

Zur Ladungstrennung bei der sensibilisierten Löcherinjektion in Anthracenkristallen

M. E. Michel-Beyerle und W. Bube

Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität, München

und

R. Haberkorn

Institut für Theoretische Chemie, Technische Universität, München

(Z. Naturforsch. **30 a**, 506–514 [1975]; eingegangen am 3. Februar 1975)

Charge Separation and Sensitized Hole Injection into Anthracene Crystals

The dependence of the sensitized injection current and of the crystal's sensitized delayed fluorescence on the electric and magnetic field is utilized to examine the process of charge separation at the phase boundary crystal/water electrode. Hole currents, sensitized by electron transfer interaction between rhodamine B molecules in their lowest excited singlet state and the anthracene crystal, can be shown to originate from a thermal injection process. This conclusion is further supported by the changed phenomenology of the injection current and the delayed fluorescence in the presence of molecular oxygen in the aqueous electrode. In this case an alternative injection reaction predominates due to the oxygen enhancement of the intersystem crossing rate and thus of the sensitized population of triplet excitons in the crystal, the latter ones injecting holes through electron transfer to oxygen present at the surface.

Neglecting image- and Coulomb forces at the interface crystal/electrolyte, an analytical expression for the current-voltage relation can be given which includes the influence of the space charge. This expression does well agree with the experimental current-voltage characteristics observed for different surface recombination rates of charge carriers.

Einleitung

Durch elektronische Anregung adsorbiert Farbstoffmoleküle lassen sich Ladungsträger in organische Molekülkristalle injizieren^{1, 2}. Bei Verwendung wäßriger Elektrolytelektroden können bereits bei Feldstärken von 10^4 V/cm Sättigungsströme auftreten^{3, 4}, die von der Geschwindigkeit der Ladungsträgerinjektion abhängen. Die Phänomenologie der „direkten“ sensibilisierten Ladungsträgerinjektion⁵ ist durch einen exponentiellen zeitlichen Abfall des Sättigungsstromes gekennzeichnet, der den Umsatz an Farbstoffmolekülen im Laufe der Injektion spiegelt.

Schwieriger zu erfassen ist der mikroskopische Mechanismus der sensibilisierten Injektion unter dem Aspekt der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern und am Farbstoff lokalisierten Gegenladungen an der Kristalloberfläche. Grundsätzlich können *Ladungsträger mit kinetischer Energie* („heiße“ Ladungsträger) analog zur Photoemission aus Metalektroden in unpolare Flüssigkeiten^{6, 7} und in anorganische Halbleiter⁸ oder

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. E. Michel-Beyerle,
Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität,
D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

thermische Ladungsträger injiziert werden. Die Lebensdauer der letzteren in der Kristalloberfläche sollte dabei lang sein im Vergleich zur Zeitkonstanten ihrer thermischen Bewegung.

Die Feldabhängigkeit extrinsischer Photoströme in Anthracenkristallen, die sich von *der Dissoziation von Excitonen an Metallektroden* ableiten, wurde in der Literatur⁹ mit dem drei-dimensionalen Onsager Modell im Einklang gesehen und zwar auf der experimentellen Grundlage des temperatur-abhängigen Verhältnisses von Steigung zu Achsenabschnitt in der Stromspannungs-Kurve^{10, 11}. In der eindimensionalen Geometrie wird jedoch die Ladungstrennung durch einen Aktivierungsterm beschrieben, der vom Abstand der Ladungsträger von der Kristalloberfläche nach deren Thermalisierung abhängt^{12, 13}. Der prä-exponentielle Faktor hängt ebenfalls von diesem Thermalisierungsabstand ab, jedoch nicht explizit von der Temperatur. Das bedeutet, daß das Verhältnis von Steigung zu Achsenabschnitt, welches für die Ladungsträgerinjektion nach Excitonendissoziation an Metalektroden experimentell gefunden wird, nicht das Onsager-Modell spiegeln kann. Die Beschreibung *der Dissoziation von Excitonen an Elektronenakzeptoren in wäßrigen Elektroden* durch die Onsager-Theorie er-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

scheint ebenfalls schwer vorstellbar, da Sättigungsströme bei Feldstärken von $5 \cdot 10^3$ V/cm eine Thermalisierungslänge von etwa 1000 Å für Löcher bedeuten würden. Selbst wenn größere Thermalisierungsabstände für Elektronen in höheren, breiteren Leitungsbändern denkbar sind, sollten tiefer liegende Valenzbänder bei einer Bandbreite des höchsten Valenzbandes von etwa 0,01 eV¹⁴ den Transport von heißen Löchern über Abstände von 50 Å kaum zulassen. Um so weniger können heiße Ladungsträger, die ohne Streuung über den Potentialberg fliegen, einen wesentlichen Anteil am Strom ausmachen, während dies bei anorganischen Kristallen möglich ist¹⁵.

Kürzlich konnte¹⁶ bei anorganischen Halbleitern die Photoemission von Elektronen (System: Cu/CdS) und Löchern (System: Au/Se) quantitativ mit dem eindimensionalen Onsager-Modell zur Deckung gebracht werden, obwohl die Annahme zugrunde gelegt wird, daß der Streumechanismus für heiße und thermische Ladungsträger der gleiche und der Thermalisierungsprozeß selbst nur unweitentlich temperaturabhängig ist. Beide Halbleiter haben größere Driftbeweglichkeiten als Anthracen (CdS: $300 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ und Se: $20 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$) und größere mittlere freie Weglängen thermischer Ladungsträger.

Es sind also einige kritische Bemerkungen möglich zu Modellen, bei denen die heiße Ladungsträgerinjektion zur Erklärung der Strom-Spannungs-Charakteristik bei organischen Molekülkristallen gefordert wird; es fehlt jedoch bisher an einem direkten Beweis für eines der beiden Modelle: die thermische Injektion, verbunden mit einer kleinen Oberflächenrekombinationsrate, und die heiße Injektion. Bei der durch angeregte Rhodamin B-Moleküle sensibilisierten Löcherinjektion in Anthracenkristalle legen die im folgenden beschriebenen experimentellen Ergebnisse den Schluß auf einen thermischen Injektionsprozeß nahe.

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Parallel zur „direkten“ sensibilisierten Ladungsträgerinjektion durch Elektronenübergang zwischen dem angeregten Farbstoff und dem Kristall, werden beim Farbstoff-Kristall-System Rhodamin B/Anthracen (Abb. 1) während der Desaktivierung adsorbiert, im S_1 -Zustand angeregter Rhodamin B-Moleküle Triplett-Excitonen im Kristall erzeugt, deren

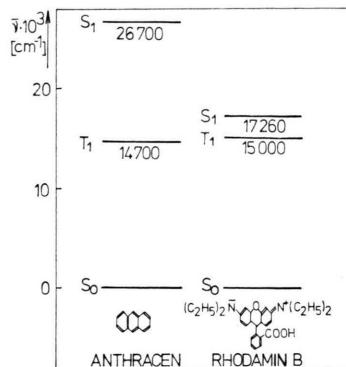


Abb. 1. Termschema.

Dichte über die Annihilation und damit über die verzögerte Kristallfluoreszenz unabhängig gemessen werden kann¹⁷. Die Intensität dieser sensibilisierten verzögerten Fluoreszenz, Φ , hängt vom äußeren elektrischen Feld ab¹⁸ und so mit der Ladungsträgerinjektion bzw. dem sensibilisierten Photostrom zusammen. Diese Feldmodulation der verzögerten Kristallfluoreszenz Φ kann unterschiedliche Ursachen haben:

- Bildung der Triplett-Excitonen durch Übertragung von Anregungsenergie vom Farbstoff auf den Kristall und Beeinflussung der Lebensdauer der Triplett-Excitonen und – möglicherweise ihrer Annihilationsgeschwindigkeit – durch injizierte Ladungsträger¹⁹.
- Analog zu photochemischen Reaktionsabläufen in homogener Lösung, können Triplett-Excitonen durch Oberflächenrekombination „direkt“ injizierter Ladungsträger^{5c, 18} mit den im Injektionsschritt gebildeten Farbstoff-Radikal-Ionen entstehen.

Einzelheiten hinsichtlich der Kristallzucht und der Meßanordnung (unter besonderer Berücksichtigung des Stickstoff-Sauerstoff-Austausches) werden an anderer Stelle beschrieben^{5c}. Die Experimente beziehen sich auf elektrische Felder senkrecht zur *ab*-Ebene der Kristalle und auf 10^{-6} molare Rhodamin B-Lösungen ($p_{\text{H}} 5,5$) als wäßrige Elektroden.

Aus der Stromspannungs-Kennlinie ($j-E$) für die Rhodamin B-sensibilisierte Löcherinjektion in Anthracenkristalle (Abb. 2 b) erkennt man, daß selbst bei geringen Feldstärken, die freie Ladungsträgerdichte für die Raumladungsbeschränkung des Stroms nicht ausreicht (da $j \sim E^n$ mit $n < 2$). Charakteristisch sind der über Größenordnungen des

Stroms ausgeprägte lineare Bereich, über den sich auch die verzögerte Kristallfluoreszenz Φ feldabhängig ändert, und die – verglichen mit der Löcherinjektion über Triplet-Exciton-Zerfall an O_2 (Abb. 2 a) – wesentlich höhere Sättigungsfeldstärke. Die Quantenausbeute der sensibilisierten Löcherinjektion in Abb. 2 b liegt bei etwa $5 \cdot 10^{-2}$ bezogen auf den höchsten Stromwert und die Zahl angeregter Rhodamin B-Moleküle in der Kristalloberfläche^{5a}. Durch N_2 -Spülung wurde die Sauerstoff-Konzentration vom Gleichgewichtswert bei Zimmertemperatur von $\sim 5 \cdot 10^{-4} M/l$ auf $\leq 10^{-5} M/l$ gesenkt^{5c}. Zur Minimalisierung des Farbstoffumsatzes wurden die Photoströme bei geringer Photonenbelastung in gepulster Anregung (10 bis 100 msec Anregungsdauer) und von höheren zu kleineren Feldstärken hin gemessen.

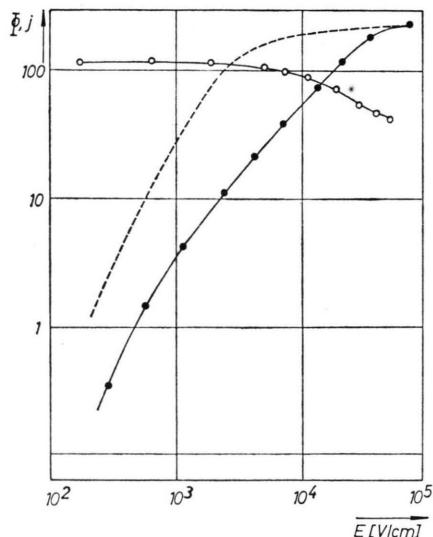


Abb. 2. Feldabhängigkeit der sensibilisierten verzögerten Fluoreszenz Φ und des Stroms j bei der durch Rhodamin B sensibilisierten Löcherinjektion in Anthracenkristalle.
 a) —— Injektionsstrom über Triplettexciton/ O_2 -Wechselwirkung⁴. $j_{sat}=3 \cdot 10^{-8} A/cm^2$, $d=50 \mu m$. b) ●—● Rhodamin B sensibilisierter Löcherstrom. $j_{sat}=2 \cdot 10^{-7} A/cm^2$, $I=10^{16} \text{ Photonen}/cm^2 \text{ sec}$, $\lambda=530 \text{ nm}$, $[O_2] \leq 10^{-5} M$.
 c) ○—○ Intensität von Φ .

Abbildung 3 zeigt schematisch die Modulation von Φ durch das elektrische Feld unter N_2 - und O_2 -Spülung. Je nach der Qualität der Kristalloberfläche werden unter N_2 -Spülung Modulationsverhältnisse zwischen 3:1 und 8:1 gefunden. Die Korrektur der relativen Intensität von Φ bezüglich des Farbstoff-Umsatzes während des Stromflusses wurde über die nahezu quadratische Intensitätsabhängigkeit von Φ unter N_2 -Spülung vorgenommen. Die lineare Inten-

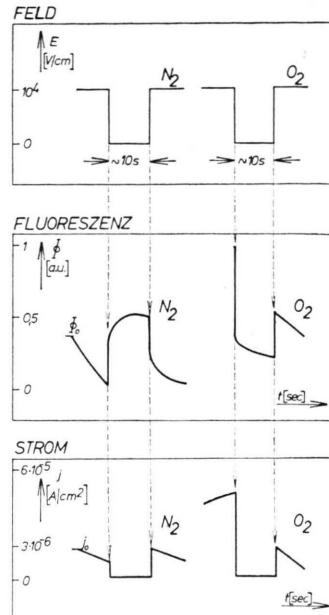


Abb. 3. Feldabhängigkeit der sensibilisierten verzögerten Kristallfluoreszenz in Gegenwart und in Abwesenheit von O_2 .

sitätsabhängigkeit des Photostroms und die quadratische von Φ spiegeln sich im unterschiedlichen zeitlichen Abfall der Photoströme in Abb. 3 bei hohen Feldstärken. Der zeitliche Abfall des Photostroms in Abb. 3 ist bei der hohen Lichtintensität von $I_{530 \text{ nm}} = 10^{17} \text{ Photonen}/cm^2 \text{ sec}$ durch Ausbleichen des Farbstoffs bedingt. Bei stationärer Anregung und Abschalten oder Umpolen des elektrischen Feldes ist die Intensität von Φ zeitlich konstant. In Gegenwart von Sauerstoff ändern sich die Beträge von Photostrom und der verzögerten Fluoreszenz Φ , sowie – und das ist wesentlich im Zusammenhang dieser Arbeit – die Richtung der Feldmodulation von Φ (Abbildung 3).

Im untersuchten Intensitätsbereich war die Zeitkonstante von Φ bei $E=0$ um einen Faktor 5–7 kleiner als die der verzögerten Fluoreszenz (5–8 msec), die durch direkte $S_0 \rightarrow T$ -Anregung im gleichen Kristall erzeugt wurde. Das Verhältnis $\Delta\Phi/\Phi$ hängt bei kleinen Photonendichten geringfügig von der Anregungsintensität ab, ist jedoch im Bereich höherer Photonendichten intensitätsunabhängig.

Eine Erhöhung der Rhodamin B-Konzentration von 10^{-6} auf $10^{-5} M/l$ führt zu höheren Absolutwerten von Φ bei gleichzeitigem Absinken von $\Delta\Phi/\Phi$ und des sensibilisierten Löcherstroms im Sättigungsbereich der $j-E$ -Kurve.

Beim System Erythrosin/Anthracen, welches hinsichtlich der Korrelation der Anregungsenergien der Kombination Rhodamin B/Anthracen ähnelt, jedoch mit wesentlich höherer Quantenausbeute ($Q \sim 1$) „direkt“ injiziert⁵, ändert sich $\Delta\Phi/\Phi$ gegenüber Rhodamin B/Anthracen kaum. Eine Inversion der Feldabhängigkeit von Φ in Gegenwart von O_2 wird hingegen für das System Erythrosin/Anthracen nicht beobachtet. Im Gegensatz zu Rhodamin B ändert sich $\Delta\Phi/\Phi$ mit der Erythrosin-Konzentration an der Kristalloberfläche kaum.

Mechanismus der Feldmodulation der sensibilisierten verzögerten Fluoreszenz

Zur Abschätzung der Beeinflussung der Triplett-Exciton-Dichte durch Ladungsträger muß deren räumliche Verteilung berücksichtigt werden. In erster Näherung ist die Dichte der Triplett-Excitonen, wenn die letzteren durch Energieübertragung aus angeregtem Farbstoff gebildet werden, feldunabhängig und läßt sich für verschiedene Randbedingungen berechnen^{20, 21}. Im Gegensatz zur nahezu uniformen Ladungsträgerverteilung im Sättigungsstrom, erscheint die quantitative Erfassung der Ladungsträgerverteilung für $E = 0$ wegen der Überlagerung von Diffusion, Rekombination und Haftstelleneinflüssen sehr kompliziert. Es gibt jedoch qualitative Argumente, die gegen eine Ladungsträger-Triplett-Excitonen-Wechselwirkung als dominante Ursache der Feldmodulation von Φ unter Ausschuß von O_2 sprechen:

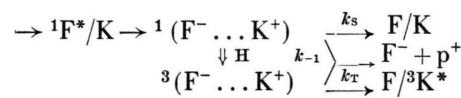
Da der Strom im gesamten Bereich der feldabhängigen Änderung von Φ nicht raumladungsbestimmt ist, läßt sich abschätzen, daß die Gesamtladungsdichte bei $E = 0$ viel zu gering ist, um eine merkliche Lösung der Triplettexcitonen zu bewirken. Außerdem ist, unabhängig von der Haftstellenverteilung, die Ladungsträgerdichte in Oberflächennähe bei kleinem Feld E am größten und nimmt mit zunehmendem Feld, sogar noch im Grenzstrombereich, immer weiter ab. Demnach müßte Φ bei kleinem Feld geringer sein als bei hoher Feldstärke, was dem experimentellen Befund im sauerstoff-freien Fall widerspricht. Wird das elektrische Feld umgepolzt, so daß die Ladungsträger besonders stark an der Oberfläche konzentriert sind, so bewirkt auch dies keine Änderung von Φ gegenüber dem Fall $E = 0$. Man kann also einen merklichen Einfluß der Lösung von Triplettexcitonen durch Ladungsträ-

ger unter unseren experimentellen Bedingungen ausschließen.

Die Feldmodulation der sensibilisierten verzögerten Fluoreszenz läßt sich jedoch verstehen, wenn man annimmt, daß die nicht zum Strom beitragenden Ladungsträger an der Oberfläche mit dem Farbstoff-Semichinon unter Bildung von Triplettexcitonen rekombinieren können. Bei hohem Feld, also kleiner Ladungsdichte an der Oberfläche, ist auch die Zahl der so entstehenden Triplettexcitonen klein, während bei kleinem oder umgepolten Feld alle Ladungsträger wieder an der Oberfläche rekombinieren, wobei Φ maximal wird.

Ein genaueres Verständnis von Injektion, Rekombination und der Bildung von Triplettexcitonen ermöglichen die Experimente zur Hyperfeinmodulation von Φ im Magnetfeld H ^{22, 23}, die zeigen, daß beim System Rhodamin B/Anthracen ein Charge-Transfer(CT)-Komplex mit einer Lebensdauer von 10^{-8} sec gebildet werden muß. Dieser CT-Komplex, der über den S_1 -Zustand adsorbiert Farbstoffmoleküle entsteht²⁴, besteht in diesem Modell aus einem Farbstoff-Semichinon und dem benachbarten Anthracen-Radikalkation.

Zunächst wird der CT-Komplex im Singulett-Zustand gebildet. Wegen der unterschiedlichen Hyperfeinwechselwirkung des Elektrons am Farbstoff- und des Lochs am Anthracen-Molekül entsteht daraus, abhängig vom Magnetfeld, ein Triplett-Zustand, der mit einer Geschwindigkeitskonstanten k_T unter Bildung eines Kristall-Triplettextcitons rekombinieren kann. Entsprechend kann der Singulett-CT-Zustand mit einer Geschwindigkeitskonstanten k_S deaktivieren. Außerdem können, unabhängig vom Spin, freie Ladungsträger mit einer Geschwindigkeitskonstanten k_{-1} entstehen, die zum Strom beitragen. Im folgenden Schema sind diese Reaktionswege angegeben:



(F = Farbstoff, K = Kristallmolekül).

Auf Grund dieser Vorstellungen wurde eine Modellrechnung²³ ausgeführt, die die Abhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz vom Magnetfeld richtig wiedergibt und qualitativ auch die Abhängigkeit des Stroms vom Magnetfeld verständlich macht.

Zur Erklärung der Modulation von Φ im elektrischen Feld im Rahmen dieses Modells muß zunächst

berücksichtigt werden, daß der Spannungsabfall über den Abstand zwischen Elektron und Loch, wenn sich diese auf benachbarten Molekülen befinden, auch bei hohem äußeren elektrischen Feld nahezu vernachlässigbar ist, so daß der Einfluß des elektrischen Feldes auf die Reaktionsgeschwindigkeiten keine wesentliche Rolle spielen kann. Demnach kann also ein Loch den CT-Zustand verlassen und, wenn es nicht ins Kristallinnere abwandert, in diesen zurückkehren und mit dem Elektron rekombinieren. Es erscheint schwierig, den CT-Zustand klar von dem Zustand zu unterscheiden, in dem sich das Loch nicht mehr auf dem Anthracenmolekül gegenüber dem Farbstoff, aber immer noch im Bereich der Coulomb-Anziehung durch das Elektron befindet. Dabei ist auch zu beachten, daß die Aufenthaltsdauer des Lochs auf einem Molekül im Kristall ($\sim 10^{-13}$ sec) um Größenordnungen kürzer ist als die Lebensdauer des CT-Zustandes. Wir wollen daher im folgenden unter dem CT-Komplex einen Zustand verstehen, in dem zwar die Spins von Elektron und Loch noch korreliert sind, in dem aber das Loch bis zu einem gewissen Grad im Kristall frei beweglich ist.

Der Übergang vom CT-Singulett-Zustand zum CT-Triplett-Zustand läßt sich nicht durch eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beschreiben und muß durch Berechnung der Dichtematrix behandelt werden. Wir sind hier jedoch nur an den Endprodukten, freien Ladungsträgern und Triplettexcitonen, interessiert und benötigen deshalb nur die gesamte Oberflächendichte [C] von CT-Zuständen. [C] und die Dichte der Triplettexcitonen [T] lassen sich dann aus den Gleichungen

$$\frac{d[C]}{dt} = I_0 - (k_S + k_T)[C] - j,$$

$$\frac{d[T]}{dt} = D \frac{d^2[T]}{dx^2} - \beta[T] - \gamma[T]^2$$

und der Randbedingung für die Triplettexcitonen an der Oberfläche

$$I_T \equiv k_T[C] = -D \frac{d[T]}{dx} \Big|_0 + v_T[T] \Big|_0$$

bestimmen. Dabei sind D , β und γ , Diffusionskonstante, monomolekulare und bimolekulare Zerfallsraten der Triplettexcitonen, j die Löcherstromdichte und I_0 die Bildungsrate des CT-Komplexes. Die Lösung der Gleichung für die Triplettexcitonendichte

ergibt, falls die Geschwindigkeitskonstante v_T der Triplettexcitonenlöschung an der Oberfläche klein ist, im Bereich $[T] \ll \beta/\gamma$

$$\Phi \sim I_T^2$$

und im Bereich $[T] \gg \beta/\gamma$

$$\Phi \sim I_T$$

mit $I_T = (I_0 - j)k_T/(k_S + k_T)$.

Die fast quadratische Intensitätsabhängigkeit ($\Phi \sim I^{1.8}$) von Φ zeigt den Grenzfall $[T] < \beta/\gamma$ an. Bei der gemessenen Lebensdauer sensibilisiert erzeugter Triplett-Excitonen ($\tau \sim 1$ msec) und mit $\gamma_{TT} = 5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ ²⁰ wäre der obige Grenzfall noch erfüllt, selbst wenn alle Ladungsträger, die zu $j_{sat} \sim 3 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ beitragen, unter Triplettexcitonenbildung rekombinieren würden. Es ist also folgender Zusammenhang zwischen Φ und j zu erwarten:

$$\sqrt{\Phi} \sim (I_0 - j). \quad (1)$$

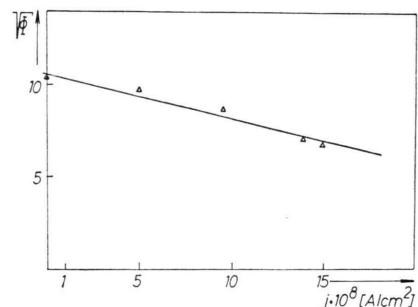


Abb. 4. Zusammenhang zwischen der sensibilisierten verzögerten Kristallfluoreszenz und dem Strom unter den experimentellen Bedingungen von Abbildung 2 b.

Abbildung 4 bestätigt Gl. (1) hinsichtlich der Linearität zwischen $\sqrt{\Phi}$ und j und damit die Oberflächenrekombination zwischen Ladungsträgern und reduzierten Farbstoffmolekülen als Ursache der Feldmodulation. Die Quantenausbeute von $Q = 5 \cdot 10^{-2}$ im Sättigungsstrom und die gemessene E-Feld-Modulation von Φ lassen auf Triplettquantenausbeuten im System Rhodamin B/Anthracen zwischen 5 – 10% schließen²⁵.

Die Verringerung von $\Delta\Phi/\Phi$ bei gleichzeitigem Ansteigen von Φ bei größeren Bedeckungsgraden hängt mit der geringen Injektionsrate zusammen und deutet auf eine höhere Interkombinationsrate von ${}^1F^*$ und die dadurch mitbedingte Absenkung der Quantenausbeute des Sättigungsstroms.

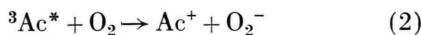
Beim System Erythrosin/Anthracen ist die E -Feld-Modulation von Φ (bei höherem Betrag von Φ) analog der des Systems Rhodamin B/Anthracen. Dagegen fehlt die magnetische Hyperfeinmodulation von Φ ²³. Zudem ist die Quantenausbeute der sensibilisierten Injektion in der Größenordnung $Q \sim 1$. Diese Quantenausbeute hängt im Gegensatz zu Rhodamin B nicht von der Farbstoffkonzentration in der Oberfläche ab. Die fehlende magnetische Hyperfeinmodulation bei hoher Injektionsrate bedeutet, daß der CT-Komplex im wesentlichen im Triplettzustand vorliegt, bedingt durch die höhere Interkombinationsrate des Erythrosin²⁶. Die unterschiedlichen Quantenausbeuten des Sättigungsstroms bei den Systemen Erythrosin/Anthracen und Rhodamin B/Anthracen spiegeln offensichtlich die unterschiedlichen Bildungsraten des CT-Zustandes.

Für das System Erythrosin/Anthracen wäre also das Reaktionsschema entsprechend zu ergänzen. Auch in anderer Hinsicht ist dieses Schema stark vereinfacht, z. B. sind auch andere Oberflächenreaktionen der Ladungsträger denkbar. Dennoch lassen sich die experimentellen Resultate für den sauerstofffreien Fall im Rahmen dieser Vorstellungen verstehen und in Beziehung zu den Magnetfeldexperimenten setzen.

Der Einfluß von Sauerstoff auf die elektrische Feldmodulation der verzögerten Fluoreszenz

In Gegenwart von O_2 (Abb. 3) steigen Φ und j_{sat} an, wobei sich gleichzeitig die Richtung der E -Feld-Modulation von Φ gegenüber dem sauerstofffreien Fall umkehrt. Bei $E = 0$ und der in Abb. 3 vorgegebenen Lichtintensität fällt Φ zeitabhängig ab im Gegensatz zur zeitlichen Konstanz von Φ unter N_2 -Spülung. Der höhere Wert von Φ ist auf eine erhöhte Interkombinationsgeschwindigkeit zurückzuführen. Die geringe Bildungsr率e des CT-Komplexes ($Q \sim 5 \cdot 10^{-2}$) deutet darauf hin, daß O_2 über Wechselwirkung mit ${}^1\text{RhodB}^*$ Triplettexcitonen im Kristall erzeugt.

Ein weiterer O_2 -Einfluß führt über die Reaktion²⁷



zur Löcherinjektion. Experimentell beobachtet man bei hohen Lichtintensitäten I

$$\Phi \sim I \quad \text{und} \quad j_{\text{sat}} \sim I^{0.6}.$$

Die kinetische Analyse fordert für diesen Grenzfall $\Phi \sim I$ und $j_{\text{sat}} \sim I^{2/3}$ (siehe Anm. 5c, 21) und bestä-

tigt somit den veränderten Injektionsmechanismus in Gegenwart von O_2 . Die unter O_2 beobachtete Feldmodulation von Φ wird daher der Lösung von Triplettexcitonen durch Ladungsträger¹⁹ zugeschrieben. Auch die Strom-Spannungskurve zeigt in Gegenwart von O_2 einen anderen Verlauf, indem sie der Kurve Abb. 2 a ähnelt. Aus der Raumladungsbeschränkung des Stroms über Dekaden der Feldstärke läßt sich auf eine hohe Ladungsträgerdichte und aus dem Fehlen eines linearen Bereichs auf eine geringe Oberflächenrekombinationsrate schließen. Diese Rekombinationsrate v_{rec} entspricht im oben, für den O_2 -freien Fall, angegebenen Reaktionsschema $v_{\text{rec}} = k_S + k_T$. Bei der Ladungsträgerinjektion nach Gl. (2) beschreibt v_{rec} nicht näher bekannte Oberflächenreaktionen, die zur Bildung von Korrosionsprodukten führen. Diese verursachen den zeitlichen Abfall von Φ . Daß die Ladungsträger an der Produktbildung auf der Oberfläche beteiligt sind, ergibt sich aus der Tatsache, daß die Korrosion bei hohem Feld verlangsamt ist.

Beim System Erythrosin/Anthracen hat O_2 keinen Einfluß auf die E -Feldmodulation von Φ , was auf eine rasche Bildung des CT-Komplexes im Triplettzustand zurückzuführen ist.

Mechanismus der sensibilisierten Ladungsträgerinjektion

Eine Voraussetzung unserer bisherigen Diskussion war die Annahme, daß die Ladungsträger durch thermisch aktiviertes Hopping die Coulomb-Anziehung durch das Elektron auf dem Farbstoff überwinden können. Im Modell der Injektion heißen Ladungsträger wäre dieser Schritt zu ersetzen durch eine Injektion mit hoher kinetischer Energie, bei der die Ladungsträger erst in größerer Entfernung von der Oberfläche thermalisiert werden. Bei einer solchen heißen Injektion aus dem CT-Zustand wäre dessen lange Lebensdauer (10^{-8} sec) nicht zu verstehen. Man müßte also annehmen, daß die Injektion direkt aus dem angeregten Farbstoffmoleköl erfolgt und daß der in den Magnetfeldexperimenten beobachtete CT-Komplex sich durch Ladungsträger bildet, die wieder zur Oberfläche zurückkommen. Da jedoch die Interkombination mit Hilfe von Sauerstoff am System Anthracen/Rhodamin B schneller abläuft als die direkte Injektion, müßte für diese auch hier eine relativ große Zeitkonstante angenommen werden. Andererseits sollte man sich

aber eine solche heiße Injektion analog zu Auto-ionisationsprozessen vorstellen, die extrem schnell ($>10^{12} \text{ sec}^{-1}$) ablaufen. Ein weiterer Hinweis darauf, daß die Ladungsträger zunächst an ein bestimmtes Farbstoffmolekül gebunden sind und nicht schon im Injektionsschritt eine große Entfernung von der Oberfläche erreichen, ergibt sich aus der Tatsache, daß bei hoher Oberflächenkonzentration des Farbstoffs die magnetische Hyperfeinmodulation nicht abnimmt²³. Die Schwierigkeit, daß eine heiße Injektion nur bei Vorhandensein von breiten, tiefer liegenden Löcherbändern denkbar ist, wurde schon erwähnt.

Bei der Annahme einer thermischen Injektion von Ladungsträgern aus dem CT-Zustand muß geklärt werden, wie die Ladungsträger die Coulomb-Anziehung durch das Farbstoffion überwinden können. Für die Tiefe dieses Potentialtopfs ergibt sich für einen Abstand von 10 Å zwischen Elektron und Loch $1,44/\varepsilon \text{ eV}$ (ε = dielektrische Konstante), wobei für $\varepsilon = (\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon_{\text{Krist}})/2$ einzusetzen ist³. Es gibt keinen Grund, weswegen die statische Dielektrizitätskonstante des Wassers an der Grenzfläche unter den für zweidimensionales Wasser abgeschätzten Wert ($\varepsilon \sim 30 - 35$ ²⁸) absinken sollte.

Die oft diskutierte Möglichkeit, daß elektrische Doppelschichten die Potentialbarriere an der Grenzfläche Kristall/Elektrolyt abbauen, ist sehr unwahrscheinlich²⁹.

Jedoch ist bei der obigen Abschätzung des Abschirmfaktors angenommen, daß nur die Gegenladung auf der Elektrolytseite, nicht aber der Ladungsträger im Kristall abgeschirmt wird. Diese Voraussetzung erscheint im folgenden Bild vernünftig: Unmittelbar nach dem Elektronenübergang zwischen dem angeregten Farbstoffmolekül und einem Molekül in der Kristalloberfläche, ist die volle Coulomb-Anziehung wirksam. Dennoch kann der Ladungsträger thermisch seine sieben Nachbarmoleküle in der ab-Ebene erreichen, nachdem die Hopping-Bewegung mit $\tau_{\text{hop}} \sim 10^{-13} \text{ sec}$ schnell ist gegenüber der Orientierungspolarisation der Wassermoleküle ($\tau_{\text{or}} \sim 10^{-11} \text{ sec}$). Das ist gleichbedeutend damit, daß die Wassermoleküle eine lokalisierte Ladungswolke im Kristall „sehen“. Mit dem allmählichen Aufbau der Orientierungspolarisation des Wassers, nimmt der diffuse Charakter der Ladungswolke im Kristall zu, da sich gleichzeitig das anziehende Potential schwächt, bis es schließlich den oben angegebenen Wert erreicht. Dabei kann das an-

ziehende Feld zwischen den Ladungsträgern und den Gegenladungen in der Oberfläche das äußere elektrische Feld übersteigen, wie kürzlich betont wurde³⁰. Das ist jedoch irrelevant, solange die Ladungsträger den Potentialtopf thermisch verlassen können. Neben dem Einfluß der reinen Orientierungspolarisation kann bei Elektrolyten möglicherweise die Debye-Hückel-Abschirmung eine Rolle spielen^{30, 31}. Selbst bei hohen Ionenstärken ist die Relaxationszeit der Ionenatmosphäre noch langsamer als die Orientierungspolarisation, so daß die wesentliche Annahme des Modells – Vernachlässigung der Bildkräfte aufgrund der Korrelation der Zeitkonstanten der Ladungsträgerbewegung und der Orientierungspolarisation der Wassermoleküle – immer noch gilt. Da wir jedoch keinen Einfluß der Ionenstärke auf die Photostrom-Spannungskurve finden, nehmen wir an, daß die dipolare Abschirmung für Sättigungsströme im Feldstärkenbereich um 10^4 V/cm ausreicht.

Unter Vernachlässigung der Coulomb-Anziehung soll nun die Strom-Spannungskurve an einem einfachen phänomenologischen Modell diskutiert werden.

Ein analytischer Ausdruck für die gesamte Strom-Spannungs-Kurve läßt sich nur mit vereinfachenden Annahmen angeben. Unter Vernachlässigung von Raumladungseinflüssen wurde für die entsprechenden Bereiche der $i - E$ -Kennlinie eine Gleichung abgeleitet⁴. Vernachlässigt man andererseits den Diffusionsstrom – und das ist nur zulässig in Abwesenheit von Bild- und Coulomb-Kräften, können Raumladungseinflüsse berücksichtigt werden. Wenn wir auf der Linie dieser „vereinfachten“ Theorie (im Sinne von Ref.³²) unter Benutzung der Randbedingung³³

$$I = j + v_{\text{rec}} N_0 e_0$$

vorgehen, ist die Feldstärke E durch

$$E = \frac{2}{3} \frac{v_{\text{rec}}}{\mu} \sqrt{\frac{j}{a}} \left\{ [1 + a j / (I - j)^2]^{3/2} - [a j / (I - j)^2]^{3/2} \right\} \quad (2)$$

mit $a = \varepsilon_0 \varepsilon \Theta v_{\text{rec}}^2 / 2 \mu d$

gegeben. Hier bedeuten I die Injektionsgeschwindigkeit pro Einheitsfläche, N_0 die Ladungsträgerkonzentration in der Oberfläche, μ die Driftbeweglichkeit der Ladungsträger, $\varepsilon \varepsilon_0$ die Dielektrizitätskonstante des Kristalls. Θ bezeichnet das Verhältnis freier zu eingefangenen Ladungsträgern, d die Kri-

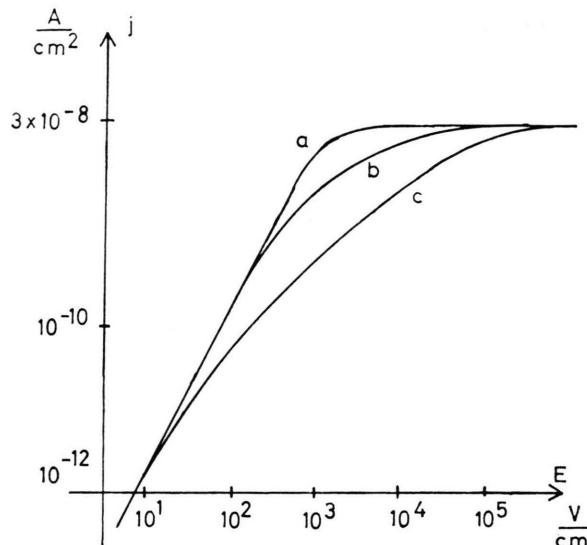


Abb. 5. Stationäre Strom-Spannungs-Kurven, berechnet für das Kristall/Elektrolyt-System mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten für die Oberflächenrekombination: a) b) c) entsprechen $v_{rec} = 5 \cdot 10^2$, $5 \cdot 10^3$, $5 \cdot 10^4$ cm/sec. Der numerische Wert für den Sättigungsstrom sowie für das Verhältnis freier zu eingefangener Ladungsträger wurde Abb. 2 a entnommen. Das Einsetzen der Feldemission bei Feldstärken $> 10^5$ V/cm ist bei diesen gerechneten Kurven vernachlässigt.

stalldicke und in v_{rec} sind die Geschwindigkeitskonstanten aller Prozesse des kinetischen Schemas zusammengefaßt, durch die Ladungsträger in der Oberfläche verloren gehen.

Die Kurvenschar in Abb. 5 deutet an, wie mit abnehmender Geschwindigkeit der Oberflächenrekombination der lineare Bereich zwischen Sättigungs- und raumladungsbeschränktem Strom verschwindet. Die Übereinstimmung zwischen der über Gl. (2) berechneten Kurve Abb. 5 a und der experimentellen in Abb. 2 a entspricht einer kleinen Ober-

flächenrekombinationsrate ($v_{rec} < 10^3$ cm/sec⁴). Die Strom-Spannungskurve für die „direkte“ sensibilisierte Injektion von Löchern in Anthracenkristalle (Abb. 2 b) stimmt überein mit einer wesentlich höheren Rekombinationsrate von Ladungsträgern in der Oberfläche, wie sie im Zusammenhang mit der rekombinationsbestimmten, verzögerten Fluoreszenz im Kristall auch gefordert werden muß.

Der Vergleich gerechneter und experimenteller Strom-Spannungskurven macht deutlich, daß über einen phänomenologischen Ansatz die $j - E$ -Abhängigkeit für wäßrige Elektroden qualitativ richtig wiedergegeben wird. Da das Fehlen eines anziehenden Coulomb-Potentials eine Grundvoraussetzung für eine solche Behandlung der Strom-Spannungskurve ist, bestätigt der Ansatz die für das Modell der thermischen Injektion geforderte, wirksame elektrostatische Abschirmung der Gegenladung auf der Seite der wäßrigen Elektrolytelektrode.

Die wesentlichen Parameter der Stromspannungskurve in diesem Modell sind der Grenzstrom, der über die Lichtintensität eingestellt werden kann, und die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit. Diese kann durch das Angebot von Reaktionspartnern in der Lösung, z.B. der nicht-injizierenden Komponente eines Redoxsystems, oder – im Fall der sensibilisierten Injektion über einen CT-Komplex im Singulett-Zustand – durch ein äußeres Magnetfeld variiert werden.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieses Forschungsvorhabens.

¹ J. W. Steketee u. J. de Jonge, Proc. Kon. Nederl. Acad. Wet. **B 66**, 76 [1963].

² B. J. Mulder u. J. de Jonge, Proc. Kon. Nederl. Acad. Wet. **B 66**, 303 [1963].

³ M. E. Michel-Beyerle u. R. Haberkorn, Z. Naturforsch. **27a**, 1496 [1972].

⁴ M. E. Michel-Beyerle, W. Harendel, R. Haberkorn u. J. Kinder, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **25**, 323 [1974].

⁵ a) „Direkte“ Injektion durch Elektronenübergang zwischen adsorbierten Farbstoff-Molekülen im S_1 -Zustand und dem Kristall. Über die Messung der Absorption monomolekularer Farbstoffsichten und des sensibilisierten Photostroms unter Sättigungsfeldstärken läßt sich die Quantenausbeute der sensibilisierten Injektion angeben und normieren.

R. Brickl, Dissertation, Technische Universität, München 1971; H. P. Braun, R. Brickl, M. E. Michel-Beyerle u. D. Möbius, in Vorbereitung.

b) Alternativmechanismus zur „direkten“ Injektion: Sensi-

bilisierte Erzeugung von Triplet-Excitonen durch Energieübertragung vom angeregten Farbstoff und Ladungsträgerinjektion durch Elektronenübergang zwischen Triplet-Excitonen und Redoxpartnern an der Kristalloberfläche.

F. Willig u. M. E. Michel-Beyerle, Photochem. Photobiol. **16**, 371 [1971].

c) W. Bube, Diplomarbeit, Technische Universität München 1973. H. P. Braun, W. Bube u. M. E. Michel-Beyerle, in Vorbereitung.

⁶ a) D. G. Onn u. M. Silver, Phys. Rev. **183**, 295 [1969]; b) P. Smejtek, M. Silver, K. S. Dy u. D. G. Onn, J. Chem. Phys. **59**, 1374 [1973].

⁷ R. A. Holroyd, B. K. Diedrich u. H. A. Schwarz, J. Phys. Chem. **76**, 3794 [1972].

⁸ D. F. Blossey, Phys. Rev. B **9**, 5183 [1974].

⁹ a) H. Killesreiter u. H. Baessler, Phys. Stat. Sol. (b) **53**, 193 [1972]; – b) H. Baessler u. H. Killesreiter, Phys. Stat. Sol. (b) **53**, 183 [1972].

- ¹⁰ L. Onsager, Phys. Rev. **54**, 554 [1938].
¹¹ R. M. Batt, C. L. Braun u. J. F. Hornig, J. Chem. Phys. **49**, 1967 [1968].
¹² R. Haberkorn u. M. E. Michel-Beyerle, Chem. Phys. Lett. **23**, 128 [1973].
¹³ R. Haberkorn u. M. E. Michel-Beyerle, Phys. Stat. Sol. (b) **67**, K 61 [1975].
¹⁴ R. Silbey, J. Jortner, S. A. Rice u. M. T. Vala, J. Chem. Phys. **42**, 733 [1965].
¹⁵ C. N. Berglund u. W. E. Spicer, Phys. Rev. A **13**, 1030 [1964].
¹⁶ D. F. Blossey, Phys. Rev. B **9**, 5183 [1974].
¹⁷ B. Nickel, H. Staerck u. A. Weller, Chem. Phys. Lett. **4**, 27 [1969].
¹⁸ B. Nickel, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **18**, 227 [1972].
¹⁹ N. Wakayama u. D. F. Williams, J. Chem. Phys. **57**, 1770 [1972]; C. F. Swenberg, N. F. Geacintov, in Organic Photophysics, Bd. 1, Ed.: J. B. Birks, Wiley, New York 1973.
²⁰ P. Avakian u. R. E. Merrifield, Mol. Cryst. **5**, 37 [1968].
²¹ D. Handel, Dissertation, Technische Universität München 1970. F. Willig, Z. Naturforsch. **27a**, 368 [1972].
²² R. P. Groff, R. E. Merrifield, A. Suna u. P. Avakian, Phys. Rev. Lett. **29**, 429 [1972].
²³ R. P. Groff, A. Suna, P. Avakian u. R. E. Merrifield, Phys. Rev. B **9**, 2655 [1974].
²⁴ Das Anregungsspektrum des sensibilisierten Photostroms ist für Kristalle mit sehr unterschiedlicher Austrittsarbeit bzw. Elektronenaffinität ($E=2$ eV) identisch, was bedeutet, daß die elektronische Wechselwirkung zwischen dem Kristall und den Farbstoffmolekülen im Grundzustand vernachlässigbar ist ^{5a}.
²⁵ Rhodamin B: $Q_{\text{Injektion}} \sim 5 \cdot 10^{-2}$, $Q_{\text{Triplet}} \sim 0,03$ (in alkoholischer Lösung, S. J. Strickler u. R. A. Berg, J. Chem. Phys. **37**, 814 [1962]).
²⁶ Erythrosin: $Q_{\text{Injektion}} \sim 1$, $C_{\text{Triplet}} \sim 0,98$ (in wäßriger Lösung, G. Porter, Z. Angew. Chem. **80**, 882 [1968]).
²⁷ M. E. Michel-Beyerle u. F. Willig, Chem. Phys. Lett. **5**, 28 [1970].
²⁸ G. L. Hofacker, private Mitteilung.
²⁹ R. Haberkorn, W. Harengel, H. P. Braun u. M. E. Michel-Beyerle, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **77**, 928 [1973].
³⁰ F. Willig, G. Scherer u. W. Rothämel, Z. Naturforsch. **29a**, 131 [1974].
³¹ H. Falkenhagen, Theorie der Elektrolyte, S. 119, Hirzel-Verlag, Stuttgart 1971.
³² M. A. Lambert u. P. Mark, Current Injection into Solids, S. 36, Academic Press, New York 1970.
Das Problem wurde in anderem Zusammenhang schon früher behandelt: J. J. Thomson and G. P. Thomson, Conduction of Electricity through Gases, Vol. I, Cambridge, University Press (1928).
³³ H. Kallmann u. M. Pope, J. Chem. Phys. **36**, 2482 [1962].