

# **Experimentelle Untersuchung der Ladungsträgerdynamik in photorefraktiven Polymeren**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin Festkörperphysik

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Potsdam

von

Lazar Kulikovsky

Geboren am 18.09.1961 in Tscherniwzi

Potsdam 2003

# Inhalt

Kapitel 1	Einleitung und Ziel der Arbeit .....	1
1.1	Der photorefraktive Effekt .....	1
1.2	Ziel der Arbeit .....	5
Kapitel 2	Photorefraktiver Effekt in organischen Materialien.....	6
2.1	Allgemeine Betrachtung zum PR-Effekt.....	6
2.2	Photorefraktive organische Materialien .....	9
2.2.1.	Modulation des Brechungsindex .....	13
2.2.2.	Ansprechzeit des PR-Effekts .....	14
2.3	Bildung des Raumladungsfelds .....	17
2.3.1.	Schildkraut Modell .....	19
2.4	Photophysikalische Prozesse des PR-Effekts.....	23
2.4.1.	Photogeneration der Ladungsträger .....	23
2.4.2.	Transport der Ladungsträger.....	27
2.4.3.	Einfang der Ladungsträger in Fallen.....	31
2.4.4.	Rekombination.....	33
2.5	Elektrooptische Eigenschaften .....	35
Kapitel 3	Untersuchte Materialien und experimentelle Techniken .....	38
3.1	Untersuchte Materialien .....	38
3.1.1.	Funktionale Komponenten und Zusammensetzung der Proben .....	40
3.2	Experimentelle Technik und Auswertung der Messdaten.....	43
3.2.1.	Photoleitfähigkeit.....	43
3.2.2.	Kontinuierliche Beleuchtung .....	45
3.2.3.	Gepulste Beleuchtung.....	45
3.2.4.	Xerographische Entladungsexperimente.....	46
3.2.5.	Simulation der Photostromtransienten.....	48
Kapitel 4	Photorefraktive Guest-Host-Mischungen basierend auf TPD-PPV .....	51
4.1	Generelle Bemerkungen zur Photoleitfähigkeit an TPD-PPV .....	51

4.2	Photogeneration der Ladungsträger.....	54
4.3	Vergleich zwischen Photogeneration und Photoleitfähigkeit.....	56
4.4	Mobilität der Ladungsträger.....	61
4.5	Photoleitfähigkeit mit kurzen Pulsen – flache Fallen.....	67
4.6	Photoleitfähigkeit mit langen Pulsen – tiefe Fallen.....	72
4.7	Simulation des PR Verhaltens.....	81
4.8	Alternative Parametrisierung des Kurvenverlaufs kurzer Pulse.....	87
Kapitel 5 Photorefraktive Guest-Host-Mischungen basierend auf PVK .....		96
5.1	Stationäre Photoleitfähigkeit in unterschiedlich sensibilisierten PVK basierten PR- Proben .....	97
5.2	Dynamische Photoleitfähigkeit .....	104
5.3	Vergleich mit der Ansprechzeit aus holographischen Experimenten.....	106
Kapitel 6 Zusammenfassung.....		109
Literaturverzeichnis .....		111
Abkürzungsverzeichnis .....		121
Abbildungsverzeichnis .....		125
Tabellenverzeichnis .....		129
Publikationsliste .....		130
Danksagung .....		131

# Kapitel 1

## Einleitung und Ziel der Arbeit

Während der letzten Jahrzehnte gewann die optische Informationsverarbeitung zunehmend an Bedeutung. Das Verständnis und die Optimierung aktiver optischer Komponenten erfordern die Erforschung der nichtlinearen optischen Prozesse, die zu der gewünschten Wechselwirkung von Lichtwellen miteinander führen. Zu diesen nichtlinear optischen Prozessen gehört unter anderen die „dynamische“ Holographie. Zur holographischen Aufzeichnung werden dabei lichtempfindliche Materialien mit hinreichend guter räumlicher (im Bereich der Licht-Wellenlänge) als auch zeitlicher Auflösung benötigt. Dabei sind Echtzeitmedien (ohne weitere Bearbeitungsschritte) unersetzlich. Die photorefraktiven Materialien stehen in dieser Hinsicht für die Echtzeitholographie, Echtzeitbilddarstellung [1], optische Bearbeitung und Speicherung der Information an erste Stelle [2,3].

### 1.1 Der photorefraktive Effekt

Allgemein beschreibt der Begriff „Photorefraktivität“ die photoinduzierte Änderung des Brechungsindex jeder Art, er wird aber heute nur für eine bestimmte Klasse elektrooptisch-aktiver Materialien verwendet. Diese Materialien müssen sowohl Photoleitfähigkeit als auch einen elektrooptischen Effekt aufweisen. Bei inhomogener Beleuchtung des Materials kommt es über die Photoleitfähigkeit zu einer photoinduzierten räumlichen Variation der Ladungsträgerdichte im Material und damit zu dem Aufbau eines Raumladungsfelds. Der elektrooptische Effekt wandelt diese Modulation des Raumladungsfelds in eine Modulation des Brechungsindex um. Das wesentliche Kennzeichen des photorefraktiven Effekts ist seine nichtlokale Antwort, was bedeutet, dass das Maximum der Änderung des Brechungsindex nicht mit dem Intensitätsmaximum übereinstimmt.

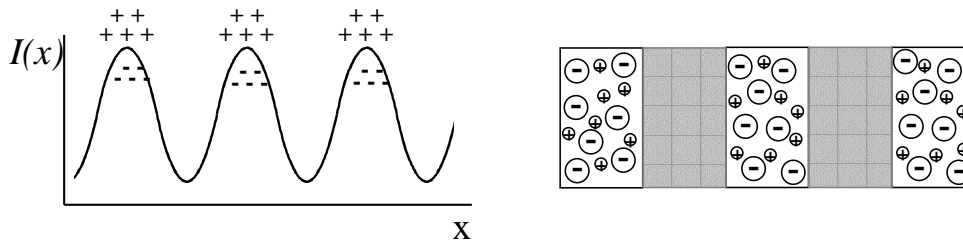
Erstmals wurde der photoerfraktive Effekt im Jahr 1966 von Ashkin [4] als eine unerwünschte optische Materialschädigung (optical damage) in einer Reihe elektrooptischer Kristalle wie  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  usw. beobachtet. Man beobachtete eine Veränderung der Wellenfront eines Laserstrahls beim Durchtritt des Lichtes durch den Kristall. Dies wurde auf eine lichtinduzierte Inhomogenität des Brechungsindex zurückgeführt. Bereits zwei Jahre später wurde  $\text{LiNbO}_3$  als ein neues Medium für die Holographie basierend auf dem PR-Effekt angewandt [5]. Die wichtigsten Eigenschaften des photorefraktiven (PR) Mediums als holographisches Aufzeichnungsmaterial sind:

- Die PR-Materialien reagieren auf eine einfallende Helligkeitsverteilung dynamisch mit einer entsprechenden Brechungsindexmodulation, an welche das Licht wiederum gebeugt wird. Das eröffnet allgemein die Möglichkeit „Licht mit Licht“ zu steuern.
- PR-Materialien besitzen eine hohe Photoempfindlichkeit, d. h. relativ niedrige Lichtintensitäten führen zu messbaren Brechungsindexmodulationen.
- Die Materialien sind reversibel, was eine schnelle Löschung und Widerschreibung ermöglicht (Schreib-Löschzyklen im Videotakt).
- Wegen der nichtlokalen Antwort (Phasenverschiebung zwischen einfallender Helligkeitsverteilung, z. B. Interferenzmuster, und entstehendem Gitter des Brechungsindex) findet ein Energieübertrag von einem Strahl zum anderen statt.

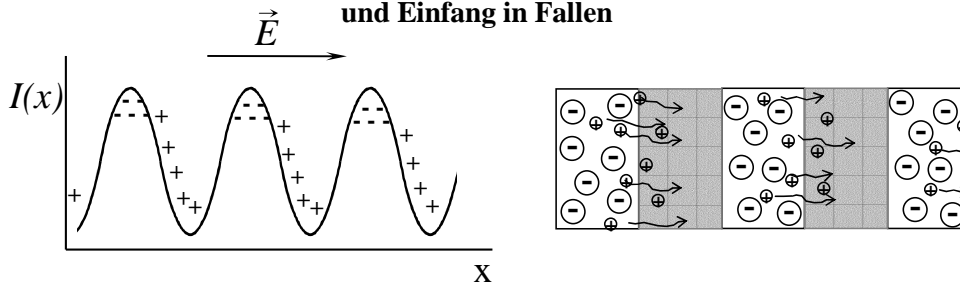
Nach der ersten Beobachtung des PR-Effekts begann eine intensive Entwicklung. Man beobachtete den PR-Effekt in unterschiedlichen elektrooptischen Kristallen und Halbleitern ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ , GaAs usw.) [6]. Ein wichtiger Punkt in Geschichte des photorefraktiven Effekts war die Entdeckung der PR-Eigenschaften in Polymeren [7]. Hier können die für Ladungsgeneration, Transport, Trapping und elektrooptischen Antwort benötigten Wirksubstanzen in Polymerlösung durch die einfache Mischung hinzugefügt werden. Deshalb werden PR-Polymere intensiv erforscht, insbesondere wegen ihres niedrigen Preises, ihrer strukturellen Vielfalt und der Einfachheit der Herstellung der Proben.

Die Funktionsweise eines photorefraktiven Materials ist schematisch in Abbildung 1.1 dargestellt. Als Beispiel ist hier die räumliche Umverteilung der Ladungsträger in einem Lochleitenden Photoleiter gezeigt.

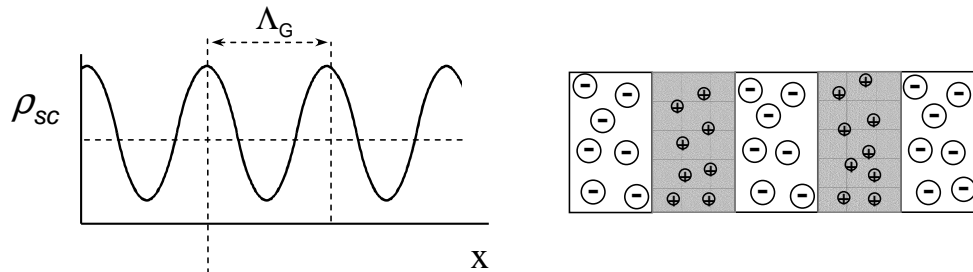
### Photogeneration der Ladungsträger



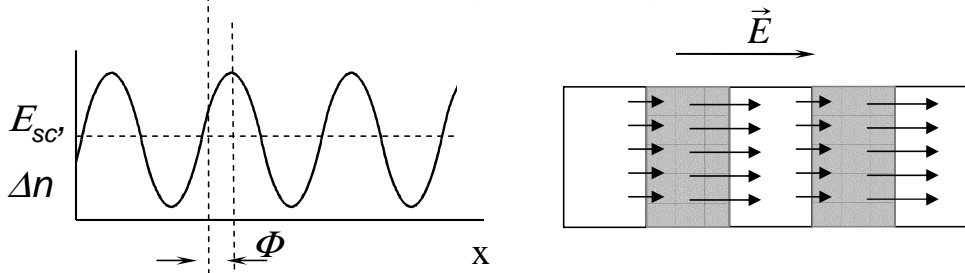
### Transport beweglicher Ladungsträger und Einfang in Fallen



### Umverteilung der Ladungsträgerdichte



### Bildung des Raumladungsfeldes und damit Änderung des Brechungsindex



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung des photorefraktiven Effekts.

Die Separation der Ladungsträger und damit die Bildung des Raumladungsfeldes und die dadurch verursachte Modulation des Brechungsindex in einem PR-Material kann in folgende Schritte unterteilt werden.

- 1) Zwei auf die Probe einfallende kohärente Strahlen überlagern sich innerhalb des Materials und bilden ein Intensitätsinterferenzmuster mit der Periode  $\Lambda_G$ . Aufgrund der Photogeneration werden innerhalb der hellen Bereiche bewegliche und unbewegliche Ladungsträger erzeugt.
- 2) Die beweglichen Ladungsträger werden durch Diffusion oder Drift im äußeren elektrischen Feld bewegt.
- 3) In Bereichen mit niedriger Lichtintensität werden die beweglichen Ladungsträger in Fallen eingefangen. Dabei verbleiben in den beleuchteten Bereichen unkompenzierte Ladungsträger der einen Polarität, und in den unbeleuchteten Bereichen die Ladungsträger der anderen Polarität. Diese Umverteilung der Ladungsträgerdichte führt zur Bildung eines räumlich modulierten Raumladungsfelds.
- 4) Dieses Raumladungsfeld wird über den elektrooptischen Effekt in eine Modulation des Brechungsindex umgesetzt. Es ist leicht einzusehen, dass die Brechzahlmodulation die Intensitätsmodulation mit einer räumlichen Verschiebung (Phasenverschiebung) folgt. In einem idealen Fall, wenn die beweglichen Ladungsträger sich in der Mitte der unbeleuchteten Bereiche sammeln, beträgt die Phasenverschiebung  $\pi/2$ . Dieser Idealfall ist aber nur möglich, wenn der Transport der Ladungsträger ausschließlich durch Diffusion verursacht wird (aufgrund der Symmetrie des Diffusionstransports).

Das Verständnis der Einzelprozesse, die zur PR-Antwort führen, ist eine wichtige wissenschaftliche Aufgabe für die Entwicklung neuer hocheffektiver PR-Materialien.

Obwohl die photorefraktiven Eigenschaften anorganischer und organischer Halbleiter ein seit ihrer Entdeckung viel beforschtes Gebiet sind, gibt es zum kompletten Verständnis des PR-Effektes noch viele offene Fragen, und der PR-Effekt ist weiterhin Schwerpunkt intensiver Untersuchungen. Gerade in den letzten Jahren konzentriert sich die Forschung auf eine neue Klasse photorefraktiver Materialien – PR-Polymere. Dank ihrer hohen Beugungseffizienz, ihrer Kompaktheit und der enormen Flexibilität in ihrem Design können PR-Polymeren die herkömmlichen elektrooptischen Kristalle in vielen Bereichen ersetzen. Die damit verbundene Verbesserung der PR-Elemente ist von großer Bedeutung für die Integrierte Optik und die Telekommunikation.

## 1.2 Ziel der Arbeit

Da die photoelektrischen Prozesse, nämlich Lichtabsorption und Photogeneration der Ladungsträger, Ladungstransport, Einfang in Fallen und Entstehung des Raumladungsfelds hauptsächlich die PR-Eigenschaften eines Materials bestimmen, lassen sich einige wichtige PR-Eigenschaften bei Kenntnis der entsprechenden photoelektrischen Parameter abschätzen:

- die Amplitude des entstehenden Raumladungsfelds wird hauptsächlich durch die Dichte gefüllter Fallen limitiert,
- die Ansprechzeit der Änderung des Brechungsindex wird durch die Zeit der Bildung des Raumladungsfelds und die elektrooptischen Antwort limitiert,
- die Phasenverschiebung der Brechungsindexgitter relativ zum Interferenzmuster wird hauptsächlich durch die Transporteigenschaften bestimmt.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, durch Bestimmung der Photoleitfähigkeit bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen die photoelektrischen Parameter von verschiedenen organischen Materialien zu bestimmen und damit die in den PR-Experimenten erhaltenen Ergebnisse im Hinblick auf die Kinetik der beteiligten Einzelschritte zu verstehen. Dazu werden Photostromexperimente mit kontinuierlicher und gepulster Beleuchtung durchgeführt. Die dabei gewonnenen Ergebnisse werden mittels etablierter Ratengleichungen mit den bestimmenden Koeffizienten für die Generierung und die Rekombination freier Ladungsträger sowie für den Einfang der Ladungsträger in Fallenzustände korreliert. Weiterhin werden, basierend auf diesen Parametern, numerische Simulationen der Dynamik des photorefraktiven Effekts durchgeführt, und die Ergebnisse mit experimentellen Transienten verglichen.



# Kapitel 2

## Der photorefraktive Effekt in organischen Materialien

### 2.1 Allgemeine Betrachtung zum PR-Effekt

In allgemeiner Definition ist der photorefraktive Effekt eine lichtinduzierte Änderung des Brechungsindex. Dies ist aber nur eine notwendige Bedingung, weil zur Änderung des Brechungsindex auch mehrere andere Effekte führen können, z. B. der Photochromismus, Thermochromismus usw. [8,9], [10]. Eine spezifische Eigenschaft des „echten“ PR-Effekts ist eine räumliche Verschiebung zwischen dem einfallenden Interferenzmuster und entstehender Änderung des Brechungsindex.

Hierzu einige Überlegungen.

Zwei einfallende kohärente Strahlen, die in der Probenebene interferieren, verursachen in einem nichtlinearen Medium ein Brechungsindexgitter (im Fall komplizierter Wellenfelder ein Hologramm). Dieses Brechungsindexgitter entsteht in einer gewissen Zeit, die als photorefraktive Anstiegszeit oder Ansprechzeit bezeichnet wird. Dadurch kommt es zur Beugung der beiden schreibenden Strahlen. Für genügend dicke Proben erfolgt die Beugung jedes einfallenden Strahls nur in eine Richtung (Bragg-Beugung), nämlich parallel zum jeweils anderen einfallenden Strahl. Deshalb werden in Richtung jedes Strahls zwei Wellen, nämlich die ungebeugte Ordnung des einen Strahls und die gebeugte Ordnung des anderen Strahls, propagieren. Dabei hat die Phasendifferenz zwischen beiden Wellen den Wert von  $\pi/2$ . Auf diese Weise findet zwischen den beiden Strahlen eine Wechselwirkung statt [11]. Diese wird als Selbstbeugung, „two-wave-coupling“ oder „two-beam-mixing“ bezeichnet [12]. Die Lösung der Maxwell-Gleichungen ergibt, dass sich dabei die Intensitäten

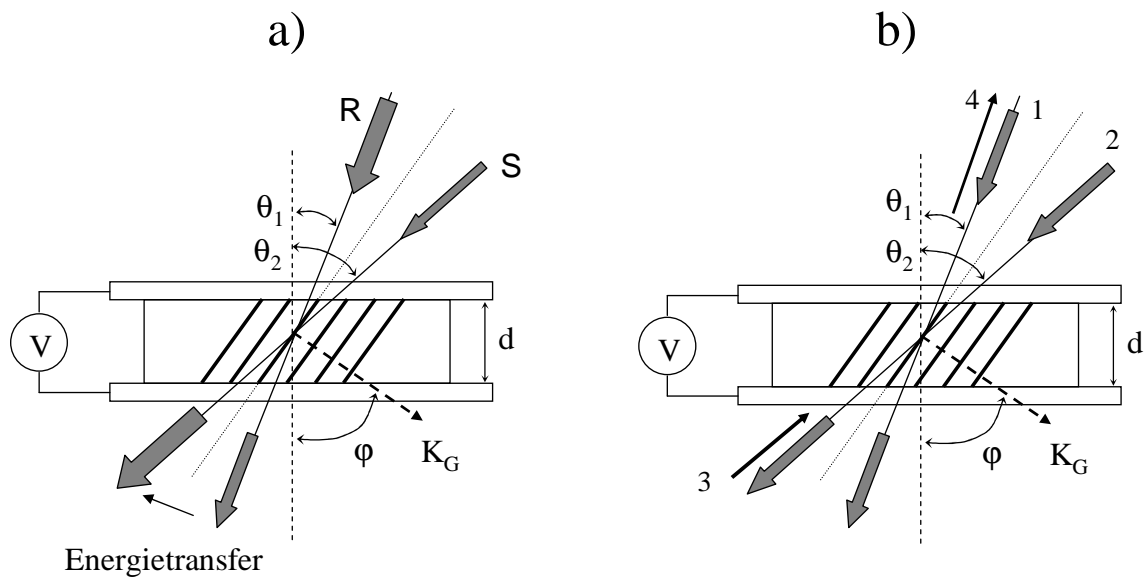
der beiden Strahlen proportional zum Sinus der Phasendifferenz  $\Phi$  (räumliche Verschiebung) zwischen dem Gitter des Brechungsindex ( $\Psi$ ) und dem Interferenzmuster ( $\psi$ ) ändern:  $\frac{\partial I_{1,2}}{\partial z} \sim \sin(\Psi - \psi)$  [12,13]. Im Fall einer lokalen Antwort (die induzierte Änderung des Brechungsindex ist mit dem Interferenzmuster koinzident, wie z. B. in photochromischen Materialien) ist  $\partial I_{1,2}/\partial z = 0$  und es findet zwischen den Strahlen kein Energietransfer statt. Es ist leicht zu sehen, dass für den Energietransfer die nichtlineare Antwort des Mediums örtlich verschoben (nichtlokal) sein muss ( $\sin \Phi \neq 0, \Rightarrow \Phi \neq 0, \pi$ ).

Die photorefraktiven Materialien besitzen eine unlokale Antwort kraft der spezifischen Prozesse, die zur Änderung des Brechungsindex führen. Die Schlüsselrolle spielt hier die Ladungsseparation aufgrund der Photogeneration der Ladungsträger in hellen Bereichen und ihrer Sammlung in dunklen Bereichen des Interferenzmusters. Das resultierende Raumladungsfeld ist dabei räumlich verschoben (siehe Abbildung 1.1). Die entstehende Phasenverschiebung  $\Phi$  bringt eine zusätzliche Phasendifferenz mit unterschiedlichem Vorzeichen für Strahlen S und R ein (siehe Abbildung 2.1 a). Infolgedessen werden die ungebeugte und gebeugte Wellen für einen Strahl konstruktiv und für anderen dagegen destruktiv interferieren. Das führt zur Verstärkung eines Strahles auf Kosten des anderen. Hier sei bemerkt, dass diese zusätzliche Phasendifferenz gleich der räumlichen Verschiebung ist und das Vorzeichen von  $\Phi$  von der Richtung der Verschiebung abhängt. Es ist leicht zu sehen, dass der maximale Energietransfer bei einer Phasenverschiebung von  $\Phi = \pi/2$  stattfindet. Der Energietransfer ist deshalb der Hauptnachweis dafür, dass die Gitterbildung im betrachtenden Material durch den nichtlokalen photorefraktiven Effekt zustande kommt.

Der Grad des Energietransfers bestimmt sich näherungsweise durch die Einfallwinkel  $\theta_1, \theta_2$ , die induzierte Änderung der Brechzahl  $\Delta n$  und die Phasenschiebung  $\Phi$  [14] und wird durch einen Zwei-Strahl-Verstärkungskoeffizienten (Verstärkungsfaktor)  $\Gamma$  beschrieben. In erster Näherung bestimmt sich der Verstärkungsfaktor durch

$$\Gamma \approx C_{TBC} \Delta n \sin(\Phi) \quad (2.1)$$

mit  $C_{TBC} = 2\pi/\{\lambda \cos[(\theta_2 - \theta_1) / 2]\}$ .



**Abbildung 2.1:** Lichtbeugung an einem photorefraktiven Gitter. Dabei sind  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  die Einfallswinkel,  $d$  die Probendicke,  $K_G$  das Gittervektor.

- a) Energietransfer zwischen den Strahlen R und S.
- b) Schematische Darstellung des Vierwellenmischexperiments.

Experimentell kann der Verstärkungsfaktor  $\Gamma$  aus dem Verhältnis der Intensitäten der einfallenden und gebeugten Strahlen bestimmt werden.

Die Stärke des entstehenden Brechungsindexgitters bestimmt die Beugungseffizienz, die praktisch in einem Vierwellenmischexperiment (Degenerate Four Wave Mixing, DFWM) gemessen werden kann (siehe Abbildung 2.1 b). Beim DFWM-Experiment schreiben die Strahlen 1 und 2 ein Gitter des Brechungsindex und vom Strahl 3 mit gleicher Wellenlänge wird dieses Gitter getestet. Dafür ist es wichtig, dass der dritte Strahl das entstehende Gitter nicht beeinflusst. Normalerweise ist er orthogonal zu den schreibenden Strahlen polarisiert und hat eine viel niedrigere Intensität. Die Beugungseffizienz wird dabei durch das Intensitätsverhältnis zwischen dem gebeugten Strahl 4 und dem einfallenden Strahl 3 bestimmt:  $\eta = I_4/I_3$ . Da die Beugungseffizienz  $\eta$  nicht von der Phasenverschiebung  $\Phi$  abhängt, wird das DFWM-Experiment üblicherweise zur Bestimmung der Amplitude der Brechungsindexmodulation verwendet:

$$\eta = \exp(-\alpha L) \sin^2\left(\frac{\pi \Delta n L}{\lambda} \hat{e}_1 \hat{e}_2\right). \quad (2.2)$$

Dabei ist  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient,  $\lambda$  die Wellenlänge,  $L = d/\sqrt{\cos \theta_1 \cos \theta_2}$  die effektive Wechselwirkungslänge und  $\hat{e}_1, \hat{e}_2$  die Einheitsvektore entlang des einfallenden und gebeugten Strahls. Für  $p$ -polarisiertes Licht gilt  $\hat{e}_1 \times \hat{e}_2 = \cos(\theta_2 - \theta_1)$  [11,14].

## 2.2 Photorefraktive organische Materialien

Die breite technische Anwendung des PR-Effektes in anorganischen Kristallen wird vor allem durch die Kompliziertheit des Kristallwuchses und Reproduzierbarkeit der Eigenschaften beschränkt, welche hohe Kosten der Bauteilherstellung bedingt. Die Entdeckung der PR-Eigenschaften in organischen Materialien, zuerst in organischen Kristallen [15] und dann in Polymeren [7] und Flüssigkristallen [16] gab einen neuen Impuls für intensive Forschungen am PR-Effekt. Besondere Aufmerksamkeit ziehen die PR-Polymere auf sich. Ein Grund dafür ist insbesondere Materialflexibilität und Einfachheit der Herstellung sowie ein großer so genannter Gütefaktor [2].

Das Ziel in der Entwicklung von PR-Materialien ist es, ein Höchstmaß der photoinduzierten Änderung des Brechungsindex zu erhalten. Um die unterschiedlichen Materialien bezüglich ihrer PR-Eigenschaften vergleichen zu können, wurde der Gütefaktor der photorefraktiven Empfindlichkeit („figure of merit“) eingeführt [9,14]. Der Gütefaktor ( $Q$ ) ist ein Maß für die Änderung des Brechungsindex bei gleicher Dichte der tiefen Fallen, und wird durch die Beziehung  $Q = n^3 r_{eff} / \epsilon$  definiert. Dabei ist  $n$  der Brechungsindex,  $r_{eff}$  der effektive elektrooptische Koeffizient und  $\epsilon$  die Dielektrizitätszahl des Materials. In Tabelle 2.1 sind unterschiedliche PR-Materialien bezüglich ihrer elektrooptischen Eigenschaften und der Größe des Gütefaktors verglichen [17].

In den klassischen anorganischen PR-Kristallen kann der Faktor  $Q$  nicht so hohe Werte erreichen, da die optische Nichtlinearität in diesen Materialien durch die Polarisierbarkeit des Ionengitters entsteht. Deshalb ist dort ein großer elektrooptischer Koeffizient immer mit einer großen Dielektrizitätszahl gekoppelt [14]. Im Gegensatz dazu ist in organischen PR-Materialien die optische Nichtlinearität eine molekulare Eigenschaft, die durch die Asymmetrie der Elektronenverteilung im energetischen Grund- und Anregungszustand

geeigneter Moleküle entsteht. Damit sind große nichtlinear-optische Koeffizienten bei niedrigen Werten der Dielektrizitätszahl erreichbar.

**Tabelle 2.1:** Gütefaktoren unterschiedlicher PR-Materialien.

Material	elektrooptische Koeffizient $r_{eff}$ [pm/V]	Brechungsindex $n$	Dielektrizitätszahl $\epsilon$	Q [pm/V]
BaTiO <sub>3</sub>	1640	2,4	3600	6.3
LiNbO <sub>3</sub>	31	2,2	32	10.3
PR-Polymer (1994)	3.1	1.7	7	2.2
PR-Polymer (1998)*	9.8	1.7	5.5	6.2
PR-Polymer (möglich)	30	1.7	4	31

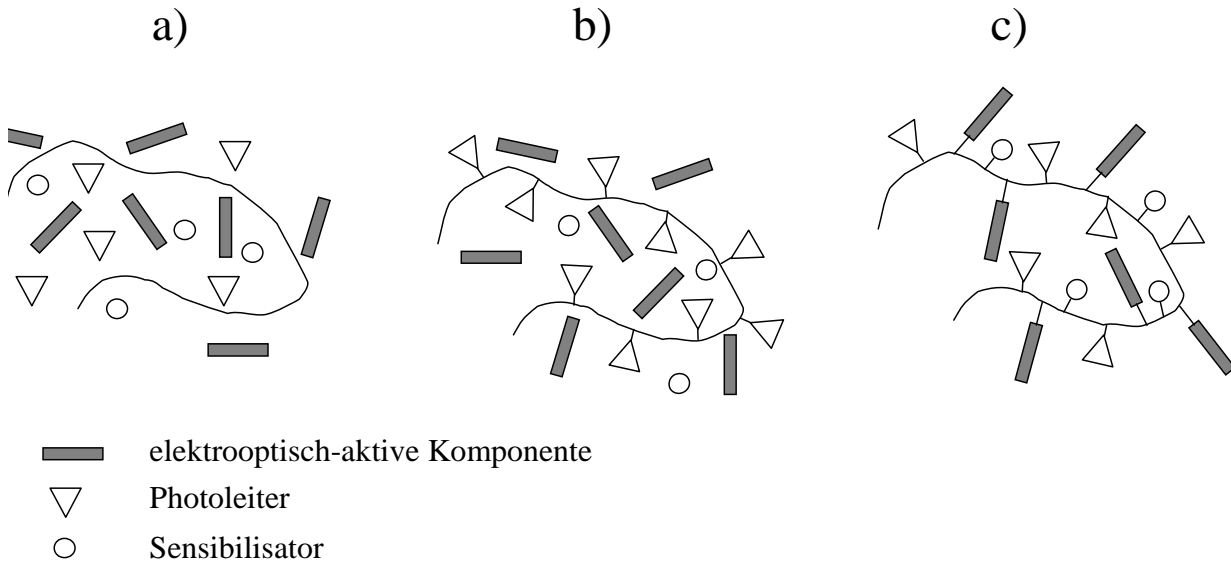
\* die extrapolierten (aus [1]) Daten für eine photorefraktive Polymer-Mischung: DMNPAA(50%):PVK(33%):ECZ(16%):TNF(1%).

Wie Tabelle 2.1 zeigt sind die organischen PR-Materialien deshalb zur Anwendung als PR-Medium sehr vielversprechend. Die zusätzlichen Vorteile liegen in der prinzipiellen Möglichkeit die PR-Eigenschaften eines Materials gezielt durch die Auswahl der funktionalen Komponenten zu variieren. Mit anderen Worten kann ein organisches PR-Material als eine Mischung von Photoleiter und elektrooptischaktiven Komponenten hergestellt werden. Außerdem ermöglicht die Verwendung unterschiedlich sensibilisierter Photoleiter eine gute Empfindlichkeit im gewünschten Spektralbereich.

Im vorherigen Paragraphen wurde der photorefraktive Effekt als eine Kombination von Photoleitfähigkeit und elektrooptischem Effekt definiert (siehe Abbildung 1.1). Ausgehend davon muss ein PR-Material mehrere spezifische Eigenschaften besitzen. a) Die Photogeneration der Ladungsträger verlangt die Anwesenheit von Generationszentren im Material. b) Für einen effektiven Ladungstransport benötigt das Material eine genügend hohe Konzentration der Transportzustände. c) Eine effektive Ladungsseparation erfordert eine ausreichende Dichte tiefer Fallen für Ladungsträger. d) Das Material muss eine optische Nichtlinearität besitzen. Obwohl auch organische Kristalle [15], Flüssigkristalle [16] und

organische Gläser [18] photorefraktive Eigenschaften aufweisen, werden in dieser Arbeit nur die photorefraktiven Polymere ausführlich betrachtet.

Hinsichtlich ihrer Zusammensetzung unterscheidet man mehrere verschiedene Typen polymerer PR-Materialien. Schematisch sind die unterschiedlichen Typen der PR-Polymere in Abbildung 2.2 dargestellt.



**Abbildung 2.2:** Unterschiedliche Typen polymerer PR-Materialien.

- a) Guest-Host Mischung basierend auf einer inerten Matrix.
- b) Guest-Host Mischung basierend auf einer polymeren Transportmatrix.
- c) Vollfunktionales PR-Polymer.

Die erwünschten Eigenschaften können z. B. durch einfaches Zusammenmischen der unterschiedlichen funktionalen Komponenten erhalten werden. Ein solcher Materialtyp wird als Guest-Host Mischung bezeichnet. Als Matrix in diesem Materialtyp können sowohl inaktive Materialien als auch die funktionalen Komponenten (elektrooptisches Polymer, Photoleiter) verwendet werden [3,9,19].

Das erste PR-Polymer basierte auf einer optisch-nichtlinearen Polymermatrix (bisA-NPDA) (Bisphenol A diglyzidyl diether 4-nitro-1,2-phenylenediamine) zu der die photoleitenden Moleküle DEH ((diethylamino) benzaldehyde diphenylhydrazone) beigemischt waren [7]. Die höchste bisher erreichte Beugungseffizienz in einer Guest-Host Mischung mit einer optisch nichtlinearen Matrix war ca. 12 %, bei einem Zwei-Strahl-Verstärkungsfaktor von  $\Gamma = 56 \text{ cm}^{-1}$  [14].

Bei Verwendung eines inaktiven Materials als Host-Matrix, z. B. Poly(methyl-methacrylat) (PMMA) oder Biphenyl-A-Polycarbonat (PC), dient die inaktive Polymermatrix nur als Bindemittel für die unterschiedlichen funktionalen Komponenten (siehe Abbildung 2.2 a). Durch geschickte Auswahl des Host-Materials lässt sich eine hohe optische Qualität der Mischung sowie eine gute Kompatibilität mit den Dotierungskomponenten erhalten [14]. Die besten PR-Eigenschaften, die mit einer inaktiven Matrix erreicht wurden, sind: Beugungseffizienz ca. 25 %, Zwei-Strahl-Verstärkungsfaktor ca.  $50 \text{ cm}^{-1}$  [20,21].

Die meistens Guest-Host PR-Materialien basieren heute auf einer photoleitenden Polymermatrix (Transportmatrix). Schematisch ist dieser Materialtyp in Abbildung 2.2 b gezeigt. Die Polymermatrix ist für die Ladungsträgergeneration und deren Transport verantwortlich. Meistens haben die PR-Polymeren unipolare Transporteigenschaften und die Löcher sind dabei die beweglichen Ladungsträger. Durch die Dotierung der Transportmatrix mit einem Elektronenakzeptor (Sensibilisator) wird die Effizienz der Photogeneration der freien Ladungsträger erhöht. Außerdem kann man die Empfindlichkeit der Probe in unterschiedlichen Bereichen des Spektrums durch die Auswahl des Sensibilisators erhalten [8,22]. Die optische Nichtlinearität in diesem Material erhält man durch die Zugabe nichtlinearer oder anisotroper Chromophore. Der Chromophorgehalt muss dabei so optimiert werden, dass eine möglichst große elektrooptische Antwort ohne Auftreten einer Phasenseparation erreicht wird. Aufgrund ihres polaren Charakters zeigen besonders die Chromophore eine Tendenz zur Kristallisation [23]. Die beste Stabilität zeigen Guest-Host Mischungen mit Chromophorkonzentration  $\leq 30 \text{ wt. } \%$  und hoher Glasübergangstemperatur [23]. Zu bemerken ist weiterhin, dass die Chromophor-Moleküle je nach ihrer Ionisationsenergie im Vergleich zur Ionisationsenergie der Transportmatrix als zusätzliche Fallen für die Ladungsträger fungieren können [24].

Bei PR-Materialien mit Orientierungs-Doppelbrechung (siehe unten) wird zu der Transportmatrix ein Weichmacher zugegeben, um die Glasübergangstemperatur der Mischung zu erniedrigen. Die niedrige Glasübergangstemperatur bedingt eine hohe Orientierungsmobilität des Chromophors [23,25]. Dieser Typ von Guest-Host Polymeren zeigt die besten PR-Eigenschaften: Beugungseffizienz  $\eta > 80 \%$ , Zwei-Strahl-Verstärkungsfaktor  $\Gamma > 220 \text{ cm}^{-1}$  [26] und PR-Ansprechzeit im Bereich von einigen Millisekunden [27,28]. Der einzige Nachteil der photorefraktiven Guest-Host-Mischungen ist eine potentielle Instabilität der Mischung aufgrund der Phasenseparation. In manchen PVK-

basierten PR-Mischungen kann unter Umständen die Probenstabilität hinsichtlich der Phasenseparation bei hoher Konzentration des Chromophors und sehr niedriger Glasübergangstemperatur (1-2°C) nur einige Stunden betragen [23]. Zurzeit werden insbesondere die folgenden Polymeren als Lochtransport-Matrix verwendet: Poly(N-Vinylkarbazol) (PVK) [22], Polysilan (PS) [29] und Poly-p-phenylenvinylen (PPV) [19,28].

Eine Alternative zu den Guest-Host-Systemen bilden die sogenannten vollfunktionalisierten Polymere, wobei alle benötigten funktionalen Komponenten kovalent an eine Hauptkette gebunden sind [30] (siehe Abbildung 2.2 c). Diese Materialien besitzen eine hohe Stabilität, erfordern jedoch häufig aufwendige Synthesen. Außerdem sind die PR-Eigenschaften der völlig funktionalisierten Polymere deutlich schlechter als die der PR-Polymermischungen. Die maximale Beugungseffizienz beträgt ca. 20 %, der maximale Zwei-Strahl-Verstärkungsfaktor ist ca. 100 cm<sup>-1</sup> und die PR-Ansprechzeit ca. 0.5 s [31,32].

### 2.2.1. Modulation des Brechungsindex

Zur Charakterisierung eines PR-Materials wird häufig die photorefraktive Empfindlichkeit genannt. Diese bestimmt sich durch die maximal erreichbare Änderung des Brechungsindex bei vorgegebener Lichtintensität [6,33,34].

$$S = \frac{\Delta n}{\alpha I \tau_{PR}}. \quad (2.3)$$

Dabei ist  $\Delta n$  die maximal erreichte Änderung des Brechungsindex,  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient,  $I$  die eingestrahelte Lichtintensität und  $\tau_{PR}$  die weiter unter näher erläuterte Ansprechzeit des PR Materials.

Es ist leicht zu sehen, dass für die Verbesserung der PR-Empfindlichkeit drei unterschiedliche Wege zur Verfügung stehen:

- a) die Erhöhung der Brechungsindexmodulation,
- b) die Senkung des Absorptionsverlusts (Erhöhung der Quantenausbeute der Photogeneration),
- c) die Erniedrigung der PR-Ansprechzeit.



Die Änderung des Brechungsindex ( $\Delta n$ ) findet in klassischen photorefraktiven Materialien aufgrund eines linearen elektrooptischen Effekts statt (Pockelseffekt):

$$\Delta n = -\frac{1}{2} n^3 r_{eff} E_{SC}, \quad (2.4)$$

wobei  $r_{eff}$  der elektrooptische Koeffizient des Materials und  $E_{SC}$  das entstehende Raumladungsfeld sind [33].

In organischen PR-Materialien mit niedrigen Glasübergangstemperaturen entsteht eine zusätzliche Änderung des Brechungsindex durch die Doppelbrechung aufgrund der Reorientierung der Chromophore im gesamten Feld (Raumladungsfeld  $E_{SC}$  und äußeres Feld  $E_0$ ) [35]. Dabei wird die Änderung des Brechungsindex durch einen quadratischen elektrooptischen Effekt beschrieben (Kerreffekt) [36]:

$$\Delta n = \frac{1}{2n} r_K E_{SC} E_0 \quad (2.5)$$

wobei  $r_K$  die effektive Kerr-Suszeptibilität (Kerrkoeffizient) ist.

Insgesamt wird die Änderung des Brechungsindex in organischen Materialien damit durch die elektrooptischen Eigenschaften ( $r_{eff}$ ,  $r_K$ ) des Materials und durch die Stärke des erzeugten Raumladungsfelds bestimmt. Die elektrooptischen Eigenschaften sollen in dieser Arbeit nicht näher betrachtet werden. Eine ausführliche Beschreibung der elektrooptischen Antwort in organischen Materialien ist in [14,20,35-37] zu finden.

Die Prozesse, die zu einer Ladungsseparation und damit zur Bildung des Raumladungsfelds führen, werden in den Abschnitten 2.3 und 2.4 ausführlich betrachtet. Die Ansprechzeit der Bildung eines PR-Gitters wird im nächsten Abschnitt besprochen.

### 2.2.2. Ansprechzeit des PR-Effekts

Die Ansprechzeit des photorefraktiven Effekts ( $\tau_{PR}$ ) ist die Zeit, die für eine durch das Experiment festgelegte Änderung des Brechungsindex im Material unter Beleuchtung notwendig ist. Aus praktischen Gründen wird  $\tau_{PR}$  durch die Zeit definiert, nach der die Beugungseffizienz im Vierwellenmischexperiment 50 bzw. 63 % des Sättigungswertes

erreicht hat. In einem allgemeinen Fall wird diese Zeit sowohl durch die Zeit, die für die Separation der photoinduzierten Ladungsträger und Bildung des Raumladungsfelds benötigt ist ( $\tau_{SC}$ ), als auch durch die Zeitkonstante der elektrooptischen Antwort ( $\tau_{EO}$ ) bestimmt. Für anorganische PR-Kristalle ist die Zeit der elektrooptischen Antwort viel kleiner als die Dauer für die Bildung des Raumladungsfelds. In der klassischen Theorie des photorefraktiven Effekts [9,38] wird angenommen, dass das Füllen der Fallen ein schneller Prozess ist, und die Zeit der Ladungsseparation durch Photogeneration und Transport der Ladungsträger limitiert wird. Die Feldbildungszeit ist durch:

$$\tau_{SC} = \tau_M \left[ 1 + K_G^2 L_D^2 + \frac{K_G^2 L_E^2}{1 + K_G^2 L_D^2} \right] \quad (2.6)$$

gegeben. In dieser Gleichung bedeuten:

$\tau_M = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{e \mu \rho}$  — die dielektrische Relaxationszeit, wobei  $\epsilon$  die Dielektrizitätszahl des

Materials,  $e$  die Elementarladung,  $\mu$  die Beweglichkeit der Ladungsträger und  $\rho$  die Dichte der photoinduzierten Ladungsträger sind. Das Produkt  $e \mu \rho$  ist dabei die Leitfähigkeit des Materials.

$L_D = \sqrt{\frac{\mu \tau k T}{e}}$  — die Diffusionslänge der Ladungsträger, wobei  $\tau$  die Lebensdauer der

Ladungsträger,  $k$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die absolute Temperatur sind.

$L_E = E_0 \mu \tau$  — die Driftlänge, wobei  $E_0$  das angelegte Feld ist.

$K_G = \frac{2\pi}{\Lambda_G}$  — der Wellenvektor des entstehenden Gitters (Gittervektor), wobei  $\Lambda_G$  die

Gitterperiode ist.

Die Dichte der photoinduzierten Ladungsträger lässt sich durch die Photogeneration und die Lebensdauer darstellen:

$$\rho = \frac{\phi \alpha I}{h \nu} \tau \quad (2.7)$$

wobei  $\phi$  die Photogenerationseffizienz,  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient und  $h\nu$  die Photonenenergie sind.

Deshalb bestimmen die charakteristischen Größen ( $\epsilon$ ,  $\mu$ ,  $\phi$ ,  $\alpha$ ,  $\tau$ ) in diesem Modell die Ansprechzeit der Bildung des Raumladungsfelds und somit die PR-Empfindlichkeit.

Alternativ dazu bestimmt in der Standardtheorie des photorefraktiven Effekts die Zeit der Photogeneration der Ladungsträger das fundamentale Limit der Bildung eines PR-Gitters [39]. Die kürzeste PR-Ansprechzeit ist durch die Zeit gegeben, die nötig ist, um eine für die Gitterbildung hinreichende Anzahl der Ladungsträger ( $N$ ) zu erzeugen.

$$t_{PR(\min)} = \frac{N}{\phi\alpha I/h\nu} = \frac{2\epsilon_0\epsilon E_{SC}}{e\Lambda_G} \frac{h\nu}{\phi\alpha I} \quad (2.8)$$

In organischen PR-Materialien muss aber bei der Berechnung der PR-Ansprechzeit auch die Zeit der elektrooptischen Antwort berücksichtigt werden. Wie in Abschnitt 2.5 näher erklärt ist in diesen PR-Materialien ist im Fall niedriger Glasübergangstemperaturen die totale elektrooptische Antwort eine Kombination des linearen elektrooptischen Effekts und des Kerreffekts durch die Reorientierung der polaren Chromophore im gesamten elektrischen Feld [17,36,40]. Dabei kann der Reorientierungseffekt der deutlich größere Beitrag sein (nahezu 70%). In diesem Fall ist die elektrooptische Antwortzeit oft durch die langsame charakteristische Reorientierungszeit der polaren Moleküle gegeben. Diese ist wiederum stark mit der Differenz zwischen Messtemperatur und Glasübergangstemperatur ( $T_M - T_g$ ) korreliert [23,41]. Außerdem wird wie bei Mecher *et al.* gezeigt die Chromophororientierungszeit noch durch die Auswahl des Schreibenschemas des Hologramms beeinflusst [42].

Hinweise auf den dominanten Mechanismus gibt die Intensitätsabhängigkeit der Ansprechzeit. In polymeren PR-Materialien zeigt die Gitterbildungsrate oft eine Abhängigkeit von der eingestrahlten Lichtintensität nach einem Potenzgesetz  $t_{PR}^{-1} \propto I^a$ . Da die Zeit der Chromophorreorientierung nur durch die Größe des entstehenden Felds bestimmt ist, sollte die Lichtintensität offensichtlich keinen direkten Einfluss auf diese Zeit haben. Damit limitiert in diesem Fall die Feldbildung die PR-Ansprechzeit. In manchen PR-Polymeren ist der Exponent  $a \approx 1$ , was deutlich darauf hinweist, dass die Gitterbildungsrate durch die Photogeneration der Ladungsträger bestimmt wird. Dafür spricht auch die Messung der

Intensitätsabhängigkeit der Photoleitfähigkeit, besonders wenn die beiden Kurven ( $t_{PR}^{-1} \sim f(I)$  und  $\sigma_{ph} \sim f(I)$ ) einen ähnlichen Verlauf haben [43-45]. In einer Reihe der PR-Polymeren wurde eine sublineare Intensitätsabhängigkeit der Ansprechzeit ( $a < 1$ ) beobachtet [46,47]. Dieses Verhalten wird durch das Photoleitfähigkeitlimit (Transport oder Fallenfüllen) interpretiert. Hier sei noch erwähnt, dass die Transportlimitierung der Gitterbildungsrate nur dann beobachtet wird, wenn die Photogeneration der Ladungsträger hoch genug ist.

Die PR-Ansprechzeit der ersten PR-Polymeren war im Bereich von einigen Minuten [7,17], im Jahr 1994 erreichte die PR-Ansprechzeit in der Polymermischung PVK/DMNPAA/ECZ/TNF den Bereich von 0.1 s [26]. Heute haben die schnellsten PR-Polymere eine PR-Ansprechzeit im Video-Taktbereich  $< 10$  ms [28,43].

## 2.3 Bildung des Raumladungsfelds

Im diesen Abschnitt wird die Bildung des Raumladungsfelds näher betrachtet.

Wie bereits gesagt findet unter inhomogener Beleuchtung eine Separation der photoinduzierten Ladungsträger statt. Diese führt zur Entstehung eines Raumladungsfelds. Die Stärke dieses Felds ist dabei durch die Poisson-Gleichung gegeben:

$$\nabla(\epsilon_0 \epsilon E_{sc}) = e\rho \quad (2.9)$$

Deshalb ist für die Beschreibung der Bildung des Raumladungsfelds die Kenntnis der Umverteilung der photoinduzierten Ladungsträgerdichte nötig.

Die erste komplette theoretische Beschreibung der Ladungsseparation und der Bildung eines Raumladungsfelds in elektrooptischen Kristallen wurde von Kuhktarev und Koautoren in 1979 dargestellt [38]. Die Ladungsträgerseparation unter inhomogener Beleuchtung wurde durch ein Band-Transport-Modell erklärt. Auch die Basisgleichungen für die Beschreibung der Raumladungsfeldbildung und der Phasenverschiebung wurden formuliert.

Fast gleichzeitig wurde 1980 ein alternatives theoretisches Modell für den photorefraktiven Effekt von Feinberg entwickelt [48]. In diesem Modell wurde die Ladungsmigration als

Hüpfen zwischen benachbarten Zuständen betrachtet, wobei die Hüpftrate proportional zur Lichtintensität am Startpunkt ist.

Die organischen PR-Materialien unterscheiden sich von anorganischen PR-Kristallen in zwei wesentlichen Punkten: a) Die intrinsische Konzentration der Ladungsträger ist in organischen Materialien sehr niedrig. Deshalb müssen die Ladungsträger über die Photogenerierung zu Verfügung gestellt werden. b) Die Effizienz der Photogeneration der Ladungsträger als auch die Beweglichkeit der Ladungsträger ist in organischen Materialien stark vom elektrischen Feld abhängig. Deshalb ist die direkte Verwendung des klassischen Modells des PR-Effekts für die organischen Materialien inkorrekt.

Der erste Versuch, die Kukhtarev-Theorie für organische Materialien zu adaptieren, wurde von Twarowski im Jahr 1989 durchgeführt [49]. Um die Feldabhängigkeit der Photogenerationseffizienz zu berücksichtigen, wurde die „Onsager“-Theorie der „geminat“-Rekombination bei Lösung der Basisgleichungen herangezogen. Gemäß der „Onsager“-Theorie ist die Feldabhängigkeit der Photogenerationseffizienz näherungsweise durch:

$$\phi(E) = \phi_0 \exp\left(-\frac{r_C}{r_0}\right) \left[1 + \frac{E}{2E_C}\right] \quad (2.10)$$

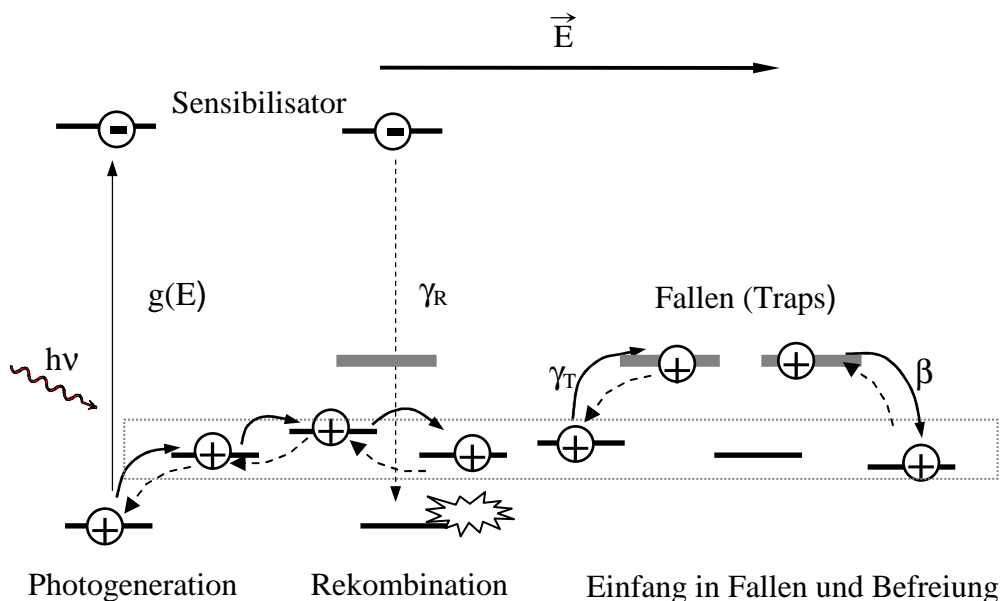
gegeben. Dabei ist  $\phi_0$  die Quantenausbeute der thermalisierten Ladungsträgerpaare,  $r_0$  die anfängliche Separation der Ladungsträger,  $r_C$  der kritische Coulombradius und  $E_C = kT/er_C$  ein charakteristisches Feld. Ausführlich wird die „Onsager“-Theorie in Abschnitt 2.4 diskutiert.

Die betrachtete Twarkowski-Theorie berücksichtigt aber nicht die Feldabhängigkeit der Ladungsbeweglichkeit und die Möglichkeit, dass Rekombination und Einfang der Ladungsträger in Fallen von der Beweglichkeit und somit vom elektrischen Feld abhängig sein können („Langevin“-Rekombination). Eine komplette Adaptierung des Kukhtarev-Modells bezüglich spezifischer Eigenschaften der organischen Materialien wurde von Schildkraut und Buettner entwickelt [50,51]. Das Schildkraut-Modell ist zur Beschreibung des photorefraktiven Effekts in organischen Materialien allgemeingebäuchlich.

### 2.3.1. Schildkraut Modell

Bei Absorption von Lichtphotonen mit Energie  $h\nu$  durch ein Sensibilisator-Molekül (z. B. Elektron-Akzeptor) werden Ladungsträger mit einer Generationsrate  $g(E)$  auf der Transportmatrix generiert. In photorefraktiven Polymeren sind meistens die Löcher die beweglichen und die Elektronen auf den ionisierten Sensibilisator-Molekülen die unbeweglichen Ladungsträger. Nach der Photogeneration werden die freien Ladungsträger (Löcher) unter einem angelegten elektrischen Feld ( $E$ ) zwischen benachbarten Transportzuständen mit einer Beweglichkeit  $\mu(E)$  übertragen. Die Effizienz der Photogeneration und die Beweglichkeit der Ladungsträger sind laut des Schildkraut-Modells vom elektrischen Feld abhängig. Gleichzeitig können die Ladungsträger a) mit einem Rekombinationskoeffizienten  $\gamma_R$  mit ionisierten Sensibilisatormolekülen rekombinieren, b) mit einem Einfangkoeffizienten  $\gamma_T$  in Fallenzuständen einfangen, und c) mit einem Koeffizienten der thermischen Befreiung  $\beta$  (Entleerungs- oder Detrappingskoeffizient) wieder aus Fallenzuständen entlassen werden.

In Abbildung 2.3 ist die räumliche Ladungsseparation nach dem Schildkraut-Modell schematisch gezeigt.



**Abbildung 2.3:** Energiediagramm des Schildkraut-Modells.

Mathematisch wird die räumliche Umverteilung der Ladungsträgerdichte  $\rho$  durch die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{\partial S^-}{\partial t} + \frac{\partial N_T^+}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{\partial j}{\partial x} \quad (2.11)$$

beschrieben, wobei  $j$  die Stromdichte ist. Die Dichte der ionisierten Sensibilisatoren  $S^-$  und die Dichte der gefüllten Fallen  $N_T^+$  können durch die Ratengleichungen dargestellt werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S^-}{\partial t} &= g(S - S^-) - \gamma_R \rho S^- \\ \frac{\partial N_T^+}{\partial t} &= \gamma_T \rho (N_T - N_T^+) - \beta_T N_T^+ \end{aligned} \quad (2.12)$$

Dabei ist  $g$  die Generationsrate,  $S$  die gesamte Dichte der Sensibilisatoren,  $S^-$  die Dichte der ionisierten Sensibilisatoren,  $\gamma_R$  der Rekombinationskoeffizient,  $N_T$  die gesamte Dichte der Fallenzustände,  $N_T^+$  die Dichte der gefüllten Fallen,  $\gamma_T$  der Einfangs- und  $\beta_T$  der Entleerungskoeffizient.

Im allgemeinen Fall enthält die Generationsrate  $g$  einen thermischen Anteil und einen Photogenerationsterm. Für organische Materialien ist die thermische Generation normalerweise sehr klein (niedriger Dunkelstrom), und die Generationsrate lässt sich auf die Photogeneration beschränken:

$$g = sI, \quad (2.13)$$

mit  $s$  dem Photogenerationsquerschnitt und  $I$  der eingestrahlteten Lichtintensität. Der Photogenerationsquerschnitt wird durch die Effizienz der Photogeneration  $\phi$ , den Absorptionskoeffizient  $\alpha$ , die Photonenergie  $h\nu$  und die gesamte Dichte der Sensibilisatoren  $S$  bestimmt:

$$s = \frac{\phi \alpha}{h\nu S}. \quad (2.14)$$

Die Ladungsträger bewegen sich durch die Drift im angelegten elektrischen Feld  $E$  oder durch die Diffusion aufgrund eines Volumengradienten der Ladungsträgerdichte  $\frac{\partial \rho}{\partial x}$  (der

Ladungstransport durch den Photovoltaik-Effekt wird hier nicht berücksichtigt). Die Stromdichte  $j$  ergibt sich dann als Summe von Drift- und Diffusionsstrom:

$$j = e\mu\rho E + kT\mu \frac{\partial\rho}{\partial x} \quad (2.15)$$

mit  $e$  der Elementarladung,  $T$  der Temperatur und  $k$  der Boltzmannkonstante.

Der Aufbau des Raumladungsfelds ist daraus mittels der Poisson-Gleichung gegeben:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} [\rho(x) - S^-(x) + N_T^+(x)]. \quad (2.16)$$

Dabei ist  $\epsilon$  die Dielektrizitätszahl des Materials und  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

Analytische Lösungen des Systems von Differentialgleichungen (2.11, 2.12, 2.16) konnten bisher nur für Spezialfälle und in Näherungen gefunden werden, z. B. bei Ansatz einer harmonischen Lichtintensitätsverteilung  $I(x) = I_0(1 + m \cos K_G x)$ . Der Parameter  $m$  ist dabei der Belichtungscontrast und  $K_G$  ist der Gittervektor [50,51].

Bei Annahme eines Langevin-Charakters für die Rekombination der Ladungsträger, feldabhängigere Photogenerationseffizienz und Ladungsträgerbeweglichkeit in die Form:  $\phi = E^p$  und  $\mu = \exp[C(E^{1/2} - 1)]$  (die Parameter  $p$  und  $C$  werden experimentell gefunden) erhielt Schildkraut Gleichungen, die die Bildung des Raumladungsfelds für zwei Grenzfälle beschreiben. Der erste Grenzfall ist die Annahme einer niedrigen Dichte der Fallenzustände ( $N_T \rightarrow 0$ ). Dabei entsteht das Raumladungsfeld ausschließlich aufgrund der Photogeneration und des Transports der Ladungsträger. Zweitens, für den Fall einer hohen Dichte tiefer Fallen (ohne Detrapping) wurde eine analytische Gleichung für das Raumladungsfeld bei Annahme einer niedrigen Generationsrate im Vergleich zur Rate des Füllens der Fallen gefunden [50,51].

In den originalen Arbeiten von Schildkraut wurden die analytischen Lösungen in einer dimensionslosen Form dargestellt. Zur Vereinfachung der Interpretation der experimentellen Daten wurde die Schildkraut Theorie von Däubler *et. al* zum Einheitssystem SI adaptiert [52,53].



Der mathematische Ausdruck für die Amplitude des erzeugten Raumladungsfelds im „steady-state“ Regime nach dem Schildkraut Modell lautet:

$$|E_{sc}| = mE_q \sqrt{\frac{E_D^2 + E_0^2}{(E_D + (1 + p \cos^2 \alpha)E_q)^2 + [E_0 + \frac{E_D E_q}{E_0} (\frac{E_m}{E_0} - p)]^2}}, \quad (2.17)$$

wobei  $m$  der Interferenzkontrast,  $E_q$  das Sättigungsfeld (fallenfüllen-limitiertes Feld),  $E_m = \frac{1}{2} CE_0^{2/3}$ ,  $E_D$  das Diffusionsfeld,  $E_0$  die Projektion des äußeren elektrischen Felds auf dem Gittervektor und  $\alpha$  der Winkel zwischen der Richtung des äußeren Felds und dem Gittervektor sind.

Das Diffusionsfeld bestimmt sich durch die thermische Energie  $kT$  und den Gittervektor:

$$E_D = \frac{kT K_G}{e}. \quad (2.18)$$

Das Sättigungsfeld wird durch die Dichte der gefüllten Fallen  $N_T^+$ , die Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  und den Gittervektor  $K_G$  bestimmt:

$$E_q = \frac{eN_T^+}{\epsilon \epsilon_0 K_G}. \quad (2.19)$$

In organischen photorefraktiven Materialien ist das Diffusionsfeld meistens viel kleiner als das angelegte Feld und das Sättigungsfeld (bei typischer Fallendichte von  $10^{16}$ - $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ )  $E_D \ll E_0, E_q$ , was den analytischen Ausdruck für das erzeugte Raumladungsfeld vereinfacht:

$$|E_{sc}| = m \frac{E_0 E_q}{\sqrt{(1 + p \cos^2 \alpha)^2 E_q^2 + E_0^2}}. \quad (2.20)$$

Im letzten Jahr wurde von Ostroverkhova und Singer noch eine Erweiterung des Schildkraut-Modells bezüglich Einfang der Ladungsträger in Fallen vorgeschlagen [54]. Gemäß dieses Modells werden die Ladungsträger in zwei Fallentypen (flachen und tiefen) eingefangen. Der Unterschied zwischen flachen und tiefen Fallen liegt nur im Entleerungskoeffizienten  $\beta_T$ ; dabei ist  $\beta_T$  für die flachen Fallen zumindest um einige Größenordnungen größer als für die

tiefen Fallen. Die Einfangkoeffizienten werden als unabhängig von der Falltiefe angenommen.

## 2.4 Photophysikalische Prozesse des PR-Effekts

### 2.4.1. Photogeneration der Ladungsträger

Die charakteristische Größe der Ladungsträgererzeugung ist die Effizienz der Photogeneration. Die interne Effizienz der Photogeneration der Ladungsträger  $\phi$  bestimmt sich durch die Zahl der freien Ladungsträger pro Zahl absorbierter Lichtphotonen.

$$\phi = \frac{\# \text{ freier Ladungsträger}}{\# \text{ absorbierter Photonen}} \quad (2.21)$$

Wegen der strukturellen Unordnung im organischen Photoleiter wird der Mechanismus der Photogeneration der Ladungsträger nicht durch ein Band-Modell, sondern durch das so genannte Exziton-Modell beschrieben. Zusammenfassend lässt sich die Erzeugung der freien Ladungsträger unter Beleuchtung als Entstehung eines gebundenen Elektron-Loch-Paares (Exziton) mit einer nachfolgenden Dissoziation des Paares in freie Ladungsträger darstellen.

Die optische Generierung von Exzitonen in organischen Materialien ist ein viel geforschtes Gebiet [55-58] und wird hier nicht ausführlich betrachtet. Zur Beschreibung der Dissoziation der Exzitonen wurden mehrere unterschiedliche Modelle vorgeschlagen. Das Modell von Lyons [59] betrachtet die Paartrennung als Einfang eines der Ladungsträger des Paares in eine Falle auf der Oberfläche des Materials (z. B. Elektroneinfang durch Sauerstoffmoleküle). Dabei wird das Elektron-Loch-Paar in einen getrapten und einen freien Ladungsträger getrennt.

In einem anderen Modell von Tabak und Wagner [60,61] wird die Trennung des Ladungsträger-Paares durch den Poole-Frenkel Effekts beschrieben. Nach diesem Modell muss der Ladungsträger, um sich von seinem Partner (mit entgegengesetzter Ladung) zu

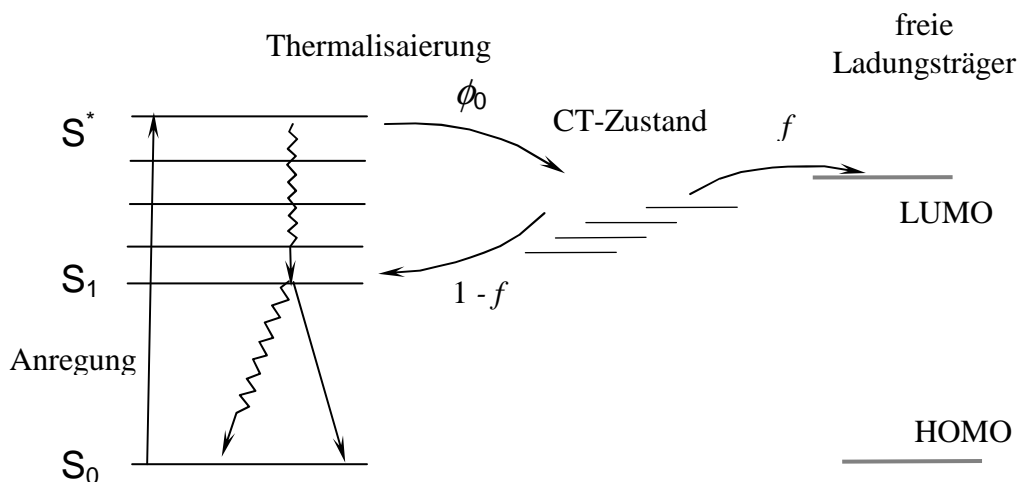
lösen, eine potentielle Barriere (coulombsche Wechselwirkung) überwinden. Gemäß des Poole-Frenkel Effektes reduziert das angelegte Feld  $E$  die potentielle Barriere auf die Größe  $\Delta E = \beta_{PF} \sqrt{E}$  [62]. Dabei ist  $\beta_{PF}$  eine Konstante. Infolgedessen ist die Dissoziationswahrscheinlichkeit  $P_D$  proportional zu  $\exp[-(E_0 - \Delta E)/k_B T]$ . Unter Berücksichtigung der direkten Rekombination der Exzitonen ist die Effizienz der Photogeneration in folgender Form gegeben:

$$\phi = \left(1 + \frac{\tau_D}{\tau_R}\right)^{-1} = \left(1 + \frac{1}{\nu \tau_R} \exp[(E_0 - \beta_{PF} \sqrt{E}) / k_B T]\right)^{-1}. \quad (2.22)$$

Dabei sind  $\tau_D = 1/(\nu P_D)$  und  $\tau_R$  Dissoziations- und Rekombinationslebensdauer und  $\nu$  die Frequenz der Dissoziationsversuche.

Der Schwachpunkt dieses Modells ist der Parameter  $\beta_{PF}$ ; die Experimente ergaben eine deutliche Abweichung von dem von Frenkel abgeschätzten Wert.

Meistens wird deshalb die Onsager-Theorie [63] herangezogen, um die Effizienz der Photogeneration der Ladungsträger in organischen Materialien zu beschreiben. Die Erzeugung der freien Ladungsträger wird hier auf mehrere Schritte verteilt. In Abbildung 2.4 sind die unterschiedlichen physikalischen Prozesse, die zur Erzeugung freier Ladungsträger führen, schematisch gezeigt.



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung der unterschiedlichen Prozesse, die laut des Onsager-Modells bei der Photogeneration der Ladungsträger stattfinden.

Der erste Schritt ist die Erzeugung eines lokalisierten Elektron-Loch-Paares bei Photonabsorption. Danach verliert das „heiße“ Elektron seine kinetische Energie und „thermalisiert“ sich auf einen Abstand  $r$  vom Loch. Dabei entsteht ein so genannter „Ladungs-Transfer“ Zustand (CT-Exziton). Dieser Prozess findet mit einer primären Quantenausbeute  $\phi$  statt, die als unabhängig von elektrischem Feld angenommen wird. Hier sei erwähnt, dass in der Onsager-Theorie die Thermalisierung des Elektrons direkt aus einem hochangeregten Zustand stattfindet, was zu einer Abhängigkeit des Abstandes  $r$  von der Photonenenergie führen muss. In vielen organischen Materialien wurde aber eine Unabhängigkeit der Photogenerationseffizienz von der Wellenlänge beobachtet [64]. Dieser Widerspruch wurde von Noolandi durch eine schnelle interne Konversion des Exzitons von hochangeregtem Zustand  $S^*$  zum ersten angeregten Zustand  $S_1$  (siehe Abbildung 2.4) erklärt, der dann wiederum der Ausgangszustand für die Bildung des CT-Zustand ist. Deshalb ist der Elektron-Loch-Abstand  $r$  immer konstant und die Effizienz der Photogeneration ist unabhängig von der Wellenlänge [65].

Der Abstand  $r$  ist im Allgemeinen so groß, dass die thermische Energie mit der Coulombenergie des CT-Exzitons vergleichbar ist. Bei dem kritischen Coulombradius  $r_C$  ist

$$kT \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_C^2}.$$

Der letzte Schritt ist die Dissoziation des Elektron-Loch-Paares in freie Ladungsträger (mit einer Wahrscheinlichkeit  $f$ ) oder die Rekombination des Exzitons zum Ausgangszustand (mit Wahrscheinlichkeit  $1-f$ ). Somit wird die Effizienz der Photogeneration als Produkt der primären Quantenausbeute und der Dissoziationswahrscheinlichkeit des CT-Exzitons bestimmt [61].

$$\phi = \phi_0 \int 4\pi r^2 f(r, E, T) g(r) dr \quad (2.23)$$

Dabei ist  $g(r)$  eine Funktion, die die statistische Verteilung der Radien der gebildeten Elektron-Loch-Paare beschreibt. In der ursprünglichen Onsager-Theorie ist diese Verteilung durch eine  $\delta$ -Funktion gegeben:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r - r_0). \quad (2.24)$$

Jedoch erhält man für einige Polymere die beste Beschreibung der experimentellen Daten mit der Onsager Theorie bei Gaußverteilung der CT-Exzitonradien [66].

$$g(r) = \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(r-r_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.25)$$

Die Dissoziationswahrscheinlichkeit  $f$  ist durch den Radius der Elektron-Loch-Paare  $r$  und das angelegte elektrische Feld bestimmt. Bei der Mozunder-Approximation der Onsager-Theorie ist die Dissoziationswahrscheinlichkeit der Exzitonrennung durch:

$$f = 1 - \frac{kT}{eEr_0} \sum_{j=0}^{\infty} A_j\left(\frac{eEr_0}{kT}\right) A_j\left(\frac{e^2}{\epsilon r_0 kT}\right) \quad (2.26)$$

gegeben [67], mit

$$A_j(x) = A_{j-1}(x) - \frac{e^{-x} x^j}{j!}, \quad A_0(x) = 1 - e^{-x}. \quad (2.27)$$

Es ist leicht einzusehen, dass die Dissoziationswahrscheinlichkeit und somit die Photogenerationseffizienz stark vom angelegten elektrischen Feld abhängt. Bei niedrigen Feldern erreicht die Photogenerationseffizienz einen minimalen Plateauwert  $\phi \rightarrow \phi_{min}$ , der bei Polymeren normalerweise im Bereich von  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  liegt. Die Dissoziationswahrscheinlichkeit bei genügend hohen Feldern ist  $f \rightarrow 1$  (alle thermalisierten Elektron-Loch Paare werden getrennt) und die Photogenerationseffizienz wird durch die primäre Quantenausbeute  $\phi_0$  limitiert.

Im Feldbereich zwischen  $10 \text{ V}/\mu\text{m}$  und  $100 \text{ V}/\mu\text{m}$ , der typisch für organische PR-Materialien ist, lässt sich die Feldabhängigkeit der Photogenerationseffizienz näherungsweise durch ein Potenzgesetz  $\phi \propto E^p$  ausdrücken [68]. Der Parameter  $p$  wird experimentell bestimmt. Er liegt typischerweise im Bereich  $p \sim 1-3$ .

Die Interpretation der experimentellen Daten wird in dieser Arbeit durch die Onsager-Theorie mit einer  $\delta$ -Verteilung der Exzitonradien durchgeführt

## 2.4.2. Transport der Ladungsträger

Die Transporteigenschaften eines Materials werden durch die Beweglichkeit der Ladungsträger ( $\mu$ ) beschrieben. Diese Größe bestimmt sowohl die Photoleitfähigkeit des Materials als auch die Diffusion- und Driftlänge der Ladungsträger und damit die Ansprechzeit der Bildung des Raumladungsfelds als auch die Phasenverschiebung des Brechungsindexgitters im PR-Material.

Im Unterschied zu herkömmlichen Halbleitern haben organische halbleitende Materialien meistens eine amorphe oder polykristalline Struktur. Dabei ist der Überlapp der Molekularorbitale relativ klein. Außerdem führt die strukturelle Unordnung zu einer Variation der Energie der Ladungsträger auf unterschiedlichen Molekülen. Deshalb betrachtet man statt energetischer Bänder lokalisierte Niveaus als Transportzustände. Eine komplette theoretische Beschreibung des Ladungstransports bei Abwesenheit einer Fernordnung wurde von Bässler *et al.* [69] dargestellt. Der Transport in Polymeren findet dann durch das Hüpfen der Ladungsträger zwischen lokalisierten Transportzuständen statt [69,70]. Dabei sind die Energie der Transportzustände  $E$  und auch die Abstände zwischen benachbarten Zuständen  $\Delta R$  statistisch verteilt. So ist die Energieverteilung der Transportzustände durch eine Gauß-Funktion gegeben:

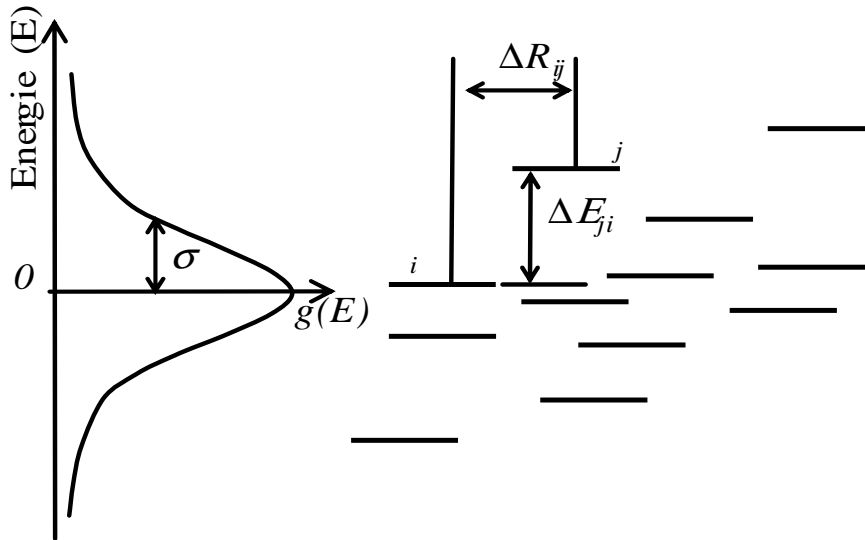
$$g(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right), \quad (2.28)$$

wobei  $E$  die Zustandenergie relativ zum Verteilungszentrum und  $\sigma$  die Breite der Verteilung ist. Eine schematische Darstellung der Verteilung der Transportzustände ist in Abbildung 2.5 gezeigt.

Die Sprungrate des Übergangs der Ladungsträger zwischen benachbarten Zuständen  $i$  und  $j$  wird durch die energetische Barriere  $\Delta E_{ij}$  und durch die geometrische Entfernung  $\Delta R_{ij}$  zwischen beiden Zuständen beschrieben [71].

$$v_{ij} = v_0 \exp(-2\delta\Delta R_{ij}) \begin{cases} \exp\left[-\frac{(E_j - E_i)}{kT}\right], & E_j > E_i \\ 1, & E_j < E_i \end{cases}. \quad (2.29)$$

Dabei stellt die erste Exponentialfunktion den Überlappfaktor der Wellenfunktionen beider Transportzustände dar, wobei  $\delta$  eine Abklingkonstante der Wellenfunktion ist (für beide Transportzustände als identisch angenommen). Der Vorfaktor  $\nu_0$  gibt die Frequenz der Entkomm-Versuche der Ladungsträger aus einem lokalisierten Zustand an.



**Abbildung 2.5:** Statistische Verteilung der Transportzustände in organischen Materialien.  $\Delta E_{ji} = E_j - E_i$  ist die Sprungenergie und  $\Delta R$  ist der Abstand zwischen benachbarten Zuständen.

Es ist leicht einzusehen, dass das Hüpfen der Ladungsträger ein thermisch aktivierter Prozess ( $kT$  im zweiten Exponentialterm) und ein feldaktivierter Prozess ist. Die Feldabhängigkeit der Sprungrate entsteht durch die Änderung der effektiven energetischen Barriere zwischen benachbarten Transportzuständen. Bei Anlegung eines äußeren elektrischen Felds  $E$  wird die energetische Barriere zwischen den Zuständen  $i$  und  $j$  auf Größe  $eE\Delta R_{ij}$  reduziert. Deshalb ist die Barriere bei einem angelegten Feld  $\tilde{\Delta E}_{ij} = E_j - \tilde{E}_i = \Delta E_{ij} - eE\Delta R_{ij}$ .

Der Überlappungsparameter  $\Gamma = \delta\Delta R_{ij}$  beschreibt die Wechselwirkung zwischen benachbarten Zuständen im Abstand  $\Delta R_{ij}$ . Die Variation dieses Parameters (aufgrund der Variationen des Abstandes  $\Delta R$ ) bringt eine zusätzliche Unordnung. In erster Näherung kann

die Verteilung des Überlappungsparameters statistisch durch die Gauß-Funktion beschrieben werden.

$$g(\Gamma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Sigma}} \exp\left(-\frac{(\Gamma - \Gamma_0)^2}{2\Sigma^2}\right)$$

Dabei ist  $\Gamma_0$  der mittlere Überlapp. Die charakterisierte Größe  $\Sigma$  beschreibt die räumliche (Position) Unordnung.

Der mathematische Ausdruck für die Temperatur- und Feldabhängigkeit der Beweglichkeit der Ladungsträger wurde durch „Monte-Carlo“ Simulation erhalten [69]:

$$\mu = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{2\sigma}{3kT}\right)^2\right] \exp\left\{E^{1/2}C\left[\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2 - \tilde{\Sigma}^2\right]\right\} \quad (2.30)$$

Wobei  $\tilde{\Sigma}^2 = \Sigma^2$  bei  $\Sigma^2 \geq 2.25$  und  $\tilde{\Sigma}^2 = 2.25$  bei  $\Sigma^2 < 2.25$ .

Die Formel (2.30) gilt für Temperaturen unterhalb der Glassübergangtemperatur ( $T_g$ ). Bei  $T > T_g$  bewirken thermisch-induzierte Fluktuationen der Umgebung eine dynamische Variation der Energie der Transportzustände. Diese dynamische Unordnung kann dabei die mittlere energetische Unordnung senken, was wiederum zu einer schwächeren im Vergleich zu 2.30 Temperaturabhängigkeit der Mobilität führt. Die Feld- und Temperaturabhängigkeit (für  $T < T_g$ ) der Beweglichkeit der Ladungsträger wurde in unterschiedlichen organischen Materialien bestätigt [69,70,72-78].

An diese Stelle stellt sich die Frage, welche Ursprung die oben genannte Unordnung in PR-Materialien haben kann. Die PR-Polymere enthalten unterschiedliche funktionelle Elemente als Beimischungen zur Transportmatrix (z. B. elektrooptisch – aktive Chromophore, Weichmacher u. s. w). Das bedingt bereits eine zusätzliche strukturelle Unordnung. Weiterhin führt die statistische Orientierung polarer Moleküle (EO-Chromophore) zu einer weiteren energetischen Unordnung.

Bei einer breiten Energieverteilung der Transportzustände kann der Hüpfmechanismus des Ladungsträgertransports eine Senkung der Beweglichkeit während der Transportzeit verursachen (dispersiver Transport) [77]. Dynamische Aspekte des Ladungstransports können z. B. mit dem *Continuous Time Random Walk (CTRW)*-Modell [79] und mit dem Fallen-Modell „*Multiple-Trapping*“ [80,81] erklärt werden.



Das *CTRW*-Modell erklärt die Senkung der Mobilität durch das Verhältnis zwischen der Ladungsgeschwindigkeit und einer Hüpfzeitverteilungsfunktion  $\psi(t)$  (diese Funktion wird durch die Hüpfwahrscheinlichkeit bestimmt). Für lange Zeit verhält sich  $\psi(t)$  wie:  $\psi(t)|_{t \rightarrow \infty} \sim t^{-(1+\alpha)}$ . Hierbei ist der Exponent  $0 < \alpha < 1$  ein Dispersionsparameter. Dispersiver Transport führt aufgrund der nichtlinearen Ladungsausbreitung zu einer Probendickenabhängigkeit der Mobilität ( $\mu(d) \sim d^{(1-1/\alpha)}$ ) [77].

Das Fallen-Modell erklärt die Verlangsamung des Ladungstransports folgendermaßen: Die Fremdbeimischungen können für die Ladungsträger als Fallenzustände dienen. Nach der Photogeneration werden die Ladungsträger zunächst im „Leitungsband“ erzeugt; daraufhin fallen sie statistisch in Fallen und verweilen, je nach der Boltzmann-Aktivierung, in tieferen Fallen für längere Zeit. Dies wiederum entspricht einer Reduzierung der effektiven Beweglichkeit der Ladungsträger [82,83].

Hier sei noch bemerkt, dass der Transport der Ladungsträger in PR-Polymeren meistens eine unipolare Natur hat. Dabei ist die Beweglichkeit der Elektronen um mindestens einige Größenordnungen kleiner als die Löcherbeweglichkeit [75]. Beiträge durch den Transport der Elektronen können damit im Allgemeinen vernachlässigt werden.

Für die experimentelle Abschätzung der Ladungsträgerbeweglichkeit wird oft die so genannte TOF („Time of Flight“) Methode eingesetzt. An einer Elektrode einer relativ dicken Probe (typischerweise 3 – 5  $\mu\text{m}$ ) wird ein schmales Ladungsträgerpaket erzeugt. Für die Erzeugung dieses Ladungsträgerpakets wird oft eine gepulste Beleuchtung mit einzelnen kurzen Pulsen von typischerweise wenigen Nanosekunden verwendet. Dafür muss die Probe zumindest eine durchsichtige Elektrode haben. Um ein schmales Ladungsträgerpaket zu erzeugen, muss das Material im belichtenden Spektrenbereich eine hohe Absorption besitzen. Das Ladungsträgerpaket wird dann unter dem angelegten Feld zur Gegenelektrode transportiert. Die Beweglichkeit wird dabei aus der Messung der Transitzeit des Ladungsträgerpakets bestimmt. Mehr Information über TOF Messungen sind bei [70,74,75] zu finden.

Manche PR-Polymeren zeigen einen sehr dispersiven Transport. Der Photostrom nimmt nach der Anregung kontinuierlich ab und die experimentelle Bestimmung der Transitzeit aus der TOF-Messung ist nicht möglich. In diesem Fall lässt sich die Mobilität der freien

Ladungsträger durch die Messung des Photostroms unter Beleuchtung mit Einzelpulsen bestimmen. Diese Methode wird im Kapitel 4 ausführlich beschrieben.

### 2.4.3. Einfang der Ladungsträger in Fallen

Der Einfang der Ladungsträger in Fallen (Trapping) bestimmt wesentlich die Transporteigenschaften organischer Materialien. Der Trappingprozess ist einer der Faktoren, die die Lebensdauer der Ladungsträger bestimmen. Andererseits ist das Trapping zur Bildung des Raumladungsfelds notwendig (siehe Formel 2.19, 2.20).

Schematisch kann der Einfang der Ladungsträger (Löcher) in Fallen als:



dargestellt werden. Die charakteristischen Parameter dieses Prozesses sind die Gesamtdichte der Fallenzustände ( $N_T$ ), die Dichte der gefüllten Fallen ( $N_T^+$ ) und der Einfangskoeffizient ( $\gamma_T$ ).

Die Natur der Fallenzustände in organischen Materialien ist zurzeit noch nicht völlig verstanden. Die Fallen können durch die unterschiedlichen Defekte in der Hauptkette (z. B. die Kettenenden), konformative Strukturunordnung oder auch durch unterschiedliche Fremdstoffe und funktionale Beimischungen entstehen. Z. B. haben Grunnet-Jepsen [24] und Jones [84] die Sensibilisator-Anionen als aktive Fallen in photorefraktiven Guest-Host Mischungen interpretiert. Als Trapszustände können auch die Chromophor-Moleküle oder andere Beimischungen mit niedriger Ionisationsenergie wirken [8,85].

Im allgemeinen Fall kann der Einfang der Ladungsträger als ein spezifischer Fall des Ladungsträgerhüpfens betrachtet werden [85,86]. Der Unterschied liegt dabei nur im deutlich größeren energetischen Abstand zwischen Fallen- und Transportzustand  $\Delta E_T > \Delta E$  (siehe Abbildung 2.5). Bei Einfang der Ladungsträger in Fallen gibt es keine energetische Barriere zu überwinden. Man kann deshalb erwarten, dass der Einfangskoeffizient nicht mit der Fallentiefe ( $\Delta E_T$ ) korreliert [54]. In einer anderen Behandlung des Trappingprozesses durch die „Ladungs-Transfer“-Theorie von Marcus wird jedoch eine Abhängigkeit des Einfangskoeffizienten von der Fallentiefe postuliert [87].

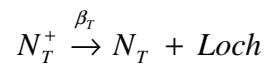
Die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens freier Ladungsträger mit unbesetzten Fallen wird durch die Dichte der unbesetzten Fallen, den so genannten aktiven Wirkungsquerschnitt der Fallen  $q$  und durch die mittlere Geschwindigkeit der Ladungsträger  $v$  bestimmt. Damit lässt sich die mittlere Zeit zwischen der Erzeugung der Ladungsträger und deren Einfang in Fallen durch:

$$\tau_T = \frac{1}{qvN_T} \quad (2.31)$$

abschätzen. Das Produkt  $qv$  repräsentiert hier den Einfangkoeffizienten  $\gamma$ .

Da die Ladungsträgergeschwindigkeit proportional der Mobilität der Ladungsträger ist, kann unter der Annahme, dass der Fallenwirkungsquerschnitt nicht vom elektrischen Feld abhängt (ungeladene Fallen), die Feldabhängigkeit des Einfangkoeffizienten in der Form  $\gamma_T \sim \exp[\beta_{PF}\sqrt{E}]$  geschrieben werden, wobei  $\beta_{PF}$  die Poole-Frenkel Konstante ist [62].

Der in einer Falle gefangene Ladungsträger kann mit Hilfe einer thermischen oder optischen Aktivierung aus der Falle befreit werden (Detrapping). Schematisch lässt sich dieser Prozess als



darstellen, wobei  $\beta_T$  der Entleerungskoeffizient (Detrappingkoeffizient) ist.

Für die thermische Befreiung der Ladungsträger aus der Falle muss die Potentialbarriere zwischen der Falle und dem benachbarten Transportzustand überwunden werden. Da der Entleerungskoeffizient durch die Fallentiefe und den räumlichen Abstand zum Transportzustand bestimmt wird (ähnlich zur Gleichung 2.29), kann ein angelegtes Feld aufgrund des Poole-Frenkel Effekts [62] zu einer Senkung der potentiellen Barriere und damit zur Vergrößerung des Entleerungskoeffizienten führen. Da aber die Fallentiefe  $\Delta E_T$  viel größer als die Energiedifferenz zwischen den benachbarten Transportzuständen ( $E_j - E_i$ ) ist, sollte der Einfluss des Felds auf das Detrapping im Allgemeinen viel niedriger als die Wirkung des Felds auf die Transporteigenschaften (Mobilität) sein. Daher kann man in erster Näherung den Entleerungskoeffizienten als unabhängig vom elektrischen Feld betrachten.

Hier sei bemerkt, dass die Fallentiefe ebenfalls statistisch verteilt ist. In der Modellierung der PR-Eigenschaften unterscheidet man jedoch nur zwischen flachen und tiefen Fallen. Dabei ist

der Entleerungskoeffizient der flachen Fallen um einige Größenordnungen höher als der Entleerungskoeffizient der tiefen Fallen.

Für die experimentelle Abschätzung des Einfangs der Ladungsträger in Fallen dient die im Photogleichgewicht gemessene Intensitätsabhängigkeit des Photostroms. Wie im Kapitel 4 näher beschrieben wird, hängt der Photostrom im Fall der tiefen Fallen (Entleerungskoeffizient ist klein  $\beta_T \rightarrow 0$ ) linear von der eingestrahlten Lichtintensität ab. Bei Annahme des Langevin-Mechanismus der Rekombination ( $\gamma_R = e\mu/\epsilon\epsilon_0$ ) [57] lässt sich dann die Dichte der tiefen Fallen aus dem Vergleich der Photogenerationseffizienz, gemessener mit einem xerographischen Experiment, und der Photostrom-Quanteneffizienz [52,53,88] bestimmen.

Bei sublinearer Lichtintensitätsabhängigkeit des Photostroms lassen sich sowohl die Fallendichte als auch Informationen zum Trappingkoeffizienten erhalten. Näher wird dies im Kapitel 4 erklärt.

#### 2.4.4. Rekombination

Die Rekombination der Ladungsträger ist im Prinzip ein in der PR-Dynamik unerwünschter Prozess. Er führt zur Senkung der Photoleitfähigkeit und damit zur größeren PR-Ansprechzeiten. Schematisch lässt sich die Rekombination als



darstellen, wobei  $S^-$  die Dichte der Rekombinationszentren und  $\gamma_R$  der Rekombinationkoeffizient ist. Da die Rekombination der Ladungsträger ein Konkurrenzprozess zum Füllen der Fallen ist, ist die Kenntnis des Rekombinationskoeffizienten (oder zumindest Verhältnis  $\gamma_T/\gamma_R$ ) wichtig, um die Kinetik der Bildung des Raumladungsfelds und der Phasenverschiebung abzuschätzen.

Unter der Voraussetzung, dass anfänglich in organischen Materialien keine Rekombinationszentren existieren, kann man annehmen, dass die Rekombination der Ladungsträger eine bi-molekulare Natur hat. Dieser Prozess wurde bereits von Langevin betrachtet [57,89]. Entscheidende Anforderung für die Langevin-Rekombination ist es, dass

die freie Weglänge der Ladungsträger  $l$  kleiner als der Coulombradius  $r_C = e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0kT$  ist. Wenn der Abstand zwischen Loch und Anion kleiner als  $r_C$  ist, kann die Rekombination als Drift des Lochs im Coulombschen Feld der negativen Ladung betrachtet werden. Dann ist die Stromdichte im Abstand  $r_C$  vom Anion:

$$j = e\mu\rho_h F_C = e\mu\rho_h \frac{e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_C^2} . \quad (2.32)$$

Dabei ist  $\rho_h$  die Löcherdichte,  $\mu = \mu_e + \mu_h \approx \mu_h$  die Löcherbeweglichkeit (dies gilt für lochtransportierende Polymere mit negativ geladenen unbeweglichen Sensibilisatormolekülen) und  $F_C = \frac{e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_C^2}$  die Coulombkraft.

Bei räumlich homogener Löcherdichte (Sphäre mit einer Fläche von  $4\pi r_C^2$ ) ergibt sich der gesamte Rekombinationsstrom pro Sensibilisatoranion dann zu  $i = \mu\rho_h e^2/\epsilon\epsilon_0$ . Setzt man dies gleich der Rate der rekombinierten Löcher pro Anion [57]

$$i = e \frac{dN_h}{dt} = \gamma_R \rho_h e = \mu\rho_h e^2/\epsilon\epsilon_0$$

ergibt sich der Rekombinationskoeffizient zu:

$$\gamma_R = \mu e/\epsilon\epsilon_0 . \quad (2.33)$$

Damit wird die Feldabhängigkeit des Rekombinationskoeffizienten durch die Feldabhängigkeit der Beweglichkeit der Ladungsträger bestimmt.

Experimentell lässt sich der Rekombinationskoeffizient aus Messungen der Fluoreszenz (FL) und Elektrolumineszenz (EL) bestimmen. Alternativ ist eine Bestimmung des Rekombinationskoeffizienten, wie im Kapitel 4 gezeigt, aus der Messung der Photostromdynamik möglich.

## 2.5 Elektrooptische Eigenschaften

Die im vorherigen Abschnitt betrachteten photoelektrischen Prozesse führen zur räumlichen Umverteilung der photoinduzierten Ladungsträgerdichte, was wiederum zur Bildung eines Raumladungsfelds führt. Die Transformation der räumlichen Ladungsseparation in eine Änderung des Brechungsindex findet durch den elektrooptischen Effekt statt.

Die klassischen photorefraktiven Materialien sind anorganische Kristalle mit elektrooptischen Eigenschaften. Die wesentliche Besonderheit von diesen Materialien ist die Abwesenheit des Symmetriezentrums. Dadurch besitzen diese Materialien die Nichtlinearität zweiter Ordnung  $\chi^{(2)}$  und die elektrooptische Antwort des Materials ist durch einen linearen elektrooptischen Effekt (Pockelseffekt) gegeben [3].

In den polymeren PR-Materialien sind für die elektrooptische Nichtlinearität geeignete Chromophor-Moleküle verantwortlich. Diese sind Moleküle mit hoher quadratischen Polarisierbarkeit (Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$ ) oder Moleküle mit hoher Anisotropie der linearen molekularen Polarisierbarkeit ( $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ ).

Nach der Probenherstellung sind alle Chromophor-Moleküle willkürlich orientiert und damit ist das ursprüngliche Material optisch symmetrisch ( $\chi^{(2)}=0$ ). Die benötigten elektrooptischen Eigenschaften (Nichtzentrosymmetrie) werden erst nach der Orientierung der molekularen Dipole erhalten. Dafür wurde eine spezielle Methode, die so genannte Polung, entwickelt [90]. Bei der Polung wird die Probe bis über die Glasübergangstemperatur  $T_g$  erwärmt und ein elektrisches Feld angelegt. Unter dem Feld werden die polaren Chromophor-Moleküle aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem Grundzustands-Dipolmoment ( $\mu_D$ ) der Moleküle und dem angelegten Feld orientiert. Wird die Probe dann unter angelegtem Feld wieder zur Raumtemperatur abgekühlt, bleibt die Orientierung der Chromophore auch nach Abschaltung des elektrischen Felds erhalten. In diesem Fall werden die elektrooptischen Eigenschaften durch den linearen Pockelseffekt bestimmt [17]. Für Polymere mit niedriger Glasübergangstemperatur  $T_g < RT$  ist dagegen eine vorherige Polung nicht nötig. Die Chromophororientierung kann unter angelegtem Feld bei Raumtemperatur stattfinden. In diesem Fall wird die Änderung des Brechungsindex wesentlich durch die Reorientierung der Chromophore im totalen elektrischen Feld  $E_T$  (angelegtes Feld plus Raumladungsfeld) erklärt. Da das Raumladungsfeld in Amplitude und Richtung moduliert ist, führt dies zu einer räumlichen Variation der lokalen Chromophororientierung. In Folge der Modulation der

linearen Polarisierbarkeit und damit Doppelbrechung des Materials wird der Brechungsindex mit der räumlichen Periode des Raumladungsfelds moduliert:

$$\Delta n^{DB} = \frac{N\Delta\alpha}{45n} \left( \frac{\mu_D E_T}{kT} \right)^2 \quad (2.34)$$

Dabei ist  $N$  die Dichte der Chromophoremoleküle. Da die Modulation des Brechungsindex vom Quadrat des elektrischen Felds abhängt, wird sie damit formal als Kerreffekt ( $\chi^{(3)}$ ) bezeichnet [14,36,37]. Das ist die Ursache des so genannten „orientational enhancement effect“, der zum ersten Mal durch Moerner [35] beschrieben wurde.

Gleichzeitig verursacht die Orientierung der Chromophore über die Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  eine Änderung  $\Delta n^{EO}$ :

$$\Delta n^{EO} = \frac{N\beta}{10n} \left( \frac{\mu_D E_T}{kT} \right) \times E_T \quad (2.35)$$

Da die räumliche Modulation des totalen Feldes  $E_T$  ausschließlich durch die Modulation des Raumladungsfelds  $E_T = E_0 + E_{SC0} \cos(K_G x)$  gegeben wird, kann die Modulation des Brechungsindex im Allgemeinen durch:

$$\Delta n = \Delta n^{DB}(x) + \Delta n^{EO}(x) = \frac{1}{2n} C E_0 E_{SC0} \cos(K_G x) \quad (2.36)$$

dargestellt werden. Dabei ist  $C$  eine materialabhängige Konstante.

Die Auswahl des nichtlinearen Chromophors wird durch einen Gütefaktor bedingt, der bei einer Molarmasse  $M$  die Effizienz des Chromophors hinsichtlich des maximalen Wertes von  $\Delta n$  charakterisiert [91]:

$$F = \frac{1}{M} [\mu_D \beta + A(T) * \Delta\alpha \mu_D^2], \quad (2.37)$$

wobei  $A(T) = 2/(9kT)$  ist. Der erste Teil in Gleichung 2.37 beschreibt den linearen elektrooptischen Effekt, der zweite Term die Doppelbrechung aufgrund des Kerreffekts.

Hier sei noch bemerkt, dass der Faktor  $F$  keine eindeutige Charakteristik der PR-Komposite ist. Chromophore mit hohem Wert von  $F$  garantieren nicht unbedingt hohe Werte von  $\Delta n$ . Ein Beispiel dafür ist der Azo-Chromophor DMNPAA mit einem niedrigen Faktor  $F$  von

ca. 0.2 [92]. Die Komposite mit DMNPAA zeigen jedoch sehr gute PR-Eigenschaften (einen Zwei-Strahl-Verstärkungsfaktor  $\Gamma$  von ca.  $220 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta n$  von ca.  $6 \times 10^{-3}$ ) [93].



# Kapitel 3

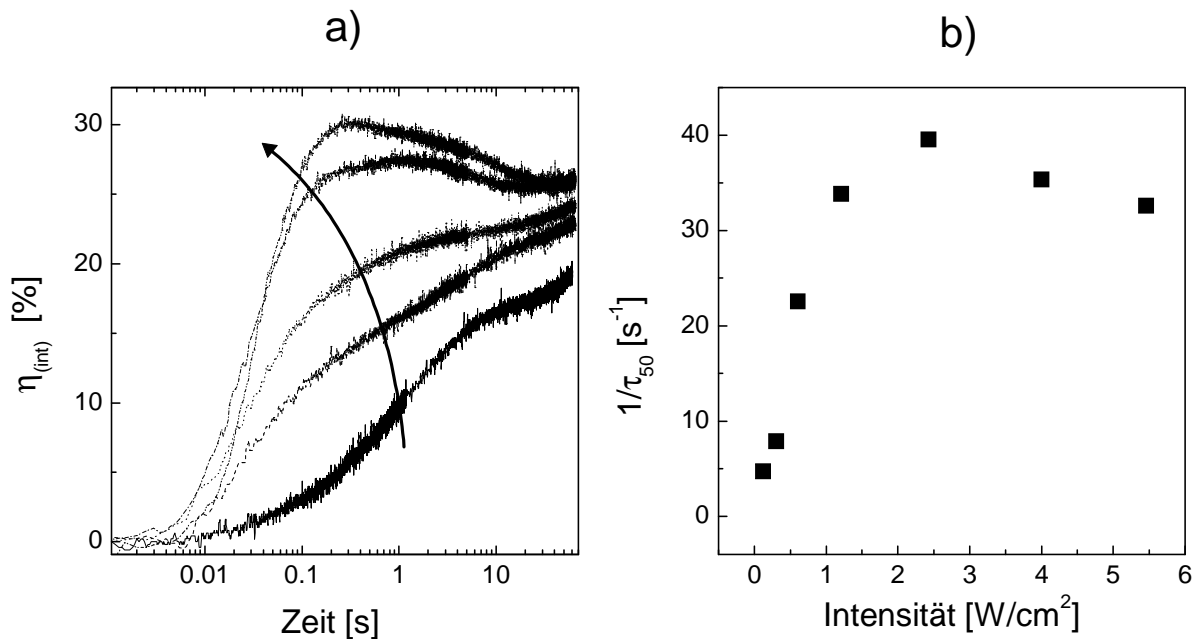
## Untersuchte Materialien und experimentelle Techniken

### 3.1 Untersuchte Materialien

Vorherige Untersuchungen des PR-Effektes an Polymeren zeigten, dass die auf einer photoleitenden Matrix basierten Guest-Host Komposite die besten PR-Eigenschaften besitzen. Für die Verstärkung der elektrooptischen Antwort durch den Kerreffekt sollten die Chromophor-Moleküle eine hohe Orientierungsmobilität haben. Dies ist nur dann möglich, wenn das Chromophor nicht kovalent mit der Polymerkette verbunden ist. Die höchste Beugungseffizienz (nahezu 100%) und hohe Werte für den Zwei-Strahl-Verstärkungsfaktor ( $\Gamma > 220 \text{ cm}^{-1}$ ) wurden mit einem Komposit basierend auf einem Poly(N-vinylkarbazol) (PVK), dotiert mit 2,4,7-Trinitro-9-fluorenone (TNF), erhalten [26]. Hier sei erwähnt, dass zur Transport-Matrix ein N-Ethylkarbazol (ECZ) als Weichmacher zugegeben wurde, um eine niedrige Glasübergangstemperatur und damit hohe Orientierungsmobilität des Chromophors zu erhalten. Für dieses Material wurde eine vollständige Untersuchung der photoelektrischen Prozesse der Gitterbildung durchgeführt [25,52,53]. Außerdem wurden die PR-Eigenschaften des PVK/TNF Komplexes mit unterschiedlicher Konzentration des elektrooptisch-aktiven Chromophors und verschiedenen Glasübergangstemperaturen untersucht [23,25,52,53].

Ein anderes interessantes PR-Material basiert auf einem Copolymer von Poly(paraphenylenvinyl) mit N',N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (TPD-PPV). Die photoleitende Matrix TPD-PPV kann effizient mit einem löslichen Derivat des Fullerenes C<sub>60</sub> [6,6]-phenyl-C61-butyricacid-methylester (PCBM) sensibilisiert werden. Dieses Material zeigte bei Untersuchungen im AK von Prof. Meerholz eine hohe Empfindlichkeit im Nahinfrarotbereich [28]. Außerdem wurde bemerkt, dass die Ansprechzeit der Gitterbildung

im holographischen Experiment bei 830 nm stark von den Vorbeleuchtungsbedingungen abhängt. So bewirkte eine homogene Vorbeleuchtung mit 633 nm eine drastische Steigerung der Gitterbildungsrate [28]. In Abbildung 3.1 a ist der zeitliche Verlauf der Beugungseffizienz ohne Vorbeleuchtung (untere Kurve) und nach homogener Vorbeleuchtung mit einem 0.955 s langen Lichtpuls (Wellenlänge 633 nm) bei unterschiedlichen Intensitäten dargestellt. Abbildung 3.1 b zeigt die Intensitätsabhängigkeit der Gitterbildungsrate als die reziproke Zeit, die zur Erreichung der Hälfte des stationären Werts der Beugungseffizienz benötigt ist.



**Abbildung 3.1:** Dynamik der holographischen Gitterbildung bei Vorbeleuchtung ( $t = 0.955$  s,  $\lambda = 633$  nm). Das holographische Experiment wurde bei 830 nm, einer Schreibintensität von  $3.27$  W/cm<sup>2</sup> unter einem angelegten Feld von  $60$  V/ $\mu$ m durchgeführt [28].

a) Entwicklung der Beugungseffizienz des Gitters bei Vorbeleuchtung mit  $0.23$ ,  $0.58$ ,  $2.3$  und  $5.2$  W/cm<sup>2</sup> (der Pfeil zeigt die Intensitätssteigerung).

b) Abhängigkeit der Bildungsrate von der Vorbeleuchtungsintensität.  $\tau_{50}$  ist die Zeit, die zur Erreichung der Hälfte des stationären Werts der Beugungseffizienz benötigt ist.

In der Originalarbeit von Mecher *et al.* [28] wird dieses Phänomen qualitativ durch die photoinduzierte Umverteilung der bei Vorbeleuchtung photogenerierten Ladungsträger erklärt. In dieser Arbeit wird eine vollständige quantitative Erklärung dieses Phänomens, ausgehend von den beim Schreiben des Hologramms durchlaufenden photophysikalischen Prozessen dargestellt. Insbesondere wird in dieser Arbeit erklärt, welche physikalischen Prozesse die Ansprechzeit der Gitterbildung ohne und mit Vorbeleuchtung limitieren.

### 3.1.1. Funktionale Komponenten und Zusammensetzung der Proben

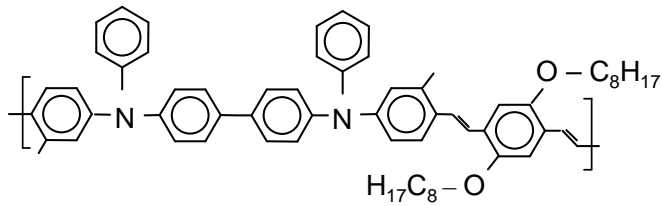
Die in dieser Arbeit untersuchten Proben waren photorefraktive Guest-Host Mischungen basierend auf der Ladungstransport-Polymermatrix PVK oder TPD-PPV. Die Transportmatrizen wurden mit den nichtlinearen Chromophoren 2,5-dimethyl-4-(*p*-nitrophenylazo)-anisoole (DMNPAA) und MNPAA (siehe Abbildung 3.2) im Verhältnis 1:1 dotiert. Bei einer Konzentration von 30 wt. % erhielt man so ein stabiles PR-Komposit. Die Ionisationsenergie der beiden Chromophore ist größer als die Ionisationsenergie der Transportmatrizen, deshalb stellen die Chromophormoleküle keine zusätzlichen Fallenzustände dar. Die Zugabe unterschiedlicher Mengen des Weichmachers Diphenylphtalene (DPP) erlaubte es, die Glasübergangstemperatur der PR-Mischungen gezielt zu variieren. Für alle hier untersuchten Proben war die Glasübergangstemperatur unterhalb der Raumtemperatur. Damit wird die optische Nichtlinearität hauptsächlich durch die Chromophorreorientierung bestimmt. Die Beifügung einer kleinen Menge (typischerweise 1 wt. %) von Sensibilisator-Molekülen spielt hier eine doppelte Rolle. Durch die Auswahl des Sensibilisators kann die Lichtabsorption im „gewünschten“ Spektrenbereich erhalten werden. Andererseits führt die Sensibilisierung zur Steigung der Photogenerationseffizienz und damit zur Senkung der Ansprechzeit des PR-Effekts [45,46]. Die Korrelation zwischen der Konzentration der Sensibilisatormolekülen und der Ansprechzeit der Gitterbildung wurde in [44] ausführlich untersucht.

Die chemische Struktur und die Materialzusammensetzungen der untersuchten Materialien sind in Abbildung 3.2 und in Tabelle 3.1 dargestellt.

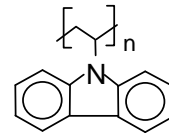
**Tabelle 3.1:** Zusammensetzung der untersuchten Proben.

	PVK [wt. %]	TPD-PPV [wt. %]	TNF [wt. %]	TNFM [wt. %]	PCBM [wt. %]	DPP [wt. %]	DMNPAA [wt. %]	MNPAA [wt. %]	$T_g$ [°C]
1	46		1			23	15	15	7
2	46			1		23	15	15	10
3	48,5				1	20,5	15	15	10
4		56			1	13	15	15	10
5		53,5			1	14,5	15	15	8

## Transportmatrix

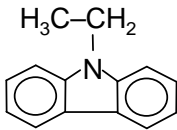


*N',N'*-Bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin  
poly(para-phenylenvinylen) (TPD-PPV)

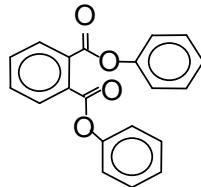


Poly(*N*-vinylcarbazol)  
(PVK)

## Weichmacher

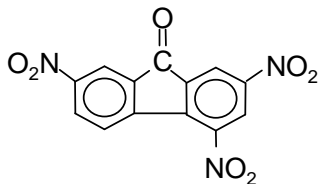


*N*-Ethylcarbazol  
(ECZ)

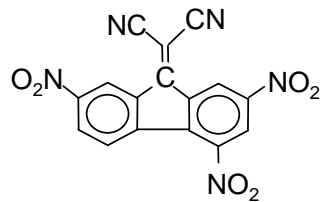


Diphenylphthalat  
(DPP)

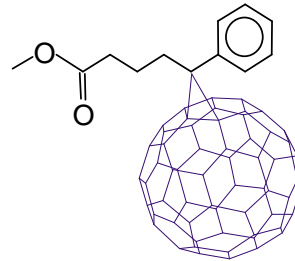
## Sensibilisator



2,4,7-Trinitro-9-fluorenon  
(TNF)

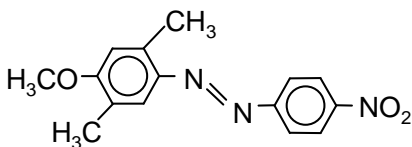


(2,4,7-Trinitro-9-fluorenyliden)  
malononitrin (TNFM)

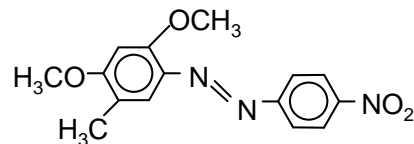


[6,6]-Phenyl-C61-butyricacid-  
methylester (PCBM)

## Chromophor



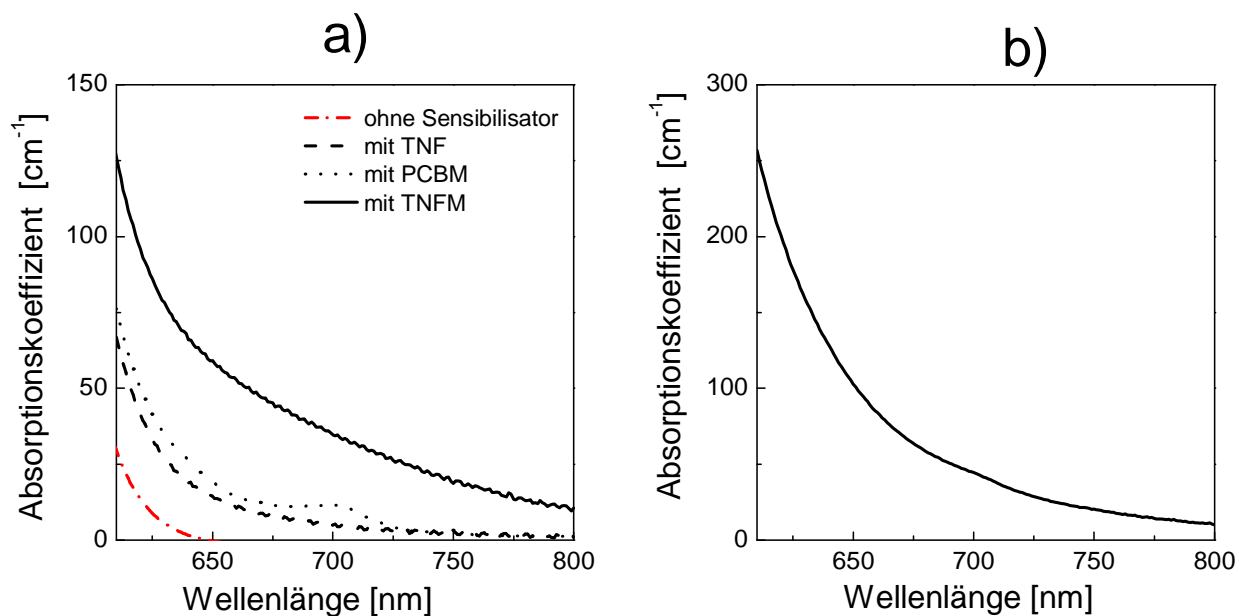
2,5-Dimethyl-(4-*p*-nitrophenylazo)  
anisol (DMNPAA)



3-Methoxy-(4-*p*-nitrophenylazo)  
anisol (MNPA)

**Abbildung 3.2:** Chemische Struktur der verwendenden Komponenten.

In dieser Arbeit werden zum einen die PR-Eigenschaften von unterschiedlich sensibilisierten, auf PVK basierenden Proben, untersucht. Bei sonst identischer Materialzusammensetzung werden die Proben mit drei Sensibilisatoren mit unterschiedlicher Absorption im Bereich größerer Wellenlängen verglichen. Außer der herkömmlichen Kombination von PVK/TNF wurde eine Kombination mit 2,4,7-Trinitrofluorenonemalononitril (TNFM) sowie mit einem löslichen Derivat des C<sub>60</sub> (PCBM) untersucht. Die PVK-Transportmatrix bildet mit TNF und TNFM einen starken [44,94] und mit PCBM einen schwachen Ladungstransfer-Komplex (CT-Komplex) [95,96]. Die Wechselwirkung zwischen Donator (PVK) und Akzeptor (Sensibilisator) verursacht dabei eine Absorptionsbande des CT-Komplexes im Bereich der Wellenlänge von  $\lambda > 500$  nm. Die Absorptionsspektren der unsensibilisierten photorefraktiven Probe (PVK/ECZ/DMNPAA) und der unterschiedlich sensibilisierten PVK-basierten photorefraktiven Proben sind in Abbildung 3.3 a dargestellt. Es ist zu sehen, dass das langwellige Ende der Absorptionsbande der PR-Mischung ohne Sensibilisator im Bereich von ca. 650 nm liegt. Deshalb wird im untersuchten Spektralbereich von 690 nm die Lichtabsorption der unterschiedlich sensibilisierten PVK basierten Probe nur durch die Absorption des CT-Komplexes bestimmt.



**Abbildung 3.3:** a) Absorptionskoeffizienten der unsensibilisierten und der unterschiedlich sensibilisierten PVK-basierten PR-Proben im untersuchten Spektralbereich.  
 b) Absorptionskoeffizienten der mit PCBM sensibilisierten TPD-PPV-basierten Probe (Zusammensetzung siehe Tabelle 3.1).

Die auf TPD-PPV basierenden Proben wurden ausschließlich mit PCBM sensibilisiert. Da das TPD-PPV ein relativ schwacher Donator ist, ist die Wahrscheinlichkeit der Bildung des Ladungstransfer-Komplexes mit dem Sensibilisator (wie C<sub>60</sub> oder sein Derivat PCBM) im Grundzustand eher niedrig. Die Polymermatrix bildet einen neutralen Donator-Akzeptor-Zustand und die optische Absorption der Polymermatrix ist eine einfache Superposition der Absorption der einzelnen Komponenten [97]. Für die auf TPD-PPV basierende Probe bestimmt sich die gesamte Absorption im untersuchten Bereich durch die Polymermatrix und den Sensibilisator. Das Absorptionsspektrum einer auf TPD-PPV basierenden photorefraktiven Mischung ist in Abbildung 3.3 b dargestellt.

Hier sei noch erwähnt, dass alle Proben von der Arbeitsgruppe von Prof. Meerholz, LMU München (jetzt Universität Köln) mit der „melt-pressing“ Technologie hergestellt wurden. Die photorefraktive Schicht befindet sich zwischen zwei ITO Elektroden (Sandwichgeometrie), die Probendicke war in allen Fällen 37 µm. Ausführlich ist die Technik der Probeherstellung in [53] beschrieben.

## **3.2 Experimentelle Technik und Auswertung der Messdaten**

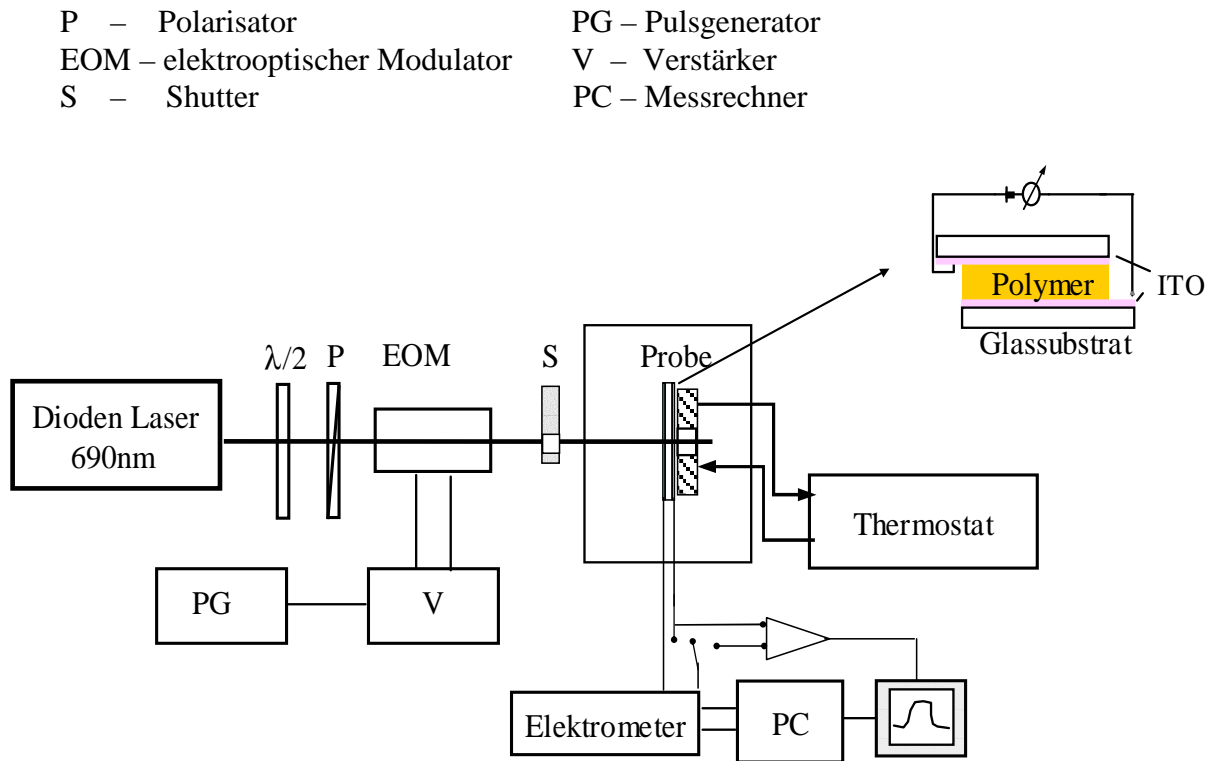
In diesem Abschnitt wird sowohl der experimentelle Aufbau dargestellt, der zur Bestimmung der unter unterschiedlicher Beleuchtung durchlaufenden Prozesse verwendet wurde, als auch die Methode der Auswertung der gemessenen Daten vorgestellt.

### **3.2.1. Photoleitfähigkeit**

Der experimentelle Aufbau für die Messung der Photoleitfähigkeit bei unterschiedlichen Beleuchtungsbedingungen ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

Die untersuchte PR-Probe befindet sich auf einem beheizbaren Probenhalter in einer Vakuumkammer und kann damit wahlweise unter inerter Stickstoffatmosphäre, im Vakuum oder in Luft vermessen werden. Gleichfalls lässt sich die Messtemperatur (Temperatur des Probenhalters) über einen Thermostat von 0 °C bis 90 °C mit einer Temperatur-Stabilisierung mit einer Genauigkeit von 0.5 °C einstellen. In den meisten Fällen wird die Probe mittels

eines Dioden-Lasers mit einer Emissionswellenlänge von 690 nm bestrahlt. Die Wellenlänge wurde so ausgewählt, dass das Licht nur von den Sensibilisatormolekülen absorbiert wird. Die einfallende Lichtintensität kann mittels einer  $\lambda/2$ -Platte und eines Glan-Taylor Polarisators (P) variiert werden. Die Spannung im Bereich von -1000 bis +1000 V wird durch ein Elektrometer „Keithley 236“ angelegt. Bei einer typischen Probendicke von 37  $\mu\text{m}$  entspricht dies einem angelegten Feld von  $\pm 30 \times 10^5 \text{ V/cm}$ . Für noch höhere Felder wird eine Hochspannungsquelle „Heinzinger LNC 10 000“ mit dem Spannungsbereich von 0 - 10 000 Volt verwendet. Das Mess-Signal wird wahlweise bei kontinuierlicher Beleuchtung durch ein Elektrometer „Keithley 236“ erfasst und punktweise mit einem Messrechner ausgelesen, oder bei gepulster Beleuchtung mit einem Digitaloszilloskop aufgenommen.



**Abbildung 3.4:** Experimenteller Aufbau der Photoleitfähigkeitmessungen und schematische Darstellung einer PR-Probe in Sandwichgeometrie.

Die Photoleitfähigkeit der untersuchten PR-Mischungen wird als Differenz von Leitfähigkeit, gemessen unter Beleuchtung, und Leitfähigkeit im Dunkeln ( $\sigma_{ph} = \sigma_{Licht} - \sigma_{Dunkel}$ )

bestimmt. Die experimentell gemessenen Werte sind dabei der Licht- und Dunkelstrom. Die Leitfähigkeit wird aus der Stromgleichung  $j = \sigma E$  bestimmt. Die Messungen der Photoleitfähigkeit wurden bei unterschiedlichen Lichtintensitäten, angelegten Feldern und Temperaturen durchgeführt.

### **3.2.2. Kontinuierliche Beleuchtung**

Für die Strom-Spannung Kennlinien unter kontinuierlicher Beleuchtung der Probe werden die Stromwerte für jede angelegte Spannung nach einer Stabilisationszeit von 30 Sekunden mindestens 20 Mal gemessen und gemittelt. Die angelegte Spannung wird von Null bis zum Maximum, und dann in umgekehrter Richtung variiert. Das erlaubt es, die „Vorgeschichte“ der Probe zu berücksichtigen.

Bei der Messungen der Intensitätsabhängigkeit des Photostroms wird der Photostrom für alle Intensitätswerte über eine Gesamtzeit von ca. 600 s in einem 5 s-Takt gemessen. Nach dieser Zeit erreicht der Photostrom sein quasi-konstantes Niveau, was als Photogleichgewicht interpretiert wird. Für die Intensitätsabhängigkeit werden die Stromwerte aus diesem Plateaubereich aufgetragen.

### **3.2.3. Gepulste Beleuchtung**

Für gepulste Messungen wird in den Strahlengang wahlweise zusätzlich ein optischer Chopper von Perkin Elmer, Modell 651 oder ein Lasermodulator LM 0202P der Firma Linos eingebracht. Die Pulse auf dem Lasermodulator werden von einem Pulsgenerator „Agilent 33120A“ erzeugt. Die beiden Verfahren haben jeweils Vor- und Nachteile. Bei Beleuchtung durch den optischen Chopper mit einem „ausgedehnten Strahl“ kommt es zu ausgeprägten Flanken im zeitlichen Verlauf des Lichtpulses. Deshalb wurde der Lichtstrahl fokussiert und die Drehgeschwindigkeit des Choppers so hoch wie möglich gewählt. Dies wiederum limitiert die Pulslänge. Weiterhin kann die Probe nur mit einer symmetrischen Pulsfolge beleuchtet werden. Der Vorteil ist jedoch ein vollständiges Unterbrechen des Laserstrahles zwischen den Pulsen. Bei der Verwendung des EO-Modulators können unabhängig die Pulslänge und die



Verzögerungszeit zwischen den Pulsen in einem sehr breiten Bereich (von ca. 60 ns bis 5 s) variiert werden. Das erlaubt die Beleuchtung mit Einzelpulsen beliebiger Länge. Einziger Nachteil des Modulators ist, dass die Lichtintensität zwischen den Pulsen nicht gleich Null ist. Unter Einzelpulsbelichtung wird die Probe sozusagen immer vorbeleuchtet. Die Vorbeleuchtungsdosis kann bei Verwendung eines mit dem Pulsgenerator synchronisierten elektro-mechanischen Schalters minimiert werden (bis  $10^{-5}$  J/cm<sup>2</sup>). Die jeweilige Wahl der Messmethode für die gepulste Beleuchtung wird durch die konkrete Aufgabe und durch die jeweilige Zeitauflösung des verwendeten Geräts bestimmt.

Das Mess-Signal wird mit einem Photostrom/Spannung Verstärker „P-9202-4“ der Firma Gigahertz Optik erhöht. Der zeitliche Verlauf des verstärkten Photostroms wurde mit einem Oszilloskop „Tektronix 210“ aufgenommen und an den Messrechner übertragen.

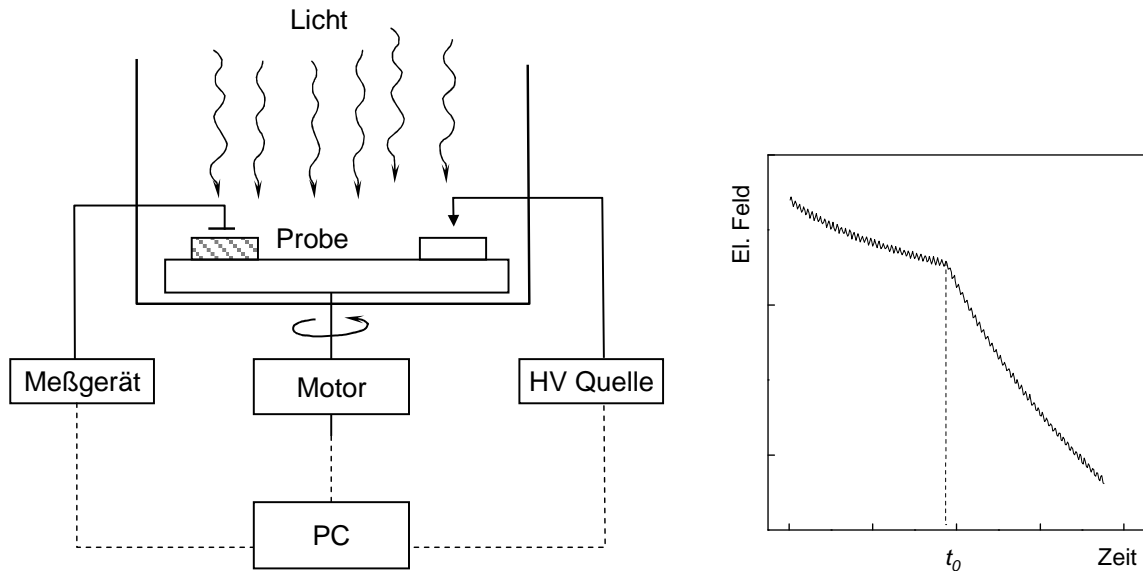
Der Chopper, der Pulsgenerator und der Stromverstärker wurden zuerst bezüglich der eigenen Zeitauflösung mit einer schnellen Si-Photodiode überprüft. Die Zeitauflösung des Choppers hängt von der Drehfrequenz und der Lichtfokussierung ab und liegt im Bereich von 0.2-10 ms. Die Zeitauflösung des Pulsgenerators ist ca. 20 ns und die Zeitauflösung des Photostrom/Spannung Verstärkers  $< 3 \mu\text{s}$  bei einer Verstärkung von  $10^6$  V/A.

### 3.2.4. Xerographische Entladungsexperimente

Der einfachste Weg zur Bestimmung der Quanteneffizienz der Ladungsträgergenerierung ist die Messung der photoinduzierten Entladung einer geladenen Probenoberfläche (xerographische Entladung) wie bei Mont und Chen [98] beschrieben. Bei dieser Methode wird die zeitliche Änderung der Oberflächenladung  $\frac{dQ}{dt}$  einer anfänglich geladenen Probeoberfläche im Dunkeln und unter Beleuchtung gemessen. In Abbildung 3.5 sind der experimentelle Aufbau für die xerographischen Messungen (links) und eine typische Messkurve (rechts) schematisch dargestellt.

Auf eine auf einem Drehtisch montierte Probe wird mittels einer Korona Entladung eine hohe positive (oder negative) Oberflächenladung aufgebracht. Danach wird die Entladung im Dunkeln und unter Beleuchtung als Funktion der Zeit kontaktlos gemessen. Aufgrund der Drehgeschwindigkeit von 40 Hz werden die Messpunkte im 25 ms-Takt registriert. Die

Messprozedur wird bei unterschiedlicher Spannung wiederholt. Vor jeder Messung wird die Probe im Dunkeln bis zur kompletten Entladung aufbewahrt.



**Abbildung 3.5:** Experimenteller Aufbau für die Messungen der xerographischen Entladung und eine typische Messkurve.

Die xerographischen Proben bestanden typischerweise aus einer Mischung der Polymermatrix und des Sensibilisators mit einer Dicke von ca. 1-2  $\mu\text{m}$  auf einem metallischen Substrat (polierter Stahl). Als Lichtquelle wurde eine Xenon Lampe mit einem Monochromator oder ein Dioden-Laser mit einer Emissionswellenlänge von 635 nm oder 690 nm benutzt. Die Lichtintensität wird so gering wie möglich gehalten, um die Bedingung der emissionslimitierten photoinduzierten Entladung zu erhalten [99]. Dies bedeutet, dass die gesamte im Volumen generierte Ladung kleiner als die Oberflächenladung sein muss. In diesem Fall lässt sich die zeitliche Änderung der Oberflächenladung  $\frac{dQ}{dt}$  als:

$$\frac{dQ}{dt} = C \left( \frac{dV}{dt} \right) = -e\phi' N_{ab} \quad (3.1)$$

darstellen [18,100]. Dabei ist  $\phi'$  die xerographische Effizienz,  $N_{ab}$  die Zahl der absorbierten Photonen pro Zeit und Fläche und  $C$  die geometrische Kapazität der Probe.  $\frac{dV}{dt}$  ist die gemessene zeitliche Änderung des Oberflächenpotenzials. Bei niedrigen

Absorptionskoeffizienten gilt weiterhin:  $N_{ab} \approx \alpha d I / h\nu$  und die xerographische Effizienz kann in folgender Form geschrieben werden:

$$\phi' = - \frac{\epsilon_0 \epsilon h \nu}{e \alpha I d^2} \left( \frac{dV}{dt} \right), \quad (3.2)$$

wobei  $d$  die Dicke der Probe ist.

Wenn in dem untersuchten Material die Dunkelentladung nicht vernachlässigt werden kann, muss  $\frac{dV}{dt}$  in Gleichung 3.2 durch:

$$\frac{dV}{dt} = \left( \frac{dV}{dt} \right)_{total} - \left( \frac{dV}{dt} \right)_{dunkel}$$

ersetzt werden [86].

Unter emissionslimitierten Bedingungen ist die xerographische Effizienz von Lichtintensität und Probepdicke unabhängig und gleich der Photogenerationseffizienz [18,100,101].

Die xerographischen Experimente wurden in Rahmen der Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Dr. V. Cimrova, Institut für Makromolekulare Chemie, Tschechische Akademie der Wissenschaften in Prag, durchgeführt.

### 3.2.5. Simulation der Photostromtransienten

Um ein konsistentes Bild über die bei gepulster Beleuchtung ablaufenden dynamischen Prozesse zu erhalten, wurde eine theoretische Simulation des zeitlichen Verhaltens der photoinduzierten Ladungsträgerdichte sowie der Dichte der gefüllten Fallen und der ionisierten Sensibilisatoren durchgeführt.

Grundlage der Simulation ist die numerische Lösung der Kontinuitätsgleichung (2.11) und der Ratengleichungen (2.12). Als Basis wurde das erweiterte Schildkraut-Modell mit zwei Fallentypen (flachen und tiefen) verwendet [54].

Für die Beleuchtung der Probe wurde ein senkrechter Einfall des Strahls mit Wellenlänge im Spektralbereich der schwachen Absorption genutzt. Dann lässt sich die Absorption und damit die Intensität als konstant im ganzen Probenvolumen betrachten. Damit kann der Term  $\frac{\partial J}{\partial x}$  in

(2.11) vernachlässigt werden. Für eine niedrige eingestrahlte Lichtintensität  $I < 1 \text{ W/cm}^2$  ist die Dichte der ionisierten Sensibilisatormolekülen viel kleiner als die gesamte Dichte der Sensibilisatormolekülen, und das System der Differentialgleichungen erhält die folgende Form:

$$\begin{aligned}
\rho &= S^- - (N_T^+ + N_M^+) \\
\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{\partial S^-}{\partial t} - \frac{\partial N_T^+}{\partial t} - \frac{\partial N_M^+}{\partial t} \\
\frac{\partial S^-}{\partial t} &= \frac{\phi \alpha I}{h\nu} - \gamma_R \rho S^- \\
\frac{\partial N_T^+}{\partial t} &= \gamma_T \rho (N_T - N_T^+) - \beta_T N_T^+ \\
\frac{\partial N_M^+}{\partial t} &= \gamma_M \rho (N_M - N_M^+) - \beta_M N_M^+
\end{aligned} \tag{3.3}$$

wobei die Symbole  $T$  bzw.  $M$  für flache bzw. tiefe Fallen stehen.

Ein iterativer Algorithmus zur numerischen Lösung der gegebenen Gleichungen wurde in folgender Form aufgestellt:

$$\begin{aligned}
S_{(n+1)}^- &= S_{(n)}^- + \left[ \frac{\phi \alpha}{h\nu} I - \gamma_R \rho_{(n)} S_{(n)}^- \right] \Delta t \\
N_{T(n+1)}^+ &= N_{T(n)}^+ + [\gamma_T \rho_{(n)} (N_T - N_{T(n)}^+) - \beta_T N_{T(n)}^+] \Delta t \\
N_{M(n+1)}^+ &= N_{M(n)}^+ + [\gamma_M \rho_{(n)} (N_M - N_{M(n)}^+) - \beta_M N_{M(n)}^+] \Delta t, \\
\rho_{(n)} &= S_{(n)}^- - N_{T(n)}^+ - N_{M(n)}^+ \\
n &= 0, 1, 2, 3, \dots
\end{aligned} \tag{3.4}$$

wobei  $S_{(0)}^-$ ,  $N_{T(0)}^+$ ,  $N_{M(0)}^+$  und  $\rho_{(0)}$  die Ausgangsbedingungen darstellen. Der Zeitschritt ( $\Delta t$ ) wird im Bereich von Mikrosekunden gewählt. Dieser erlaubt sowohl den Pulsverlauf mit einer hohen Genauigkeit zu beschreiben als auch Instabilität der Simulation zu vermeiden.

Für die Einzelpulsbelichtung sind die Ausgangsbedingungen der Simulation durch:

$$\rho_0 = S_{(0)}^- = N_{T(0)}^+ = N_{M(0)}^+ = 0, \text{ und } S_{(1)}^- = \frac{\phi \alpha}{h\nu} I \Delta t, N_{T(1)}^+ = N_{M(1)}^+ = 0 \text{ vorgegeben.}$$

Die charakteristischen Parameter, durch die die Rekombination der Ladungsträger sowie ihr Einfang (wie auch Befreiung) in flachen und tiefen Fallen beschrieben werden können, lassen sich mittels der numerischen Lösung dieser Gleichungen erhalten. Dabei werden die

Parameter in Simulation so lange variiert, bis eine gute und eindeutige Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den Messdaten erhalten wird.

Hier sei noch Folgendes betont. Da die experimentellen Daten Photoströme sind, sich die Simulationsergebnisse jedoch durch die Dichte der freien Ladungsträger berechnen, muss für die Anpassung der theoretischen und experimentellen Daten der gemessene Photostrom über die Mobilität der Ladungsträger in die Ladungsträgerdichte umgerechnet werden (oder umgekehrt). Deshalb ist die genaue Bestimmung der Mobilitätswerte sehr wichtig, um korrekte Parameter aus der Anpassung zu erhalten.

# Kapitel 4

## Photorefraktive Guest-Host-Mischungen basierend auf TPD-PPV

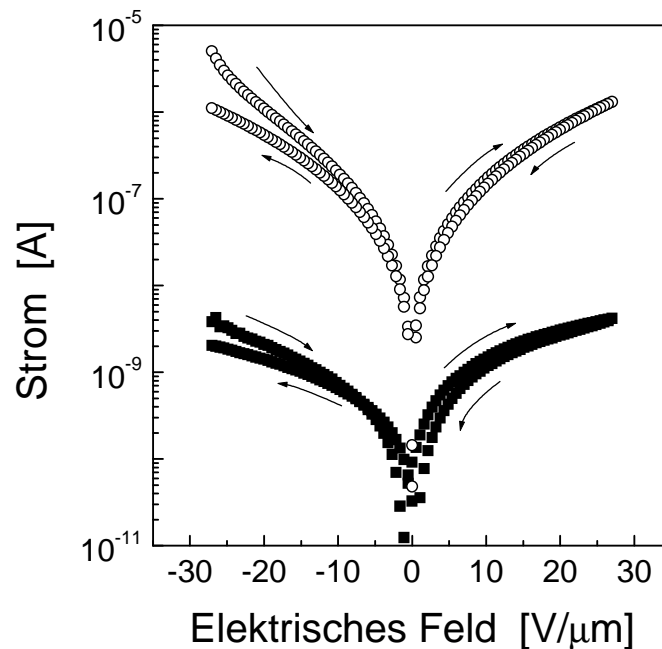
Die photoelektrischen Eigenschaften der Derivate des Poly(p-phenylen vinylen)s dotiert mit dem Fulleren  $C_{60}$  sind schon lang Schwerpunkt intensiver Untersuchungen [53,97,101-103]. Diese Materialien sind effektive Photoleiter und sollten deshalb auch als Transportmatrizen für photorefraktive Guest-Host Mischungen geeignet sein.

In den nächsten Abschnitten werden die photoelektrischen Eigenschaften von PR-Kompositen basierend auf einem speziellen Derivat des PPVs (TPD-PPV) vorgestellt. Die chemischen Strukturen der unterschiedlichen funktionalen Komponenten und die Zusammensetzung der PR-Proben wurden bereits im Paragraphen 3.1 beschrieben. Hier wird das Material hinsichtlich der Kinetik der Bildung eines Raumladungsfelds und der Amplitude des entstehenden Felds diskutiert. Dafür wird im Folgenden beschrieben, wie durch Photoleitfähigkeitsexperimente unter verschiedenen Beleuchtungsbedingungen alle zur Beschreibung des PR-Effekts relevanten photophysikalischen Parameter bestimmt werden können. Weiterhin wird mit den erhaltenen Parametern die Bildung des Raumladungsfelds durch das Schildkraut Modell simuliert. Durch Vergleich der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Daten wird weiterhin der Effekt der Vorbeleuchtung auf die Kinetik der Gitterbildung erklärt.

### 4.1 Generelle Bemerkungen zur Photoleitfähigkeit an TPD-PPV

Erste Untersuchungen zur Photoleitfähigkeit der PR-Proben wurden durch die Messung der stationären Strom-Spannungs-Kennlinien unter Beleuchtung und im Dunkeln durchgeführt. Das Messverfahren und der Messaufbau sind bereits im Paragraphen 3.2 diskutiert. Als erstes

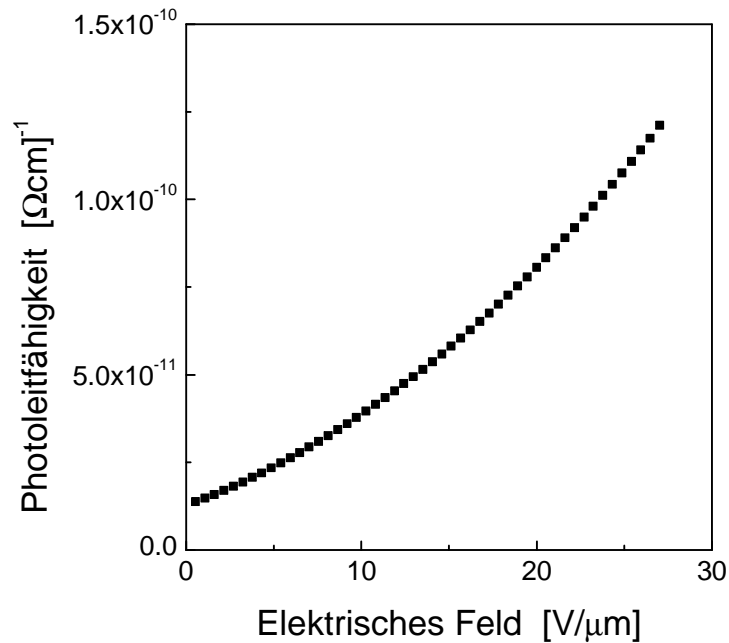
Beispiel sind in Abbildung 4.1 die typischen Strom-Spannungs-Kennlinien einer photorefraktiven Probe gezeigt.



**Abbildung 4.1:** Kennlinien des Dunkel- (gefüllte Quadrate) und Photostroms (offene Kreise) einer auf TPD-PPV basierenden Probe. Die Pfeile zeigen die Richtung der Änderung des elektrischen Felds. Die Messung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Lichtintensität bei 690 nm war ca.  $150 \text{ mW/cm}^2$ .

Selbst bei dieser relativ niedrigen Lichtintensität ( $150 \text{ mW/cm}^2$ ) ist der Strom unter Beleuchtung um mehr als eine Größenordnung größer als der Dunkelstrom. Dies deutet darauf hin, dass das untersuchte Material eine relativ hohe Effizienz der Photogeneration besitzt. Die quantitative Bestimmung der Photogenerationseffizienz wird im nächsten Paragraphen beschrieben. Weiter fällt auf, dass die Kennlinien des Dunkel- und Photostroms einen ausgeprägten Hystereseeffekt aufweisen. Es treten unterschiedliche Stromwerte bei gleichem elektrischem Feld in Abhängigkeit von der Messzeit auf. Insbesondere ist ein starker Abfall des Photostroms zu Beginn der Messung zu beobachten, der dann in ein reproduzierbares Verhalten übergeht. Dies wird im Folgenden durch den Einfang der Ladungsträger in tiefe Fallenzustände erklärt. Offensichtlich entsprechen die reproduzierbaren Photostromwerte im quasi-statischen Bereich gefüllten Fallen. Da der Photostromabfall über eine lange Messzeit erfolgt, wird angenommen, dass der Einfang der Ladungsträger in Fallen ein relativ langsamer Prozess ist.

Die dritte Schlussfolgerung ist, dass die Photoleitfähigkeit eine ausgeprägte Feldabhängigkeit aufweist. In Abbildung 4.2 ist die aus dem Photostrom berechnete Feldabhängigkeit der Photoleitfähigkeit gezeigt. Wie im Folgenden dargestellt, setzt sich diese aus der Feldabhängigkeit der Effizienz der Photogeneration und der Feldabhängigkeit der Transporteigenschaften zusammen.



**Abbildung 4.2:** Die typische Photoleitfähigkeit einer auf TPD-PPV-basierenden PR-Probe bei Raumtemperatur, unter Beleuchtung mit 690 nm und einer eingestrahlten Lichtintensität von ca. 150 mW/cm<sup>2</sup>.

Unter Berücksichtigung von Gleichung 2.7 lässt sich die Photoleitfähigkeit einer Probe in einen Photogenerations- (PG) und einem Transportterm (Tr) zerlegen.

$$\sigma_{ph} = \underbrace{\left( \phi \frac{\alpha I}{h\nu} \right)}_{PG} \times \underbrace{(e\mu\tau)}_{Tr} \quad (4.1)$$

Der Photogenerationsterm bestimmt sich durch den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  und die Photonenergie  $h\nu$ , sowie durch die Effizienz der Photogeneration der freien Ladungsträger  $\phi$ . Der Absorptionskoeffizient der untersuchten Proben bei 690 nm ( $h\nu = 2.88 \times 10^{-19}$  J) liegt im Bereich von ca. 50 cm<sup>-1</sup> (siehe Abbildung 3.3). Die Effizienz der Photogeneration wird im nächsten Paragraphen diskutiert.

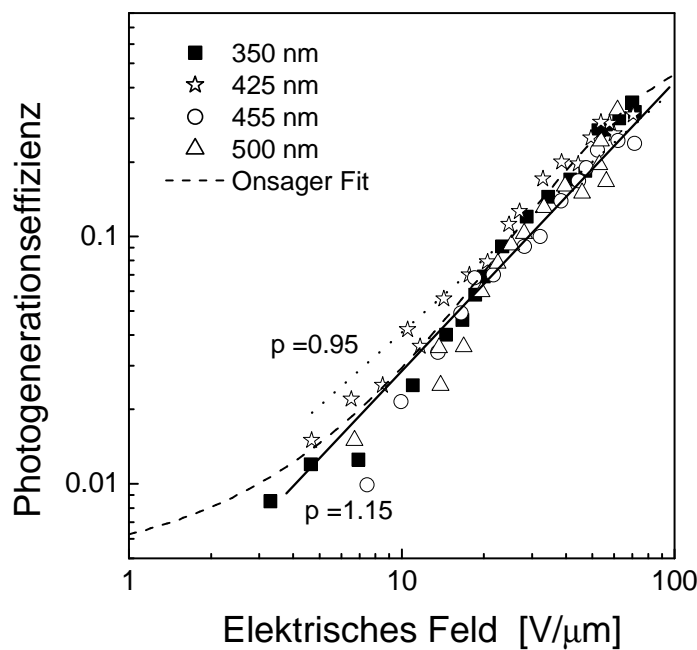


Der Transportterm wird durch die Beweglichkeit der freien Ladungsträger  $\mu$  und ihrer Lebensdauer  $\tau$  beschrieben. Unter die Lebensdauer versteht man hier den Zeitraum zwischen der Generation und dem „Verlust“ des Ladungsträgers aufgrund von Rekombination oder Einfang in eine Falle.

Ausführlich werden die Transporteigenschaften im Paragraphen 4.4 betrachtet.

## 4.2 Photogeneration der Ladungsträger

Das hier verwendete Derivat des PPVs (TPD-PPV) mit einer Triphenylamingruppe in der Hauptkette (siehe Abbildung 3.2) bildet eine effiziente photoleitende Polymermatrix. In der Kombination mit dem Fulleren-Sensibilisator besitzt diese Klasse von PPV-Derivaten eine hohe Effizienz der Photogeneration, bis zu 30 % bei einem elektrischen Feld von  $5 \times 10^7$  V/m. Für die experimentelle Messung der Effizienz der Photogeneration im untersuchten Material wurden xerographische Entladungsexperimente durchgeführt. Der experimentelle Aufbau und die Messmethode wurden im Paragraphen 3.2 ausführlich beschrieben. Um den Einfluss der Lichtabsorption durch das Chromophor zu vermeiden, wurden die Messungen an einer 1.2  $\mu\text{m}$ -dicken Probe aus TPD-PPV 99 wt. % dotiert mit 1 wt. % PCBM durchgeführt. Für die Bestimmung der Feld- und Wellenlängenabhängigkeit der Photogenerationseffizienz wurden die Messungen bei Beleuchtung mit unterschiedlicher Wellenlänge und bei unterschiedlichen angelegten elektrischen Feldern durchgeführt. Aufgrund der während der Messung bestehenden Beleuchtungsbedingungen konnte nur im Wellenlängenbereich von 350-500 nm ein auswertbarer Effekt gemessen werden. Dies entspricht dem Spektralbereich hoher Absorption durch die Polymerhauptkette. In Abbildung 4.3 sind die bei unterschiedlicher Wellenlänge gemessenen Effizienzen der Photogeneration als Funktion des angelegten Felds aufgetragen. Wie Abbildung 4.3 zeigt, ist die Quanteneffizienz der Photogeneration in diesem Spektralbereich nahezu konstant. Dies ist in Übereinstimmung mit den Resultaten an dem strukturell verwandten PA- und MEH-PPV [64]. Bei den letztgenannten Untersuchungen waren die verfügbaren Intensitäten deutlich größer, sodass auch der Spektralbereich geringer Polymerabsorption erfasst werden konnte. Es zeigte sich, dass die Quanteneffizienz, bezogen auf die Gesamtabsorption, auch über diesen größeren Spektralbereich konstant war. Es wird deshalb angenommen, dass dies für das hier untersuchte TPD-PPV ebenfalls gilt.



**Abbildung 4.3:** Mit der xerographischen Entladung bestimmte Effizienz der Photogeneration bei Raumtemperatur (Daten werden von Dr. V.Cimrova, Institut für Makromolekular Chemie, Prag gemessen).

Die Feldabhängigkeit der Photogenerationseffizienz lässt sich gut durch die Onsager Theorie [63] mit einer durch die  $\delta$ -Funktion gegebener Verteilung der Exzitonradien beschreiben (siehe Gleichungen 2.23, 2.24, 2.26). In Abbildung 4.3 ist die theoretische Kurve als gestrichelte Linie gezeigt. Die Anpassungsparameter sind dabei: die Dielektrizitätszahl  $\varepsilon = 3.5$ ; der thermalisierte Exzitonradius  $r_0 = 3.4$  nm und die primäre Quantenausbeute  $\phi_0 = 0.65$ . Im Feldbereich von 10 – 80 V/μm lässt sich die Feldabhängigkeit der Photogenerationseffizienz durch eine Braun-Approximation  $\phi \propto E^p$  approximieren, wobei der Parameter  $p$  im Bereich von ca. 0.95 - 1.15 liegt. Dies ist nahezu um einen Faktor zwei kleiner als der in anderen Photoleitern (z. B. PVK) beobachtete Wert [104].

Da das Chromophor bei der in den Photoleitfähigkeitsexperimenten verwendeten Wellenlänge nicht absorbiert, wurden die mit dem XD-Experiment gemessenen Daten auch für die PR-Proben (mit Chromophor) verwendet.

Die Kenntnis der Effizienz der Photogeneration erlaubt aus der Messung des Photostroms

( $j_{ph} = e \frac{\phi \alpha I}{h \nu} \underbrace{\tau \mu E}_{L_E}$ ) die Driftlänge der Ladungsträger  $L_E$  in erster Näherung abzuschätzen.

Sie beträgt bei einer Lichtintensität von ca.  $100 \text{ mW/cm}^2$  und einem angelegten Feld von  $27 \text{ V/}\mu\text{m}$  weniger als  $1 \mu\text{m}$ . Weiterhin ermöglicht die Messung der Photoleitfähigkeit eine erste Abschätzung der Zeit des Aufbaus des Raumladungsfelds. Gemäß der Standardtheorie des photorefraktiven Effekts (siehe Formel 2.6) liegt der bei gegebener Intensität, Gittervektor und Driftlänge abgeschätzte Wert im Bereich von 3-6 Millisekunden. Das holographische Experiment dagegen ergibt eine viel längere Gitterbildungszeit (im Sekundenbereich) [28]. Dieser große Unterschied kann nicht nur durch die Zeit der elektrooptischen Antwort erklärt werden. Die Reorientierungszeit des Chromophors sollte oberhalb der Glasübergangstemperatur nicht mehr als 100 Millisekunden betragen [42]. Deshalb ist weder die Chromophorreorientierung noch der Transport der Ladungsträger nach dem Kukhtarev-Modell der Hauptmechanismus, durch den die Bildung des Raumladungsfelds limitiert wird.

### 4.3 Vergleich zwischen Photogeneration und Photoleitfähigkeit

Der Photostrom in einem Photoleiter ist eine Antwort des Materials auf einfallendes Licht. Diese ist durch die Photoempfindlichkeit des Photoleiters bestimmt. Die Photostromdichte kann dabei als

$$j_{ph} = e \mu \rho E = e G d . \quad (4.2)$$

beschrieben werden [105,106]. Hier ist  $e$  die Elementarladung,  $g$  die Photogenerationsrate,  $d$  die Probendicke und  $G$  der Photoleitfähigkeit-Verstärkungsfaktor. Der Faktor  $G$  ist ein Maß für die Anzahl der die Probe verlassenden Ladungsträger bei gegebener Photogenerationsrate. Beschreibt man nun die Dichte der freien Ladungsträger als Produkt der Photogenerationsrate und der Lebensdauer,  $g \times \tau$ , erhält man unter Annahme einer Langevin-Rekombination aus Formel 4.2 den folgenden Ausdruck für den Photoleitfähigkeit-Verstärkungsfaktor:

$$G = \frac{\epsilon \epsilon_0 E}{e d S^-} . \quad (4.3)$$

Dabei ist  $S^-$  die Dichte der ionisierten Sensibilisatoren (Rekombinationszentren).

Alternativ dazu kann der Photostrom durch die so genannte externe (äußerliche) und interne Photostromeffizienzen bestimmt werden [52,53]. Die externe Photostromeffizienz  $\phi_{ext}$  bestimmt sich aus der gemessenen Zahl der Ladungsträger pro Zahl der einfallenden Photonen.

$$\phi_{ext} = \frac{j_{ph} h\nu}{eI} \quad (4.4)$$

Dabei ist  $I$  die einfallende Lichtintensität.

Die interne Photostromeffizienz  $\phi_{int}$  bestimmt sich aus der gemessenen Zahl der Ladungsträger bezogen auf der Anzahl der absorbierten Photonen. Für schwach absorbierende Materialien ist die interne Photostromeffizienz durch:

$$\phi_{int} = \frac{j_{ph} h\nu}{eI(1 - e^{-\alpha d})} = \frac{j_{ph} h\nu}{e\alpha d I} \quad (4.5)$$

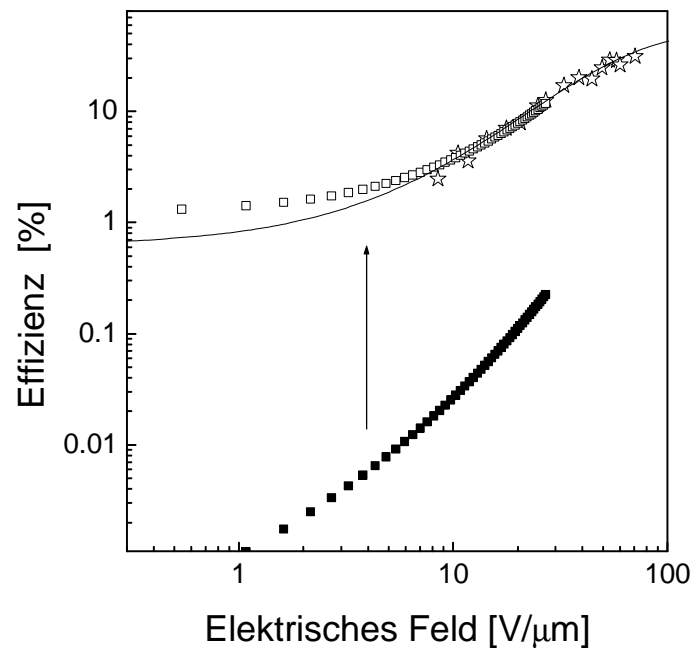
gegeben. Dabei ist  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient.

Weiterhin sieht man daraus unter Berücksichtigung der Gleichung 4.2, dass der Photoleitfähigkeit-Verstärkungsfaktor das Verhältnis zwischen interner Photostromeffizienz und Effizienz der Photogeneration bestimmt [52,105].

$$\phi_{int} = \phi \times G, \quad (4.6)$$

Da für die hier untersuchten Proben die Photogenerationseffizienz  $\phi$  bei gleichen Feldstärken viel größer als die externe sowie die interne Photostromeffizienz ist, ist der Photoleitfähigkeit-Verstärkungsfaktor  $G \ll 1$ . Das weist darauf hin, dass nur ein kleiner Teil der photogenerierten Ladungsträger die Probe verlässt. Ein Großteil der photogenerierten Ladungsträger wird in Fallenzustände eingefangen oder rekombiniert. Da im Gleichgewicht (Fallenfüllen ist gleich Fallenentleeren) alle möglichen Fallenzustände gefüllt sind, wird der Photostrom in diesem Fall nur durch die Rekombination der Ladungsträger limitiert. Als Rekombinationszentren dienen hier die ionisierten Sensibilisator-Moleküle ( $S^-$ ), ihre Dichte im Gleichgewicht ist gleich der Summe der Dichte freier Ladungsträger und der Dichte gefüllter Fallen ( $S^- = \rho + N_T^+$ ).

Die interne Photostromeffizienz lässt sich mittels Gleichungen 4.3 und 4.6 zur Effizienz der Photogeneration hochskalieren. Dabei liefert der Skalierungsfaktor eine Information über den Faktor  $G$  und damit über die Dichte der Rekombinationszentren. Die interne Photostromeffizienz, die mit dem XD-Experiment bestimmte Photogenerationseffizienz und die hochskalierte interne Photostromeffizienz sind zusammen in Abbildung 4.4 dargestellt.



**Abbildung 4.4:** Interne Photostromeffizienz, gemessen bei Raumtemperatur unter Beleuchtung mit 690 nm mit einer Lichtintensität  $I=0,15 \text{ W/cm}^2$  (gefüllte Quadrate), Photogenerationseffizienz (Sterne) und hochskalierte Photostromeffizienz (offene Quadrate). Die durchgezogene Linie zeigt den Fit nach der Onsager-Theorie.

Die Auswertung der in Abbildung 4.4 gezeigten Daten ergibt unter Annahme einer Dielektrizitätszahl des Materials  $\epsilon$  von 3.5 eine Dichte der ionisierten Rekombinationszentren im Bereich von ca.  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Die Feldabhängigkeit der hochskalierten internen Photostromeffizienz und der xerographischen Photogenerationseffizienz lässt sich über einen großen Feldbereich relativ gut nach der Onsager-Theorie beschreiben. Bei niedrigem elektrischem Feld fällt eine kleine Abweichung zwischen den experimentellen und den theoretischen Kurven auf, was auf eine Feldabhängigkeit der Dichte der Rekombinationszentren hinweisen könnte. Dies wird nachfolgend durch die Feldabhängigkeit des Trappingmechanismus bestätigt.

Einen ersten Hinweis auf die Natur der Fallenzustände liefert die im Gleichgewicht gemessene Intensitätsabhängigkeit des Photostroms. Allgemein bestimmt sich die Intensitätsabhängigkeit des stationären Photostroms durch ein Potenzgesetz:

$$j_{photo} \sim I^a. \quad (4.7)$$

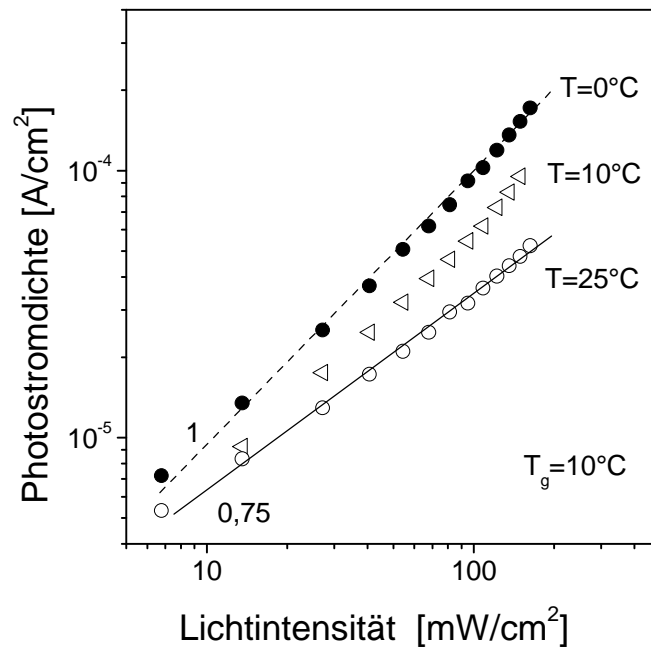
Die strikt lineare Intensitätsabhängigkeit des Photostroms ( $a = 1$ ) über mehrere Dekaden weist auf einen hohen Überschuss der Anzahl ionisierter Sensibilisatormoleküle ( $S^-$ ) im Vergleich zur Dichte freier Ladungsträger ( $\rho$ ) hin [52]. In diesem Fall ist die Lebensdauer der Ladungsträger im untersuchten Intensitätsbereich unabhängig von der Lichtintensität. Die Lebensdauer der freien Ladungsträger im Gleichgewicht wird durch den Rekombinationskoeffizienten und die Dichte der ionisierten Sensibilisatoren bestimmt. Unter Berücksichtigung von  $S^- = N_T^+ + \rho \approx N_T^+$  ist die Lebensdauer der freien Ladungsträger durch die Beziehung:

$$\tau = \frac{1}{\gamma_R S^-} \approx \frac{1}{\gamma_R N_T^+} \quad (4.8)$$

gegeben. Dabei ist  $N_T^+$  die Dichte der gefüllten Fallen.

Die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Intensitätsabhängigkeiten des stationären Photostroms sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

Wie in Abbildung 4.5 gezeigt, variieren sowohl die Intensitätsabhängigkeit als auch der Absolutbetrag des Photostroms stark mit der Temperatur. Bei niedrigerer Temperatur  $T \leq T_g$ , ( $T_g = 10 \text{ °C}$ ) zeigt die Intensitätsabhängigkeit des Photostroms über zwei Größenordnungen in der Intensität einen linearen Verlauf. Nach der Schildkraut Theorie wird eine strikt lineare Intensitätsabhängigkeit des Photostroms genau dann beobachtet, wenn alle Fallen gefüllt sind und Dichte freier Ladungsträger viel kleiner als Fallendichte und Dichte der Rekombinationszentren ist  $\rho \ll N_T^+, S^-$ . In diesem Fall kann die Fallendichte aus dem Skalierungsfaktor erhalten werden ( $N_T \approx N_T^+ \approx S^-$ ). Bei Raumtemperatur zeigt jedoch die Intensitätsabhängigkeit ein sublineares Verhalten ( $a \approx 0,75 \pm 0,05$ ). Offensichtlich ist hier das Limit der vollständig gefüllten Fallen nicht anwendbar.



**Abbildung 4.5:** Abhängigkeit des Photostroms von der eingestrahlten Lichtintensität bei drei unterschiedlichen Temperaturen.

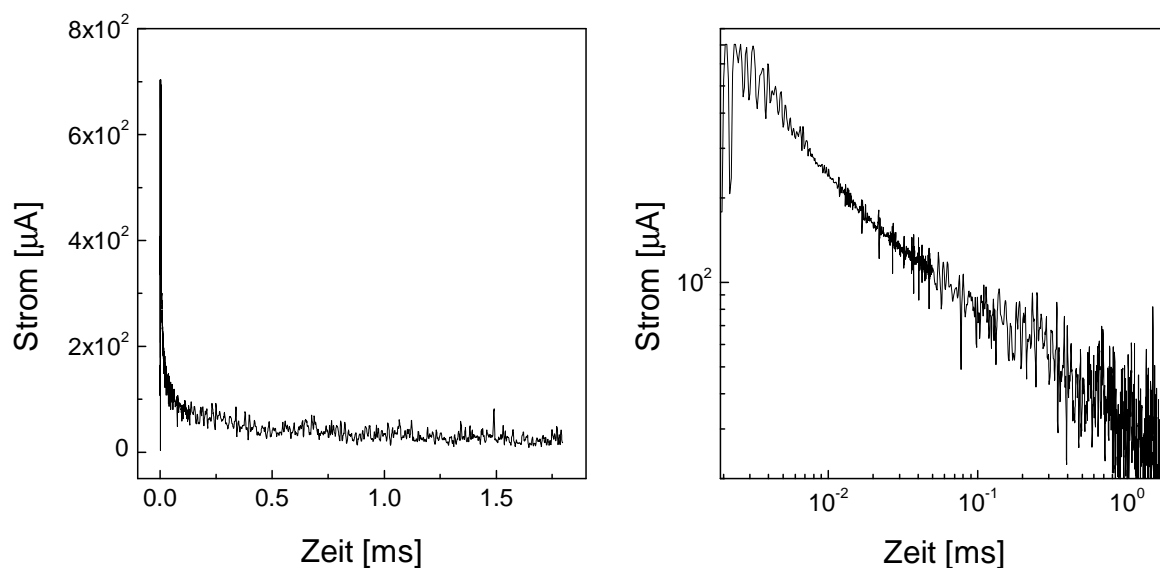
Die unterschiedliche Intensitätsabhängigkeit des Photostroms bei unterschiedlicher Messtemperatur weist darauf hin, dass die relevanten Fallen morphologischer oder konformativer Natur sind. Oberhalb der Glasübergangstemperatur verweilen die Ladungsträger aufgrund der Molekulardynamik nur für kurze Zeit in Fallen. Das führt zu hohen Entleerungskoeffizienten und damit zur Reduktion der Dichte der aktiven Fallen.

Für niedrige Temperaturen erlaubt die Kenntnis der Fallendichte die Amplitude des Sättigungsfelds und damit das entstehende Raumladungsfeld abzuschätzen. Aus der Gleichung 2.19 ergibt sich für  $E_q$  mit  $\epsilon=3.5$  ein Wert von ca. 25 V/ $\mu\text{m}$ . Das Raumladungsfeld ist bei wie beim holographischen Experiment identischen Bedingungen (Gitterperiode  $\Lambda_G = 3 \mu\text{m}$ , Lichtintensität der Schreibenstrahle bei 830 nm  $3.27 \text{ W/cm}^2$ , angelegtes Feld 60 V/ $\mu\text{m}$ ) [28] gleich 18 V/ $\mu\text{m}$  (siehe Gleichung 2.20). Weiterhin erlaubt das Limit von Yeh [39] die minimale PR-Ansprechzeit zu bestimmen. Diese liegt bei der gegebenen Photogenerationseffizienz im Bereich von 0.2 - 0.6 ms. Da die erhaltene Zeit viel niedriger als die experimentelle PR-Ansprechzeit ist, wird die Zeit des Gitteraufbaus offensichtlich nicht durch die Photogeneration der freien Ladungsträger limitiert.

An dieser Stelle sei noch Folgendes erwähnt. Die bisher beschriebenen „steady-state“ Experimente erlauben keine Rückschlüsse auf die Dynamik des Füllens und Entleerens der Fallen. Diese spielt aber offensichtlich eine große Rolle in der Felddynamik. Um zu einem geschlossenen Verständnis der photorefraktiven Eigenschaften zu gelangen, wurden deshalb weitere Untersuchungen mit gepulster Beleuchtung durchgeführt.

#### 4.4 Mobilität der Ladungsträger

Allgemein werden die Transporteigenschaften des untersuchten Materials durch das Produkt der Beweglichkeit  $\mu$  und Lebensdauer der Ladungsträger  $\tau$  bestimmt (siehe Formel 4.1). Dieses Produkt kann bei Kenntnis der Quanteneffizienz  $\phi$  aus der Messung des stationären Photostroms bestimmt werden. Für die Auswertung der Daten der dynamischen Messung ist aber die Kenntnis der Mobilität der Ladungsträger notwendig. Diese kann normalerweise aus einer TOF – Experiment bestimmt werden [75], [79]. Bei den auf TPD-PPV basierenden PR-Proben zeigten die TOF - Experimente, dass der Ladungstransport einen sehr dispersiven Charakter hat. Der Photostrom fällt nach einer Anregung mit einem kurzen Lichtpuls kontinuierlich ab. Ein typischer Verlauf der Stromtransienten ist in Abbildung 4.6 in linearer und doppeltlogarithmischer Darstellung gezeigt.

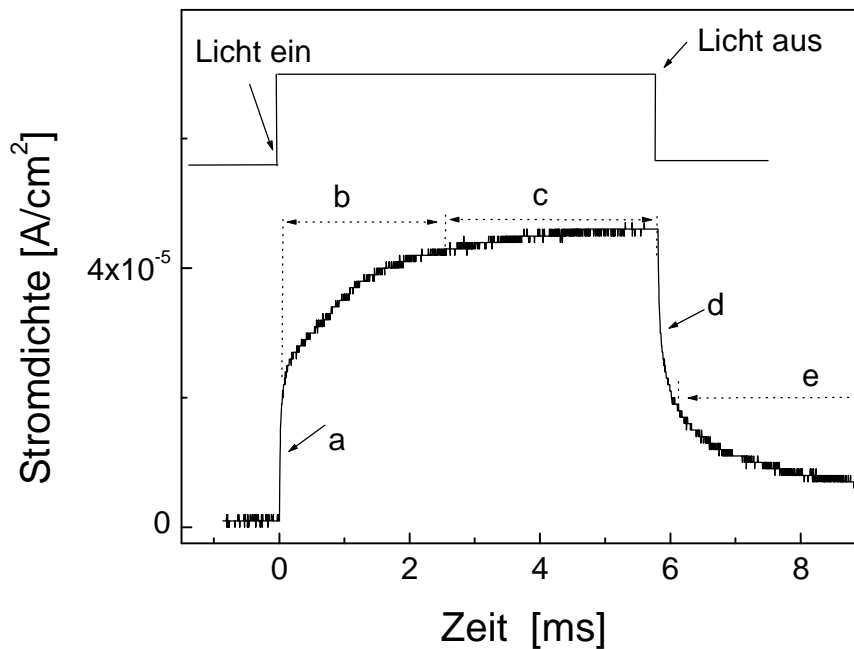


**Abbildung 4.6:** Stromtransienten einer TOF Messung an einer photorefraktiven, auf TPD-PPV basierenden Probe.



Es ist leicht zu sehen, dass es im zeitlichen Stromsverlauf keine drastische Änderung des Stromabfalls (Knick) gibt. Dies weist darauf hin, dass sich in diesem Fall das „Paket“ der photoinduzierten Ladungsträger während der Transportzeit sehr verbreitert, und damit keine definierte „Transitzeit“ des gesamten Ladungspakets existiert. Deshalb ist eine genauere Bestimmung der Ladungsbeweglichkeit aus den TOF – Experimenten hier nicht möglich.

Eine alternative Möglichkeit, die Beweglichkeit der Ladungsträger abzuschätzen, liefert die Messung des Photostroms unter Beleuchtung mit einem isolierten einzelnen Lichtpuls. Ein solcher Kurvenverlauf ist in Abbildung 4.7 dargestellt.



**Abbildung 4.7:** Typischer Verlauf des Photostroms bei Einzelpulsbelichtung. Die Buchstaben repräsentieren unterschiedliche Phasen: a- reine Photogeneration; b – Verlust der Ladungsträger durch Rekombination und Trapping, c – Quasi-Gleichgewicht, d – reine Rekombination und e – Detrapping und Rekombination.

Gleich nach dem Einschalten des Lichtes steigt der Photostrom linear an. In dieser kurzen Zeitskala kann sowohl die Rekombination als auch der Einfang der Ladungsträger in Fallen vernachlässigt werden. Der Photostrom wird dann nur durch die Photogeneration der freien Ladungsträger limitiert. (Phase *a*). Danach weicht aufgrund der Rekombination und des Einfangs der Ladungsträger in Fallen das Stromverhalten vom linearen Anstieg ab (Phase *b*),

bis ein Gleichgewicht erreicht ist (Phase  $c$ ). Der Abfall des Photostroms nach Ende der Beleuchtung kann durch Rekombination und Detrapping der Ladungsträger verstanden werden (Phasen  $d$  und  $e$ ). Die Phasen  $c$ ,  $d$ ,  $e$  sind für die Bestimmung der Mobilität nicht von Bedeutung und werden hier nicht näher betrachtet.

Die Beweglichkeit der Ladungsträger kann aus der Phase  $a$  bestimmt werden. Wie bereits oben erwähnt, wird in einer kurzen Zeitskala die Dichte der photoinduzierten Ladungsträger (somit der Photostrom) nur durch die Photogeneration der Ladungsträger begrenzt, so dass die Dynamik der photoinduzierten Ladungsträgerdichte während dieser Zeit die folgende Form annimmt:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} \approx \phi \frac{\alpha I}{h\nu}. \quad (4.9)$$

Dazu eine kurze Abschätzung: In einem allgemeinen Fall (bei Vernachlässigung der Photoinjektion und bei Annahme  $\frac{\partial j}{\partial x} = 0$ ) wird die Dynamik der photoinduzierten

Ladungsträgerdichte durch Photogeneration, Fallenfüllen, Fallenentleeren und Rekombination der Ladungsträger bestimmt.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \phi \frac{\alpha I}{h\nu} - \gamma_T \rho (N_T - N_T^+) + \beta N_T^+ - \gamma_R \rho S^-. \quad (4.10)$$

In den hier untersuchten Materialien kann angenommen werden, dass am Anfang der Beleuchtung keine Rekombinationszentren existieren und alle Fallen leer sind. Deshalb wird hier die Ladungsträgerdichtedynamik nur durch Photogeneration und Fallenfüllen limitiert. Da am Anfang auch  $\rho \rightarrow 0$ , existiert ein Zeitfenster, wo die Rate des Füllens der Fallen viel kleiner als die Rate der Photogeneration ist ( $\gamma_T \rho N_T \ll \phi \frac{\alpha I}{h\nu}$ ). In diesem Zeitfenster sind die Voraussetzungen der Gleichung 4.9 erfüllt.

Hier sei noch erwähnt, dass zum identischen Rückschluss ( $\rho \approx \phi \frac{\alpha I}{h\nu} t$ ) auch eine Lösung

der Kontinuitätsgleichung mit  $\frac{\partial j}{\partial x} \neq 0$  unter Vernachlässigung von Fallen führt [107].

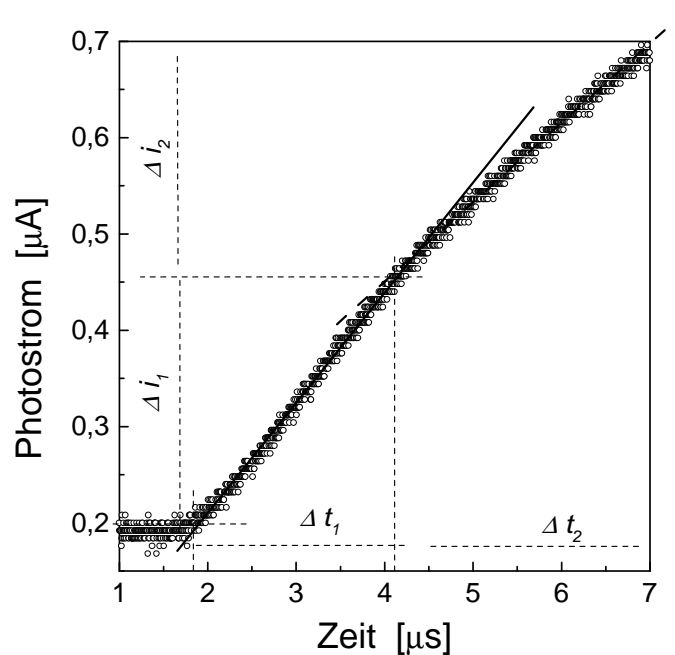
Mittels der Stromgleichung:  $j = e\mu\rho E$  drückt man nun die Photostromdichte durch die Ladungsträgerdichte aus, und erhält eine Beziehung für die Ladungsträgermobilität in der Form:

$$\mu \approx \frac{h\nu}{\phi\alpha I e E} \frac{\Delta j}{\Delta t}. \quad (4.11)$$

Bei Kenntnis der Effizienz der Photogeneration  $\phi$  (z. B. aus dem xerographischen Entladungsexperiment) und des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  erhält man so die Mobilität der freien Ladungsträger aus der Messung der Neigung des Photostromverlaufs  $\Delta j/\Delta t$ .

Es sei betont, dass diese Methode nur für die erste Abschätzung der Ladungsbeweglichkeit gilt, da hier die Ladungsträgermobilität  $\mu$  als eine Konstante betrachtet wird.

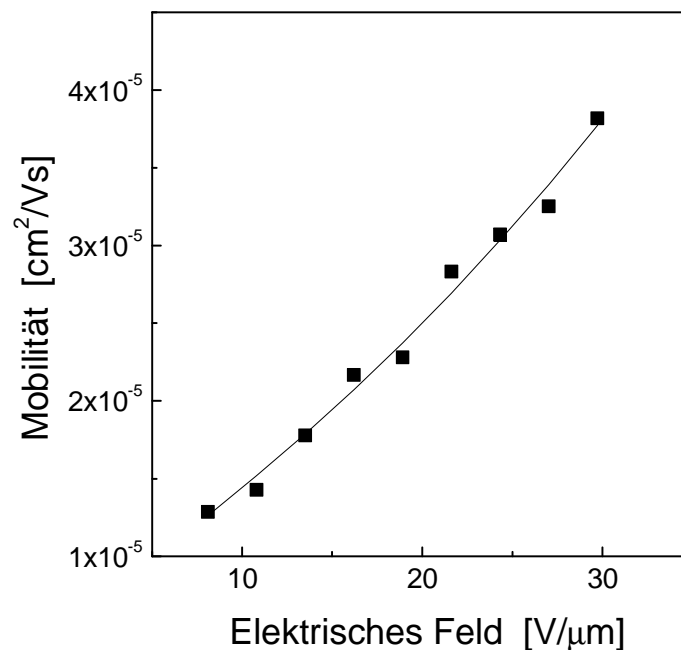
In Abbildung 4.8 ist der typische zeitliche Photostromverlauf nach Einschalten der Beleuchtung gezeigt. Im Zeitraum von einigen Mikrosekunden ist deutlich ein linearer Anstieg des Photostroms zu beobachten. Damit gilt:  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\Delta \rho}{\Delta t}$  und die Gleichung 4.11 ist während dieses Zeitraums gültig.



**Abbildung 4.8:** Typischer Verlauf des Photostroms auf kurzer Zeitskala.

Später geht der Photostrom in eine Phase mit niedriger Steigung über. Bei Raumtemperatur und einem angelegten Feld von  $25 \text{ V}/\mu\text{m}$  ergibt die Abschätzung der Beweglichkeit der freien Ladungsträger aus dem ersten Anstieg einen Wert von ca.  $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bzw. aus dem zweiten Anstieg den Wert von ca.  $2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Der Abfall der Mobilität ist in Hinweis auf die dispersive Natur des Ladungsträgertransports in diesem Komposit.

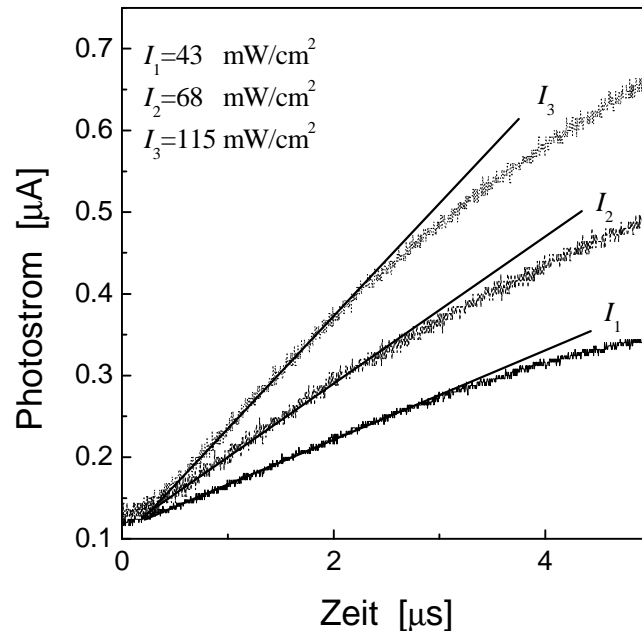
In Abbildung 4.9 ist die bei Raumtemperatur und einer Lichtintensität von ca.  $125 \text{ mW}/\text{cm}^2$  aus dem ersten Photostromanstieg gemessene Feldabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit aufgetragen.



**Abbildung 4.9:** Beweglichkeit der freien Ladungsträger bei Raumtemperatur und bei einer Intensität von  $I = 125 \text{ mW}/\text{cm}^2$ . Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung mit  $\mu \sim \exp(\beta_\mu \sqrt{E})$  bei  $\beta_\mu = 0.0042 \text{ (cm/V)}^{1/2}$ .

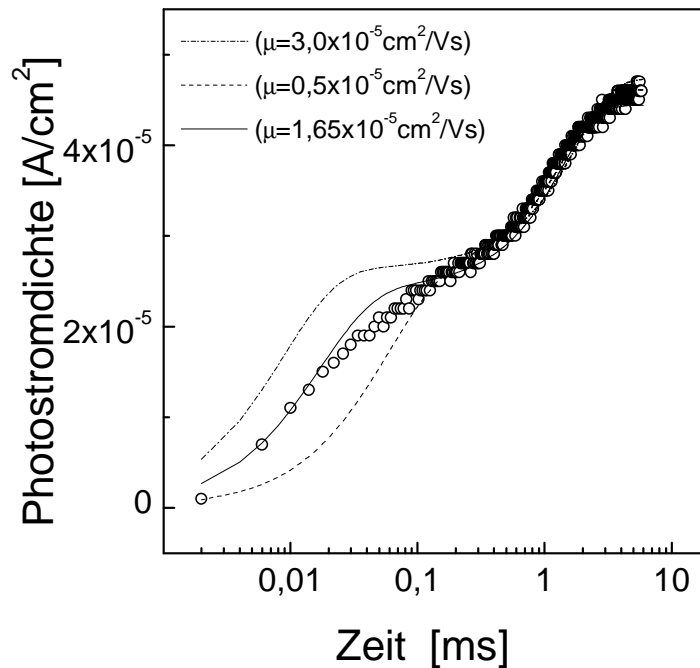
Die Feldabhängigkeit der Mobilität der freien Ladungsträger bei Raumtemperatur wird im gemessene Feldbereich  $1 \times 10^5 - 3 \times 10^5 \text{ V/cm}$  gut durch die typische für organische Materialien Beziehung  $\mu \sim \exp(\beta_\mu \sqrt{E})$  beschrieben [69,70]. Der Verlauf von  $\mu \sim \exp(\beta_\mu \sqrt{E})$  ist in Abbildung 4.9 mit durchgezogener Linie zeigt.

Weiterhin die in Abbildung 4.10 gezeigten Photostromtransiente bestätigen, dass der Anstieg des Photostroms proportional zu eingestrahelter Lichtintensität ist, was in Gleichung 4.9 vorausgesetzt wurde.



**Abbildung 4.10:** Photostromanstieg bei verschiedenen Intensitäten unter einem angelegten Feld von  $27 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

Weiterhin wurde eine Simulationen der Dynamik der Ladungsträgerdichte bei Beleuchtung mit einem kurzen Puls (wie es im Paragraphen 3.2.5 beschrieben ist) durchgeführt. Die Photostromtransienten wurden unter der Annahme unterschiedlicher konstanter Mobilitäten simuliert. Die Ladungsträgerdichte wurde durch die Mobilität in eine Photostromdichte umgerechnet, und mit den experimentellen Daten verglichen. Es fällt auf, dass nur bei einem Wert der Mobilität von ca.  $(1.65 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  die theoretischen und experimentellen Photostromtransiente gut übereinstimmen. Die in Photostromdichte umgerechneten simulierten Ladungsträgerdichte und die bei einer Lichtintensität von  $100 \text{ mW/cm}^2$  und bei angelegtem Feld von ca.  $25 \text{ V}/\mu\text{m}$  gemessene Photostromtransiente sind in Abbildung 4.11 zusammen dargestellt.



**Abbildung 4.11:** Einfluss der Mobilität der freien Ladungsträger auf den zeitlichen Verlauf des Photostroms. Offene Kreise zeigen die experimentellen Daten, Linien die unter Annahme der unterschiedlichen Mobilitäten simulierten Daten.

Natürlich erfordert eine Anpassung der bei unterschiedlichen Beweglichkeiten simulierten Daten an die experimentellen Daten auch unterschiedliche Werte der anderen photoelektrischen Parameter, die die Rekombination der Ladungsträger und Einfang in Fallen beschreiben. Dies wird im nächsten Paragraphen ausführlich diskutiert.

#### 4.5 Photoleitfähigkeit mit kurzen Pulsen – flache Fallen

Die Analyse des Photostroms bei Beleuchtung mit einem kurzen einzelnen Lichtpuls ermöglicht die Schlussfolgerung, dass das dynamische Verhalten der Dichte der photogenerierten Ladungsträger in diesem Zeitbereich vollständig durch das Füllen und Entleeren eines Fallentyps erklärt werden kann. Aus den in Abbildung 4.11 gezeigten Simulationen ergaben sich unter der Annahme einer konstanten Mobilität der Ladungsträger die in Tabelle 4.1 aufgeführten Werte der photoelektrischen Parameter.

**Tabelle 4.1:** Simulationsparameter bei Annahme von unterschiedlichen Mobilitäten.

Beweglichkeit $\mu$ , [cm <sup>2</sup> /Vs]	Rekombination		Einfangskoeffizient $\gamma_T$ , [cm <sup>3</sup> /s]	Fallendichte $N_T$ , [cm <sup>-3</sup> ]
	$\gamma_R = \frac{e\mu}{\epsilon_0\epsilon}$	$\gamma_R$ , [cm <sup>3</sup> /s]		
$0,5 \times 10^{-5}$	$0.26 \times 10^{-11}$	$0.33 \times 10^{-11}$	$0.6 \times 10^{-11}$	$2.7 \times 10^{15}$
$1,65 \times 10^{-5}$	$0.85 \times 10^{-11}$	$1.15 \times 10^{-11}$	$2.15 \times 10^{-11}$	$2.55 \times 10^{15}$
$3 \times 10^{-5}$	$1.55 \times 10^{-11}$	$1.6 \times 10^{-11}$	$2.8 \times 10^{-11}$	$3.55 \times 10^{15}$

In allen Fällen sind die aus den Fit erhaltenen Rekombinationskoeffizienten mit den durch die Langevin-Theorie  $\gamma_R = \frac{e\mu}{\epsilon_0\epsilon}$  bei  $\epsilon = 3.5$  vorausgesagten Werten vergleichbar (siehe Spalten 2 und 3 in Tabelle 4.1). Außerdem fällt auf, dass der Einfangskoeffizient in allen Fällen höher als der Rekombinationskoeffizient ist. Dies widerspricht aber den in Abbildung 4.1 gezeigten Strom-Spannungs-Kennlinien des Photostroms, welche auf ein langsames Füllen der Fallen hinweisen. Dieser Widerspruch kann durch die Anwesenheit eines zweiten Fallentyps mit niedrigerem Einfangskoeffizienten erklärt werden.

Die Simulation des zeitlichen Photostromverlaufs gibt gleichzeitig Informationen über die Dynamik des Füllens der Fallen und die Rekombination der Ladungsträger. In Abbildung 4.12 ist das simulierte transiente Verhalten der Dichte freier Ladungsträger  $\rho$ , der Dichte gefüllter Fallen  $N_T^+$  und der Dichte ionisierter Sensibilisatoren gezeigt.

Im zeitlichen Verlauf der Ladungsträgerdichte sind deutlich zwei Plateaus zu sehen. Offensichtlich entspricht das erste Plateau im Verlauf der Ladungsträgerdichte dem Fall, dass die Generationsrate gleich der Rate des Füllens der Fallen ist. Die Ladungsträgerdichte  $\rho_1$  ist in diesem Fall proportional zur Lichtintensität.

$$\rho_1 \approx \frac{\phi \alpha I}{h\nu \gamma_T N_T} \quad (4.12)$$

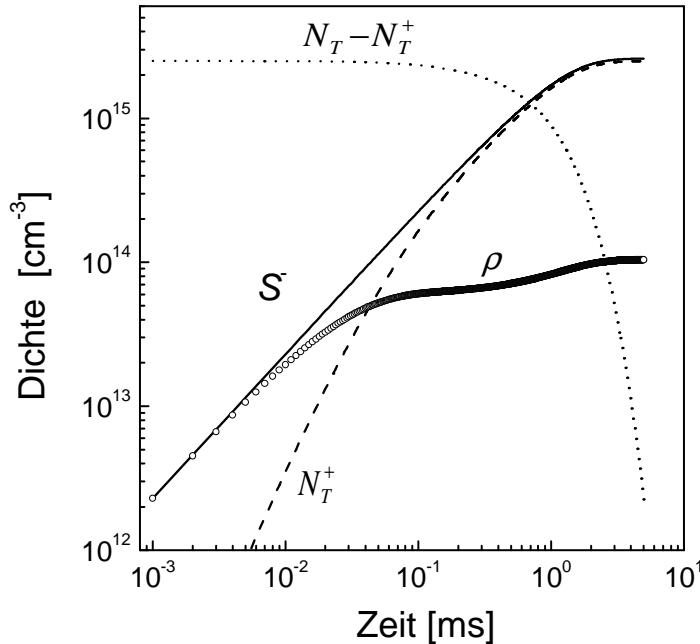
Das zweite Plateau wird nach dem fast vollständigen Füllen der Fallen erreicht. Der Gleichgewichtswert der freien Ladungsträgerdichte ist hier durch gleiche Raten für Generierung und Rekombination gegeben.

$$\frac{\phi \alpha I}{h\nu} = \gamma_R \rho_2 S^- \quad (4.13)$$

Unter der Annahme, dass  $S^- = \rho + N_T^+ \approx N_T^+$  sollte die Ladungsträgerdichte im zweiten Plateau  $\rho_2$  ebenfalls proportional zur Intensität sein.

$$\rho_2 \approx \frac{\phi \alpha I}{h\nu \gamma_R N_T^+} \quad (4.14)$$

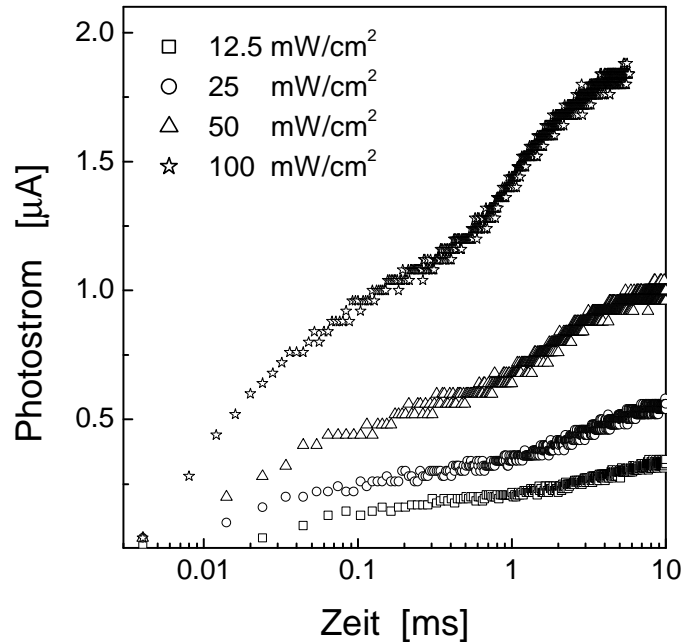
Somit ist das Verhältnis der Ladungsträgerdichte und damit das Verhältnis der entsprechenden Photoströme in den beiden Plateaus gleich dem Verhältnis der Rekombinations- und Einfangkoeffizienten  $i_1/i_2 = \gamma_R/\gamma_T$ . Hier sei erwähnt, dass die letzte Beziehung für den Fall des kompletten Füllens der Fallen gilt. Im allgemeinen Fall muss das Verhältnis  $N_T^+/N_T$  berücksichtigt werden.



**Abbildung 4.12:** Simulation des zeitlichen Verlaufs der Dichte freier Ladungsträger ( $\rho$ ), Dichte der aktiven ( $N_T - N_T^+$ ) bzw. gefüllten ( $N_T^+$ ) Fallen und Dichte der Rekombinationszentren ( $S^-$ ). Die verwendeten Parameter sind:  $\gamma_R = 9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\gamma_T = 1.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta_T = 0 \text{ s}^{-1}$ , und  $N_T = 3.75 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

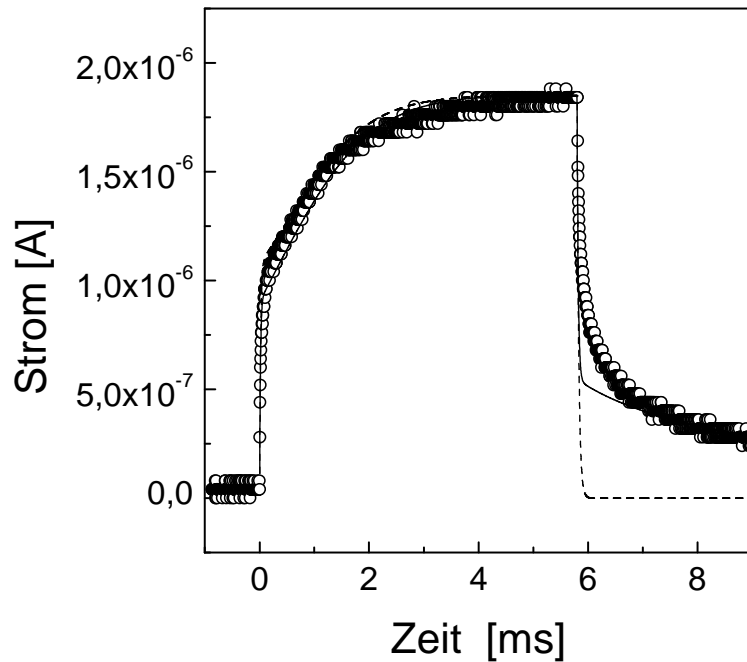


Beide Plateauwerte des Photostroms ( $\rho_1$  und  $\rho_2$ ) sollten nach den oben hergeleiteten Beziehungen proportional der Intensität aussteigen (siehe Gleichungen 4.12, 4.14). Dies wird durch die in Abbildung 4.13 gezeigten Daten experimentell bestätigt.



**Abbildung 4.13:** Photoströme bei Einzelpulsbeleuchtung bei Raumtemperatur unter einem angelegtem Feld von  $27 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

Die in Abbildung 4.11 gezeigten Simulationen wurden ohne Berücksichtigung des Entleerens der Fallen durchgeführt. Wie schnell findet das Fallenentleeren statt kann durch die Beobachtung des Photostromabfalls nach dem Ende der Beleuchtung abgeschätzt werden. Deshalb wurde zur Bestimmung aller Trap-Parameter ein kompletter Einzelpuls gemessen und simuliert. Die Simulationsergebnisse sowie die gemessene Photostromtransiente sind in Abbildung 4.14 zusammen dargestellt. Dabei zeigt die durchgezogene Linie die theoretische Kurve für einen hohen Entleerungskoeffizienten ( $\beta_T = 400 \text{ s}^{-1}$ ) und die gestrichelte Linie die Simulation ohne Berücksichtigung des Entleerens der Fallen ( $\beta_T = 0$ ). Es fällt auf, dass der graduelle Abfall des Photostroms nach dem Lichtpuls nur mit einem hohen Entleerungskoeffizienten simuliert werden kann.



**Abbildung 4.14:** Experimenteller (Symbole) und simulierter zeitlicher Stromverlauf bei Einzelpulsbeleuchtung mit  $I = 100 \text{ mW/cm}^2$  und  $E = 27 \text{ V/}\mu\text{m}$ . Die durchgezogene Linie zeigt eine Simulation unter Berücksichtigung des Entleerens der Fallen mit  $\beta_T = 400 \text{ s}^{-1}$ , die gestrichelte Kurve eine Simulation mit  $\beta_T = 0$ .

Aufgrund des hohen Entleerungskoeffizienten wird dieser Fallentyp weiterhin als flache Falle bezeichnet und die entsprechenden Parameter durch den Index „T“ gekennzeichnet. Die Simulationsparameter für eine optimale, in Abbildung 4.14 mit durchzogener Linie gezeigte Anpassung sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

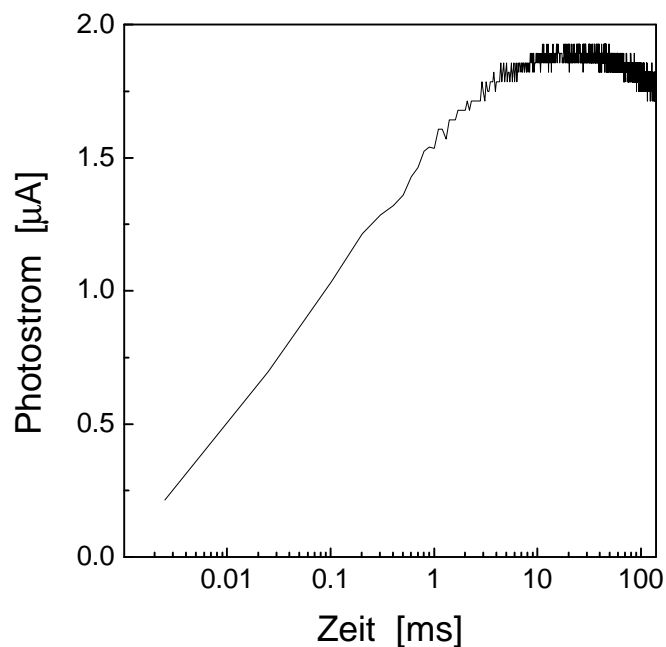
**Tabelle 4.2:** Simulationsparameter des Photostroms bei Beleuchtung mit einem kurzen Einzelpuls bei  $100 \text{ mW/cm}^2$  und einem Feld von ca.  $27 \text{ V/}\mu\text{m}$ .

$\gamma_R = \frac{e\mu}{\epsilon_0\epsilon}$	$\gamma_R$ [cm <sup>3</sup> /s]	$\gamma_T$ [cm <sup>3</sup> /s]	$\beta_T$ [s <sup>-1</sup> ]	$N_T$ [cm <sup>-3</sup> ]
$0.85 \times 10^{-11}$	$(1 \pm 0.2) \times 10^{-11}$	$(1.6 \pm 0.4) \times 10^{-11}$	$300 \pm 125$	$(3 \pm 0.5) \times 10^{15}$

Eine detaillierte Diskussion zur Auswertung der Experimente mit kurzen Lichtpulsen ist in Paragraphen 3.2.5 zu finden.

## 4.6 Photoleitfähigkeit mit langen Pulsen – tiefe Fallen

Bei Beleuchtung mit längeren Pulsen ist zu beobachten, dass der Photostrom nach dem Erreichen seines zweiten Plateauwerts wieder abfällt. Dies kann durch das Füllen eines zweiten Fallentyps und damit der Erhöhung der Dichte der Rekombinationszentren erklärt werden. Dieser Fallentyp wird im folgendem mit dem Index „M“ bezeichnet. Eine typische Stromtransiente nach Beleuchtung mit einem isolierten Puls von ca. 150 ms ist in Abbildung 4.15 aufgetragen. Bei der Messung der langen Pulse war die Zeitauflösung der Apparatur ca. 80  $\mu$ s. Deshalb ist das erste Plateau nicht erkennbar.

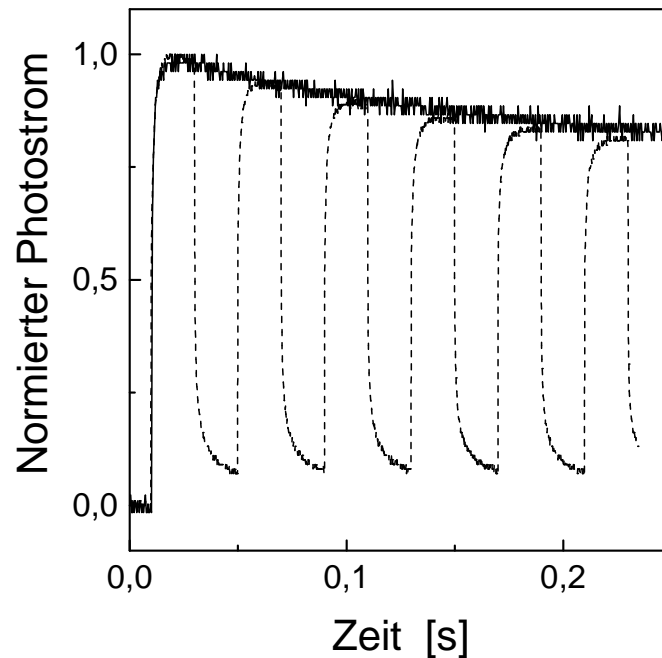


**Abbildung 4.15:** Typischer Photostrom nach Beleuchtung mit einem ca. 150 ms langen Einzelpuls bei  $100 \text{ mW/cm}^2$  und einem angelegten Feld von  $25 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

Da der Photostromabfall sich nur bei Beleuchtung mit einem relativ langen Puls zeigt, wurde angenommen, dass das Füllen dieses zweiten Fallentyps ein langsamer Prozess ist, und damit der Einfangkoeffizient für den zweiten Fallentyp viel kleiner als für den der flachen Fallen ist. Diese Annahme erlaubt es, die beiden Fallentypen separat zu betrachten.

Wenn die Probe statt mit einem langen Einzelpuls mit einer Pulsfolge beleuchtet wird, nimmt der Photostrom kontinuierlich innerhalb der Pulsfolge ab. Hier sei erwähnt, dass dazu die

Lichtintensität genügend groß sein muss, um das komplette Füllen der flachen Fallen innerhalb des ersten Pulses zu erreichen. Der Photostromabfall während Beleuchtung mit Pulsfolge weist darauf hin, dass die Ladungsträger in Fallen eingefangen werden und dort während der unbeleuchtenden Pause zwischen den benachbarten Pulsen verweilen. In Abbildung 4.16 ist als Beispiel die bei einem langen Einzelpuls von ca. 300 ms gemessene Stromtransiente mit dem Photostrom unter Beleuchtung mit einer Pulsfolge mit 25 Hz bei  $I = 100 \text{ mW/cm}^2$  zusammen aufgetragen.



**Abbildung 4.16:** Der zeitliche Photostromverlauf bei Beleuchtung mit  $100 \text{ mW/cm}^2$ . Durchgezogene Linie - einzelner langer Puls, gestrichelte Linie - Pulsfolge mit einer Wiederholungsfrequenz von 25 Hz.

Da die Verweildauer der Ladungsträger durch das Entleeren der Fallen bestimmt ist, kann daraus ein erster qualitativer Rückschluss auf den Entleerungskoeffizienten  $\beta_M$ , und somit auf die Fallentiefe, gemacht werden. Die betrachtete gepulste Messung ergibt  $\beta_M \ll 50 \text{ s}^{-1}$  (Wiederholungsfrequenz der Pulsfolge 25 Hz), was viel kleiner als  $\beta_T$  ist. Der zweite Fallentyp wird damit als „tiefe Fallen“ bezeichnet.

Eine quantitative Bestimmung der relevanten Trap-Parameter, nämlich Fallendichte  $N_M$ , Einfangkoeffizienten  $\gamma_M$ , Entleerungskoeffizienten  $\beta_M$ , ist durch die Auswertung der stationären Photoleitfähigkeit als Funktion der Intensität möglich.

Bei Vernachlässigung flacher Fallen ist das dynamische Gleichgewicht durch:

$$\frac{\partial N_M^+}{\partial t} = \gamma_M \rho (N_M - N_M^+) - \beta_M N_M^+ = 0. \quad (4.15)$$

gegeben. Dadurch ist die Dichte der gefüllten Fallen eine Funktion der freien Ladungsträgerdichte:

$$N_M^+ = \left( \frac{\rho}{\beta_M / \gamma_M + \rho} \right) N_M. \quad (4.16)$$

Andererseits ist im Photogleichgewicht unter kontinuierlicher Belichtung die Dichte der photoinduzierten Ladungsträger nur durch Photogeneration und Rekombination der Ladungsträger bestimmt.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \phi \frac{\alpha I}{h\nu} - \gamma_R \rho S^- = 0 \quad \Rightarrow \quad \phi \frac{\alpha I}{h\nu} = \gamma_R \rho S^- = \gamma_R \rho (\rho + N_M^+) \quad (4.17)$$

Unter Berücksichtigung von  $N_M^+$  aus Beziehung 4.16 erhält man eine kubische Gleichung, die die Intensitätsabhängigkeit der Dichte der freien Ladungsträger beschreibt.

$$\rho^3 + \rho^2 \left( N_M + \frac{\beta_M}{\gamma_M} \right) - \phi \frac{\alpha I}{\gamma_R h\nu} \rho = \phi \frac{\alpha I}{\gamma_R h\nu} \frac{\beta_M}{\gamma_M} \quad (4.18)$$

Da aber für niedrige Lichtintensitäten ( $< 1 \text{ W/cm}^2$ ) die Dichte der freien Ladungsträger viel kleiner als die Dichte der gefüllten Fallen  $\rho \ll N_M^+$  sein sollte, kann eine einfache Gleichung für die Dichte photogenerierter Ladungsträger und damit für den Photostrom als Funktion der eingestrahlten Lichtintensität hergeleitet werden:

$$\rho(I) = \frac{1}{2} \frac{\phi \alpha I}{h\nu \gamma_R N_M} \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{4h\nu \gamma_R N_M \beta_M}{\phi \alpha I \gamma_T}} \right] \quad (4.19)$$

Unter Berücksichtigung der flachen Fallen ergibt sich für die Dichte der freien Ladungsträger im Gleichgewicht wieder eine kubische Gleichung:

$$a\rho^3 + b\rho^2 - c\rho = d \quad (4.20)$$

mit Koeffizienten:

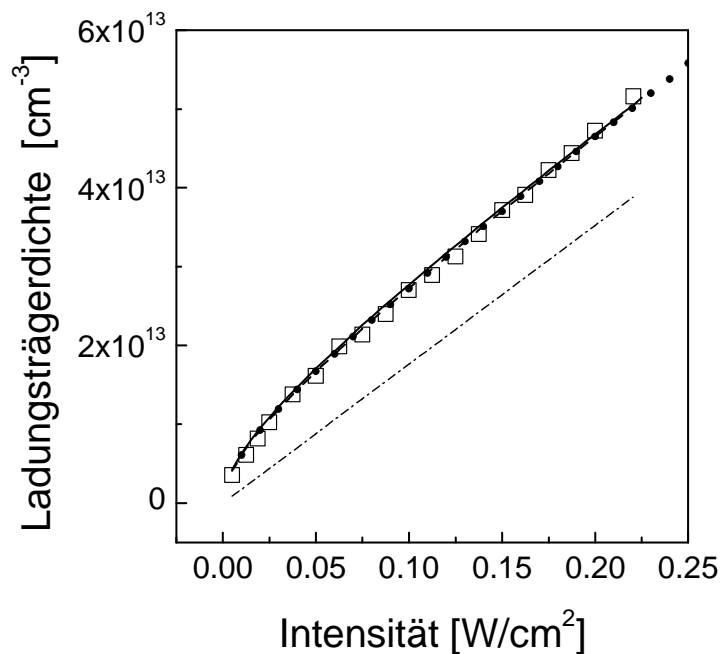
$$a = \gamma_R(N_M + N_T)$$

$$b = [\gamma_R(N_M \frac{\beta_T}{\gamma_T} + N_T \frac{\beta_M}{\gamma_M}) - \phi \frac{\alpha I}{h\nu}]$$

$$c = \phi \frac{\alpha I}{h\nu} (\frac{\beta_T}{\gamma_T} + \frac{\beta_M}{\gamma_M})$$

$$d = \phi \frac{\alpha I}{h\nu} (\frac{\beta_T}{\gamma_T} \times \frac{\beta_M}{\gamma_M})$$

In Abbildung 4.17 ist die im Photogleichgewicht gemessene und die nach Gleichungen 4.18, 4.19 und 4.20 berechnete Intensitätsabhängigkeit der photoinduzierten Ladungsträger dargestellt.



**Abbildung 4.17:** Stationäre Intensitätsabhängigkeit der Dichte der photogenerierten Ladungsträger bei Raumtemperatur und unter einem angelegten Feld von ca. 27 V/ $\mu\text{m}$ . Gemessene Daten sind durch Symbole (offene Quadrate) gezeigt. Die durchgezogene Linie zeigt die nach Gleichung 4.19 ( $S^- = N_M^+$ ) simulierten Werte, die Punkte die nach 4.18 ( $S^- \approx \rho + N_M^+$ ) simulierten und die gestrichelte Linie die nach Gleichung 4.20 ( $S^- = N_M^+ + N_T^+$ ) berechneten Daten. Die strichpunktierte Linie zeigt zusätzlich den nach Gleichung 4.19 simulierten Verlauf mit  $\beta_M = 0$ .

Weiterhin wurde überprüft, in welchem Intensitätsbereich die Annahme von  $\rho \ll N_M^+$  für das untersuchte Material gültig ist. In Abbildung 4.17 ist der theoretische nach Formel 4.18 berechnete Verlauf der Dichte der freien Ladungsträger durch die punktierte Linie gezeigt. Die durchgezogene Linie dort repräsentiert den nach Gleichung 4.19 bei sonst identischen Werten von  $\gamma_R \times N_M$  und  $\beta_M / \gamma_M$  berechneten Verlauf. Die beiden Kurven stimmen im gemessenen Intensitätsbereich absolut überein, eine merkliche Abweichung wurde nur für Intensitäten  $I > 1.5 \text{ W/cm}^2$  beobachtet. Deshalb kann im untersuchten Intensitätsbereich (1-200 mW/cm<sup>2</sup>) die Lichtintensitätsabhängigkeit durch die Gleichung 4.19 beschrieben werden.

Beim Einsetzen der im vorherigen Paragraphen bestimmten Werte für den Rekombinationskoeffizienten ( $\gamma_R$ ) und für die Parameter der flachen Fallen ( $\gamma_T$ ,  $\beta_T$ ,  $N_T$ ) zeigte die Lösung dieser Gleichung einen Kurvenverlauf  $\rho \sim f(I)$ , der identisch mit dem nach Gleichung 4.19 berechnetem Verlauf ist, falls statt  $N_M$  in Gleichung 4.19 die Summe von Dichten beider Fallen ( $N_T + N_M$ ) eingesetzt wird. Hier sei betont, dass dies aber nicht allgemein gültig ist, sondern ein Spezialfall ist, der von den Parametern abhängt. In Abbildung 4.17 ist das Ergebnis der Lösung der Gleichung 4.20 mit einer gestrichelten Linie gezeigt.

Die experimentelle Intensitätsabhängigkeit wurde bei kontinuierlicher Bestrahlung mit 690 nm, einem angelegten elektrischen Feld von  $27 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$  und bei Raumtemperatur erhalten. Die Abweichung vom linearen Verlauf des Photostroms ( $a \sim 0.72$ ) kann durch einen relativ hohen Entleerungskoeffizienten interpretiert werden. Dies ist anschaulich in Abbildung 4.17 dargestellt, die strichpunktierte Linie zeigt den theoretischen Photostromverlauf, wenn alle eingefangenen Ladungsträger in den Fallen verbleiben ( $\beta_M = 0$ ).

Bei gegebenen Absorptionskoeffizienten und Photogenerationseffizienz wird die Intensitätsabhängigkeit der stationären Ladungsträgerdichte (des Photostroms) durch das Produkt des Rekombinationskoeffizienten und der Dichte der aktiven Fallen ( $\gamma_R N_M$ ), sowie durch den Quotient des Entleerungs- und des Einfangkoeffizienten ( $\beta_M / \gamma_M$ ) bestimmt. Diese Größen werden bei Annahme der im vorherigen Paragraphen aufgelisteten Werte für den Rekombinationskoeffizienten und die Parameter der flachen Fallen ( $N_T$ ,  $\gamma_T$ , und  $\beta_T$ ) aus der Anpassung an gemessener Intensitätsabhängigkeit bestimmt. Der Fit der experimentellen Daten mit Gleichung 4.19 bzw. 4.20 zeigt eine hervorragende Übereinstimmung zwischen gemessenen und theoretischen Daten. Unter Berücksichtigung der flachen Fallen ergeben sich die folgenden Werte: Fallendichte  $N_M = (1.5 \pm 0.3) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  und  $\beta_M / \gamma_M = (1.5 \pm 0.2) \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

Es ist leicht einzusehen, dass in Gleichung 4.19 der Term:

$$\frac{1}{2} \frac{1}{\gamma_R N_M} \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{4h\nu\gamma_R N_M \beta_M}{\phi\alpha l \gamma_M}} \right] = \tau \quad (4.21)$$

die Lebensdauer der photogenerierten Ladungsträger darstellt. Diese zeigt im Gleichgewicht für  $\beta_M \neq 0$  eine deutliche Abhängigkeit von der eingestrahnten Lichtintensität, besonders im Bereich niedriger Intensitäten. Die Ursache dafür ist der hohe Entleerungskoeffizient. Dies führt zur Intensitätsabhängigkeit der Dichte gefüllter Fallen und damit zur intensitätsabhängigen Dichte der Rekombinationszentren.

Anschließend sollen noch kurz zwei Grenzfälle diskutiert werden.

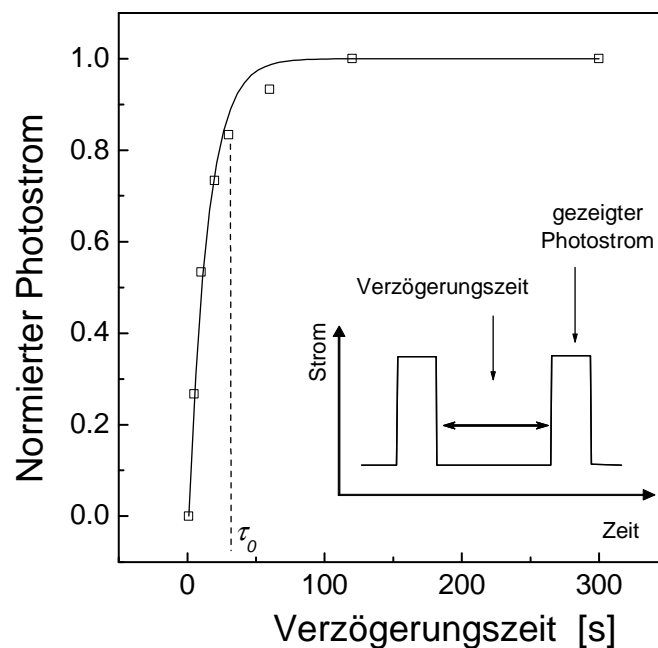
1. Bei niedrigem Entleerungskoeffizienten ( $\beta_M \rightarrow 0$ ) sind nach einer gewissen Zeit alle Fallen unabhängig von der Lichtintensität komplett gefüllt. Die Lichtintensität bestimmt nur die Füllungszeit, hat aber keinen Einfluss auf den Grad der Füllung. Deshalb steigt der stationäre Wert der Dichte der freien Ladungsträger (und damit der Photostrom) proportional zur eingestrahnten Lichtintensität.
2. Bei schnellem Detrapping ( $\beta_M \neq 0$ ) ist nach einer gewissen Zeit der Einfang der Ladungsträger in Fallen und deren Befreiung im Gleichgewicht. Die Dichte getrappter Ladungsträger wird dann durch die Lichtintensität bestimmt. Die besetzten Fallen sind quasi ein Reservoir für freie Ladungsträger und die Ladungsträgerdichte als Funktion der eingestrahnten Lichtintensität folgt einem Wurzelgesetz.

In diesem Zusammenhang kann die strikt lineare Intensitätsabhängigkeit des Photostroms bei Temperaturen nahe oder kleiner  $T_g$  durch das Einfrieren thermischer Bewegung und damit einer drastischen Verringerung von  $\beta_M$  erklärt werden.

Wie oben erwähnt erlaubt die Anpassung an der gemessenen Lichtintensitätsabhängigkeit des Photostroms die Bestimmung der Fallendichte und des Verhältnisses zwischen Entleerungs- und Einfangkoeffizienten  $\beta_M/\gamma_M$  (siehe Abbildung 4.17). Das erhaltende Verhältnis  $\beta_M/\gamma_M$  bestimmt aber nur den stationären Wert der Dichte gefüllter Fallen. Dieser wird benötigt, um die Amplitude des entstehenden Raumladungsfelds abzuschätzen. Die Dynamik des Fallenfüllens wird aber hauptsächlich durch den Einfangkoeffizienten bestimmt. Damit stellt sich die Frage, wie die Parameter  $\beta_M$  und  $\gamma_M$  separat bestimmt werden können.



Bei Analyse der in Abbildung 4.16 gezeigten Photoströme bei Beleuchtung mit einer Pulsfolge wurde gezeigt, dass die Verweildauer der Ladungsträger in tiefen Fallen größer als die unbeleuchtete Zeit zwischen den benachbarten Pulsen war. Offensichtlich kann man aber durch die Verlängerung der Zeit dieser Pause eine Situation erreichen, bei der ist der Photostrom im zweiten Puls der Pulsfolge genau so hoch als beim Ersten. Das weist darauf hin, dass die Dichte der Rekombinationszentren (somit die Dichte der gefüllten Fallen) bei beiden Pulsen gleich ist. Daraus lässt sich die Zeit definieren, die die Ladungsträger brauchen, um aus den tiefen Fallen auszukommen. Für die experimentelle Abschätzung der Verweildauer wurden deshalb Doppelpulsexperimente mit zwei Lichtpulsen im definierten Abstand durchgeführt. Die Aufgabe des ersten Lichtpulses ist es, das Regime des Füllens der tiefen Fallen zu erreichen. Dafür muss die Beleuchtungsdosis des ersten Pulses hoch genug sein. Das Photostrommaximum des zweiten Lichtpulses wurde dann in Abhängigkeit von der Zwischenpulsverzögerungszeit gemessen. In Abbildung 4.18. sind die gemessenen Photoströme unter einem angelegten elektrischen Feld von ca. 25 V/μm und einer Lichtintensität von 100 mW/cm<sup>2</sup> als Funktion der Verzögerungszeit aufgetragen.



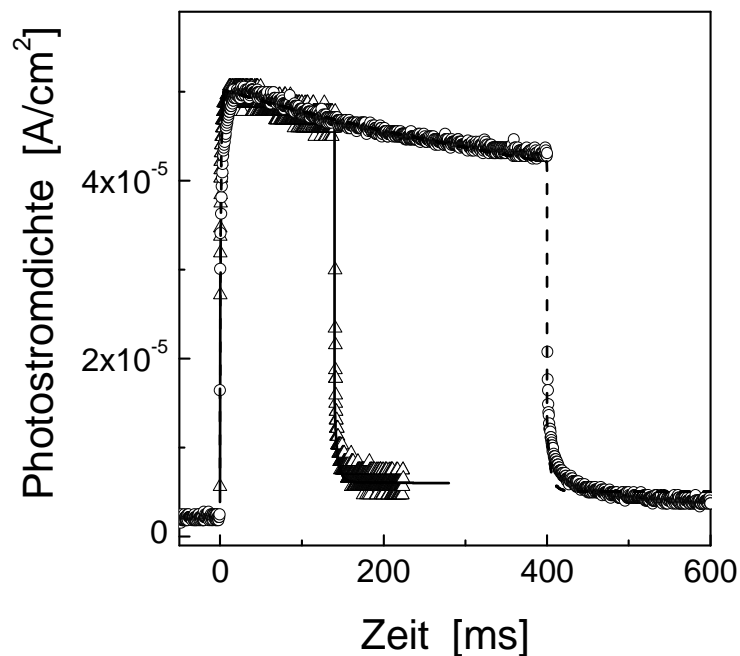
**Abbildung 4.18:** Photostromwerte des zweiten Pulses (Quadrate) als Funktion der Verzögerungszeit zwischen den Pulsen. Die durchgezogene Linie zeigt eine Anpassung mit einem einfachen exponentiellen Anstieg.

Der Kurvenverlauf hat ein nahezu exponentielles Verhalten, der Photostrom nimmt mit der Verzögerungszeit zu. Nach einer gewissen Verzögerungszeit erreicht der Photostrom eine Sättigung. Die Zeitkonstante  $\tau_0$  ist deshalb die durchschnittliche Verweildauer, welche der reziproken Größe des Entleerungskoeffizienten  $\beta_M$  entspricht. Deshalb können aus der in Abbildung 4.17 gezeigten Anpassung und aus Doppelpulsexperiment alle Parameter tiefer Falle bestimmt werden. Die sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

**Tabelle 4.3:** Charakteristische Parameter der tiefen Fallen bei  $I = 100 \text{ mW/cm}^2$  und  $E = 25 \text{ V/\mu m}$ .

$\beta_M$ [s <sup>-1</sup> ]	$\gamma_M$ [cm <sup>3</sup> /s]	$N_M$ [cm <sup>-3</sup> ]
0.025±0.005	(2±0.2)×10 <sup>-15</sup>	(1.5±0.3)×10 <sup>16</sup>

Mit den aus den bisher beschriebenen Messungen erhaltenen Parametern wurden abschließend Simulationen der Photostromtransienten unter Beleuchtung mit langen Einzelpulsen durchgeführt. Die Simulationsergebnisse und gemessenen Daten sind in Abbildung 4.19 zusammen dargestellt.



**Abbildung 4.19:** Experimenteller (Symbole) und simulierter (Linie) Photostromverlauf unter Beleuchtung mit einem langen Einzelpuls bei  $100 \text{ mW/cm}^2$  (Dreiecke - 140 ms, Kreise - 600 ms Pulslänge).

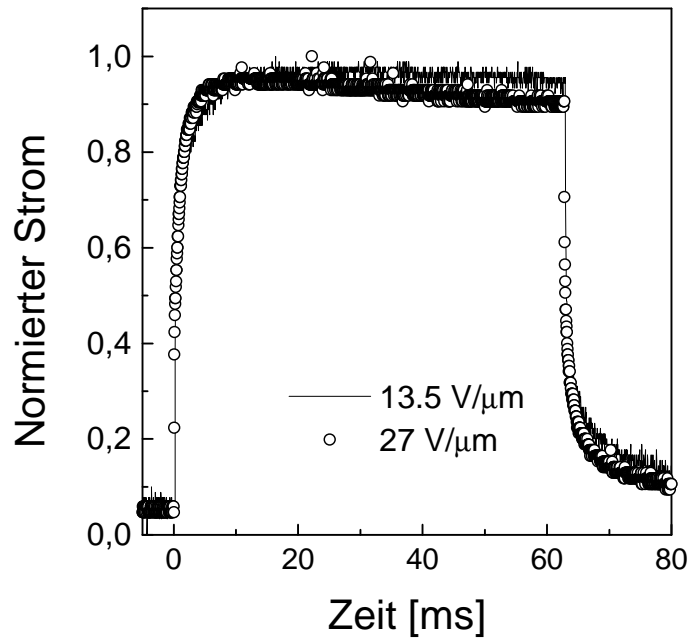
Als Beispiel sind hier die Photostromtransiente unter Beleuchtung mit einzelmem Puls unterschiedlicher Länge (140- und 400 ms) gezeigt. Die simulierten und gemessenen Kurven stimmen gut überein, wobei für eine optimale Anpassung eine geringfügige Veränderung der Parameter tiefer Fallen notwendig war. Die Simulationsparameter sind in Tabelle 4.4 aufgelistet.

**Tabelle 4.4** Die Simulationsparameter bestimmten aus der Anpassung nach Gleichung 3.4 simulierter Photostromtransiente an experimentellen Photostromdaten.

$\gamma_R \times 10^{-11}$ [cm <sup>3</sup> /s]	Flache Fallen			Tiefe Fallen		
	$\gamma_T \times 10^{-11}$ [cm <sup>3</sup> /s]	$\beta_T$ [s <sup>-1</sup> ]	$N_T \times 10^{15}$ [cm <sup>-3</sup> ]	$\gamma_M \times 10^{-15}$ [cm <sup>3</sup> /s]	$\beta_M$ [s <sup>-1</sup> ]	$N_M \times 10^{16}$ [cm <sup>-3</sup> ]
1±0.2	1.6±0.4	300±125	3±0.5	1.8	0.025	1.7±0.3

Abschließend sei noch bemerkt, dass bei Einzelpulsbelichtung bei unterschiedlichen Feldern ein merklicher Unterschied in der Photostromtransiente (Abfall des Photostroms) beobachtet wurde. Dieser Abfall des Photostroms wird durch das Produkt  $\gamma_M \times N_M$  bestimmt wird. Bei Annahme einer konstanten Fallendichte  $N_M$  ist deshalb zu vermuten, dass der Einfangkoeffizient eine Feldabhängigkeit aufweist. In Abbildung 4.20 sind als Beispiel die Photoströme bei Einzelpulsbelichtung unter zwei Feldern (13.5 und 27 V/μm) dargestellt.

Zur Abschätzung der Feldabhängigkeit des Einfangkoeffizienten wurde der Photostromabfall bei unterschiedlichen Feldern simuliert. Die Auswertung der simulierten Daten ist leider nicht eindeutig. Bei der Auswertung muss die Feldabhängigkeit der anderen Größen (Mobilität, Photogenerationseffizienz, Parameter der flachen Fallen) berücksichtigt werden. Aus diesem Grund entsteht ein großer Fehler bei der Bestimmung der Feldabhängigkeit des Einfangkoeffizienten. Tendenziell nimmt der Einfangkoeffizient mit steigendem elektrischem Feld zu, es gibt jedoch eine zu große Streuung der Werte, um aus den experimentellen Daten eine theoretische Deutung abzuleiten.



**Abbildung 4.20:** Photostromtransiente bei unterschiedlichen Feldern.

Obwohl die quantitative Feldabhängigkeit des Einfangkoeffizienten (aus der Simulation des Photostromabfalls) nicht korrekt ist, folgt aus allgemeinen Betrachtungen, dass der Einfangkoeffizient durch den Wirkungsquerschnitt der Fallen und die Geschwindigkeit der Ladungsträger bestimmt wird, die Schlussfolgerung, dass der Einfangkoeffizient mit der Beweglichkeit der Ladungsträger korreliert. Die Feldabhängigkeit des Einfangkoeffizienten wird dabei durch  $\gamma_T \sim \exp[\sqrt{E}]$  bestimmt.

#### 4.7 Simulation des PR Verhaltens

Wie in Kapitel 2 diskutiert bestimmt sich die photorefraktive Ansprechzeit durch die Zeit der Bildung des Raumladungsfelds und durch die Zeit der elektrooptischen Antwort des Materials. Dabei wird die Feldbildungszeit durch drei wesentliche Prozesse limitiert und damit durch drei Zeiten bestimmt: a) die Zeit, die nötig ist, um ein Gleichgewicht zwischen freien Ladungsträgern und ionisierten Sensibilisatormolekülen herzustellen (Pochi Yeh Photogenerationslimit); b) die Zeit, die die photogenerierten Ladungsträger für den Transport

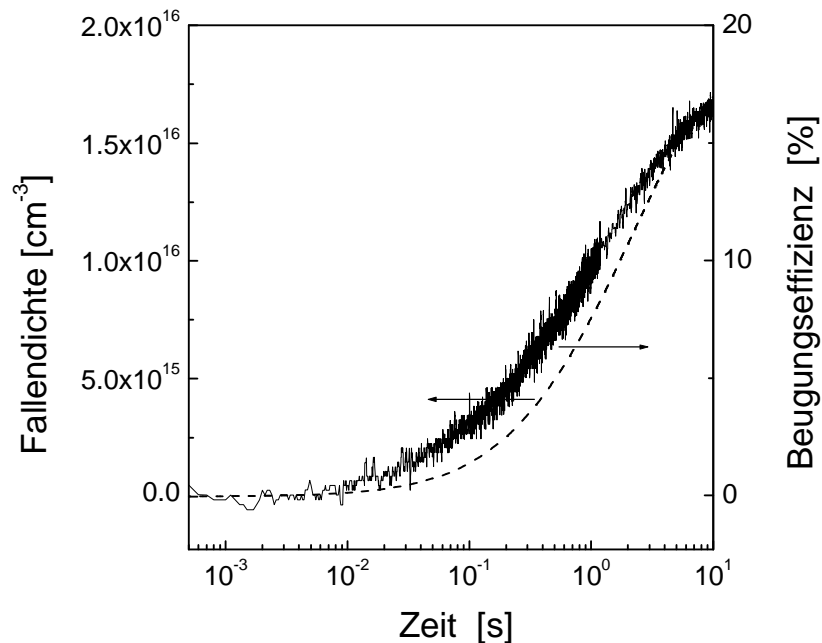
zu den Fallenzuständen brauchen (Transportlimit), und c) die Zeit, die zum Füllung der tiefen Fallen benötigt wird. Die Feldebildungszeit der TPD-PPV-basierten Proben im Photogenerationslimit wurde bereits im Paragraphen 4.3 bestimmt. Aufgrund der hohen Effizienz der Ladungsträgergenerierung liegt sie im Bereich von Submillisekunden. Die Transportzeit wird durch dielektrische Konstante des Materials, Photoleitfähigkeit und Driftlänge der Ladungsträger festgelegt. Im hier untersuchten Material kann für diese Zeit ein Wert von 3-6 ms abgeschätzt werden (siehe Paragraph 4.2). Identisch zur Pochi Yeh Betrachtung [39] kann die kürzeste Zeit des Füllens der Fallen durch die Photogeneration der für die gegebene Fallendichte benötigte Zahl der Ladungsträger bestimmt werden [104].

$$\tau = \frac{N_M}{\phi \alpha I / h\nu} \quad (4.22)$$

Bei einer Dichte der tiefen Falle von ca.  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  liegt diese Zeit im Bereich von 0.01 s bei einem Feld von 60 V/ $\mu\text{m}$ . Die „reale“ Zeit für das Füllen der tiefen Fallen wird aber zusätzlich durch das Verhältnis zwischen Einfangs- und Rekombinationskoeffizienten verlängert. Dieses Verhältnis bestimmt den Anteil der photogenerierten freien Ladungsträger, die tiefe Fallen erreichen können. Da der Einfangskoeffizient tiefer Fallen  $\gamma_M$  in den untersuchten Proben um 3 - 4 Größenordnungen kleiner als der Rekombinationskoeffizient  $\gamma_R$  ist, erreicht die tiefen Fallen nur ein Bruchteil (ca.  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$ ) der gebildeten Ladungsträger. Ein Großteil der Ladungsträger rekombiniert mit den ionisierten Sensibilisatormolekülen. Daraus erklären sich die sehr großen Ansprechzeiten im Bereich von Sekunden (trotz der hohen Effizienz der Ladungsträgergenerierung).

Um diese Prozesse besser zu verstehen, wurde mit den in Tabelle 4.4 gelisteten Parametern das Füllen der tiefen Fallen unter zum holographischen Experiment identischen Belichtungsbedingungen (siehe [28]) simuliert [108]. In Abbildung 4.21 sind die simulierten Daten und die gemessene Beugungseffizienz als Funktion der Beleuchtungszeit (Schreibzeit des Hologramms) zusammen dargestellt.

Die beiden Kurven zeigen einen sehr ähnlichen zeitlichen Verlauf. Das weist darauf hin, dass die Ansprechzeit der Bildung des photorefraktiven Gitters tatsächlich durch das Füllen der tiefen Fallen limitiert wird.

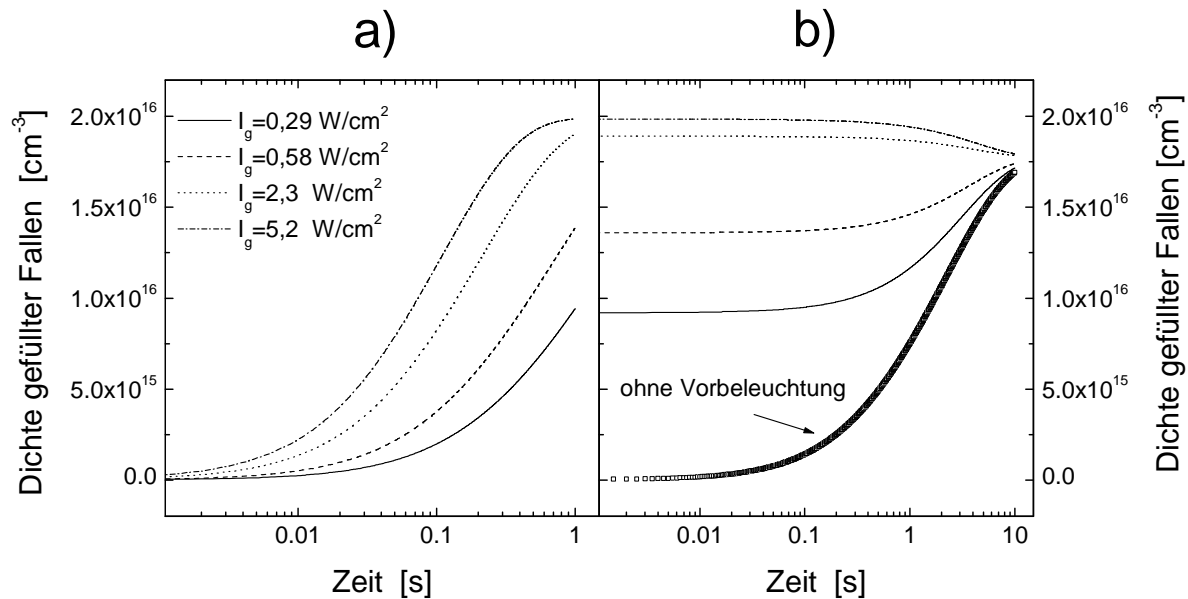


**Abbildung 4.21:** Simulierte Dynamik der Dichte der gefüllten tiefen Fallen (gestrichelte Linie) und die im holographischen Experiment ohne „Gating“ gemessene Beugungseffizienz (kompakte Linie) bei Bestrahlung mit 830 nm,  $I = 3.27 \text{ W/cm}^2$  und unter einem angelegten Feld von  $60 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

Wie in Paragraphen 3.1 bereits geschrieben, wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. K. Meerholz bei holographischen PR-Experimenten an TPD-PPV basierten Proben eine deutliche Abhängigkeit der Ansprechzeit von Zeit und Intensität der Vorbeleuchtung („Gating“) beobachtet [28]. Man beobachtete eine drastische Verkürzung der Zeit der Gitterbildung im NIR-Spektralbereich (830 nm) nach homogener Vorbeleuchtung der Probe mit 633 nm. Ein relativ kurzer 0.955 s - langer Lichtpuls mit Intensität von  $5.2 \text{ W/cm}^2$  führt zu einer ca. 40 - fachen Verkürzung der Ansprechzeit. Aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten bei 633 nm, somit effektiverer Photogeneration der freien Ladungsträger (verglichen mit 830 nm), wurde die Vorbeleuchtung mit 633 nm durchgeführt.

Um dieses Phänomen besser zu verstehen wurde mit den in den vorherigen Paragraphen bestimmten Parametern für Rekombination und Fallenfüllen die Dynamik des Füllens der tiefen Fallen bei unterschiedlichen Vorbeleuchtungsintensitäten und konstanter Vorbeleuchtungszeit sowohl während der Vorbeleuchtung als auch bei anschließendem Hologrammschreiben simuliert. Pulslänge, Wellenlänge und Intensität wurden gleich den

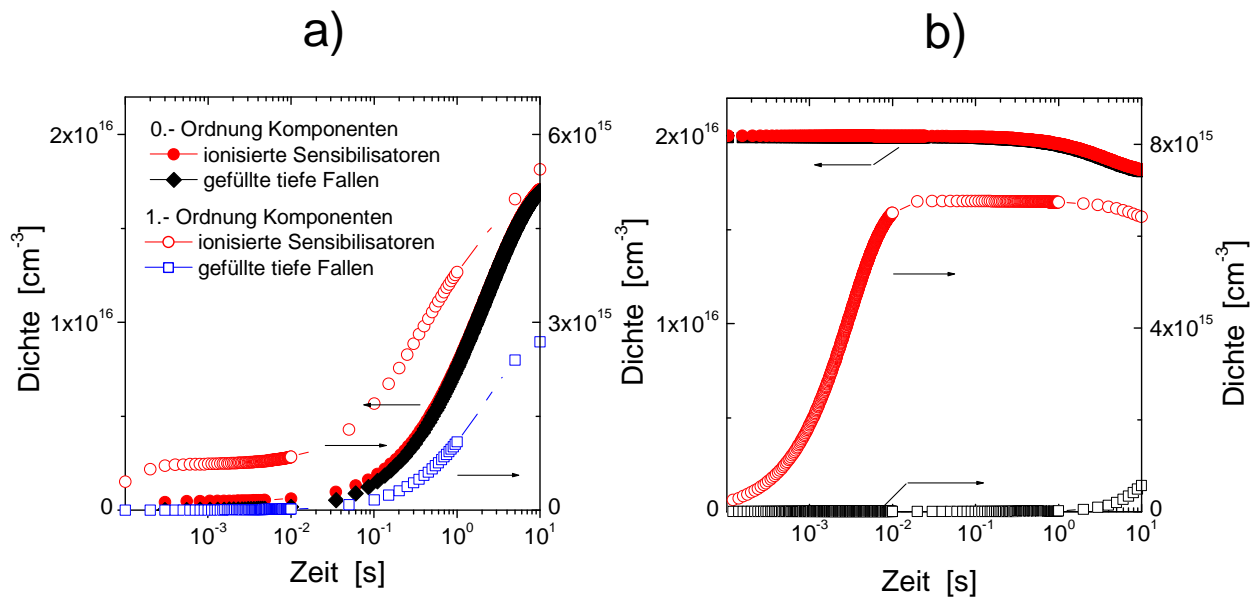
in [28] verwendeten Werten, angenommen. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 4.22. dargestellt.



**Abbildung 4.22:** Simulierte Dynamik der Dichte gefüllter Fallen:

- a) bei Vorbeleuchtung mit einer Pulslänge von 0.955 s und Intensitäten von 0.29, 0.58, 2.3 und 5.2 W/cm<sup>2</sup>;
- b) beim Hologrammschreiben. Symbole zeigt die Dynamik des Fallenfüllens ohne Vorbeleuchtung und Linien – mit unterschiedlichen Vorbeleuchtung (wie in Abbildung 4.22 a).

In Abbildung 4.22 a ist es leicht zu sehen, dass die Vorbeleuchtung mit 633 nm mit einem Puls von 0,955 s Länge und einer Intensität von 2.3 W/cm<sup>2</sup> nahezu komplett alle Fallen füllt. Um den Einfluss von Vorbeleuchtung auf der Feldbildung zu verstehen, wurde weiterhin die Ladungsseparation beim Schreiben des Hologramms simuliert. Da die Lichtintensität bei einem Hologrammschreiben mit zwei ebenen Wellen durch ein harmonisches Gesetz  $I(x) = I_0[1 + m \cos(K_G x)]$  moduliert wird, lässt sich die entstehende Ortabhängigkeit der Ladungsträgerdichte, der Dichte der ionisierten Sensibilisatoren und der Dichte gefüllter Fallen in Fourier-Komponenten unterschiedlicher Ordnungen zerlegen, wobei nur die erster (1.-) Ordnung Komponente zum Signal im DFWM-Experiment beiträgt [51]. In Abbildung 4.23 sind die 0.- und 1.-Ordnung Fourier-Komponenten der simulierten Dichte der tiefen Fallen und ionisierter Sensibilisatoren ohne (a) und mit Vorbeleuchtung mit 5.2 W/cm<sup>2</sup> (b) dargestellt.



**Abbildung 4.23:** Fourier-Komponenten der simulierten Dichte ionisierter Sensibilisatoren und gefüllter Fallen bei Hologrammschreiben ohne (a) und mit (b) Vorbeleuchtung. An beiden Abbildungen werden die gleichen Symbole verwendet.

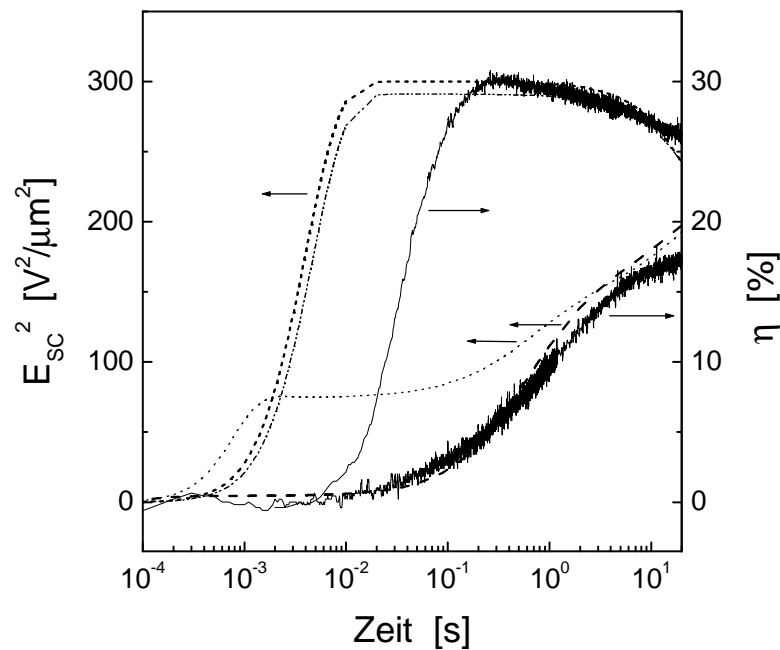
Die Simulationen haben gezeigt, dass in beiden Fällen das Raumladungsfeld durch die Photogenerierung von Ladungsträger in hellen Bereichen und ihrer Rekombination in dunklen Bereichen gebildet wird. Dazu ist es jedoch notwendig, dass eine hohe Dichte ionisierter Sensibilisatoren vorliegt. Im Fall ohne Gating nimmt die 0.-Ordnung Dichte ionisierter Sensibilisatoren parallel zum Füllen tiefer Fallen zu, und die 1.-Ordnung Dichte ionisierter Sensibilisatoren steigt parallel dazu steil an. Im Fall starker Vorbeleuchtung existiert bereits eine hohe homogene Dichte ionisierter Sensibilisatoren (siehe Abbildung 4.22). Das Verhalten der 1.-Ordnung Fourier-Komponenten zeigt dann bereits nach kurzer Zeit einen starken Anstieg des  $S^-$ -Gitters. Dazu führt ausschließlich die in dunklen Bereichen durchlaufende Rekombination der ionisierten Sensibilisatoren mit den in hellen Bereichen photogenerierten Ladungsträger. Aufgrund des hohen Rekombinationskoeffizienten ist dieser Prozess viel schneller als das Füllen der tiefen Fallen, was die weitaus kürzere Ansprechzeit bei Vorbeleuchtung erklärt.

Die durchgeführte Simulation erklärt auch gut das Maximum in der zeitlichen Entwicklung der Beugungseffizienz bei intensiver Vorbeleuchtung. Nach intensivem Gating ist die Dichte der gefüllten Fallen und damit die Dichte ionisierter Sensibilisatoren größer als unter den mehr



moderaten Schreibbedingungen (siehe Abbildung 4.22). Der Abfall der Beugungseffizienz lässt sich dabei durch die während des Hologrammschreibens teilweise Entleerung der tiefen Fallen und nachfolgender Rekombination mit ionisierten Sensibilisatormolekülen erklären. Dies führt wiederum zur Reduktion des Raumladungsfelds.

Diese Interpretation wird durch Simulation der Bildung des Raumladungsfelds bei unterschiedlichen Vorbeleuchtungsbedingungen unterstützt. Für die Simulation des Aufbaus des Raumladungsfelds wurden die Gleichungen 11 aus [54] angenommen. In Abbildung 4.24 sind die gemessenen Beugungseffizienzen ohne und bei Vorbeleuchtung mit  $5.2 \text{ W/cm}^2$  sowie die simulierte Bildung des Raumladungsfelds bei gleichen Bedingungen zusammen dargestellt.



**Abbildung 4.24:** Gemessenen Beugungseffizienzen  $\eta$ : ohne (untere durchgezogene Linie) und nach Vorbeleuchtung mit  $5.2 \text{ W/cm}^2$  (obere durchgezogene Linie) sowie die simulierte Bildung des Raumladungsfelds:

- ohne Vorbeleuchtung, ohne Annahme flacher Fallen (gestrichelte Linie);
- ohne Vorbeleuchtung, unter Berücksichtigung der flachen Fallen (punktierte Linie);
- nach Vorbeleuchtung, ohne Annahme flacher Fallen (strichpunktierte Linie);
- nach Vorbeleuchtung, unter Berücksichtigung der flachen Fallen (kurz-gestrichelte Linie).

Die Simulation der Feldbildung ohne Vorbeleuchtung bestätigt, dass die Dynamik der Feldbildung wesentlich durch das Füllen der tiefen Fallen bestimmt wird. Bei hoher Vorbeleuchtungsdosis (ca.  $5 \text{ J/cm}^2$ ) findet dagegen die vorausgesagte Feldbildung im

Millisekundenbereich statt. Die langsamere experimentelle Gitterbildung (30-40 ms) wird offensichtlich durch die elektrooptische Antwort des Materials verursacht, wie Untersuchungen des AK Meerholz bestätigen.

Abschließend sei angemerkt, dass die Simulation ohne Berücksichtigung flacher Fallen eine bessere Übereinstimmung zwischen simulierter Feldbildung und experimenteller Beugungseffizienz ohne Vorbeleuchtung liefert. Zum vollständigen Verständnis der Rolle der flachen Fallen sind weitere Untersuchungen nötig.

#### **4.8 Alternative Parametrisierung des Kurvenverlaufs kurzer Pulse**

In Paragraphen 4.5 wurde festgestellt, dass der Photostrom bei Beleuchtung mit einem kurzen Einzelpuls durch das Füllen der so genannten flachen Fallen bestimmt wird. Die charakteristischen Größen dieses Prozesses wurden dabei aus einer Simulation der Photostromtransiente in kurzer Zeitskala erhalten.

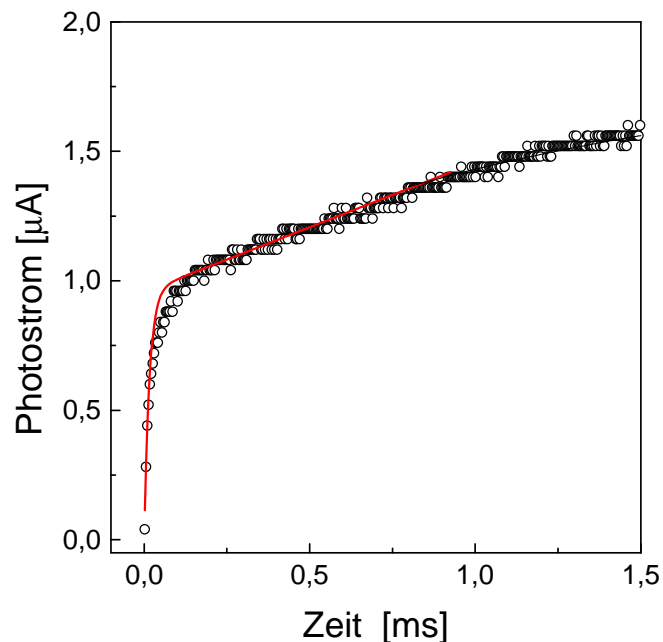
Hier wird eine alternative Methode zur Bestimmung der Parameter der flachen Fallen beschrieben. Dazu zuerst ein paar generelle Bemerkungen zur Definition der Beleuchtung mit einem kurzen einzelnen Puls. Die Beleuchtung mit nacheinander folgenden Pulsen kann als Einzelpulsbeleuchtung betrachtet werden, wenn die Ausgangsbedingungen (ursprüngliche Dichte der Rekombinationszentren, Dichte freier Ladungsträger usw.) für alle Pulse identisch sind. Wie im Paragraphen 4.6 beim Doppelpulsexperiment festgelegt, kann in TPD-PPV-basierten Proben die gepulste Beleuchtung mit einer Wiederholungsrate größer als 60 s als eine Einzelpulsbeleuchtung betrachtet werden.

Bei der Einzelpulsbeleuchtung fällt auf, dass das Photostromverlauf stark von der Pulslänge abhängt. Bereits bei Pulslängen von mehr als 10 ms und bei Lichtintensitäten von ca.  $100 \text{ mW/cm}^2$  ist ein signifikanter Abfall des Photostroms zu beobachten. Das wurde durch das Füllen tiefer Fallen erklärt. Um der Einfluss von tiefen Fallen zu vermeiden, müssen deshalb die Photoströme bei Beleuchtung mit  $I = 100 \text{ mW/cm}^2$  mit einer Pulslänge im Bereich von 6 ms und mit einer Wiederholungsrate von 3-5 min gemessen werden.

Beim ersten Schritt wird der Photostrom im Submillisekundenbereich betrachtet. In diesem kurzen Zeitraum ist in den untersuchten Materialien die ursprüngliche Dichte der Rekombinationszentren (ionisierter Sensibilisator) viel kleiner als die Dichte der ungefüllten

Fallen (siehe Abbildung 4.12). Deshalb kann in dieser Zeitskala die Rekombination der Ladungsträger vernachlässigt werden. Diese Situation wird als „trap-dominiert“ bezeichnet. Außerdem kann bei einer hohen Dichte der Fallen die Dichte der ungefüllten Fallen kurz nach Beginn der Beleuchtung als eine Konstante betrachtet werden ( $N_T - N_T^+ \approx N_T$ ).

Wenn im Material keine flachen Fallen anwesend wären, sollte die stationäre Dichte der photoinduzierten Ladungsträger unter Beleuchtung mit einem kurzem Lichtpuls nur durch die Rekombination der Ladungsträger limitiert sein. Die Intensitätsabhängigkeit des Photostroms wird dabei durch ein Wurzel-Gesetz ( $a \sim 0.5$ ) beschrieben. In diesem Fall wird der zeitliche Verlauf des Photostroms durch einen exponentiellen Anstieg ( $1 - \exp[-t/\tau]$ ) dargestellt. Jedoch zeigen die experimentellen Beobachtungen (siehe Abbildung 4.13) eine fast lineare Intensitätsabhängigkeit des Photostroms ( $a \sim 0.85-0.9$ ) und eine ausgeprägte Abweichung des Photostromverlaufs vom exponentialen Verhalten (ein Knick in ca. 0.1 - 0.2 Millisekunden nach Lichteinschaltung). In Abbildung 4.25 ist die im kurzen Zeitraum gemessene Photostromtransiente gezeigt.



**Abbildung 4.25:** Typischer unter Beleuchtung mit einem kurzen Einzelpuls bei  $I = 100 \text{ mW/cm}^2$  und  $E \approx 25 \text{ V/}\mu\text{m}$  gemessener zeitlicher Verlauf des Photostroms (Kreise) und für den trap-dominierten Fall nach der Gleichung 4.25 berechnete Photostromtransient (durchgezogene Linie).

Wie später noch erläutert ist die im Photostromverlauf beobachtete scharfe Krümmung ein deutlicher Hinweis darauf, dass die im Material anwesenden Fallen einen hohen Entleerungskoeffizienten haben. Diese Fallen werden im Folgenden als Haftstellen bezeichnet.

Das experimentell beobachtete Verhalten lässt sich analytisch unter folgenden Annahmen beschreiben:

- 1) Der Einfangkoeffizient ist relativ hoch (zumindest, vergleichbar mit dem Rekombinationskoeffizienten).
- 2) Die Anfangsdichte der Rekombinationszentren ist klein. Dies ist für Beleuchtung mit einem kurzen Einzelpuls gerechtfertigt.

Die theoretische Photostromtransiente erhält man dann aus der Lösung der dynamischen Gleichung für die Dichte freier Ladungsträger. Bei Vernachlässigung der Rekombination der Ladungsträger wird diese Gleichung durch:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = \phi \frac{\alpha I}{h\nu} - \gamma_T \rho_1 N_T + \beta_T N_T^+ \quad (4.23 \text{ a})$$

beschrieben. In diesem Fall nimmt die Dichte der ionisierten Sensibilisatoren linear zu, und wird durch:

$$\frac{\partial S^-}{\partial t} \approx \phi \frac{\alpha I}{h\nu} \Rightarrow S^-(t) \approx \phi \frac{\alpha I}{h\nu} t \quad (4.23 \text{ b})$$

gegeben. Unter der Annahme, dass die Dichte der ionisierten Sensibilisatoren gleich der Summe der Dichte der freien Ladungsträger und der Dichte der gefüllten Haftstellen ist, ergibt sich die folgende Gleichung :

$$\phi \frac{\alpha I}{h\nu} t = \rho_1 + N_T^+ \Rightarrow N_T^+ = \phi \frac{\alpha I}{h\nu} t - \rho_1. \quad (4.24)$$

Ersetzt man nun die Dichte gefüllter Haftstellen  $N_T^+$  in (4.23 a) durch (4.24), lässt sich der zeitliche Verlauf der Dichte der photoinduzierten Ladungsträger in der oben genannten Näherung in folgender Form darstellen:

$$\rho_1(t) = \phi \frac{\alpha I}{h\nu} \Theta \left[ \gamma_T N_T \Theta(1 - e^{-\frac{t}{\Theta}}) + \beta_T t \right]. \quad (4.25)$$

Demnach wird die Ladungsträgerdichte in der betrachteten Zeitskala unter Einzelpulsbelichtung gemäß Gleichung 4.25 durch eine Summe eines exponentiellen Anstiegs und einer Geraden beschrieben. Wesentliche Parameter sind dabei der Entleerungskoeffizient ( $\beta_T$ ) und das Produkt des Einfangkoeffizienten und der gesamten Dichte der Haftstellen ( $\gamma_T N_T$ ). Die Zeitkonstante des Exponenten  $\Theta = \frac{1}{\beta_T + \gamma_T N_T}$  beschreibt die Zeit, die benötigt ist, um ein Gleichgewicht im Trappingsprozess herzustellen.

Der nach Gleichung 4.25 berechnete Photostrom ist in Abbildung 4.25 mit einer durchgezogenen Linie dargestellt. Die gute Übereinstimmung des experimentellen Photostroms mit berechneten Daten weist darauf hin, dass die Ladungsträger vor ihrer Rekombination vielfach in Haftstellen eingefangen und wieder entlassen werden. Die wesentlichen Parameter können dabei in erster Näherung bestimmt werden. Bei einer Lichtintensität von  $I = 100 \text{ mW/cm}^2$  und einem elektrischen Feld von  $E = 25 \text{ V/\mu m}$  sind die erhaltenen Trap-Parameter:  $\beta_T$  ca.  $500 \text{ s}^{-1}$  und  $\gamma_T N_T$  ca.  $6.2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ .

Im zweiten Schritt wurde die Zeitskala im Bereich weniger Millisekunden betrachtet. Nach einer gewissen Zeit nach Beginn der Beleuchtung stellt sich im Trappingsprozess ein temporäres stationäres Gleichgewicht ein.

$$\beta_T N_T^+ = \gamma_T \rho_2 N_T^0 \Rightarrow N_T^+ = \frac{\gamma_T \rho_2 N_T^0}{\beta_T} \quad (4.26)$$

Durch  $N_T^0 = N_T - N_T^+$  wird dabei die Dichte der ungefüllten Haftstellen im temporären Gleichgewicht bezeichnet. In diesem Fall bestimmt sich die Dichte der photoinduzierten Ladungsträger im Wesentlichen durch Photogeneration und Rekombination der Ladungsträger:

$$\frac{\partial S^-}{\partial t} = \phi \frac{\alpha I}{h\nu} - \gamma_R \rho_2 S^- \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} [\rho_2 + N_T^+] = \phi \frac{\alpha I}{h\nu} - \frac{\rho_2}{\tau}, \quad (4.27)$$

wobei  $\tau = \frac{1}{\gamma_R S^-}$  die durch die Rekombination bestimmte Lebensdauer der Ladungsträger ist.

Dies wird auch durch die in Abbildung 4.12 gezeigten Dichten unterstützt. Ab ca. 1.5 ms ist  $S^- \gg N_T - N_T^+$ , und die Rekombination dominiert die Lebensdauer der Ladungsträger.

Unter Berücksichtigung von  $N_T^+$  aus (4.26) lässt sich die Lösung der Gleichung 4.27 für die Zeitskala  $t \gg \Theta$  in folgender Form beschreiben:

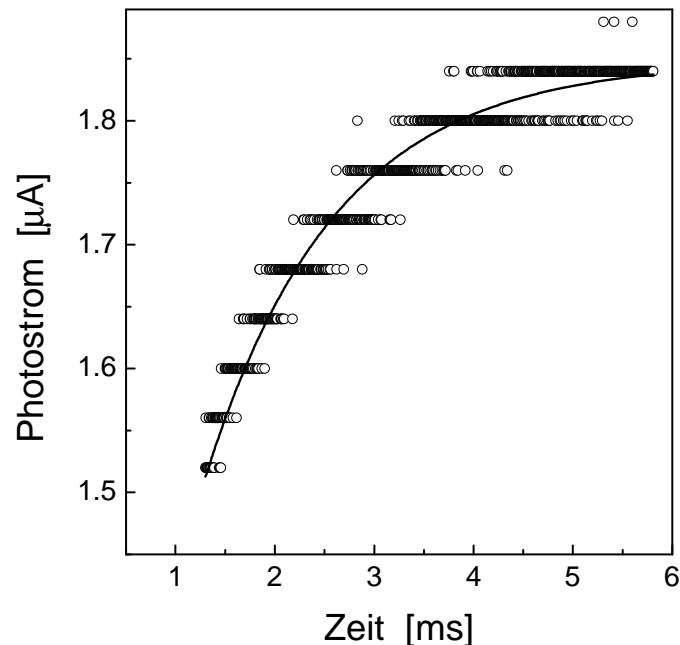
$$\rho_2 = \frac{\phi\alpha I}{h\nu} \tau(1 - e^{-\frac{t}{\theta}}), \quad (4.28)$$

wobei

$$\theta = \tau(1 + \frac{\gamma_T N_T^0}{\beta_T}) \quad (4.29)$$

die effektive Lebensdauer der Ladungsträger beschreibt.

In Abbildung 4.26 ist die gemessene Photostromtransiente (offene Kreise) sowie der nach Gleichung 4.28 berechnete Photostrom gezeigt.



**Abbildung 4.26:** Bei Beleuchtung mit kurzem Einzelpuls mit  $I = 100 \text{ mW/cm}^2$  und  $E \approx 25 \text{ V/}\mu\text{m}$  gemessene Photostromtransiente (Kreise) und der für  $t > 1.5 \text{ ms}$  nach Gleichung 4.28 (Rekombinationsdominierter Fall) berechnete Photostrom (durchgezogene Linie).

Die scheinbar große Streuung der experimentellen Daten in Abbildung 4.26 ist damit bedingt, dass diese Abbildung eine Ausschnittsvergrößerung der gesamten gemessenen Daten (siehe Abbildung 4.27) darstellt. Da die betrachtete Änderung des Photostroms relativ klein ist,

kommt eine große Streuung der experimentellen Daten zustande, im Wesentlichen durch die Digitalisierung des Photostroms.

Die Anpassung der nach Gleichungen 4.28 und 4.29 berechneten Zeit an der gezeigten experimentellen Daten ergibt eine Lebensdauer freier Ladungsträger im Bereich von ca.  $3 \times 10^{-5}$  s und eine effektive Lebensdauer  $\theta$  von ca.  $1.3 \times 10^{-3}$  s. Die erhaltene Lebensdauer passt

gut zum aus  $\tau = \frac{1}{\gamma_R(N_T^+ + \rho)}$  berechneten Wert ( $3.3 \times 10^{-5}$  s). Die Kenntnis von  $\tau$  und  $\theta$

erlaubt es, das Verhältnis  $\frac{\gamma_T N_T^0}{\beta_T}$  abzuschätzen. Unter den betrachteten Bedingungen ( $I = 100$

mW/cm<sup>2</sup> und  $E = 25$  V/μm) ergibt sich ein Wert von ca. 42. Da  $\frac{\gamma_T N_T^0}{\beta_T} = \frac{N_T^+}{\rho_{st}}$  ist (siehe

Gleichung 4.26), kann man aus dem gemessenen stationären Wert des Photostroms (Ladungsträgerdichte) die Dichte der gefüllten Fallen ( $N_T^+$ ) berechnen. Weiterhin kann aus

dem erhaltenen Verhältnis  $\frac{\gamma_T N_T^0}{\beta_T}$  und aus den nach Gleichung 4.25 bestimmten  $\gamma_T N_T$  und  $\beta_T$

der Einfangkoeffizient und die gesamte Dichte flacher Fallen berechnet werden.

Die erhaltenen Lebensdauer  $\tau$ , effektive Lebensdauer  $\theta$  und die bestimmten Parameter flacher Fallen sind in Tabelle 4.5 aufgelistet.

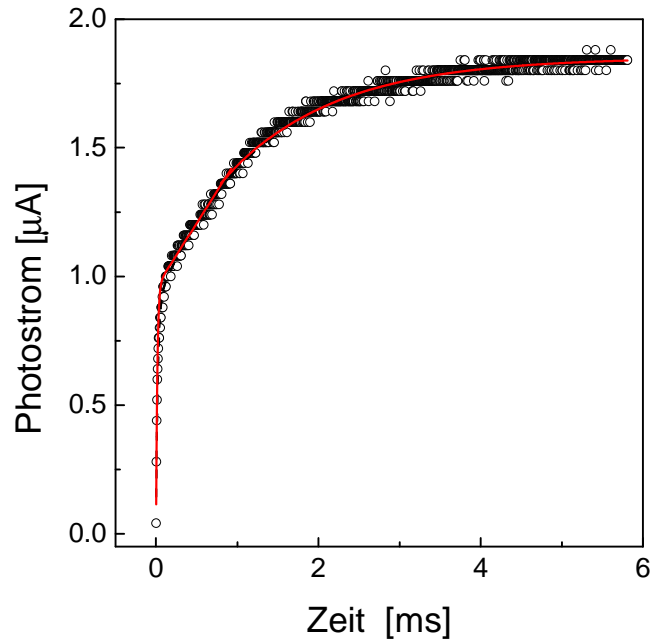
**Tabelle 4.5:** Charakteristische Größen der flachen Fallen.

$\tau$ [s]	$\theta$ [s]	$\gamma_T$ [cm <sup>3</sup> /s]	$\beta_T$ [s <sup>-1</sup> ]	$N_T^+$ [cm <sup>-3</sup> ]	$N_T$ [cm <sup>-3</sup> ]
$3 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-11}$	500	$2.93 \times 10^{15}$	$4.4 \times 10^{15}$

Hier sei noch daran erinnert, dass alle oben gelisteten Werte bei einer bestimmten Lichtintensität  $I = 100$  mW/cm<sup>2</sup> und einem angelegten Feld  $E = 25$  V/μm erhalten wurden.

Das Verhalten der photoinduzierten Ladungsträgerdichte im gesamten betrachteten Zeitlauf bestimmt sich bei  $t \leq 1.5$  ms durch die Gleichung 4.25 und bei  $t > 1.5$  ms durch die Gleichung 4.28. Näherungsweise kann die gesamte Photostromtransiente durch einen bi-exponentiellen

Anstieg angepasst werden, wobei der erste Exponent den Photostrom im trap-dominierten Regime zeigt und der zweite Exponent die Rekombination der Ladungsträger beschreibt. In Abbildung 4.27 sind der gemessene Photostromverlauf (offene Kreise), der bi-exponentielle Fit (durchgezogene Linie) und die Anpassungsergebnisse nach Gleichungen 4.25 und 4.28 (gestrichelte Linie) gezeigt.



**Abbildung 4.27:** Typische experimentelle Photostromtransiente unter Beleuchtung mit einem kurzen Einzelpuls bei  $I = 100 \text{ mW/cm}^2$  und  $E \approx 25 \text{ V/}\mu\text{m}$  (Kreise). Die durchgezogene Linie zeigt einen bi-exponentiellen Fit, die gestrichelte Linie die Anpassung mit  $\rho_1$  für  $t \leq 1.5 \text{ ms}$  nach Gleichung 4.25 und mit  $\rho_2$  für  $t > 1.5 \text{ ms}$  nach Gleichung 4.28.

Interessantweise sollte nach Gleichung (4.29) die Zeitkonstante des zweiten Exponenten ( $\theta$ ) eine deutliche Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke zeigen. Dies wird durch die Intensitätsabhängigkeit der Dichte gefüllter Haftstellen verursacht. Bei Annahme

$\tau = \frac{1}{\gamma_R(N_T^+ + \rho)}$  erhält die Gleichung 4.29 nach einfacher mathematischer Umstellung eine

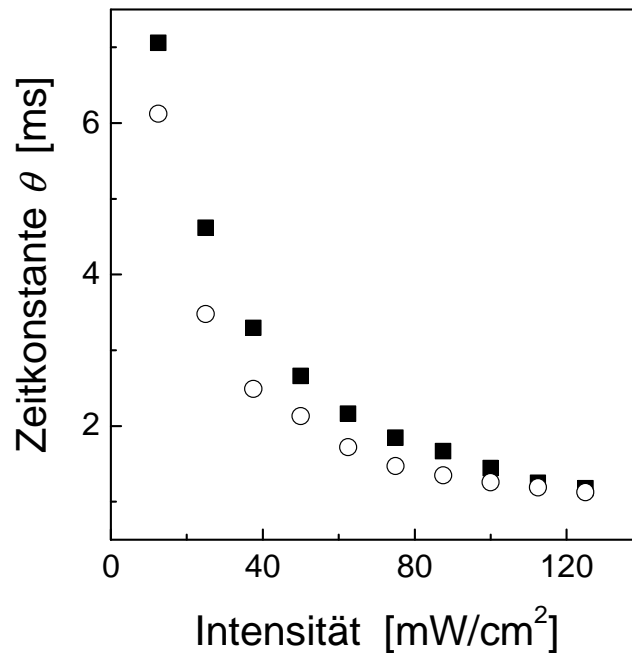
sehr einfache Form:

$$\theta = \tau \left( 1 + \frac{\gamma_T N_T^0}{\beta_T} \right) = \frac{1}{\gamma_R \rho_{st}}, \quad (4.30)$$

wobei  $\rho_{st}$  die Ladungsträgerdichte im stationären Gleichgewicht ist.



In Abbildung 4.28 ist die zweiten Zeitkonstante der experimentellen Photostromtransiente und die nach Gleichung 4.30 unter Berücksichtigung der aus dem Photostrom bestimmten stationären Dichte  $\rho_{st}$  berechnete Zeitkonstante  $\theta$  als Funktion der Intensität dargestellt.

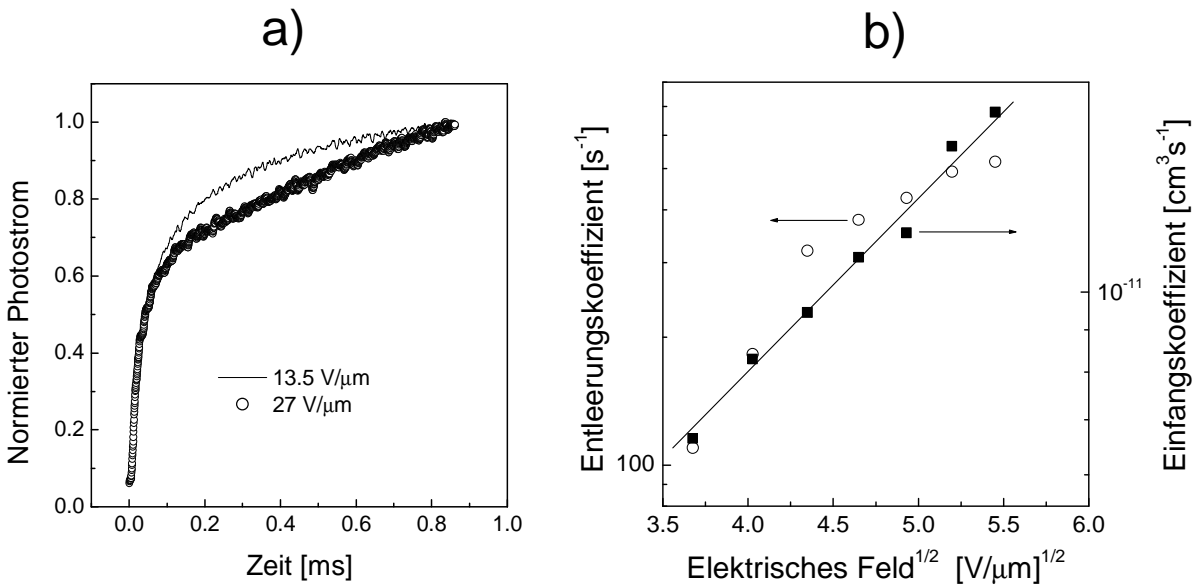


**Abbildung 4.28:** Die zweite Zeitkonstante eines bi-exponentiellen Fits des Photostroms unter Beleuchtung mit einem einzelnen Puls und konstanter Beleuchtungsdosis bei unterschiedlichen Intensitäten (offene Kreise) und die theoretische nach Gleichung 4.30 berechnete effektive Lebensdauer  $\theta$  (gefüllte Quadrate).

Die beiden Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf. Nur bei niedrigen Intensitäten fällt eine größere Abweichung zwischen experimentellen und theoretischen Daten auf. Diese kann auf eine mögliche Intensitätsabhängigkeit des Rekombinationskoeffizienten im Bereich der niedrigen Lichtintensität hinweisen (z. B. aufgrund der Intensitätsabhängigkeit der Mobilität der Ladungsträger).

Hier sei noch erwähnt, dass der aus den Photostromtransienten bestimmte Einfangkoeffizient der flachen Fallen  $\gamma_T$  um einige Größenordnungen höher als der der tiefen Fallen ist, aber mit dem Rekombinationskoeffizienten  $\gamma_R$  vergleichbar ist. Hier kann zum einen vermutet werden, dass die Haftstellen geladen sind. Weiterhin ist es möglich, dass der Einfangs- und Entleerensprozess feldaktiviert sind. Die Photostrommessungen bei Einzelpulsbeleuchtung bei unterschiedlichem Feld zeigen, dass das angelegte Feld einen deutlichen Einfluss auf den

Photostromverlauf hat. In Abbildung 4.29 a ist der Photostromverlauf in kurzer Zeitskala bei unterschiedlichen angelegten Feldern dargestellt. Bei niedrigem Feld fällt auf, dass die charakteristische Signatur des Entleerens der Haftstellen (Gerade nach einem exponentiellen Anstieg) im Photostromverhalten abwesend ist. Das kann darauf hinweisen, dass die Senkung des angelegten Felds zur Erniedrigung des Entleerungskoeffizienten führt. Der Photostromverlauf wird dann nur durch den exponentiellen Teil der Gleichung 4.25 beschrieben.



**Abbildung 4.29:** a) Photostromtransiente bei Einzelpulsbelichtung mit Lichtintensität von  $I = 150 \text{ mW/cm}^2$  und unter angelegtem Feld von  $E = 13.5 \text{ V/}\mu\text{m}$  (Linie) und  $E = 27 \text{ V/}\mu\text{m}$  (offene Kreise).  
 b) Feldabhängigkeit des Entleerungs- (offene Symbolen) und Einfangkoeffizienten (gefüllte Symbolen). Die durchgezogene Linie zeigt den Verlauf  $\gamma_T \sim \exp[\sqrt{E}]$ .

Für die quantitative Bestimmung der Feldabhängigkeit des Entleerungskoeffizienten wurde wieder Gleichung 4.25 betrachtet. Die Anpassung des nach Gleichung 4.25 berechneten exponentiellen Photostromanstiegs an experimentellen Daten ergibt zwei Parameter, die Anstiegskonstante  $\Theta = \frac{1}{\beta_T + \gamma_T N_T}$  und das Produkt  $\gamma_T N_T$ . Andererseits wird die Neigung der Gerade durch die Photogenerationsrate, den Entleerungskoeffizienten und die Anstiegskonstante  $\Theta$  definiert. Analytisch wird diese Neigung aus Gleichung 4.25 bei  $t \gg \Theta$  erhalten.

$$\frac{\Delta\rho}{\Delta t} = \phi \frac{\alpha I}{h\nu} \beta_T \Theta = \phi \frac{\alpha I}{h\nu} \frac{\beta_T}{\beta_T + \gamma_T N_T} \quad (4.31)$$

Damit erhält man bei Kenntnis von  $\Theta$  unter unterschiedlichen Feldern aus der Messung  $\frac{\Delta\rho}{\Delta t}$  den Entleerungskoeffizienten als Funktion des angelegten Felds. Weiterhin wird bei Kenntnis von  $\beta_T = f(E)$  und bei Annahme einer konstanten Fallendichte aus der Zeitkonstante  $\Theta$  die Feldabhängigkeit des Einfangkoeffizienten bestimmt. In Abbildung 4.29 b ist die so bestimmte Feldabhängigkeit des Entleerungskoeffizienten (offene Kreise) und des Einfangkoeffizienten (gefüllte Quadrate) gezeigt. Aufgrund der technischen Beschränkungen wurde die Feldabhängigkeit der  $\beta_T$  und  $\gamma_T$  nur in einem schmalen Feldbereich (10 – 30 V/ $\mu\text{m}$ ) gemessen. Wie erwartet, korreliert sich die Feldabhängigkeit des Einfangkoeffizienten im gemessenen Feldbereich mit der Beweglichkeit der Ladungsträger (siehe Abbildung 4.9). In Abbildung 4.29 b ist diese durch die durchgezogene Linie dargestellt. Im Verlauf von  $\beta_T = f(E)$  ist dagegen deutlich eine Tendenz zur Sättigung zu beobachten. Das kann darauf hinweisen, dass die flachen Fallen keine tiefliegende Transportzustände in der statistischen energetischen Verteilung sind.

Überraschend und noch nicht geklärt ist ein hoher Entleerungskoeffizient von flachen Fallen, der im Widerspruch zum hohen Einfangkoeffizienten steht. Wenn die flachen Fallen als geladene Zustände angenommen werden (aufgrund des hohen Einfangkoeffizienten), müssen die Ladungsträger für ihre thermische Befreiung eine zusätzliche energetische Barriere überwinden (coloumbische Wechselwirkung). Deshalb wird ein niedriger Entleerungskoeffizient erwartet, was aber ein Widerspruch zu den experimentellen Beobachtungen ist. Zur Klärung dieses Sachverhalts sind weitere Untersuchungen nötig.

# Kapitel 5

## Photorefraktive Guest-Host-Mischungen basierend auf PVK

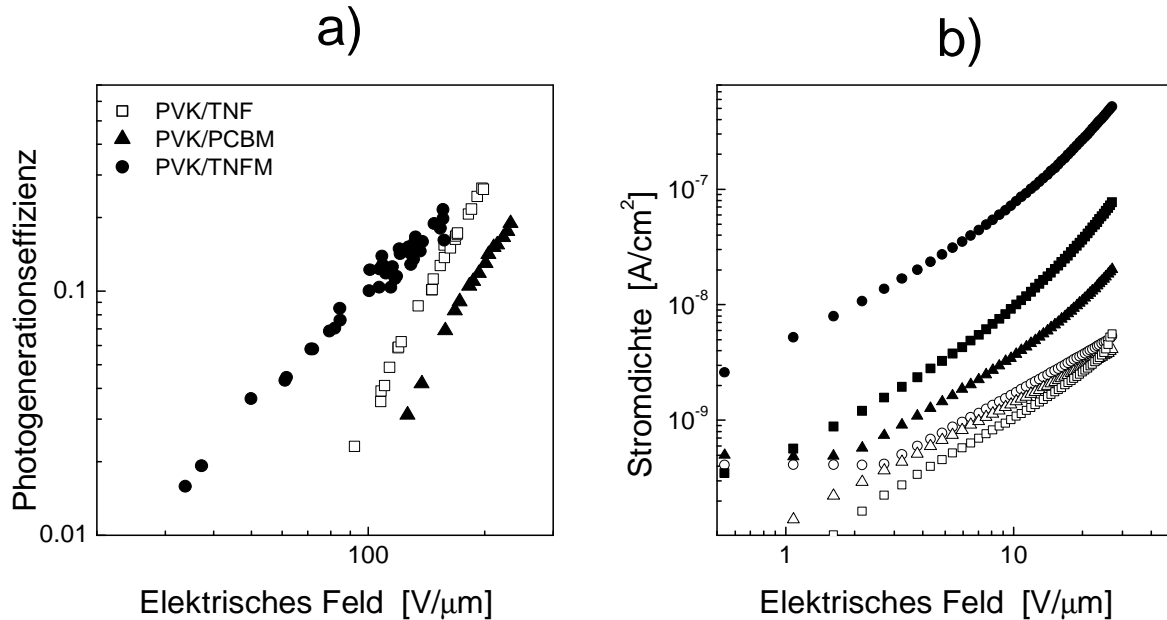
Die Auswahl der funktionalen Komponenten und die Optimierung der Zusammensetzung der PVK basierten Probe wurden aufgrund früherer Untersuchungen an diesem Material durchgeführt [23-25,41,44,52-54,104,109,110]. Bei sonst identischer Zusammensetzung der anderen Komponenten wurden in dieser Arbeit PVK basierte PR-Proben mit unterschiedlichen Sensibilisatoren untersucht. Dabei kamen neben dem häufig verwendeten Sensibilisator 2,4,7-Trinitro-9-fluorenon (TNF) zwei weitere Sensibilisatoren mit höherer Photoempfindlichkeit im NIR-Spektrenbereich zum Einsatz. Der erste ist ein lösliches Derivat des Fullerenes  $C_{60}$ , [6,6]-Phenyl- $C_{61}$ -butyricacid-methylester (PCBM), der zweite 2,4,7-Trinitrofluorenonemalononitril (TNFM), das dem TNF chemisch verwandt ist. Die chemische Struktur der unterschiedlichen funktionalen Komponenten und die Zusammensetzung der untersuchten Proben sind in Abbildung 3.2 und Tabelle 3.1 dargestellt.

### 5.1 Stationäre Photoleitfähigkeit in unterschiedlich sensibilisierten PVK basierten PR-Proben

Die unter Beleuchtung mit 690 nm gemessenen Effizienzen der Photogeneration und die Strom-Spannungs-Kennlinien der Dunkel- (offene Symbole) und Photoströme (gefüllte Symbole) der auf PVK basierenden Proben mit unterschiedlichen Sensibilisatoren sind in Abbildung 5.1 zusammen dargestellt.

Die in Abbildung 5.1 a gezeigte Effizienz der Photogeneration wurde für alle Proben mit der xerographischen Entladung gemessen (siehe Paragraph 3.4). Hier sei noch erwähnt, dass bei Beleuchtung mit 690 nm aufgrund der niedrigen Absorption der Komposite PVK/TNF und PVK/PCBM die Effizienzen der Photogeneration nur bei hohen Feldern gemessen werden

konnten. Die bei 690 nm gemessenen Werte passen jedoch gut zu den bei kürzeren Wellenlängen und niedrigeren Feldern gemessenen Werten (siehe für die PVK/TNF Probe [52] und für die PVK/C<sub>60</sub> [66,96,111]), und können deshalb zu niedrigen Feldern extrapoliert werden.



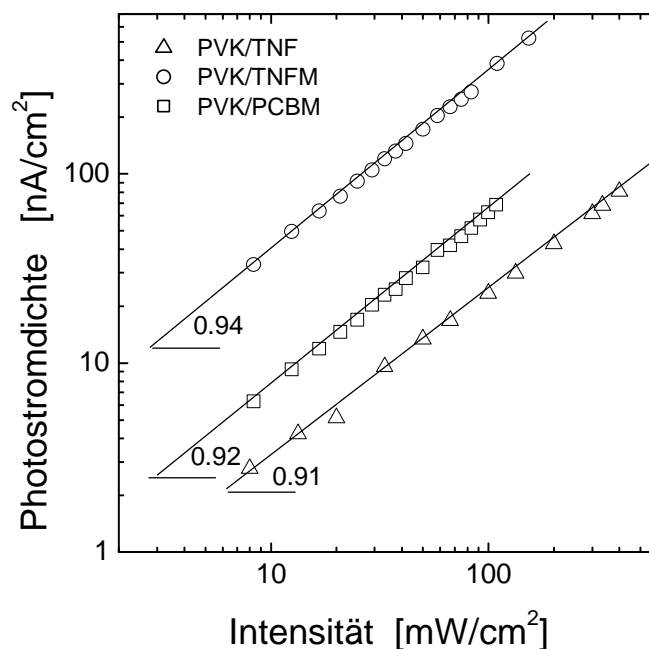
**Abbildung 5.1:** a) Im xerographischen Experiment bei 690 nm gemessene Effizienzen der Photogeneration.

b) Strom-Spannungs-Kennlinien im Dunkeln (offene Symbole) und unter Beleuchtung mit 690 nm und 150 mW/cm<sup>2</sup> (gefüllte Symbole) der unterschiedlich sensibilisierten PVK basierten PR-Proben (Quadrate – TNF; Kreise – TNFM; Dreiecke - PCBM).

Bei der Messung der Photoleitfähigkeit fällt auf, dass die Dunkelströme von allen untersuchten Proben im Bereich der experimentellen Schwankungen identisch sind. Das weist darauf hin, dass die neutralen Sensibilisatormoleküle für die Thermogeneration und den Transport der Ladungsträger keine wichtige Rolle spielen. Die Photoströme der Proben unterscheiden sich dagegen deutlich, was nicht allein durch die Unterschiede in den Absorptionskoeffizienten des CT-Komplexes und den Effizienzen der Photogeneration erklärt werden kann. Obwohl z.B. die mit dem PCBM sensibilisierte Probe bei  $\lambda = 690$  nm einen fast um Faktor zwei höheren Absorptionskoeffizienten (siehe Abbildung 3.3) und eine nur wenig niedrigere Photogenerationseffizienz im Vergleich zur PVK/TNF Probe hat, zeigt sie aber im gesamten Intensitäts- und Feldbereich einen dreifach niedrigeren Photostrom. Eine nicht ganz

so deutliche, aber doch merkliche Abweichung zwischen erwartetem (aus Absorptionskoeffizienten und Effizienz der Photogeneration berechnetem) und gemessenem Photostrom ist für die PVK/TNFM Probe zu beobachten. Dieser Unterschied kann unter anderen durch unterschiedliche Fallendichte der unterschiedlich sensibilisierten Proben erklärt werden.

Zur Bestimmung der Fallendichte wurde die Intensitätsabhängigkeit des stationären Photostroms gemessen. Bei den Messtemperaturen unterhalb  $T_g$  ( $T_g \approx 10^\circ \text{C}$ ) zeigen alle hier untersuchten Proben eine strikt lineare Intensitätsabhängigkeit des Photostroms. Bei Raumtemperatur fällt aber in der Intensitätsabhängigkeit des Photostroms eine geringfügige Abweichung vom linearen Verlauf ( $a \sim 0.91 - 0.94$ ) auf. In Abbildung 5.2 sind die bei Raumtemperatur und unter kontinuierlicher Beleuchtung gemessenen Photoströme in Abhängigkeit von der eingestrahlten Lichtintensität dargestellt.



**Abbildung 5.2:** Lichtintensitätsabhängigkeit des Photostroms von unterschiedlich sensibilisierten PVK-basierten PR-Proben bei Raumtemperatur und  $E = 27 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

Wie in Kapitel 4 gezeigt kann für eine strikt lineare Intensitätsabhängigkeit des stationären Photostroms die Dichte der Fallen aus der Photostrommessung bestimmt werden. Bei Kenntnis der Photogenerationseffizienz lässt sich aus der Photostrommessung das Produkt  $\mu \times \tau$  bestimmen. Daraus kann unter der Annahme der Langevin-Rekombination

( $\gamma_R = e\mu/\epsilon_0\epsilon$ ) die Dichte der gefüllten Fallen berechnet werden. Im Fall der geringfügigen Sublinearität kann dies als eine erste Abschätzung der Fallendichte verwendet werden.

Die gemessenen photophysikalischen Größen der untersuchten Materialien (Absorptionskoeffizient  $\alpha$  und Photogenerationseffizienz  $\phi$ ) und die aus dem Photostrom und dem Produkt  $\mu \times \tau$  berechnete Fallendichte bei der Glasübergangstemperatur und bei Raumtemperatur sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

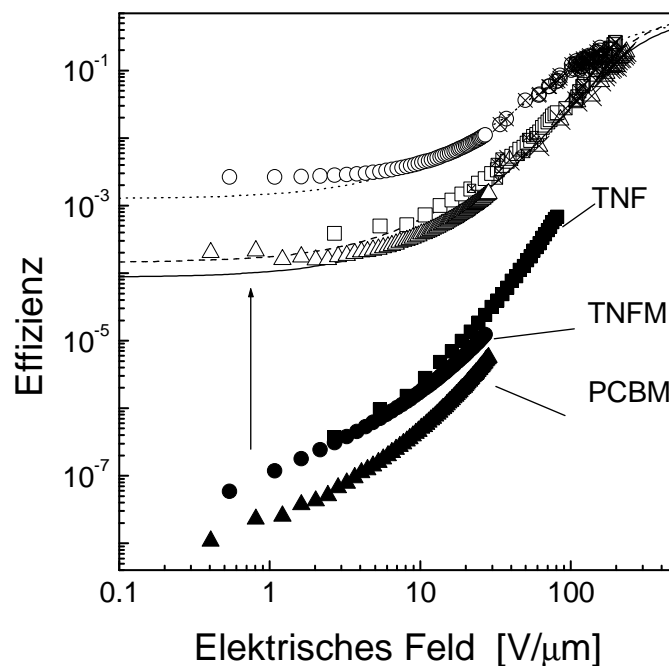
**Tabelle 5.1:** Photophysikalische Parameter der PVK basierten Proben.

Probe	$\alpha$ , [cm <sup>-1</sup> ] bei $\lambda=690$ nm	$\phi$ bei $E=27$ V/ $\mu$ m	$N_T$ [cm <sup>-3</sup> ] bei $T = T_g$	$N_T$ [cm <sup>-3</sup> ] bei RT
PVK/TNF	6.5	0.0027	$(3 - 4) \times 10^{16}$	$(1.3 - 1.8) \times 10^{16}$
PVK/TNFM	38.2	0.0136	-	$(6 - 7.5) \times 10^{16}$
PVK/PCBM	11.3	0.00167	$(1 - 1.2) \times 10^{17}$	$(3.7 - 4.5) \times 10^{16}$

Für die folgende Diskussion der unterschiedlichen Fallendichte ist es wichtig, dass die sonstige Zusammensetzung der Proben identisch war (gleiche Konzentration von Transportmatrix, Weichmacher und Chromophor). In diesem Fall können die unterschiedlichen Fallendichten darauf hinweisen, dass in untersuchten Materialien eine photoinduzierte Bildung von zusätzlichen Fallenzuständen stattfindet. Dieses Phänomen wurde in auf PVK basierenden PR-Polymeren durch mehrere Experimente bestätigt [24,44,112,113]. Z. B. zeigten die holographischen Experimente an PVK/C<sub>60</sub> [113] und PVK/TNFM [44], dass die Vorbeleuchtung zu einer ca. 10 %-igen Steigerung der Beugungseffizienz und Vergrößerung der PR-Ansprechzeit führt. Der Zuwachs der Beugungseffizienz ist ein direkter Hinweis auf eine Erhöhung der Dichte der aktiven Fallen. Hier sei aber folgendes erwähnt. Die in Literatur berichtete optische Bildung neuer Fallen wurde in PR-Mischungen mit Chromophoren beobachtet, deren Ionisationsenergie kleiner als die der PVK-Matrix ist [24,44,112,113]. In den hier untersuchten Proben ist die Ionisationsenergie des Chromophors aber höher als die Ionisationsenergie der Transportmatrix. Die Chromophor-Moleküle können damit nicht als Reservoir dienen. Damit

gibt es keine eindeutige Erklärung zur Natur der unterschiedlichen Fallendichten in den unterschiedlich sensibilisierten Proben.

Wie bereits in Kapitel 4 beschrieben kann aus den Messungen des Photostroms die interne Quanteneffizienz des Photostroms nach Gleichung 4.5 bestimmt werden (siehe Paragraph 4.3). In Abbildung 5.3 sind die Feldabhängigkeiten der internen Quanteneffizienz des Photostroms  $\phi_{int}$  (gefüllte Symbole) und der bei xerographischen Experimenten bestimmten Photogenerationseffizienz  $\phi$  (durchgekreuzte Symbole) der unterschiedlich sensibilisierten PVK-basierten Proben zusammen dargestellt.



**Abbildung 5.3:** Die beim xerographischen Experiment bestimmten Effizienzen der Photogeneration der PVK-basierten PR-Proben (PVK/TNF- $\square$ , PVK/PCBM- $\triangle$  und PVK/TNFM- $\circ$ ), die bei 690 nm und einer Lichtintensität  $I = 150 \text{ mW/cm}^2$  gemessenen internen Photostromeffizienzen (PVK/TNF- $\blacksquare$ , PVK/PCBM- $\blacktriangle$  und PVK/TNFM- $\bullet$ ), sowie die mit dem Verstärkungsfaktor  $G$  hochskalierten Effizienzen (offene Symbole). Durchgezogene und gestrichelte Linien zeigen Fits nach der Onsager-Theorie.

Wie in Paragraphen 4.3 und in [52,105] beschrieben, lassen sich die internen Quanteneffizienzen des Photostroms  $\phi_{int}$  auf der Photogenerationseffizienzen hochskalieren. Die hochskalierten Photostromeffizienzen sind in Abbildung 5.3 mit offenen Symbolen gezeigt.



Der Skalierungsfaktor  $G$  ist dabei umgekehrt proportional zur Dichte der Rekombinationszentren. Die Dichte der Rekombinationszentren ist bei einem linearen Charakter der Intensitätsabhängigkeit des Photostroms gleich der Dichte der Fallen. Hier sei noch folgendes erwähnt. Da die Effizienzen der Photogeneration in PVK/TNF und PVK/PCBM Kompositen bei hohen Feldern gemessen wurde, müssen die Photoströme in diesen Proben für eine überzeugende Skalierung auch bei hohen Feldern gemessen werden. Dies wurde aber wegen eines möglichen elektrischen Durchschlags bei hohen Feldern nur für das PVK/TNF Komposit (im Bereich  $0.2 - 80 \text{ V}/\mu\text{m}$ ) durchgeführt.

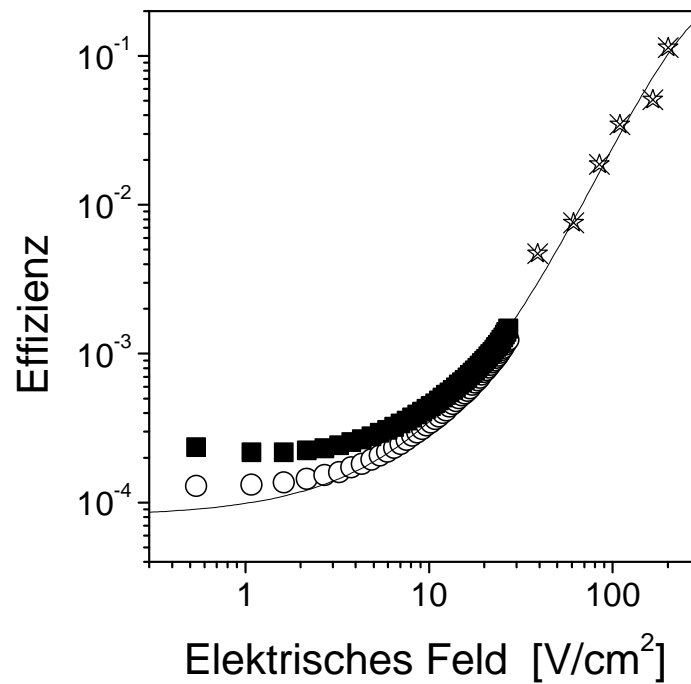
Die Feldabhängigkeit der hochskalierten internen Quanteneffizienz und der xerographischen Photogenerationseffizienz lässt sich gut durch die Onsager-Theorie [63] über einen großen Feldbereich beschreiben. Eine geringfügige Abweichung fällt nur bei niedrigen Feldern ( $E < 10 \text{ V}/\mu\text{m}$ ) auf. Da die Skalierung der internen Photoströmeffizienzen bei konstanter Dichte der Rekombinationszentren durchgeführt wurde, können diese Abweichungen auf ein feldabhängiges Füllen der Fallen hinweisen. Wie im Kapitel 4 gezeigt, ist die Dichte gefüllter Fallen und somit die Dichte der Rekombinationszentren durch das Verhältnis zwischen den

Entleerungs- und Einfangkoeffizienten  $\beta_T/\gamma_T$  limitiert: 
$$N_T^+ = \frac{\rho}{\beta_T/\gamma_T + \rho} N_T.$$
 Der

Einfangkoeffizient bestimmt sich durch die Mobilität der Ladungsträger und damit durch das elektrische Feld. Bei Annahme eines vom elektrischen Feld unabhängigen Entleerungskoeffizienten führt dies bei niedrigen Feldern zur Vergrößerung des Verhältnisses  $\beta_T/\gamma_T$ . Das wiederum führt zu einer niedrigeren Dichte der gefüllten Fallen und somit zu einer geringeren Dichte von Rekombinationszentren (höherem Photostrom). Besonders anschaulich ist dies bei den Messungen des Photostroms bei unterschiedlichen Temperaturen. Bei Temperatur unterhalb Glasübergangstemperatur ist  $\beta_T$  klein, und gilt  $\beta_T/\gamma_T \ll \rho$ . In diesem Fall sind nahezu alle Fallen sogar bei niedrigen Feldern gefüllt, und die Onsager-Theorie beschreibt dann die Feldabhängigkeit der hochskalierten Photoströmeffizienz bei niedrigen Feldern deutlich besser. Die Effizienz der Photogeneration und die bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmter internen Photoströmeffizienz sowie die Anpassung nach Onsager-Theorie ist in Abbildung 5.4 zusammen dargestellt.

Im Feldbereich von  $10 - 200 \text{ V}/\mu\text{m}$  wird die Feldabhängigkeit der Effizienz der Photogeneration durch die Braun - Näherung  $\phi \sim E^p$  [68] gut beschrieben. Die Fitparameter

$r_0$  und  $\phi_0$  der feldabhängigen Effizienzen der Photogeneration gemäß der Onsager Theorie und die Exponenten der Braun - Näherung sowie die durch den Skalierungsfaktor der internen Photostromeffizienz bestimmten Fallendichten  $N_T$  sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt.



**Abbildung 5.4:** Effizienz der Photogeneration und hochskalierte Photostromeffizienzen einer PVK/PCBM Probe bei unterschiedlichen Temperaturen. Offene Kreise - unterhalb  $T_g$  und gefüllte Quadrate - oberhalb  $T_g$  ( $20^\circ\text{C}$ ). Die durchgezogene Linie zeigt den Fit nach Onsager-Theorie.

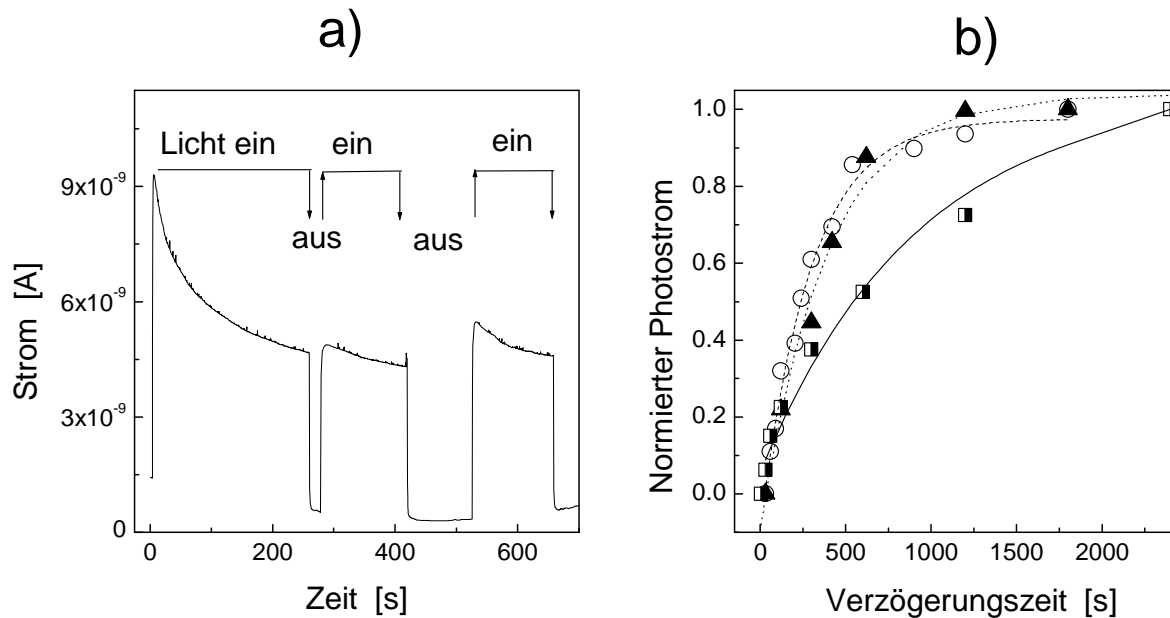
**Tabelle 5.2:** Parameter des Onsagerfits  $r_0$  und  $\phi_0$ , Parameter der Braun-Näherung  $p$  und die durch den Skalierungsfaktor sowie aus Anpassung nach Gleichung 4.19 bestimmte Fallendichte  $N_T$  der unterschiedlich sensibilisierten Proben.

	$\epsilon$	$r_0$ , [nm]	$\phi_0$	$p$	$N_T$ , [ $\text{cm}^{-3}$ ] aus $G$	$N_T$ , [ $\text{cm}^{-3}$ ] aus Gl.4.19
PVK/TNF	5.5	1.25	0.45	2.35	$2.3 \times 10^{16}$	$1.8 \times 10^{16}$
PVK/TNFM	5.5	1.55	0.6	1.78	$1 \times 10^{17}$	$7.5 \times 10^{16}$
PVK/PCBM	5.5	1.15	0.5	2.45	$5 \times 10^{16}$	$4.7 \times 10^{16}$

Weiterhin wie in Kapitel 4 gezeigt wird die sublineare Intensitätsabhängigkeit des stationären Photostroms durch die Fallendichte, das Verhältnis zwischen dem Entleerens- und dem Einfangkoeffizienten tiefer Fallen und den Rekombinationskoeffizienten bestimmt. Dabei können aus der Anpassung der nach Gleichung 4.19 berechneten Photoströme als Funktion der Lichtintensität an den bei Raumtemperatur gemessenen Daten separat die Fallendichte  $N_T$  und das Produkt dem Verhältnis  $\beta_T/\gamma_T$  und dem Rekombinationskoeffizienten  $\gamma_R$  bestimmt werden. Die daraus erhaltene Fallendichte sind in Tabelle 5.2, rechte Spalte aufgelistet.

## 5.2 Dynamische Photoleitfähigkeit

Ein Beispiel des zeitlichen Photostromverlaufs in einer PVK/TNF-basierten Probe unter gepulster Beleuchtung mit variabler Verzögerungszeit ist in Abbildung 5.5 a dargestellt.



**Abbildung 5.5:** Der Photostrom unter gepulster Beleuchtung mit unterschiedlichen Verzögerungszeiten:

a) Dynamik des Photostroms in einer PVK/TNF-basierten Probe,  
 b) der Photostrom der PVK/TNF (gefüllte Dreiecke), PVK/PCBM (offene Kreise) und PVK/TNFM (halbvolle Quadrate) Proben als Funktion der Verzögerungszeit im Doppelpulsexperiment. Durchgezogene, punktierte und gestrichelte Linien zeigen entsprechende monoexponentielle Fits.

Es ist leicht zu sehen, dass der Photostrom stark von der Verzögerungszeit zwischen den Pulsen abhängt. Deshalb wurde zu einer unabhängigen Bestimmung des Entleerungskoeffizienten das in Paragraphen 4.6 ausführlich beschriebene Doppelpulsexperiment verwendet. In Abbildung 5.5 b sind die maximalen Werte des Photostroms des zweiten Pulses über der Verzögerungszeit zwischen den Pulsen gezeigt. Der Kurvenverlauf wird durch eine monoexponentielle Steigung angepasst und die reziproke Steigungszeitkonstante ergibt den Entleerungskoeffizienten. Damit lässt sich aus dem erhaltenen Produkt von  $\beta_T \times \gamma_R / \gamma_T$  das Verhältnis zwischen dem Einfangs- und dem Rekombinationskoeffizienten abschätzen. Weiterhin können bei Annahme der in der Literatur gegebenen Mobilität der Ladungsträger für PVK basierte PR-Materialien ( $\mu \approx 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) die absoluten Werte des Einfangs- und Rekombinationskoeffizienten näherungsweise abgeschätzt werden.

Das Produkt  $\beta_T \times \gamma_R / \gamma_T$ , der aus Doppelpulsexperiment bestimmte Entleerungskoeffizient, das Verhältnis  $\gamma_T / \gamma_R$  und die berechneten Rekombinations- und Einfangkoeffizienten sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

**Tabelle 5.3:** Gemessene Entleerungskoeffizienten, Verhältnis zwischen dem Einfangs- und dem Rekombinationskoeffizienten und unter der Annahme  $\mu = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $\varepsilon = 5.5$  bestimmte Rekombinations- und Einfangkoeffizienten der unterschiedlich sensibilisierten Proben.

	$\frac{\beta_T \gamma_R}{\gamma_T} [\text{s}^{-1}]$	$\beta_T [\text{s}^{-1}]$	$\gamma_T / \gamma_R$	$\gamma_R, [\text{cm}^3/\text{s}]$	$\gamma_T, [\text{cm}^3/\text{s}]$
PVK/TNF	0.023	0.0023	0.1	$0.3 \times 10^{-12}$	$3 \times 10^{-14}$
PVK/PCBM	0.041	0.0033	0.08		$2.4 \times 10^{-14}$
PVK/TNFM	0.11	0.001	0.009		$2.7 \times 10^{-15}$

### 5.3 Vergleich mit der Ansprechzeit aus holographischen Experimenten

Nach dem Standard-Modell des photorefraktiven Effekts wird die Anstiegszeit der Bildung der PR-Gitter durch den Aufbau des Raumladungsfelds limitiert. Die Größe des Raumladungsfelds ist nach der erweiterten Schildkraut Theorie (siehe Paragraph 2.3) durch die Gleichungen 2.19 und 2.20 gegeben. Bei Kenntnis der Feldabhängigkeit der Effizienz der Photogeneration (Parameter  $p$ ) und Dichte tiefer Fallen lässt sich die Amplitude des entstehenden Raumladungsfelds abschätzen. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 5.4 aufgelistet.

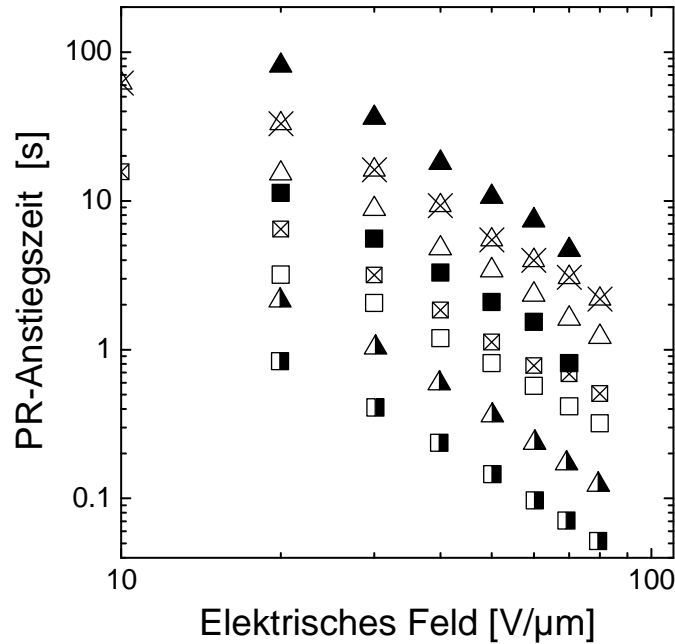
**Tabelle 5.4:** Fallendichte und entstehenden Sättigungs- und Raumladungsfeldern.

	$p$	$N_T$ [ $\text{cm}^{-3}$ ] $\times 10^{17}$	$E_q$ [ $\text{V}/\mu\text{m}$ ]	$E_{sc}$ [ $\text{V}/\mu\text{m}$ ] (bei $E_0 = 25 \text{ V}/\mu\text{m}$ )
PVK/TNF	2.35	0.23	30	14.4
PVK/PCBM	2.45	0.5	76	15.2
PVK/TNFM	1.78	1	156	17.2

Nach dem Modell von Kuchtarev [38,114] und unter Berücksichtigung der Bemerkungen von Yeh [39] ist die kürzeste Anstiegszeit der Bildung des PR Gitters (Aufbau des Raumladungsfelds) durch die Photogenerationseffizienz und die Amplitude des entstehenden Raumladungsfelds gegeben (Gleichung 2.8). Für alle hier untersuchten Proben liegt diese Zeit im Bereich von 1 bis 50 Millisekunden.

Weiterhin lässt sich aus der Messung des Photostroms und bei Kenntnis der Effizienz der Photogeneration die Driftlänge der freien Ladungsträger erhalten. Die Photoleitfähigkeit und Driftlänge erlauben dann das Transportlimit der PR-Anstiegszeit zu berechnen (siehe Paragraph 2.2.2). In Abbildung 5.6 sind die nach Gleichung 2.6 berechneten Transportzeiten (offene Symbole) der Komposite PVK/TNF (Quadrate) und PVK/PCBM (Deiecke) bei unterschiedlichen Feldern gezeigt. Als Vergleich werden die experimentellen in holographischen Experimenten (DFWM) erhaltenen Daten [104] als Funktion des angelegten

elektrischen Felds dargestellt (gefüllte Symbole). Hier sei erwähnt, dass die DFWM-Daten durch eine Multiexponentialfunktion angepasst wurden und nur die schnellste Zeitkonstante in Abbildung 5.6 aufgetragen wurde [104]. In der Berechnung der Ansprechzeiten wurden die Parameter des holographischen Experiments verwendet:  $\Lambda = 3 \mu\text{m}$ ;  $I = 240 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda = 632 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon = 5,5$   $\alpha = 23 \text{ cm}^{-1}$  (PVK/TNF) und  $\alpha = 32 \text{ cm}^{-1}$  (PVK/PCBM).



**Abbildung 5.6:** Ansprechzeit im DFWM Experiment (gefüllte Symbole) [104] sowie Ansprechzeiten abgeschätzt durch das Transportlimit (offene Symbole) und durch das Füllen von Fallen nach Gleichung 4.22 (halbvollte Symbole) für Komposite basierend auf PVK/TNF (Quadrate) und PVK/PCBM (Dreiecke). Die gekreuzten Symbole zeigen die Zeiten des Fallenfüllens unter Berücksichtigung des Verhältnisses  $\gamma_T/\gamma_R$ .

In einem dritten Schritt wurde angenommen, dass der Aufbau des Raumladungsfelds nicht durch die Kinetik freier Ladungsträger limitiert ist, sondern das Füllen von Fallenzuständen mit photogenerierten Ladungsträgern der limitierte Prozess ist. Identisch zum Pochi Yeh Photogenerationslimit der PR-Ansprechzeit [39] kann man die kürzeste Zeit des Füllens der Fallen berechnen (siehe Formel 4.22). In einer ersten Näherung wird angenommen, dass alle photoinduzierten Ladungsträger zum Füllen der Fallen beitragen. Bei Kenntnis der Photogenerationseffizienz und Fallendichte lässt sich damit unter Verwendung der Gleichungen (2.6), (2.8) und (4.22) das unterste Limit der Ansprechzeit als Funktion des angelegten Feldes abschätzen.

Der Verlauf der berechneten Ansprechzeiten für die trap-limitierte Gitterbildung ist in Abbildung 5.6 durch die halbvollen Symbole dargestellt. Die Werte sind um eine Größenordnung kleiner als die gemessenen Daten, der Verlauf beider Kurven ist jedoch identisch.

Durch die in Kapitel 4 beschriebenen Experimente an TPD-PPV basierten Proben hat sich als Hauptursache für diese Diskrepanz die Rekombination freier Ladungsträger mit ionisierten Sensibilisatormolekülen herauskristallisiert. Dadurch wird nur ein kleiner Teil der photogenerierten Ladungsträger in Trapzuständen eingefangen. Wesentliche Parameter sind dabei der Einfangkoeffizient der tiefen Fallen  $\gamma_T$  und der Rekombinationskoeffizient  $\gamma_R$ . Das erhaltene Verhältnis zwischen Einfangs- und Rekombinationskoeffizienten  $\gamma_T/\gamma_R$  weist darauf hin, dass in TNF-sensibilisiertem System nur 10 % der generierten Ladungsträger die Fallenzustände erreichen können (in PVK/PCBM 8 % und in PVK/TNFM ca. 1 %). Die daraus erhaltenen Zeiten des Fallenfüllens sind in Abbildung 5.6 als durchgekreuzte Symbole gezeigt. Da die Dichte der gefüllten Fallen in auf PVK basierenden Materialien von Lichtintensität und angelegtem Feld abhängig ist, kann die kleine übrige Diskrepanz (Faktor zwei) zwischen experimentellen und berechneten Daten durch die unterschiedlichen experimentellen Bedingungen (bei Photoleitfähigkeitmessungen und holographischen Experimenten) erklärt werden.

Der Vergleich der durch die erhaltenen photophysikalischen Parameter  $N_T^+$  und  $\gamma_T/\gamma_R$  berechneten Zeit des Füllen der tiefen Fallen mit der beim holographischen Experiment gemessenen PR-Anstiegszeit weist darauf hin, dass der Aufbau des Raumladungsfelds hauptsächlich durch das Füllen tiefer Fallen bestimmt wird.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden photo-physikalische Prozesse, die die Kinetik des Raumladungsfelds in photorefraktiven polymeren Materialien bestimmen, untersucht. Alle untersuchten Materialien sind Guest-Host Mischungen, die entweder auf dem bisher häufig verwendeten polymeren Photoleiter Polyvinylkarbazol (PVK) oder einer "neuartigen" Transportmatrix *N', N'*-bis(3-methylphenyl)-1, 1'-diamin poly(para-phenylenvinyl) (TPD-PPV) basieren. Zur Verbesserung der Photoleitfähigkeit waren allen Kompositen sogenannte Sensibilisatoren beigelegt, die gleichzeitig als Elektronenfallen fungieren.

Neben der etablierten DC-Photoleitfähigkeit wurde zur Bestimmung der relevanten Parameter die Photostromkinetik bei gepulster Beleuchtung detailliert untersucht. Die experimentellen Photostromtransienten wurden dann mit einem Formalismus basierend auf dem Schildkraut-Modell für organische photorefraktive Materialien simuliert. Durch die Kombination der Ergebnisse aus der DC-Photoleitfähigkeit und Experimenten mit Einzel- und Doppelpulsbeleuchtung war es erstmals möglich, die Parameter für den Transport der Ladungsträger, den Einfang in flache und tiefe Fallen, das Detrapping (Fallenentleerung) sowie für die Kinetik der Rekombination mit ionisierten Sensibilisatormolekülen zu bestimmen.

Zur Bestimmung der Beweglichkeit freier Ladungsträger wurde ein neuartiger Ansatz basierend auf der Messung des Photostroms unter gepulster Beleuchtung entwickelt. Dabei wird ausgenutzt, dass die Dynamik der Ladungsträger direkt nach Beginn der Beleuchtung nur durch die Generation und den Transport der Ladungen dominiert ist. Diese Methode erlaubt im Gegensatz zur TOF-Messung die Bestimmung der Mobilität der Ladungsträger auch bei einem sehr dispersivem Transport, wie er bei PR-Polymeren häufig beobachtet wird. Konkret wurde in dieser Arbeit die Methode für die Messung der Mobilität der Löcher in dem auf



TPD-PPV basierten Komposit als Funktion des elektrischen Felds eingesetzt. Die Auswertung der gesamten Photostromtransiente bei Beleuchtung mit kurzen Pulsen erlaubte weiterhin die Bestimmung des Rekombinationskoeffizienten sowie der charakteristischen Parameter flacher Fallen in der TPD-PPV basierten Probe. Insbesondere zeigte sich, dass der Rekombinationsprozess in den untersuchten Materialien Langevin-Charakter hat und damit durch die Mobilität der Ladungsträger bestimmt ist.

Zur Bestimmung der Fallendichte tiefer Fallen wurde die Intensitätsabhängigkeit des stationären Photostroms untersucht. Unterhalb der Glas temperatur  $T_g$  wurde ein strikt linearer, aber oberhalb  $T_g$  ein sublinearer Verlauf der Intensitätsabhängigkeit des Photostroms deutlich beobachtet. Die analytische Lösung des bestimmenden Gleichungssystems zeigte, dass diese Sublinearität primär mit dem Verhältnis zwischen Entleerens- und Einfangkoeffizienten tiefer Fallen korreliert. Diese Schlussfolgerung wurde durch die numerische Lösung des Gleichungssystems über den gesamten untersuchten Intensitätsbereich bestätigt. Weiterhin erlaubte die Auswertung der Intensitätsabhängigkeit die Bestimmung der Dichte tiefer Fallen. Zur unabhängigen Bestimmung des Entleerenskoeffizienten der tiefen Fallen wurden Doppelpulsexperimente mit variabler Verzögerungszeit zwischen den Pulsen verwendet. Für alle untersuchten Proben konnte damit die mittlere Verweildauer der Ladungsträger in tiefen Fallen experimentell bestimmt werden. Der daraus ermittelte Entleerenskoeffizient beträgt ca.  $0.025 \text{ s}^{-1}$  für die TPD-PPV/PCBM Probe und variiert zwischen  $0.001 \text{ s}^{-1}$  und  $0.003 \text{ s}^{-1}$  für die auf PVK basierten Komposite. Die strikt-lineare Intensitätsabhängigkeit des Photostroms bei Temperaturen unterhalb  $T_g$  weist darauf hin, dass das Entleeren der tiefen Fallen im Wesentlichen durch molekulare Umordnungsprozesse zustande kommt.

Die Kombination der Resultate der intensitätsabhängigen DC-Photoleitfähigkeit und der Doppelpulsexperimente erlaubte abschließend die Bestimmung des Einfangkoeffizienten für tiefe Fallen. Im Fall des TPD-PPV basierten PR-Komposits liegt dieser Wert viele Größenordnungen unter dem des Rekombinationskoeffizienten, der die Rekombination freier Ladungsträger mit ionisierten Sensibilisatormolekülen beschreibt. Damit ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein freier Ladungsträger in eine tiefe Falle eingefangen wird, im Allgemeinen wesentlich kleiner als die Wahrscheinlichkeit seiner Rekombination mit einem ionisierten Sensibilisatormolekül.

Mit den experimentell erhaltenen Werten für die Effizienz der Photogeneration, die Dichte der Fallen und die Driftlänge der Ladungsträger wurde mittels etablierten Theorien das

Photogenerationslimit und Transportlimit der zum Aufbau des Raumladungsfelds notwendigen Zeit abgeschätzt. Diese Werte wurden mit den im AK Meerholz gemessenen photorefraktiven Ansprechzeiten der Komposite verglichen. Es zeigt sich, dass keine dieser Prozesse den Aufbau des Raumladungsfelds bestimmt.

Stattdessen konnte in dieser Arbeit erstmals quantitativ nachgewiesen werden, dass die Dynamik des Raumladungsfelds in den hier untersuchten Kompositen durch das Füllen tiefer Fallen mit photogenerierten Ladungsträgern limitiert wird. Dabei spielt das Verhältnis zwischen dem Einfangkoeffizienten in tiefe Fallen und dem Rekombinationskoeffizienten (und damit der Anteil der photogenerierten Ladungsträger, der in tiefe Fallen eingefangen wird) eine wesentliche Rolle. Mit den experimentell bestimmten photo-physikalischen Parametern war es nun möglich, die Dynamik des Aufbaus des Raumladungsfelds quantitativ zu simulieren und zu verstehen.

Weiterhin konnte die bei holographischen Experimenten an TPD-PPV Kompositen beobachtete starke Reduzierung der photorefraktiven Ansprechzeit nach homogener Vorbeleuchtung (*Gating*) qualitativ und quantitativ erklärt werden. Mit den erhaltenen Parametern wurde sowohl die Dynamik des Fallenfüllens als auch die Dynamik des Aufbaus des Raumladungsfelds bei unterschiedlichen Vorbeleuchtungsbedingungen simuliert und mit den experimentellen PR-Transienten verglichen. Dabei zeigte sich, dass das *Gating* primär zu einer hohen Dichte ionisierter Sensibilisatormoleküle führt. Beim anschließenden Schreiben des Hologramms wird dann das Raumladungsfeld im Wesentlichen durch die Rekombination ionisierter Sensibilisatoren in dunklen Bereichen mit den in den hellen Bereichen photogenerierten Ladungsträger aufgebaut. Dieser Prozess läuft aufgrund des hohen Rekombinationskoeffizienten jedoch um viele Größenordnungen schneller ab als das Füllen tiefer Fallen, welches die PR-Dynamik ohne *Gating* limitiert.

## Literaturverzeichnis

1. B. Kippelen, R. Marder et al., Infrared photorefractive Polymers and their applications for imaging, *Science* **279**, 54-57 (1998).
2. P. Günter. *Nonlinear optical effects and materials* (Springer, Berlin, 2000).
3. S. J. Zilker, Materials design and physics of organic photorefractive systems, *ChemPhysChem* **1**, 72-87 (2000).
4. A. Ashkin, G. D. Boyd and J. M. Driedzic, Optically-induced refractive index inhomogeneities in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>, *Appl. Phys. Lett.* **9**, 72-74 (1966).
5. F. S. Chen, J. T. LaMacchia and D. B. Fraser, Holographic storage in lithium neobate, *Appl. Phys. Lett.* **13**, 223-225 (1968).
6. P. Günter and J.-P. Huignard. *Photorefractive materials and their applications II* (Springer-Verlag, Berlin, 1989).
7. S. Ducharme, J. C. Skott, R. J. Twieg and W. E. Moerner, Observation of the photorefractive effect in a polymer, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1846-1849 (1991).
8. S. M. Silence, C. A. Walsh, J. S. Scott and W. E. Moerner, C<sub>60</sub> sensitizer of a photorefractive polymer, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2967-2969 (1992).
9. D. D. Nolte. *Photorefractive effects and materials* (Kluwer academy publishing, Boston, 1995).
10. H. J. Eichler, P. Günter and D. W. Pohl. *Laser-induced dynamic grating* (Springer, Berlin, 1986).
11. H. Kogelnik, Coupled wave theory for thick hologram grating, *B.S.T.J.* **48**, 2909-2947 (1969).
12. V. L. Vinetskii, N. V. Kukhtarev, S. G. Odulov and M. S. Soskin, Dynamic self-diffraction of coherent light beams, *sov. Phys. Usp.* **22**, 742-766 (1979).
13. V. L. Vinetskii and N. V. Kukhtarev. *Dynamic holography* (Kiew, 1983).

14. W. E. Moerner and S. M. Silence, Photorefractive polymers, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **27**, 587-623 (1997).
15. K. Sutter, J. Hulliger and P. Günter, Photorefractive effects observed in the organic crystal 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine doped with 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane., *Sol. State Com.* **74**, 867-870 (1990).
16. I. C. Khoo, H. Li and Y. Liang, Observation of orientational photorefractive effects in nematic liquid crystals, *Opt. Lett.* **19**, 1723-1726 (1994).
17. W. E. Moerner and S. M. Silence, Polymeric photorefractive materials, *Chem. Rev.* **94**, 127-155 (1994).
18. S. Schloter, A. Schreiber et al., Holographic and photoelectric characterization of a novel photorefractive organic glass, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **68**, 899-906 (1999).
19. E. Mecher, C. Bräuchle, H. H. Hörhold, J. C. Hummelen and K. Meerholz, Comparison of new photorefractive composites based on a PPV derivative with traditional PVK composites, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1749-1756 (1999).
20. R. Wortmann, C. Poga, R. J. Twieg, C. Geletneky, C. Moylan, P. Liundquist and G. Ralph, Design of optimized photorefractive polymers: A novel class of chromophors, *J. Chem. Phys.* **105**, 10637-10647 (1996).
21. S. M. Silence, J. S. Scott, J. J. Stankus, W. E. Moerner, G. C. Bjorklung and R. J. Twieg, Photorefractive polymers based on dual-function dopants, *J. Chem. Phys.* **99**, 4096-4105 (1995).
22. Y. Zhang, Y. Cui and P. N. Prasad, Observation of photorefractivity in a fullerene-doped polymer composite, *Phys. Rev. B* **46**, 9900-9902 (1992).
23. R. Bittner, C. Bräuchle and K. Meerholz, Influence of glass-transition temperature and chromophore content on the grating build-up dynamics of poly (N-vinylcarbazole)-based photorefractive polymers, *Appl. Opt.* **37**, 2843 -2851 (1998).
24. A. Grunnet-Jepsen, D. Wright, B. Smith, M. S. Bratcher, M. S. DeClue, J. S. Siegel and W. E. Moerner, Spectroscopic determination of trap density in C<sub>60</sub>-sensitized photorefractive polymers, *Chem. Phys. Lett.* **291**, 553-561 (1998).

25. R. Bittner, T. K. Däubler, K. Meerholz and D. Neher, Influence of glass-transition temperature and chromophore content on the steady-state performance of PVK-based photorefractive polymers, *Adv. Mater.* **11**, 123 -127 (1999).
26. K. Meerholz, B. L. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen and N. Peyghambarian, A Photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100-percent, *Nature* **371**, 497-500 (1994).
27. U. Hoffmann, A. Schreiber et al., Investigations on the grating dynamic in a fast photorefractive guest-host polymer., *Chem. Phys. Lett.* **311**, 41-46 (1999).
28. E. Mecher, F. Gallego-Gomez, H. Tillmann, H.-H. Hörhold, J. C. Hummelen and K. Meerholz, Near-infrared sensitivity enhancement of photorefractive polymer composites by pre-illumination, *Nature* **418**, 959-964 (2002).
29. E. Hendrickx, D. V. Steenwinckeln, A. Persoons and A. Watanabe, Photorefractive polysilanes functionalized with a nonlinear optical chromophore, *Macromolecules.* **32**, 2232-2238 (1999).
30. L. Yu, W. K. Chan, Z. Peng and A. Gharavi, Multifunktional polymers exhibiting photorefractive effects, *Acc. Chem. Res.* **29**, 13-21 (1996).
31. Q. Wang, L. Wang, J. Yu and L. Yu, Fully functionalized photorefractive polymers incorporating transition metal phthalocyanine and porphyrin complexes as photosensitizers, *Adv. Mater.* **12**, 974-978 (2000).
32. D. Steenwinckeln, C. Engels, E. Gubbelmans, E. Hendrichx, C. Samyn and A. Persoons, Fully functionalized photorefractive polymethacrylates with net gain at 780nm, *Macromolecules* **33**, 4074-4079 (2000).
33. A. M. Glass, The photorefractive effect, *Optic. Engin.* **17**, 470-479 (1978).
34. P. Günter and J.-P. Huignard. *Photorefractive materials and their applications I* (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
35. W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache and G. C. Bjorklung, Orientationally enhanced photorefractive effect in polymers, *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 320-330 (1994).

36. P. Kippelen, K. Meerholz, N. Peyghambarian and Sandalphon, Birefringence, Pockels, and Kerr effect in photorefractive polymers, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1748 - 1750 (1996).
37. K. Meerholz, Amorphous plastics pave the way to widespread holographic applications, *Angew. Chem.* **36**, 945-948 (1997).
38. N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin and V. L. Vinetskii, Holographic storage in electrooptic crystals. I. Steady state, *Ferroelectrics* **22**, 949-960 (1979).
39. P. Yeh, Fundamental limit of the speed of photorefractive effect and its impact on device applications and material research, *Appl. Opt.* **26**, 602-604 (1987).
40. P. Kippelen, K. Meerholz et. al., Nonlinear photorefractive polymers, *Optic. Mater.* **4**, 354-357 (1995).
41. H. J. Bolink, V. V. Krasnikov, G. G. Malliaras and G. Hadziioannou, Effect of plasticization on the performance of a photorefractive polymer, *J. Chem. Phys.* **100**, 16356-16360 (1996).
42. E. Mecher, R. Bittner, C. Bräuchle and K. Meerholz, Optimization of the recording scheme for fast holographic response in photorefractive polymers, *Synth. Met.* **102**, 993-996 (1999).
43. D. Wright, M. A. Diaz-Garcia, J. D. Casperson, M. S. DeClue and R. J. Twieg, High-speed photorefractive polymer composites, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1490-1492 (1998).
44. D. Steenwinckeln, E. Hendrichx and A. Persoons, Dynamic and steady-state properties of photorefractive poly(N-vinylcarbazole)-based composites sensitized with (2,4,7-trinitro-9-fluorenylidene)malononitrile in 0-3 wt% range, *J. Chem. Phys.* **114**, 9597-9564 (2001).
45. D. J. Binks and D. P. West, Effect of field dependent photogeneration on the rate of grating formation in photorefractive polymers, *J. Chem. Phys.* **115**, 6760-6765 (2001).
46. J. D. Shakos, A. M. Cox, D. P. West, F. A. Wade, T. A. King and R. D. Blackburn, Processes limiting the rate of response in photorefractive composites, *Optic. Comm.* **150**, 230-234 (1998).

47. J. Wolff, S. Schloter, U. Hoffmann, D. Haarer and S. J. Zilker, Speed enhancement of photorefractive polymers by mean of light-induced filling of trapping states, *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 1080-1085 (1999).
48. J. Feinberg, D. Heiman, A. R. Tanguay and R. W. Hellwarth, Photorefractive effects and light-induced charge migration in barium titanate, *J. Appl. Phys.* **51**, 1297-1305 (1980).
49. A. Twarowski, Geminate recombination in photorefractive crystals, *J. Appl. Phys.* **65**, 2833-2837 (1989).
50. J. S. Schildkraut and A. V. Buetner, Theory and simulation of the formation and erasure of space-charge gratings in photoconductive polymers, *J. Appl. Phys.* **72**, 1888 - 1893 (1992).
51. J. S. Schildkraut and Y. Cui, Zero-order and first-order theory of formation of space-charge gratings in photoconductive polymers, *J. Appl. Phys.* **72**, 5055 - 5060 (1992).
52. T. K. Däubler, R. Bittner, K. Meerholz, V. Cimrova and D. Neher, Charge carrier photogeneration, trapping and space-charge field formation in PVK-based photorefractive materials, *Phys. Rev. B* **61**, 13515 (2000).
53. T. Däubler. (*Photophysical characterization of photorefractive polymers*, Ph.D-Thesis, University of Potsdam, 1999).
54. O. Ostroverkhova, Singer K.D., Space-charge dynamics in photorefractive polymers, *J. Appl. Phys.* **92**, 1727-1743 (2002).
55. N. F. Mott and R. W. Gurnerney. *Electronic processes in ionic crystals* (Oxford Univ. Press (Clarendon), LKondon, New York, 1985).
56. C. Kittel. *Introduction to solid state physics* (John Willey & Sohns, New York, 1988).
57. M. Pope and C. E. Swenberg. *Electronic processes in organic crystals and polymers* (Oxford Univesity Press, New York, 1999).
58. H. Freyhard, F. Hillebrech, E. KIsker and H. Kronmüller. *Festkörper* (ed. Reith, W.) (Walter de Gruyter, Berlin. New York, 1992).
59. L. E. Lyons, *J. Chem. Phys.* **23**, 220-225 (1955).

60. M. Tabak and P. Warter, Field-controlled photogeneration and free-carrier transport in amorphous selenium film., *Phys. Rev.* **173**, 899-907 (1968).
61. D. M. Pai and R. C. Enck, Onsager mechanism of photogeneration in amorphous selenium., *Phys. Rev. B* **11**, 5163-5174 (1975).
62. J. Frenkel, On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors, *Phys. Rev.* **54**, 647-648 (1938).
63. L. Onsager, Initial recombination of ions, *Phys. Rev.* **54**, 554 - 557 (1938).
64. V. Cimrova, T. K. Däubler, H.-H. Hörhold and D. Neher, Electric field and wavelength dependence of charge carrier photogeneration in PPV, *Adv. Mater.* **11**, 1274 - 1277 (1999).
65. J. Noolandi and K. M. Hong, Theory of photogeneration and fluorescence quenching, *J. Chem. Phys.* **70**, 3230-3236 (1979).
66. V. Cimrova and S. Nespurek, New model of charge carrier photogeneration for poly(N-vinylcarbazole), *Chem. Phys.* **184**, 283-293 (1994).
67. A. Mozunder, Effect of an external electric field on the yield of free ions. II The initial distribution of ion pairs in liquid hydrocarbons., *J. Chem. Phys.* **60**, 4305-4310 (1974).
68. C. Braun, Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production., *J. Chem. Phys.* **80**, 4157-4161 (1984).
69. H. Bässler, Charge transport in disordered organic photoconductors - a monte carlo simulation study, *Phys. Status Solidi B.* **175**, 15-56 (1993).
70. M. Van der Auweraer, F. De Schryver, P. Borsenberger and H. Bässler, Disorder in charge transport in doped polymers, *Adv. Mater.* **6**, 199-213 (1994).
71. A. Miller and E. Abrahams, Impurity condition at low concentrations, *Phys. Rev.* **120**, 745-755 (1960).
72. P. M. Borsenberger, Hole transport in pro-p-tolylamine-doped bisphenol-A-polycarbonate, *J. Appl. Phys.* **68**, 6263-6273 (1990).



73. M. Gailberger and H. Bässler, DC and transient photoconductivity of poly(2-phenyl-1,4-phenylenevinylene). *Phys. Rev. B* **44**, 8643-8651 (1991).
74. A. Goonesekera and S. Ducharme, Effect of dipolar molecules on carrier mobilities in photorefractive polymers, *J. Appl. Phys.* **85**, 6506-6514 (1999).
75. H. H. Fong, K. C. Lun and S. K. So, Hole transport in molecularly doped triphenylamine derivative, *Chem. Phys. Lett.* **353**, 407-413 (2002).
76. D. Hertel, H. Bässler, U. Scherf and H. H. Hörhold, Charge carrier transport in conjugated polymers, *J. Chem. Phys.* **110**, 9214-9222 (1999).
77. M. Grasruck, D. Haarer et al., Dispersive hole transport in organic photorefractive glasses, *Phys. Rev. B* **60**, 16543 - 16 548 (1999).
78. S. Novikov and A. Vannikov, Field-dependence of charge mobility in polymer matrices., *Chem. Phys. Lett.* **182**, 598-602 (1991).
79. H. Scher and E. W. Montroll, Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids, *Phys. Rev. B* **12**, 2455-2477 (1975).
80. J. Noolandi, Multiple-trapping model of anomalous transit-time dispersion in a-Se, *Phys. Rev. B* **16**, 4466-4473 (1977).
81. F. W. Schmidlin, Theory of trap-controlled transient photoconduction, *Phys. Rev. B* **16**, 2362-2385 (1977).
82. H. Schnörer, D. Haar and A. Blumen, Crossover from dispersive to nondispersive transport in trap-controlled hopping model, *Phys. Rev. B* **38**, 8097-8101 (1988).
83. H. Kaul. (Poly(methylphenylsilan): *Ein polymer Photoleiter zwischen dispersiven und nichtdispersiven Ladungstransport*, Ph.D-Thesis, Universität Bayreuth, Bayreuth, 1991).
84. B. E. Jones, S. Ducharme, M. Liphardt, A. Goonesekera, L. Takacs, L. Zhang and R. Athalye, Photoconductivity and grating response time of a photorefractive polymer., *J.Opt.Soc.Am. B* **11**, 1064- (1994).
85. G. G. Malliaras, V. V. Krasnikov, H. J. Bolink and G. Hadziioannou, Control of charge trapping in a photorefractive polymer., *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1038-1040 (1995).

86. O. Ostroverkhova. (*Nonlinear Optical Probes and Processes in Polymers and Liquid Crystals*, Ph.D. Thesis, Case Western Reserve University, 2001).
87. R. A. Marcus and P. Siders, Theory of highly exothermic electron transfer reactions, *J. Phys. Chem.* **86**, 622-630 (1982).
88. G. Bäuml, S. Schloter, U. Hofmann and D. Haarer, Determination of the density of recombination centers in a photorefractive guest-host polymer, *Synth. Met.* **97**, 165-169 (1998).
89. P. Langevin, *Ann. Chem. Phys.* **28**, 289, 433 (1903).
90. D. M. Burland, R. D. Miller and C. A. Walsh, Second order nonlinearity in poled-polymer systems, *Chem. Rev.* **94**, 31-75 (1994).
91. B. Kippelen, R. Marder, F. Meyers and N. Peyghambarian, Chromophore design for photorefractive applications, *J. Americ. Chem. Soc.* **119**, 4559 - 4560 (1997).
92. R. Wortmann, C. Glania, P. Krämer, K. Lukaszuk, R. Matschiner, R. J. Twieg and F. You, Highly transparent and birefringent chromophores for organic photorefractive materials, *Chem. Phys* **245**, 107-120 (1999).
93. S. Schloter, U. Hoffmann, P. Strohrriegl, H.-W. Schmidt and D. Haarer, High-performance polysiloxane-based photorefractive polymers with nonlinear optical azo, stilbene and tolane chromophores, *J. Opt. Soc. Am. B* **15**, 2473-2475 (1998).
94. C. A. Walsh and D. M. Burland, Picosecond photoionization and geminate recombination in an organic donor—acceptor complex, *Chem. Phys. Lett.* **195**, 309-315 (1992).
95. H. Wang, Photoconductivity of fullerene-doped polymers, *Nature* **356**, 585-587 (1992).
96. Y. Wang and A. Suna, Fullerenes in photoconductive polymers. Charge generation and charge transport, *J. Phys. Chem. B* **101**, 5627-5638 (1997).
97. C. Lee, G. Yu, K. Pakbaz, C. Zhang, N. Saricifitci, A. Heeger and F. Wudi, Sensitizer of the photoconductivity of conducting polymers by C<sub>60</sub>: photoinduced electron transfer, *Phys. Rev. B* **48**, 15425-15433 (1993).
98. J. Mont, I. Chen, M. Morgan and S. Crammatica, Geminate and non-geminate recombination in a-As<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, *Soll. State. Comm.* **39**, 1329-1331 (1981).

99. I. Chen, J. Mort and M. Tabak, Trans. Electron Devices, *IEEE* **19**, 413 (1972).
100. P. M. Borsenberger and A. Ateya, Hole generation in poly (N-vinylcarbazole), *J. Appl. Phys.* **49**, 4035-4040 (1978).
101. T. K. Däubler, S. Pfeifer, H.-H. Hörhold and D. Neher, Photogeneration of charge carriers in segmented arylamino-PPV derivatives, *Opt. Mater.* **12**, 373-378 (1999).
102. A. Köhler, D. Santos, D. Beljone, J. Bredas, A. Holmes, A. Kraus, K. Müllen and R. Friend, Charge separation in localized and delocalized electronic states in polymeric semiconductors, *Nature* **392**, 903-906 (1998).
103. J. Gao, F. Hide and H. Wang, Efficient photodetectors and photovoltaic cells from composites of fullerenes and conjugated polymers: photoinduced electron transfer, *Synth. Met.* **84**, 979-980 (1997).
104. T. Däubler, L. Kulikovsky, D. Neher, V. Cimrova, E. Mecher, R. Bittner and K. Meerholz, Photoconductivity and charge-carrier photogeneration in photorefractive polymers, *Proc. SPIE*, **4462**, 206-216 (2001).
105. T. K. Däubler, H.-H. Hörhold, D. Neher and H. Rost, Efficient bulk photogeneration of charge carrier and photoconductivity gain in arylamino- PPV polymer sandwich cells, *Phys. Rev. B* **59**, 1964 - 1972 (1999).
106. R. H. Bube. *Photoconductivity of solids* (John Wiley & sons, New York, 1960).
107. N. Marc, J. Y. Moisan, N. Wolffer, B. Andre and R. Lever, Determination of the charge mobility in organic photconductors by a new method-theoretical study and experimental results., *Phil. Mag. B* **74**, 81-91 (1996).
108. L. Kulikovsky, D. Neher, E. Mecher, K. Meerholz, H.-H. Hörhold and O. Ostroverkhova, Photocurrent dynamics in a poly(phenylene-vinylene)-based photorefractive composite, *Phys. Rev. B* *accepted for publication*.
109. G. Malliars. (*Photorefractivity in polymers*, Ph.D-Thesis, University of Groningen, Nitherland, 1995).
110. K. Meerholz, Y. D. Nardin and R. Bittner, Improved performance of photorefractive polymers based on merocyanine dyes in a polar matrix, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3-6 (1998).

111. E. Hendrickx, B. Kippelen, S. R. Marder, A. Persoons, N. Peyghambarian and S. Thayumanavan, High photogeneration efficiency of charge-transfer complexes formed between low ionization potential arylamines and C<sub>60</sub>, *J. Chem. Phys.* **112**, 9557 - 9561 (2000).
112. S. M. Silence, G. C. Bjorklung and W. E. Moerner, Optical trap activation in a photorefractive polymer, *Optic. Lett.* **19**, 1822-1825 (1994).
113. J. A. Herlocker, C. Fuentes-Hernandez, K. B. Ferrio, E. Hendrichx, P.-A. Blanche, N. Peyghambarian and B. Kippelen, Stabilization of the response time in photorefractive polymers, *Appl. Phys. Lett* **77**, 2292-2294 (2000).
114. N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin and V. L. Vinetskii, Holographic storage in electrooptic crystals. II. Beam coupling-light amplification, *Ferroelectrics* **22**, 961-964 (1979).

## Abkürzungsverzeichnis

$\alpha$	Absorptionskoeffizient
$\alpha_{\perp}, \alpha_{\parallel}$	Lineare Polarisierbarkeit
$\beta$	Hyperpolarisierbarkeit
$\beta_{T, M}$	Entleerungskoeffizient
$\beta_{PF}$	Poole-Frenkel Konstante
CT	Ladungstransfer Komplex
$d$	Probedicke
<i>DFWM</i>	Vierwellenmischexperiment
$\varepsilon$	Dielektrizitätszahl
$\varepsilon_0$	Dielektrizitätszahl des Vakuums
$e$	Elementarladung
$E$	Elektrisches Feld
$E_0$	Projektion des angelegten Felds auf Gittervektor
$E_D$	Diffusionsfeld
$E_q$	Sättigungsfeld
$E_{SC}$	Raumladungsfeld
$E_{i, j}$	Energie von Transportzuständen
$F$	Gütefaktor des Chromophors
$f$	Dissoziationswahrscheinlichkeit; Funktion
$\phi$	Effizienz der Photogeneration

$\phi_0$	Interne Quantenausbeute von Erzeugung der Exzitonen
$\psi$	Phase des Interferenzmusters
$\Psi$	Phase des Brechzahlgitters
$\Phi$	Phasendifferenz zwischen dem Brechzahlgitter und Interferenzmuster
$G$	Photoleitfähigkeitverstärkungsfaktor
$g$	Generationsrate
$\gamma_R$	Rekombinationskoeffizient
$\gamma_{T, M}$	Einfangkoeffizient
$\Gamma$	Zwei-Strahl-Verstärkungskoeffizient
$h\nu$	Photonenenergie
$I$	Lichtintensität
$i$	Stromstärke
$j$	Stromdichte
$j_d$	Dichte des Dunkelstroms
$j_{ph}$	Photostromdichte
$kT$	Thermische Energie
$K_G$	Gittervektor
$L_D$	Diffusionslänge
$L_E$	Driftlänge
$\Lambda$	Gitterperiode
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu$	Mobilität der Ladungsträger

$\mu_D$	Dipolmoment der Chromophormoleküle
$n$	Brechungsindex
$N_M$	Dichte der tiefen Fallen
$N_M^+$	Dichte der gefüllten tiefen Fallen
$N_T$	Fallendichte, Dichte der flachen Fallen
$N_T^+$	Dichte gefüllter Fallen, Dichte gefüllter flacher Fallen
$Q$	Gütefaktor des photorefraktiven Materials; Ladung
$p$	Braun-Parameter der Feldabhängigkeit der Photogenerations-Quanteneffizienz
PR	Photorefraktiv
$r_{eff}$	Elektrooptischer Koeffizient
$r_0$	Exzitonenradius
$r_C$	Coulombradius
$\rho$	Dichte freier Ladungsträger
$s$	Photogenerationsquerschnitt
$S$	Dichte der Sensibilisatormoleküle
$S^-$	Dichte ionisierter Sensibilisatoren
$\sigma_{ph}$	Photoleitfähigkeit
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_M$	Messtemperatur

$TOF$	Time of Flight Experiment
$\tau$	Lebensdauer freier Ladungsträger
$\theta$	Effektive Lebensdauer
$\tau_M$	Dielektrische Relaxationszeit
$\tau_{EO}$	Zeit der elektrooptischen Antwort
$\tau_{PR}$	Photorefraktive Ansprechzeit
$\tau_{SC}$	Zeit des Aufbau des Raumladungsfelds
$\tau_{TR}$	Transportzeit
$V$	Spannung



# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Schematische Darstellung des photorefraktiven Effekts..	3
Abbildung 2.1:	Unterschiedliche Typen polymerer PR-Materialien.	11
Abbildung 2.2:	Lichtbeugung an einem photorefraktiven Gitter.	8
Abbildung 2.3:	Energiediagramm des Schildkraut-Modells.	19
Abbildung 2.4:	Schematische Darstellung der Photogeneration der Ladungsträger nach dem Onsager-Modell.	24
Abbildung 2.5:	Statistische Verteilung der Transportzustände in organischen Materialien.	28
Abbildung 3.1:	Dynamik der holographischen Gitterbildung bei Vorbeleuchtung mit unterschiedlichen Intensitäten.	39
Abbildung 3.2:	Chemische Struktur der verwendenden Komponenten	41
Abbildung 3.3:	Absorptionskoeffizienten der untersuchten PR-Proben.	42
Abbildung 3.4:	Experimenteller Aufbau der Photoleitfähigkeitmessungen und schematische Darstellung einer PR-Probe in Sandwichgeometrie.	44
Abbildung 3.5:	Experimenteller Aufbau für die Messungen der xerographischen Entladung und eine typische Messkurve.	47
Abbildung 4.1:	Kennlinien des Dunkel- und Photostroms einer auf TPD-PPV basierenden Probe.	52
Abbildung 4.2:	Die typische Photoleitfähigkeit einer auf TPD-PPV-basierenden PR-Probe bei Raumtemperatur	53
Abbildung 4.3:	Mit der xerographischen Entladung bestimmte Effizienz der Photogeneration bei Raumtemperatur	55

Abbildung 4.4: Photogenerationseffizienz und interne Photostromeffizienz der TPD-PPV Probe.....	58
Abbildung 4.5: Intensitätsabhängigkeit des Photostroms bei unterschiedlichen Temperaturen.....	60
Abbildung 4.6: Stromtransienten einer TOF Messung an einer photorefraktiven, auf TPD-PPV basierenden Probe.....	61
Abbildung 4.7: Typischer Verlauf des Photostroms bei Einzelpulsbelichtung. ....	62
Abbildung 4.8: Typischer Verlauf des Photostroms auf kurzer Zeitskala.....	64
Abbildung 4.9: Beweglichkeit der Ladungsträger bei Raumtemperatur.....	65
Abbildung 4.10: Photostromanstieg bei verschiedenen Intensitäten unter einem angelegten Feld von $27 \text{ V}/\mu\text{m}$ .....	66
Abbildung 4.11: Einfluss der Mobilität der freien Ladungsträger auf den zeitlichen Verlauf des Photostroms.....	67
Abbildung 4.12: Simulation des zeitlichen Verlaufs der Dichte freier Ladungsträger, Dichte der aktiven bzw. gefüllten Fallen und Dichte der Rekombinationszentren .....	69
Abbildung 4.13: Photoströme bei Einzelpulsbeleuchtung bei Raumtemperatur unter einem angelegtem Feld von $27 \text{ V}/\mu\text{m}$ .....	70
Abbildung 4.14: Experimenteller und simulierter zeitlicher Stromverlauf bei Einzelpulsbeleuchtung.....	71
Abbildung 4.15: Typischer Photostrom nach Beleuchtung mit einem ca. 150 ms langen Einzelpuls.....	72
Abbildung 4.16: Der zeitliche Photostromverlauf bei Beleuchtung mit einzelнем langem Puls und mit Pulsfolge .....	73
Abbildung 4.17: Stationäre Intensitätsabhängigkeit der Dichte der photogenerierten Ladungsträger bei Raumtemperatur.....	75

Abbildung 4.18: Photostromwerte des zweiten Pulses als Funktion der Verzögerungszeit zwischen den Pulsen.....	78
Abbildung 4.19: Experimenteller und simulierter Photostromverlauf unter Beleuchtung mit einem langen Einzelpuls.....	79
Abbildung 4.20: Photostromabfall bei unterschiedlichen Feldern.....	81
Abbildung 4.21: Simulierte Dynamik der Dichte der gefüllten tiefen Fallen und ohne „Gating“ gemessene Beugungseffizienz.....	83
Abbildung 4.22: Simulierte Dynamik der Dichte gefüllter Fallen:.....	84
Abbildung 4.23: Fourier-Komponenten der Dichte ionisierter Sensibilisatoren und gefüllter Fallen.....	85
Abbildung 4.24: Gemessenen Beugungseffizienzen und Simulation der Bildung des Raumladungsfelds ohne und mit Vorbeleuchtung.....	86
Abbildung 4.25: Typischer experimenteller und für einen trap-dominierten Fall berechneter zeitlicher Verlauf des Photostroms .....	88
Abbildung 4.26: Experimentelle und unter rekombinationsdominierten Bedingungen berechnete Photostromtransiente der TPD-PPV Probe .....	91
Abbildung 4.27: Typische experimentelle Photostromtransiente.....	93
Abbildung 4.28: Intensitätsabhängigkeit der experimentellen und theoretischen effektiven Lebensdauer.....	94
Abbildung 4.29: Photostromtransiente nach Einzelpulsbelichtung.....	95
Abbildung 5.1: Effizienzen der Photogeneration und Strom-Spannungs-Kennlinien des Dunkel- und Photostroms unterschiedlich sensibilisierter PVK-basierten PR-Proben .....	98
Abbildung 5.2: Lichtintensitätsabhängigkeit des Photostroms von unterschiedlich sensibilisierten PVK-basierten PR-Proben bei Raumtemperatur .....	99

Abbildung 5.3:	Effizienzen der Photogeneration und internen Photoströmeffizienzen der unterschiedlich sensibilisierten PVK-basierten PR-Proben.....	101
Abbildung 5.4:	Photogenerationseffizienz und hochskalierte Photoströmeffizienzen einer PVK/PCBM Probe bei unterschiedlichen Temperaturen .....	103
Abbildung 5.5:	Die Photostromabfälle der PVK basierten Proben nach unterschiedlichen Verzögerungszeiten und Photoströme als Funktion der Verzögerungszeit .....	104
Abbildung 5.6:	Experimentelle und theoretische Ansprechzeit der PVK/TNF und PVK/PCBM basierenden Komposite .....	107

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Gütefaktoren unterschiedlicher PR-Materialien. ....	10
Tabelle 3.1: Zusammensetzung der untersuchten Proben.....	40
Tabelle 4.1: Simulationsparameter bei Annahme unterschiedlicher Mobilitäten.....	68
Tabelle 4.2: Simulationsparameter des Photostroms bei Beleuchtung mit einem kurzen Einzelpuls bei $100 \text{ mW/cm}^2$ und einem Feld von ca. $27 \text{ V}/\mu\text{m}$ .....	71
Tabelle 4.3: Charakteristische Parameter der tiefen Fallen. ....	79
Tabelle 4.4: Simulationsparameter der Photostromtransiente. ....	80
Tabelle 4.5: Charakteristische Größe der flachen Fallen.....	92
Tabelle 5.1: Photophysikalische Parameter der PVK basierten Proben. ....	100
Tabelle 5.2: Parameter des Onsagerfits, Parameter der Braun-Näherung und Dichte tiefer Fallen der unterschiedlich sensibilisierten Proben. ....	103
Tabelle 5.3: Gemessene Entleerungskoeffizienten und berechnete Rekombinations- und Einfangkoeffizienten der unterschiedlich sensibilisierten Proben. ....	105
Tabelle 5.4: Fallendichte und entstehende Sättigungs- und Raumladungsfelder. ....	106

## Publikationsliste

1. T. Däubler, L. Kulikovsky, D. Neher, V. Cimrova, E. Mecher, R. Bittner and K. Meerholz  
Photoconductivity and charge-carrier photogeneration in photorefractive polymers.  
Proc. SPIE, **4462**, 206-216, (2001).
2. L. Kulikovsky, D. Neher, E. Mecher, K. Meerholz, H.-H. Hörhold and O. Ostroverkhova  
Photocurrent dynamics in a poly(phenylene-vinylene)-based photorefractive composite.  
Angenommen zur Publikation in Phys. Rev. B..

## **Danksagung**

Naturgemäß haben viele Personen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, und daher hoffe ich, dass in der folgenden Liste niemand vergessen wurde.

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dieter Neher für die freundliche Aufnahme am Institut für Experimental Physik und das angenehme Klima in unserer Arbeitsgruppe sowie für die intensive Betreuung und die fachlich hilfreichen Hinweise und Ratschläge bei der Anfertigung dieser Arbeit herzlich bedanken.

Bei Frank Jaiser danke ich für die stete Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei experimentellen Messungen (vor allem in der Anfangsphase meiner Laborarbeit).

Für den hilfreichen Beitrag zur Entwicklung des Simulationsprogramms bedanke ich mich bei meinem Kollege Norman Mechau, ebenso bei Dr. Ostroverkhova von der Universität Alberta, Kanada.

Für zahlreiche interessante Diskussionen, die auch manchmal über das Arbeitsthema hinaus reichten und das freundliche Arbeitsklima bedanke ich mich bei Sönke Klinger, Oliver Schurr und allen anderen Mitarbeitern des Instituts für Physik weicher Materie.

Mein spezieller Dank gilt bei Herrn Prof. Klaus Meerholz, Dr. Erwin Mecher und Francisco Callego-Gomez von der Universität Köln für die Herstellung der photorefraktiven Proben und für die holographischen Experimente.

Sowie bei Herrn Prof. H.-H. Hörhold von Friedrich-Schiller-Universität Jena bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit.

Auch Dr. V. Cimrova von Institut für Makromolekular Chemie, Prag möchte ich meinen Dank für die gute Kooperation bei Durchführung des xerographischen Experimentes und für unvergesslichen Aufenthalt in Prag ausdrücken.

Ganz speziell möchte ich bei meiner Frau Olga Kulikovska von Institut für Dünnschichttechnologie und Mikrosensorik Teltow sowohl für den fachlichen Beistand als auch für liebevolle Aufmunterungen bedanken.

Schließlich danke ich der Volkswagen-Stiftung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass diese Arbeit von mir selbständig und ausschließlich mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt wurde und bisher an keiner anderen Hochschule eingereicht worden ist.

Potsdam, September 2003

Lazar Kulikovsky