissoziation angesetzt wie zur Beschreibung der Dynamik der stimulierten Emission in Abb. 6.3. Das zeigt:

- Die durch den Elektronentransfer erzeugten Ladungsträger zeigen eine photoinduzierte Absorption bei $h\nu_2 = 1.9$ eV.

- Die im vorigen Abschnitt mittels stimulierter Emission beobachtete Verkürzung der Exzitonenlebensdauer resultiert vollständig aus der Dissoziation von Exzitonen (im Gegensatz zu einem Energietransfer zum PCBM).

6.3.2 Dissoziation von Polaronenpaaren System I: MeLPPP–PCBM

Wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt, kann das rein optische Signal der differentiellen Transmission die Anwesenheit von Polaronen aufzeigen, nicht jedoch ob die Polaronen frei beweglich sind oder ob sie mit dem Partner entgegengesetzter Ladung ein Polaronenpaar formen, daß insgesamt elektrisch neutral ist. Analog zum Abschnitt 5.2 können Informationen über den Zustand der Ladungen (freie Polaronen oder Coulomb-gebundene Polaronenpaare) aus dem Vergleich mit differentiellen Photostrommessungen ($\Delta PC/PC$) gezogen werden, die auf *freie* Polaronen *nicht* sensitiv sind.

Abbildung 6.7 zeigt die vom zweiten Laserpuls bei $h\nu_2 = 1.9\text{ eV}$ induzierte Photostromänderung $\Delta PC/PC$. Für alle Proben wird ein Photostromanstieg beobachtet. Die Singulett-Exzitonen haben eine Lebensdauer von nur $\tau_{S_1} = 80\text{ ps}$ und können nicht für den langlebigen Photostromanstieg verantwortlich sein. Weiterhin kann die Absorption des zweiten Laserpulses durch bereits freie Polaronen nicht zu einer Photostromerhöhung führen. Wie bereits im vorhergehenden Kapitel (Abschnitt 5.2.2) erläutert, ist der Photostromanstieg auf die Dissoziation von *Polaronenpaaren* mittels des zweiten Laserpulses zurückzuführen.

Das $\Delta PC/PC$ -Signal wird zum Teil spontan binnen der Zeitauflösung von 300 fs aufgebaut. Analog zu den Erläuterungen im vorigen Kapitel ist das die Folge der ultraschnellen Dissoziation der heißen Exzitonen mit einer Wahrscheinlichkeit von $q = 10\%$ (vgl. Abschnitt 5.4). Ähnlich wie bei der $\Delta T/T$ -Messung bei $h\nu_2 = 1.9\text{ eV}$ wird auch das $\Delta PC/PC$ -Signal in der Anwesenheit von PCBM binnen weniger Pikosekunden weiter aufgebaut, was auch hier eine Konsequenz des Elektronentransfers zum PCBM ist.

Im reinen Polymer besteht das Polaronenpaar aus positiv und negativ geladenen Polymerketten. Im Mischsystem mit PCBM allerdings findet der Elektronentransfer zum PCBM statt. Da der Anstieg von $\Delta PC/PC$ mit der charakteristischen Dynamik des Elektronentransfers zum PCBM (vgl. Abschnitt 6.2.1, 6.3.1) erfolgt, wird das Coulomb-gebundene Polaronenpaar offensichtlich aus dem Polymer-Kation und dem PCBM-Anion gebildet. Es kann durch Absorption eines Photons ($h\nu_2$) dissoziiert werden. Das PCBM-Anion weist keine spezifische Absorption bei 1.9 eV auf [118], somit beruht der Photostromanstieg auf der Absorption durch das Polymer-Kation.

Die Abklingzeit des $\Delta PC/PC$ -Signals gibt die Lebensdauer der Polaronenpaare im System an, die durch Rekombination und Dissoziation limitiert ist. Sie beträgt 300 ps im Falle der reinen Polymerprobe und verlängert sich drastisch wenn das Polymer mit PCBM vermischt ist. Hier kann die Lebensdauer lediglich auf $\tau \gg 600\text{ ps}$ abgeschätzt werden, da innerhalb des Meßbereichs kein Abklingen des Signals erkennbar ist.

Die reine Polymerprobe besitzt eine nur geringe Quantenausbeute für Photostrom-

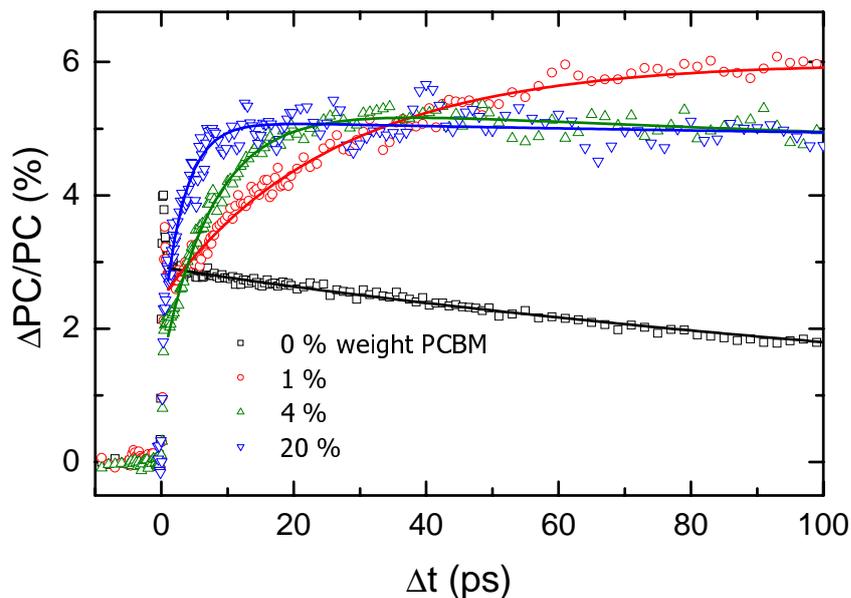


Abbildung 6.7: Die Photostromänderung $\Delta PC/PC$ in MeLPPP-PCBM, induziert durch den zweiten Laserpuls bei $h\nu_2=1.9\text{ eV}$. Der langlebige Photostromanstieg zeigt, daß in der Probe Polaronenpaare existieren, die nur mit Hilfe des zweiten Laserpulses dissoziieren. Mit zunehmender PCBM-Konzentration steigt die Dichte der Polaronenpaare an. Die durchgezogenen Linien sind Rechnungen nach Gleichung 6.8.

generation von lediglich $\eta_{PC} \approx 10^{-4}$, d.h. die Dissoziation der Polaronenpaare wird hier keine tragende Rolle spielen. Die Abklingzeit von 300 ps entspricht somit der Rekombinationszeit der Polaronenpaare.

Deutlich langsamer ($\tau \gg 600\text{ ps}$) ist die Rekombinationsrate von Polaronenpaaren, die aus Polymer-Kation und PCBM-Anion bestehen. Der Grund ist der deutliche Unterschied der Energieniveaus in Polymer und PCBM: Das HOMO des PCBM liegt ca. 1 eV unter dem HOMO des MeLPPP (Abschnitt 1.4.4). Entsprechend ist ein temperaturaktivierter Rücktransfer auch bei Raumtemperatur äußerst unwahrscheinlich.

Im Gegensatz zum $\Delta T/T$ Signal des vorigen Abschnitts hängt der Photostromanstieg $\Delta PC/PC$ nicht von der Exzitonpopulation ab. Lediglich die als Polaronenpaare gebundenen Ladungsträger tragen zu $\Delta PC/PC$ bei:

$$\frac{\Delta PC}{PC} = N_{h\nu_2} \sigma_P \Delta_{\text{diss}} (2 \cdot N_{PP1} + N_{PP2}), \quad (6.8)$$

wobei N_{PP1} die flächenbezogene Dichte der durch spontane Dissoziation erzeugten Polaronenpaare ist und N_{PP2} entsprechend die Dichte der durch Elektronentransfer zum PCBM erzeugten Polaronenpaare. Erstere trägt doppelt stark zum Photostromanstieg bei, da sowohl das Kation als auch das Anion den zweiten Laserpuls absorbieren können. σ_P ist der Absorptionsquerschnitt der paarbildenden Polaronen und Δ_{diss} ein Maß für die durch Absorption eines Photons induzierte Erhöhung der Dissoziationswahrschein-

lichkeit der Polaronenpaare. Die Populationen der Polaronenpaare sind gegeben durch

$$\begin{aligned} N_{PP1} &= N_{h\nu_1} \cdot \eta_{PP} , \\ \frac{dN_{PP2}}{dt} &= \frac{N_{S_1}}{\tau_{\text{diss}}} \eta_{PP2} , \end{aligned} \quad (6.9)$$

wobei $N_{h\nu_1}$ die Flächendichte der absorbierten Photonen des ersten Laserpulses bei $h\nu_1 = 3.1 \text{ eV}$ ist und $\eta_{PP} = 0.1$ die Wahrscheinlichkeit für die spontane Dissoziation der heißen Exzitonen. Die Wahrscheinlichkeit η_{PP2} gibt an, inwieweit nach erfolgtem Elektronentransfer zum PCBM die Ladungsträger ein Polaronenpaar bilden. Die Anpassung des Modells an die Daten ist als durchgezogene Linie in Abbildung 6.7 gezeigt, wobei wieder dieselben Raten τ_{diss}^{-1} für die Exzitonendissoziation angenommen wurden wie in den vorhergehenden Anpassungen. Die Übereinstimmung zwischen der Modellrechnung und dem Experiment ist sehr gut und unterstreicht, daß alle Polaronenpaare entweder spontan durch die Dissoziation heißer Exzitonen entstehen, oder aber durch den Elektronentransfer zum PCBM. Insbesondere kommt es nicht zu einer verzögerten Bildung von Polaronenpaaren nach dem Elektronentransfer, da dies einen langsameren Aufbau der Polaronenpaar-Population zur Folge hätte, die hier nicht beobachtet wird.

Die in Abbildung 6.7 gezeigten Anpassungen erlauben die Bestimmung der Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung von Polaronenpaaren. Es wird $0.7 \leq \eta_{PP2} \leq 1$ erhalten, d.h. im Rahmen der Meßgenauigkeit bilden *alle* dissoziierten Photoanregungen in MeLPPP-PCBM Polaronenpaare. Das erklärt die geringe Photostromausbeute in diesen Photodioden.

Alle an MeLPPP-PCBM gemessenen Datensätze von $\Delta T/T$ und $\Delta PC/PC$ sind somit stimmig mit den vorgestellten Ratengleichungen beschrieben worden, wobei in allen Datensätzen zu einer bestimmten Probe dieselbe Dissoziationsrate verwendet wurde. Die Abhängigkeit der Dissoziationsrate von der PCBM-Konzentration wird in Abschnitt 6.6 zusammengefasst dargestellt.

6.4 Dissoziationsdynamik der Exzitonen

System II: MDMO-PPV-PCBM

Ganz analog folgt nun die Diskussion der entsprechenden Experimente am System II, bestehend aus MDMO-PPV und PCBM. Dieses System weist eine deutlich höhere Effizienz der Photostromgeneration auf, besitzt allerdings den Nachteil, daß die spektralen Signaturen durch die inhomogene Verbreiterung stark verwaschen sind (vgl. Abbildung 2.3). Während aufgrund des breiten Absorptionsspektrums die Photonenenergie des Anregepulses mit 3.1 eV gleich bleiben kann, wird die Photonenenergie des zweiten Laserpulses $h\nu_2$ auf das neue Materialsystem angepasst.

Zunächst wird die Dynamik der Exzitonen-Population und -Dissoziation über den Effekt der stimulierten Emission (SE) gemessen. Es folgt eine Untersuchung der Rolle der Polaronenpaare, indem der zweite Laserpuls auf die Absorptionsbande der Polaronen bzw. Polaronenpaare abgestimmt wird. Auf diese Weise wird gezeigt, daß die Exzitondissoziation in diesem Materialsystem freie Polaronen hervorbringt. Eine Reduktion der Photostromausbeute durch Polaronenpaare mit hoher Rekombinationswahrscheinlichkeit kann ausgeschlossen werden.

6.4.1 Exzitonenpopulation

System II: MDMO-PPV-PCBM

Die Untersuchung der Exzitonenpopulation erfolgt über stimulierte Emission an der spektralen Position der ersten vibronischen Seitenbande der Photolumineszenz, bei $h\nu_2 = 1.97$ eV (vgl. Absorption- und Emissionsspektrum von MDMO-PPV in Abbildung 2.3). Diese Photonenenergie liegt zum einen im Bereich starker Photolumineszenz, was für stimulierte Emission Voraussetzung ist, zum anderen liegt sie deutlich unterhalb der Absorptionskante, so daß eine Überlagerung der stimulierten Emission durch Ausbleichen des Grundzustands unterdrückt wird. Eine detaillierte Rechnung hierzu ist in Anhang B durchgeführt.

Die differentielle Transmission $\Delta T/T$ bei $h\nu_2 = 1.97$ eV ist in Abbildung 6.8 gezeigt. Die Transienten zeigen für die Proben mit bis zu 4% PCBM ein positives Signal durch stimulierte Emission (SE). Die Lebensdauer der Singulett-Exzitonen beträgt im reinen MDMO-PPV 15 ps, also deutlich weniger als die 80 ps im vergleichbar hergestellten MeLPPP-Film. Zwei Ursachen sind naheliegend:

1. Eine höhere Dichte von Defekten im MDMO-PPV;
2. Eine höhere Mobilität der Anregungen im MDMO-PPV, so daß Defekte im Material schneller erreicht werden.

Ein Hinweis auf die Hauptursache liefert der Vergleich der Exzitonenlebensdauer nach Abbildung 6.8 bei verschiedenen PCBM-Konzentrationen in der Probe. Durch Zugabe von PCBM wird wie beim Materialsystem I die Exzitonenlebensdauer verkürzt, da ein Elektronentransfer zum PCBM stattfindet. Allerdings ist hier der Effekt bei einer

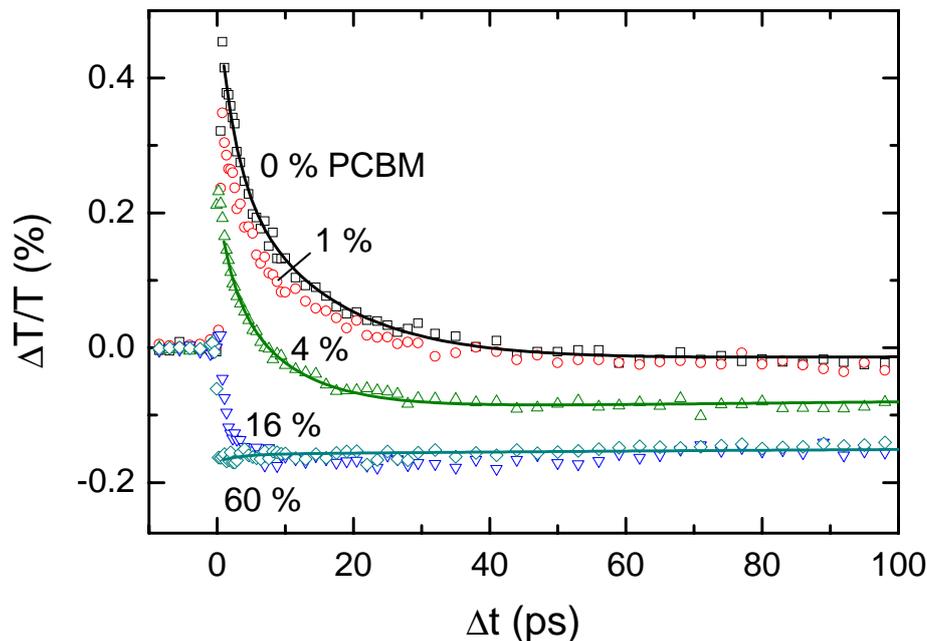


Abbildung 6.8: Differentielle Transmission an MDMO-PPV-PCBM Proben bei $h\nu_2=1.97$ eV und verschiedenen PCBM-Konzentrationen. Mit zunehmender Konzentration des PCBM wird die Lebensdauer der Exzitonen durch den Elektronentransfer zum PCBM verkürzt. Bei hohen PCBM Konzentrationen wird das Signal durch photoinduzierte Absorption (PIA) von Polaronen dominiert. Die durchgezogenen Kurven zeigen Anpassungen nach Gleichung 6.3.

PCBM-Konzentration bis 1% nur sehr schwach. Dies deutet auf eine hohe Defektkonzentration derselben Größenordnung im „reinen“ MDMO-PPV hin.

Bei PCBM-Konzentrationen von 16% und mehr ist stimulierte Emission praktisch nicht mehr sichtbar, stattdessen geht das Signal sofort in den negativen Bereich über, wo es extrem langlebig ist. Das negative Signal ist auf photoinduzierte Absorption (PIA) zurückzuführen, wobei aufgrund der verschiedenen Lebensdauern von SE und PIA beide Anteile leicht zu trennen sind. Die PIA wird mit zunehmendem PCBM-Gehalt stärker, was Polaronen als Ursache nahelegt. Auch die lange Lebensdauer der PIA stimmt hiermit überein. Zusätzlich steigt die PIA bei einer Erhöhung der PCBM-Konzentration von 16% auf 60% nicht weiter an, da in beiden Fällen nahezu alle Exzitonen (> 95%) auf dem Polymer per Elektronentransfer zum PCBM dissoziiert werden. Ab einer gewissen PCBM-Konzentration wird also tatsächlich kein weiterer Anstieg der Polaronenkonzentration erwartet.

Insgesamt wird demnach ein ähnliches Verhalten wie beim Materialsystem I (MeLPPP-PCBM) beobachtet, wobei jedoch der Elektronentransfer insbesondere bei hohen PCBM-Konzentrationen von 16% und mehr deutlich schneller abläuft. Die Dauer des Elektronentransfers kann bei diesen PCBM-Konzentrationen nicht mehr aufgelöst werden. Im Gegensatz zum Materialsystem MeLPPP-PCBM, wo der reine Elektronentransfer vom Polymer zum PCBM eine Zeit von $\tau_{ET} = 3.5$ ps benötigt, läuft der Elektronentransfer von MDMO-PPV zum PCBM innerhalb der experimentellen Zeitauflösung

ab, d.h.

$$\tau_{\text{ET}} < \tau_{\text{Exp}} = 300 \text{ fs.}$$

Messungen mit deutlich höherer Zeitaufösung ergaben für dieses Materialsystem sogar einen Elektronentransfer binnen $\tau_{\text{ET}} = 45 \text{ fs}$ [23].

Ein weiterer Unterschied zum MeLPPP-PCBM ist, daß hier $\Delta T/T$ im Bereich der stimulierten Emission stark von photoinduzierter Absorption der Polaronen überlagert wird. Die Datensätze werden mit dem bereits für das MeLPPP-PCBM aufgestelltem Ratenmodell nach Gleichung 6.3 beschrieben, was die Bestimmung der Wirkungsquerschnitte für stimulierte Emission und photoinduzierte Absorption erlaubt. Ferner wird die Dissoziationsrate für die jeweilige PCBM-Konzentration errechnet. Diese Parameter ergeben sich auch aus den in den folgenden Abschnitten dargestellten Messungen, weshalb die Diskussion der Ergebnisse aus den Rechnungen am Ende des Kapitels zusammengefaßt erfolgt (Abschnitt 6.6).

6.4.2 Exzitonendissoziation System II: MDMO-PPV-PCBM

Die vom zweiten Laserpuls $h\nu_2 = 1.97 \text{ eV}$ induzierte Photostromänderung $\Delta PC/PC$ ist in Abbildung 6.9 gezeigt. Wie bereits beim Materialsystem I beobachtet wurde, führt die Entvölkerung der Singulett-Exzitonpopulation per stimulierter Emission auch hier zu einer Verringerung des Photostromes, d.h. zu einem negativen $\Delta PC/PC$. Die zeitliche Dynamik der $\Delta PC/PC$ -Transienten entspricht der von $\Delta T/T$ in Abbildung 6.8 und spiegelt damit die zeitliche Entwicklung der Exzitonpopulation wieder. Genau wie bereits an MeLPPP-PCBM beobachtet, wird der Photostrom folglich durch Elektronentransfer von den im Polymer erzeugten S_1 -Exzitonen zum Akzeptor PCBM generiert. Der Elektronentransfer findet dabei über die gesamte Lebensdauer der Exzitonen statt.

Die reine Polymerprobe spielt hier jedoch eine Sonderrolle: Gegen Ende der Exzitonlebensdauer von $\tau_{\text{Exziton}} \approx 15 \text{ ps}$ wird hier $\Delta PC/PC$ positiv, und klingt langsam binnen ca. 200 ps ab. Die Anregung einer langlebigen Spezies im MDMO-PPV mit dem zweiten Laserpuls bei $h\nu_2 = 1.97 \text{ eV}$ führt also zu einer deutlichen Photostromerhöhung von einigen Prozent. Das Singulett-Exziton besitzt eine deutlich kürzere Lebensdauer von $\tau_{S_1} = 15 \text{ ps}$ und kann nicht für die Photostromerhöhung verantwortlich sein. Im vorhergehenden Abschnitt wurde bereits gezeigt, daß Polaronen bei $h\nu_2 = 1.97 \text{ eV}$ eine langlebige Absorption zeigen. Analog zu der Diskussion einer vergleichbaren Photostromerhöhung in MeLPPP kann das positive $\Delta PC/PC$ -Signal somit der Dissoziation von Polaronenpaaren mit dem zweiten Laserpuls zugeordnet werden.

Das positive $\Delta PC/PC$ -Signal verschwindet vollkommen, sobald auch nur eine kleine PCBM-Konzentration von 1 % beigemischt wird. Das Verschwinden der Signatur von Polaronenpaaren bei Anwesenheit von PCBM wird im nachfolgenden Abschnitt diskutiert. Was bleibt, ist das negative $\Delta PC/PC$ aufgrund der stimulierten Emission. Wie bereits beim $\Delta T/T$ gefunden wurde, ist ab einer PCBM-Konzentration von 16 % die Exzitonlebensdauer kürzer als die Zeitaufösung, womit die stimulierte Emission nicht mehr auflösbar ist. Das Signal ähnelt nun einer Nulllinie.

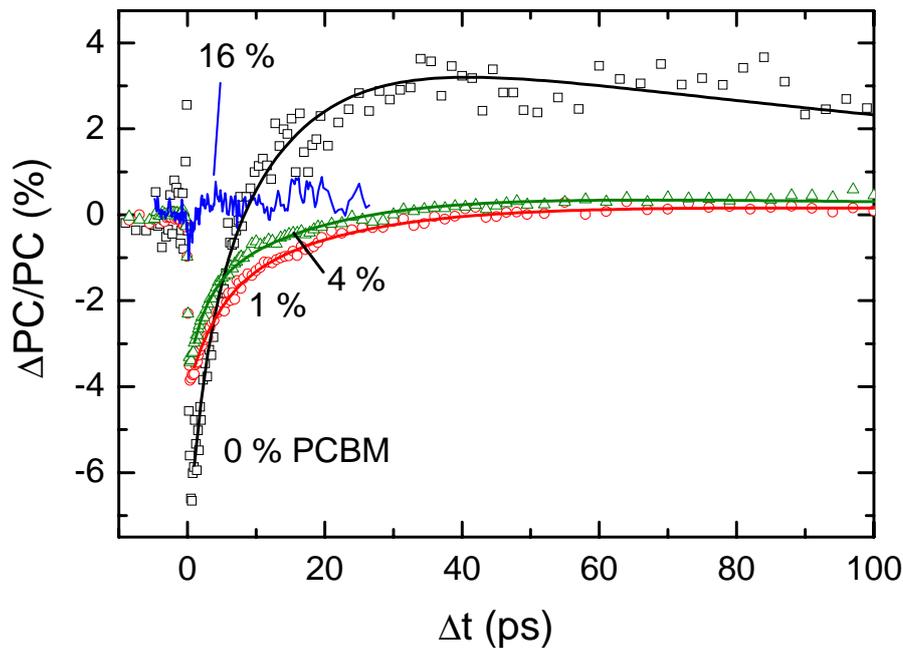


Abbildung 6.9: Die Photostromänderung $\Delta PC/PC$ in MDMO-PPV-PCBM, induziert durch den zweiten Laserpuls bei $h\nu_2=1.97$ eV. Der Photostromeinbruch durch stimulierte Emission zeigt, daß die Dissoziation der Exzitonen im Polymer über deren gesamte Lebensdauer erfolgt. In der reinen Polymerprobe ist $\Delta PC/PC$ zusätzlich bei $\Delta t > 10$ ps von einem Photostromanstieg durch Dissoziation von Polaronenpaaren überlagert. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen nach Gleichung 6.5 und 6.8.

Es wurden auch hier Modellrechnungen nach dem für das MeLPPP-PCBM aufgestellten Ratenmodell in Gleichung 6.5 und 6.8 durchgeführt, die als durchgezogene Linien in Abbildung 6.9 eingezeichnet sind. Die Rechnungen erlauben die Bestimmung der Absorptionsquerschnitte und Dissoziationsraten in Abschnitt 6.6.

6.5 Ladungsträgererzeugung

System II: MDMO-PPV-PCBM

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, daß bereits im spektralen Bereich der stimulierten Emission bei $h\nu_2 = 1.97$ eV ebenfalls eine deutliche Absorption von Polaronen vorhanden ist. In diesem Abschnitt wird der zweite Laserpuls auf eine kleinere Photonenenergie von $h\nu_2 = 1.78$ eV eingestellt, wo die stimulierte Emission weniger dominant ist. Sowohl die stimulierte Emission (SE) von Exzitonen als auch die photoinduzierte Absorption (PIA) der Polaronen bzw. Polaronenpaare, die in $\Delta T/T$ und $\Delta PC/PC$ bei $h\nu_2 = 1.97$ eV beobachtet wurden, treten auch hier in Erscheinung. Jedoch ist aufgrund der schwächeren Photolumineszenz bei 1.78 eV die SE um ca. einen Faktor sechs schwächer. Die Messungen eignen sich daher sehr gut, um die Dynamik der Population von Polaronen und Polaronenpaaren genauer zu untersuchen.

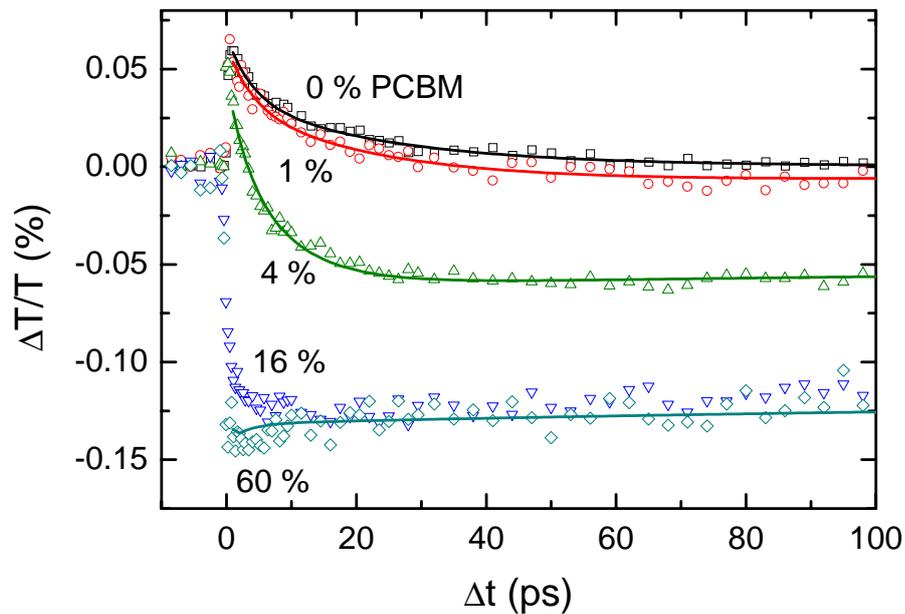


Abbildung 6.10: Differentielle Transmission an MDMO-PPV-PCBM Proben bei $h\nu_2=1.78$ eV und verschiedenen PCBM-Konzentrationen. Mit zunehmender Konzentration des PCBM wird die Lebensdauer der Exzitonen durch den Elektronentransfer zum PCBM verkürzt. Bei hohen PCBM Konzentrationen wird das Signal durch photoinduzierte Absorption (PIA) von Polaronen dominiert. Die durchgezogenen Kurven zeigen Anpassungen nach Gleichung 6.6.

6.5.1 Polaronenpopulation System II: MDMO-PPV-PCBM

Die Transienten der differentiellen Transmission $\Delta T/T$, gemessen bei $h\nu_2 = 1.78$ eV, sind in Abbildung 6.10 gezeigt. Die $\Delta T/T$ -Signale zeigen ein ganz ähnliches Verhalten wie bei der zuvor gewählten Photonenenergie des zweiten Laserpulses von $h\nu_2 = 1.97$ eV, jedoch mit einem zugunsten der PIA verschobenen Kräfteverhältnis. Analog zu den Messungen bei $h\nu_2 = 1.97$ eV ist bei Proben mit kleiner PCBM-Konzentration $\Delta T/T$ zunächst positiv und zeigt damit stimulierte Emission von Singulett-Exzitonen an.

Mit zunehmender PCBM-Konzentration wird die Exzitonenlebensdauer kürzer. Zusätzlich bildet sich nun sehr deutlich die photoinduzierte Absorption durch Polaronen und Polaronenpaare heraus, die nach wenigen Pikosekunden die SE überwiegt, womit $\Delta T/T$ in den negativen Bereich übergeht. Ab einer PCBM-Konzentration von 16% ist die Exzitonenlebensdauer kürzer als die experimentelle Zeitauflösung, womit die SE nicht mehr auflösbar ist und lediglich die langlebige PIA übrigbleibt. Wie zuvor erläutert, wird die PIA zunächst mit steigender PCBM-Konzentration stärker und sättigt schließlich, wenn der Elektronentransfer deutlich schneller als die Exzitonenlebensdauer geworden ist. Die Modellrechnungen nach Gleichung 6.3 mit den in Abschnitt 6.6 aufgeführten und erläuterten Parametern sind als durchgezogene Linie in Abbildung 6.10 eingezeichnet.

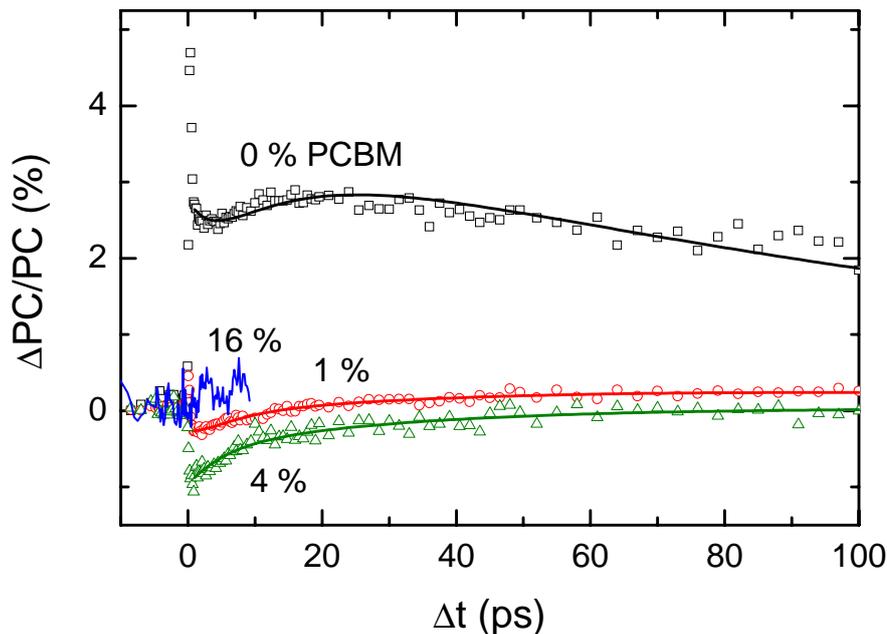


Abbildung 6.11: Die Photostromänderung $\Delta PC/PC$, induziert durch den zweiten Laserpuls bei $h\nu_2 = 1.78 \text{ eV}$. In der reinen Polymerprobe steigt der Photostrom stark an, da der zweite Laserpuls Polaronenpaare dissoziiert. Bereits bei kleinen Konzentrationen von PCBM verschwindet das positive Signal und zeigt die Reduktion von Polaronenpaaren an. Das negative $\Delta PC/PC$ in den Proben mit PCBM ist auf eine noch schwach vorhandene stimulierte Emission an Exzitonen zurückzuführen.

6.5.2 Dissoziation von Polaronenpaaren System II: MDMO-PPV-PCBM

Wie oben gezeigt, wird der zweite Laserpuls bei $h\nu_2 = 1.97 \text{ eV}$ von Polaronen und somit auch von Polaronenpaaren absorbiert. Weiterhin kann die Anregung freier Polaronen keinen Einfluß auf den Photostrom haben. Die Messung der vom zweiten Laserpuls hervorgerufenen Photostromerhöhung erlaubt somit eine Abschätzung, inwieweit Polaronenpaare den Photostrom reduzieren.

Die Photostrommessungen $\Delta PC/PC$ bei $h\nu_2 = 1.97 \text{ eV}$ sind in Abbildung 6.11 gezeigt. Bei der reinen Polymerprobe ist eine Reduktion des Photostromes durch SE nicht mehr klar zu erkennen. Das Signal steigt ab $\Delta t = 0$ sofort in den positiven Bereich, knickt dann binnen ca. einer Pikosekunde um die Hälfte ein und klingt schließlich langsam ab.

Wie im vorigen Abschnitt erläutert, ist der Photostromanstieg der Dissoziation von Polaronenpaaren durch den zweiten Laserpuls zuzuordnen. Das langsame Abklingen des Signals auf der Zeitskala von $\tau \approx 200 \text{ ps}$ beruht entsprechend auf der Rekombination der Polaronenpaare. Bereits bei einer PCBM-Konzentration von nur 1% ist der Photostromanstieg praktisch vollkommen verschwunden. Stattdessen ist $\Delta PC/PC$ hier negativ, was auf die Reduktion der Exzitonenpopulation durch stimulierte Emission zurückzuführen ist. Wie erwartet ist die stimulierte Emission aufgrund der schwachen

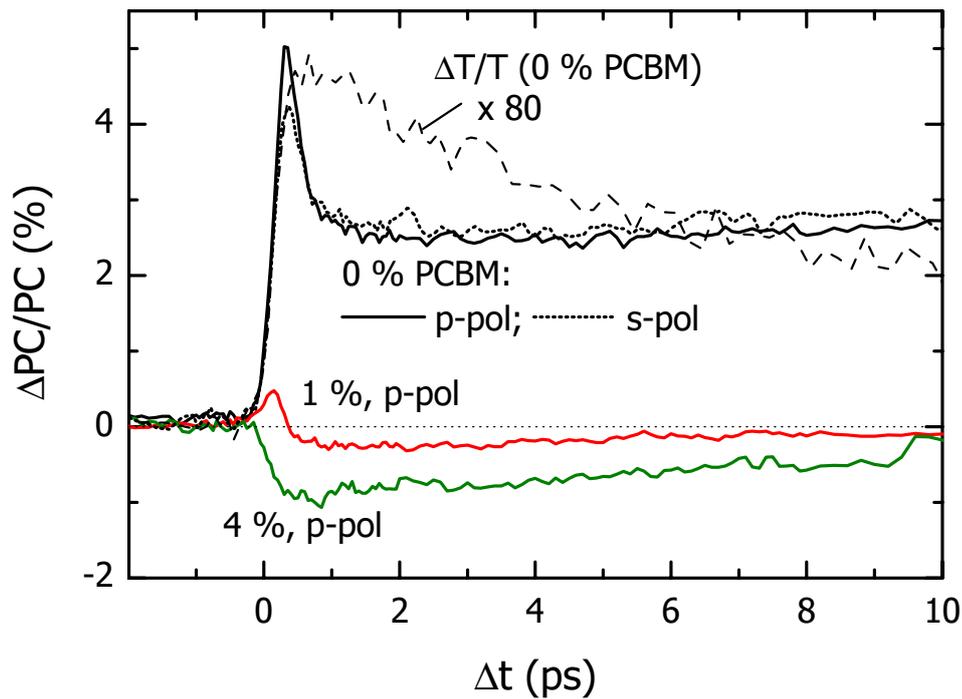


Abbildung 6.12: $\Delta PC/PC$ gemessen bei $h\nu_2 = 1.78$ eV. Die Daten entsprechen den in Abb. 6.11 gezeigten und sind hier in einem kleineren Zeitbereich gezeigt. Zusätzlich ist $\Delta PC/PC$ an der reinen Polymerprobe, gemessen mit senkrecht zueinander polarisierten Laserpulsen eingezeichnet. Ebenfalls ist das $\Delta T/T$ -Signal der reinen MDMO-PPV Probe angegeben: die stimulierte Emission steigt etwas langsamer an als die durch photoinduzierte Absorption verursachte Photostromerhöhung.

Photolumineszenz bei $h\nu_2 = 1.78$ eV jedoch nur schwach ausgeprägt.

Der Photostromanstieg in der reinen MDMO-PPV Probe zeigt eine ungewöhnliche Dynamik in den ersten Pikosekunden nach Anregung durch den ersten Laserpuls. In Abbildung 6.12 ist $\Delta PC/PC$ in einem kleineren Zeitbereich gezeigt. Das $\Delta PC/PC$ -Signal bricht binnen ca. 400 fs um fast die Hälfte ein. Ein solches Verhalten wurde bereits in MeLPPP gefunden (Abschnitt 5.3) und resultiert dort aus dem Verlust der Anisotropie der Polaronenpaare binnen ca. 1 ps. Im vorliegenden Fall ist die Anisotropie jedoch von vornherein deutlich geringer: Alle Datensätze in diesem Kapitel wurden mit parallel zueinander polarisierten Laserpulsen gemessen. In Abbildung 6.12 ist zusätzlich die $\Delta PC/PC$ -Transiente gepunktet eingezeichnet, die mit *senkrecht* zueinander polarisierten Laserpulsen gemessen wurde. Sie zeigt ebenfalls einen schnellen Einbruch der Signalamplitude, wenn auch etwas weniger stark ausgeprägt. Der schnelle Verlust der Anisotropie der Polaronenpaare scheidet also zumindest als alleinige Ursache aus.

Der schnelle Einbruch des $\Delta PC/PC$ kann dagegen durch die starke Konkurrenz von dem positiven $\Delta PC/PC$ (durch photoinduzierte Dissoziation der Polaronenpaare) und dem negativen $\Delta PC/PC$ (durch stimulierte Emission der Exzitonen), in Verbindung mit leicht verschiedenen Anstiegszeiten erklärt werden. Zum direkten Vergleich ist das $\Delta T/T$ -Signal der reinen Polymerprobe gestrichelt eingezeichnet. Es gibt die stimulierte

Emission bei $h\nu_2 = 1.78$ eV an und steigt insbesondere im oberen Bereich langsamer an als das $\Delta PC/PC$ -Signal.

Folglich baut sich die stimulierte Emission langsamer auf als die photoinduzierte Absorption der Polaronenpaare. Der Grund ist die Lage der Photonenenergie von $h\nu_2 = 1.78$ eV an der niederenergetischen Flanke der Photolumineszenz (vgl. Abb. 2.3). Die Population der energetisch tiefliegenden Moleküle steigt binnen der ersten Pikosekunde nach optischer Anregung durch die Migration der Exzitonen in der inhomogen verbreiterten Zustandsdichte weiter an.

Die photoinduzierte Absorption der Polaronenpaare und die sich etwas langsamer aufbauende stimulierte Emission der Exzitonen führen in der Summe zu dem raschen Einbruch des $\Delta PC/PC$ -Signales in der reinen Polymerprobe. Fast ausgewogen ist das Kräfteverhältnis in der Probe mit 1% PCBM, wo der Einfluß der Polaronenpaare bereits deutlich gedämpft ist: Die Probe zeigt zunächst ein leicht positives Signal der Polaronenpaar-Dissoziation. Nach etwa 500 fs gewinnt die stimulierte Emission die Oberhand und zwingt das Signal leicht unter die Nulllinie. Die Modellierung der Datensätze erfolgt wie bei der etwas höheren Photonenenergie des zweiten Laserpulses in Abschnitt 6.4.2 nach den Gleichungen 6.5 und 6.8. Eine präzise Angabe der Dissoziationsraten ist aufgrund der Überlagerung der verschiedenen Anteile $\Delta PC/PC$ -Signale hier nicht möglich, jedoch können die Datensätze mit den aus den anderen Messungen erhaltenen Raten gut wiedergegeben werden, wie die durchgezogenen Kurven in Abbildung 6.11 zeigen. Die verwendeten Parameter sind in Abschnitt 6.6 angegeben und diskutiert.

Das Verschwinden der in der reinen MDMO-PPV Probe sehr dominanten Photostromerhöhung schon bei kleinen PCBM-Konzentrationen zeigt deutlich, daß Polaronenpaare nach einem Elektronentransfer vom MDMO-PPV zum PCBM für den Photostrom keine Rolle mehr spielen.

Die Dissoziation in den Mischsystemen führt zu der Bildung von Polymer-Kationen und PCBM-Anionen. Die Coulombsche Anziehungskraft zwischen den Ionen (Polaronen) ist offensichtlich deutlich kleiner als die thermische Energie bei Raumtemperatur, so daß ein Polaronenpaar entweder gar nicht erst entsteht oder aber dissoziieren kann, auch ohne ein weiteres Photon zu absorbieren. Das ist ein deutlicher Unterschied zu dem System MeLPPP-PCBM, in dem Polaronenpaare auch bei hohen PCBM-Konzentrationen den Photostrom stark reduzieren.

6.6 Diskussion und quantitative Analyse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Messungen dieses Kapitels zusammengefaßt diskutiert. Zunächst soll die spezifische Sensitivität der einzelnen Messungen erläutert werden: Die Zeitabhängigkeit sowohl von $\Delta T/T$ als auch von $\Delta PC/PC$ ist durch die Dynamik der Populationen von Exzitonen, Polaronen und Polaronenpaaren gegeben. Abhängig von der Photonenenergie des zweiten Laserpulses $h\nu_2$, spiegelt jede Meßgröße vorrangig die Population eines bestimmten Quasiteilchens wieder. Ist der

zweite Laserpuls auf die Bande der stimulierten Emission abgestimmt, so gilt:

- $\Delta T/T$ gibt die Population der Singulett-Exzitonen wieder;
- $\Delta PC/PC$ gibt die Population der Singulett-Exzitonen wieder, die per Dissoziation zum Photostrom beitragen.

Wenn der zweite Laserpuls auf die Bande der photoinduzierten Absorption abgestimmt ist, dann gilt:

- $\Delta T/T$ gibt die Population der hier absorbierenden Spezies wieder, was im vorliegenden Fall Singulett-Exzitonen sowie Polaronen und Polaronenpaare sind;
- $\Delta PC/PC$ ist proportional zu der Sub-Population der bei $h\nu_2$ absorbierenden Spezies, der mit dem zweiten Laserpuls zur Dissoziation verholfen wird. Das ist insbesondere die Spezies, die ohne Absorption des zweiten Photons *nicht* zum Photostrom beitragen würden. Im vorliegenden Fall ist $\Delta PC/PC$ von Polaronenpaaren dominiert, deren Dissoziationswahrscheinlichkeit durch Absorption des zweiten Photons besonders stark steigt.

Die Modellierung des $\Delta T/T$ - und $\Delta PC/PC$ -Signals erfolgt mit einem Ratenmodell nach den Gleichungen 6.3-6.9. Insbesondere im Fall von MDMO-PPV lassen sich die Populationen jedoch auch durch geschickte Wahl von $h\nu_2$ nicht vollkommen getrennt beobachten, sondern es wird stets eine Überlagerung von stimulierter Emission und photoinduzierter Absorption beobachtet. Durch den Vergleich der verschiedenen Datensätze und deren konsistente Modellierung mit einem *gemeinsamen* Parametersatz läßt sich dennoch die Populationsdynamik recht präzise erfassen. Die angepassten Kurven sind in den Graphen 6.3-6.11 als durchgezogene Kurven eingezeichnet.

Einige der Datensätze geben die Dynamik einer Spezies (Exziton, Polaronenpaar) isoliert wieder. Insbesondere kann aus den Messungen an den *reinen* Polymerfilmen (ohne PCBM) die Lebensdauer der Singulett-Exzitonen sowie die Rekombinationszeit der Polaronenpaare im Polymer bestimmt werden. Die nachfolgende Tabelle 6.1 zeigt, aus welchem Datensatz welche Größen isoliert bestimmt wurden. Diese Werte wurden dann ebenfalls für alle weiteren Anpassungen an die übrigen Datensätze verwendet.

Auffallend ist die deutlich verschiedene Singulett-Exzitonen Lebensdauer in den zwei Polymeren, das MDMO-PPV zeigt eine gegenüber dem MeLPPP ca. fünffach kleinere Lebensdauer. Leider existieren bisher keine publizierten Werte der Exzitonenlebensdauer für das MDMO-PPV. Wie eingangs in Abschnitt 6.4.1 gezeigt wurde, ist die geringe Exzitonenlebensdauer wahrscheinlich auf eine höhere Dichte von Defekten in MDMO-PPV zurückzuführen.

Von besonderem Interesse für die Photostromerzeugung ist die Zeit für die Dissoziation des Exzitons, τ_{diss} . Sie setzt sich aus der Diffusionszeit des Exzitons, bis ein Polymermolekül in direkter Nachbarschaft zum PCBM erreicht ist, und der Dauer des anschließenden Elektronentransfers zum PCBM, τ_{ET} zusammen. Das Ergebnis für τ_{diss} aus den Anpassungen an die einzelnen Datensätze ist in Abbildung 6.13 gegen die PCBM-Konzentration aufgetragen. Es sind lediglich die Werte angegeben, die eine Genauigkeit

| | System I | | System II | |
|--------------|--------------|----------------|---------------|--------------|
| | MeLPPP-PCBM | | MDMO-PPV-PCBM | |
| $h\nu_2$ | $\Delta T/T$ | $\Delta PC/PC$ | $\Delta T/T$ | $\Delta T/T$ |
| | 2.51 eV | 1.9 eV | 1.97 eV | 1.78 eV |
| τ_{S_1} | 97 | | 14.5 | |
| τ_{PP} | | 335 | | 170 |

Tabelle 6.1: Lebensdauer der S_1 -Exzitonen (τ_{S_1}) und der Polaronenpaare (τ_{PP}), wie sie aus Anpassungen der Gleichungen 6.3-6.9 an die angegebenen Datensätze, gemessen an den *reinen* Polymerfilmen erhalten werden. Diese Werte werden ebenfalls für alle übrigen Anpassungen an die weiteren Datensätze verwendet.

von besser 10 % besitzen. Die so erhaltenen Werte von τ_{diss} stimmen innerhalb des experimentellen Fehlers von ca. 10 % überein, was für die Zuverlässigkeit der Modellanpassungen spricht.

Bei hohen PCBM-Konzentrationen von 20 % besitzt im Mittel jedes Chromophor ein PCBM-Molekül als nächsten Nachbarn. Die Rate der Exzitonendissoziation ist hier folglich nicht mehr durch die Exzitonendiffusion innerhalb des Polymers limitiert, sondern sie ist durch die Rate des Elektronentransfers selbst gegeben. Für MeLPPP-PCBM beträgt hier die Dissoziationsrate und damit die Rate des Elektronentransfers $\tau_{\text{diss}}^{-1} = 0.28 \text{ ps}^{-1} \approx \tau_{\text{ET}}^{-1}$. Die für den Elektronentransfer benötigte Zeit ist also $\tau_{\text{ET}} = 3.5 \text{ ps}$

In MDMO-PPV-PCBM ist die Dissoziationsrate für PCBM-Konzentrationen von größer 16 % nicht mehr zeitlich auflösbar. Die Dauer des Elektronentransfers kann hier lediglich anhand der Probe mit 60 % PCBM auf $\tau_{\text{ET}} > 300 \text{ fs}$ abgeschätzt werden. In Pump-Probe-Messungen mit höherer Zeitauflösung wurde sie zu $\tau_{\text{ET}} = 45 \text{ fs}$ bestimmt [23].

Im Falle des MeLPPP-PCBM ist ein Vergleich der Rate der Exzitonendissoziation, gemessen über $\Delta T/T$ bei $h\nu_2 = 2.5 \text{ eV}$ mit der Rate der Ladungsträgererzeugung, gemessen über $\Delta PC/PC$ bei $h\nu_2 = 1.9 \text{ eV}$ möglich. Beide Raten sind in Abbildung 6.13 gezeigt und innerhalb des experimentellen Fehlers identisch. Das zeigt eindeutig, daß der vom PCBM induzierte Zerfall der Exzitonpopulation auf dem Polymer ausschließlich durch Ladungstransfer zum PCBM bedingt ist, und *nicht* etwa durch Energietransfer [193]. Für MDMO-PPV ist ein derartiger Vergleich nicht möglich, da bei allen gebrauchten Photonenenergien die SE durch Exzitonen mit der PIA der Polaronen überlagert ist.

Für die PCBM-Konzentrationen von 4 % ist die Dissoziationsrate der Exzitonen τ_{diss}^{-1} in beiden Materialsystemen durchaus vergleichbar. Für Konzentrationen kleiner 4 % kann die Rate in MDMO-PPV-PCBM nur abgeschätzt werden kann, da sie kleiner als die Exzitonendauer im reinen MDMO-PPV ist. Für PCBM-Konzentrationen von 16 % und mehr ist der Elektronentransfer in MDMO-PPV-PCBM um ein vielfaches schneller als in MeLPPP-PCBM.

Eine mögliche Ursache für die unterschiedlichen Geschwindigkeiten des Elektronentransfers liegt in der chemischen Struktur der Polymere. Der Elektronentransfer

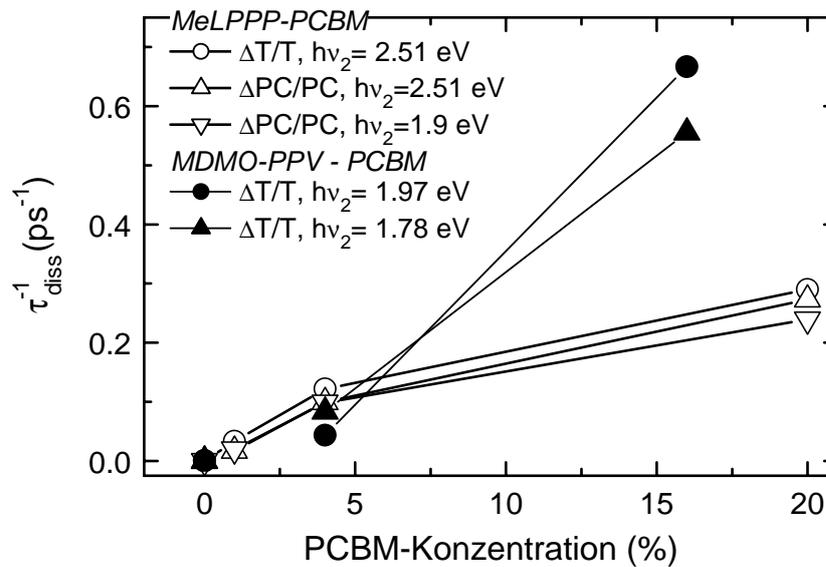


Abbildung 6.13: Die Dissoziationsrate der Exzitonen, in Abhängigkeit der PCBM-Konzentration. Die Rate wurde aus den im Graphen angegebenen Datensätzen einzeln bestimmt.

zum PCBM ist ein Tunnelprozess mit einer starken Abstandsabhängigkeit. In Messungen der Dissoziationsrate zwischen MeLPPP und C_{60} -Derivaten mit unterschiedlichen Randgruppen wurde bestätigt, daß große Randgruppen den Elektronentransfer verlangsamen, mutmaßlich weil sie eine größere Distanz zwischen Donator- und Akzeptormolekül verursachen [196]. Es ist daher anzunehmen, daß die chemische Struktur des MDMO-PPV die Platzierung eines PCBM-Moleküls in unmittelbarer Nähe des delokalisierten π -Elektronensystems erlaubt. Der Vergleich der chemischen Struktur von MDMO-PPV und MeLPPP in Abbildung 2.1 zeigt, daß lediglich eine Seite des konjugierten Systems in MDMO-PPV von einer großen Randgruppe abgeschirmt wird. Das leiterartige konjugierte System des MeLPPP dagegen ist beidseitig von ebenfalls großen Randgruppen besetzt, die einen größeren Abstand zum Elektronenakzeptor verursachen dürften.

Trotz seiner geringeren Geschwindigkeit ist auch in MeLPPP-PCBM der Elektronentransfer genügend effizient, wie die eingangs gezeigte Photolumineszenzlöschung beweist. Von zentraler Bedeutung für die Effizienz der Photostromerzeugung ist daher die Tendenz, nach erfolgtem Elektronentransfer Polaronenpaare auszubilden, die aus dem Polymer-Kation und dem PCBM-Anion bestehen. Hierzu wurde in Abschnitt 6.3.2 gezeigt, daß solche Polaronenpaare in MeLPPP-PCBM eine hohe Bindungsenergie aufweisen, die nur mit Hilfe der Absorption eines Photons des zweiten Laserpulses überwunden werden kann. Andernfalls wird das Paar mit hoher Wahrscheinlichkeit rekombinieren und somit nicht zum Photostrom beitragen. Im Gegensatz dazu dissoziieren solche Polaronenpaare in MDMO-PPV-PCBM auch ohne Absorption des zweiten Laserpulses, wie in Abschnitt 6.5.2 gezeigt. Das zeigt eine deutlich geringere Bindungsenergie des Polaronenpaares in MDMO-PPV-PCBM an.

Da mit dem PCBM in beiden Systemen der gleiche Akzeptor verwendet wird, muß das Polymer den Unterschied in der Bindungsenergie des Polaronenpaares verursachen. Für die Dissoziation des Polaronenpaares muß das Defektelektron auf dem Polymer sich vom PCBM-Anion entfernen. Hierzu ist das Tunneln des Defektelektrons auf benachbarte Polymermoleküle notwendig, die Dissoziation des Polaronenpaares hängt somit kritisch von der Distanz der einzelnen Polymerketten zueinander ab. Auch hier besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen den Polymeren:

MeLPPP besitzt eine relativ kleine Molekülmasse von 50000 g/mol und eine sehr feste Struktur. Durch seine großen Seitengruppen sind die intermolekularen Wechselwirkungen gering. Der MeLPPP Film besteht daher aus einem ungeordneten System von meist stabförmigen Molekülen (vgl. Kapitel 4).

MDMO-PPV dagegen hat eine große Molekülmasse von 10^6 g/mol und eine deutlich weniger feste Struktur. Es wurde gezeigt, daß große PPV-Moleküle bereits in Lösung zur Bildung von kompakten Knäueln neigen [141]. Weiterhin wurde gezeigt, daß die einzelnen benachbarten Stränge innerhalb des Knäuels miteinander wechselwirken und z.B. Exzitonen innerhalb des Knäuels außerordentlich mobil sind [90, 91, 92].

Aufgrund der starken Abstandsabhängigkeit des Ladungsträgertransfers zwischen den Molekülen oder Molekülsegmenten ist auch eine höhere Beweglichkeit von Ladungsträgern in den kompakten knäuelartigen Strukturen zu erwarten. Entscheidend für die Neigung zur Bildung von Polaronenpaaren ist unter anderem die Ladungsträgerbeweglichkeit in der direkten Umgebung des PCBM. Sind die einzelnen Polaronen erst einmal in genügend großer Entfernung von ca. 5 nm, so überwiegt das Potential des elektrischen Feldes in der Probe die Bindungskraft des Polaronenpaares und es wird dissoziieren (siehe Abschnitt 5.3.2). Messungen der Mikrowellenabsorption haben gezeigt, daß die lokale Beweglichkeit der Ladungsträger auf dem Polymer deutlich über der makroskopischen Beweglichkeit liegt [85, 127]. Einen entscheidenden Einfluß könnte folglich auch die große Länge des MDMO-PPV-Moleküls haben.

6.6.1 Absorptionsquerschnitte in Polymer-Lasern

Das MeLPPP eignet sich aufgrund seines hohen Wirkungsquerschnittes für stimulierte Emission hervorragend als aktives Medium in organischen Lasern [156, 207]. Optisch gepumpt wurde Lasing mit diesem Polymer bereits realisiert [156], der nächste große Schritt ist die Realisierung eines *elektrisch* gepumpten Polymer-Lasers. Neben dem Erreichen einer genügend hohen Anregungsdichte im Material gilt es, die Absorptionsverluste im Material klein zu halten. Besonders kritisch ist hierbei die Absorption durch die injizierten Ladungsträger (Polaronen). Liegt diese in der Größenordnung des Wirkungsquerschnittes für stimulierte Emission, so ist elektrisch gepumptes Lasing kaum erreichbar.

Aus der Amplitude der differentiellen Transmission $\Delta T/T$ läßt sich der Wirkungsquerschnitt für photoinduzierte Absorption (PIA) durch Polaronen berechnen. Hierfür ist das beigemischte PCBM hilfreich, da es, in hohen Konzentrationen angewendet,

sämtliche Exzitonen binnen ca. 1 ps zu Polaronen bzw. Polaronenpaaren dissoziiert. In solchen Proben ist somit auch bei der rein optischen $\Delta T/T$ -Messung die Konzentration der Polaronen einfach über die absorbierte Pumpintensität bekannt. Der Absorptionsquerschnitt von Polaronen σ_{PP} bei der Photonenenergie $h\nu_2$ ist dann gegeben durch

$$\sigma_{PP, h\nu_2} = \frac{\Delta T}{T} \cdot \frac{1}{N_{h\nu_1}}, \quad (6.10)$$

wobei $N_{h\nu_1}$ die Flächendichte der absorbierten Pumpphotonen bei $h\nu_1 = 3.1$ eV ist. Gültig ist Gleichung 6.10 für alle Proben mit einer PCBM-Konzentration von 16 % oder mehr, in denen mindestens 95% aller Exzitonen per Elektronentransfer zum PCBM dissoziiert werden. Die Amplitude der photoinduzierten Absorption wird ca. 10 ps nach optischer Anregung mit $h\nu_1$ gemessen, wenn alle Exzitonen dissoziiert sind.

Es wird hier angenommen, daß die Anionen des PCBM keine Absorption bei der Photonenenergie des zweiten Laserpulses zeigen. Dies wurde in Messungen an reinem C_{60} gezeigt [118]. Die gesamte langlebige PIA wird daher dem Polymer-Kation zugeordnet. Das Ergebnis für die beiden untersuchten Polymere ist in Tabelle 6.2 eingetragen.

Ganz analog läßt sich auch der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission (SE) berechnen, wenn eine reine Polymerprobe benutzt wird. Hier wird $\Delta T/T$ kurz nach der optischen Anregung fast ausschließlich durch die stimulierte Emission der Exzitonen bestimmt. Die Flächendichte der Exzitonen ist direkt durch die absorbierte Intensität des ersten Laserpulses $N_{h\nu_1}$ gegeben, wobei der Anteil der spontan dissoziierenden heißen Exzitonen von $\eta_{PP} = 10\%$ abgezogen werden muß (Abschnitt 5.4),

$$\sigma_{S_1, h\nu_2} = \frac{\Delta T}{T} \cdot \frac{1}{N_{h\nu_1} (1 - \eta_{PP})}. \quad (6.11)$$

Hier muß allerdings berücksichtigt werden, daß auch das Ausbleichen des Grundzustands zu einem $\Delta T/T$ gleichen Vorzeichens und häufig auch gleicher Dynamik führt. Wie in Anhang B ausgeführt, kann der Beitrag durch Ausbleichen in MeLPPP wie auch in MDMO-PPV auf kleiner 10% abgeschätzt werden.

Die Wirkungsquerschnitte für die Absorption durch Polaronen und die stimulierte Emission durch Exzitonen sind für beide Polymere in Tabelle 6.2 eingetragen. Der Wir-

| $h\nu_2$ | MeLPPP-PCBM | | MDMO-PPV - PCBM | |
|----------------|-------------|---------|-----------------|---------|
| | 1.9 eV | 2.51 eV | 1.78 eV | 1.97 eV |
| σ_{PP} | 4.0 | 0.8 | 1.1 | 1.5 |
| σ_{S_1} | | 11 | 0.5 | 3.7 |

Tabelle 6.2: Wirkungsquerschnitte für i) Absorption durch Polaronen (σ_{PP}) und ii) stimulierte Emission durch Singulett-Exzitonen (σ_{S_1}), gemessen bei der Photonenenergie $h\nu_2$. Die Querschnitte sind in 10^{-16} cm^2 angegeben.

kungsquerschnitt für stimulierte Emission, σ_{S_1} , ist für MeLPPP etwa dreifach größer als für MDMO-PPV. Der Grund ist mutmaßlich die wesentlich geringere inhomogene Verbreiterung in MeLPPP (vgl. Abbildung 2.3). Zusätzlich kann die starke Verbreiterung

auch zu einem stärkeren Überlapp einer exzitonischen PIA-Bande mit der SE-Bande führen, was das SE-Signal weiter reduziert. Die in Tabelle 6.2 angegebenen Wirkungsquerschnitte für SE in MDMO-PPV sind daher eher als Netto-Wirkungsquerschnitte zu betrachten. Der tatsächliche Wirkungsquerschnitt des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs kann größer sein.

Für Anwendungen wie Laser ist MeLPPP also bei weitem besser geeignet. Die parasitäre Absorption von Polaronen bei der Photonenenergie maximaler stimulierter Emission (2.51 eV für MeLPPP, 1.97 eV für MDMO-PPV) ist bei MeLPPP um einen Faktor zwei geringer, d.h. auch für elektrisch gepumpte Polymerlaser ist MeLPPP im Vergleich deutlich besser geeignet. Hier ist die stimulierte Emission bei 2.51 eV etwa zehnfach stärker als die Absorption durch Polaronen. Entsprechend darf, um eine Netto-Verstärkung im Polymer zu gewährleisten, die Konzentration an Ladungsträgern die Exziton-Konzentration um maximal eine Größenordnung übertreffen.

Mit den hier vorgestellten Messungen wurde die mikroskopische Ursache der Verlustkanäle in der Photostromerzeugung in Polymer-PCBM-Photodioden analysiert. Es wurde gezeigt, daß nach erfolgter Exzitonendissoziation das Polymer-Kation und das PCBM-Anion ein Polaronenpaar mit einer hohen Rekombinationswahrscheinlichkeit bilden können.

Die Neigung des Materialsystems MeLPPP-PCBM zur Bildung dieser Polaronenpaare führt zu einer drastischen Reduktion der Photostromausbeute. In dem deutlich effizienteren System MDMO-PPV-PCBM dagegen wird die Photostromausbeute nicht durch Polaronenpaare reduziert. Sie mögen zwar gebildet werden, ihr fehlendes Signal in der Photostromerhöhung nach Absorption eines zweiten Photons zeigt jedoch eindeutig, daß sie nicht rekombinieren sondern auch ohne Hilfe des zweiten Laserpulses voll dissoziieren. Die geringe Bildung oder Rekombination von Polaronenpaaren erklärt die hohe Photostromausbeute in MDMO-PPV-PCBM

Aufgrund der strukturellen Unterschiede der hier verglichenen Materialsysteme wird gefolgert, daß die Beweglichkeit der Ladungsträger im Polymer in unmittelbarer Umgebung des Elektronenakzeptors die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Ladungsträger drastisch beeinflußt und damit auch die Photostromausbeute zum großen Teil bestimmt.

Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Dynamik des Energietransfers und der Ladungsträgererzeugung in konjugierten Polymeren untersucht. Die Ergebnisse beider Themenbereiche eröffnen neue Perspektiven sowohl für Anwendungen konjugierter Polymere als auch für weiterführende Untersuchungen, von denen einige im folgenden Abschnitt aufgeführt werden sollen.

Der in dieser Arbeit gefundene effiziente Energietransfer in konjugierten Polymeren zeigt die Möglichkeit für den Einsatz dieser Moleküle als Emissionsquelle einzelner Photonen auf. Gefragt sind solche „nichtklassischen“ Lichtquellen sowohl für Grundlagenexperimente auf dem Gebiet der Quantenmechanik, als auch für Anwendungen wie Quantenkryptographie oder Quantencomputer [66]. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, kann unter geeigneten Bedingungen die Anregungsenergie jedes Chromophors auf dem konjugierten Polymer in einem Defekt gesammelt werden. Ist ein solcher Defekt strahlend, so werden stets einzelne Photonen von dem Polymermolekül emittiert. Derartige strahlende Defekte, zu denen ein effizienter Energietransfer möglich ist, wurden bereits in konjugierten Polymeren identifiziert [124]. Der besondere Vorteil bei der Verwendung konjugierter Polymere als Einzelphotonen-Emitter ist der gegenüber kleinen Farbstoffmolekülen deutlich höhere Absorptionsquerschnitt. Auch das elektrische Betreiben der Einzelphotonenquelle erscheint bei der Verwendung halbleitender Polymere greifbar.

Für die Bildschirmtechnologie ist das Erreichen einer polarisierten Emission von organischen Leuchtdioden ein hochaktuelles Forschungsgebiet. Durch die Verwendung von derartigen Leuchtdioden läßt sich sowohl die Helligkeit steigern als auch der Energieverbrauch der Bildschirme senken [164]. Ein Ansatz zum Erlangen der polarisierten Emission wurde in Kapitel 4 demonstriert, wo sich als weitere Folge des Energietransfers eine hochgradig polarisierte Photolumineszenz bei vollkommen unpolarisierter Anregung zeigte. Neben dem Anwendungsfeld der Bildschirmtechnologie eröffnet diese Beobachtung auch neue Perspektiven für die Entwicklung von Einzelphotonenquellen definierter Polarisation.

Es ist davon auszugehen, daß das in dieser Arbeit gezeigte Blinken der Einzelmolekülemission in ähnlicher Weise auch in kompakten Filmen konjugierter Polymere stattfindet. Das Blinken der Lumineszenz stellt daher einen Verlustkanal in organischen Leuchtdioden dar, dessen Ursache im Detail noch ungeklärt ist und einer tiefergehenden Untersuchung bedarf. Ein Weg, die Effizienz von organischen Leuchtdioden zu steigern, ist nach den hier gewonnenen Erkenntnissen die weitestgehende Unterdrückung des Energietransfers. Auf der anderen Seite wird in den Leuchtdioden jedoch eine ausreichende Beweglichkeit der Ladungsträger vorausgesetzt. Beiden Anforderungen zu genügen, ist eine Herausforderung an die Entwicklung maßgeschneiderter molekularer Strukturen.

Erforderlich sind hierfür weitere Untersuchungen der Energietransferprozesse in konjugierten Polymeren. Nach den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen

kontrolliert die homogene Linienbreite den Transfer von Anregungsenergie. Es stellt sich nun die Frage, ob und wie die Linienbreite durch gezielte Modifikation der chemischen Molekülstruktur variiert werden kann. Dazu ist es zunächst notwendig zu klären, ob die Dephasierung der elektronischen Anregung vorrangig durch Kopplung an Schwingungsmoden der Umgebung stattfindet, oder ob sie durch die Kopplung an Schwingungen des untersuchten Moleküls selbst geschieht.

Eine andere Möglichkeit der Minimierung nichtstrahlender Kanäle in organischen Leuchtdioden ist die Reduktion der lumineszenzunterdrückenden Spezies. Neben chemischen Defekten werden insbesondere auch Ladungsträger, also Polaronen und Polaronenpaare, als mögliche Ursache für die Lumineszenzunterdrückung diskutiert [121]. In dieser Arbeit konnte die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung der Polaronenpaare aus der Exzitonendissoziation bestimmt werden. Insbesondere bei Anwendungen wie Leuchtdioden könnten Polaronenpaare jedoch auch durch Rekombination von injizierten Ladungsträgern entstehen und hier einen Verlustkanal darstellen. Ein vielversprechender Ansatz zur Beantwortung dieser Frage wäre die Durchführung der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente zur Detektion der Polaronenpaare an organischen Leuchtdioden.

Der ausgeprägte Energietransfer in konjugierten Polymeren erklärt die Eignung dieser Materialien für organische Solarzellen, bei denen ähnlich wie in der Photosynthese eine Kanalisierung der Anregungsenergie zum eigentlichen Dissoziationszentrum stattfindet. Um eine Steigerung der Effizienz von Polymer-Solarzellen zu erreichen, bieten neben der bereits diskutierten Optimierung des Energietransfers zwei Ansätze an: Die Erhöhung der Absorption der Solarzelle im Bereich des Sonnenspektrums, und die Optimierung des Ladungstransports. Die Absorption kann vor allem durch die Verwendung geeigneter Materialien verbessert werden, beispielsweise durch den Austausch des verbreiteten Elektronenakzeptors C_{60} mit Halbleiter-Nanokristallen [5, 93], deren Absorptionsspektrum sich über die Größe einstellen läßt. Ebenso kann die Absorption des Polymers in den roten Teil des Sonnenspektrums erweitert werden [149].

Wie in dieser Arbeit gezeigten Messungen nahelegen, ist ein optimierter Ladungstransport insbesondere in unmittelbarer Nähe der Polymer-Elektronenakzeptor-Grenzfläche notwendig, da hier andernfalls Ladungsträgerpaare (Polaronenpaare) mit hoher Rekombinationswahrscheinlichkeit gebildet werden. Von herausragender Bedeutung ist folglich die Beweglichkeit der Polaronen auf einer Skala von rund 10 Nanometern. Die Morphologie der Donator-Akzeptor-Heterostruktur dürfte im Hinblick auf diese „lokale“ Ladungsträgerbeweglichkeit eine Schlüsselrolle spielen.

Eine vielversprechende Möglichkeit zur Untersuchung der lokalen Ladungsträgerbeweglichkeit ist die Terahertzspektroskopie. Erst jüngst wurde die Erzeugung von Terahertzstrahlung in einem konjugierten Polymer nachgewiesen [181]. Dies legt nahe, daß die lokale Ladungsträgerbeweglichkeit in einigen konjugierten Polymeren ganz deutlich über der makroskopischen Beweglichkeit liegt.

Anhang A

Bimolekulare Effekte in PC & PL

In diesem Abschnitt wird ausgerechnet, wie groß der Anteil des bimolekular (d.h. nichtlinear) erzeugten Photostromes ist. Die Angaben beziehen sich auf eine Pumpimpulsenergie von 40 nJ. Die Idee ist wie folgt:

Die zahlreichen vom Pumpimpuls $h\nu_1 = 3.1 \text{ eV}$ erzeugten Exzitonen annihilieren bimolekular mit einer vergleichsweise kleinen Zahl von Exzitonen, die vom zweiten Laserpuls bei $h\nu_2 = 2.55 \text{ eV}$ generiert werden. Nach Abschnitt 5.1.6 führt dies zu einer Photostromerhöhung ΔPC_{BMA} , die symmetrisch zum Delay Δt der beiden Laserpulse ist und quantifiziert werden kann. Der zweite Laserpuls hat hierbei nur eine kleine Zahl von Exzitonen erzeugt. Die so beobachtete Photostromerhöhung, dividiert durch die Zahl der vom zweiten Laserpuls erzeugten Exzitonen, entspricht somit in guter Näherung der Ableitung des bimolekular bedingten Photostromes nach der Exzitonendichte. Als Maß für die Exzitonendichte wird die Photolumineszenzausbeute I_{PL} benutzt. Für den durch bimolekulare Annihilation bedingten Photostrom PC_{BMA} gilt also

$$PC_{\text{BMA}} = b_{\text{PC}} \cdot I_{\text{PL}}^2, \text{ durch Differenzierung folgt}$$

$$\frac{\Delta PC_{\text{BMA}}}{\Delta I_{\text{PL}}} \approx \frac{d PC_{\text{BMA}}}{d I_{\text{PL}}} = 2b \cdot I_{\text{PL}}. \quad (\text{A.1})$$

Hierbei ist b eine Proportionalitätskonstante, I_{PL} repräsentiert die vom ersten Laserpuls erzeugte Exzitonendichte, und ΔI_{PL} die vom schwächer absorbierten, zweiten Laserpuls erzeugte Exzitonendichte.

Die Photolumineszenzausbeute, gemessen unter Beleuchtung mit nur einem der beiden Laserpulse, zeigt inwieweit der jeweilige Laserpuls Exzitonen aus dem Grundzustand heraus anregt. Die Meßwerte sind in folgender Tabelle gezeigt.

| $h\nu$ | Pulsenergie | Photolumineszenzausbeute |
|---------|-------------|---------------------------------|
| 3.1 eV | 40 nJ | 2.9 mV = I_{PL} |
| 2.55 eV | 300 nJ | 0.6 mV = ΔI_{PL} |

Die applizierten Pulsenergien sind nur der Vollständigkeit halber angegeben und werden für die Berechnung nicht benötigt.

Für die Abschätzung werden die Daten aus Abbildung 5.7, gemessen bei $h\nu_2 = 2.55 \text{ eV}$ benutzt. Die bimolekulare Erhöhung des Photostromes ΔPC_{BMA} ist an der

Erhöhung bei negativem Delay Δt abzulesen und beträgt 6 % vom Gesamtphotostrom von 2.1 nA, d.h. $\Delta PC_{\text{BMA}} = 0.13 \text{ nA}$. Es soll nun errechnet werden, inwieweit bereits der erste Laserpuls allein Photostrom durch bimolekulare Annihilation erzeugt. Mit Gleichung A.1 und den oben angegebenen Werten für I_{PL}^2 folgt hierfür

$$\begin{aligned} PC_{\text{BMA}} &= b_{\text{PC}} \cdot I_{\text{PL}}^2 \approx \frac{\Delta PC_{\text{BMA}}}{\Delta I_{\text{PL}}} \cdot \frac{I_{\text{PL}}}{2} \\ &= \frac{0.13 \text{ nA}}{0.6 \text{ mV}} \cdot \frac{2.9 \text{ mV}}{2} = 0.31 \text{ nA} , \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

dies entspricht 15 % des gesamten Photostromes von 2.1 nA.

Ebenso kann die durch bimolekulare Annihilation bedingte Unterdrückung von Photolumineszenz berechnet werden. Nach Abbildung 5.7 beträgt der Einbruch der PL durch die Wechselwirkung der Exzitonen beider Pulse 4 % bei einer Gesamt-Photolumineszenzausbeute von $I_{\text{PL}} = 2.9 \text{ mV}$, d.h. $\Delta PL_{\text{BMA}} = 0.12 \text{ mV}$. Es folgt analog zur Gleichung A.2

$$\begin{aligned} PL_{\text{BMA}} &= b_{\text{PL}} \cdot I_{\text{PL}}^2 \approx \frac{\Delta PL_{\text{BMA}}}{\Delta I_{\text{PL}}} \cdot \frac{I_{\text{PL}}}{2} \\ &= \frac{0.12 \text{ mV}}{0.6 \text{ mV}} \cdot \frac{2.9 \text{ mV}}{2} = 0.29 \text{ mV} , \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

das entspricht 10 % der gesamten Photolumineszenz von 2.9 mV.

Die oben durchgeführten Rechnungen zeigen, inwieweit Photostrom und Photolumineszenz linear bzw. nichtlinear von der Exzitonendichte abhängen. Nun soll errechnet werden, ob das in Abbildung 5.4 gezeigte Verhältnis von $\Delta PC/PC$ zu $\Delta PL/PL$ von 1.2 im Einklang mit einem rein durch Exzitonen erzeugten Photostrom ist.

Wir nehmen hierbei an, das der Photostrom linear und quadratisch (bimolekular) aus Exzitonen erzeugt wird, d.h.

$$\begin{aligned} PC &= a_{\text{PC}} \cdot I_{\text{PL}} + b_{\text{PC}} \cdot I_{\text{PL}}^2 , \text{ differenzieren nach } I_{\text{PL}} \text{ und } dI_{\text{PL}} \rightarrow \Delta I_{\text{PL}} \text{ ergibt} \\ \frac{\Delta PC}{PC} &= \frac{(a_{\text{PC}} + 2b_{\text{PC}}I_{\text{PL}})\Delta I_{\text{PL}}}{a_{\text{PC}}I_{\text{PL}} + b_{\text{PC}}I_{\text{PL}}^2} . \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Derselbe Zusammenhang gilt für $\Delta PL/PL$. Die Koeffizienten a, b folgen aus den Gleichungen A.2 und A.3.

Für den Quotienten der Reduktion von PC und PL durch stimulierte Emission erhält man somit

$$\frac{\frac{\Delta PC}{PC}}{\frac{\Delta PL}{PL}} = \frac{\frac{a_{PC} + 2b_{PC}I_{PL}}{a_{PC}I_{PL} + b_{PC}I_{PL}^2}}{\frac{a_{PL} + 2b_{PL}I_{PL}}{a_{PL}I_{PL} + b_{PL}I_{PL}^2}} = 1.3 . \quad (\text{A.5})$$

Nach Abbildung 5.4 ergibt sich für den rein experimentell erhaltenen Wert 1.2. Die Abweichung ist sicherlich zum größten Teil in der in diesem Abschnitt durchgeführten Berechnung des nichtlinearen Beitrags zu suchen, mit 10 % liegt sie aber voll im Rahmen. Schlußendlich besagt das Ergebnis, daß der Photostrom zu mindestens 90 % durch Dissoziation von Exzitonen generiert wird und nicht durch direkte optische Erzeugung von freien Ladungsträgern.

Anhang B

Abschätzung des Ausbleichens des Grundzustands

Durch die Messung der differentiellen Transmission $\Delta T/T$ in einem Pump-Probe Experiment können die Wirkungsquerschnitte σ für stimulierte Emission (SE) oder photoinduzierte Absorption (PIA) errechnet werden. Von besonderer Bedeutung ist insbesondere σ_{SE} für Polymerlaser, aber auch für die Berechnung der Ausbeute an ultraschnell generierten Polaronenpaaren in Abschnitt 5.4. Ein positives $\Delta T/T$ kann nun *zwei* Ursachen haben: Stimulierte Emission, oder eine verminderte Absorption durch die Entvölkerung des Grundzustands durch den ersten (Pump) Laserpuls.

Die Auswirkung vom Ausbleichen des Grundzustands auf $\Delta T/T$ soll hier für beide verwendeten Polymere, MeLPPP und MDMO-PPV abgeschätzt werden. Ein *kleines* Signal $\Delta T/T$ ist mit einer Änderung der Absorption α bei der Photonenenergie des zweiten Laserpulses $h\nu_2$ folgendermaßen verknüpft:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T}{T} &\approx \frac{\frac{dT}{d\alpha} \Delta\alpha}{T}, \text{ mit } T = e^{-\alpha 2d} \\ &= \frac{-2d e^{-\alpha 2d} \Delta\alpha}{e^{-\alpha 2d}} = -\Delta\alpha 2d, \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

wobei d die zweifach vom zweiten Laserpuls passierte Filmdicke ist. Die Änderung der Absorption ist durch eine entsprechende Änderung der Besetzung des Grundzustands gegeben, d.h.

$$\Delta\alpha = -\frac{\Delta N_{\text{Exc}}}{N} \cdot \alpha, \quad (\text{B.2})$$

wobei N die Anzahldichte der Chromophore ist und ΔN_{Exc} die Dichte der angeregten Chromophore angibt, die der Dichte der absorbierten Photonen entspricht. Ein Chromophor ist dabei eine Einheit, die optisch angeregt werden kann. Im Fall von kleinen Farbstoffmolekülen ist jedes Molekül genau ein Chromophore, große Polymerketten dagegen bestehen aus mehreren Chromophoren, d.h. Molekülsegmenten, die z.B. durch strukturelle Defekte voneinander unabhängig sind, vor allem unabhängig voneinander optisch angeregt werden können. Die Größe eines Chromophors ist nicht einfach zu ermitteln,

sie beträgt bei typischen konjugierten Polymeren etwa 10 Monomereinheiten [67, 159], wobei der Fehler sicherlich 50 % beträgt. Die Monomermasse M beträgt für MeLPPP 741 g/mol. Das MDMO-PPV ist mit 257 g/mol leichter. Bei Annahme einer Dichte des Polymerfilms von $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ ergibt sich die Chromophordichte N zu

$$\begin{aligned} N = \frac{\rho}{10 \cdot M} &= 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3 = 8.1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ (MeLPPP)}, \\ &= 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3 = 2.3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ (MDMO-PPV)}. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Die maximal benutzte Anregedichte wird bei den Messungen an den Polymer-PCBM Mischsystemen in Kapitel 6 erzeugt und beträgt $4 \cdot 10^{17} \text{ 1/cm}^3$.

Benötigt wird noch die Absorption bei der Photonenenergie des zweiten Laserpulses. Für MeLPPP beträgt sie im Bereich der stimulierten Emission bei $h\nu_2 = 2.51 \text{ eV}$ $\alpha_{2.51 \text{ eV}} \leq 5 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$. Die stimulierte Emission in MDMO-PPV wird bei $h\nu_2 = 1.97 \text{ eV}$ gemessen. Hier ist die Absorption $\alpha_{1.97 \text{ eV}} \leq 6 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$.

Nach Gleichung B.1, B.2 erhält man mit $d = 150 \text{ nm}$ und den oben angegebenen Parametern für das

$$\text{Ausbleichen in MeLPPP:} \quad \frac{\Delta T}{T} \leq 7.5 \cdot 10^{-4},$$

und für das

$$\text{Ausbleichen in MDMO-PPV:} \quad \frac{\Delta T}{T} \leq 3 \cdot 10^{-4}.$$

Durch Vergleich mit den gemessenen $\Delta T/T$ -Transienten in Abbildung 6.3 (MeLPPP) und Abbildung 6.8 (MDMO-PPV) wird deutlich, daß das Ausbleichen in beiden Fällen weniger als 10 % der Signalamplitude ausmacht. Das Ausbleichen des Grundzustands spielt also keine nennenswerte Rolle. Das gemessene positive $\Delta T/T$ ist somit allein der stimulierten Emission zuzuordnen und erlaubt die Angabe des Wirkungsquerschnittes für stimulierte Emission (Tabelle 6.2 in Abschnitt 6.6.1).

Literaturverzeichnis

- [1] ABE, S., YU, J., AND SU, W. P. Singlet and Triplet Excitons in Conjugated Polymers. *Physical Review B*, 45(15), 8264–8271 (1992).
- [2] ALBRECHT, U. AND BÄSSLER, H. Efficiency of Charge Recombination in Organic Light-Emitting Diodes. *Chemical Physics*, 199(2-3), 207–214 (1995).
- [3] ALVARADO, S. F., SEIDLER, P. F., LIDZEY, D. G., AND BRADLEY, D. D. C. Direct determination of the exciton binding energy of conjugated polymers using a scanning tunneling microscope. *Physical Review Letters*, 81(5), 1082–5 (1998).
- [4] ARANGO, A. C., CARTER, S. A., AND BROCK, P. J. Charge transfer in photo-voltaics consisting of interpenetrating networks of conjugated polymer and TiO₂ nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 74(12), 1698–1700 (1999).
- [5] ARICI, E., SARICIFTCI, N., AND MEISSNER, D. Hybrid Solar Cells Based on Nanoparticles of CuInS₂ in Organic Matrices. *Advanced Functional Materials*, 13(2), 165–171 (2003).
- [6] ARKHIPOV, V. I., EMELIANOVA, E. V., BARTH, S., AND BÄSSLER, H. Ultrafast on-chain dissociation of hot excitons in conjugated polymers. *Physical Review B*, 61(12), 8207–8214 (2000).
- [7] ARKHIPOV, V. I., EMELIANOVA, E. V., AND BÄSSLER, H. Hot exciton dissociation in a conjugated polymer. *Physical Review Letters*, 82(6), 1321–4 (1999).
- [8] BAER, B. J. AND CHRONISTER, E. L. Temperature-Dependent Optical Dephasing in Sol-Gel Glasses - Photon-Echo Measurements of Rhodamine-101 and Quinizarin Doped Aluminosilica Xerogels. *Journal of Chemical Physics*, 103(22), 9880–9883 (1995).
- [9] BARDEEN, C. J., CERULLO, G., AND SHANK, C. V. Temperature-dependent electronic dephasing of molecules in polymers in the range 30 to 300 K. *Chemical Physics Letters*, 280(1-2), 127–133 (1997).
- [10] BARTH, S. AND BÄSSLER, H. Intrinsic photoconduction in PPV-type conjugated polymers. *Physical Review Letters*, 79(22), 4445–8 (1997).

- [11] BARTH, S., BÄSSLER, H., ROST, H., AND HÖRHOLD, H. H. Extrinsic and intrinsic dc photoconductivity in a conjugated polymer. *Physical Review B*, 56(7), 3844–51 (1997).
- [12] BARTH, S., BÄSSLER, H., SCHERF, U., AND MÜLLEN, K. Photoconduction in thin films of a ladder-type poly-para-phenylene. *Chemical Physics Letters*, 288(1), 147–154 (1998).
- [13] BÄSSLER, H. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors - a Monte-Carlo Simulation Study. *Physica Status Solidi B*, 175(1), 15–56 (1993).
- [14] BÄSSLER, H. AND SCHWEITZER, B. Site-selective fluorescence spectroscopy of conjugated polymers and oligomers. *Accounts of Chemical Research*, 32(2), 173–182 (1999).
- [15] BELJONNE, D., POURTOIS, G., SILVA, C., *et al.* Interchain vs. intrachain energy transfer in acceptor-capped conjugated polymers. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 99(17), 10982–10987 (2002).
- [16] BHARATHAN, J. AND YANG, Y. Polymer electroluminescent devices processed by inkjet printing: I. Polymer light-emitting logo. *Applied Physics Letters*, 72(21), 2660–2 (1998).
- [17] BORSENBERGER, P. M., PAUTMEIER, L. T., AND BÄSSLER, H. Nondispersive-to-Dispersive Charge-Transport Transition in Disordered Molecular-Solids. *Physical Review B*, 46(19), 12145–12153 (1992).
- [18] BRABEC, C., PADINGER, F., DYAKONOV, V., HUMMELEN, J. C., JANSSEN, R. A. J., AND SARICIFTCI, N. *Proc. of the International Winter School on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg*, page 519 (1998).
- [19] BRABEC, C. J., CRAVINO, A., ZERZA, G., SARICIFTCI, N. S., KIEBOOMS, R., VANDERZANDE, D., AND HUMMELEN, J. C. Photoactive blends of poly(para-phenylenevinylene) (PPV) with methanofullerenes from a novel precursor: Photo-physics and device performance. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(8), 1528–1536 (2001).
- [20] BRABEC, C. J., PADINGER, F., SARICIFTCI, N. S., AND HUMMELEN, J. C. Photovoltaic properties of conjugated polymer/methanofullerene composites embedded in a polystyrene matrix. *Journal of Applied Physics*, 85(9), 6866–72 (1999).
- [21] BRABEC, C. J., SARICIFTCI, N. S., AND HUMMELEN, J. C. Plastic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 11(1), 15–26 (2001).
- [22] BRABEC, C. J., WINDER, C., SCHARBER, M. C., SARICIFTCI, N. S., HUMMELEN, J. C., SVENSSON, M., AND ANDERSSON, M. R. Influence of disorder on the photoinduced excitations in phenyl substituted polythiophenes. *Journal of Chemical Physics*, 115(15), 7235–44 (2001).

- [23] BRABEC, C. J., ZERZA, G., CERULLO, G., DE SILVESTRI, S., LUZZATI, S., HUMMELEN, J. C., AND SARICIFTCI, S. Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. *Chemical Physics Letters*, 340(3-4), 232–6 (2001).
- [24] BREEZE, A. J., SCHLESINGER, Z., CARTER, S. A., AND BROCK, P. J. Charge transport in TiO₂/MEH-PPV polymer photovoltaics. *Physical Review B*, 6412(12), 125205 (2001).
- [25] BRUNNER, K., TORTSCHANOFF, A., WARMUTH, C., BÄSSLER, H., AND KAUFFMANN, H. F. Site torsional motion and dispersive excitation hopping transfer in π -conjugated polymers. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(16), 3781–90 (2000).
- [26] BURROUGHES, J. H., BRADLEY, D. D. C., BROWN, A. R., MARKS, R. N., MACKAY, K., FRIEND, R. H., BURNS, P. L., AND HOLMES, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347(6293), 539–41 (1990).
- [27] CAMPBELL, I. H., HAGLER, T. W., SMITH, D. L., AND FERRARIS, J. P. Direct measurement of conjugated polymer electronic excitation energies using metal/polymer/metal structures. *Physical Review Letters*, 76(11), 1900–3 (1996).
- [28] CAMPBELL, I. H., SMITH, D. L., NEEF, C. J., AND FERRARIS, J. P. Charge-carrier effects on the optical properties of poly(p-phenylene vinylene). *Physical Review B*, 6403(3), 035203 (2001).
- [29] CERULLO, G., LANZANI, G., DE SILVESTRI, S., EGELHAAF, H. J., LUER, L., AND OELKRUG, D. Primary photoexcitations in oligophenylenevinylene thin films probed by femtosecond spectroscopy. *Physical Review B*, 62(4), 2429–2436 (2000).
- [30] CERULLO, G., LANZANI, G., MUCCINI, M., TALIANI, C., AND DE SILVESTRI, S. Real-time vibronic coupling dynamics in a prototypical conjugated oligomer. *Physical Review Letters*, 83(1), 231–234 (1999).
- [31] CERULLO, G., NISOLI, M., STAGIRA, S., DE SILVESTRI, S., LANZANI, G., GRAUPNER, W., LIST, E., AND LEISING, G. Ultrafast energy-transfer dynamics in a blend of electroluminescent conjugated polymers. *Chemical Physics Letters*, 288(2-4), 561–6 (1998).
- [32] CERULLO, G., STAGIRA, S., NISOLI, M., DE SILVESTRI, S., LANZANI, G., KRANZELBINDER, G., GRAUPNER, W., AND LEISING, G. Excited-state dynamics of poly(para-phenylene)-type ladder polymers at high photoexcitation density. *Physical Review B*, 57(20), 12806–11 (1998).
- [33] CHANDROSS, M. AND MAZUMDAR, S. Coulomb interactions and linear, nonlinear, and triplet absorption in poly(para-phenylenevinylene). *Physical Review B*, 55(3), 1497–1504 (1997).

- [34] CHIANG, C. K., FINCHER, C. R., PARK, Y. W., HEEGER, A. J., SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., GAU, S., AND MACDIAMID, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39(17), 1098 (1977).
- [35] CRONE, B. K., CAMPBELL, I. H., DAVIDS, P. S., AND SMITH, D. L. Charge injection and transport in single-layer organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 73(21), 3162–3164 (1998).
- [36] CUFF, L. AND KERTESZ, M. Theoretical Prediction of the Vibrational-Spectrum of Fluorene and Planarized Poly(P-Phenylene). *Journal of Physical Chemistry*, 98(47), 12223–12231 (1994).
- [37] CUFF, L., KERTESZ, M., SCHERF, U., AND MÜLLEN, K. Interpretation of the Vibrational-Spectra of Planarized Poly-P-Phenylene. *Synthetic Metals*, 69(1-3), 683–684 (1995).
- [38] DE CEUSTER, J., GOOVAERTS, E., BOUWEN, A., HUMMELEN, J. C., AND DYAKONOV, V. High-frequency (95 GHz) electron paramagnetic resonance study of the photoinduced charge transfer in conjugated polymer-fullerene composites. *Physical Review B*, 64(19), 195206 (2001).
- [39] DENTON, G. J., TESSLER, N., HARRISON, N. T., AND FRIEND, R. H. Factors influencing stimulated emission from poly(p-phenylenevinylene). *Physical Review Letters*, 78(4), 733–736 (1997).
- [40] DENTON, G. J., TESSLER, N., STEVENS, M. A., AND FRIEND, R. H. Optical response of conjugated polymers excited at high intensity. *Synthetic Metals*, 102(1-3), 1008–9 (1999).
- [41] DESCHENES, L. A. AND VANDEN BOUT, D. A. Single-molecule studies of heterogeneous dynamics in polymer melts near the glass transition. *Science*, 292(5515), 255–258 (2001).
- [42] DEUSSEN, M., SCHEIDLER, M., AND BAESSLER, H. Electric field-induced photoluminescence quenching in thin-film light-emitting diodes based on poly(phenyl-p-phenylene vinylene). *Synthetic Metals*, 73(2), 123–9 (1995).
- [43] DONLEY, E. A., BONSMAN, S., PALM, V., BURZOMATO, V., WILD, U. P., AND PLAKHOTNIK, T. Zero-phonon lines of single molecules in polyethylene down to millikelvin temperatures. *Journal of Luminescence*, 87-9, 109–114 (2000).
- [44] DUBIN, F., BERREHAR, J., GROUSSON, R., GUILLET, T., LAPERSONNE-MEYER, C., SCHOTT, M., AND VOLIOTIS, V. Optical evidence of a purely one-dimensional exciton density of states in a single conjugated polymer chain. *Physical Review B*, 66(11), 113202 (2002).

- [45] DULIEU, B., WERY, J., LEFRANT, S., AND BULLOT, J. Intrinsic and extrinsic photocarriers in polyparaphenylenevinylene. *Physical Review B*, 57(15), 9118–9127 (1998).
- [46] DYAKONOV, V. AND FRANKEVICH, E. On the role played by polaron pairs in photophysical processes in semiconducting polymers. *Chemical Physics*, 227(1-2), 203–217 (1998).
- [47] FERREIRA, M., ONITSUKA, O., STOCKTON, W. B., AND RUBNER, M. F. Self-assembled heterostructures of electroactive polymers: New opportunities for thin-film devices. In *Photonic and Optoelectronic Polymers*, volume 672 of *ACS Symposium Series*, pages 437–444 (1997).
- [48] FESSER, K., BISHOP, A. R., AND CAMPBELL, D. K. Optical-Absorption from Polarons in a Model of Polyacetylene. *Physical Review B*, 27(8), 4804–4825 (1983).
- [49] FISHCHUK, I., HERTEL, D., BÄSSLER, H., AND KADASHCHUK, A. Effective-medium theory of hopping charge-carrier transport in weakly disordered organic solids. *Physical Review B*, 65(12), 125201 (2002).
- [50] FRANCOIS, B., WIDAWSKI, G., RAWISO, M., AND CESAR, B. Block-copolymers with conjugated segments: synthesis and structural characterization. *Synthetic Metals*, 69(1-3), 463–6 (1995).
- [51] FRANKEVICH, E., ISHII, H., HAMANAKA, Y., *et al.* Formation of polaron pairs and time-resolved photogeneration of free charge carriers in π -conjugated polymers. *Physical Review B*, 62(4), 2505–2515 (2000).
- [52] FRANKEVICH, E., MÜLLER, J. G., AND LEMMER, U. Interaction of intermediate excited states and formation of free charge carriers under laser excitation of a conjugated polymer. *Chemical Physics*, 285(1), 13–29 (2002).
- [53] FRANKEVICH, E. L. Peculiar behavior of the photoconductivity of semiconducting polymers at times commensurate with the lifetime of neutral excited states and polaron pairs. *Chemical Physics Reports*, 17(11), 2069–2088 (1999).
- [54] FRANKEVICH, E. L., KADYROV, D. I., SOKOLIK, I. A., PRISTUPA, A. I., KOBRYANSKII, V. M., AND ZURABYAN, N. Y. On the conductivity mechanism of weakly doped polyacetylene. *Physica Status Solidi B*, 132(1), 283–94 (1985).
- [55] FRANKEVICH, E. L., LYMAREV, A. A., SOKOLIK, I., KARASZ, F. E., BLUMSTENGEL, S., BAUGHMAN, R. H., AND HÖRHOLD, H. H. Polaron-Pair Generation in Poly(Phenylene Vinylene)s. *Physical Review B*, 46(15), 9320–9324 (1992).
- [56] FROLOV, S., BAO, Z., WOHLGENANT, M., AND VARDENY, Z. Excited-state relaxation in π -conjugated polymers. *Physical Review B*, 65(20), 205209 (2002).

- [57] FROLOV, S. V., BAO, Z., WOHLGENANT, M., AND VARDENY, Z. V. Ultrafast spectroscopy of even-parity states in π -conjugated polymers. *Physical Review Letters*, 85(10), 2196–2199 (2000).
- [58] FÖRSTER, T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Annalen der Physik*, 6, 55 (1948).
- [59] GADERMAIER, C., CERULLO, G., SANSONE, G., LEISING, G., SCHERF, U., AND LANZANI, G. Time-resolved charge carrier generation from higher lying excited states in conjugated polymers. *Physical Review Letters*, 89(11), 117402 (2002).
- [60] GAILBERGER, M. AND BÄSSLER, H. Dc and Transient Photoconductivity of Poly(2-Phenyl-1,4-Phenylenevinylene). *Physical Review B*, 44(16), 8643–8651 (1991).
- [61] GARCIA, A. J. AND FERNANDEZ, J. Optical homogeneous linewidths in glasses in the framework of the soft-potential model. *Physical Review B*, 56(2), 579–592 (1997).
- [62] GEBEYEHU, D., BRABEC, C. J., SARICIFTCI, N. S., VANGENEUGDEN, D., KIEBOOMS, R., VANDERZANDE, D., KIENBERGER, F., AND SCHINDLER, H. Hybrid solar cells based on dye-sensitized nanoporous TiO_2 electrodes and conjugated polymers as hole transport materials. *Synthetic Metals*, 125(3), 279–287 (2001).
- [63] GIERSCHNER, J., MACK, H. G., LUER, L., AND OELKRUG, D. Fluorescence and absorption spectra of oligophenylenevinylenes: Vibronic coupling, band shapes, and solvatochromism. *Journal of Chemical Physics*, 116(19), 8596–8609 (2002).
- [64] GOMES DA COSTA, P. AND CONWELL, E. M. Excitons and the band gap in poly(phenylene vinylene). *Physical Review B*, 48(3), 1993 (1993).
- [65] GRAUPNER, W., LEISING, G., LANZANI, G., NISOLI, M., DE SILVESTI, S., AND SCHERF, U. Femtosecond relaxation of photoexcitations in a poly(para-phenylene)-type ladder polymer. *Physical Review Letters*, 76(5), 847–50 (1996).
- [66] GREULICH, K. O. AND THIEL, E. Single Photon Light Sources. *Single Molecules*, 2(1), 5 (2001).
- [67] GRIMME, J. AND SCHERF, U. Planar para-phenylene oligomers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 197(7), 2297–2304 (1996).
- [68] GUPTA, R., STEVENSON, M., DOGARIU, A., MCGEHEE, M. D., PARK, J. Y., SRDANOV, V., HEEGER, A. J., AND WANG, H. Low-threshold amplified spontaneous emission in blends of conjugated polymers. *Applied Physics Letters*, 73(24), 3492–4 (1998).

- [69] HAGLER, T. W., PACKBAZ, K., AND HEEGER, A. J. Polarized-electroabsorption spectroscopy of a soluble derivative of poly(p-phenylenevinylene) oriented by gel processing in polyethylene: polarization anisotropy, the off-axis dipole moment, and excited-state delocalization. *Physical Review B*, 49(16), 10968–75 (1994).
- [70] HAGLER, T. W., PAKBAZ, K., VOSS, K. F., AND HEEGER, A. J. Enhanced order and electron delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene. *Physical Review B*, 44(16), 8652–66 (1991).
- [71] HAKEN AND WOLF. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer-Verlag, Berlin (1993).
- [72] HALLS, J. J. M., PICHLER, K., FRIEND, R. H., MORATTI, S. C., AND HOLMES, A. B. Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C₆₀ heterojunction photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 68(22), 3120–3122 (1996).
- [73] HALLS, J. J. M., WALSH, C. A., GREENHAM, N. C., MARSEGLIA, E. A., FRIEND, R. H., MORATTI, S. C., AND HOLMES, A. B. Efficient Photodiodes from Interpenetrating Polymer Networks. *Nature*, 376(6540), 498–500 (1995).
- [74] HARRISON, N. T., BAIGENT, D. R., SAMUEL, I. D. W., FRIEND, R. H., GRIMSDALE, A. C., MORATTI, S. C., AND HOLMES, A. B. Site-selective fluorescence studies of poly(p-phenylene vinylene) and its derivatives. *Physical Review B*, 53(23), 15815–15822 (1996).
- [75] HAUGENEDER, A., HILMER, M., KALLINGER, C., PERNER, M., SPIRKL, W., LEMMER, U., FELDMANN, J., AND SCHERF, U. Mechanism of gain narrowing in conjugated polymer thin films. *Applied Physics B*, 66(3), 389–92 (1998).
- [76] HAUGENEDER, A., NEGES, M., KALLINGER, C., SPIRKL, W., LEMMER, U., FELDMANN, J., AMANN, M. C., AND SCHERF, U. Nonlinear emission and recombination in conjugated polymer waveguides. *Journal of Applied Physics*, 85(2), 1124–30 (1999).
- [77] HAUGENEDER, A., NEGES, M., KALLINGER, C., *et al.* Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene blends and heterostructures. *Physical Review B*, 59(23), 15346–51 (1999).
- [78] HAYES, G. R., SAMUEL, I. D. W., AND PHILLIPS, R. T. Polarization dependence of the ultrafast photoluminescence of oriented poly(p-phenylenevinylene). *Physical Review B*, 56(7), 3838–3843 (1997).
- [79] HAYES, J. M., STOUT, R. P., AND SMALL, G. J. *Journal of Chemical Physics*, 74, 4266 (1981).

- [80] HÜCKEL, E. *Zeitschrift für Physik*, 60, 423 (1930).
- [81] HERTEL, D., BÄSSLER, H., SCHERF, U., AND HÖRHOLD, H. H. Charge carrier transport in conjugated polymers. *Journal of Chemical Physics*, 110(18), 9214–9222 (1999).
- [82] HERTEL, D., ROMANOVSKI YU, V., SCHWEITZER, B., AND BÄSSLER, H. The origin of the delayed emission in films of a ladder-type poly(para-phenylene). *Synthetic Metals*, 116(1-3), 139–43 (2001).
- [83] HERTEL, D., SCHERF, U., AND BÄSSLER, H. Charge carrier mobility in a ladder-type conjugated polymer. *Advanced Materials*, 10(14), 1119–22 (1998).
- [84] HERZ, L. M., SILVA, C., FRIEND, R. H., PHILLIPS, R. T., SETAYESH, S., BECKER, S., MARSITSKY, D., AND MÜLLEN, K. Effects of aggregation on the excitation transfer in perylene- end-capped polyindeno[1,2-b:9,8-b']fluorene studied by time-resolved photoluminescence spectroscopy. *Physical Review B*, 64(19), 195203 (2001).
- [85] HOOFFMAN, R., DE HAAS, M. P., SIEBBELES, L. D. A., AND WARMAN, J. M. Highly mobile electrons and holes on isolated chains of the semiconducting polymer poly(phenylenevinylene). *Nature*, 392(6671), 54–56 (1998).
- [86] HORVATH, A., BÄSSLER, H., AND WEISER, G. Electroabsorption in conjugated polymers. *Physica Status Solidi B*, 173(2), 755–64 (1992).
- [87] HSU, D. AND SKINNER, J. L. Nonperturbative Theory of Temperature-Dependent Optical Dephasing in Crystals .1. Acoustic or Optical Phonons. *Journal of Chemical Physics*, 81(12), 5471–5479 (1984).
- [88] HSU, D. AND SKINNER, J. L. Nonperturbative Theory of Temperature-Dependent Optical Dephasing in Crystals .2. Pseudolocal Phonons. *Journal of Chemical Physics*, 83(5), 2097–2106 (1985).
- [89] HU, D. H., YU, J., AND BARBARA, P. F. Single-molecule spectroscopy of the conjugated polymer MEH-PPV. *Journal of the American Chemical Society*, 121(29), 6936–6937 (1999).
- [90] HU, D. H., YU, J., PADMANABAN, G., RAMAKRISHNAN, S., AND BARBARA, P. F. Spatial confinement of exciton transfer and the role of conformational order in organic nanoparticles. *Nano Letters*, 2(10), 1121–1124 (2002).
- [91] HU, D. H., YU, J., WONG, K., BAGCHI, B., ROSSKY, P. J., AND BARBARA, P. F. Collapse of stiff conjugated polymers with chemical defects into ordered, cylindrical conformations. *Nature*, 405(6790), 1030–1033 (2000).

- [92] HUSER, T., YAN, M., AND ROTHBERG, L. J. Single chain spectroscopy of conformational dependence of conjugated polymer photophysics. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 97(21), 11187–11191 (2000).
- [93] HUYNH, W., DITTMER, J., AND ALIVISATOS, A. Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science*, 295(5564), 2425–7 (2002).
- [94] HUYNH, W. U., PENG, X. G., AND ALIVISATOS, A. P. CdSe nanocrystal rods/poly(3-hexylthiophene) composite photovoltaic devices. *Advanced Materials*, 11(11), 923 (1999).
- [95] IOANNIDIS, A., FORSYTHE, E., GAO, Y. L., WU, M. W., AND CONWELL, E. M. Current-voltage characteristic of organic light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 72(23), 3038–3040 (1998).
- [96] IWAMOTO, T., KURITA, A., AND KUSHIDA, T. Pressure effects on single-molecule spectra of terrylene in hexadecane. *Chemical Physics Letters*, 284(3-4), 147–152 (1998).
- [97] KALINOWSKI, J., STAMPOR, W., MEZYK, J., COCCHI, M., VIRGILI, D., FATTORI, V., AND DI MARCO, P. Quenching effects in organic electrophosphorescence. *Physical Review B*, 66(23), 235321 (2002).
- [98] KALLINGER, C., HAUDER, M., HAUGENEDER, A., *et al.* Control of electron transfer in conjugated polymer/fullerene heterostructures. *Synthetic Metals*, 101(1-3), 285–6 (1999).
- [99] KARG, S., RIESS, W., DYAKONOV, V., AND SCHWOERER, M. Electrical and optical characterization of poly(phenylene-vinylene) light emitting diodes. *Synthetic Metals*, 54(1-3), 427–33 (1993).
- [100] KAWABE, Y., MORRELL, M. M., JABBOUR, G. E., SHAHEEN, S. E., KIPPELEN, B., AND PEYGHAMBARIAN, N. A numerical study of operational characteristics of organic light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 84(9), 5306–14 (1998).
- [101] KENNEDY, S. P., GARRO, N., AND PHILLIPS, R. T. Coherent control of optical emission from a conjugated polymer. *Physical Review Letters*, 86(18), 4148–51 (2001).
- [102] KENNEDY, S. P., GARRO, N., AND PHILLIPS, R. T. Time-resolved site-selective spectroscopy of poly(p-phenylene vinylene). *Physical Review B*, 64(11), 115206 (2001).
- [103] KEPLER, R. G. AND SOOS, Z. G. Exciton-Exciton Annihilation and Exciton Kinetics in Poly(Di-N-Hexylsilane). *Physical Review B*, 47(15), 9253–9262 (1993).

- [104] KEPLER, R. G., VALENCIA, V. S., JACOBS, S. J., AND MCNAMARA, J. J. Exciton-exciton annihilation in poly(p-phenylenevinylene) films. *Synthetic Metals*, 78(3), 227–230 (1996).
- [105] KERSTING, R., LEMMER, U., DEUSSEN, M., *et al.* Ultrafast field-induced dissociation of excitons in conjugated polymers. *Physical Review Letters*, 73(10), 1440–3 (1994).
- [106] KERSTING, R., LEMMER, U., MAHRT, R. F., LEO, K., KURZ, H., BÄSSLER, H., AND GÖBEL, E. O. Femtosecond Energy Relaxation in Π -Conjugated Polymers. *Physical Review Letters*, 70(24), 3820–3823 (1993).
- [107] KHARLAMOV, B. M., MÜLLER, J., KHODYKIN, O. V., AND HAARER, D. Spectral diffusion in PMMA on a long time scale at 4.2 K. Nonlogarithmic hole broadening and absence of aging effect. *Journal of Luminescence*, 86(3-4), 235–240 (2000).
- [108] KIESS, H. G. *Conjugated Conducting Polymers*. Springer, Berlin (1992).
- [109] KOHLER, A., DOS SANTOS, D. A., BELJONNE, D., *et al.* Charge separation in localized and delocalized electronic states in polymeric semiconductors. *Nature*, 392(6679), 903–6 (1998).
- [110] KURTI, J., KUZMANY, H., AND NAGELE, G. Defect-induced interruption of conjugation in polymer chains: Physical and chemical consequences. *Journal of Molecular Electronics*, 3(3), 135–40 (1987).
- [111] LANE, P. A., WEI, X., AND VARDENY, Z. V. Studies of charged excitations in π -conjugated oligomers and polymers by optical modulation. *Physical Review Letters*, 77(8), 1544–1547 (1996).
- [112] LANZANI, G., CERULLO, G., BRABEC, C., AND SARICIFTCI, N. S. Time domain investigation of the intrachain vibrational dynamics of a prototypical light-emitting conjugated polymer. *Physical Review Letters*, 90(4), 047402 (2003).
- [113] LEE, C. H., YU, G., MOSES, D., AND HEEGER, A. J. Picosecond transient photoconductivity in poly(p-phenylenevinylene). *Physical Review B*, 49(4), 2396–407 (1994).
- [114] LEEGWATER, J. A. Coherent versus incoherent energy transfer and trapping in photosynthetic antenna complexes. *Journal of Physical Chemistry*, 100(34), 14403–14409 (1996).
- [115] LEMMER, U. In *Dynamik optischer Anregungen in konjugierten Polymeren*. Dissertation, Universität Marburg (1995).

- [116] LEMMER, U., MAHRT, R. F., WADA, Y., GREINER, A., BÄSSLER, H., AND GÖBEL, E. O. Time-Resolved Luminescence Study of Recombination Processes in Electroluminescent Polymers. *Applied Physics Letters*, 62(22), 2827–2829 (1993).
- [117] LEMMER, U., VACAR, D., MOSES, D., HEEGER, A. J., OHNISHI, T., AND NOGUCHI, T. Electroluminescence from poly(phenylene vinylene) in a planar metal-polymer-metal structure. *Applied Physics Letters*, 68(21), 3007–9 (1996).
- [118] LIESS, M., VARDENY, Z. V., AND LANE, P. A. Electromodulation of charge-transfer photoexcitations in pristine and C₆₀-doped conjugated polymers. *Physical Review B*, 59(16), 11053–11061 (1999).
- [119] LIST, E. privates Gespräch (2003).
- [120] LIST, E., CREELY, C., LEISING, G., SCHULTE, N., SCHLUTER, A., SCHERF, U., MÜLLEN, K., AND GRAUPNER, W. Excitation energy migration in highly emissive semiconducting polymers. *Chemical Physics Letters*, 325(1-3), 132–8 (2000).
- [121] LIST, E., KIM, C., SHINAR, J., POGANTSCH, A., LEISING, G., AND GRAUPNER, W. Charged defects in highly emissive organic wide-band-gap semiconductors. *Applied Physics Letters*, 76(15), 2083–5 (2000).
- [122] LIST, E. J. W., KIM, C. H., SHINAR, J., POGANTSCH, A., PETRITSCH, K., LEISING, G., AND GRAUPNER, W. Defect characterization of highly emissive para-phenylene-type molecular films by photoluminescence-detected magnetic resonance and thermally stimulated charge transport. *Synthetic Metals*, 116(1-3), 81–5 (2001).
- [123] LOCHNER, K., BÄSSLER, H., TIEKE, B., AND WEGNER, G. *Physica Status Solidi B*, 88, 653 (1978).
- [124] LUPTON, J., CRAIG, M., AND MEIJER, E. On-chain defect emission in electroluminescent polyfluorenes. *Applied Physics Letters*, 80(24), 4489–91 (2002).
- [125] LUPTON, J. M., POGANTSCH, A., PIOK, T., LIST, E. J. W., PATIL, S., AND SCHERF, U. Intrinsic room-temperature electrophosphorescence from a π -conjugated polymer. *Physical Review Letters*, 89(16), 167401 (2002).
- [126] MARKS, R. N., HALLS, J. J. M., BRADLEY, D. D. C., FRIEND, R. H., AND HOLMES, A. B. The photovoltaic response in poly(p-phenylene vinylene) thin-film devices. *Journal of Physics*, 6(7), 1379–94 (1994).
- [127] MARTENS, H. C. F., HILT, O., BROM, H. B., BLOM, P. W. M., AND HAIBERTS, J. N. Voltage-modulated millimeter-wave spectroscopy on a polymer diode: mesoscopic charge transport in conjugated polymers. *Physical Review Letters*, 87(8), 086601 (2001).

- [128] MATTHIAS, E., REICHLING, M., SIEGEL, J., KADING, O. W., PETZOLDT, S., SKURK, H., BIZENBERGER, P., AND NESKE, E. The Influence of Thermal-Diffusion on Laser-Ablation of Metal- Films. *Applied Physics A*, 58(2), 129–136 (1994).
- [129] MESKERS, S. C. J., HUBNER, J., OESTREICH, M., AND BÄSSLER, H. Dispersive relaxation dynamics of photoexcitations in a polyfluorene film involving energy transfer: Experiment and Monte Carlo simulations. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(38), 9139–9149 (2001).
- [130] MESKERS, S. C. J., HUBNER, J., OESTREICH, M., AND BÄSSLER, H. Time-resolved fluorescence studies and Monte Carlo simulations of relaxation dynamics of photoexcitations in a polyfluorene film. *Chemical Physics Letters*, 339(3-4), 223–8 (2001).
- [131] MILLER, A. AND ABRAHAMS, E. *Physical Review*, 120, 745 (1962).
- [132] MIRANDA, P. B., MOSES, D., AND HEEGER, A. J. Ultrafast charge photogeneration in conjugated polymers. *Synthetic Metals*, 119(1-3), 619–620 (2001).
- [133] MIRANDA, P. B., MOSES, D., AND HEEGER, A. J. Ultrafast photogeneration of charged polarons in conjugated polymers. *Physical Review B*, 6408(8), 081201 (2001).
- [134] MOOG, R. S., KUKI, A., FAYER, M. D., AND BOXER, S. G. Excitation Transport and Trapping in a Synthetic Chlorophyllide Substituted Hemoglobin - Orientation of the Chlorophyll-S1 Transition Dipole. *Biochemistry*, 23(7), 1564–1571 (1984).
- [135] MOON, Y. B., RUGHOOPUTH, S., HEEGER, A. J., PATIL, A. O., AND WUDL, F. X-ray scattering study of the conversion of poly(p-phenylene vinylene) precursor to the conjugated polymer. *Synthetic Metals*, 29(1), 79–84 (1989).
- [136] MORITA, S., ZAKHIDOV, A. A., AND YOSHINO, K. Doping Effect of Buckminsterfullerene in Conducting Polymer - Change of Absorption-Spectrum and Quenching of Luminescence. *Solid State Communications*, 82(4), 249–252 (1992).
- [137] MOSES, D., WANG, J., HEEGER, A. J., KIROVA, N., AND BRAZOVSKI, S. Electric field induced ionization of the exciton in poly(phenylene vinylene). *Synthetic Metals*, 119(1-3), 503–506 (2001).
- [138] MOSES, D., WANG, J., HEEGER, A. J., KIROVA, N., AND BRAZOVSKI, S. Singlet exciton binding energy in poly(phenylene vinylene). *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 98(24), 13496–13500 (2001).

- [139] MOVAGHAR, B., GRUNEWALD, M., RIES, B., BÄSSLER, H., AND WURTZ, D. Diffusion and Relaxation of Energy in Disordered Organic and Inorganic Materials. *Physical Review B*, 33(8), 5545–5554 (1986).
- [140] MÜLLER, J., HAARER, D., KHODYKIN, O. V., AND KHARLAMOV, B. M. Long-time scale spectral diffusion in PMMA: Beyond the TLS model? *Physics Letters A*, 255(4-6), 331–335 (1999).
- [141] NGUYEN, T. Q., DOAN, V., AND SCHWARTZ, B. J. Conjugated polymer aggregates in solution: Control of interchain interactions. *Journal of Chemical Physics*, 110(8), 4068–78 (1999).
- [142] NGUYEN, T. Q., JUNJUN, W., DOAN, V., SCHWARTZ, B. J., AND TOLBERT, S. H. Control of energy transfer in oriented conjugated polymer-mesoporous silica composites. *Science*, 288(5466), 652–6 (2000).
- [143] NISHIOKA, T., YAMADA, T., SHIBAHARA, S., ISHIKAWA, K., TAKEZOE, H., AND FUKUDA, A. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36, 146 (1997).
- [144] NISHIOKA, T., YAMADA, T., SHIBAHARA, S., ISHIKAWA, K., TAKEZOE, H., AND FUKUDA, A. 2A(g) exciton state below 1B(u) exciton state in trans-polyacetylene observed by second-harmonic-generation spectroscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(3A), 1099–1104 (1997).
- [145] ONSAGER, L. *Physical Review*, 54, 554 (1938).
- [146] ORRIT, M., BERNARD, J., AND PERSONOV, R. I. High-Resolution Spectroscopy of Organic-Molecules in Solids - from Fluorescence Line Narrowing and Hole-Burning to Single-Molecule Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, 97(40), 10256–10268 (1993).
- [147] PAUCK, T., BÄSSLER, H., GRIMME, J., SCHERF, U., AND MÜLLEN, K. A comparative site-selective fluorescence study of ladder-type para-phenylene oligomers and oligo-phenylenevinylenes. *Chemical Physics*, 210(1-2), 219–227 (1996).
- [148] PHAM, T. A., DAUNOIS, A., MERLE, J. C., LEMOIGNE, J., AND BIGOT, J. Y. Dephasing Dynamics of the Vibronic States of Epitaxial Polydiacetylene Films. *Physical Review Letters*, 74(6), 904–907 (1995).
- [149] POLEC, I., HENCKENS, A., GORIS, L., *et al.* Convenient Synthesis and Polymerization of 5,6-Disubstituted Dithiophthalides Toward Soluble Poly(Isothianaphthene): An Initial Spectroscopic Characterization of the Resulting Low-Band-Gap Polymers. *Journal of Polymer Science*, 41, 1034–1045 (2003).
- [150] RASCHKE, G. *Entwicklung eines konfokalen Mikroskops zur Spektroskopie einzelner Makromoleküle*. Diplomarbeit, LMU München (2000).

- [151] RAUSCHER, U., BÄSSLER, H., BRADLEY, D. D. C., AND HENNECKE, M. Exciton Versus Band Description of the Absorption and Luminescence Spectra in Poly(Para-Phenylenevinylene). *Physical Review B*, 42(16), 9830–9836 (1990).
- [152] RAUSCHER, U., BÄSSLER, H., AND TAYLOR, R. Site-Selective Fluorescence Spectroscopy of a Matrix-Isolated Poly-Octylmethylsilane. *Chemical Physics Letters*, 162(1-2), 127–131 (1989).
- [153] RAUSCHER, U., SCHUTZ, L., GREINER, A., AND BÄSSLER, H. Site-Selective Spectroscopy of Matrix-Isolated Conjugated Polymers. *Journal of Physics*, 1(48), 9751–9763 (1989).
- [154] REINECKER, P., MORAWITZ, H., AND KASSNER, K. Theory of homogeneous linewidth of impurities in polymers and glasses. *Physical Review B*, 29(8), 4546 (1984).
- [155] RENGE, I. Spectral hole burning study of electron-phonon coupling in polymers. *Journal of Chemical Physics*, 106(14), 5835–5849 (1997).
- [156] RIECHEL, S., KALLINGER, C., LEMMER, U., FELDMANN, J., GOMBERT, A., WITTEW, V., AND SCHERF, U. A nearly diffraction limited surface emitting conjugated polymer laser utilizing a two-dimensional photonic band structure. *Applied Physics Letters*, 77(15), 2310–12 (2000).
- [157] ROHLFING, M. AND LOUIE, S. G. Optical excitations in conjugated polymers. *Physical Review Letters*, 82(9), 1959–1962 (1999).
- [158] ROMANOVSKII, Y. V., GERHARD, A., SCHWEITZER, B., PERSONOV, R. I., AND BÄSSLER, H. Delayed luminescence of the ladder-type methyl-poly(para-phenylene). *Chemical Physics*, 249(1), 29–39 (1999).
- [159] ROMANOVSKII YU, V., BÄSSLER, H., AND SCHERF, U. Intrachain annihilation and spatial extension of electronic excitations in a ladder-type conjugated polymer probed via hole-burning. *Chemical Physics*, 276(3), 321–31 (2002).
- [160] ROMANOVSKII YU, V., GERHARD, A., SCHWEITZER, B., SCHERF, U., PERSONOV, R. I., AND BÄSSLER, H. Phosphorescence of π -conjugated oligomers and polymers. *Physical Review Letters*, 84(5), 1027–30 (2000).
- [161] ROTHBERG, L. J. Bound Polaron Pair Formation in Poly(Phenylenevinylens). In *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton versus Semiconductor Band Model*, page 129. World Scientific, Singapore (1997).
- [162] RUITER, A. G. T., VEERMAN, J. A., GARCIAPARAJÓ, M. F., AND VANHULST, N. F. Single molecule rotational and translational diffusion observed by near-field scanning optical microscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 101(40), 7318–7323 (1997).

- [163] RUSECKAS, A., THEANDER, M., ANDERSSON, M. R., SVENSSON, M., PRATO, M., INGANAS, O., AND SUNDSTROM, V. Ultrafast photogeneration of inter-chain charge pairs in polythiophene films. *Chemical Physics Letters*, 322(1-2), 136–142 (2000).
- [164] SAINOVA, D., ZEN, A., NOTHOFFER, H. G., *et al.* Photoaddressable alignment layers for fluorescent polymers in polarized electroluminescence devices. *Advanced Functional Materials*, 12(1), 49–57 (2002).
- [165] SAKODA, K., YAMAGUCHI, R., NISHIKAWA, J., GIBE, T., UCHIDA, T., KAWAMATA, J., AND INOUE, K. Temperature dependence of the optical homogeneous width of mesoporphyrin and its aggregate in polyvinylalcohol at 1.8–50 K. *Journal of Luminescence*, 86(3-4), 249–255 (2000).
- [166] SARICIFTCI, N. S., LEMMER, U., VACAR, D., HEEGER, A. J., AND JANSSEN, R. A. J. Dynamic orientation of conjugated oligomers in nematic liquid crystalline matrices. *Synthetic Metals*, 84(1-3), 609–610 (1997).
- [167] SARICIFTCI, N. S., SMILOWITZ, L., HEEGER, A. J., AND WUDL, F. Photo-induced Electron-Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science*, 258(5087), 1474–1476 (1992).
- [168] SAVENIJE, T. J., WARMAN, J. M., AND GOOSSENS, A. Visible light sensitisation of titanium dioxide using a phenylene vinylene polymer. *Chemical Physics Letters*, 287(1-2), 148–153 (1998).
- [169] SCHEIDLER, M., LEMMER, U., KERSTING, R., *et al.* Monte Carlo study of picosecond exciton relaxation and dissociation in poly(phenylenevinylene). *Physical Review B*, 54(8), 5536–44 (1996).
- [170] SCHERF, U. AND MÜLLEN, K. The synthesis of ladder polymers. In *Synthesis and Photosynthesis*, volume 123 of *Advances in Polymer Science*, pages 1–40 (1995).
- [171] SCHUBERT, D. W. Spin coating as a method for polymer molecular weight determination. *Polymer Bulletin*, 38, 177 (1997).
- [172] SCHWEITZER, B., ARKHIPOV, V. I., AND BÄSSLER, H. Field-induced delayed photoluminescence in a conjugated polymer. *Chemical Physics Letters*, 304(5-6), 365–70 (1999).
- [173] SCHWEITZER, B., WEGMANN, G., HERTEL, D., MAHRT, R. F., BÄSSLER, H., UCKERT, F., SCHERF, U., AND MÜLLEN, K. Spontaneous and stimulated emission from a ladder-type conjugated polymer. *Physical Review B*, 59(6), 4112–18 (1999).
- [174] SCHWEIZER, K. S. Configurational dependence of the optical properties of π -conjugated polymers. I. Strong disorder limit. *Journal of Chemical Physics*, 85(7), 4181–93 (1986).

- [175] SEBASTIAN, L. AND WEISER, G. *Physical Review Letters*, 46, 1156 (1981).
- [176] SELZER, P. M., HUBER, D. L., HAMILTON, D. S., YEN, W. M., AND WEBER, M. J. Anomalous Fluorescence Linewidth Behavior in Eu^{3+} -Doped Silicate Glass. *Physical Review Letters*, 36, 813 (1976).
- [177] SHAHEEN, S. E., BRABEC, C. J., SARICIFTCI, N. S., PADINGER, F., FROMHERZ, T., AND HUMMELEN, J. C. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Applied Physics Letters*, 78(6), 841–3 (2001).
- [178] SHEN, Y. *The principles of nonlinear optics*. John Wiley and Sons, New York (1984).
- [179] SHIMOI, Y. AND MAZUMDAR, S. Energy diagram of triplet and singlet excited states in conjugated polymers. *Synthetic Metals*, 85(1-3), 1027–8 (1997).
- [180] SILVA, C., DHOOT, A. S., RUSSELL, D. M., *et al.* Efficient exciton dissociation via two-step photoexcitation in polymeric semiconductors. *Physical Review B*, 64(12), 125211 (2001).
- [181] SOCI, C. AND MOSES, D. Generation of Terahertz Pulses from Conjugated Polymer Photoconductive Antenna. In *Optical Probes*. Venedig (2003).
- [182] STAMPF, J., TASCH, S., LEISING, G., AND SCHERF, U. Quantum Efficiencies of Electroluminescent Poly(Para- Phenylenes). *Synthetic Metals*, 71(1-3), 2125–2128 (1995).
- [183] SU, W., SCHRIEFFER, J., AND HEEGER, A. Solitons in polyacetylene. *Physical Review Letters*, 42 (1979).
- [184] SU, W., SCHRIEFFER, J., AND HEEGER, A. Soliton excitations in polyacetylene. *Physical Review B*, 22 (1980).
- [185] SUTHERLAND, R. L. *Handbook of nonlinear optics*. Marcell Dekker, New York (1996).
- [186] TASCH, S., KRANZELBINDER, G., LEISING, G., AND SCHERF, U. Electric-field-induced luminescence quenching in an electroluminescent organic semiconductor. *Physical Review B*, 55(8), 5079–83 (1997).
- [187] TINNEFELD, P., BUSCHMANN, V., WESTON, K. D., AND SAUER, M. Direct observation of collective blinking and energy transfer in a bichromophoric system. *Journal of Physical Chemistry A*, 107(3), 323–327 (2003).
- [188] VAINER, Y. G., KOL'CHENKO, M. A., NAUMOV, A. V., PERSONOV, R. I., AND ZILKER, S. J. Photon echoes in doped organic amorphous systems over a wide (0.35-50 K) temperature range. *Journal of Luminescence*, 86(3-4), 265–272 (2000).

- [189] VAINER, Y. G., KOL'CHENKO, M. A., NAUMOV, A. V., PERSONOV, R. I., ZILKER, S. J., AND HAARER, D. Optical dephasing in doped organic glasses over a wide (0.35- 100 K) temperature range: Solid toluene doped with Zn- octaethylporphine. *Journal of Chemical Physics*, 116(20), 8959–8965 (2002).
- [190] VAINER, Y. G., PERSONOV, R. I., ZILKER, S., AND HAARER, D. Contributions of the different line broadening mechanisms in photon echoes and single molecule spectra in amorphous solids. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 291, 51–56 (1996).
- [191] VAN DER HORST, J. W., BOBBERT, P. A., MICHELS, M. A. J., AND BÄSSLER, H. Calculation of excitonic properties of conjugated polymers using the Bethe-Salpeter equation. *Journal of Chemical Physics*, 114(15), 6950–7 (2001).
- [192] VAN DER HORST, J. W., BOBBERT, P. A., MICHELS, M. A. J., BROCKS, G., AND KELLY, P. J. Ab initio calculation of the electronic and optical excitations in polythiophene: Effects of intra- and interchain screening. *Physical Review Letters*, 83(21), 4413–4416 (1999).
- [193] VAN HAL, P. A., JANSSEN, R. A. J., LANZANI, G., CERULLO, G., ZAVELANI-ROSSI, M., AND DE SILVESTRI, S. Full temporal resolution of the two-step photoinduced energy- electron transfer in a fullerene-oligothiophene-fullerene triad using sub-10 fs pump-probe spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 345(1-2), 33–38 (2001).
- [194] VANDENBOUT, D. A., YIP, W. T., HU, D. H., FU, D. K., SWAGER, T. M., AND BARBARA, P. F. Discrete intensity jumps and intramolecular electronic energy transfer in the spectroscopy of single conjugated polymer molecules. *Science*, 277(5329), 1074–1077 (1997).
- [195] VISSENBERG, M. AND DE JONG, M. J. M. Theory of electric-field-induced photoluminescence quenching in disordered molecular solids. *Physical Review B*, 57(5), 2667–70 (1998).
- [196] WALDAUF, C., GRAUPNER, W., TASCH, S., *et al.* Efficient charge carrier transfer from m-LPPP to C₆₀ derivatives. *Optical Materials*, 9(1-4), 449–53 (1998).
- [197] WÖHRLE, D. AND MEISSNER, D. Organic Solar Cells. *Advanced Materials*, 3(3), 129 (1991).
- [198] WOHLGENANT, M., AN, C. P., AND VARDENY, Z. V. Polarons in ladder-type polymer films; Recombination channels and electron-phonon coupling. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(16), 3846–3850 (2000).
- [199] WOHLGENANT, M., GRAUPNER, W., LEISING, G., AND VARDENY, Z. V. Photogeneration and recombination processes of neutral and charged excitations in films of a ladder-type poly(para-phenylene). *Physical Review B*, 60(8), 5321–30 (1999).

- [200] WOHLGENANT, M., JIANG, X., VARDENY, Z., AND JANSSEN, R. Conjugation-length dependence of spin-dependent exciton formation rates in π -conjugated oligomers and polymers. *Physical Review Letters*, 88(19), 197401 (2002).
- [201] WURZER, A. J., LOCHBRUNNER, S., AND RIEDLE, E. Highly localized vibronic wavepackets in large reactive molecules. *Applied Physics B*, 71(3), 405–409 (2000).
- [202] YAN, M., ROTHBERG, L. J., PAPADIMITRAKOPOULOS, F., GALVIN, M. E., AND MILLER, T. M. Defect quenching of conjugated polymer luminescence. *Physical Review Letters*, 73(5), 744–7 (1994).
- [203] YAN, M., ROTHBERG, L. J., PAPADIMITRAKOPOULOS, F., GALVIN, M. E., AND MILLER, T. M. Spatially indirect excitons as primary photoexcitations in conjugated polymers. *Physical Review Letters*, 72(7), 1104–7 (1994).
- [204] YOSHINO, K., MORITA, S., AKASHI, T., *et al.* Doping Effects of Higher Fullerene in Conducting Polymer. *Synthetic Metals*, 70(1-3), 1481–1482 (1995).
- [205] YU, J., HU, D. H., AND BARBARA, P. F. Unmasking electronic energy transfer of conjugated polymers by suppression of O₂ quenching. *Science*, 289(5483), 1327–1330 (2000).
- [206] YU, L. P., CHEN, Y. M., CHAN, W. K., AND PENG, Z. H. Conjugated Photorefractive Polymer. *Applied Physics Letters*, 64(19), 2489–2491 (1994).
- [207] ZENZ, C., GRAUPNER, W., TASCH, S., LEISING, G., MÜLLEN, K., AND SCHERF, U. Blue green stimulated emission from a high gain conjugated polymer. *Applied Physics Letters*, 71(18), 2566–8 (1997).
- [208] ZENZ, C., LANZANI, G., CERULLO, G., GRAUPNER, W., LEISING, G., AND DESILVESTRI, S. Dissociation of hot excitons in ladder-type polymer light-emitting diodes. *Chemical Physics Letters*, 341(1-2), 63–9 (2001).
- [209] ZENZ, C., LANZANI, G., CERULLO, G., GRAUPNER, W., LEISING, G., SCHERF, U., AND DESILVESTRI, S. Photocurrent excitation cross-correlation on a ladder-type polymer. *Synthetic Metals*, 121(1-3), 1599–1600 (2001).
- [210] ZHENG, M., BAI, G. L., AND ZHU, D. B. Photophysical process of MEH-PPV solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 116(2), 143–145 (1998).
- [211] ZILKER, S. J., FRIEBEL, J., HAARER, D., VAINER, Y. G., AND PERSONOV, R. I. Investigation of low-temperature line broadening mechanisms in organic amorphous solids with photon echo, hole-burning and single-molecule spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 289(5-6), 553–558 (1998).
- [212] ZILKER, S. J., HAARER, D., AND VAINER, Y. G. Line broadening mechanisms in spectra of organic amorphous solids: photon echo study of terrylene in polyisobutylene at subkelvin temperatures. *Chemical Physics Letters*, 273(3-4), 232–238 (1997).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Professor Dr. Jochen Feldmann danke ich für die Unterstützung, die ich von ihm in jeder Hinsicht bekommen habe. Mit seinem zielsicheren Blick für die wesentliche Physik und vielen guten Anregungen hat er die Arbeit immer wieder ins Lot gebracht. Der hervorragend ausgestattete Sommerfeldkeller und die Freiheit bei der Durchführung der Untersuchungen waren äußerst motivierend. Auch durch die Möglichkeit zur Teilnahme an zahlreichen internationalen Konferenzen habe ich viel dazugelernt.
- Professor Dr. Uli Lemmer möchte ich insbesondere für sein Gespür für die „heißen“ Themen rund um die konjugierten Polymere danken. Durch seinen enormen Wissensfundus und sein immer offenes Ohr für alle Fragen habe ich mich schnell in dieses aktuelle Forschungsgebiet einarbeiten können und hatte von Anfang an das Gefühl, „ganz vorn“ dabei zu sein. Auch für seine stete Unterstützung möchte ich mich hier bedanken.
- Dr. John M. Lupton sei ebenfalls für seine vielen guten Tipps und Tricks rund um die Physik der organischen Halbleiter gedankt. Nicht zuletzt hat auch seine Begeisterung einen frischen Wind wehen lassen und sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.
- Für die Möglichkeit, Experimente an den hocheffizienten Polymer-Solarzellen durchführen zu können, möchte ich Prof. N.S. Sariciftci aus Linz danken, dessen Arbeitsgruppe die Solarzellen zur Verfügung stellte. Die Zellen wurden von Dr. Markus Scharber aus Linz hergestellt, der auch mit Rat und Tat den gemeinsamen Experimenten zur Seite stand. Weiterhin gibt es wohl kein Polaronenpaar, dessen Schicksal nicht in einer der gemeinsamen Diskussionen zur Sprache gekommen wäre.
- Prof. Eugene Frankevich danke ich ganz besonders für die Einführung in die hohe Kunst des Aufspürens von Polaronenpaaren und für die gemeinsamen Experimente.
Dr. Marco Anni aus Lecce half bei der Lösung so manchen Rätsels um die Einzelmolekülspektroskopie von MeLPPP.

- Gunnar Raschke verdanke ich den ganz vorzüglichen Einzelmolekülaufbau, den er in seiner Diplomarbeit entworfen und realisiert hat. Die förmlich schillernden Mikroresonator-Photodioden von Robert Köppe haben die konjugierten Polymere mal in einem ganz neuen Licht erscheinen lassen. Die Zusammenarbeit mit den beiden hat immer viel Spaß gemacht.
- Bei meinen lieben Kollegen aus der Polymer-Sparte Martin Reufer, Dr. Stefan Riechel und Jana Crewett möchte ich für die vielen erheiternden Diskussionen & Kaffeepausen und das prima Raumklima danken. Einer von ihnen (M. R.) verdient besonderen Dank für die freundliche Übernahme empfindlich teurer Strafzettel.
- Den Experten der Einzelmolekülspektroskopie Clemens Hofmann und Prof. Dr. Jürgen Köhler verdanke ich viele hilfreiche Tipps. Ich hätte mich wohl auch nie auf SMS eingelassen, wenn ich nicht an ihrem Aufbau gesehen hätte, daß das tatsächlich klappen kann. . .
- Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Kollegen Dr. Christoph Lingk, Dr. Carsten Sönnichsen und Dr. Michael Breit bedanken. Sie haben mich in den größten Teil des Geräteparks eingewiesen und mir an so manchem Abend im Labor (oder in der Kneipe) Gesellschaft geleistet.
- Eric Dulkeith leistete mir freundlicherweise häufig Gesellschaft an der frischen Luft. Josef Müller half insbesondere bei der Erweiterung der Publikationsliste der J. Müllers. Auch den weiteren Kollegen Dr. Thomas Klar, Dr. Andrey Rogach, Andreas Biebersdorf, Florian Schindler, Thomas Franzl, Florian Saas, Stefan Schietinger, Alexander Colsmann, Dr. Dmitry Koktysh und Dr. Ling Xu sei für die stete Unterstützung im Labor und das vorzügliche Arbeitsklima sehr gedankt.
- Dem Mann für alle Fälle, Werner Stadtler, sowie Anna Helfrich, Christian Holopirek und Stefan Niedermaier möchte ich für die schnelle Hilfe bei allen Problemen rund um die Labortechnik ganz herzlich danken, genauso wie unseren Sekretärinnen Irmgard Beier und Gerlinde Adam für ihre Hilfe bei allen bürokratischen Fragen.
- Alex Duch verdient ein dickes Lob für die tatkräftige Unterstützung bei dem Versuch, in möglichst wenig Feierabendstunden möglichst viel Feierabend zu verbringen.
- und meiner lieben Tamara danke ich für die schöne Zeit und ihre Engelsgeduld.

Lebenslauf

Jürgen Gerhard Müller,
geboren am 26. Mai 1971 in Heide (Holstein)

Ausbildung

1977-1981 Grundschule Weddingstedt

1981-1990 Werner-Heisenberg Gymnasium Heide

1991-1997 Studium der Physik (Diplomstudiengang) an der Freien Universität Berlin

1996-1997 Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. Eckhart Matthias an der Freien Universität Berlin. Thema: „Untersuchung der Nichtgleichgewichts-Elektronendynamik in polykristallinen Gold- und Nickelfilmen mit fs-Zeitauflösung“

1998 Diplom in Physik

seit 1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promovend am Lehrstuhl für Photonik und Optoelektronik bei Herrn Prof. Dr. Jochen Feldmann an der Ludwig-Maximilians-Universität München

weitere Tätigkeiten

1990-1991 Zivildienst am Jugendheim Methorst e.V., Emkendorf

1995-1997 Mitarbeiter des Physikpraktikums für Mediziner, Geologen und Pharmazeuten an der Freien Universität Berlin

1998 Freier Mitarbeiter bei der DaimlerChrysler Aerospace AG, Abt. Materialwissenschaften, Friedrichshafen