Photoinduzierte Absorptionsspektroskopie (PIA)

Motivation

Das Verständnis der photophysikalischen Prozesse in organischen Halbleitern und deren komplexen Komposita ist die Grundvoraussetzung für die erfolgreiche Anwendung dieser Materialien in optoelektronischen Anwendungen. Die PIA-Spektroskopie ist eine Meßmethode, die zur Detektion und Lebensdauerbestimmung langlebiger ($\tau=10^{-3}$-10^{-6} s) lichtinduzierter Anregungszustände in niederdimensionalen Halbleitern verwendet wird. Mit Hilfe dieser Methode lassen sich beispielsweise photophysikalische Prozesse wie die photoinduzierte Generation von Ladungsträgern oder die Entstehung von Triplettzuständen in organischen Halbleiterschichten untersuchen. Im Aufbau befindliche Erweiterungen dieser Methode erlauben zusätzlich die zeitaufgelöste Untersuchung der Prozesse sowie die Bestimmung des Spinzustandes der Elementaranregungen.

Messprinzip

Das Arbeitsprinzip der PIA-Spektroskopie beruht auf der starken Elektron-Phonon Wechselwirkung in niederdimensionalen organischen Halbleitern. In solchen Materialien führt eine Anregung (Beleuchtung, Dotierung, Ladungsinjektion) zu lokalisierten elektronischen Zuständen. Solche elektronischen Elementaranregungen sind durch zusätzliche elektronische Niveaus innerhalb der Bandlücke des Halbleiters charakterisiert und führen zur Entstehung neuer Absorptionsbanden im Infraroten, welche ausschließlich unter Anregung zu beobachten sind (Abb. 1).

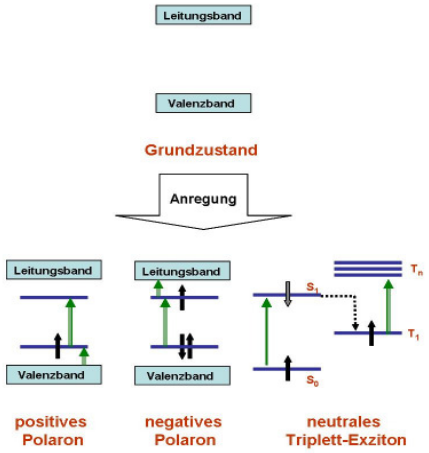

Abb. 1: *Elementaranregungen in organischen Halbleitern. Die grünen Pfeile stellen die erlaubten optischen Übergänge dar, welche mit Hilfe der PIA detektiert werden können.*

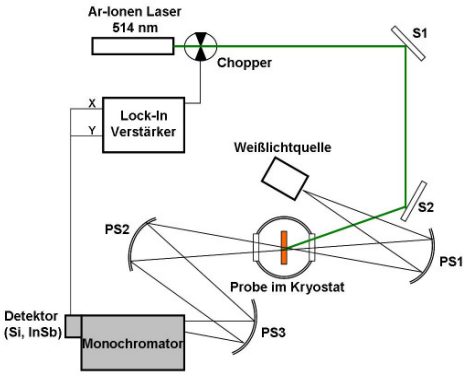

Abb. 2: *Experimenteller Aufbau der PIA-Spektroskopie*

Beispielsweise kann die optische Anregung eines Halbleiters direkt oder indirekt zur Entstehung positiver und negativer Ladungsträger (Polaronen) führen, welche charakteristische Absorptionsbanden im infraroten Spektralbereich aufweisen. Es können jedoch auch neutrale Anregungszustände (gebundene Elektron-Loch-Paare - Exzitonen) entstehen, welche im kurzlebigen Singulett- (Übergang S_0-S_1) oder dem metastabilen Triplettzustand (Übergang T_1-T_n) vorliegen. Letztere stellen in organischen Leuchtdioden und organischen Solarzellen Verluste dar, da sie nicht zur Lichtemission beitragen, bzw. eine ineffiziente Trennung photogenerierter Ladungsträger andeuten.

Das Messprinzip der PIA-Spektroskopie beruht auf dem Vergleich der spektralen Transmission einer Halbleiterprobe vor und nach der optischen Anregung durch einen Laser. Dazu wird zunächst die im Vakuum befindliche Probe mit Weißlicht bestrahlt und das transmittierte Licht detektiert. Anschließend wird die Photolumineszenz der Probe phasensensitiv gemessen. Im letzten Schritt wird die Transmission des Weißlichtes bei gleichzeitig intensitätsmodulierter Anregung des Halbleiters durch einen Laser gemessen. Nach Korrektur des Transmissionssignals unter Anregung gegen die Photolumineszenz wird das Signal durch die Transmission ohne Anregung geteilt. Das resultierende Spektrum zeigt die lichtinduzierten Absorptionsbanden, welche zur Bestimmung der vorhandenen Anregungszustände verwendet werden.

Abb. 3 zeigt typische PIA-Spektren eines reinen konjugierten Polymers und eines Polymer-Fulleren Gemisches in dem eine lichtinduzierte Ladungstrennung detektiert wurde. Im reinen Polymer ist nur ein Signal bei ca. 1.3 eV zu erkennen. Dieses Signal kann eindeutig einem Exziton (gebundenes Elektron-Loch Paar) im Triplettzustand zugeordnet werden. Im Polymer-Fulleren Gemisch sind die Tripletts durch den photoinduzierten Ladungstransfer „ausgelöscht." Die im Gemisch detektierten Signale sind von vergleichbarer Intensität und lassen sich geladenen Zuständen (Polaronen) zuordnen. Die für Polaronen charakteristischen Übergänge sind im Energieschema in Abb. 3 dargestellt.

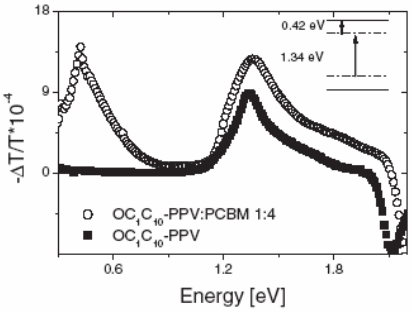

Abb. 3: *PIA Messungen an einem reinen konjugierten Polymer, OC_1C_{10}-PPV, und einem Polymer-Fulleren Gemisch OC_1C_{10}-PPV:PCBM.[1]*

Die Durchführung der Messung bei variabler Modulationsfrequenz und Intensität der Anregung liefert zusätzliche Informationen zur Lebensdauer und zu den Zerfallsmechanismen der detektierten Anregungszustände.

[1] I. Riedel, M. Pientka, V. Dyakonov, Photogeneration and Transport of Charge Carriers in Polymer-Fullerene Solar Cells, in Physics of Organic Semiconductors, edited by Wolfgang Brütting, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2005) (ISBN: 3-527-40550-X).

Spezifikationen:

Messgröße:	Änderung der spektralen Transmission unter optischer Anregung	
Messbereich:	Wellenlänge:	300nm – 5500 nm
	Modulation:	bis 4 kHz
	Temperatur.	15 K – 350 K
	Anregung:	514nm, 488 nm
Detektion:	Si-Diode (UV-Vis-NIR) InSb-Detektor (bis 5500 nm)	
Atmosphäre.	Vakuum (10^{-6} mbar)	
Probenformen:	Optisch transparente Halbleiterschichten auf IR-durchlässigen Substraten max. 20x20 mm	

Ansprechpartner:

Dr. Ingo Riedel
Tel.: ++49 931 888-5894
Fax.: ++49 931 70564-60
email: riedel@zae.uni-wuerzburg.de
http://www.zae-bayern.de

Anschrift:

ZAE Bayern, Am Hubland, 97074 Würzburg