

Abstract

The photorefractive effect describes the change of the refractive index as the response of a material to inhomogeneous illumination, *e.g.* an interference pattern. A basic demand on the material to provide this effect is the ability of photoconduction, a convolution of photo-induced charge generation and the subsequent transport of the charge carriers through the material. The latter happens to be monopolar p-type charge transport for the vast majority of organic PR materials. In the literature, only few organic PR materials with bipolar or even n-type charge transport are examined. This thesis focuses on the investigation and characterization of PR materials, whose charge transport properties are intentionally changed from hole transport to bipolar and even predominantly electron transport. Usually, the presence of bipolar charge transport is unfavorable for most applications due to increased recombination rates and the appearance of so called complementary grating competition. Both effects can result in diminished PR performance. However, this thesis reports on high performance materials with outstanding PR sensitivities and tremendously reduced field requirements based on bipolar charge transport. The material's sensitivity represents the technically relevant parameter to determine its viability for real-time applications. High diffraction efficiency at fast response times and low light intensities results in high sensitivities.

The initial investigation of different fullerene type sensitizers in a standard polymeric matrix compared to the frequently utilized soluble fullerene PCBM reveals an overall enhancement in PR performance for novel sensitizers based on ketolactame quasifullerenes. The necessary applied field for overmodulation of the diffraction efficiency is significantly reduced and the sensitivity is improved by approximately one order of magnitude.

The increased content of these quasifullerenes in the composites results in materials providing bipolar and even predominantly electron transport. A remarkable reduction of field-requirements is observed with increasing fullerene content. Furthermore, outstanding sensitivities are achieved with an enhancement by a factor of approximately 50 compared to the 1wt.% doped PCBM reference material. The bipolar behavior of the materials is proven by two-wave-mixing experiments and is not found to result in any detrimental effects.

In order to receive high performance bipolar composite materials, the amorphous character of the fullerene is of great importance. On the one hand, it enables the incorporation of high loads of sensitizer without the need for plasticizers. On the

other hand, the amorphous character is found to heavily influence the PR performance. A significant reduction of field requirements and a further enhancement in sensitivity (by a factor 2 compared to the fastest material including ketolactame quasifullerenes) is found for PCBM derivatives with increasing length of an aliphatic side chain.

Exchanging the polymeric matrix by a novel triarylamine-based hole conducting polymer reveals an remarkable reduction of the field-requirements for both mono- and bipolar composites.

Low molecular weight (LMW) PR glasses with low content of electron accepting fullerenes are found to enormously reduce the field-requirements compared to previously introduced polymeric composite materials. However, with increasing fullerene content the field-requirements are also increased. Nevertheless, bipolar LMW glasses are obtained without the appearance of complementary grating competition.

For several composite materials the capability of temporary grating storage is observed. However, grating retention is usually not described for organic photorefractive materials due to the electronic and thus transient nature of the PR effect. Therefore, this peculiar effect is investigated and characterized. It is found to originate from different aspects of the materials modification and composition, respectively. The storage of PR gratings is favorable for several applications, *e.g.* data storage, imaging, etc., and might enable the development of novel applications.

Due to the similarities of the underlying photo-physical processes in PR and OPV materials a comparison of bipolar PR composites and LMW glasses in organic photovoltaic devices is presented. The best performance in OPV devices is achieved for materials, which provide low or zero optical gain, respectively, in holographic characterization. This is attributed to the specific charge transport properties of these materials.

Kurzzusammenfassung

Der photorefraktive Effekt beruht auf einer Änderung des lokalen Brechungsindex als Antwort auf eine inhomogene Beleuchtung des Materials, zum Beispiel eines Interferenzmusters. Eine grundlegende Anforderung an das Material, um diesen Effekt zu ermöglichen, ist die Photoleitfähigkeit, ein Zusammenspiel aus lichtinduzierter Ladungsträgererzeugung und dem anschließenden Transport der Ladungsträger durch das Material. Für den Großteil organischer photorefraktiver Materialien besteht letzteres aus monopolarer Transport positiver Ladungen (p-Typ). Bis heute, sind nur wenige PR Materialien mit bipolarem oder negativem (n-Typ) Ladungstransport untersucht.

In der vorliegenden Arbeit werden organische photorefraktive Materialien untersucht, deren Ladungstransporteigenschaften gezielt so verändert werden, dass anstatt des Lochtransports ein bipolares Verhalten und sogar überwiegender Elektronentransport erreicht wird. Der bipolare Ladungstransport ist in Hinblick auf mögliche Anwendungen meistens unerwünscht, da es zum einen zu erhöhten Rekombinationsraten der Ladungsträger kommen kann sowie zu dem Auftreten von konkurrierenden komplementären Gittern. Beide Effekte können nachteilig für das photorefraktive Verhalten sein. In dieser Arbeit werden jedoch leistungsstarke Materialien vorgestellt, die hervorragende photorefraktive Sensitivitäten und dramatisch reduzierte Feldanforderungen bieten und bipolarem Ladungstransport zeigen. Die Sensitivität gibt hierbei die Brauchbarkeit des Materials für holographische Echtzeitanwendungen an. Hohe Beugungseffizienz bei schneller Ansprechzeit und niedriger Lichtintensität resultiert in hoher Sensitivität.

Die anfängliche Untersuchung verschiedener Fullenderivate als Sensibilisator in einer Standard-Polymer-Matrix zeigt eine umfassende Verbesserung des photorefraktiven Verhaltens für neuartige Sensibilisatoren basierend auf Ketolactam-Quasifullerenen im Vergleich mit dem oft genutzten Fulleren PCBM. Das benötigte angelegte Feld um maximale Beugungseffizienz zu erreichen wird signifikant reduziert und die Sensitivität ist um circa eine Größenordnung erhöht.

Die Erhöhung des Gehalts dieser Quasifullerene in den Kompositen führt zu Materialien, die sowohl bipolares als auch elektronendominiertes Ladungstransportverhalten zeigen. Mit steigendem Gehalt wird eine erhebliche

Reduzierung des nötigen angelegten Feldes beobachtet. Darüber hinaus werden herausragende Sensitivitäten erreicht. Verglichen mit einem Komposit, das mit 1 Gew.% dotiert wurde, wird eine Verbesserung um den Faktor ca. 50 erreicht. Das bipolare Verhalten der Materialien wird durch Zwei-Wellen-Mischungsexperimente nachgewiesen und zeigt keinerlei Anzeichen von schädlichen Einflüssen.

Der amorphe Charakter des verwendeten Fullerenderivats ist von enormer Bedeutung, um leistungsstarke bipolare Komposite zu erhalten. Zum einen ermöglicht ein stark amorpher Charakter die Beimischung großer Mengen des Sensibilisators ohne die Notwendigkeit von Weichmachern, und zum anderen wird das photorefraktive Verhalten des Materials erheblich vom amorphen Charakter des Fulleren beeinflusst. Eine signifikante Reduzierung der Feldanforderungen des Materials sowie weitere Steigerungen der Sensitivität (um den Faktor 2 verglichen mit dem besten Material, welches Ketolactam-Quasifullerene beinhaltet) wird mit PCBM-Derivaten erreicht, die eine verlängerte aliphatische Seitenkette besitzen.

Das Austauschen der Standard-Polymer-Matrix gegen ein neuartiges auf Triarylaminen basierendes Lochleiterpolymer führt zu einer erheblichen Reduzierung des benötigten Feldes sowohl für monopolare als auch bipolare Materialien.

Untersuchungen an niedermolekularen photorefraktiven Gläsern mit niedrigem Gehalt an elektronenakzeptierenden Fullerenen ergeben eine erhebliche Reduzierung des benötigten angelegten Feldes verglichen mit Polymerkompositen. Allerdings steigen die Feldanforderungen mit steigendem Gehalt an Fullerenen. Dennoch ist es möglich, auch für dieses Materialsystem bipolare Materialien zu erhalten, wobei keines einen verminderten Effekt durch das Auftreten von konkurrierenden komplementären Gittern zeigt.

Für einige Kompositmaterialien ist die Fähigkeit der temporären Speicherung des photorefraktiven Gitters zu beobachten. Die Beibehaltung des photorefraktiven Gitters ist jedoch sehr untypisch, aufgrund der elektronischen und daher reversiblen Natur des Photorefraktiven Effekts. Aus diesem Grund wird diese Besonderheit näher untersucht. Unterschiedliche Aspekte bezüglich der Materialzusammensetzung und auch diverser Modifikationen der eingesetzten Verbindungen sind verantwortlich für das Auftreten dieses Effekts. Die Speicherung eines photorefraktiven Gitters ist günstig für vielerlei Anwendungen wie Datenspeicherung, Bilderzeugung, usw. und könnte eventuell die Entwicklung neuer Anwendungen ermöglichen.

Aufgrund der Ähnlichkeiten der zugrundeliegenden photo-physikalischen Prozesse in organischen photorefraktiven und photovoltaischen Materialien werden bipolare Kompositmaterialien sowie niedermolekulare Gläser in photovoltaischen Bauteilen

untersucht und verglichen. Die beste Leistung wird hierbei von Materialien erzielt, die einen niedrigen bzw. verschwindenden Verstärkungskoeffizienten bei holographischen Zwei-Wellen-Mischungsexperimenten zeigen. Dieses Verhalten wird auf die besonderen Ladungstransporteigenschaften dieser Materialien zurückgeführt.