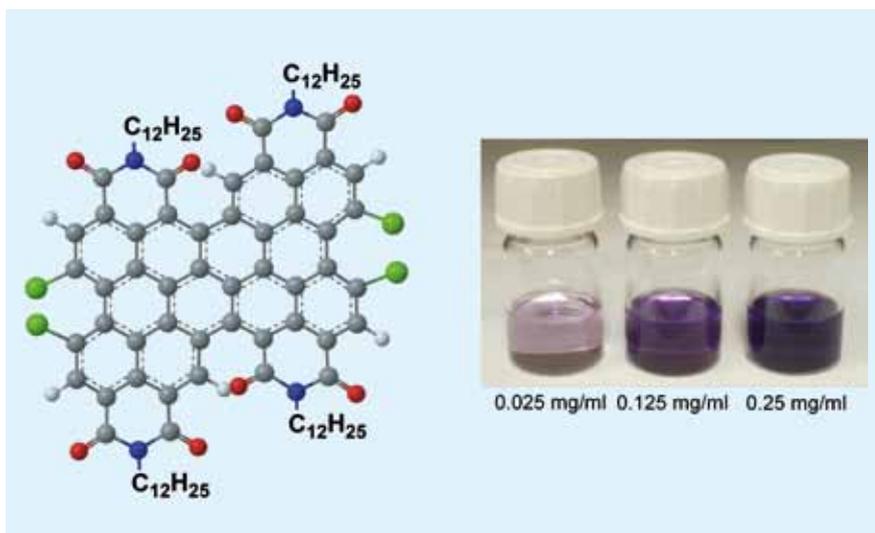


Effektive Lichtverstärker

Verbundpolymere für holographische Anwendungen

Polymerbasierte Verbundmaterialien besitzen ein enormes Potenzial in elektrooptischen und photovoltaischen Anwendungen. Neue Farbstoffe mit graphenähnlicher Struktur können hier die Photoleitfähigkeit und photorefraktive Antwort deutlich steigern. THOMAS SCHEMME, KATHARINA DITTE UND CORNELIA DENZ*



1 Molekülstruktur von DiPBI (links) und in unterschiedlicher Konzentration in Chloroform gelöstes DiPBI (rechts)

Über die letzten Jahrzehnte hinweg haben Kunststoffe in vielerlei Bereichen des täglichen Lebens andere Werkstoffe wie Holz oder Metalle verdrängt. Seit der Entdeckung von leitfähigen polymeren Materialien, die zudem eine Licht-Materie-Wechselwirkung aufweisen, gilt dies auch zunehmend für Anwendungen, in denen bisher anorganische, halbleitende Materialien zum Einsatz gekommen sind. Gerade die Möglichkeit der einfachen und günstigen Verarbeitung von Polymeren erlaubt vielfältige Einsatzmöglichkeiten in den schnell wachsenden Bereichen der Energie- und der Informationsbranche. Als herausragende Anwendungen sind hier insbesondere organische Leuchtdioden (OLEDs),

organische Solarzellen (OSCs) und photorefraktive Komposite zu nennen.

Holographie als Zukunftstechnologie

Die meisten Menschen kennen holografische Elemente überwiegend als Sicherheitsmerkmale auf Geldscheinen, Eintrittskarten und Kreditkarten. Mit der Ausweitung auf die Volumen holografie in photorefraktive Materialien ergeben sich weitere zukunftsweisende technologische Möglichkeiten, beispielsweise die reversible holographische Datenspeicherung, Tomographie von lebendem Gewebe, dreidimensionale Echtzeitdarstellung in Displays ohne Verwendung spezieller Brillen und die Realisierung von Bauteilen für visionäre optische Computer.

Üblicherweise werden für Anwendungen, die den photorefraktiven Effekt voraussetzen, anorganische kristalline Materialien wie eisendotiertes Lithiumnio-

bat, Strontium-Barium-Niobat oder Bariumtitanat verwendet. Diese Kristalle weisen aber einige entscheidende Nachteile auf, die den Einsatz in den oben genannten Anwendungen erschweren oder gar unmöglich machen. Zum einen ist die Herstellung relativ komplex und teuer, zum anderen sind auch die möglichen Abmessungen und die mechanische Flexibilität sehr beschränkt.

Organische Materialien machen es möglich

Aus diesem Grund wird seit etwa 20 Jahren auf dem Gebiet organischer, polymerbasierter photorefraktiver Materialien geforscht, die die Nachteile der Kristalle überwinden sollen. Aus mehreren Ansätzen zur Realisierung solcher Materialien stellen sich die photorefraktiven Komposite als besonders vielversprechend heraus. In einem solchen Verbundpolymer übernehmen die einzelnen Bestandteile die unterschiedlichen Teilprozesse des photorefraktiven Effektes. Farbstoffmoleküle, so genannte Sensibilisatoren, werden durch Bestrahlung mit einem Lichtmuster angeregt. Durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes kommt es zwischen den Farbstoffmolekülen und dem für Löcher (Defektelektroden) leitfähigen Polymer zur Ladungstrennung. Bedingt durch die Zusammensetzung der



ONLINE: Die Literatur zum Artikel finden Sie auf laborpraxis.de über InfoClick **3353376**.

EVENTS: Vom 4. bis 5. Juli 2012 findet in Würzburg die SKZ-Tagung „Kunststoffe in der Photovoltaik“ statt. (Infos bei Norbert Schlör, Tel. +49 (0)9 31/41 04-136, E-Mail n.schloer@skz.de)

*T. SCHEMME, K. DITTE, PROF. DR.-C. DENZ:

Institut für Angewandte Physik, Westfälische Wilhelms-Universität Münster,
E-Mail: t.schemme@uni-muenster.de

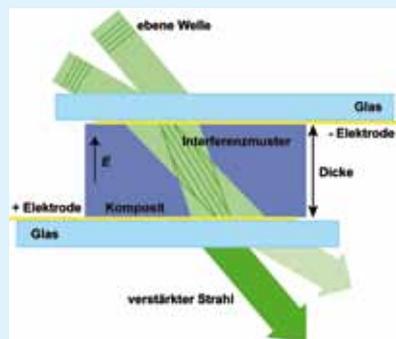
Komposite werden die Löcher unter dem Einfluss des elektrischen Feldes durch das Material transportiert und schließlich in Bereichen mit geringer Lichtintensität gefangen. Die Elektronen verbleiben hingegen in den angeregten Farbstoffmolekülen. Die somit veränderte Ladungsträgerverteilung führt zum Aufbau eines Raumladungsfeldes, das durch nichtlinear optische Moleküle, die den elektrooptischen Effekt aufweisen, in die gewünschte Brechungsindexänderung umgesetzt wird [1].

Effizienzsteigerung durch neue Komponenten

Die bisher bekannten photorefraktiven Komposite weisen gerade im Hinblick auf mögliche Echtzeitanwendungen einige Schwächen auf. Zum einen ist der Zeitraum zwischen Bestrahlung und Änderung des Brechungsindex relativ lang und somit die Geschwindigkeit für die Brechungsindexänderung zu gering. Zum anderen sind die Komposite für das Licht im gewünschten Wellenlängenbereich nicht sensitiv genug. Diesen Schwächen kann man durch Optimierung der einzelnen Bestandteile des Komposits begegnen. Die Sensitivität für einen bestimmten Wellenlängenbereich wird maßgeblich durch den Sensibilisator bestimmt. Die Geschwindigkeit kann prinzipiell von allen Komponenten abhängen, da neben den elektrooptischen Molekülen selbst auch die Geschwindigkeit für den Aufbau des Raumladungsfeldes entscheidend ist und diese durch die Photoleitfähigkeit und somit durch Sensibilisator und Polymer beeinflusst wird. Falls für die Zusammenstellung ausreichend schnelle elektrooptische Bestandteile und Polymere mit hoher La-

INFO ■ Photorefraktiven Effekt nachweisen

Der photorefraktive Effekt beschreibt eine lichtinduzierte, reversible Änderung des Brechungsindex in einem Material. Das heißt, dass durch Beleuchtung des Materials mit einem Lichtmuster Ladungsträger in Bereichen mit hoher Lichtintensität angeregt werden. Diese werden dann durch Diffusions- oder Driftprozesse umverteilt, was zur Ausbildung eines Raumladungsfeldes führt. Durch den elektrooptischen Effekt wird dieses in die gewünschte Brechungsindexänderung übertragen. Ein photorefraktives Material muss eine Photoleitfähigkeit aufweisen und zudem noch elektrooptisch sein. Das Zweistrahlkopplungs-Experiment (s. Abb. 2) ist ein klassisches Verfahren zum Nachweis photorefraktiver Eigenschaften. Dabei wird das Material mit zwei interferierenden Laserstrahlen beleuchtet. An dem photorefraktiv erzeugten Brechungsindexgitter werden die einfallenden Lichtstrahlen gebeugt. Durch die Phasenverschiebung zwischen Interferenzmuster und Brechungsindexgitter findet durch konstruktive und destruktive Interferenz der beiden Strahlen ein asymmetrischer Energieaustausch zwischen beiden Strahlen statt, der einfach detektiert werden kann [5].



2 Illustration des Zweistrahlkopplungs-Experiments in einer photorefraktiven Probe (nicht maßstabsgetreu). Die aktive Schicht ist 50 µm dick.

dungsträgermobilität gewählt werden, lassen sich sowohl die mangelnde Geschwindigkeit als auch die geringe Sensitivität durch eine Optimierung des Sensibilisators beheben. In dem seit über zehn Jahren bekannten Komposit, bestehend aus dem elektrooptischen Flüssigkristall 5CB, dem leitfähigen Polymer PVK und dem Sensibilisator PCBM, einem Abkömmling des Fullerenes C60, ist genau diese Situation gegeben. Aus diesem Grund wird Diperylenbisimid (DiPBI), ein Dimer des Perylenbisimids (PBI), als breitbandiger, stark absorbierender Farbstoff ver-

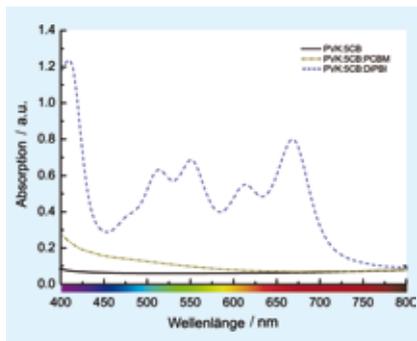
wendet, der sich außerdem durch seine Umgebungsstabilität, seine große Elektronenaffinität und -mobilität auszeichnet. Gerade diese Eigenschaften machen DiPBI zu einem idealen Sensibilisator für breitbandige und schnelle photorefraktive Komposite [2].

Zur Charakterisierung der neuen Komposite werden verschiedene Techniken verwendet, die jeweils die einzelnen Teilprozesse des photorefraktiven Effektes berücksichtigen. Die Absorption wird mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Das Absorptionsspektrum in Abbildung 3

macht deutlich, dass Verbundpolymere, die DiPBI enthalten, ein wesentlich stärkeres und breitbandigeres Absorptionsverhalten zeigen. Die Photoleitfähigkeit wird durch Aufnahme des in der Probe generierten Stromes unter homogener Beleuchtung mit einem aufgeweiteten Laserstrahl untersucht. Die ermittelten Daten veranschaulichen, dass die Photoleitfähigkeit durch den Einsatz von DiPBI erheblich gesteigert werden kann. Diese Überlegenheit der DiPBI enthaltenden Komposite ist aber nicht nur für einen bestimmten Sensibilisatoranteil gewährleistet. Vielmehr kann der DiPBI-Anteil sogar so weit reduziert werden, dass die Absorption unter der von PCBM enthaltenden Kompositen liegt und die Photoleitfähigkeit dank DiPBI trotzdem erheblich größer ist [3, 4].

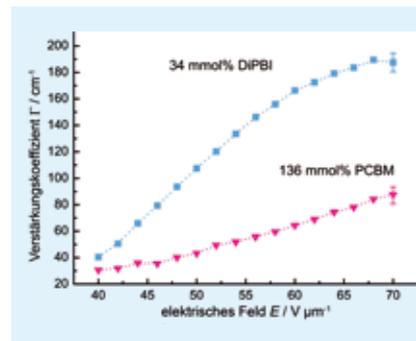
Erhöhte photorefraktive Leistungsfähigkeit

Um die photorefraktiven Eigenschaften der Komposite nachzuweisen und zu bestimmen, wird die als Zweistrahlskopplung bekannte Technik verwendet (s. Info-Kasten). Mit dieser Methode ist es möglich, den Verstärkungskoeffizienten und die Geschwindigkeit des photorefraktiven Effektes zu bestimmen. Der Verstärkungskoeffizient ist ein Maß für die Güte der Kopplung während des Experiments und illustriert, wie groß der Energieübertrag



3 Absorptionsspektren einer Probe ohne Sensibilisator und Proben mit PCBM/DiPBI mit je identischem molekularem Gehalt.

von einem Strahl in den anderen ist. Durch die Verwendung von DiPBI ist es gelungen, den photorefraktiven Effekt etwa 40-mal schneller gegenüber PCBM enthaltenden Kompositen zu machen und somit dem Einsatz der Komposite in Echtzeitanwendungen einen großen Schritt näher zu kommen [3]. Darüber hinaus konnte der Verstärkungskoeffizient verdoppelt werden, wie Abbildung 4 zeigt. Genauere Betrachtungen der Ergebnisse aus beiden Experimenten erlauben Rückschlüsse auf den Mechanismus, der diesen Verbesserungen zugrunde liegt. Durch den Austausch des Sensibilisators werden zum einen mehr Ladungsträger erzeugt, zum anderen geschieht dies auch noch in einer sehr viel kürzeren Zeit. Somit wird auf der einen Seite das Raumladungsfeld schnell-



4 Verstärkungskoeffizient in Abhängigkeit vom angelegten elektrischen Feld für Proben mit optimiertem Sensibilisatoranteil.

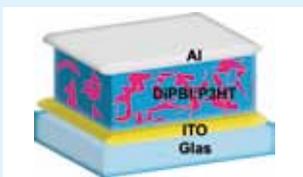
ler aufgebaut und auf der anderen Seite besitzt es auch noch eine größere Amplitude, was den höheren Verstärkungskoeffizienten erklärt.

DiPBI in organischen Solarzellen

Die überragenden Ergebnisse bezüglich der Photoleitfähigkeit, die mittels DiPBI in photorefraktiven Kompositen erzielt werden konnten, können nun auch auf organische Solarzellen mit Bulk-Heterostruktur übertragen werden. Auch in diesem Bereich der organischen Optoelektronik ist PCBM eines der am häufigsten eingesetzten Materialien, woraus sich folgern lässt, dass DiPBI durch seine herausragenden Eigenschaften auch hier zu erheblichen Effizienzsteigerungen beitragen wird. Gerade im Hinblick auf die effiziente Ausnutzung des gesamten Sonnenspektrums gibt es erheblichen Verbesserungsbedarf, da bisher überwiegend Licht im blauen und grünen Spektralbereich genutzt wird. Die Energie des roten und nahinfraroten Bereiches geht hingegen weitgehend ungenutzt verloren. Ein breitbandig absorbierendes Material wie DiPBI, das zudem noch eine hohe Ladungsträgermobilität besitzt, ist daher ein idealer Kandidat für den Einsatz in organischen Solarzellen. ■

Danksagung: Für die Synthese, die Bereitstellung der Perylenbisimid-Derivate und die hervorragende Zusammenarbeit möchten wir uns bei Prof. Dr. Zhaohui Wang und Dr. Wei Jiang vom Institut für Chemie der Chinesischen Akademie der Wissenschaften bedanken. Weiter bedanken wir uns für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des von der DFG geförderten Sonderforschungsbereiches TRR 61 „Multilevel Molecular Assemblies: Structure, Dynamics and Function“.

INFO ■ zu organischen Solarzellen



5 Schematische Darstellung einer einfachen organischen Solarzelle mit Bulk-Heterostruktur aus Substrat, transparenter Indiumzinnoxid-Elektrode, photoaktiver Schicht und Aluminiumelektrode.

Organische Solarzellen bestehen i.d.R. aus mehreren Schichten: den (transparenten) Elektroden, Ladungsträger transportierenden und blockierenden Schichten und der photoaktiven Schicht. Die photoaktive Schicht in organischen Solarzellen setzt sich meist aus einem Donor und einem Akzeptor zusammen. Diese Komponenten absorbieren das Licht und erzeugen dadurch Ladungsträger. Beim Aufbau von organischen Solarzellen unterscheidet man grundsätzlich die Bulk-Heterostruktur (s. Abb. 5) und die Bilayer-Heterostruktur. Bei der Bulk-Heterostruktur sind Donor und Akzeptor miteinander vermischt und bilden somit die größtmögliche Grenzfläche zwischen beiden

Komponenten [6], was der Ladungstrennung zugutekommt. Der Ladungstransport ist in dieser Konfiguration aufgrund der inhomogenen Schicht benachteiligt, da nicht gewährleistet ist, dass die Ladungsträger ungehindert zu den Elektroden transportiert werden können. Bei der schichtweise aufgetragenen Bilayer-Heterostruktur ist diese Beziehung entgegengesetzt. Hier findet die Ladungstrennung nur an der Grenzfläche zwischen beiden Schichten statt. Der Ladungstransport funktioniert hier optimal, da die einzelnen Schichten homogen sind.