

Lumineszenz mesogener Halbleiter

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

von Diplom-Chemiker

Stephan Alois Benning

Paderborn 2004

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 1999 bis Juni 2004 im Fachgebiet Physikalische Chemie der Universität Paderborn im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.-S. Kitzerow.

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-S. Kitzerow
2. Gutachterin: Prof. Dr. C. Schmidt

Die Arbeit wurde eingereicht am: 7. Juli 2004

Tag der mündlichen Prüfung: 8. September 2004

Herrn Prof. Kitzerow danke ich für die interessante Aufgabenstellung, die stete Diskussionsbereitschaft und die Möglichkeit, eigene Vorstellungen umzusetzen.

Frau Prof. Schmidt danke ich für die bereitwillige Übernahme des Korreferats.

Für die großzügige Bereitstellung von Substanzen danke ich Herrn Dr. Bock, Bordeaux, Herrn Prof. Oriol, Zaragossa, Herrn Prof. Goodby, Hull, Herrn Prof. Müllen, Mainz, Herrn Prof. Langhals, München. Herrn Prof. Hilleringmann gilt mein Dank für den Halbleiter-Analysator.

Des Weiteren danke ich

- Herrn Zimmermann für den Einblick in die Technik der PTFE-Beschichtung
- Thorsten Röder für die AFM-Aufnahmen
- Sonja Herres-Pawlis für die Unterstützung bei den Cyclovoltammetrie-Messungen
- Jochen Strauß für die Messungen an seiner Apparatur
- Andreas Hoischen für die Hilfe in allen elektronischen Angelegenheiten
- Thomas Haßheider für kooperative Zusammenarbeit
- Marcus Lauhof für den Castor-Behälter
- Guido Mertens für die Hilfe bei \LaTeX
- Frau Jünnemann, Frau Keuker-Baumann und Frau Stehr für zahlreiche Hilfen
- Herrn Oesterhaus für die elektronischen Steuereinheiten
- dem Team der mechanischen Werkstatt

und allen Mitgliedern der Physikalischen Chemie: Frau Kensbock und Frau Koralewicz, Herrn Prof. Huber, Herrn Prof. Pollmann, Herrn Dr. Hiltrop, Nicole Stich, Heiner Matthias, Sharam Shafaei, Lutz Paelke, Thomas Kramer, Thomas Witte, Carsten Hillmann und Ralf Schweins.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Lumineszenz und Absorption	3
2.1.1	Abgrenzung und Arten der Lumineszenz	3
2.1.2	Absorption	5
2.1.3	Fluoreszenz	7
2.2	Sensibilisierte Fluoreszenz	11
2.2.1	Excimere	11
2.2.2	Excimere und Excitonen	14
2.3	Elektrolumineszenz	16
2.3.1	Organische Leuchtdioden	16
2.3.2	Ladungstransport	18
2.3.3	Effizienz einer OLED	29
2.4	Polarisationsspektroskopie	31
2.4.1	Polarisationsgrad und Anisotropie	31
2.4.2	Dichroismus	35
2.5	Flüssigkristalle	36
2.5.1	Einführung	36
2.5.2	Diskotische Flüssigkristalle	37
2.5.3	Orientierung von Flüssigkristallen	39
2.5.4	Ordnungsgrad und Dichroismus	40

3	Experimentelle Grundlagen	45
3.1	Substanzen	45
3.1.1	Triphenyltricarbonsäureester	45
3.1.2	Pyrentetracarbonsäureester	46
3.1.3	Perylentetracarbonsäureester	47
3.1.4	Perylendiimide	48
3.1.5	Benzperylendiimid-diester	49
3.1.6	Das Fluorenderivat Fluo-1	50
3.2	Arbeitstechniken	51
3.2.1	Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute	51
3.2.2	Herstellung und Charakterisierung von OLEDs	53
3.2.3	Cyclovoltammetrie	55
3.3	Apparaturen	57
3.3.1	Das Fluoreszenzspektrometer	57
3.3.2	Die PTFE-Beschichtungsapparatur	59
3.3.3	Absorptionsspektrometer	60
4	Ergebnisse	61
4.1	Bestimmung der elektronischen Energieniveaus und der Fluoreszenzquantenausbeute	61
4.1.1	Absorption gelöster und fester Proben	61
4.1.2	Cyclovoltammetrie	65
4.1.3	Fluoreszenz gelöster Proben	67
4.2	Excimerenfluoreszenz	69
4.2.1	Fluoreszenz fester Proben	69
4.2.2	Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz	71
4.2.3	Schichtdickenabhängigkeit der Fluoreszenz	73
4.2.4	Triphenylenderivate	75
4.2.5	Farborte der Fluoreszenz	76
4.3	Polarisationsspektroskopie	77

4.3.1	Polarisationsgrad	77
4.3.2	Orientierungsschichten aus PTFE	78
4.3.3	Absorptionsdichroismus	82
4.3.4	Fluoreszenzdichroismus	84
4.3.5	Modulation der Transmission auf Grund der Doppelbrechung . . .	86
4.3.6	Der Dichroismus in verschiedenen Phasen	88
4.4	Elektrolumineszenz	90
4.4.1	Benzperylendiimide BPe-1 und BPe-2	90
4.4.2	Perylentetracarbonsäureester PeC26	95
4.4.3	Perylendiimide	99
4.4.4	Fluorenderivat Fluo-1	101
4.4.5	Mehrschicht-OLEDs	104
4.4.6	Vergleich von Photo- und Elektrolumineszenz	108
4.5	Polarisierte Elektrolumineszenz	110
4.5.1	Perylentetracarbonsäuretetraethylester PeC2	110
4.5.2	Perylentetracarbonsäuretetraethylhexylester PeC26	112
4.6	Vergleich der Dichroismen	114
5	Zusammenfassung und Ausblick	117
6	Anhang	121
6.1	Spektrenübersicht	121
6.1.1	Pyrenderivate	121
6.1.2	Triphenylenderivate	122
6.1.3	Benzperylendiimid-diester	123
6.1.4	Perylendiimidderivate	123
6.1.5	Perylenderivate	124
6.1.6	Fluorenderivate	125
6.2	Normfarbtafel	126
6.3	Fotos der verwendeten Apparaturen	127

6.4	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	129
6.4.1	Abkürzungsverzeichnis	129
6.4.2	Symbolverzeichnis	130
6.5	Veröffentlichungen	132
6.5.1	Posterbeiträge	132
6.5.2	Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften	132
6.5.3	Vorträge	133
	Literaturverzeichnis	135

1 Einleitung und Zielsetzung

Flüssigkristalle zeigen eine Reihe interessanter elektrooptischer Effekte, die seit den siebziger Jahren des vorherigen Jahrhunderts die Grundlage für technische Anwendungen bilden. Mit der verdrillten nematischen Zelle (TN-Zelle, engl.: twisted nematic) [1] gelangte eine der ersten dieser Anwendungen zu breiter kommerzieller Nutzung. Eine Alternative zu den TN-Zellen waren die Guest-Host-Displays (GH-LCDs), von denen man sich einige Vorteile gegenüber den TN-Zellen versprach. Die Einbettung von Farbstoffmolekülen sollte auch ohne Polarisatoren bzw. mit nur einem Polarisator einen hohen Kontrast ermöglichen [2], [3]. Aus verschiedenen Gründen (z. B. Löslichkeit und Photostabilität der Farbstoffmoleküle, Verbesserung anderer Systeme etc.) haben sich GH-LCDs nicht durchgesetzt.

Die Weiterentwicklung solcher auf Flüssigkristallen basierender Anwendungen stellen die flachen TFT-Bildschirme (Dünnschichttransistoren, engl.: thin film transistor) dar, die in letzter Zeit mehr und mehr die bisher üblichen Röhren-Bildschirme verdrängen.

Parallel zum Einsatz der Flüssigkristalle für Display-Anwendungen vollzog sich die Entwicklung anorganischer und später auch **organischer Leuchtdioden** (OLEDs). Organische Materialien bieten den Vorteil, dass aus ihnen größere und flexiblere Leuchtdioden mit einer reichen Auswahl an Farben hergestellt werden können. Vielversprechende Substanzklassen für den Einsatz in OLEDs sind konjugierte Polymere [4] und Aluminium-Komplexe in Kombination mit aromatischen Diaminen [5].

OLED-Displays haben in den letzten zwei Jahren den Status von Prototypen verlassen. Im Handel sind bereits erste Produkte erhältlich [6].

1 Einleitung und Zielsetzung

Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Display-Anwendungen, in denen die Flüssigkristalle zwischen zwei Polarisatorfolien gebracht werden und in denen eine Hintergrundbeleuchtung notwendig ist, besitzen OLEDs eine aktiv leuchtende Schicht.

Organische Leuchtdioden, die polarisiertes Licht emittieren, können als Hintergrundbeleuchtung für herkömmliche LCD-Bildschirme die Polarisatoren überflüssig machen. Dadurch steigt die Energie-Effizienz der Displays, weil kein Licht mehr von den Polarisatoren absorbiert wird [7].

Die Entdeckung, dass diskotische Flüssigkristalle, die aus scheibenförmigen Molekülen bestehen, eine hohe Beweglichkeit der Ladungsträger aufweisen, gab den Anstoß zu Überlegungen, sie in OLEDs zu verwenden. Nachdem es Lüssem et al. zu zeigen gelang, dass diskotische Flüssigkristalle als Lochleiter in OLEDs geeignet sind [8], konnten Seguy et al. OLEDs herstellen, bei denen diskotische Flüssigkristalle auch als emittierende Schicht dienen [9].

Ziel dieser Arbeit war es, die Lumineszenz neuer diskotischer Flüssigkristalle zu untersuchen. Eine hohe Fluoreszenz-Quantenausbeute lässt erwarten, dass diese Substanzen nicht nur als leitfähiges Material, sondern gleichzeitig auch als Emmitter fungieren können. Im Rahmen der vorgelegten Arbeit wurde daher das Hauptaugenmerk zunächst auf die Photolumineszenz gelegt, während ein anderer Doktorand, Thomas Haßheider, im Rahmen seiner Doktorarbeit parallel dazu elektrisch adressierbare Proben hergestellt und davon die Kennlinien der Elektrolumineszenz gemessen hat [10].

Während sich diese Arbeit weitgehend auf diskotische Flüssigkristalle konzentrierte, haben andere Arbeitsgruppen gleichzeitig auch Flüssigkristalle aus stäbchenförmigen Molekülen (kalamitische Flüssigkristalle) untersucht und gefunden, dass orientierte flüssigkristalline Polymere polarisierte Elektrolumineszenz ermöglichen [11].

Der zweite Teil dieser Arbeit (Kapitel 4.3 - 4.5) wurde der anspruchsvollen Aufgabe gewidmet, auch diskotische Flüssigkristalle zu orientieren. Damit war es möglich, orientierte elektrolumineszierende Proben herzustellen und den Dichroismus der Elektrolumineszenz zu untersuchen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Lumineszenz und Absorption

2.1.1 Abgrenzung und Arten der Lumineszenz

Unter Lumineszenz versteht man die Emission von elektromagnetischer Strahlung beim Übergang von einem elektronisch angeregten Zustand in einem Zustand mit niedrigerer Energie. Nicht zu den Lumineszenzerscheinungen werden sowohl Streueffekte wie Rayleigh- (elastische) oder Raman- (inelastische) Streuung gezählt, als zum Beispiel auch die Tscherenkow-Strahlung, da diese Leuchterscheinungen nicht auf die Relaxation von Elektronen aus angeregten Zuständen in den elektronischen Grundzustand beruhen. Man unterscheidet die verschiedenen Erscheinungen der Lumineszenz anhand der Art ihrer Anregung.

Ist die Lumineszenz Folge einer chemischen Reaktion, so spricht man von Chemolumineszenz. Ein Beispiel hierfür ist die mit einer Leuchterscheinung einhergehende Oxidation des Luminols in alkalischer Lösung. Findet die chemische Reaktion in einem lebenden Organismus statt, verwendet man den Begriff der Biolumineszenz. Das bekannteste Beispiel ist die Oxidation des Luciferins, katalysiert durch das Enzym Luciferase, die für das Leuchten der Leuchtkäfer (*Lampyrus noctiluca*) verantwortlich ist.

Einige Feststoffe sind in der Lage, absorbierte Energie zu speichern, bis sie durch erneute Energiezufuhr in Form von Wärme die zuvor gespeicherte Energie in Form von Licht abgeben. Da also die Lumineszenz nicht durch die Wärme angeregt wird, sondern nur ausgelöst wird, ist der Begriff der thermisch stimulierten Lumineszenz dem der Thermolumineszenz, wie er noch häufig verwendet wird, vorzuziehen. Eine der frühesten

2 Theoretische Grundlagen

Berichte thermisch stimulierter Lumineszenz stammt von Robert Boyle, der 1663 ein Glimmlicht beim Erwärmen von Diamanten beobachtete [12].

Die beim Brechen und Zerreiben von Kristallen, z.B. von Zucker, auftretende Lumineszenz nennt man Tribolumineszenz.

Elektrolumineszenz wird frei bei der Rekombination von ungleichnamigen Ladungsträgern, die durch das Anlegen eines elektrischen Feldes in einem Material induziert werden. Diese Art der Lumineszenz wurde zuerst 1907 von Henry J. Round an Siliziumcarbid beobachtet. Näheres zum Thema Elektrolumineszenz findet sich in Kapitel 2.3.

Die bekannteste Form der Lumineszenz ist die Photolumineszenz. Die Absorption eines Photons kann ein Molekül zur Emission von Licht anregen. Man unterscheidet zwischen der Fluoreszenz, wenn der Strahlungsübergang spinerlaubt ist, und der Phosphoreszenz, wenn der Übergang spinverboten ist. Die Fluoreszenz wird im Abschnitt 2.1.3 noch intensiver behandelt.

Wie bereits oben erwähnt, ist die Absorption eines Lichtquants eine notwendige Vorbedingung von Photolumineszenz. Daher soll im folgenden Abschnitt genauer darauf eingegangen werden.

2.1.2 Absorption

Sichtbares Licht ist ein Ausschnitt aus dem Gesamtspektrum der elektromagnetischen Strahlung. Die elektrische und die magnetische Feldkomponente stehen senkrecht aufeinander und schwingen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Damit ist Licht eine transversale Welle. Zur Beschreibung des Lichts reicht es, eine der Feldkomponenten zu betrachten, entweder die elektrische oder die magnetische. Die elektrische Feldkomponente \vec{E} wird beschrieben durch die Maximalamplitude E_0 und die Frequenz ν :

$$\vec{E} = E_0 \cdot \sin(2\pi\nu t + \theta) \quad (2.1)$$

Ein Molekül nimmt beim Vorgang der Absorption Energie aus dem elektromagnetischen Feld auf. Damit dies geschehen kann, müssen drei Bedingungen erfüllt sein. Die erste Bedingung ist die Einsteinsche Resonanzbedingung:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (2.2)$$

Gleichung 2.2 sagt aus, dass nur Licht einer bestimmten Frequenz ν absorbiert wird. Diese Frequenz entspricht einer Energiedifferenz zwischen dem Niveau 1 und dem energetisch höherliegenden Niveau 2, in das das Elektron durch die Absorption gelangt. Licht kann nur gequantelt, d. h. nur in Form einzelner Photonen mit der Energie $h\nu$ absorbiert (und auch emittiert) werden.

Die zweite Bedingung, die erfüllt sein muss, besteht in der Forderung, dass der Betrag des Übergangsmomentes \vec{M}_{12} zwischen den durch die Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 beschriebenen Zuständen 1 und 2 verschieden von Null sein muss.

$$\vec{M}_{12} = \langle \psi_2 | \hat{\mu} | \psi_1 \rangle \neq \vec{0} \quad (2.3)$$

Der Operator $\hat{\mu}$ ist in diesem Fall der Operator des elektrischen Dipolmoments. Da der Operator Vektoreigenschaften besitzt, ist auch das Übergangsmoment eine gerichtete Größe. Daher sind Polarisationsmessungen an absorbiertem und emittiertem Licht möglich. Mehr zu diesem Thema findet sich im Abschnitt 2. 4. Gleichung 2.3 gilt für alle Übergänge zwischen zwei Zuständen, es muss nur der entsprechende Operator ausge-

tauscht werden. Die dritte Bedingung fordert, dass ein Zustand, aus dem die Anregung erfolgt, besetzt sein muss.

Bandlückenbestimmung nach Tauc

Bei Untersuchungen der Absorptionsspektren von amorphen anorganischen Halbleitern stellten Tauc et al. Ende der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts für die energiearme Flanke folgende empirisch gefundene Regel auf [13]:

$$\omega^2 \epsilon_2 \sim (\hbar\omega - E_g)^2 \quad (2.4)$$

Wird in der Auftragung $\hbar\omega\sqrt{\epsilon_2}$ gegen $\hbar\omega$ der lineare Abschnitt des Absorptionsspektrums bis zum Schnittpunkt mit der x-Achse verlängert, liefert dieser Schnittpunkt die optische Bandlücke E_g . In der Folge wurden mit Hilfe der Beziehung 2.4 die Bandlücken vieler verschiedener anorganischer Halbleiter bestimmt [14]-[16]. Zu diesem Zweck verwendet man die Beziehung 2.4 in Form der Gleichung 2.5,

$$\sqrt{\alpha E} = B(E - E_g) \quad (2.5)$$

die den Vorteil hat, durch Äquivalenzumformungen und Einführung einer Proportionalitätskonstanten B an Stelle des Imaginärteils der Dielektrizitätskonstanten ϵ_2 eine experimentell leichter zugängliche Größe, den Absorptionskoeffizienten α , aufzuweisen. Der Faktor E ist die Energie der eingestrahnten Photonen.

Destruel et al. haben die Beziehung 2.4 als erste auf organische Halbleiter angewendet [9]. Die so erhaltenen Ergebnisse werden in Abschnitt 4.1 eingehender referiert. Unter Berücksichtigung der Proportionalität von Absorptionskoeffizient und Extinktion A wurde im Rahmen dieser Arbeit die Gleichung 2.5 umgeformt zu

$$\sqrt{EA} = \tilde{B}(E - E_g) \quad (2.6)$$

Zur Bestimmung der optischen Bandlücke E_g wurde dementsprechend \sqrt{EA} gegen E aufgetragen.

2.1.3 Fluoreszenz

Die Emission von Licht gehorcht den gleichen Regeln wie die Absorption. Im Falle der Photolumineszenz sorgt die Absorption für eine Besetzung eines energetisch höher liegenden Zustandes, von dem aus die Relaxation in den Grundzustand erfolgt. Das bei diesem Vorgang emittierte Licht erfüllt ebenfalls die Resonanzbedingung (Gl. 2.2). Auch für eine erfolgreiche Emission gilt die Bedingung, dass das Übergangsmoment, diesmal das zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand, verschieden von Null sein muss:

$$\overrightarrow{M}_{21} = \langle \psi_1 | \hat{\mu} | \psi_2 \rangle \neq \overrightarrow{0} \quad (2.7)$$

Die Fluoreszenz, wie auch die Phosphoreszenz, wird im Wesentlichen durch drei Parameter charakterisiert: Lage und Form des Spektrums, Lebensdauer und Intensität:

Lage und Form

Über die einzelnen photophysikalischen Prozesse gibt das Jablonski-Diagramm in Abbildung 2.1 in anschaulicher Weise Auskunft.

Durch die Absorption eines Lichtquants werden Elektronen vom Grundzustand S_0 in einen angeregten Schwingungszustand eines höheren Singulettzustandes angehoben. Von diesem Niveau aus erfolgt sehr schnell (innerhalb 10^{-13} s) eine Relaxation in den zur Boltzmann-Verteilung im thermischen Gleichgewicht stehenden Schwingungszustand. Im Rahmen dieser vereinfachenden Betrachtung in den schwingungsfreien Grundzustand von S_1 . Die bei dieser Schwingungsrelaxation freiwerdende Energie wird durch Stöße in Form von Wärme, z. B. an Lösungsmittelmoleküle, abgegeben. Vom Zustand S_1 aus kann der Grundzustand S_0 auf zwei verschiedenen Wegen erreicht werden. Entweder erfolgt ein direkter Übergang (Fluoreszenz) oder es wird durch einen Interkombinationsübergang der Triplettzustand T_1 besetzt. Triplettzustände liegen energetisch niedriger als die entsprechenden Singulett-Zustände. Vom T_1 -Niveau aus kann dann der Grundzustand durch Phosphoreszenz erreicht werden. Da die Triplett-Niveaus, wie bereits erwähnt, energetisch tiefer liegen als die Singulettzustände, ist die Phosphoreszenz gegenüber der Fluoreszenz rotverschoben. Die Fluoreszenz wiederum ist auf Grund der

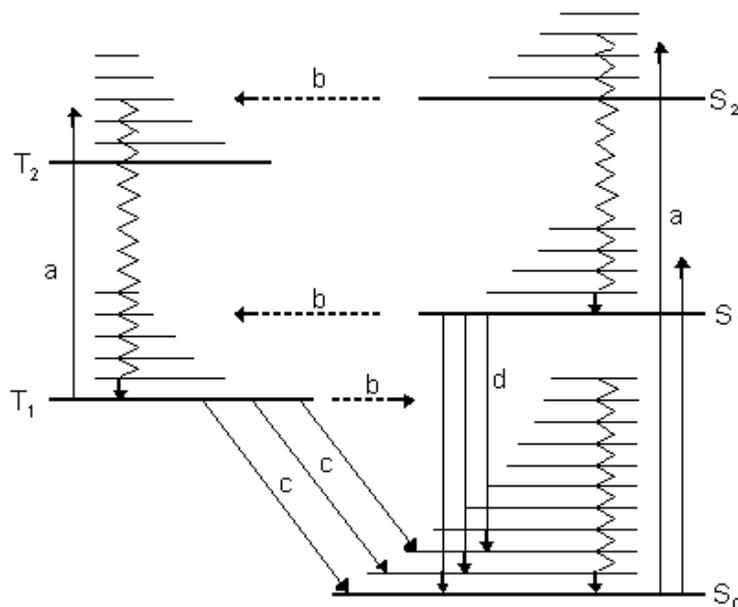


Abbildung 2.1: Jablonski-Diagramm: a) Absorption, b) Intersystem Crossing zwischen Singulett- und Triplettzuständen, c) Phosphoreszenz, d) Fluoreszenz

strahlungslosen Desaktivierungsschritte gegenüber der Absorption rotverschoben. Die Lage der einzelnen Spektren ist damit gegeben durch den energetischen Abstand zwischen dem Grund- und dem jeweiligen Niveau, in das angeregt bzw. von dem emittiert wird. Das Jablonski-Diagramm zeigt auch, dass sich Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum beim sogenannten 0-0-Übergang zwischen dem Grundzustand S_0 und dem schwingungsfreien Niveau des ersten angeregten Zustandes überschneiden. Der Abstand beim 0-0 -Übergang zwischen dem Absorptions- und dem Fluoreszenzmaximum wird Stokes-Verschiebung genannt. Er ist umso kleiner, je kleiner der Unterschied zwischen der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustandes und der des ersten angeregten Zu-

standes ist. Für Betrachtungen dieser Art gilt die Born-Oppenheimer-Näherung. Sie besagt, dass das Licht, das die Elektronen anregt (und damit die Elektronen selbst) viel schneller schwingt, als die Kerne folgen können. Daher bleibt die Position der Kerne während der Elektronenanregung näherungsweise unverändert. Eng verbunden mit der Born-Oppenheimer-Näherung ist das Franck-Condon-Prinzip, das von entscheidender Bedeutung für die Form der Absorptions- und Fluoreszenzspektren ist. Dieses Prinzip sagt aus, dass die Elektronenübergänge zwischen den Schwingungsniveaus am wahrscheinlichsten und mit der höchsten Intensität verbunden sind, wenn die Kernabstände gleich bleiben. Das Absorptions- und das Fluoreszenzspektrum verhalten sich häufig wie Bild und Spiegelbild, weil die Abstände der Schwingungsniveaus des ersten angeregten Zustandes in diesen Fällen vergleichbar groß sind, und weil durch das Franck-Condon Prinzip auch die Intensitätsverteilung vergleichbar ist.

Intensität

Die Intensität F der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ wird bestimmt durch:

$$F(\lambda) = I(\lambda)(1 - 10^{-\varepsilon cd})\Phi \quad (2.8)$$

Der Term $I(\lambda)(1 - 10^{-\varepsilon cd})$ beschreibt den Anteil des eingestrahlt Lichts I_0 , der von den Molekülen gemäß dem Gesetz von Lambert-Beer absorbiert wird:

$$A = -\lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd \quad (2.9)$$

Da aber nicht jedes Photon, das absorbiert wird, auch wieder als Fluoreszenz emittiert wird, ist ein weiterer Faktor, die Quantenausbeute Φ , nötig. Die Quantenausbeute der Fluoreszenz ist definiert als Verhältnis der Zahl der emittierten Photonen zu der der absorbierten Photonen:

$$\Phi = \frac{N_{emittiertePhotonen}}{N_{absorbiertePhotonen}} \quad (2.10)$$

2 Theoretische Grundlagen

Die Quantenausbeute ist eine Stoffkonstante, die von Einflüssen des Spektrometers unabhängig ist. Daher bietet sich diese Größe besser an, um das Maß der Fluoreszenzfähigkeit eines Moleküls zu beschreiben, als eine einfache Intensitätsangabe. Auch ist so die Vergleichbarkeit der Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen gewährleistet. Da eine absolute Messung der Quantenausbeute experimentell sehr aufwändig ist, nutzt man im Allgemeinen ein relatives Verfahren mit einem Fluoreszenzstandard bekannter Quantenausbeute. Im Abschnitt über den experimentellen Aspekt dieser Arbeit wird dieser Punkt näher erläutert.

2.2 Sensibilisierte Fluoreszenz

Von den vielen Effekten, die bei der Untersuchung der Fluoreszenz beobachtet werden können, soll nur auf eine geringe Auswahl näher eingegangen werden. Ein angeregtes Molekül kann einen Teil der absorbierten Energie auf verschiedene Arten auf ein weiteres übertragen. Fluoresziert dieses zweite Molekül, so spricht man von sensibilisierter Fluoreszenz. Die Übertragung der Energie durch Strahlung ist trivial. Die vom ersten Molekül emittierte Lumineszenz wird von dem zweiten absorbiert. Durch diesen Prozess kann Energie über große Abstände hinweg transferiert werden. Die strahlungslosen Energieübertragungen sind durch wesentlich kleinere Reichweiten gekennzeichnet. Der sogenannte Förster-Mechanismus beruht auf einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die proportional zum Kehrwert der sechsten Potenz des Abstandes der Moleküle ist und dementsprechend nur bis ca. 10 nm wirkt. Die zweite strahlungslose Möglichkeit zur Energieübertragung, der Stoßmechanismus, setzt einen Begegnungskomplex zweier Moleküle voraus. Dies bedingt einen maximalen Abstand von 1 bis 1,5 nm. Unter Umständen kann es bei einer Energieübertragung von einem Molekül auf ein anderes zur Bildung kurzlebiger Spezies kommen, auf die im folgenden Abschnitt eingegangen werden soll.

2.2.1 Excimere

Der Begriff „Excimer“ leitet sich von den Wörtern „excited (angeregt)“ und „Dimer“ ab und wurde von Förster [17] eingeführt, um die Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz von Pyrenlösungen zu erklären. Mit steigender Konzentration wird die feinstrukturierte Fluoreszenzbande gelöscht (Konzentrationsquenching) und es tritt eine neue, breite, rotverschobene Bande ohne Schwingungsfeinstruktur auf. Abbildung 2.2 zeigt diese Beobachtung am Beispiel von Pyren. Diese Beobachtung legt den Schluss einer Aggregatbildung nahe, aber das Absorptionsspektrum zeigt keine dafür typische Änderung.

Die Erklärung lässt sich auf anschauliche Weise am Energieschema nach Stevens und Ban [18] zeigen. Ein Molekül A wird durch Absorption eines Photons in einen angereg-

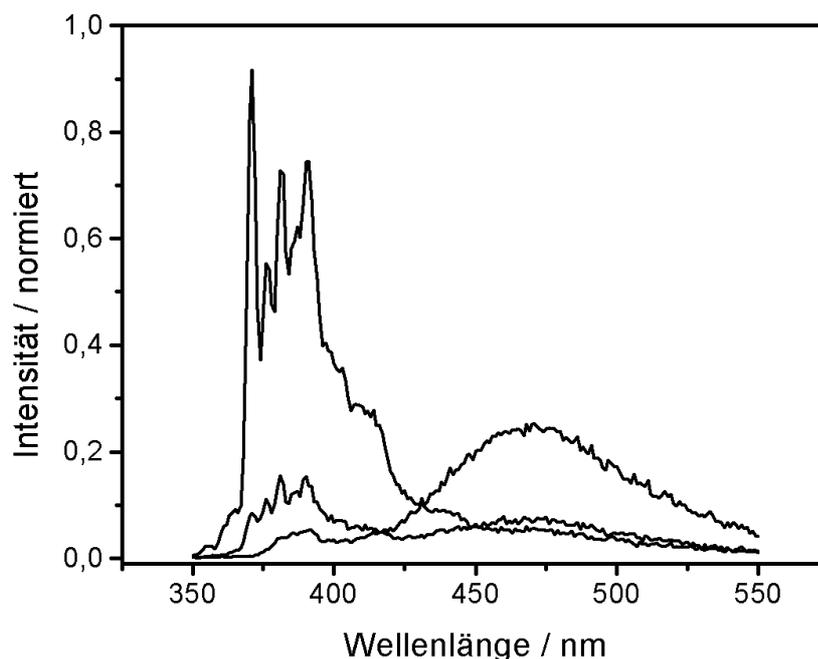


Abbildung 2.2: Fluoreszenzspektren von Pyren in Ethanol bei verschiedenen Konzentrationen. Die Konzentrationen betragen $2 \cdot 10^{-4}$ M, $2 \cdot 10^{-3}$ M und $2 \cdot 10^{-2}$ M. Mit steigender Konzentration wird die Monomerfluoreszenz gelöscht und die rotverschobene Excimerfluoreszenz nimmt zu.

ten Zustand A^* überführt und reagiert mit einem nicht angeregten Molekül zu einem stabilen Dimer, dem Excimer AA^* . Da während der Reaktion Bildungsenergie frei wird, ist die Excimerfluoreszenz rotverschoben im Vergleich zur Monomerfluoreszenz. Da der Übergang in einen nicht gebundenen Grundzustand stattfindet, gibt es keine Schwingungsfeinstruktur [19]. Auf Grund des rein repulsiven Charakters des Grundzustandes zerfällt das Excimer sofort nach der Fluoreszenzemission. Daher wird nur Monomerabsorption beobachtet, was zur Unterscheidung von Charge-Transfer-Komplexen oder anderen Aggregaten herangezogen wird.

Das MO - Schema in Abbildung 2.4 eines Excimers zeigt, wie die Bindung eingegangen werden kann, wenn sich ein Molekül im angeregten Zustand befindet. Die Bindungsordnung beträgt 1.

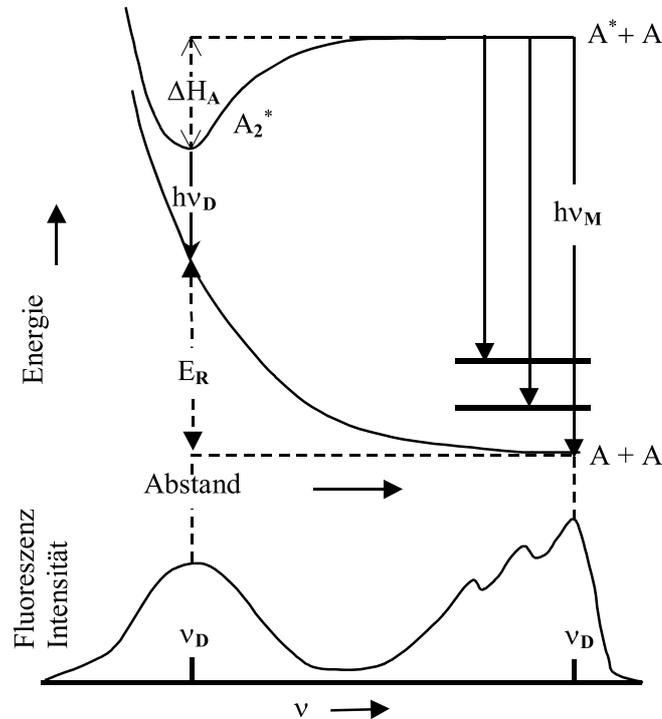


Abbildung 2.3: Energieschema nach Stevens und Ban [18].

Mit steigender Konzentration steigt die Wahrscheinlichkeit, dass sich zwei Moleküle diffusionsbedingt so weit nähern, dass eine Excimerenbildung stattfinden kann. Excimere können auch in Kristallen von Kohlenwasserstoffen wie Pyren oder Perylen beobachtet werden [20]. Aufgrund sterischer Hinderungen durch Substituenten wird die Bildung von Excimeren unter Umständen verhindert [21]. Durch Erhöhung des Drucks und der damit verbundenen Zunahme der Viskosität des Lösungsmittels kann die Bildung von Excimeren begünstigt werden. [22].

Neuere Untersuchungen zeigen, dass die breite Excimerenbande auf eine Überlagerung von Emissionsbanden nicht nur von angeregten Dimeren, sondern auch von höheren Aggregaten zurückzuführen ist [23].

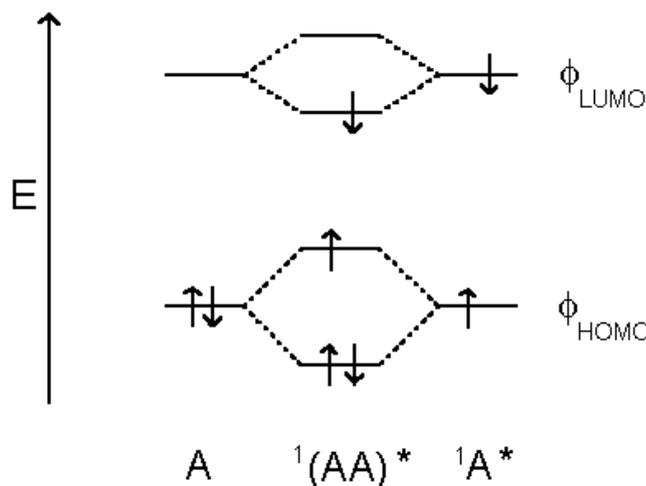


Abbildung 2.4: MO-Schema eines Excimers, nach [19].

Einzuführen ist noch der Begriff des „Exciplexes“ (= excited complex). Ein Exciplex unterscheidet sich von einem Excimer nur darin, dass es aus zwei Molekülen verschiedener Verbindungen aufgebaut wird.

2.2.2 Excimere und Excitonen

Absorbiert ein Atom oder ein Molekül eines Kristalls ein Photon, wird der Kristallbaustein in einen angeregten Zustand versetzt. Es kann zu einer Ladungstrennung kommen, bei der ein positiv geladenes Loch im Valenzband zurückbleibt, während das Elektron in das Leitungsband angehoben wird. Das Elektron-Loch-Paar bildet ein elektrisch neutrales Quasiteilchen, das gemäß der Definition von Frenkel „Exciton“ genannt wird. Die Energie, die für die Bildung des Elektron-Loch-Paares nötig ist, also die absorbierte Photonenenergie, ist geringer als der Abstand zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband. Die Differenz zur Bandlücke ist gleich der Bindungsenergie zwischen Loch und Elektron. Je nach Bindungsabstand unterscheidet man „Mott-Wannier-“ (schwach ge-

bundene) und „Frenkel-“ (stark gebundene) Excitonen. Bei Frenkel-Excitonen ist der Abstand zwischen Loch und Elektron so klein, dass sie am gleichen Kristallbaustein lokalisiert sind. Mott-Wannier-Excitonen dagegen besitzen einen Bindungsabstand, der groß gegenüber der Gitterkonstanten ist, d. h., dass Loch und Elektron nicht am gleichen Gitterbaustein lokalisiert sind. Ist die kinetische Energie der Elektronen und der Löcher groß genug, können sie sich voneinander trennen und die elektrische Ladung durch das Kristallgitter transportieren. Da die Bindung von Loch und Elektron bei Mott-Wannier-Excitonen ohnehin schwächer ist als bei Frenkel-Excitonen, können erstere besser Ladungen durch das Gitter transportieren.

Durch die Bildung von Excitonen wird die Anregungsenergie gespeichert und transportiert, bis das Elektronen-Loch-Paar rekombiniert. Die Rekombination kann durch Emission von Licht oder strahlungsfrei, z. B. durch Bildung von Phononen, erfolgen.

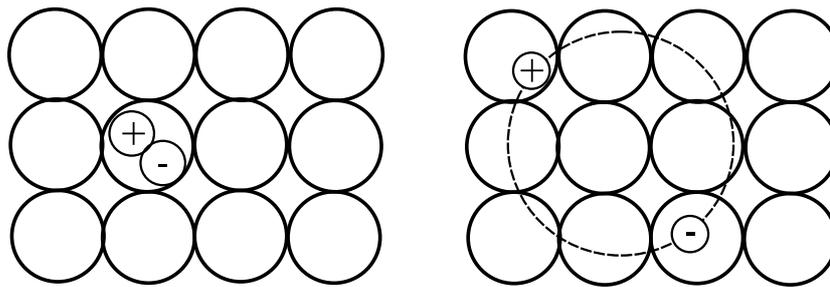


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung von Excitonen: links Frenkel-Exciton, rechts Mott-Wannier-Exciton.

Mott-Wannier- und Frenkel-Excitonen stellen nur zwei Grenzfälle dar, zwischen denen eine Reihe von Übergangstypen existieren. Matsui und Nishimura [24]. zeigten, dass man ein Excimer wie ein Exciton, genauer wie ein „Self-trapped Exciton (STE)“ behandeln kann. Self-trapped Excitonen sind Excitonen, die sich nicht frei durch das Kristallgitter bewegen können. Durch Wechselwirkungen mit dem Gitter kann es zu einer Absenkung der Energie kommen, so dass die Wellenfunktion des Excitons immer mehr eingeschränkt wird. Die Lokalisierung kann sowohl an Störstellen als auch im regulären Gitter auftreten [25].

2.3 Elektrolumineszenz

2.3.1 Organische Leuchtdioden

Eine Leuchtdiode (LED) strahlt Licht aus, wenn an einen Halbleiter ein elektrisches Feld angelegt wird. Im Unterschied zu konventionellen LEDs basieren organische LEDs (OLEDs) auf organischen Halbleitern. In Abbildung 2.6 ist der Aufbau einer OLED schematisch dargestellt.

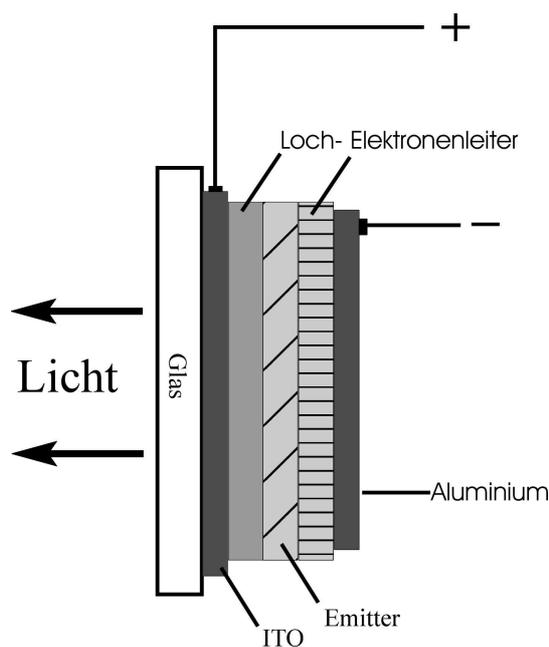


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau einer mehrschichtigen OLED

Als Anode dient eine dünne Schicht eines Mischoxids von Indium und Zinn (ITO). ITO besitzt eine gute Leitfähigkeit und eine hohe Transparenz. ITO-beschichtete Gläser haben sich daher in der Display-Technik als Standardsubstrat durchgesetzt und sind kostengünstig kommerziell erhältlich.

Als Gegenelektrode werden Metalle mit niedriger Austrittsarbeit, z. B. Aluminium, Magnesium oder Calcium, verwendet. Letztere haben den Nachteil, sehr empfindlich gegenüber Umwelteinflüssen wie Wasser und Sauerstoff zu sein, so dass OLEDs mit diesen Metallkathoden eine Abkapselung benötigen.

Zwischen den Elektroden befinden sich eine oder mehrere organische Schichten. Auf dem ITO wird oft eine lochleitende Schicht aufgebracht, die nicht nur gute Leitungseigenschaften für positive Ladungsträger besitzt, sondern auch die Oberfläche glätten soll. ITO-Schichten sind uneben und häufig mit Spitzen besetzt, die die organischen Schichten durchstechen. An diesen Stellen treten Kurzschlüsse auf, die die OLED zerstören. Typische Lochleiter sind Triarylamininderivate wie N,N'-Bis-[3-methylphenyl]-N,N'-bis-[phenyl]-benzidin (TPD). Die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMOs) von Lochleitern haben eine relativ hohe Energie, was eine leichte Oxidierung dieser Verbindungen ermöglicht. Auf Grund ihres großen elektronenreichen aromatischen π -Elektronensystems können sie positive Ladungen gut stabilisieren.

Auf der Metallelektrode befindet sich eine Schicht eines Elektronenleiters. Als Elektronenleiter werden Verbindungen genutzt, die durch die relativ niedrige Lage ihres niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMOs) leicht reduziert werden können und dadurch einen guten Elektronentransport gewährleisten.

Zwischen dem Elektronen- und dem Lochleiter befindet sich die emittierende Schicht, in der die Ladungsträger unter Emission von Licht rekombinieren. Als Emmitter werden verschiedene Fluoreszenzfarbstoffe wie Coumarin 6 oder Metallkomplexe wie Tris-[8-hydroxychinolin]-Aluminium Alq₃ verwendet. Neben solchen niedermolekularen Verbindungen werden auch Polymere wie Poly-[p-phenylenvinyl] PPV und seine Derivate mit Erfolg eingesetzt [26].

Durch geschickte Wahl der elektronen- und lochleitenden Schichten kann die hohe Potentialdifferenz zwischen dem ITO und der emittierenden Schicht auf der einen Seite und zwischen emittierender Schicht und Metallelektrode auf der anderen Seite in kleinere Schritte aufgespalten werden, je nach Lage der HOMOs und LUMOs der beteiligten Substanzen. Im einfachsten Fall besitzt eine OLED nur eine organische Schicht, die elektronen- und lochleitende Eigenschaften besitzen muss und auch noch als Emmitter dienen kann.

Der mehrschichtige Aufbau verbessert die Effizienz einer OLED, da die Ladungsträger sich an den Grenzflächen ihrer Leitungsschichten zur Emitterschicht ansammeln und in

der Emitterschicht rekombinieren. Bei einschichtigen OLEDs ist die Wahrscheinlichkeit größer, dass die Ladungsträger durch die ganze OLED bis zur jeweiligen Gegenelektrode wandern, ohne eine Lichtemission anzuregen.

Abbildung 2.7 zeigt das Energieschema einer zweischichtigen OLED, das sowohl die Absenkung der Potentialbarriere als auch die Sperrung des Elektronenflusses am Lochleiter veranschaulicht.

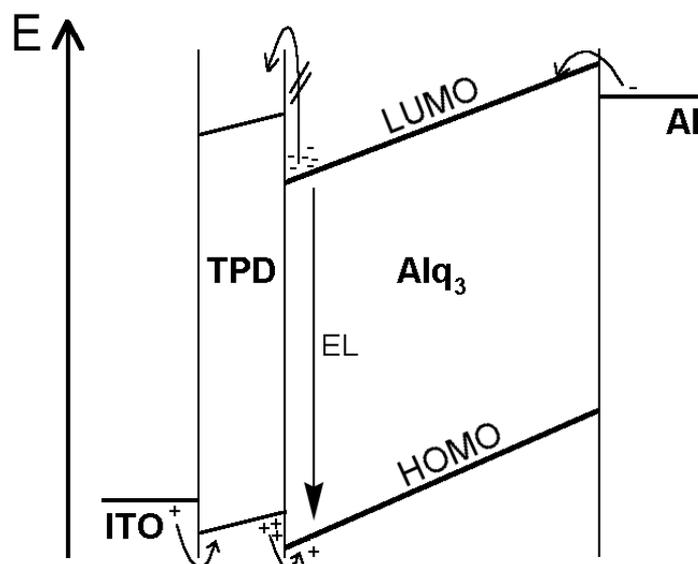


Abbildung 2.7: Energieschema einer zweischichtigen OLED mit TPD als Lochleiter und Alq₃ als Emitter; Abbildung aus [10].

2.3.2 Ladungstransport

Die emittierte Lichtintensität von OLEDs hängt von der Stromstärke und der Quantenausbeute ab.

Bezüglich der Begrenzung der Stromstärke können zwei Extremfälle auftreten. Eine einfache theoretische Beschreibung der Strom-Spannungscharakteristik ist dann möglich, wenn einer der beiden folgenden Grenzfälle vorliegt:

- Die Stromstärke wird allein durch den Vorgang der Ladungsträgerinjektion begrenzt; die organische Schicht zeigt ohmsches Verhalten.

- Die Ladungsträgerinjektion an den Elektroden erfolgt ungehindert; der Strom ist durch die Leitfähigkeit des organischen Materials begrenzt.

Die Stromstärke hängt von den Vorgängen der Ladungsträgerinjektion, -wanderung und -rekombination ab. In den folgenden Abschnitten sollen kurz die wichtigsten Aspekte des Ladungstransports geschildert werden.

Ladungsträgerinjektion

Die Ladungsträgerinjektion findet an der Kontaktstelle von Metall und Halbleiter statt. Beim Übertritt der Ladungsträger von den Elektroden in das Halbleitermaterial muss eine Potentialbarriere, die sogenannte Schottky-Barriere, überwunden werden. Um die Schottky-Barriere zu überwinden, werden drei Modelle diskutiert: der Tunnel-Mechanismus, die thermionische Injektion und die thermionische Feldemission.

1. Der Tunnel-Mechanismus

Bei niedrigen Temperaturen oder hohen Potentialbarrieren müssen die Ladungsträger direkt von dem Metall durch die Barriere in den Halbleiter tunneln. Unter der Voraussetzung einer dreiecksförmigen Barriere erhält man für die Stromdichte j die Fowler-Nordheim-Beziehung 2.11. Die Dreiecksform kommt zustande, indem das ursprünglich horizontale Niveau des Halbleiters durch Anlegen des elektrischen Feldes verkippt wird. Die Steigung ist dabei von der Feldstärke abhängig.

$$j = \frac{A \cdot T^2}{\phi_B^0} \left(\frac{e \cdot E}{\alpha \cdot k \cdot T} \right)^2 \cdot \exp \left(\frac{2\alpha \left(\sqrt{\phi_B^0} \right)^3}{3e} \cdot \frac{1}{E} \right) \quad (2.11)$$

Die Konstante A_R ist die Richardson-Konstante, die definiert ist als

$$A_R = \frac{4\pi \cdot e \cdot m_{eff} \cdot k^2}{h^3} \quad (2.12)$$

Die Konstante α ist gegeben durch:

$$\alpha = \frac{4\pi \cdot \sqrt{2m_{eff}}}{h} \quad (2.13)$$

Durch den Fowler-Nordheim-Plott, bei dem $\ln\left(\frac{j}{E^2}\right)$ gegen $\frac{1}{E}$ aufgetragen wird, sollte sich eine Gerade ergeben, wenn die Injektion der Ladungsträger auf einen reinen Tunnelprozess zurückzuführen ist.

In Abbildung 2.8 werden die energetischen Verhältnisse am Metall-Halbleiter Kontakt schematisch dargestellt.

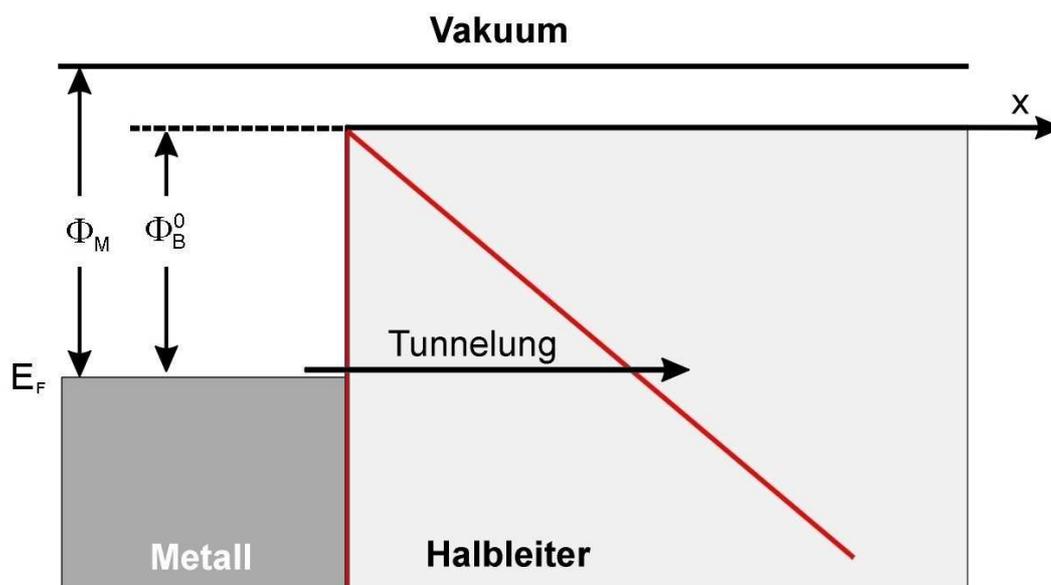


Abbildung 2.8: Tunnelung der Ladungsträger durch die dreiecksförmige Potentialbarriere, Abbildung aus [10].

2. Thermionische Injektion

Das zweite Modell ist das der thermionischen Injektion, bei der die Ladungsträger thermisch angeregt werden. In diesem Modell sind drei Effekte bestimmend für den Potentialverlauf im Halbleiter und damit die Höhe der Barriere ϕ_B^0 . Der erste Effekt ist die Differenz zwischen der Austrittsarbeit des Elektrodenmetalls ϕ_M und des LUMO des Halbleiters χ .

$$\phi_B^0 = \phi_M - \chi \quad (2.14)$$

Der zweite Effekt ist das bereits erwähnte Verkippen des Halbleiterniveaus zur Drei-

ecksform durch das von außen angelegte elektrische Feld. Der Potentialverlauf lässt sich beschreiben durch

$$\phi_E = -eEx \quad (2.15)$$

Der letzte Effekt ist der der Bildladung. Die injizierten Ladungsträger erzeugen durch Influenz eine Gegenladung in der Metalloberfläche. Zwischen den ungleichnamigen Ladungen herrscht eine Coulombsche Anziehungskraft, die mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche abnimmt. Für das Potential der Bildladung gilt:

$$\phi_L = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0x} \quad (2.16)$$

Der Verlauf des Potentials im Halbleiter setzt sich somit aus drei Anteilen zusammen.

$$\psi(x) = \phi_B^0 + \phi_E + \phi_L \quad (2.17)$$

Abbildung 2.9 zeigt den Verlauf der Einzelpotentiale und des daraus resultierenden Gesamtpotentials in Abhängigkeit von der Ortskoordinate.

Durch die verschiedenen Vorzeichen der Potentialfunktionen ergibt sich bei der Überlagerung der drei Effekte in einem bestimmten Abstand x_M für den Potentialverlauf ein Maximum. Dieses Maximum stellt die effektive Potentialbarriere ϕ_B^{eff} dar. Das ursprüngliche Potential wird durch die Überlagerung des elektrischen Feldes mit der Bildladung um

$$\Delta\phi_B = \beta_{SC}\sqrt{E} \quad (2.18)$$

mit

$$\beta_{SC} = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}} \quad (2.19)$$

vermindert, so dass für das effektive Potential Gleichung 2.20 gilt:

$$\phi_B^{\text{eff}} = \phi_B^0 - \beta_{SC}\sqrt{E} \quad (2.20)$$

Die Potentialerniedrigung um $\Delta\phi_B$ wird Schottky-Effekt genannt. Für die Stromdichte durch thermische Anregung gilt damit der Boltzmann-Ansatz in Gleichung 2.21.

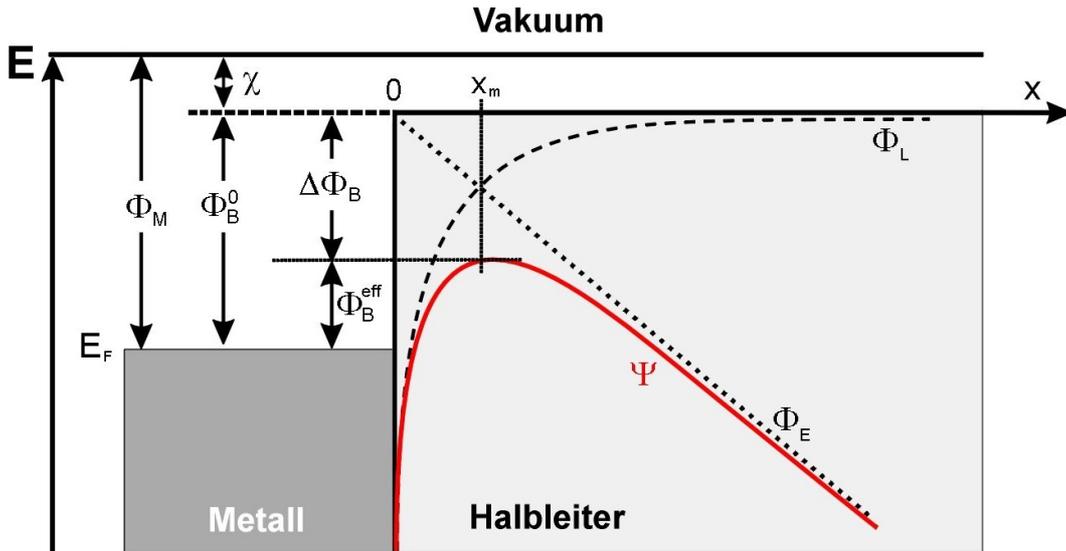


Abbildung 2.9: Veranschaulichung des Schottky-Effekts. Gestrichelte Linie: Bildladungspotential; gepunktete Linie: Potentialverkipfung durch das von außen angelegte elektrische Feld; durchgezogene Kurve: Potentialverlauf, der durch die Überlagerung der beiden vorgenannten Kurven resultiert; Abbildung aus [10].

$$j = j_0 \cdot \exp\left(\frac{\beta_{SC}\sqrt{E}}{kT}\right) \quad (2.21)$$

Der Faktor j_0 gibt die Stromdichte ohne Berücksichtigung des Schottky-Effekts an. Die Stromdichte j_0 hängt wieder von der Richardson-Konstante A_R ab (vergleiche Gleichung 2.12).

$$j_0 = A_R \cdot T^2 \exp\left(\frac{-\phi_B^0}{kT}\right) \quad (2.22)$$

3. Thermionische Feldemission

Die Tunnelinjektion beschreibt den Übergang der Ladungsträger bei niedrigen Temperaturen, während die thermionische Injektion bei hohen Temperaturen auftritt. Weder das erste noch das zweite Modell sind allein geeignet, die realen Vorgänge der Ladungsträgerinjektion in OLEDs abzubilden. Das dritte Modell, die thermionische Feldemission, gilt bei mittleren Temperaturen und beinhaltet somit Injektion durch Tunnelung als auch

durch thermische Anregung. Damit gilt die thermionische Feldemission für einen Übergangsbereich der Temperatur.

Alle geschilderten Modelle geben die Realität nur unzureichend wieder. Der Grund dafür ist, dass die Injektionsmodelle ursprünglich für anorganische Halbleiter entwickelt wurden. Die Unterschiede zu organischen Halbleitern können aber nicht vernachlässigt werden. Organische Halbleiter besitzen viel mehr Defekte, was das Potential an der Oberfläche entscheidend beeinflusst. Desweiteren sind die organischen Substanzen viel anfälliger für Sauerstoff und Wasser. Zudem gibt es Hinweise, dass chemische Reaktionen zwischen den sehr reaktiven Metallen der Elektroden und den organischen Verbindungen stattfinden. Damit kommt es zur Ausbildung zusätzlicher Grenzschichten, die erste zwischen der Elektrode und dem Reaktionsprodukt und die zweite zwischen den Reaktionsprodukten und der organischen Schicht. Diese zusätzlichen Grenzschichten verändern den Potentialverlauf.

Ladungsträgerwanderung

Für die Stromdichte j gilt:

$$j = n \cdot e \cdot v \quad (2.23)$$

In Gleichung 2.23 ist n die Dichte der Ladungsträger, e ihre Ladung und v ihre Geschwindigkeit bei der Wanderung durch den Feststoff. Mit dem Begriff der Ladungsträger sind in erster Linie Elektronen gemeint. Für Löcher gelten analoge Beziehungen, allerdings entspricht der Lochtransport einem Elektronentransport in umgekehrter Richtung. Die Geschwindigkeit v ist proportional zur Feldstärke E

$$v = uE \quad (2.24)$$

wobei die Proportionalitätskonstante u Beweglichkeit der Ladungsträger genannt wird. Setzt man Gleichung 2.24 in Gleichung 2.23 ein, so erhält man

$$j = e \cdot n \cdot u \cdot E \quad (2.25)$$

beziehungsweise

$$j = e \cdot n \cdot u \cdot \frac{U}{d} \quad (2.26)$$

um die experimentellen Variablen Spannung U und Schichtdicke d einzuführen. Gleichung 2.26 ist das bekannte Ohmsche Gesetz, das aber nur für den Idealfall eines homogenen Feldes gilt. In einem Halbleiter ist die Abhängigkeit des Stromes von der angelegten Spannung im Allgemeinen nicht proportional, weil zum Beispiel Raumladungen das elektrische Feld beeinflussen. Die Raumladung kommt dann zustande, wenn in den Halbleiter an der Kathode mehr Elektronen injiziert werden, als auf Grund der schlechten Leitfähigkeit abtransportiert werden. Dann kommt es zu einer Anreicherung von Elektronen in der Nähe der Kathode. Im stationären Gleichgewicht werden nur so viele Ladungsträger pro Fläche und Zeit injiziert, wie zur Anode abtransportiert werden können. Der Stromfluss ist also raumladungsbegrenzt und die Ladungsträgerkonzentration ist ortsabhängig. Die Änderung des elektrischen Feldes in Abhängigkeit von der Ortskoordinate x wird durch die Poisson-Gleichung 2.27 beschrieben.

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{d^2U}{dx^2} = \frac{1}{\epsilon_r \epsilon_0} ne \quad (2.27)$$

Unter den Randbedingungen, dass an der Kathode das elektrische Feld gleich Null ist und an der Anode das volle von außen angelegte Feld anliegt [27], erhält man den Ausdruck:

$$\frac{U}{d^2} = \frac{9}{8} \cdot \frac{j \cdot d}{\epsilon_r \epsilon_0 \cdot u \cdot U} \quad (2.28)$$

Umstellung nach der Stromdichte j liefert das Gesetz von Child für den raumladungsbegrenzten Strom:

$$j = \frac{9}{8} \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot u \cdot \frac{U^2}{d^3} \quad (2.29)$$

In Halbleitern existieren häufig Fallen, Potentialtöpfe, die die Zahl der freien Ladungsträger und damit die Stromdichte j verringern. Daher muss das Gesetz von Child noch um den Faktor θ ergänzt werden,

$$j = \frac{9}{8} \cdot \theta \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot u \cdot \frac{U^2}{d^3} \quad (2.30)$$

wobei $\theta \leq 1$ ist. Die Zahl der Fallen und damit θ ist konstant, bis bei weiterer Steigerung der angelegten Spannung die Fallen mit Elektronen aufgefüllt werden. Dadurch steigt der Stromfluss stärker an, als nach dem Childschen Gesetz zu erwarten wäre. Sind alle Fallen gefüllt, wird θ gleich Eins und das Gesetz von Child erhält wieder Gültigkeit. Der Gültigkeitsbereich des Gesetzes von Child ist aber auch bei kleinen Spannungen begrenzt, denn es gilt nur, wenn die Ladungsträger ungehindert injiziert werden. In Halbleitern befinden sich aber auf Grund von Dotierungen oder durch thermische Anregung bereits freie, sogenannte intrinsische Ladungsträger. Die intrinsischen Ladungsträger gehorchen Gleichung 2.26, so dass bei kleinen Spannungen der Strom proportional zur angelegten Spannung ist. Ab einer Schwellspannung U_Ω überwiegen die injizierten Ladungsträger die intrinsischen, so dass ab U_Ω ein quadratischer Zusammenhang gemäß Gleichung 2.30 zwischen Strom und Spannung herrschen sollte. Die einzelnen Abschnitte der Strom-Spannungs-Kurve und Gültigkeitsbereiche der beschriebenen Gesetze sind zusammengefasst in Abbildung 2.10 dargestellt.

Der Hopping-Prozess

In amorphen organischen Substanzen kann nicht davon ausgegangen werden, dass die Ladungsträger frei durch den Halbleiter wandern, weil es kein durchgehendes Leitungsband gibt. Die Zahl der Fallen, die die Ladungsträger immobilisieren, ist sehr hoch. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes werden die Potentialwälle der Fallen abgesenkt. Dieser Effekt wird Poole-Frenkel-Effekt genannt und ähnelt dem Schottky-Effekt bei der Ladungsträgerinjektion.

Der Poole-Frenkel-Effekt führt dazu, dass der Stromfluss umso größer ist, je höher die Temperatur und die angelegte Spannung sind, denn damit steigt die Wahrscheinlichkeit für ein Elektron, seine Falle zu verlassen. Für die Stromdichte gilt folgende Beziehung:

$$j = j_0 \cdot \exp\left(\frac{\beta_{PF}\sqrt{E}}{2 \cdot kT}\right) \quad (2.31)$$

mit

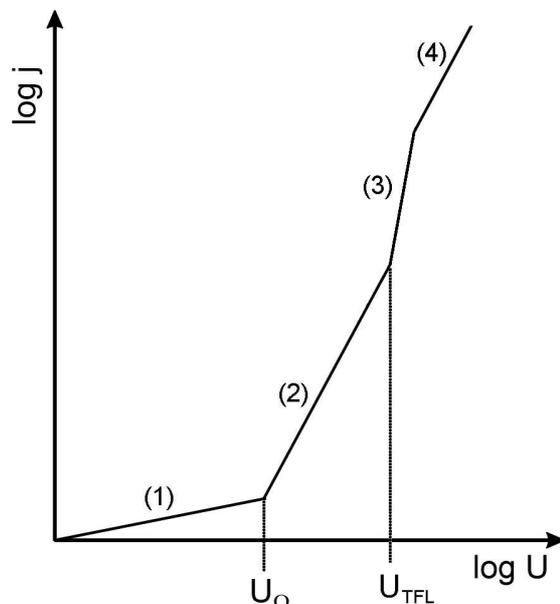


Abbildung 2.10: Schematischer Verlauf einer Strom-Spannungskurve. (1) Ohmscher Bereich, (2) Bereich gemäß dem Gesetz von Child, fallenlimitiert, (3) sprunghafter Anstieg des Stroms durch Auffüllen der Fallen, (4) Bereich gemäß dem Gesetz von Child, ohne Fallen, Abbildung ähnlich [28]

$$\beta_{PF} = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi \cdot \epsilon_r \epsilon_0}} \quad (2.32)$$

Der Poole-Frenkel-Effekt ist die Grundlage für das Hopping-Modell. Diese Modell benötigt nicht die Voraussetzung von freien Ladungsträgern, sondern geht davon aus, dass die Ladungsträger von Falle zu Falle tunneln oder über die Barrieren hüpfen. In Abbildung 2.11 wird das Hopping-Modell illustriert.

Ladungsträgerrekombination

Die injizierten Ladungsträger wandern im elektrischen Feld aufeinander zu und treffen sich idealerweise in der Emitterschicht. Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass einige Ladungsträger durch die organischen Schichten wandern und in die Gegenelektrode eintreten. Damit sind sie für die Lichterzeugung verloren.

Es ist notwendig, dass sich ein Elektron und ein Loch nahe genug kommen, damit die

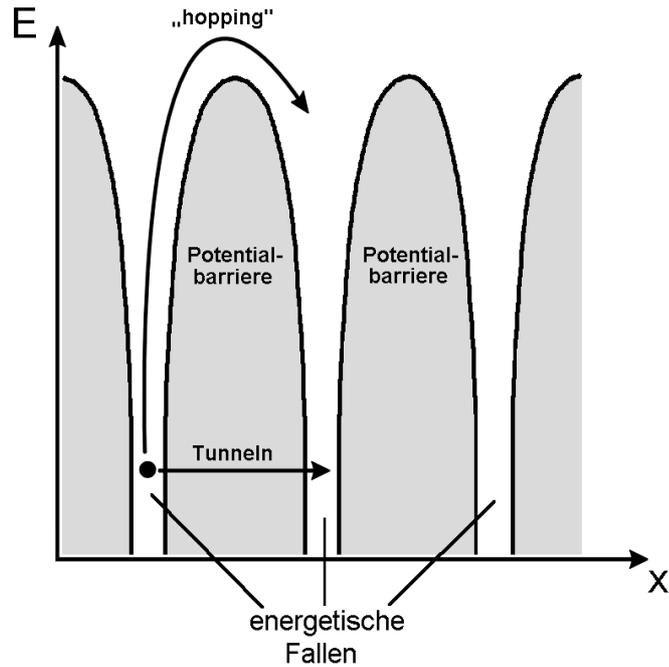


Abbildung 2.11: Hopping-Prozess: Die Ladungsträger können von Falle zu Falle tunneln oder „hüpfen“. Dargestellt ist der feldfreie Zustand, mit Feld werden die Potentiale verkippt. (Abbildung aus [10])

coulombsche Anziehungskraft zwischen den Ladungsträgern groß genug wird, um ein Elektron-Loch-Paar zu bilden. Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 geschildert, werden solche Elektronen-Loch-Paare als Quasiteilchen behandelt und Excitonen genannt.

Die coulombsche Anziehungskraft ist groß genug, wenn der Abstand r_c unterschritten ist.

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{1}{kT} \quad (2.33)$$

In diesem Fall reicht die kinetische Energie kT der Elektronen und der Löcher nicht mehr aus, die beiden Ladungsträger wieder voneinander zu trennen. Die Langevin-Gleichung 2.34 definiert für den hier beschriebenen Fall eines bimolekularen Prozesses der Ladungsträgerrekombination eine Rekombinations-Raten-Konstante γ .

$$\gamma = \frac{e(u_e + u_h)}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2.34)$$

2 Theoretische Grundlagen

Die Rekombinationsrate ist dementsprechend nur von der Mobilität u der Ladungsträger abhängig und nicht von der Feldstärke. Experimente zeigen, dass diese Unabhängigkeit von der Feldstärke nicht gilt. Unter den Voraussetzungen von kleinen Ladungsträgerbeweglichkeiten und Brownscher Bewegung haben Obrarowska und Golewski bei kleinen Feldstärken folgende Beziehung für die Rekombinations-Ratenkonstante gefunden [29]:

$$\gamma \cong \frac{2eu}{3\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2.35)$$

Bei kleinen Feldstärken ist γ auch nach dieser Defnition feldstärkenunabhängig. Bei hohen Feldstärken gilt dagegen:

$$\gamma \cong \frac{2 \cdot eu}{3 \cdot \epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{2^{2/3} \cdot kT}{3^{1/3} \cdot \pi^{2/3} \cdot e} \right) \frac{n^{1/6}}{E^{1/2}} \quad (2.36)$$

2.3.3 Effizienz einer OLED

Im Hinblick auf eine kommerzielle Verwendung von OLEDs ist die Effizienz der Umwandlung von elektrischer Energie in Lichtenergie von besonderer Bedeutung. Die Effizienz η_{OLED} einer OLED setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

$$\eta_{\text{OLED}} = \eta_r \eta_{\text{Si}} \eta_{\text{S}} \quad (2.37)$$

Der Faktor η_r ist die die Effizienz der Rekombination der Ladungsträger. η_r ist definiert als Quotient der Anzahl der rekombinierten und der Anzahl der injizierten Ladungsträger.

Die Mobilität der Löcher ist häufig mehrere Zehnerpotenzen größer als die der Elektronen. Beispielsweise beträgt die Beweglichkeit der Löcher in MEH-PPV $\mu_h = 3 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, während die der Elektronen $\mu_e = 1 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ beträgt [30]. Daher kann man davon ausgehen, dass der durch die OLED fließende Strom größtenteils auf die Lochleitung zurückzuführen ist. Für die Effizienz der Ladungsträgerrekombination gilt dann:

$$\eta_r \approx \frac{j_e}{j_h} \quad (2.38)$$

Gleichung 2.38 sagt aus, dass die Rekombination limitiert ist durch die Anzahl der injizierten Elektronen. Da die Anzahl der Löcher (Majoritätsladungsträger) wesentlich größer ist als die Anzahl der Elektronen (Minoritätsladungsträger), rekombiniert nur ein Teil der Löcher, der Rest tritt in die Gegenelektrode ein.

Der Faktor η_{Si} beschreibt den Anteil der Singulett-Excitonen an der Gesamt-Excitonen-Anzahl. Da der Singulett-Zustand nur einfach, der Triplett-Zustand aber dreifach entartet ist, beträgt der Anteil der Singulett-Excitonen nur 25 Prozent. Weil der Übergang vom Triplett-Zustand in den Singulett-Grundzustand spinverboten ist, tragen Triplett-Excitonen in erster Näherung nicht zur Lichtemission bei.

Die Effizienz η_{S} ist der Bruchteil der strahlend zerfallenden Excitonen an der Gesamtzahl der Singulett-Excitonen. Diese Größe kann näherungsweise mit der Quantenausbeute der Fluoreszenz gleichgesetzt werden. Die Rekombination unter Aussendung von

Licht ist nur eine mögliche Desaktivierung für das Exciton. Die Rekombination kann auch strahlungslos erfolgen, z. B. durch Anregung eines Phonons (= quantisierte Gitterschwingung) im Kristallgitter oder, allgemeiner formuliert, durch thermische Relaxation in den Grundzustand. Für OLEDs auf der Basis von Alq₃ wurden Gesamteffizienzen von ein bis zwei Prozent berichtet [31].

Nicht jedes emittierte Photon ist aber auch für einen Beobachter sichtbar. Da sich das Fluoreszenz- und damit das Elektrolumineszenzspektrum mit dem Absorptionsspektrum überschneidet, wird ein Teil der Photonen durch die Emitterschicht reabsorbiert.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen ist das Elektrolumineszenzspektrum identisch mit dem Fluoreszenzspektrum der Excimere (siehe Kapitel 4.4.6). Da das Excimerenspektrum deutlich rotverschoben ist, besteht keine Überschneidung mit dem Absorptionsspektrum. Daher kann hier der Effekt der Reabsorption zu keinem Intensitätsverlust führen. Allerdings wird dieser Vorteil dadurch kompensiert, dass die Quantenausbeute der Excimerenfluoreszenz prinzipiell kleiner ist als die der Monomerenfluoreszenz.

Nicht zu vernachlässigen ist die Tatsache, dass durch Totalreflexion an den Schichtgrenzen ein großer Teil des Lichts an den Kanten des Glassubstrats austritt. Für den Bruchteil b der Photonen, die senkrecht zur Oberfläche austreten, gilt folgende Beziehung:

$$b \approx \frac{1}{2n^2}, \quad (2.39)$$

wobei n der Brechungsindex der organischen Schicht ist. Für den Perylentetracarbonsäureethylester (PeC2) beträgt $n \approx 1,65$, so dass allein wegen des optischen Aufbaus 82% des emittierten Lichts verloren gehen [10].

2.4 Polarisationspektroskopie

2.4.1 Polarisationsgrad und Anisotropie

Polarisationspektroskopie beruht darauf, dass das Übergangsdipolmoment eine vektorielle Größe ist. Bei der Absorption nehmen die Moleküle den Anteil des angebotenen Lichts auf, dessen elektrischer Feldvektor parallel zu ihrem Übergangsdipolmoment schwingt.

In verdünnten Lösungen bei Raumtemperatur ist die Bewegung der Moleküle so groß, dass die Lösungen optisch isotrop sind. Wird die freie Beweglichkeit der Moleküle eingeschränkt, indem die Viskosität des Lösungsmittels erhöht wird, zum Beispiel durch Temperaturniedrigung, kann auch an isotropen Lösungen Polarisationspektroskopie betrieben werden. Unter den oben erwähnten Bedingungen können sich die Moleküle während der Lebensdauer der Lumineszenz nicht mehr bewegen und sind in ihrem Koordinatensystem fest eingefroren.

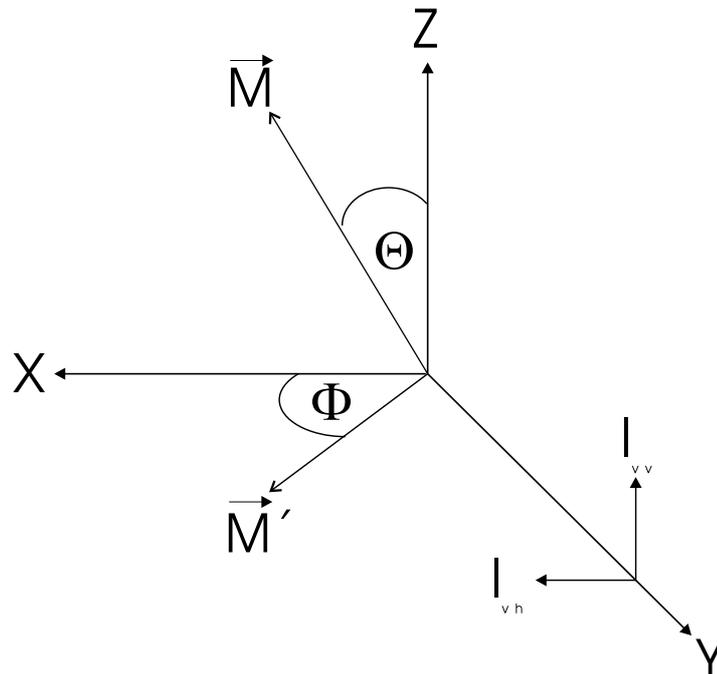


Abbildung 2.12: Koordinatensystem zur Herleitung von Gleichung 2.43. Erläuterung siehe Text.

2 Theoretische Grundlagen

Gegeben sei das Koordinatensystem in Abbildung 2.12. Das Übergangsmoment \vec{M} der Absorption und das der Emission sind parallel zueinander ($\beta = 0$) und schließen mit der x-Achse den Winkel Φ und mit der z-Achse den Winkel Θ ein. Der Anteil des Lichts, der in z-Richtung absorbiert wird, ist proportional zu $\cos\Theta$. Da die Intensität proportional zum Quadrat des Feldvektors ist, gilt für das emittierte Fluoreszenzlicht parallel zur z-Achse:

$$I_{vv} \propto \cos^4\Theta \quad (2.40)$$

Für die Fluoreszenzintensität in x-Richtung gilt

$$I_{vh} \propto \sin^2\Theta \cdot \cos^2\Phi \cdot \cos^2\Theta \quad (2.41)$$

Der Polarisationsgrad P ist definiert durch Gleichung 2.42

$$P = \frac{I_{vv} - I_{vh}}{I_{vv} + I_{vh}} \quad (2.42)$$

Die Indizes von I beziehen sich auf die Einstellungen der Polarisatoren. Die Indizes v und h bezeichnen die Richtung der elektrischen Feldstärke im Laborsystem ($v =$ vertikal, $h =$ horizontal). Bei der Einstellung vv sind sowohl der Polarisator als auch der Analysator vertikal positioniert, während bei der Einstellung vh der Analysator hinter der Probe horizontal ist. Das Einsetzen der Beziehungen 2.40 und 2.41 in Gleichung 2.42 und Kürzen durch $\cos^2\Theta$ führt zu

$$P = \frac{\cos^2\Theta - \sin^2\Theta \cos^2\Phi}{\cos^2\Theta + \sin^2\Theta \cos^2\Phi} \quad (2.43)$$

Da aber bei realen Proben eine Vielzahl von Molekülen angeregt wird, müssen die trigonometrischen Terme gemittelt werden.

$$P = \frac{\langle \cos^2\Theta \rangle - \langle \sin^2\Theta \rangle \langle \cos^2\Phi \rangle}{\langle \cos^2\Theta \rangle + \langle \sin^2\Theta \rangle \langle \cos^2\Phi \rangle} \quad (2.44)$$

Für den Winkel Φ ist unter der Bedingung von polarisierter Anregung parallel zur z - Achse jede Einstellung zwischen 0° und 360° gleich wahrscheinlich. Für den Erwartungswert von $\langle \cos^2\Phi \rangle$ gilt damit:

$$\langle \cos^2 \Phi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos^2 \Phi d\Phi}{\int_0^{2\pi} d\Phi} = \frac{1}{2} \quad (2.45)$$

Damit vereinfacht sich Gleichung 2.44 zu

$$P = \frac{\langle \cos^2 \Theta \rangle - \frac{1}{2} \langle \sin^2 \Theta \rangle}{\langle \cos^2 \Theta \rangle + \frac{1}{2} \langle \sin^2 \Theta \rangle} \quad (2.46)$$

Mit $\sin^2 \Theta + \cos^2 \Theta = 1$ gilt weiterhin

$$P = \frac{\langle \cos^2 \Theta \rangle - \frac{1}{2} (1 - \langle \cos^2 \Theta \rangle)}{\langle \cos^2 \Theta \rangle + \frac{1}{2} (1 - \langle \cos^2 \Theta \rangle)} = \frac{\frac{3}{2} \langle \cos^2 \Theta \rangle - \frac{1}{2}}{\frac{1}{2} \langle \cos^2 \Theta \rangle + \frac{1}{2}} \quad (2.47)$$

Der Ausdruck $\langle \cos^2 \Theta \rangle$ nimmt für die betrachteten Bedingungen von polarisierter Anregung und Parallelität der Übergangsdipolmomente der Absorption und Emission gemäß Gleichung 2.48 den Wert $\frac{3}{5}$ an [32].

$$\langle \cos^2 \Theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos^2 \Theta \cdot \cos^2 \Theta \cdot \sin^2 \Theta d\Theta}{\int_0^{2\pi} \cos^2 \Theta \cdot \sin^2 \Theta d\Theta} = \frac{3}{5} \quad (2.48)$$

Die Bedingung der polarisierten Anregung führt dazu, dass die Wahrscheinlichkeit der Anregung für ein Molekül proportional zu $\cos^2 \Theta$ ist. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass die Zahl der Dipole mit größer werdendem Θ steigt. Daher werden die angeregten Dipole noch durch den Term $\sin^2 \Theta$ gewichtet.

Mit $\langle \cos^2 \Theta \rangle = \frac{3}{5}$ folgt für den Polarisationsgrad

$$P = \frac{1}{2} \quad (2.49)$$

Die bisherige Herleitung gilt für den Fall, dass die Übergangsmomente parallel zueinander sind. Allgemein kann der Winkel β Werte von 0° bis 90° annehmen. Für den Polarisationsgrad gilt in Abhängigkeit von β [32]:

$$P = \frac{3\cos^2 \beta - 1}{\cos^2 \beta + 3} \quad (2.50)$$

Für $\beta = 0^\circ$ ist P wie erwähnt wieder $\frac{1}{2}$, für $\beta = 90^\circ$ hingegen beträgt $P = -\frac{1}{3}$. Kennt man andererseits den Polarisationsgrad, kann man aus der Beziehung 2.50 auf den Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten schließen:

$$\beta = \arccos \sqrt{\frac{1 + 3P}{3 + P}} \quad (2.51)$$

Der Polarisationsgrad kann leicht aus den beiden Fluoreszenzanregungsspektren $I_{vv}(\lambda)$ und $I_{vh}(\lambda)$ berechnet werden. Abbildung 2.13 zeigt den Polarisationsgrad in Abhängigkeit von der Wellenlänge am Beispiel von Eosin in Glycerin. Die Extremwerte des Polarisationsgrades fallen mit den verschiedenen Absorptionsmaxima des Eosins zusammen. Für den langwelligen Bereich wird ein Polarisationsgrad von $P \approx 0,35$ berichtet [33],

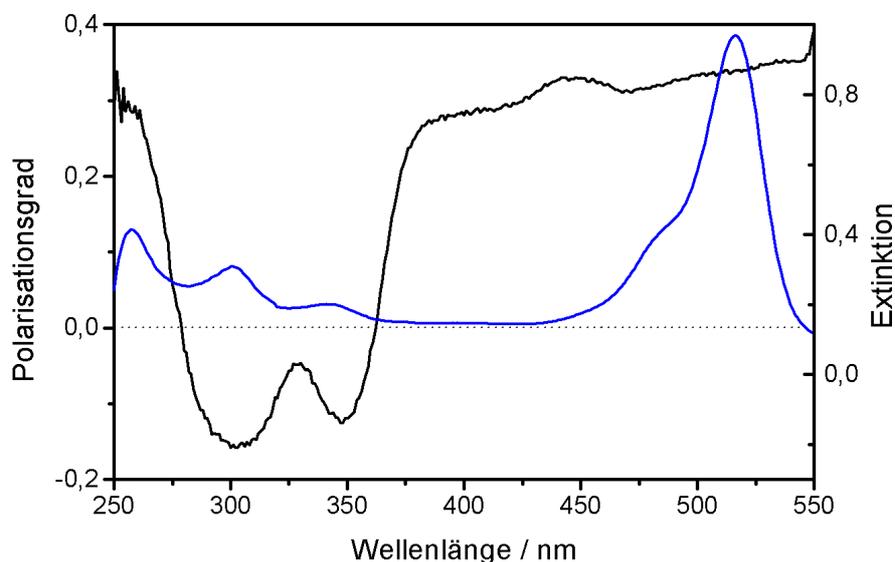


Abbildung 2.13: Polarisationsgrad von Eosin in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge unterlegt mit dem Absorptionsspektrum (blau).

was durch die obige Messung bestätigt werden konnte.

F. Perrin konnte 1929 durch Messungen des Polarisationsgrades von Chlorophyll wertvolle Beiträge zur Untersuchung des Energieübertragungsprozesses bei der Photosynthese liefern.

Zur Beschreibung der Fluoreszenzpolarisation an unorientierten Proben dient auch die Anisotropie. Die Anisotropie r der Fluoreszenz ist definiert als

$$r = \frac{I_{vv} - I_{vh}}{I_{vv} + 2I_{vh}} \quad (2.52)$$

und unterscheidet sich damit nur durch den Koeffizienten 2 im Nenner vom Polarisationsgrad. Der Nenner der Anisotropie gibt die gesamte Fluoreszenzintensität wieder, da das Fluoreszenzlicht symmetrisch zur z-Achse abgestrahlt wird. Der Nenner $I_{vv} + 2I_{vh}$ ist damit ein besserer Bezug als $I_{vv} + I_{vh}$.

2.4.2 Dichroismus

Der Begriff Dichroismus beschreibt das Phänomen, dass sich für anisotrope Substanzen die Absorption für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl stark unterscheidet. Der Anteil des Lichts, dessen elektrischer Feldvektor parallel zur Achse des Kristalls schwingt, wird stärker absorbiert als das Licht senkrecht zur optischen Achse. Das Absorptionsmaximum kann für die beiden Polarisationsrichtungen unterschiedlich sein, so dass Kristalle anisotroper Substanzen je nach Blickwinkel zwei verschiedene Farben zeigen können. Kommerzielle Polarisatorfolien erzielen ein dichroitisches Verhältnis der Absorption (vergleiche Gleichung 2.55) von bis zu $1 \cdot 10^4$. Einfache technische Anwendungen benötigen ein Verhältnis von mindestens 12 bis 200 [34].

Werden anisotrope Substanzen durch die Absorption zur Emission angeregt, so ist das Fluoreszenzlicht auch bei unpolarisierter Anregung auf Grund des unterschiedlichen Absorptionsvermögens polarisiert. Der Grad der Polarisation wird durch das dichroitische Verhältnis D der Fluoreszenz beschrieben:

$$D = \frac{F_{\parallel}}{F_{\perp}} \quad (2.53)$$

Die Intensität F_{\parallel} ist die Komponente der Fluoreszenz, die parallel zur optischen Achse (bei Flüssigkristallen zum Direktor s. u.) polarisiert ist, F_{\perp} ist die Intensität senkrecht dazu.

2.5 Flüssigkristalle

2.5.1 Einführung

Kennzeichnendes Merkmal von Kristallen ist, dass die Kristallbausteine auf festen Gitterplätzen sitzen. Durch Translation der kleinsten Baueinheit, der Elementarzelle, in alle drei Raumrichtungen, kann der gesamte Kristall aufgebaut werden. Dieses Bauprinzip wird Positionsfernordnung genannt. Sind die Kristallbausteine formanisotrop, d. h. ist das Verhältnis von Länge zu Breite deutlich größer als Eins, ordnen sich die Moleküle bevorzugt in einer Richtung an. Dieses Prinzip ist die Orientierungsfernordnung.

Flüssigkeiten besitzen weder eine Orientierungsfernordnung noch eine Positionsfernordnung. Im Gegensatz zu Kristallen sind die Moleküle bei Flüssigkeiten leicht gegeneinander verschiebbar.

Einige Substanzen gehen beim Erhitzen aber nicht direkt vom kristallinen in den flüssigen Zustand über, sondern durchlaufen eine oder mehrere Mesophasen. Substanzen mit dieser Eigenschaft nennt man Mesogene. Nach dem Überschreiten der Schmelztemperatur sind solche flüssigkristallinen Phasen fluide, besitzen aber noch, je nach Phase, sowohl eine begrenzte eindimensionale Positionsordnung als auch eine Orientierungsfernordnung. Daher ähneln sich Flüssigkristalle und Kristalle in ihren optischen Eigenschaften. Mit steigender Temperatur verschwindet zuerst die Positionsordnung, bei Überschreiten der Klärtemperatur auch die Orientierungsfernordnung und die flüssig-isotrope Phase ist erreicht.

Damit Moleküle flüssigkristalline Phasen ausbilden können, müssen sie formanisotrop sein. Kalamitische Flüssigkristalle sind stäbchenförmig. Sie bestehen aus einem starren und einem flexiblen Molekülteil. Ein Beispiel sind Cyanobiphenyle mit Alkylketten in para-Position.

Durch die Stäbchenform wird in kalamitischen Molekülen die Längsachse zu einer Vorzugsachse. Das Scharmittel der Längsachsen nennt man den Direktor \vec{n} . Kalamitische Flüssigkristalle ordnen sich bevorzugt parallel zueinander an. Der Grad der Parallelität von Direktor und Moleküllängsachse wird durch den Ordnungsgrad S beschrieben:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cdot \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (2.54)$$

Der Winkel θ ist der Winkel, den der Direktor mit einer individuellen Moleküllängsachse einschließt. Der Ordnungsgrad kann die Werte von $S = 0$ für völlige Unordnung bis $S = 1$ für perfekte Orientierung annehmen.

Kalamitische Flüssigkristalle bilden eine Reihe von Mesophasen. Bei der nematischen Phase existiert nur eine Fernordnung der Orientierung, während die Molekülschwerpunkte statistisch verteilt sind. Bei den smektischen Phasen tritt noch eine Positionsordnung dazu, in der Art, dass sich die Moleküle zusätzlich in Schichten anordnen. Diese Ordnung ist keine echte Fernordnung wie aus röntgenographischen Untersuchungen folgt [35].

2.5.2 Diskotische Flüssigkristalle

Ein anderer Typus sind die diskotischen Flüssigkristalle, die sich aus scheidchenförmigen Molekülen zusammensetzen. Die Moleküle diskotischer Flüssigkristalle bestehen aus einem starren aromatischen Kern und mehreren lateralen Alkylseitenketten, die die Kristallinität des aromatischen Kerns hinreichend stören.

Diskotische Flüssigkristalle ordnen sich bevorzugt stapelförmig an. Der Direktor wird, anders als bei kalamitischen Flüssigkristallen, durch die kurze Molekülachse definiert und steht damit senkrecht auf der Molekülebene.

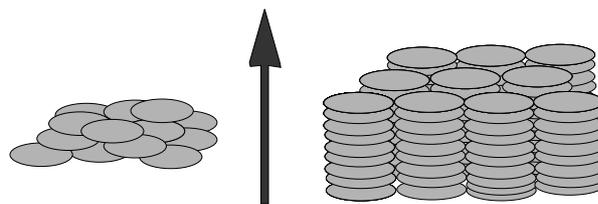


Abbildung 2.14: Flüssigkristalline Phasen von diskotischen Molekülen. Links: Nematische Phase, rechts: kolumnare Phase. Der Pfeil gibt die Richtung des Direktors an.

Abbildung 2.14 zeigt die Struktur von zwei flüssigkristallinen Phasen, die von diskoti-

schen Molekülen gebildet werden. Auf der linken Seite ist die nematische Phase dargestellt, abgekürzt mit N_D . N ist die allgemeine Abkürzung für nematische Phasen, während der Index D besagt, dass diese nematische Phase aus diskotischen Molekülen gebildet wird. Entsprechend der nematischen Phase bei calamitischen Flüssigkristallen sind auch in dieser Phase die Schwerpunkte der Moleküle statistisch verteilt, die Normalen der Molekülebenen zeigen aber bevorzugt in eine Richtung.

Auf der rechten Seite ist eine kolumnare Phase abgebildet, bei der sich die scheibchenförmigen Moleküle in Säulen anordnen. Die Moleküle in den Säulen können so geschichtet sein, dass sie entlang der Säule ungefähr den gleichen Abstand zeigen (Abbildung 2.15). Dies wird durch den Index „o“ wie „ordered“ gekennzeichnet. Ist der Abstand der Moleküle unregelmäßig, spricht man von „disordered“ (d). Die Moleküle können zudem senkrecht zur Säulenachse stehen oder die Normalen der Molekülebenen können mit der Säulenachse einen Winkel einschließen, wofür der Index „t“ wie „tilted“ (engl. für „geneigt“) steht.

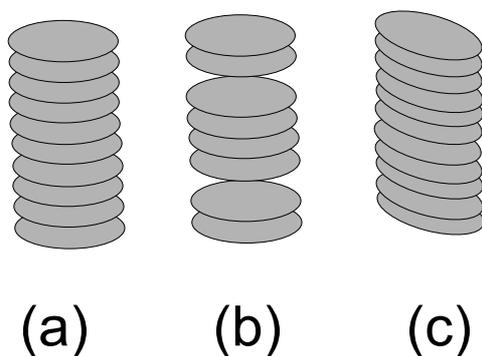


Abbildung 2.15: innerhalb der Säulen: a) ordered, b) disordered und c) tilted

Da neben einer Orientierungsfernordnung auch eine Positionsordnung existiert, entsprechen kolumnare Phasen den smektischen Phasen von calamitischen Flüssigkristallen. In Abbildung 2.16 werden verschiedene Arten der Positionsordnung dargestellt. Die Säulen können eine hexagonale (Col_h), eine rechteckige (Col_r) oder eine rautenförmige (Col_{ob}) zweidimensionale Elementarzelle bilden.

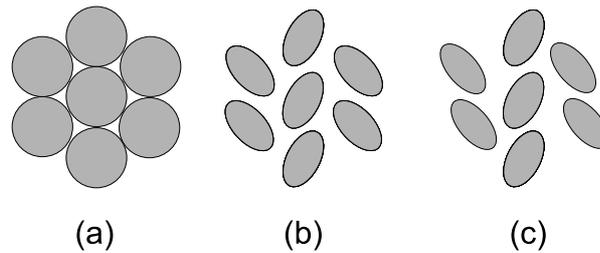


Abbildung 2.16: Mögliche Orientierungen der Säulen kolumnarer Phasen untereinander. a) hexagonales, b) rechteckiges und c) rautenförmiges Gitter.

Die physikalischen Eigenschaften von diskotischen Flüssigkristallen sind stark richtungsabhängig. Je nachdem, ob in Richtung des Direktors oder senkrecht dazu gemessen wird, werden unterschiedliche Messwerte erhalten. Für Anwendungen und Messungen ist es daher wichtig, Flüssigkristalle möglichst einheitlich zu orientieren.

2.5.3 Orientierung von Flüssigkristallen

Wie in Abbildung 2.17 dargestellt, können Flüssigkristalle prinzipiell auf zwei verschiedene Weisen auf einem Substrat orientiert werden. Bei der ersten, der planaren Orientierung, ist der Direktor parallel zu der Substratebene.

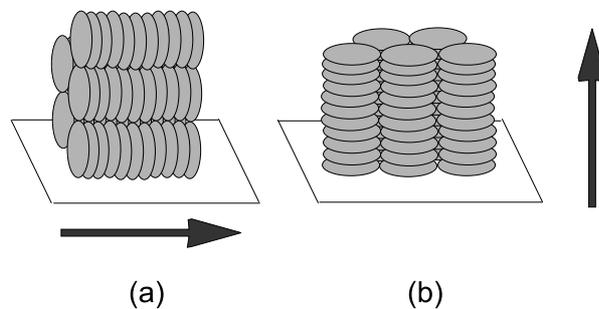


Abbildung 2.17: Mögliche Orientierung von diskotischen Flüssigkristallen, a) planar, b) homöotrop. Der Pfeil gibt die Richtung des Direktors an.

Bei der zweiten Orientierung, die homöotrop genannt wird, steht der Direktor senkrecht zur Substratoberfläche. Für die Orientierung calamitischer Flüssigkristalle sind verschiedene Filme als Orientierungsschicht geeignet. Zur planaren Orientierung werden zum Beispiel Polyimidschichten verwendet, die nach dem Aufbringen auf ein Substrat durch

Reiben mit einem Filztuch eine Vorzugsrichtung erhalten. Will man eine homöotrope Orientierung erreichen, kann man Lecithin aus einer Lösung aufschleudern. Die Lecithinmoleküle stehen senkrecht zur Oberfläche der Glassubstrate und geben den Flüssigkristallmolekülen damit die Richtung vor [36]. Die homöotrope Orientierung diskotischer Flüssigkristalle ist durch langsames Abkühlen aus der isotropen Phase zu erzielen. Die Säulen ordnen sich dabei spontan an. Für die planare Orientierung kolumnarer Flüssigkristalle werden nur wenige Möglichkeiten diskutiert. Eine ist das Scheren, also das gegenseitige Verschieben der Substrate, zwischen denen sich der Flüssigkristall befindet. Das Scheren muss bei Temperaturen kurz unterhalb der Klärtemperatur durchgeführt werden. Für den in dieser Arbeit untersuchten Perylentetracarbonsäureethylester bedeutet das eine Temperatur von circa 300°C . Auch können durch das Scheren keine Schichten im Nanometerbereich orientiert werden. Aus diesen Gründen muss eine Alternative zum Scheren gefunden werden. Zimmermann et al. konnten vor kurzem erstmalig zeigen, dass dünne Schichten von Poly-[tetrafluoroethylen] (PTFE), die durch Reiben eines PTFE-Stabes auf ein Glassubstrat aufgebracht werden, diskotische Flüssigkristalle planar orientieren [37]. Die flüssigkristallinen Substanzen wurden durch Aufschleudern aus Lösungen auf die Substrate gebracht. Durch diese Methode konnten dichroitische Verhältnisse von $D = 6,5$ erreicht werden. PTFE als Orientierungsschicht zu verwenden, wurde zuerst von Smith und Mitarbeitern eingehend untersucht [38].

2.5.4 Ordnungsgrad und Dichroismus

Das dichroitische Verhältnis D der Absorption ist definiert durch:

$$D = \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp}} \quad (2.55)$$

Dabei sind ε_{\parallel} und ε_{\perp} die Extinktionskoeffizienten für den Fall, dass die Polarisations-ebene des Lichts parallel bzw. senkrecht zum Direktor des Flüssigkristalls orientiert ist. Abbildung 2.18 stellt die geometrischen Zusammenhänge dar.

Der Winkel θ ist der Winkel zwischen der Längsachse L eines kalamitischen Flüssigkristalls und dem Direktor \vec{n} , der in diesem Koordinatensystem mit der z -Achse überein-

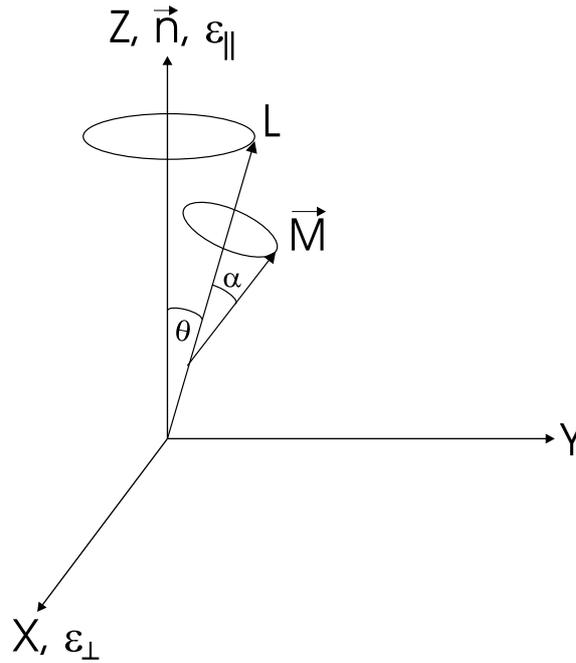


Abbildung 2.18: Koordinatensystem zur Bestimmung der Abhängigkeit des dichroitischen Verhältnisses vom Ordnungsgrad. Erläuterung siehe Text.

stimmt. Im Falle eines diskotischen Flüssigkristalls ist θ der Winkel zwischen dem Direktor und der Normalen auf der Ebene des scheibchenförmigen Moleküls. Der Winkel α ist der Winkel zwischen der Längsachse bzw. der Molekülnormalen und dem Übergangsdipolmoment \vec{M} .

Für das dichroitische Verhältnis in Abhängigkeit von θ und α gilt [39]

$$D = \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp}} = \frac{\cos^2 \alpha \langle \cos^2 \theta \rangle + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \langle \sin^2 \theta \rangle}{\frac{1}{2} \cos^2 \alpha \langle \sin^2 \theta \rangle + \frac{1}{4} \sin^2 \alpha (1 + \cos^2 \theta)} \quad (2.56)$$

Die Mittelung $\langle \cos^2 \theta \rangle$ kann durch die umgeformte Definition des Ordnungsgrades S (Gleichung 2.54) substituiert werden.

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3} (2S + 1) \quad (2.57)$$

Der Term $\langle \sin^2 \theta \rangle$ kann entsprechend ersetzt werden:

$$\langle \sin^2 \theta \rangle = \frac{2}{3} (1 - S) \quad (2.58)$$

2 Theoretische Grundlagen

Durch die Gleichungen 2.57 und 2.58 kann Gleichung 2.56 vereinfacht werden zu

$$D = \frac{\frac{1}{3} \cos^2 \alpha (2S + 1) + \frac{1}{3} \sin^2 \alpha (1 - S)}{\frac{1}{3} \cos^2 \alpha (1 - S) + \frac{1}{6} \sin^2 \alpha (S + 2)} \quad (2.59)$$

Für den Fall kalamitischer Flüssigkristalle (Index „kal“), bei denen das Übergangsmoment parallel zur Längsachse ist, ist $\alpha = 0^\circ$ und die Gleichung 2.59 vereinfacht sich zu

$$D_{kal} = \frac{2S + 1}{1 - S} \quad (2.60)$$

Umgestellt nach dem Ordnungsgrad S, ergibt sich:

$$S = \frac{D - 1}{2 + D} \quad (2.61)$$

Bei diskotischen Flüssigkristallen (Index „disc“) liegt das Übergangsdipolmoment in der Molekülebene und damit senkrecht zur Normalen. In diesem Fall ist $\alpha = 90^\circ$ und Gleichung 2.59 vereinfacht sich zu

$$D_{disc} = \frac{2(1 - S)}{S + 2} \quad (2.62)$$

beziehungsweise [40]

$$S = \frac{2(1 - D)}{2 + D} \quad (2.63)$$

Gleichung 2.62 besagt, dass das dichroitische Verhältnis gegen 0 läuft, wenn der Ordnungsgrad gegen Eins geht. Da dieser Wert nicht der Intuition entspricht, wird das dichroitische Verhältnis gemäß der Konvention von Zimmermann et al. [37] bei diskotischen Verbindungen reziprok zu dem der kalamitischen definiert:

$$D_{disc}^* = \frac{S + 2}{2(1 - S)} \quad (2.64)$$

Tabelle 2.1 zeigt, dass sich für Werte des Ordnungsgrades von 0 bis 1 unterschiedliche dichroitische Verhältnisse für kalamitische und diskotische Flüssigkristalle ergeben. Die Werte für diskotische Flüssigkristalle sind bei gleichem Ordnungsgrad durchweg kleiner als die für kalamitische.

Tabelle 2.1: Berechnete dichroitische Verhältnisse für den Ordnungsgrad S

S	D_{kal}	D_{disc}	D_{disc}^*	S	D_{kal}	D_{disc}	D_{disc}^*
0	1	1	1	0,6	5,5	0,31	3,3
0,1	1,3	0,86	1,2	0,7	8	0,22	4,5
0,2	1,8	0,73	1,4	0,8	13	0,14	7
0,3	2,3	0,61	1,6	0,9	28	0,07	14,5
0,4	3	0,5	2	1	∞	0	∞
0,5	4	0,4	2,5				

Die Gleichungen 2.60 bis 2.64 gelten prinzipiell auch für die Fluoreszenz. Da aber die Übergangsdipolmomente von Absorption und Emission meistens nicht vollkommen parallel zueinander sind, weichen die berechneten Ordnungsgrade aus Absorptions- und Fluoreszenzspektren für gewöhnlich voneinander ab.

In der folgenden Abbildung sind die in Tabelle 2.1 angegebenen Werte für D_{kal} und D_{disc}^* in Abhängigkeit von dem Ordnungsgrad S graphisch dargestellt.

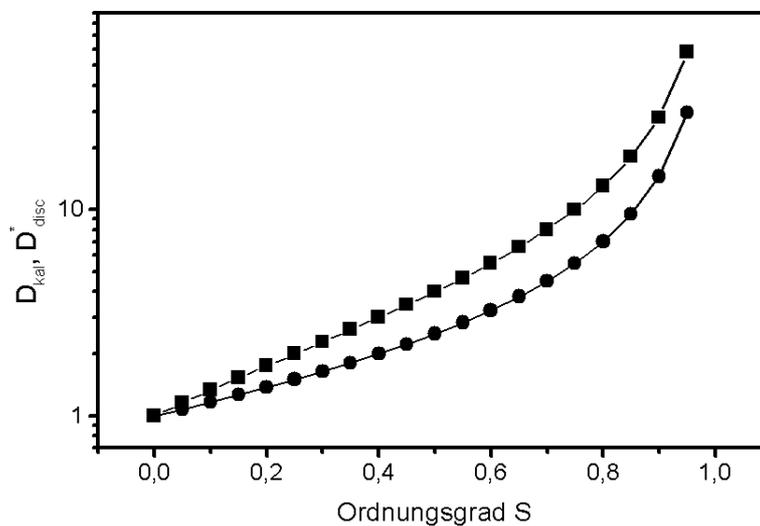


Abbildung 2.19: Die dichroitischen Verhältnisse D_{kal} ■ und D_{disc}^* ● in Abhängigkeit vom Ordnungsgrad S.

3 Experimentelle Grundlagen

3.1 Substanzen

In diesem Abschnitt sollen die mesogenen Halbleiter vorgestellt werden, die Gegenstand der Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit gewesen sind. Die Triphenylen-, Pyren-, Perylen- und Benzperylenderivate wurden im Arbeitskreis von H. Bock am Centre de Recherche in Bordeaux synthetisiert [9], [42].

3.1.1 Triphenylentricarbonsäureester

Auffällig an den Triphenylenderivaten ist, dass sie erst in die isotrope Phase erhitzt werden müssen, um beim anschließenden Abkühlen eine kolumnare Phase zu zeigen. Dieses Verhalten nennt man monotrop. Triphenylenderivate sind interessant für optoelektrische Anwendungen, weil der Hexathioether mit $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ die höchste bisher bekannte Beweglichkeit für Löcher bei einer organischen Substanz besitzt [41].

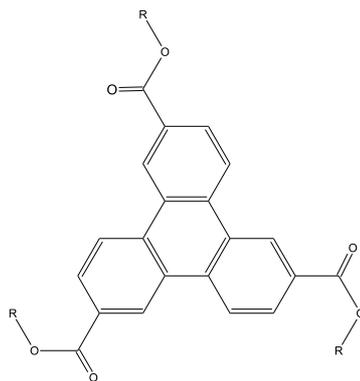


Abbildung 3.1: 2,6,10-Triphenylentricarbonsäureester

3 Experimentelle Grundlagen

Die Phasenübergangstemperaturen und -enthalpien finden sich in folgender Tabelle.

Substanz	R	Phasenübergangstemperaturen [°C] und in Klammern: Enthalpien [Jg ⁻¹]
T3C2	C ₂ H ₅	Cr – 161, 24 (63, 84) – I I – 132, 66 (19, 51) – Col
T3C3	C ₃ H ₇	Cr – 137, 39 (58, 11) – I – I – 81, 2 (3, 6) – N – 66, 17 (17, 65) – Cr
T3C4	C ₄ H ₉	Cr – 86, 04 (36, 85) – I I – 58, 92 (2, 65) – N – 40, 62 (22, 41) – Cr
T3C5	C ₅ H ₁₁	Cr – 110, 67 (61, 04) – I
T3C26	CH ₂ CH (C ₂ H ₅) (C ₄ H ₉)	Cr – 110, 95 (22, 15) – Col – 123, 66 (6, 71) – I

3.1.2 Pyrentetracarbonsäureester

Die folgende Abbildung zeigt die allgemeine Strukturformel der Pyrentetracarbonsäureester.

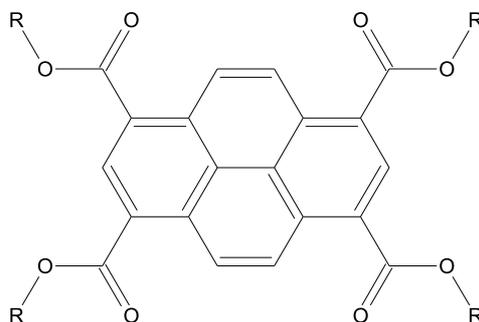


Abbildung 3.2: 1,3,6,8-Pyrentetracarbonsäureester

Substanz	R	Phasenübergangstemperaturen [°C] und in Klammern: Enthalpien [Jg ⁻¹]
PyC2	C ₂ H ₅	Cr – 189, 8 (45, 1) – Col – 203, 7 (2, 5) – I
PyC6	C ₆ H ₁₃	Cr – 104, 1 (51, 2) – I
PyC26	CH ₂ CH (C ₂ H ₅) (C ₄ H ₉)	Col – 94, 5 (10, 1) – I

3.1.3 Perylentetracarbonsäureester

Die Substanzklasse der Perylentetracarbonsäureester wurde bereits zuvor als Fluoreszenzfarbstoff in Guest-Host Systemen untersucht. In Referenz [44] werden jedoch die flüssigkristallinen Eigenschaften nicht erwähnt.

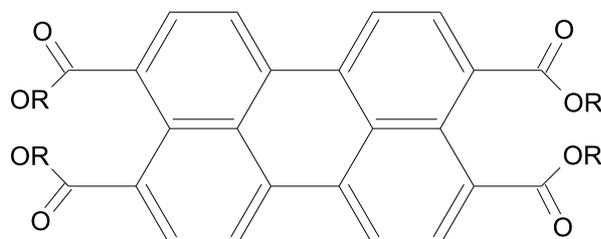


Abbildung 3.3: 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäureester

Substanz	R	Phasenübergangstemperaturen [°C] und in Klammern: Enthalpien [Jg ⁻¹]
PeC2	C ₂ H ₅	X – 134 (16) – X – 150 (5) – X – 244 (3) – Col Col – 313 (19, 5) – I
PeC3	C ₃ H ₇	Cr – 193 (66) – Col – 287 (11, 5) – I
PeC4	C ₄ H ₉	Cr – 161 (68) – Col – 242 (6, 1) – I
PeC5	C ₅ H ₁₁	Cr – 114 (73) – Col – 203 (3, 8) – I
PeC6	C ₆ H ₁₃	Cr – 72 (58) – Col – 177 (3, 5) – I
PeC7	C ₇ H ₁₅	Cr – 63 (78) – Col – 152 (2, 6) – I
PeC8	C ₈ H ₁₇	Cr – 62 (29) – Col – 132 (2, 3) – I
PeC9	C ₉ H ₁₉	Cr ₁ – 44 (35) – Cr ₂ – 60 (28) – Col – 100 (1, 4) – I
PeC26	CH ₂ CH (C ₂ H ₅) (C ₄ H ₉)	Col – 240, 1 (11, 9) – I

3.1.4 Perylendiimide

Perylendiimide sind seit geraumer Zeit Gegenstand von Untersuchungen als Fluoreszenzfarbstoff. Auf Grund ihrer guten Leitfähigkeit für Elektronen werden n-Alkyl-Perylendiimide auch als halbleitende Schichten in organischen Feldeffekttransistoren eingesetzt [45]. Viele Vertreter dieser Substanzklasse haben den Nachteil, dass sie in den meisten organischen Lösungsmitteln nicht löslich sind und deshalb nicht aufgeschleudert werden können. Die hier vorgestellten Verbindungen zeigen aber wegen der Alkylketten eine gute Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln.

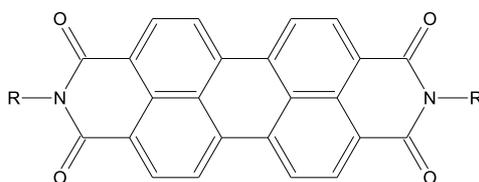


Abbildung 3.4: Allgemeine Strukturformel der Perylendiimide.

Die Verbindung PIN-10 wurde im Arbeitskreis von Prof. J. Goodby in Hull und das Perylendiimid S-13 im Arbeitskreis von Prof. H. Langhals, LMU München, dargestellt. Das Diimid S-13 findet Verwendung als Standard für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute [46]. Der Grund dafür ist, neben der hohen Quantenausbeute, die Tatsache, dass die Fluoreszenzintensität im Gegensatz zu vielen anderen Fluoreszenzfarbstoffen kaum durch Sauerstoff herabgesetzt wird.

Substanz	R
PIN-10	$C_{10}H_{21}$
S-13	$CH(C_6H_{13})_2$

Trotz intensiver Untersuchungen konnten keine mesogenen Eigenschaften beim PIN-10 festgestellt werden, sondern nur ein Phasenübergang in den flüssig-isotropen Aggregatzustand bei ca. 186 °C. Von anderen Homologen werden smektische und diskotische Flüssigkristallphasen berichtet [47]. Das Perylendiimid S-13 schmilzt bei 211 °C in den isotropen Zustand.

3.1.5 Benzperylendiimid-diester

Die Molekülstruktur der Benzperylenderivate zeigt Verwandtschaft zu dem Perylendiimid S-13. Bei beiden Substanzen führen die Alkylketten an den Stickstoffatomen zu einer guten Löslichkeit. Die verzweigten Alkylketten der Esterfunktion sorgen wie bei den entsprechend substituierten Pyren- und Perylenverbindung PyC26 und PeC26 dafür, dass die Verbindungen bereits bei Raumtemperatur flüssigkristalline Eigenschaften zeigen.

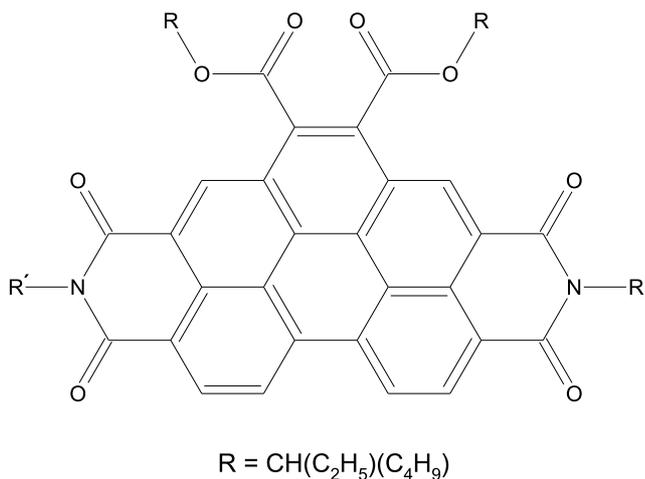


Abbildung 3.5: Allgemeine Strukturformel der Benzperylendiimide.

Substanz	R	Phasenübergangstemperaturen [°C] und Enthalpien [Jg^{-1}] in Klammern
BPe-1	$\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	Col - 183 (9,9) - I
BPe-2	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$	Col - 250 - Zersetzung

3.1.6 Das Fluorenderivat Fluo-1

Die Substanz Fluo-1 stellt eine Modellsubstanz für calamitische Flüssigkristalle dar, die neben einer fluoreszierenden Fluorengruppe noch eine Acrylfunktion besitzt. Das Ziel dieses Forschungsansatzes ist es, calamitische Flüssigkristalle in der nematischen Phase zu orientieren und diese Ordnung durch Photopolymerisation zu konservieren, um so OLEDs herzustellen, die linear polarisiertes Licht emittieren. Das Fluorenderivat wurde im Arbeitskreis von L. Oriol an der Universität Zaragoza synthetisiert.

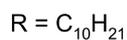
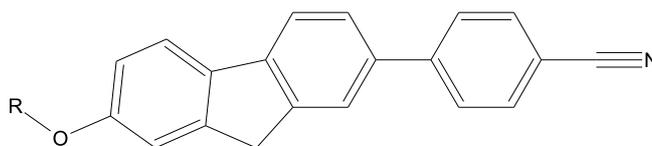


Abbildung 3.6: Das Fluorenderivat Fluo-1.

Das Fluorenderivat zeigt einen Phasenübergang in den isotropen Zustand bei 159 °C, ohne eine flüssigkristalline Phase zu zeigen.

3.2 Arbeitstechniken

3.2.1 Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute

Zur experimentellen Bestimmung der Quantenausbeute wurde ein relatives Verfahren genutzt. Das bedeutet, dass die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_x einer zu untersuchenden Substanz durch den Vergleich mit einer Referenzsubstanz mit bekannter Quantenausbeute Φ_r bestimmt wird. Die Bestimmungsgleichung lautet:

$$\Phi_x = \frac{I(\lambda_r) A(\lambda_r) F_x}{I(\lambda_x) A(\lambda_x) F_r} \left(\frac{n_x}{n_r} \right)^2 \Phi_r \quad (3.1)$$

Der Index „x“ steht dabei für die Probe, der Index „r“ für den Standard. Der Term, der die verschiedenen Intensitäten I_r und I_x des anregenden Lichts berücksichtigt, vereinfacht sich zu eins, wenn sowohl die Probe als auch die Referenz bei der gleichen Wellenlänge in demselben Spektrometer vermessen werden. Die Extinktion A entspricht der Anzahl der absorbierten Photonen der Anregungswellenlänge λ . Bei der Größe F handelt es sich um die über alle Wellenlängen des Spektrums integrierte Fluoreszenzintensität. Sie beschreibt die Anzahl der emittierten Photonen. Wenn Probe und Referenz in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst werden müssen, geht das Verhältnis der Brechungsindizes der Lösungsmittel quadratisch in die Gleichung ein, weil abhängig vom Brechungsindex die Reflektion des Anregungslichts bzw. der Fluoreszenz an den Grenzflächen verschieden ist. Im Folgenden wird die Bestimmung der Quantenausbeute genauer beschrieben. Am Beginn steht die Auswahl eines geeigneten Fluoreszenzstandards als Referenz. Dazu werden Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Probe und Standard miteinander verglichen, da Probe und Standard im gleichen Spektralbereich absorbieren und fluoreszieren sollen. An einen guten Standard werden noch weitere Bedingungen gestellt. So soll die Quantenausbeute von der Anregungswellenlänge unabhängig sein, weil man so mehr Freiheit in der Wahl der Wellenlänge hat. Wichtig ist auch, dass der Standard photochemisch stabil ist, zumindest für die Dauer der Messung. Bei polyzyklischen Kohlenwasserstoffen ist diese Bedingung im Allgemeinen gut erfüllt. Einen guten Überblick über mögliche Referenzsubstanzen liefert [48].

3 Experimentelle Grundlagen

Ist der geeignete Standard ausgewählt, folgt als nächstes die Wahl einer geeigneten Wellenlänge zur Anregung. Sie ist möglichst aus einem Plateau-Bereich der Absorptionsspektren von Probe und Referenz auszuwählen, da unter Umständen die Werte der Extinktion an steilen Flanken der Absorptionsspektren mit großen Fehlern behaftet sind. Um eine Messung der absoluten Intensität der Anregungswellenlänge zu vermeiden, wurde immer die gleiche Anregungswellenlänge für Probe und Referenz ausgewählt. Die Extinktion der Anregungswellenlänge sollte zwischen 0,05 und 0,04 liegen, da in diesem Bereich das Lambert-Beersche Gesetz gültig ist. Viele Absorptionsspektrometer liefern in diesem Konzentrationsbereich keine verlässlichen Werte mehr. Darum wurden konzentriertere Lösungen vermessen und anschließend passend verdünnt.

Die niedrige Konzentration ist auch erforderlich, um den Effekt der Konzentrationslöschung zu verhindern. Dieser Effekt ist dann von Bedeutung, wenn sich Absorptions- und Fluoreszenzspektrum überlappen und so ein Teil der emittierten Lumineszenz gleich wieder absorbiert wird, was zu einer scheinbar niedrigeren Quantenausbeute führt. Ein weiterer Grund besteht in der Tatsache, dass bei zu hohen Konzentrationen das anregende Licht vollständig an der Oberfläche der Probe absorbiert wird und lediglich dort die Fluoreszenz anregt. Die üblichen Fluoreszenzspektrometer sind aber auf die Detektion in der Probenmitte justiert, was zu einer scheinbar niedrigeren Quantenausbeute führt.

Da Sauerstoff ein bekannter Fluoreszenzquencher ist, wurden die Lösungen vor den Messungen im Argonstrom entgast. Eine Schwierigkeit ist hierbei, dass kein Lösungsmittel bei dieser Prozedur verdampfen darf, um nicht die Konzentration und damit die Extinktion zu verändern. Die Messung der Fluoreszenzspektren von Standard und Probe ist bei den gleichen Geräteeinstellungen erfolgt. Auch ist es unabdingbar, dass nur korrigierte Spektren, d. h. nur Spektren integriert werden, aus denen die spezifischen Geräteeinflüsse (wellenlängenabhängige Empfindlichkeit des Photomultipliers etc.) herausgerechnet worden sind. Andernfalls wären die Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen nicht vergleichbar. Aus der Vielzahl an verfälschenden Einflüssen schätzt man den Fehler bei der Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute auf bis zu 10 % [49].

3.2.2 Herstellung und Charakterisierung von OLEDs

Die Herstellung einer OLED beginnt mit der Vorbereitung der ITO-Substrate. Kommerziell erhältliche Indium-Zinn beschichtete Glasplatten werden bei 400° C für mindestens vier Stunden im Muffelofen gebrannt, so dass eine Oxidation zu Indium-Zinn-Oxid (ITO) erfolgt.

Der nächste Arbeitsschritt besteht im Zuschneiden der ITO-Platten zu 19 x 19 mm großen Rohlingen. Die Rohlinge werden bis auf einen Rand von 5 mm mit einer Klebefolie abgedeckt. Das ITO auf dem Randstück wird katalytisch mit verdünnter Salzsäure und Zinkpulver weggeätzt. An dieser Stelle wird später die Gegenelektrode aus Aluminium kontaktiert.

Die geätzten ITO-Substrate werden nun in verschiedenen Schritten gereinigt. Im Ultraschallbad erfolgt zuerst eine Reinigung mit Laborspülmittel, um Reste des Klebers zu entfernen. Anschließend folgt ein Bad in destilliertem Wasser. Die Gläser werden abgetrocknet und dann mit Chloroform im Ultraschallbad für ca. 30 Minuten gereinigt.

Nachdem das Chloroform vollständig verdampft ist, werden die Substrate im letzten Reinigungsschritt für ein bis zwei Stunden in einen Plasmareiniger gelegt. Damit werden zwei Ziele verfolgt: Zum einen werden letzte organische Verschmutzungen im Sauerstoffplasma entfernt, zum anderen soll die Oxidierung des Indium-Zinn-Gemisches vervollständigt werden. Je nach Ausgangsmaterial können ITO-Substrate mit einem Widerstandswert von 175 bis 250 Ω erhalten werden.

Nach erfolgter Reinigung sollten die ITO-Substrate im Trockenschrank gelagert werden, damit sich keine Luftfeuchtigkeit niederschlägt.

Zum Aufbringen der organischen Schichten standen zwei Möglichkeiten zur Verfügung: 1. Thermisches Verdampfen im Hochvakuum, 2. Aufschleudern aus Lösungen (Spincoating). Es wurde allerdings nur das thermische Verdampfen genutzt, weil so einheitlichere Schichten erzielt werden und mögliche Verunreinigungen durch Lösungsmittel vermieden werden können.

Für das Verdampfen werden die Substanzen in kleine Glastöpfe mit einem Durchmesser von ca. 1 cm eingewogen. Das Glastöpfchen wird mit einem Widerstandsdraht umwi-

3 Experimentelle Grundlagen

ckelt, der es erhitzt, sobald eine Spannung angelegt wird. Das Aufdampfen wurde in einer Hochvakuumanlage des Typs PLS 160 von Pfeiffer-Balzors bei einem Restdruck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar und mit einer Aufdampftrate von 2 \AA s^{-1} durchgeführt.

Nachdem eine oder mehrere organische Schichten auf die ITO-Substrate aufgebracht worden sind, wird ein kleiner Teil des organischen Materials am Rand der Probe wieder entfernt. An dieser Stelle wird später das ITO kontaktiert. Auch von dem Rand, an dem zu Beginn das ITO weggeätzt wurde, werden die organischen Substanzen entfernt, weil dann die Aluminiumelektrode besser auf dem Glas haftet.

Um die Aluminiumelektrode aufzudampfen, werden die beschichteten ITO-Substrate in eine Maske eingespannt, so dass vier einzelne Aluminium-Streifen pro OLED-Substrat abgeschieden werden. Man erhält so bei drei Substraten 12 OLEDs. Um das Aluminium aufzudampfen, wird ein 1,5 bis 2 cm langes Stück eines hochreinen Aluminiumdrahtes in eine Wolfram-Heizwendel eingelegt, an die eine Spannung angelegt wird.

Zur Kontaktierung der OLED-Elektroden wurden mit Hilfe des leitfähigen Zwei-Komponenten- Klebers E – Solder[®] 3021 der Firma Epoxy Produkte 5 cm lange Drahtstücke eines versilberten Kupferdrahtes auf die Aluminiumelektroden und direkt auf das ITO geklebt. Die Abbildung 3.7 zeigt den schematischen Aufbau der OLEDs.

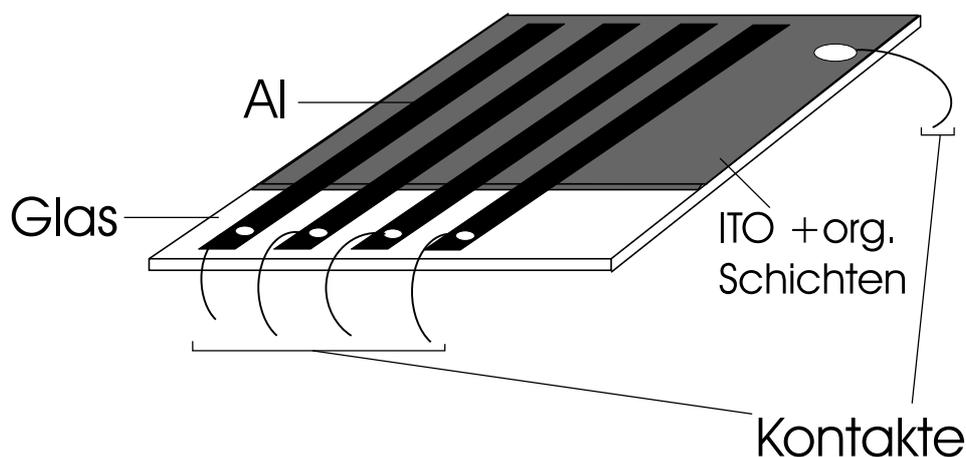


Abbildung 3.7: Schematische Abbildung einer OLED.

Die Kontaktierung durch Ankleben kann bei Nutzung eines von Dipl. Chem. M. W. Lauhof konstruierten Probenhalters entfallen [50]. Der Probenhalter ermöglicht die Kontaktierung durch kleine Metallfedern, die auf die Elektroden drücken. Die OLED kann so elektrisch angesteuert werden. Durch Sichtfenster ist es möglich, das Elektrolumineszenzspektrum aufzunehmen. Der Probenhalter kann evakuiert und gegebenenfalls mit Schutzgas gefüllt werden, was eine Abkapselung gegen Umwelteinflüsse ermöglicht. Dadurch sollte sich eine höhere Lebensdauer der OLED ergeben.

Die Charakterisierung einer OLED umfasst die Aufnahme der Strom-Spannungskurve und der Intensitäts-Spannungskurve. Die beiden Kurven wurden mit dem Halbleiter-Parameteranalysator HP 4145A von Hewlett-Packard gemessen [51]. Für die Aufnahme der Elektrolumineszenzspektren wurde das Fluoreszenzspektrometer Quanta-Master von PTI-New Jersey genutzt. Das Fluoreszenzspektrometer besitzt den Vorteil, dass es über eine empfindliche Detektionseinheit verfügt. Die technischen Möglichkeiten des Fluoreszenzspektrometers werden in Kapitel 3.3.1 erläutert.

3.2.3 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie ist ein Standardverfahren der anorganischen Chemie zur Bestimmung der Redoxpotentiale von anorganischen Clustern. Über die Methodik der Cyclovoltammetrie informieren die Referenzen [52, 53, 54]. Es wurde der übliche Dreielektroden-Aufbau mit zwei Graphitelektroden als Arbeits- und Gegenelektrode und einer Referenzelektrode genutzt. An der Arbeitselektrode werden die Verbindungen oxidiert bzw. reduziert und der dadurch hervorgerufene Strom wird gemessen. Als Referenzelektrode dient eine Tropfelektrode mit einer kaltgesättigten Lithiumchloridlösung im inner-filling und der Leitsalzlösung als outer-filling. Als Leitsalz wurde eine 0,1 M Lösung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat in wasserfreiem Dichlormethan verwendet. Der Einsatz dieses Leitsalzes limitiert die Cyclovoltammetrie auf einen Messbereich von $\pm 1,6$ V, weil bei höheren Spannungen das Leitsalz elektrolysiert wird. Der Stromfluss durch die Reduktion bzw. Oxidation der untersuchten Substanz, die in einer um mehrere Zehnerpo-

3 Experimentelle Grundlagen

tenzen geringeren Konzentration vorliegt, würde völlig überdeckt. Als interner Standard wurde Ferrocen eingesetzt, das ein Redoxpotential von 0,4 V gegen die Normalwasserstoffelektrode zeigt. Dieser Wert ist weitgehend unabhängig von Messbedingungen, so dass eine Kalibrierung der Apparatur durchgeführt werden kann.

3.3 Apparaturen

3.3.1 Das Fluoreszenzspektrometer

Das Fluoreszenzspektrometer QM 2000-4 von PTI-New Jersey ist modular aufgebaut. Dadurch können einzelne Bauteile leicht ersetzt, neue hinzugefügt oder neu gruppiert werden. So kann nicht nur die klassische Anordnung realisiert werden, bei der die Fluoreszenz senkrecht zur Richtung der Anregung abgenommen wird, sondern auch eine 180°-Anordnung, bei der Anregungseinheit, Probe und Detektionseinheit in einer Linie stehen. Die 90°-Anordnung wurde für die Bestimmung der Quantenausbeute und des Polarisationsgrades genutzt, während die 180°-Anordnung für die Vermessung der festen Proben und die Bestimmung des dichroitischen Verhältnisses genutzt wurde. Abbildung 3.8 zeigt den schematischen Aufbau des Spektrometers.

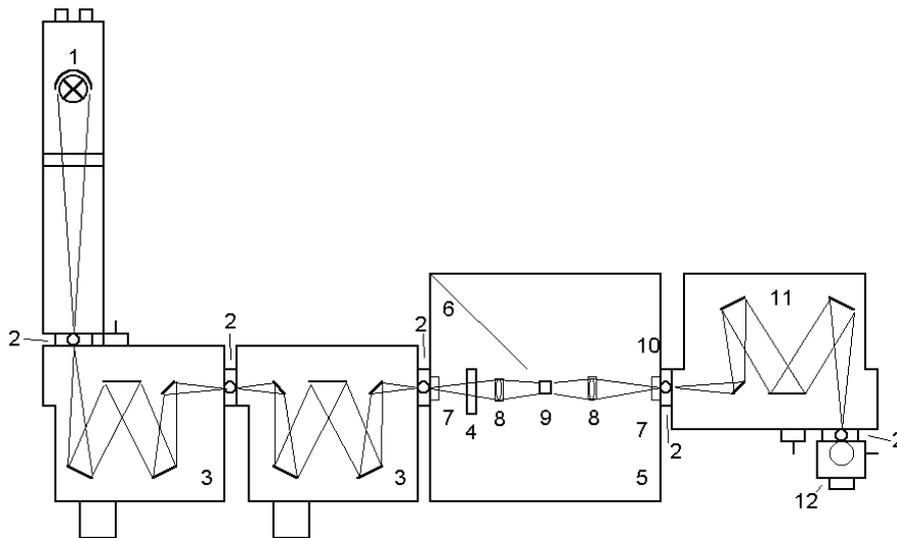


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau des Fluoreszenzspektrometers mit 180°-Anordnung: 1) Xe-Lampe 2) Spalt, 3) Anregungsmonochromator, 4) Korrekturereinheit des Anregungslichts, 5) Probenkammer, 6) Blende zum Schutz vor Streulicht, 7) Filterhalter, 8) Sammellinse, 9) Probe, 10) Shutter, 11) Emissionsmonochromator, 12) Photomultiplier

3 Experimentelle Grundlagen

Damit in der 180° -Anordnung kein Anregungslicht in den Emissionsmonochromator fällt, müssen Farbfilter in den Strahlengang eingesetzt werden. Es stehen Farbfilter mit den Kantenwellenlängen 399, 450, 500 und 550 nm zur Verfügung. Anzumerken ist, dass diese Kantenfilter selbst fluoreszieren und so die Gefahr besteht, dass Phantompeaks gemessen werden. Um dieser Gefahr zu begegnen, wurde mit möglichst kleinen Wellenlängen angeregt. Die Perylenderivate wurden zum Beispiel mit einer Wellenlänge von 390 nm angeregt. Es wurde der Filter mit der Kantenwellenlänge von 399 nm eingesetzt. Da der Filter im blauen und die Perylenderivate im orange-roten Spektralbereich fluoreszieren, konnte eine Überschneidung der Spektren verhindert werden.

Die Messungen bei geringen Schichtdicken, bei denen sowohl Monomeren- und Excimerenfluoreszenz auftritt, mussten daher in der 90° -Anordnung durchgeführt werden. Die Fluoreszenz der Filter hätte ansonsten das Spektrum der Monomere überlagert.

Das Fluoreszenz-Spektrometer ist mit zwei Glan-Thompson-Polarisatoren ausgestattet, um den Polarisationszustand des anregenden und des emittierten Lichts zu bestimmen. Für Polarisationsmessungen ist es unbedingt notwendig, dass Depolarisatoren vor und hinter der Probe eingebaut werden. Durch die Gittermonochromatoren wird das Anregungslicht teilweise polarisiert und führt ohne Depolarisation zu einer selektiven Anregung eines Übergangsmoments, was zu einer zu hohen Intensität relativ zum dazu senkrechten Polarisationszustand führt. Auch die polarisierte Fluoreszenz muss depolarisiert werden, weil die Detektionseinheit unterschiedlich empfindlich für verschiedene Polarisationszustände ist.

Die üblicherweise in Fluoreszenzspektrometern eingebauten Photomultiplier sind im roten Teil des Spektrums weniger empfindlich. Dies führt zu einer Verzerrung der Spektren und zu einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis. Viele publizierte Spektren zeigen daher ein deutliches Rauschen der roten Flanke. Die Software Felix, die zum Lieferumfang des Fluoreszenzspektrometers gehört, beinhaltet eine Funktion, die die Spektren mit einem wellenlängenabhängigen Korrekturfaktor multipliziert, der den Fehler der Rotschwäche ausgleicht. Diese Korrektur ist besonders wichtig bei der Bestimmung der Quantenausbeute, wie bereits in Kapitel 3.2.1 beschrieben wurde.

3.3.2 Die PTFE-Beschichtungsapparatur

Um Substrate mit Poly-[tetrafluoroethylen] beschichten zu können, wurde eine Apparatur gemäß der von Smith et al. [38] erarbeiteten Methode konstruiert. Abbildung 3.9 zeigt den schematischen Aufbau.

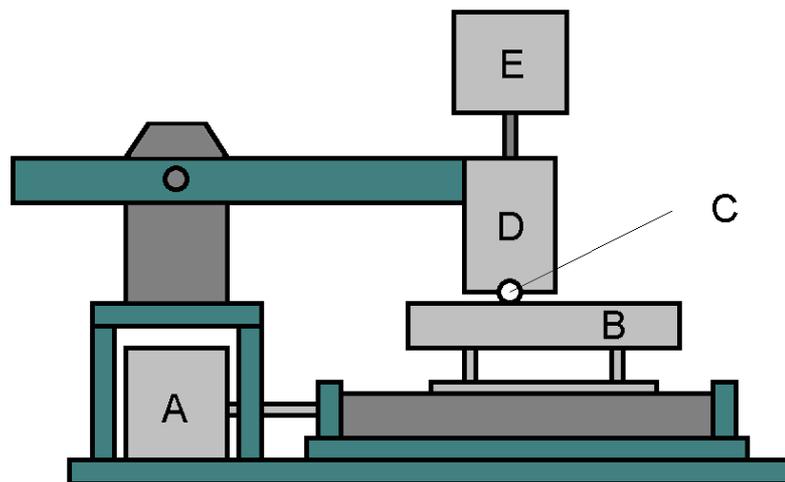


Abbildung 3.9: A) Schrittmotor, B) Heiztisch, C) PTFE-Stab, D) temperierbarer Halter für den PTFE-Stab, E) Gewicht

Das Gewicht aus Messing presst die Mantelfläche des zylindrischen PTFE-Stabes auf die zu beschichtende Substratoberfläche. Die Konstruktion erlaubt es, dass durch zusätzliche Gewichte der Anpressdruck erhöht werden kann. Die Substrate liegen auf einem Heiztisch. Dieser und der Halter für den PTFE-Stab können separat temperiert werden. Eine Schutzschaltung verhindert ein zu starkes Erhitzen, da sich bei Temperaturen oberhalb von 400°C das PTFE zersetzt und mit Feuchtigkeit zu hochgiftigem Fluorwasserstoff reagiert. Der Halter umschließt den zylindrischen Stab zum größten Teil und lässt nur einen kleinen Teil der Unterseite frei, damit der Stab möglichst gleichmäßig auf die gewünschte Temperatur gebracht werden kann. Die Oberfläche des PTFE-Stabs muss in regelmäßigen Abständen durch Sandpapier aufgeraut werden. Durch den Schrittmotor kann der Heiztisch nach links oder rechts fahren, so dass die Substrate unter dem

PTFE-Stab hergezogen werden. Bei diesem Vorgang scheidet sich das PTFE auf der Substratoberfläche ab. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Heiztisch bewegt wird, kann stufenweise geändert werden. Möglich sind die sechs Geschwindigkeiten 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 und 2 mm/s. Damit stehen drei Parameter zur Verfügung, die unabhängig voneinander variiert werden können: der Anpressdruck, die Beschichtungstemperatur und die Geschwindigkeit.

3.3.3 Absorptionsspektrometer

Für die Absorptionsspektren der flüssigen und festen Proben wurde ein Absorptionsspektrometer der Firma Perkin-Elmer, Typ Lambda 19DM genutzt. Das Spektrometer ist ein Doppelstrahlgerät, bei dem das Licht abwechselnd durch Probe und Referenz geschickt wird. Aus den beiden Intensitäten berechnet die Messsoftware die Extinktion der Probe.

Zur Messung des Absorptionsdichroismus kann das Spektrometer mit einer Polarisationsseinheit umgerüstet werden, die aus den gleichen Gründen wie beim Fluoreszenzspektrometer das Messlicht erst depolarisiert, um es dann gezielt zu polarisieren.

Bei der Vermessung fester Proben ist das Lambert-Beersche Gesetz nur noch beschränkt gültig. Zwar kann die Konzentration und die Schichtdicke der Küvette durch die Dicke der festen Schicht ersetzt werden, womit das Lambert-Beersche Gesetz formal Gültigkeit erlangt, aber die Streuung an der Probenoberfläche führt zu einem zu hohen Extinktionswert. Andererseits sind die untersuchten Proben auch im festen Zustand stark fluoreszierend. Da das Absorptionsspektrometer über keinen Monochromator in der Detektionseinheit verfügt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein Teil des Fluoreszenzlichts in den Detektor fällt und so zu einem zu niedrigen Extinktionswert führt.

Bei den gewählten Schichtdicken von 55 nm kann angenommen werden, dass der Streueffekt klein gegenüber dem Anteil des Lichts ist, der absorbiert wird.

4 Ergebnisse

4.1 Bestimmung der elektronischen Energieniveaus und der Fluoreszenzquantenausbeute

Wichtige Eigenschaften für die Entwicklung von OLEDs sind die Farbe, die Strom-Spannungskennlinie und die Leuchtdichte. Diese Eigenschaften werden durch verschiedene Parameter bestimmt. Die Farbe wird durch das Lumineszenzspektrum bestimmt, die kritische Spannung hängt von der Energie der Orbitale ab. Die Leuchtdichte ist eng verknüpft mit der Quantenausbeute der Lumineszenz. In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Untersuchungen dieser drei Parameter dargestellt.

4.1.1 Absorption gelöster und fester Proben

Zunächst wurde untersucht, welche Auswirkung die Substitution auf die spektroskopischen Eigenschaften der mesogenen Substanzen hat im Vergleich zu den unsubstituierten molekularen Grundgerüsten. Abbildung 4.1 zeigt stellvertretend die Absorptionsspektren eines Perylen- und eines Pyrenderivats und des dazugehörigen unsubstituierten aromatischen Grundgerüsts. Sowohl die Spektren der Verbindungen PeC2 und PyC2 als auch die des Perylens und Pyrens zeigen jeweils zwei Absorptionsbanden, die zwei Übergangsmomenten zugeordnet werden können. Die Feinstruktur der Spektralbanden der substituierten Verbindungen ist weniger ausgeprägt. Dieser Unterschied ist zwischen den substituierten und unsubstituierten Verbindungen besonders deutlich, während sich die Homologe untereinander in dieser Hinsicht kaum unterscheiden. Dieser Effekt wurde sehr gut bei alkylsubstituiertem Benzol untersucht. Während das Absorptionsspektrum

4 Ergebnisse

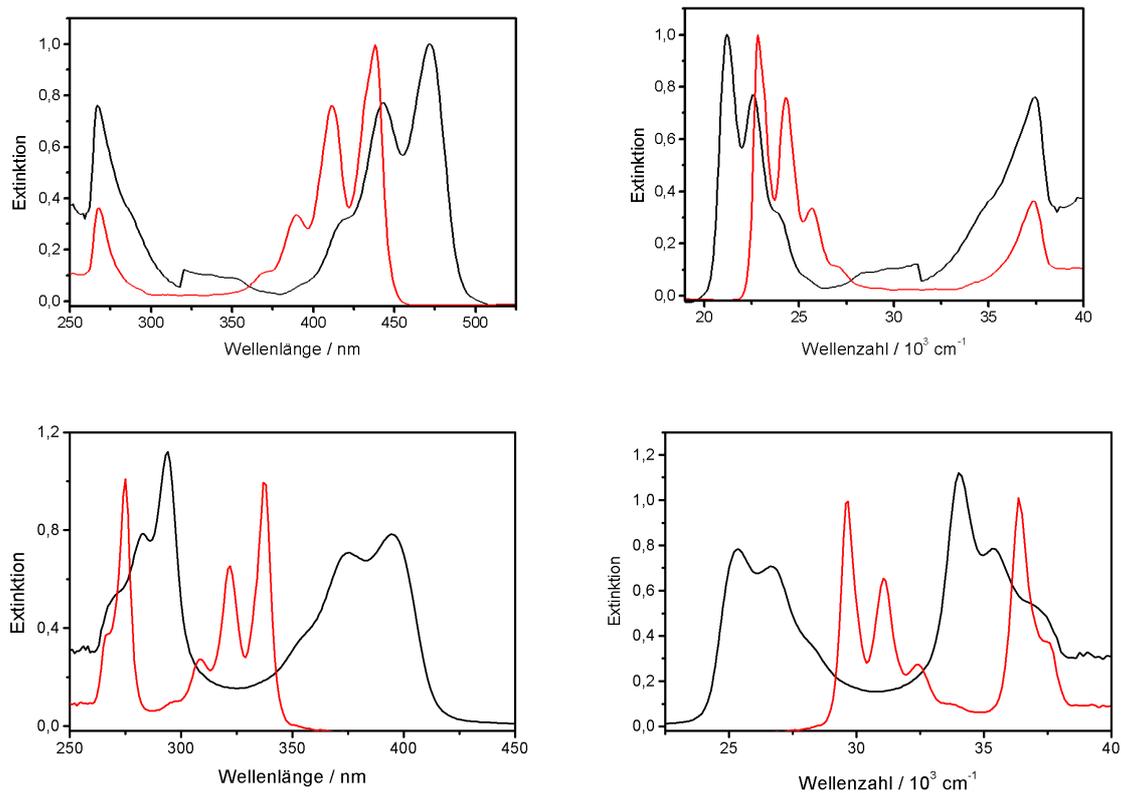


Abbildung 4.1: Absorptionsspektren verdünnter Lösungen. Oben links: PeC2 und Perylen (rot), rechts: PeC2 und Perylen (rot) Extinktion gegen die Wellenzahl aufgetragen. Unten links: PyC2 und Pyren (rot), rechts: PyC2 und Pyren (rot) Extinktion gegen die Wellenzahl aufgetragen.

von Benzol eine reiche Schwingungsfeinstruktur zeigt, überlagern sich die einzelnen Peaks im Spektrum von Toluol, so dass nur noch eine Reihe von Schultern übrigbleiben. Die Spektren des Toluols, des Ethyl- und des Propylbenzols unterscheiden sich dagegen kaum [55].

Abbildung 4.1 zeigt auch, dass die Absorptionsspektren der substituierten Verbindungen rotverschoben in Bezug auf die Absorption der Grundkörper sind, worin sich der bathochrome Effekt der Esterfunktionen bemerkbar macht. Tabelle 4.1 zeigt die Wellenlänge der maximalen Absorption einiger ausgewählter Verbindungen. Die Spektren aller Verbindungen sind nach Grundkörpern geordnet im Anhang zusammengestellt. Dabei wird deutlich, dass die Länge der Alkylkette keinen Einfluss auf die Lage des Absorptions-

4.1 Bestimmung der elektronischen Energieniveaus und der Fluoreszenzquantenausbeute

maximums hat, sondern nur die Wahl des aromatischen Gerüsts und der funktionellen Gruppen, die das aromatische Gerüst und die Alkylketten verbinden.

In Abbildung 4.1 sind für das Perylen- und für das Pyrenderivat jeweils die Extinktion gegen die Wellenzahlen aufgetragen, um eine Verzerrung der Banden zu verhindern. Die Form der niedrigerenergetischen Bande, der steile Anstieg und das Auslaufen zu größeren Wellenzahlen hin, lassen darauf schließen, dass im angeregten und im Grundzustand die gleiche Molekülgeometrie vorliegt [56].

Abbildung 4.2 zeigt das gemessene Absorptionsspektrum des Tetraoctylesters PeC8 und das mit der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TD-DFTB, von engl. „time dependent density functional tight binding theory“) [57] simulierte.

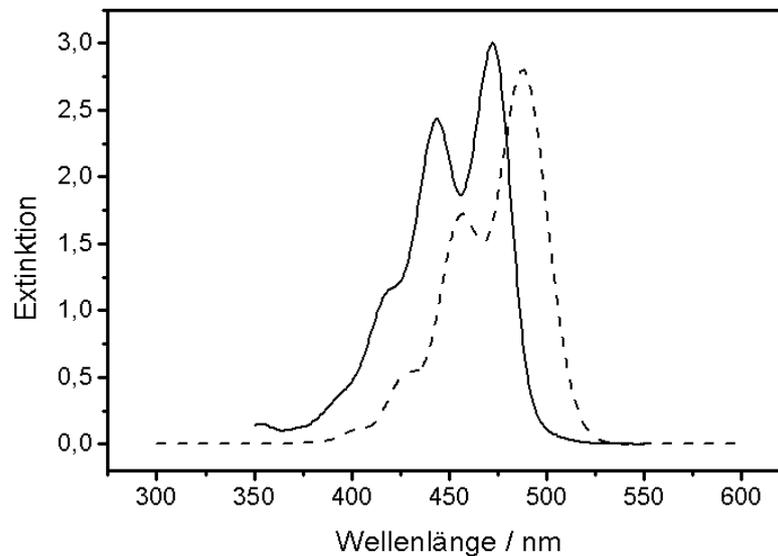


Abbildung 4.2: Vergleich des gemessenen (durchgezogene Linie) und des mit Hilfe der TD-DFTB-Methode berechneten (gestrichelt) Absorptionsspektrums des Perylentetracarbonsäureesters PeC8.

Der Vergleich zeigt, dass sowohl die Lage der Absorptionsbande als auch die Schwingungsfineinstruktur durch die TD-DFTB-Methode in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten berechnet werden kann.

4 Ergebnisse

Für die Absorptionsspektren fester Proben wurden dünne Schichten der Substanzen auf Glassubstrate durch thermisches Verdampfen im Hochvakuum aufgebracht. Aus den Absorptionsspektren kann die optische Bandlücke E_g gemäß der Definition nach Tauc bestimmt werden.

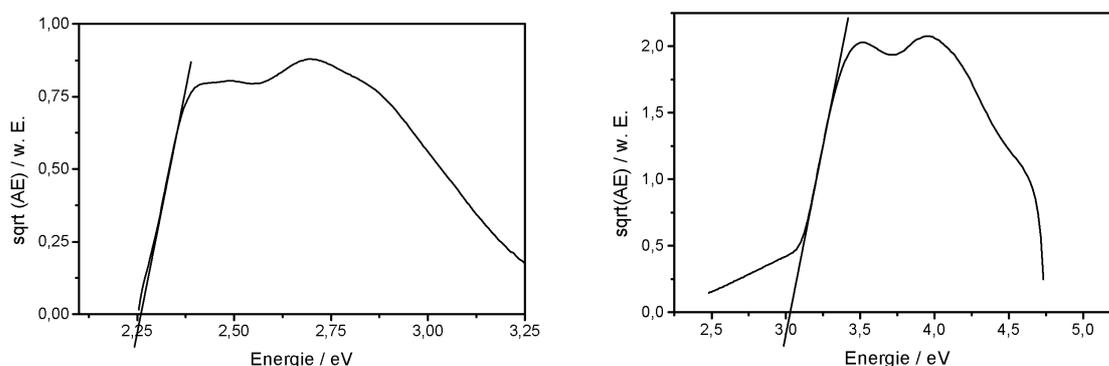


Abbildung 4.3: Tauc-Auswertung für PeC2 (links) und TPD (rechts).

In den Beispielen in Abbildung 4.3 ist die Wurzel aus dem Produkt der Extinktion und der eingestrahlten Photonenenergie gegen die Photonenenergie aufgetragen. Zur Auswertung wird die niedrigenergetische Flanke durch eine Gerade angenähert. Der Schnittpunkt der Gerade mit der x-Achse liefert die Bandlücke. Da die Methode nach Tauc für amorphe anorganische Halbleiter gefunden wurde, stellt sich die Frage, ob diese Methode auch für organische Halbleiter anwendbar ist. Für das Perylenderivat PeC2 wird ein Wert für die Bandlücke E_g von 2,26 eV erhalten. Dieser Wert ist etwas kleiner als derjenige, der von Seguy et al. mit 2,31 eV mit der gleichen Methode, aber einer anderen Auftragung ermittelt wurde. Seguy et al. [9] konnten den Wert für die Bandlücke durch Strom-Spannungskennlinien aus STM-Messungen bestätigen. Die Lage des HOMOs für TPD wird in der Literatur mit

-5,4 eV und die des LUMOs mit -2,3 eV angegeben [43]. Die Differenz beträgt damit 3,1 eV. Der Wert für TPD konnte nach Tauc mit $E_g = 3,02\text{eV}$ bestimmt werden. Auf Grund dieser Beispiele kann angenommen werden, dass die Methode nach Tauc auch für organische Halbleiter zu reproduzierbaren und mit anderen Methoden überprüfba-

4.1 Bestimmung der elektronischen Energieniveaus und der Fluoreszenzquantenausbeute

ren Ergebnissen führt. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die Werte von E_g für eine Auswahl der mesogenen Halbleiter. Zu beachten ist, dass die Größe der Bandlücke innerhalb einer Substanzklasse annähernd gleich ist - entsprechend den spektroskopischen Eigenschaften.

Tabelle 4.1: Wellenlängen λ maximaler Absorption verdünnter Lösungen ausgewählter Verbindungen und ihre Bandlücken E_g gemäß der Auswertung nach Tauc.

Substanz	λ/nm	E_g/eV
PeC2	473	2,25
PeC26	472	2,21
PyC2	394	2,67
PyC26	397	2,6
T3C3	280	3,63
T3C5	293	3,64
BPe-1	466	2,25
BPe-2	466	2,12
PIN-10	525	1,86
S-13	526	1,93

4.1.2 Cyclovoltammetrie

Nachdem die Bandlücke E_g , der energetische Abstand zwischen HOMO und LUMO bestimmt wurde, ist der nächste Schritt die Bestimmung der absoluten Lage des HOMOs. Als Methode bietet sich die Cyclovoltammetrie an, die auf Grund der fingerprint-artigen elektrochemischen Eigenschaften von Substanzen auch elektrochemische Spektroskopie genannt wird [52].

Abbildung 4.4 zeigt als Beispiel das Cyclovoltammogramm der Substanz Fluo-1. Aus den Redoxpeaks kann die energetische Lage des HOMOs gemäß der Gleichung 4.1 berechnet werden [10]:

$$E_{HOMO} = -(4,6 \pm 0,1) \text{ eV} - U_{CV} \frac{eV}{V} \quad (4.1)$$

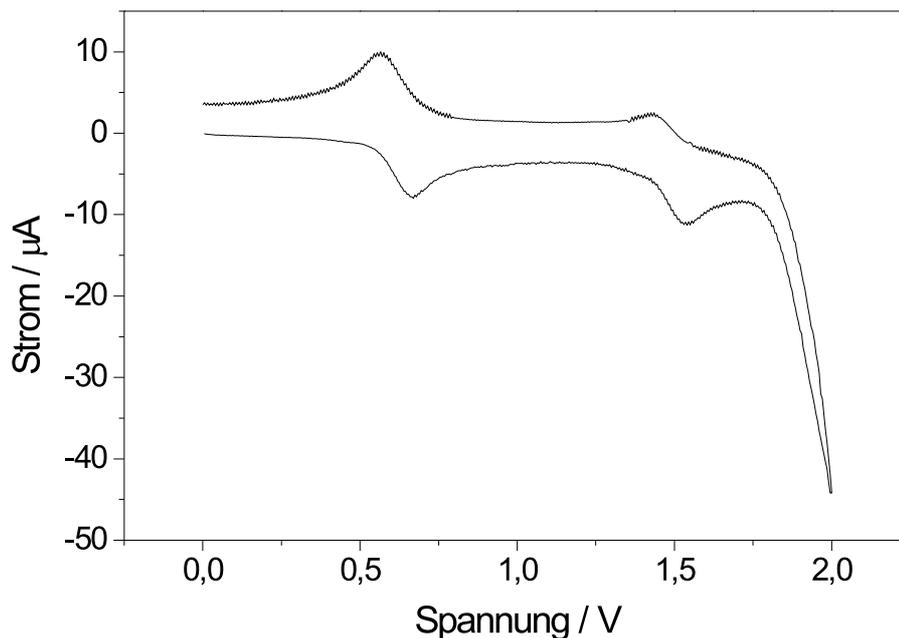


Abbildung 4.4: Cyclovoltammogramm des Fluorenderivats Fluo-1. Der linke Peak ist der Ferrocenpeak, der bei 0,62 V liegt. Daher müssen alle Werte um 0,22 V reduziert werden.

wobei U_{CV} das Redoxpotential der Substanz gegen die Normal-Wasserstoff-Elektrode ist. In Tabelle 4.2 ist die jeweilige Lage der HOMOs verschiedener Substanzen zusammengefasst. Mit Hilfe der Bandlücke E_g kann die Lage des LUMOs berechnet werden.

Tabelle 4.2: Redoxpotential, E_{HOMO} und E_{LUMO} ausgewählter Verbindungen.

Substanz	U_{CV}/V	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV
PeC2 [10]	1,45	-6,1	-3,85
PeC26	1,43	-6,0	-3,8
TPD [10]	0,92	-5,5	-2,48
Fluo-1	1,27	-5,9	-2,87

4.1.3 Fluoreszenz gelöster Proben

Das Auftreten von Photolumineszenz bei einer Substanz ist eine Voraussetzung für elektrolumineszierendes Verhalten. In diesem Abschnitt wird daher näher auf das Fluoreszenzvermögen der untersuchten mesogenen Verbindungen eingegangen. Am Beispiel des 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäureoctylester (PeC₈) in Abbildung 4.5 soll demonstriert werden, was allgemein für die Perylen- und Pyrenderivate gilt:

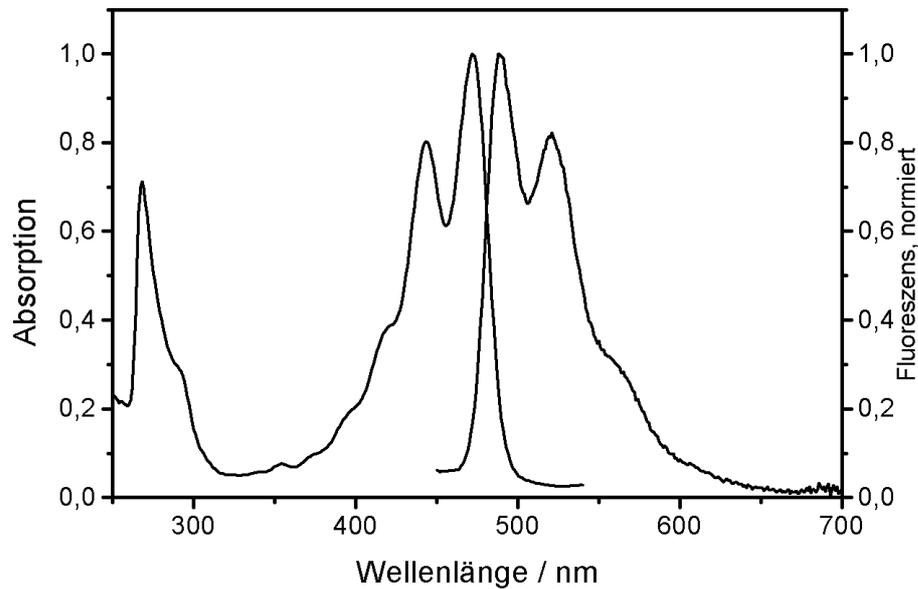


Abbildung 4.5: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (bei größeren Wellenlängen) einer verdünnten Lösung von PeC₈ in Chloroform

Zwar sind zwei Absorptionsbanden vorhanden, aber nur eine Emissionsbande, die dementsprechend durch beide Absorptionsvorgänge angeregt wird. Vernachlässigt man die höherenergetische Absorptionsbande, so verhalten sich Emissions- und Absorptionsspektren wie Bild und Spiegelbild. Daraus kann gefolgert werden, dass sowohl im Anregungs- als auch im Grundzustand der energetische Abstand zwischen den Schwingungsniveaus gleich ist. Das Fluoreszenzspektrum des Esters PeC₈ hat zwei Maxima bei 489 nm und 520 nm und eine Schulter bei circa 560 nm. Auch Hertmanowski et al. [58] haben etha-

4 Ergebnisse

nolische Lösungen der Perylenderivate PeC4 bis PeC8 untersucht und beobachten nur geringfügige Abweichungen von diesen Werten. Der Grund dafür ist eine unterschiedliche Wechselwirkung der fluoreszierenden Moleküle im angeregten Zustand mit den verschiedenen Lösungsmitteln.

Aus den Fluoreszenzspektren der Verbindungen kann die Quantenausbeute mit Hilfe der in Abschnitt 3.2.1 geschilderten Methode bestimmt werden. Als Standard wurde Perylen mit einer Quantenausbeute von 0,98 verwendet [59]. Tabelle 4.3 zeigt die Quantenausbeute Φ verschiedener Substanzen.

Tabelle 4.3: Quantenausbeute Φ ausgewählter Verbindungen. Die Werte für unsubstituiertes Perylen, Pyren, Triphenylen und Fluoren wurden der Referenz [59] entnommen.

Substanz	Φ	Substanz	Φ	Substanz	Φ
PeC2	1,0	PyC2	0,22	BPe-1	0,77
PeC3	0,97	PyC6	0,47	BPe-2	0,73
PeC4	1,0	PyC26	0,18	S-13	0,99 [46]
PeC5	1,0	T3C2	0,11	PIN-10	0,98
PeC6	0,76	T3C3	0,08	T6S6	0,14
PeC7	0,96	T3C4	0,08	Perylen	0,98
PeC8	0,98	T3C5	0,09	Pyren	0,32
PeC9	0,95	T3C26	0,11	Triphenylen	0,09
PeC26	0,91	Fluo-1	0,82	Fluoren	0,8

Die Perylenderivate haben eine sehr hohe Quantenausbeute, während die Pyrenderivate eine mittlere und die Triphenylenderivate nur eine schwache Fluoreszenzausbeute zeigen. Die Perylendiimide zeigen ebenfalls eine hohe Quantenausbeute. Die Ausbeute Φ der untersuchten Derivate liegt im Bereich der jeweiligen unsubstituierten Verbindungen. Wie in Kapitel 3.2.1 geschildert, wird bei der Fluoreszenzquantenausbeute ein Fehler von 10 % angenommen. In der Literatur schwankt der Wert für Perylen von 0,98 bis 0,89, für Fluoren sogar von 0,54 bis 0,8 [59].

Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass die Verbindung PeC2 eine gute, die Pyrenderivate nur eine schwache und die Triphenylenderivate keine Elektrolumineszenz zeigen

[10]. Letzteres kann auf die geringe Fluoreszenzquantenausbeute (s. Tabelle 4.2) zurückgeführt werden. Der Grund dafür liegt darin, dass in die Effizienz einer OLED η_{OLED} die Effizienz η_{S} des strahlenden Zerfalls der Excitonen eingeht, die in erster Näherung mit der Fluoreszenzquantenausbeute übereinstimmt.

4.2 Excimerenfluoreszenz

4.2.1 Fluoreszenz fester Proben

Da OLEDs aus dünnen organischen Schichten aufgebaut werden, wurde auch die Fluoreszenz fester, dünner Filme untersucht, die durch thermisches Verdampfen der Substanzen auf Glassubstrate hergestellt wurden. Häufig verlieren Stoffe, die in Lösung gut fluoreszieren, diese Eigenschaft im festen Zustand. Wie in Abbildung 4.6 beispielhaft für PyC26 dargestellt, fluoreszieren die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten mesogenen Substanzen aber auch im festen Zustand. Abbildung 4.6 enthält das Fluoreszenzspektrum des

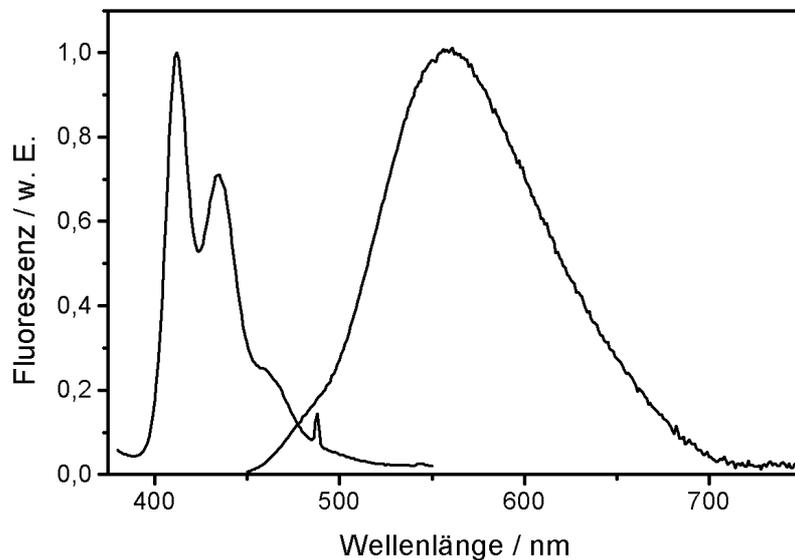


Abbildung 4.6: Fluoreszenzspektrum einer verdünnten Lösung von PyC26 und einer festen Probe mit einer Schichtdicke von 55 nm.

4 Ergebnisse

in Chloroform gelösten PyC26 und der reinen Substanz. An die Stelle der blauen Fluoreszenz, deren Spektrum eine Schwingungsfeinstruktur zeigt, tritt eine um ca. 150 nm rotverschobene, breite, strukturlose Bande. Das Auftreten solch einer Bande ist ein typisches Merkmal für eine Excimerenfluoreszenz, wie sie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben wird.

Der Ester PyC26 mit den verzweigten Alkylketten ist bei Raumtemperatur flüssigkristallin und bildet eine kolumnare Phase. In einer kolumnaren Phase liegen die Moleküle direkt übereinander, was die Bildung angeregter Dimer bzw. höherer Aggregate begünstigt. Die aromatischen Grundgerüste können sich hier auf den nötigen Mindestabstand nähern. Im Absorptionsspektrum der reinen Substanzen tritt keine neue Bande auf. Dies

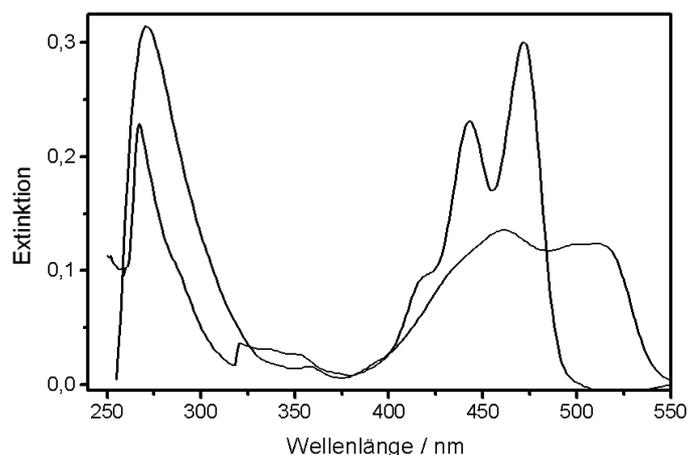


Abbildung 4.7: Absorptionsspektrum einer verdünnten Lösung von PeC2 und einer festen Probe.

ist ein weiterer Hinweis auf die Bildung von Excimeren, denn diese sind im Grundzustand nicht stabil. In Abbildung 4.7 sind die beiden Absorptionsspektren von PeC2 im gelösten und im reinen Zustand zusammengestellt. Das Absorptionsspektrum der festen Probe ist breiter als das Spektrum der Lösung, aber es zeigt keine neue Bande. Deshalb kann gefolgert werden, dass im Grundzustand kein stabiles Dimer gebildet wird. Damit kann die beobachtete rotverschobene Fluoreszenz auf die Bildung von Excimeren zurückgeführt werden.

Die Verbreiterung des Absorptionsspektrum bei einer festen Probe im Vergleich zu einer gelösten wird häufig bei Farbstoffen beobachtet [60]. Excimerenbildung wird häufig bei Kristallen von organischen Substanzen wie Pyren, Perylen und Benzperylen beobachtet [20].

4.2.2 Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz

Die Bildung von Excimeren wird nicht nur bei Kristallen aromatischer Kohlenwasserstoffe beobachtet, sondern auch bei Lösungen dieser Verbindungen bei hinreichend hoher Konzentration. Abbildung 4.8 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Photolumineszenz von PyC26.

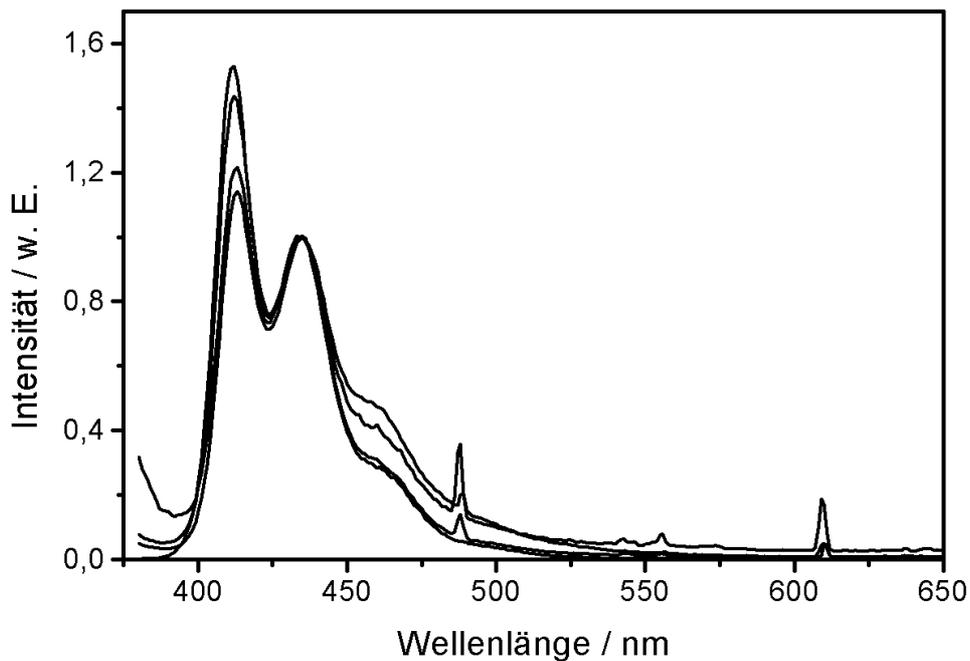


Abbildung 4.8: Fluoreszenzspektren bei verschiedenen Konzentrationen von PyC26 in Chloroform. Die Konzentrationen betragen $1 \cdot 10^{-5}$ M, $1 \cdot 10^{-4}$ M, $1 \cdot 10^{-3}$ M und $5 \cdot 10^{-3}$ M.

4 Ergebnisse

Die Spektren zeigen eine deutliche Verzerrung, da mit steigender Konzentration die Reabsorption von kurzwelligem Fluoreszenzlicht eintritt. Das Fluoreszenzspektrum und das Absorptionsspektrum überschneiden sich an dieser Stelle. Daher nimmt die gemessene Intensität des Peaks bei 412 nm scheinbar relativ zum zweiten Peak bei 436 nm ab. Um solche konzentrationsabhängigen Effekte zu vermeiden, wurden die Messungen mit Dreiecksküvetten durchgeführt, bei denen der Anregungsstrahl nicht die Hälfte der Küvette durchdringen muss im Gegensatz zu den klassischen viereckigen Küvetten. Auf diese Weise kann die Fluoreszenz an der Oberfläche der Dreiecksküvette abgenommen werden, ohne dass das kurzwellige Fluoreszenzlicht von dem hinteren Teil der Probe absorbiert wird. Die Spektren zeigen allerdings, dass der Fehler durch die Reabsorption nur abgeschwächt werden konnte.

Oberhalb einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ M [17], bei der bei Pyren bereits eine deutliche Excimerenbildung auftritt (s. Abbildung 2.2), findet sie bei den Derivaten nicht statt. Der Grund dafür kann in den flexiblen Seitenketten liegen, die eine genügend große Annäherung der Moleküle auf 300 - 350 pm [19] unmöglich macht. Dieser Grund wird auch angeführt um zu erklären, warum beim N, N-Dimethylphenanthren-9-carboximid keine Excimerenbildung stattfindet, während bei dem planaren Phenanthrenlacton und dem Phenanthrenlactam eine Excimerenfluoreszenz auftritt [61]. Schon beim Übergang vom Benzol zum Toluol nimmt die Tendenz zur Excimerenbildung deutlich ab, beim para-Xylen tritt kaum noch Excimerenfluoreszenz auf [55]. Angesichts der Beobachtung, dass die Derivate des Pyrens auch in relativ konzentrierten Lösungen keine Excimere bilden, ist die Bildung dieser Dimere im festen Zustand besonders bemerkenswert.

4.2.3 Schichtdickenabhängigkeit der Fluoreszenz

Da bei festen, reinen Proben Excimerenfluoreszenz auftritt, in Lösung nicht oder vielleicht nur bei extrem hohen Konzentrationen, sollte eine systematische Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit der Fluoreszenz Klarheit über die Bildung von Excimeren bringen. Dafür ist es notwendig, Schichtdicken aufzudampfen, die so dünn sind, dass es noch ausreichend viele vereinzelte Moleküle gibt, die Monomerenfluoreszenz zeigen können.

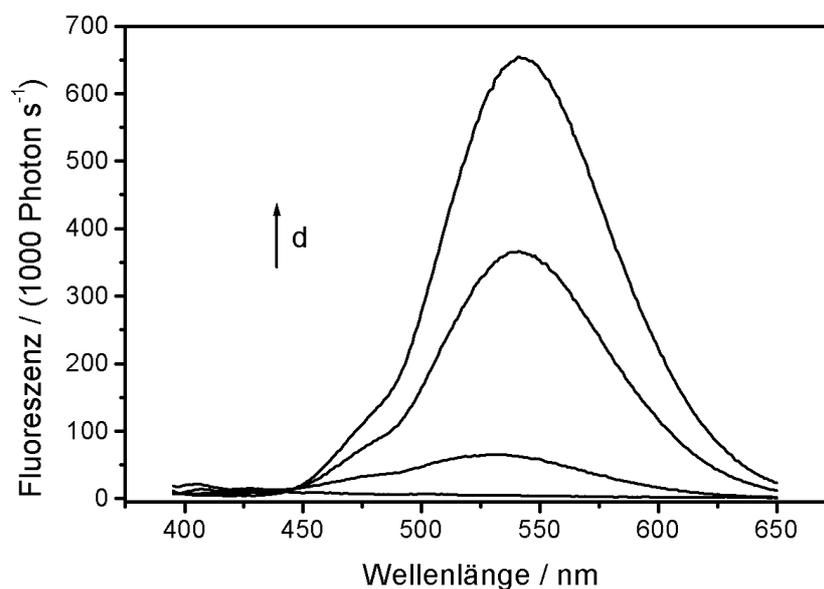


Abbildung 4.9: Fluoreszenzspektren von PyC26 mit steigender Schichtdicke von 0,6 nm; 1,1 nm; 2,9 nm und 4,9 nm. Mit steigender Schichtdicke (Pfeilrichtung) nimmt die Intensität der Excimerenbande zu.

Abbildung 4.9 zeigt, dass tatsächlich, wie erwartet, die Intensität der Excimerenfluoreszenz mit zunehmender Schichtdicke zunimmt. Bei der geringsten Schichtdicke von 0,6 nm wird das Fluoreszenzspektrum noch von Monomerenfluoreszenz dominiert, während bereits bei einer Schichtdicke von 1,1 nm die Intensität der Excimerenfluoreszenz die der Monomerenfluoreszenz überwiegt. Die Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 4.10 zeigt die Abnahme der Monomerenfluoreszenz mit zunehmender Schichtdicke. In dem Maße,

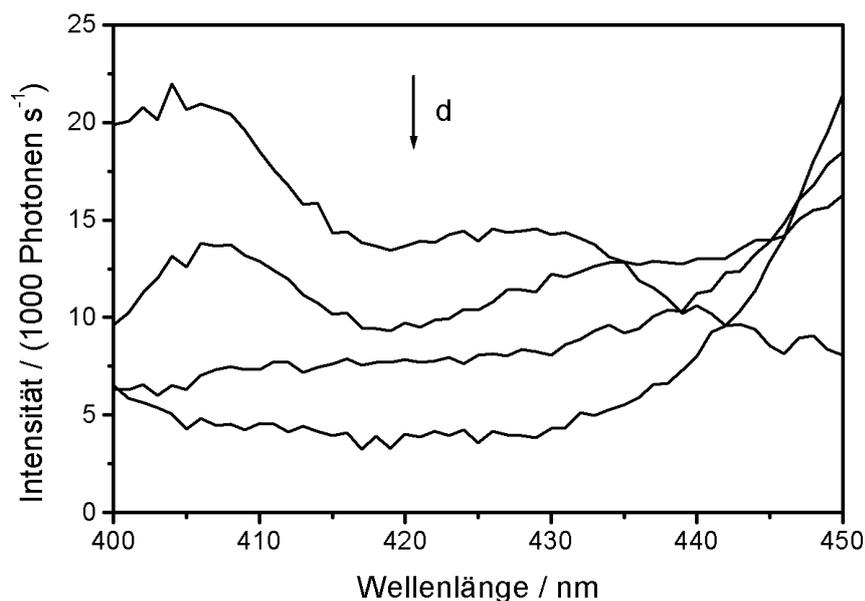


Abbildung 4.10: Ausschnittsvergrößerung der Fluoreszenzspektren aus Abbildung 4.9. Mit steigender Schichtdicke (Pfeilrichtung) nimmt die Monomerenfluoreszenz ab.

wie die Monomerenfluoreszenz abnimmt, nimmt die Excimerenfluoreszenz zu. Die Wellenlänge der Monomerenfluoreszenz beträgt 405 nm, was der einer Lösung von PyC26 ungefähr entspricht. Die geringfügigen Unterschiede können durch den Einfluss des Lösungsmittels (Chloroform) erklärt werden. Durch Schichtdickenvariation bei PyC26 kann also das gleiche Ergebnis wie durch Konzentrationsänderung bei unsubstituierten Pyren erzielt werden.

Die Löschung der Monomerenfluoreszenz und der Anstieg der Excimerenfluoreszenz konnten auch von der Arbeitsgruppe Bauman [58] erzielt werden, allerdings wurden von dieser Arbeitsgruppe Langmuir-Blodgett-Filme untersucht. Puech et al. [62] konnten ebenfalls an thermisch aufgedampften Filmen zeigen, dass die Bildung von Excimeren abhängig von der Rauigkeit des Substrats ist. Mit steigender Rauigkeit des Substrats ist die Monomerenfluoreszenz ausgeprägter.

4.2.4 Triphenylenderivate

Excimerenfluoreszenz lässt sich bei den Perylen-, Pyren-, Benzperylen- und Perylen-diimidderivaten beobachten. Eine Ausnahme bilden die Triphenylenderivate. Wie Ab-

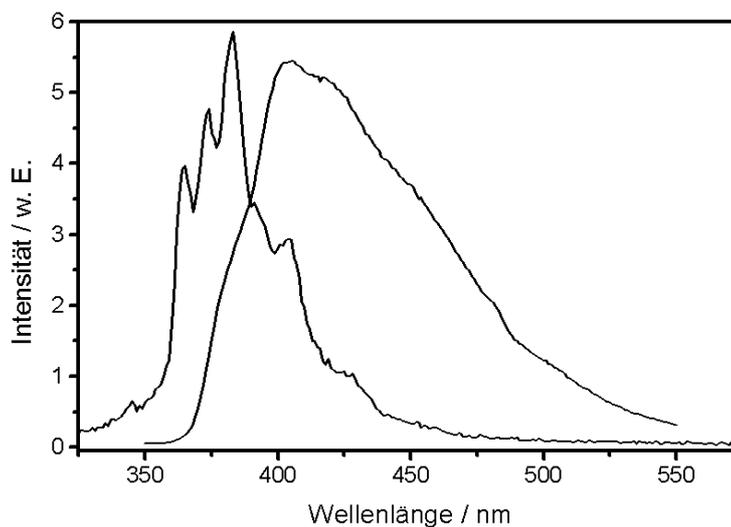


Abbildung 4.11: Fluoreszenzspektrum einer verdünnten Lösung von T3C2 und einer festen Probe.

Abbildung 4.11 zeigt, tritt bei der Untersuchung der Festkörperfluoreszenz keine neue, rotverschobene Bande auf. Stattdessen nimmt die gemessene Intensität der drei Peaks im Spektrum der Lösung bei 365 nm, 374 nm und 383 nm ab, es bleibt nur noch eine Schulter im Festkörperspektrum übrig. Die Schultern bei 405 nm und 422 nm im Festkörperspektrum korrespondieren mit Peaks im Spektrum der Lösung. Die Form des Fluoreszenz-Festkörperspektrums ist typisch für Konzentrationsquenching durch Reabsorption. Das Fluoreszenz- und das Absorptionsspektrum überschneiden sich, so dass der Teil des Fluoreszenzspektrums bei kleineren Wellenlängen wieder absorbiert wird. Wegen der geringen Fluoreszenzquantenausbeute wird dieser Teil des Fluoreszenzlichts komplett gelöscht. Entsprechende Beobachtungen wurden von Schouwink et al. [21] bei N,N'-Bis(2,6-xylyl)-perylen-3,4,9,10-bis(dicarboximid) gemacht. Bei dieser Verbindung wird die Hinderung der Excimerenbildung im Festkörperspektrum auf die voluminösen

Xylol-Gruppen zurückgeführt. Die Substitution der Triphenylenderivate mit den Alkylestern kann aber nicht der Grund für das Ausbleiben der Excimerenbildung sein, da sie die Excimerenbildung bei den anderen untersuchten Substanzklassen nicht verhindert.

4.2.5 Farborte der Fluoreszenz

In Abbildung 4.12 sind die Farborte der Excimerenfluoreszenz und der Monomerenfluoreszenz der Perylen-, Pyren- und Triphenylenderivate in einem Dreiecksdiagramm zusammengestellt (vgl. Kapitel 6.2). Die Abbildung zeigt, dass die Lage der Alkylseitenketten nur einen geringen Einfluss auf die Monomerenfluoreszenz hat, aber einen großen Einfluss auf die Wellenlänge und den Farbort der Fluoreszenz der Excimere. Daher

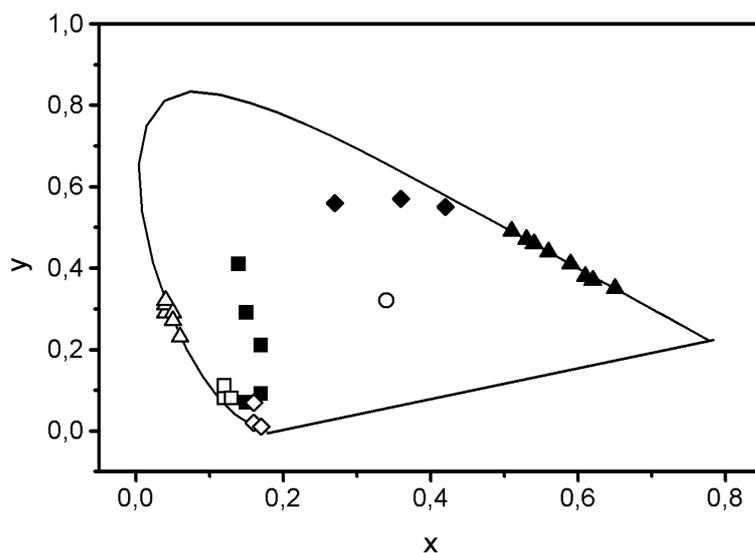


Abbildung 4.12: Farborte der Fluoreszenz: \circ Unbuntpunkt, \square Triphenylenderivate, \triangle Perylen und \diamond Pyrenderivate. Die ausgefüllten Symbole beziehen sich auf Excimerenfluoreszenz, die nicht ausgefüllten auf die Fluoreszenz von Lösungen der entsprechenden Substanzen.

können mit Hilfe der untersuchten Verbindungsklassen OLEDs mit sehr unterschiedlicher Farbe, und mit Hilfe von zwei Emitttern sogar OLEDs mit nahezu weißer Emission hergestellt werden [42].

4.3 Polarisationspektroskopie

4.3.1 Polarisationsgrad

Zur Bestimmung der Lage der Übergangsdipolmomente wurde die Wellenlängenabhängigkeit des Polarisationsgrades bestimmt. Dazu wurde eine $1 \cdot 10^{-5}$ M Lösung der Verbindung PeC2 in Glycerin bei Raumtemperatur verwendet. Es wurden zwei Anregungsspektren mit den Polarisator-Analysator-Einstellungen vertikal-vertikal und vertikal-horizontal gemessen. Aus diesen kann der Polarisationsgrad gemäß Gleichung 2.42 berechnet werden.

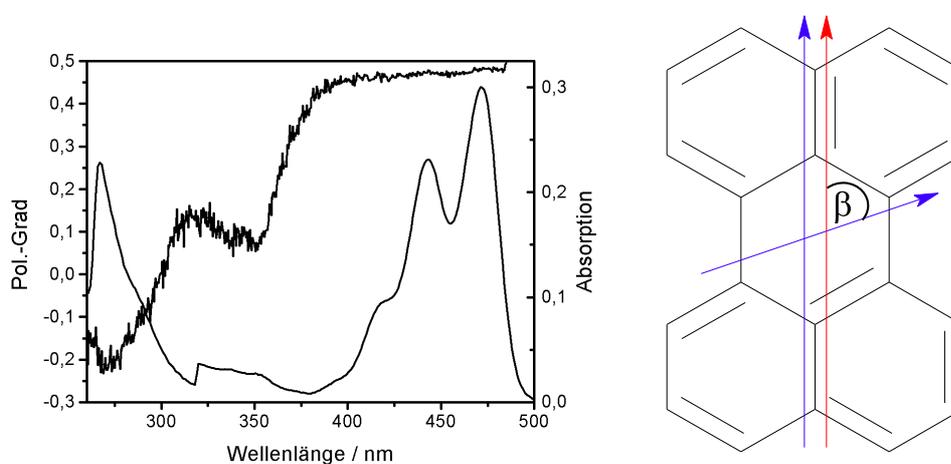


Abbildung 4.13: a) Polarisationsgrad und Absorptionsspektrum von PeC2. b) Lage der Übergangsdipolmomente im Perylengerüst; blau ist das der Absorption, rot das der Emission dargestellt.

Zur Verdeutlichung wurde in Abbildung 4.13 der Polarisationsgrad mit dem Absorptionsspektrum von PeC2 unterlegt. Aus der Abbildung wird deutlich, dass der Polarisationsgrad annähernd sein Maximum von $P = 0,5$ bei der niedrigerenergetischen Absorptionsbande erreicht. Das bedeutet, dass das Übergangsmoment der Emission, das bei diesen Wellenlängen angeregt wird, parallel zu dem der Absorption ist. Der Polarisationsgrad bei Anregung durch die kurzwellige Absorptionsbande erreicht den Wert $P = -0,23$, was in etwa einem Winkel von $\beta = 71^\circ$ zwischen Übergangs- und Absorptions-

moment entspricht. Aus diesen Werten folgt für die verschiedenen Übergangsmomente eine Orientierung im Molekül, wie sie in Abbildung 4.13 dargestellt ist. Die gemessenen Werte für den Polarisationsgrad stimmen sehr gut mit denen von Shinitzky et al. für Perylen in Propandiol bei -50°C überein [63]. Als Grund dafür, warum der Winkel β von 90° abweicht, werden Torsionsschwingungen im angeregten Zustand diskutiert [59].

4.3.2 Orientierungsschichten aus PTFE

Wie in Kapitel 2.5.3 beschrieben, können Flüssigkristalle auf zwei Arten orientiert werden: homöotrop und planar. Um eine planare Orientierung diskotischer Flüssigkristalle zu erhalten, wurde eine Apparatur konstruiert, mit der Poly-[tetrafluoroethylen] auf Glassubstrate aufgebracht werden kann (vgl. Kapitel 3.3.2).

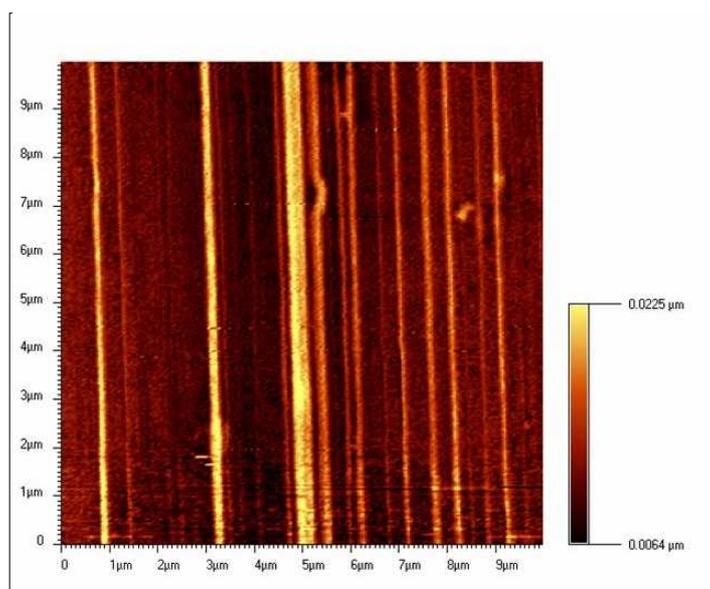


Abbildung 4.14: AFM-Aufnahme eines mit PTFE-beschichteten Glassubstrats.

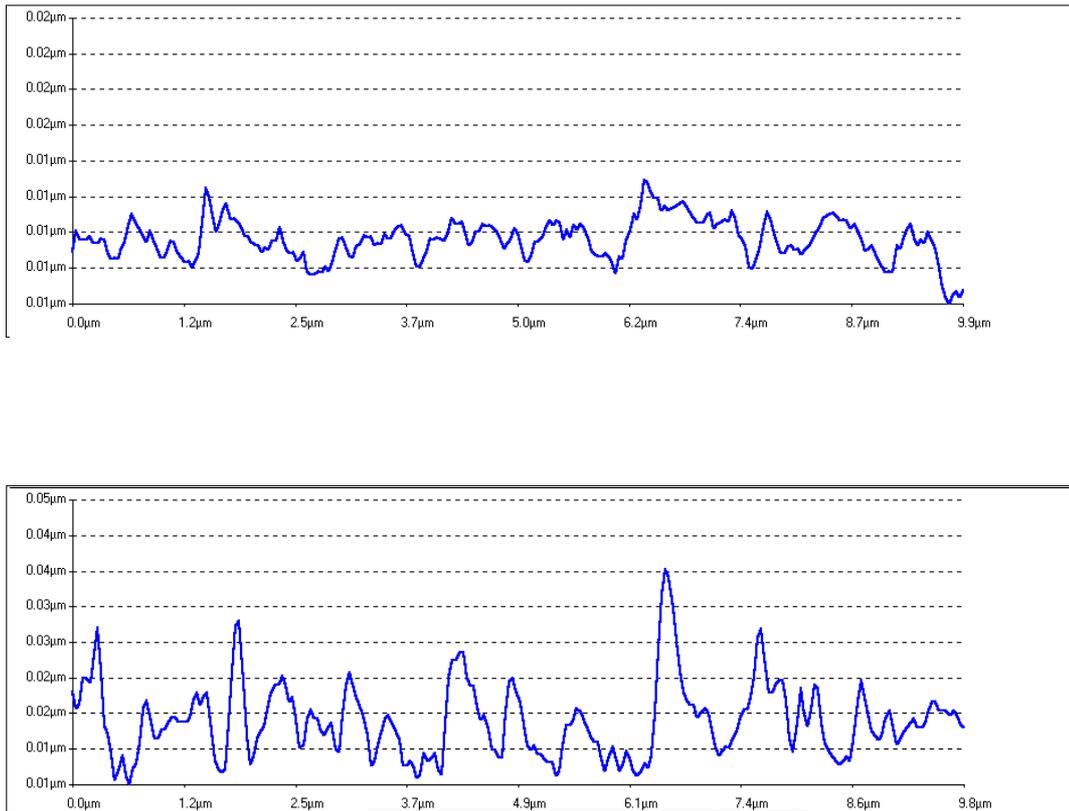


Abbildung 4.15: Querschnittsprofile zweier mit PTFE beschichteten Glassubstrate.
Oben 130 °C, unten 275 °C

Die Topographie-Aufnahme durch Atomic-Force-Microscopy, AFM, im Pulsed-Force-Modus zeigt, dass sich durch das Reiben PTFE in Form von langen, schmalen Graten auf der Substratoberfläche abscheidet. Je höher die Beschichtungstemperatur gewählt wird, umso höher werden die Grate. Diese Beobachtung wurde auch von anderen Arbeitsgruppen gemacht [64].

Neben der topologischen Charakterisierung der PTFE-Schicht interessiert vor allem der Einfluss der Parameter Anpressdruck, Geschwindigkeit und Temperatur auf die Fähigkeit zur Orientierung von Flüssigkristallen. Dieses Orientierungsvermögen wurde zunächst mit Hilfe eines calamitischen Flüssigkristalls charakterisiert. Dazu wurden die PTFE-Schichten bei verschiedenen Werten der Temperatur, des Druckes und der Geschwindigkeit auf das Glassubstrat aufgebracht. Die beschichteten Glassubstrate wurden mit einem Deckglas abgedeckt. Die so hergestellten Zellen wurden mit dem nema-

4 Ergebnisse

tischen Flüssigkristall 4-(4-Pentylcyclohexyl)-benzonitril (PCH5) durch Kapillarkräfte gefüllt. In dem Flüssigkristall wurde der fluoreszierende Farbstoff 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben (DANS) zu 0,11% gelöst. Bei einer guten Orientierungsschicht wird der Flüssigkristall nicht halbkreisförmig in die Zelle gesaugt, sondern streifenförmig. Das bedeutet, dass die Zellen bevorzugt parallel zur Reibrichtung gefüllt werden.

Durch die einheitliche Orientierung der Moleküle werden auch die Übergangsmomente der Absorption und Emission angeordnet. Für die Messung des Dichroismus der Fluoreszenz wurden die Proben mit vollständig unpolarisiertem Licht angeregt und der Polarisationszustand des emittierten Fluoreszenzlichts wurde analysiert. Dafür sind jeweils zwei Fluoreszenzspektren mit einer Analysatorstellung parallel und mit einer Analysatorstellung senkrecht zur Reibrichtung gemessen worden. Aus den Intensitäten kann dann das dichroitische Verhältnis D berechnet werden.

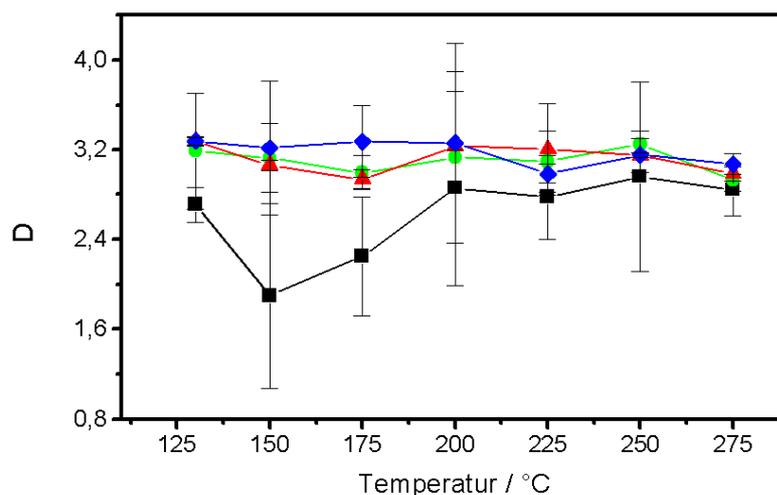


Abbildung 4.16: Abhängigkeit des dichroitischen Verhältnisses vom Anpressdruck bei verschiedenen Temperaturen. Das Symbol ■ steht für die Messreihe ohne zusätzliches Gewicht, ● für die Messreihe mit einem zusätzlichen Gewicht von 2 kg, ▲ für 3 kg und ◆ für 4 kg. Die Punkte stehen für Mittelwerte aus drei Messungen, die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar. Die Linien sind Führungslinien für die Augen.

Die größte Intensität wird bei einer Analysatorstellung parallel zur Reibrichtung gemessen. Dieses Ergebnis entspricht der Erwartung bei einer planaren Orientierung eines calamitischen Flüssigkristalls, bei dem die Übergangsmomente parallel zum Direktor liegen.

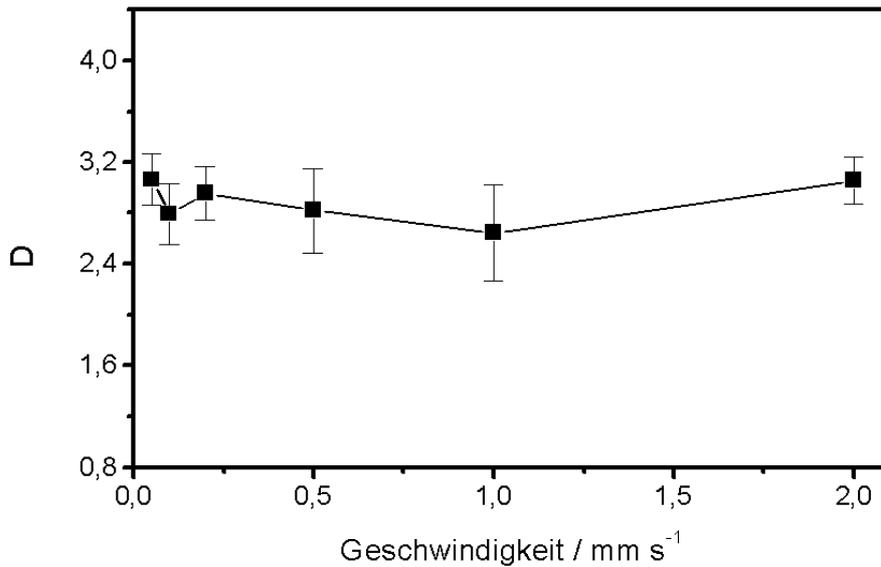


Abbildung 4.17: Dichroitisches Verhältnis in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Beschichtung.

Abbildung 4.16 zeigt die Abhängigkeit des dichroitischen Verhältnisses von der Temperatur bei verschiedenem Anpressdruck. Das erzielte dichroitische Verhältnis zeigt nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur. Ab einem zusätzlichen Gewicht von zwei Kilogramm, das auf den PTFE-Stab lastet, hat die Beschichtungstemperatur keinen entscheidenden Einfluss mehr auf das erzielte dichroitische Verhältnis.

Abbildung 4.17 zeigt die Abhängigkeit des dichroitischen Verhältnisses von der Geschwindigkeit, mit der der PTFE-Stab über das Glassubstrat gerieben wird. Die Geschwindigkeit wurde von 0,05 bis 2 mm s⁻¹ variiert. Es ist kein signifikanter Einfluss zu erkennen.

Im Schnitt wurde ein dichroitisches Verhältnis von 3,2 erreicht, was gemäß Gleichung 2.60 einem Ordnungsgrad von 0,42 entspricht. Wird nicht nur das Substrat, sondern auch das Deckglas mit PTFE beschichtet, wird ein D-Wert von 4,1 erzielt, was einem Ordnungsgrad von 0,61 gleichkommt.

4.3.3 Absorptionsdichroismus

Nach den einleitenden Untersuchungen an calamitischen nematischen Phasen wurden die folgenden Ergebnisse an diskotischen Molekülen erzielt. Es wurden 55 nm dicke Schichten von PeC2 und PeC26 thermisch auf Substrate aufgedampft, die zuvor bei verschiedenen Temperaturen mit PTFE beschichtet worden waren. Für die Messung des Absorptionsdichroismus wurden die Proben, analog zu dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Experiment, mit unpolarisiertem Licht bestrahlt. Es wurde der Polarisationszustand des transmittierten Lichts analysiert, indem der Analysator vertikal und horizontal zur Reibrichtung der Probe eingestellt wurde.

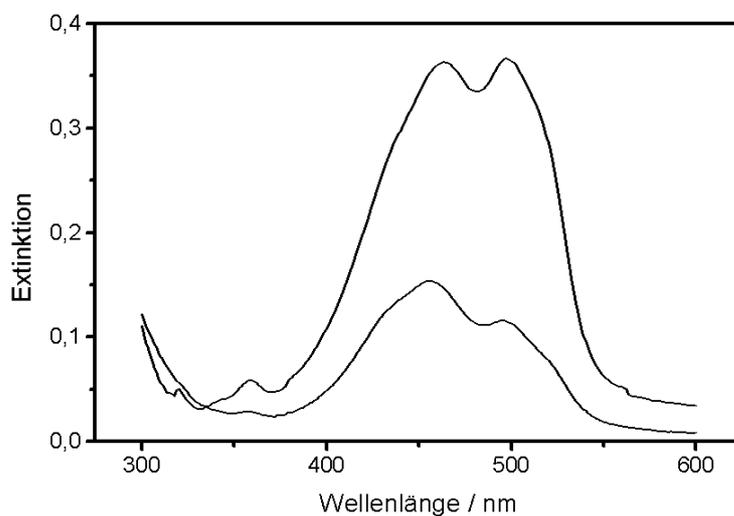


Abbildung 4.18: Absorptionsspektren der Substanz PeC2 bei verschiedenen Analysator-einstellungen. Die Beschichtungstemperatur betrug 175°C bei einer Reibgeschwindigkeit von 1 mm s^{-1} .

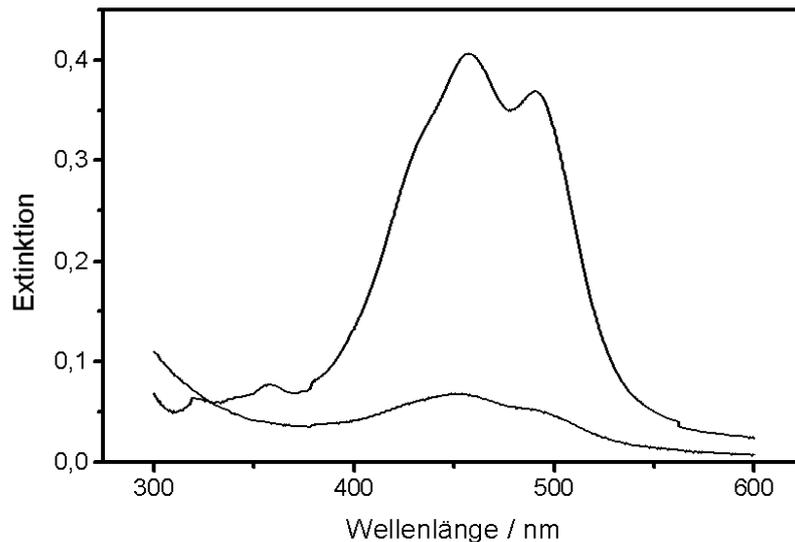


Abbildung 4.19: Absorptionsspektren der Substanz PeC26 bei verschiedenen Analyseinstellungen. Die Beschichtungstemperatur betrug 175°C bei einer Reibgeschwindigkeit von 1 mm s^{-1} .

Entsprechend der Abbildung 4.18 beträgt das dichroitische Verhältnis D für das PeC2 in diesem Beispiel $D = 3,2$ bei der Wellenlänge $\lambda = 497\text{ nm}$. Für das PeC26 (vgl. Abbildung 4.19), das im Gegensatz zum PeC2 bei Raumtemperatur eine flüssigkristalline Phase zeigt, beträgt der Wert $D = 7,2$ bei gleichen experimentellen Bedingungen. Dieser Wert entspricht einem Ordnungsgrad von $S = 0,81$. Generell lassen sich beim PeC26 höhere dichroitische Verhältnisse erreichen, weil die bei Raumtemperatur flüssigkristalline Substanz PeC26 während des Verdampfungsprozesses mehr Zeit zum Orientieren hat als das aus der Gasphase kristallisierende PeC2. Die maximale Absorption findet senkrecht zur Reibrichtung statt, denn das Übergangsdipolmoment der Absorption befindet sich in der Molekülebene, die sich bei der planaren Orientierung diskotischer Moleküle senkrecht zur Substratoberfläche und damit senkrecht zur Reibrichtung befindet.

Abbildung 4.20 zeigt schematisch die Orientierung der Moleküle auf dem mit PTFE beschichteten Substrat und die Lage des Übergangsdipolmomentes bezüglich der Reibrichtung.

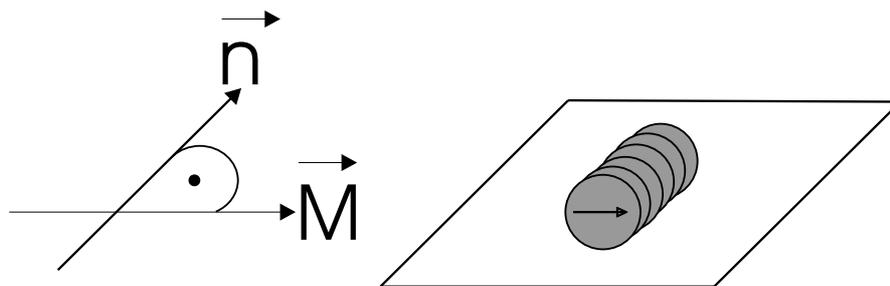


Abbildung 4.20: Orientierung eines diskotischen Flüssigkristalls auf einem mit PTFE beschichteten Glassubstrat. Der Direktor \tilde{n} entspricht der Reibrichtung. Die Projektion des Übergangsmomentes \tilde{M} (Pfeil im Molekül) besitzt immer eine Komponente senkrecht zur Reibrichtung, auch wenn sich das Molekül um die Säulenachse dreht.

Zimmermann et al. haben ein flüssigkristallines Triphenylenderivat untersucht und beobachten ebenfalls, dass das Licht mit senkrechter Polarisierung bevorzugt absorbiert wird [37].

4.3.4 Fluoreszenzdichroismus

Die Orientierung der Moleküle und damit des Übergangsmomentes der Absorption bewirkt, dass auch die emittierte Fluoreszenz polarisiert ist. Zur Untersuchung dieses Effekts wurden die Proben mit unpolarisiertem Licht angeregt. Es sind die Intensitäten der beiden Fluoreszenzkomponenten gemessen worden, deren elektrische Feldkomponente parallel und senkrecht zur Reibrichtung emittiert wird.

In Abbildung 4.21 sind die Fluoreszenzspektren bei den beiden Analysatorstellungen parallel und senkrecht für PeC2 und PeC26 dargestellt. Die Proben für diese Abbildung sind dieselben wie für den Absorptionsdichroismus. Die maximale Intensität der Fluoreszenz ist die Komponente, die senkrecht zur Reibrichtung und damit parallel zur Richtung der maximalen Absorption ist. Zur Berechnung von D wurde die Gesamtintensität durch Integration ermittelt. Das kristalline PeC2 hat mit $D = 1,92$ einen kleineren Fluoreszenzdichroismus im Vergleich zum PeC26 mit $D = 4,43$. Dieses Ergebnis entspricht dem bei der Absorption. Bei beiden Substanzen wird deutlich, dass die Werte

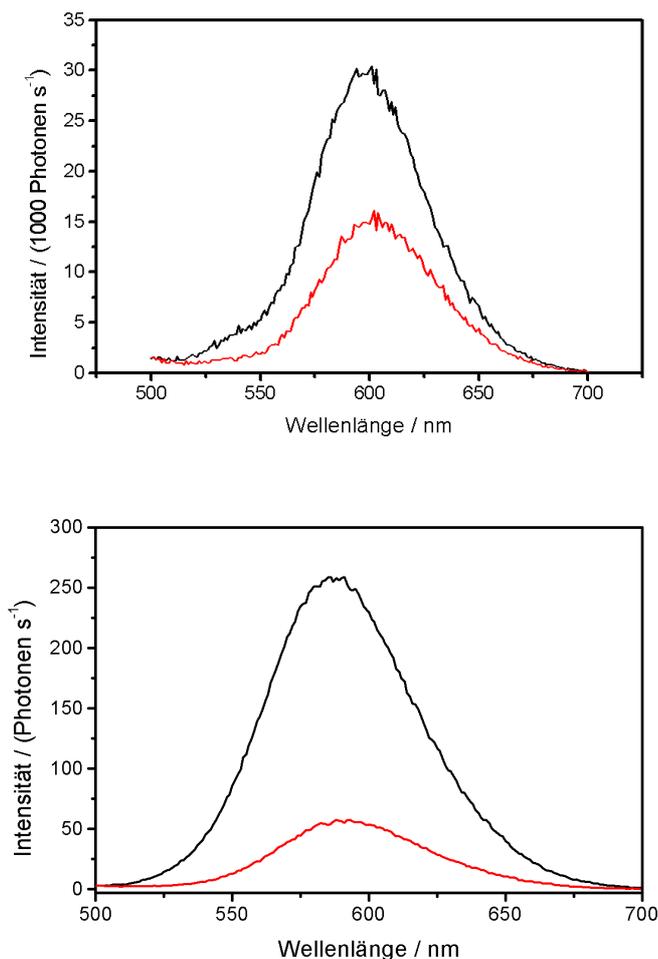


Abbildung 4.21: Fluoreszenzspektren zweier Substanzen bei verschiedenen Analysator-einstellungen; oben: PeC2, unten: PeC26. Die Beschichtungstemperatur betrug 175°C bei einer Reibgeschwindigkeit von 1 mm s^{-1} .

des Fluoreszenzdichroismus kleiner sind, als die entsprechenden Werte des Absorptionsdichroismus. Zimmermann et al. messen einen Wert für den Absorptionsdichroismus in Höhe von $D = 6,5$ und für den Fluoreszenzdichroismus von $D = 3$ [37]. Kleinere Werte für den Fluoreszenzdichroismus werden häufig beobachtet [8], [65]. Als Grund kann angenommen werden, dass durch die Anregung das Molekül so verzerrt wird, dass die Übergangsdipolmomente der Absorption und der Emission nicht vollkommen parallel sind.

4.3.5 Modulation der Transmission auf Grund der Doppelbrechung

Durch die Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie wurde immer nur ein relativ kleiner Probenausschnitt untersucht. In der folgenden Abbildung 4.22 sind die Ergebnisse der Messung der optischen Anisotropie dargestellt, die an drei verschiedenen Stellen jeweils einer etwa 7cm^2 großen Probe von PeC2 und PeC26 durchgeführt wurden. Die Proben wurden zwischen gekreuzten Polarisatoren rotiert und das transmittierte weiße Licht wurde in Abhängigkeit vom Drehwinkel detektiert.

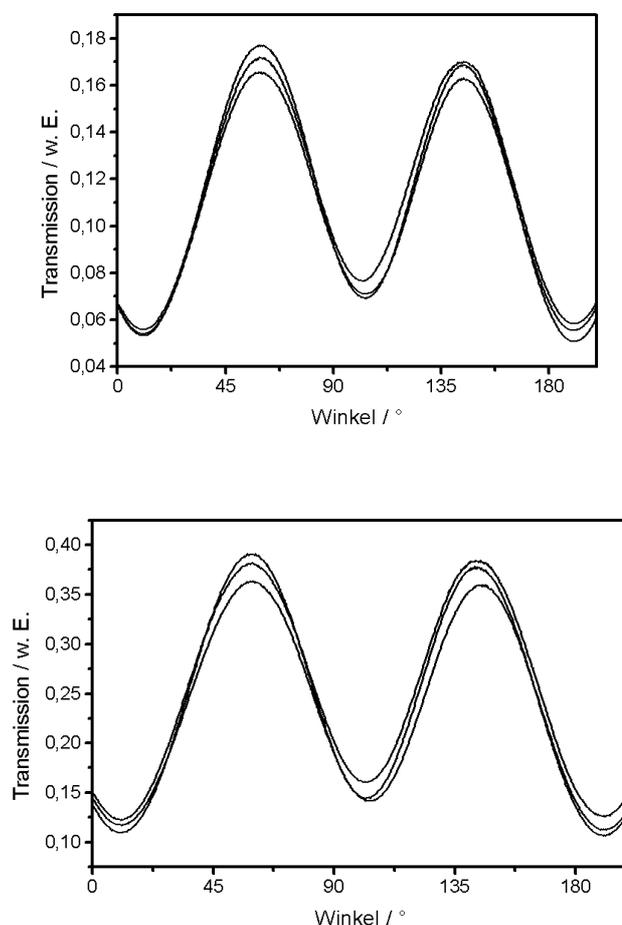


Abbildung 4.22: Transmission zweier Substanzen in Abhängigkeit vom Rotationswinkel der Proben zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren. Links: PeC2, rechts: PeC26. Die Beschichtungstemperatur betrug 175°C bei einer Reibgeschwindigkeit von 1mm s^{-1} .

Für die Intensität des transmittierten Lichts I gilt der Zusammenhang in Gleichung 4.2:

$$I = \frac{1}{2} \cdot I_0 \cdot \sin^2 \left(\frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d}{\lambda} \right) \cdot \sin^2 (2\phi) \quad (4.2)$$

Die Größe I_0 ist die Intensität des einfallenden Lichts, Δn ist die effektive Doppelbrechung, d die Schichtdicke der Probe, λ die Wellenlänge des Lichts und ϕ ist der Azimutwinkel, um den die Proben gedreht werden. Die Periodizität des gemessenen transmittierten Lichts entspricht der Erwartung, die aus dem quadratischen Sinus-Term folgt: Bei der Rotation der Probe um 180° ergeben sich zwei Maxima und zwei Minima. Gleichung 4.2 besagt, dass das Minimum der Intensität bei $I = 0$ liegt. Wie Abbildung 4.22 zeigt, ist dies bei den untersuchten Proben nicht der Fall. Die von Null verschiedene Intensität im Minimum weist auf eine uneinheitliche Orientierung hin. Die dünne Schicht der organischen Substanzen setzt sich vermutlich aus verschiedenen Domänen mit etwas unterschiedlicher Orientierung zusammen. Innerhalb der Domänen kann der Ordnungsgrad bedeutend größer sein als der Wert, der sich formal durch die Auswertung der Dichroismusmessungen ergibt. Weil die jeweiligen Direktoren dieser Domänen voneinander abweichen, wird im Minimum eine Restintensität gemessen. Aus dieser Restintensität kann die Abweichung der Direktoren der einzelnen Domänen von der Reibrichtung abgeschätzt werden. Der Term $\frac{1}{2} \cdot I_0 \cdot \sin^2 \left(\frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d}{\lambda} \right)$ ist konstant und $\frac{1}{2} \cdot I_0$ ist gleich der Maximalamplitude. Gleichung 4.2 vereinfacht sich zu

$$I = (I_{\min} + I_{\max}) \cdot \sin^2 (2\phi) \quad (4.3)$$

unter der Voraussetzung, dass die Maximalamplitude durch die Summe der Intensität im Minimum (I_{\min}) und der Intensität im Maximum (I_{\max}) ersetzt werden kann. Beschränkung auf den Fall $I = I_{\min}$ und umstellen der Gleichung 4.3 nach dem Winkel ϕ führt zu Gleichung 4.4:

$$\phi_{\min} = \frac{1}{2} \cdot \arcsin \sqrt{\frac{I_{\min}}{I_{\min} + I_{\max}}} \quad (4.4)$$

Die mit Gleichung 4.4 abgeschätzte Abweichung der Direktoren von der Reibrichtung beträgt für die beiden Verbindung PeC2 und PeC26 ca. 14° .

4.3.6 Der Dichroismus in verschiedenen Phasen

Die vorangegangenen Experimente mit den Perylenderivaten PeC2 und PeC26 legen die Vermutung nahe, dass in der flüssigkristallinen Phase die Orientierung der Moleküle einheitlicher ist und das dichroitische Verhältnis daher generell größer ist. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde ein Glassubstrat bei 175 °C mit PTFE beschichtet. Anschließend wurde das Substrat mit 40 nm PeC8 durch thermisches Verdampfen beschichtet. Der Octylester PeC8 hat den Vorteil, dass er bereits bei 62 °C schmilzt. Bei dieser Temperatur zeigt die Substanz eine kolumnare Phase. Durch den Einbau eines Heiztisches in die Probenkammer des Fluoreszenzspektrometers ist es gelungen, die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen. Der Polarisationszustand des emittierten Fluoreszenzlichts wurde untersucht.

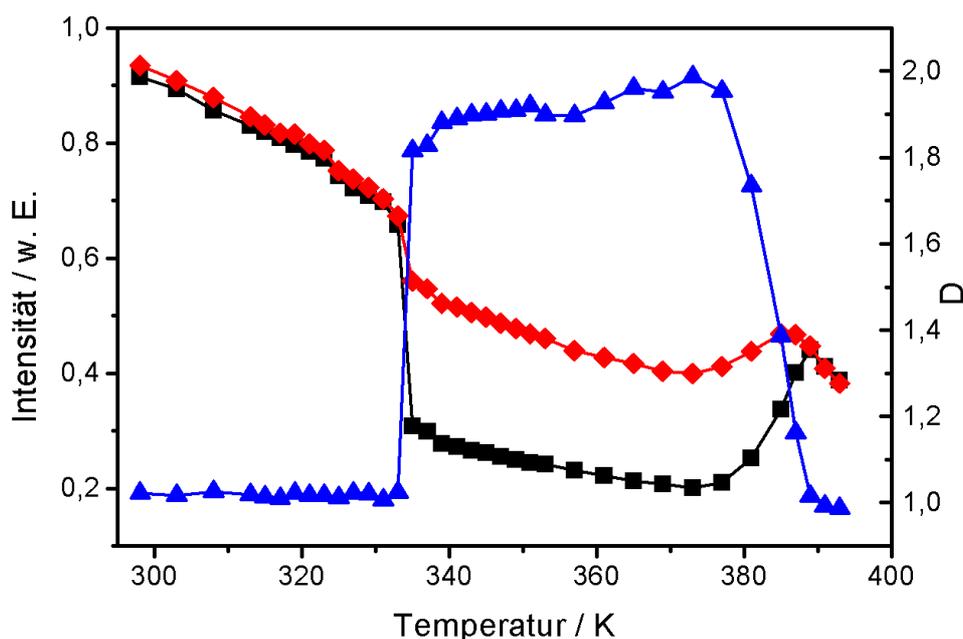


Abbildung 4.23: Intensität der Fluoreszenz, die senkrecht zur Reibrichtung der Probe polarisiert ist (rot), Fluoreszenzintensität, die parallel polarisiert ist (schwarz) und Dichroismus der Fluoreszenz (rot) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Abbildung 4.23 zeigt die Temperaturabhängigkeit der linear polarisierten Komponenten der Fluoreszenzintensität, die parallel bzw. senkrecht zur Reibrichtung der Probe polarisiert sind.

Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität beider Fluoreszenzkomponenten ab. Am Phasenübergang vom kristallinen zum flüssigkristallinen Zustand ist die Abnahme sprunghaft, was zur Bestimmung der Phasenumwandlungstemperatur genutzt werden kann [66], [67]. Die sprunghafte Abnahme der Intensität ist für die Feldkomponente, die parallel zur Reibrichtung orientiert ist, wesentlich stärker ausgeprägt als für die Feldkomponente senkrecht dazu. Das dichroitische Verhältnis, das bei dieser Substanz in der kristallinen Phase den Wert Eins annimmt, wächst in der kolumnaren Phase auf den Wert Zwei an. Dies bestätigt die Vermutung, dass die diskotischen Verbindungen in der kolumnaren Phase bestrebt sind, sich einheitlich planar zu orientieren.

In der Nähe der Klärtemperatur steigt die Intensität der Fluoreszenz an, da beim Klärpunkt die Probe transparenter wird und damit das Anregungslicht tiefer in die Probe eindringen kann. Deshalb können mehr Moleküle zur Emission angeregt werden. In der isotropen Phase deutlich oberhalb der Klärtemperatur nimmt die Gesamtintensität ab, analog zum Verhalten in den beiden anderen Phasen.

In der isotropen Phase geht die Orientierung der Moleküle verloren. Damit verschwindet auch die Grundlage für die polarisierte Emission. Daher nimmt der Dichroismus wieder den Wert Eins an, was einem Ordnungsgrad von Null entspricht. Kühlt man aus der flüssigkristallinen Phase in die kristalline Phase ab, so bleibt die planare Orientierung nicht erhalten.

4.4 Elektrolumineszenz

Wie in der Einleitung beschrieben, werden Flüssigkristalle auf Grund zweier Aspekte für den Einsatz in OLEDs diskutiert. Kalamitische Flüssigkristalle werden in Betracht gezogen, wenn die Emission von linear polarisiertem Licht Gegenstand der Forschung ist. Der Vorteil diskotischer Flüssigkristalle besteht in der hohen Mobilität von Ladungsträgern entlang der Säulenachse. Allerdings wurden bisher nur Verbindungen untersucht, die bei Temperaturen weit oberhalb der Raumtemperatur eine kolumnare Phase bilden, wie zum Beispiel das PeC₂, das eingehend von Thomas Haßheider untersucht wurde [10].

In den folgenden zwei Kapiteln 4.4.1 und 4.4.2 werden Substanzen beschrieben, die eine kolumnare Phase bei Raumtemperatur zeigen. Ferner werden zwei Substanzen untersucht, die hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften als Modellsubstanzen für bekannte kalamitische Flüssigkristalle geeignet sind (Kapitel 4.4.3 und 4.4.4).

Die gewonnenen Erfahrungen wurden zur Herstellung einer optimierten Mehrschichtleuchtdiode genutzt (Kapitel 4.4.5).

4.4.1 Benzperylendiimide BPe-1 und BPe-2

Die Benzperylenderivate BPe-1 und BPe-2 zeigen anders als Substanzen, deren Elektrolumineszenz bisher untersucht wurde, eine kolumnare Phase bei Raumtemperatur. Einschicht-OLEDs mit diesen beiden Verbindungen als emittierende Schicht zeigen keine Elektrolumineszenz.

Wie in den Abbildungen 4.24 und 4.25 dargestellt, zeigen BPe-1 und BPe-2 Elektrolumineszenz, wenn sie in einer Zweischicht-Probe zusammen mit TPD als Lochleiter verwendet werden. Zu diesem Zweck wurden 25 nm TPD und 30 nm der Benzperylenderivate auf ITO-Substrate aufgedampft. Die Elektrolumineszenzspektren beider Substanzen haben ein Maximum bei der Wellenlänge von 575 nm. Die Strom-Spannungskennlinien im unteren Teil der Abbildungen 4.24 und 4.25 zeigen wie alle Abbildungen dieses Typs den Anstieg der Lichtemission, wenn eine bestimmte Schwellspannung überschritten ist.

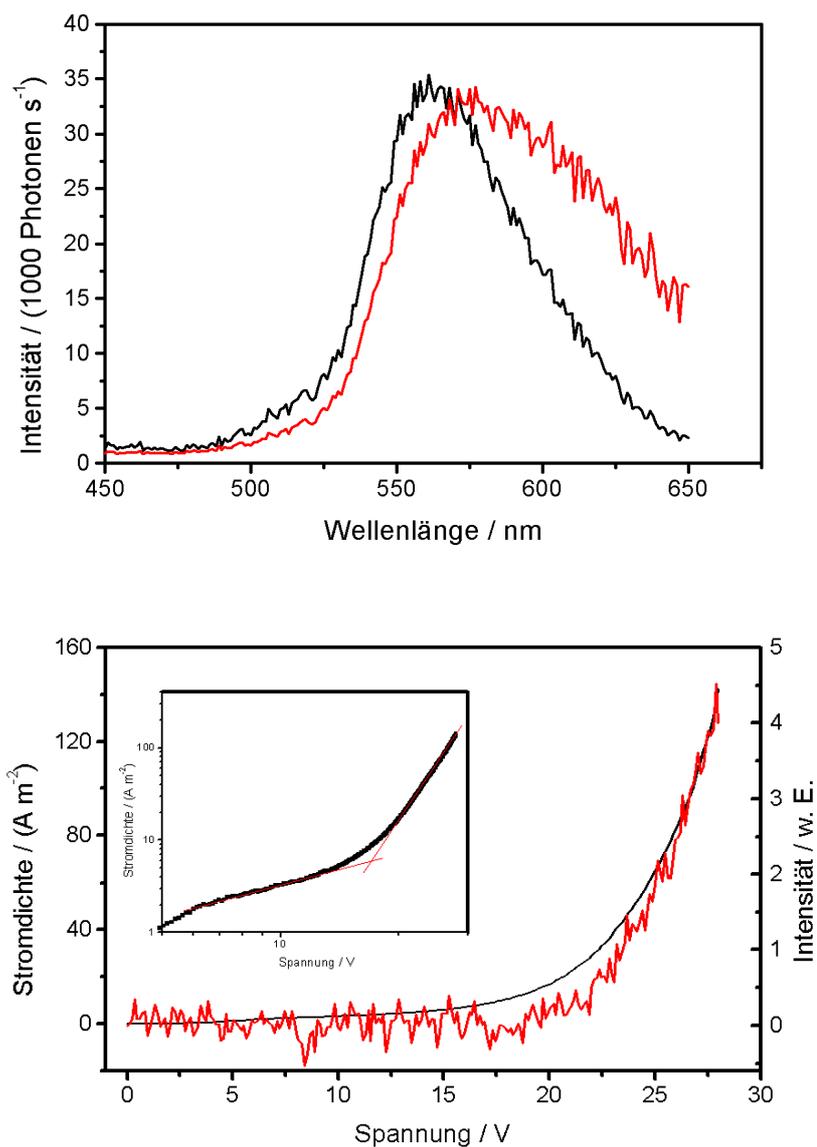


Abbildung 4.24: Oben: Elektrolumineszenzspektrum des BPe-1, schwarz ist das unkorrigierte Spektrum, rot das um die schwächere Sensitivität im roten Spektralbereich des Photomultipliers korrigierte Spektrum dargestellt. Unten: Strom-Spannungskennlinie des BPe-1 (schwarz), und Intensität der Elektrolumineszenz als Funktion der Spannung (rot). Einsatz: Doppelt-logarithmische Auftragung der Stromdichte gegen die angelegte Spannung.

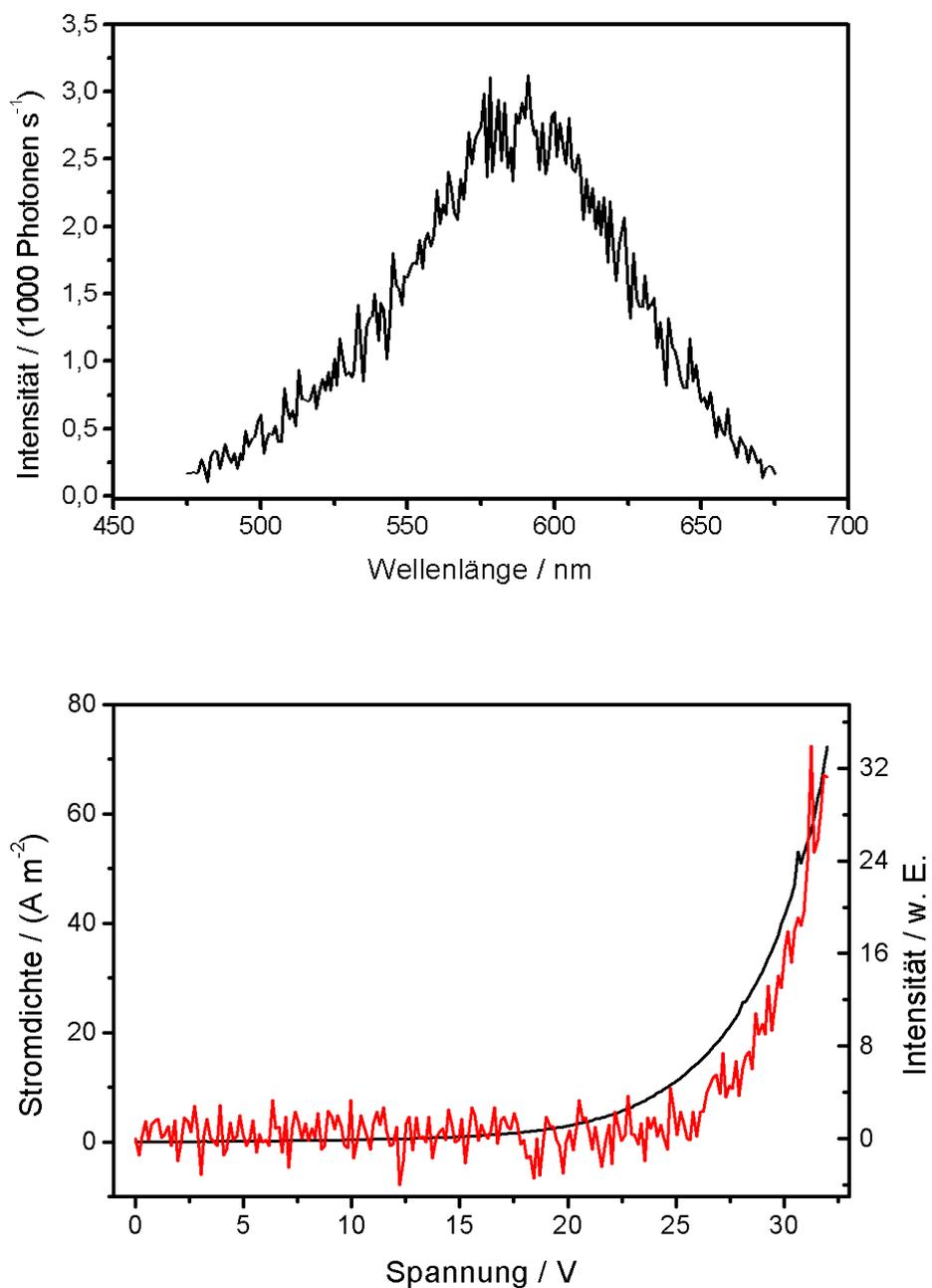


Abbildung 4.25: Oben: Elektrolumineszenzspektrum des BPe-2. Unten: die Strom-Spannungskennlinie des BPe-2 (schwarz) und die Intensität der Elektrolumineszenz als Funktion der Spannung (rot).

In den Abbildungen 4.24 und 4.26 ist die Strom-Spannungskennlinie der zweischichtigen OLEDs mit BPe-1 und BPe-2 als Emitterschicht in doppelt-logarithmischer Auftragung dargestellt. Durch diese Auftragung kann die Schwellspannung besser abgelesen werden als bei der linearen Auftragung, da sich die Schwellspannung als deutlicher Knick im Verlauf der Kurve bemerkbar macht. Die Schwellspannung beträgt 17 V für BPe-1 und 18 V für BPe-2. Die Kurvenabschnitte vor und nach der Schwellspannung sind in der doppelt logarithmischen Darstellung linear mit unterschiedlichen Steigungen. Bei Spannungen unterhalb der Schwellspannung ist die Stromdichte proportional zum Quadrat der Spannung. Gemäß dem in Kapitel 2.3.2 hergeleiteten Gesetz von Child spricht dieser Wert für einen Ladungstransport von intrinsischen Ladungsträgern mit Fallen. Oberhalb der Schwellspannung gilt die Beziehung $I \sim U^7$, was für einen durch Fallen ladungsbegrenzten Stromfluss spricht.

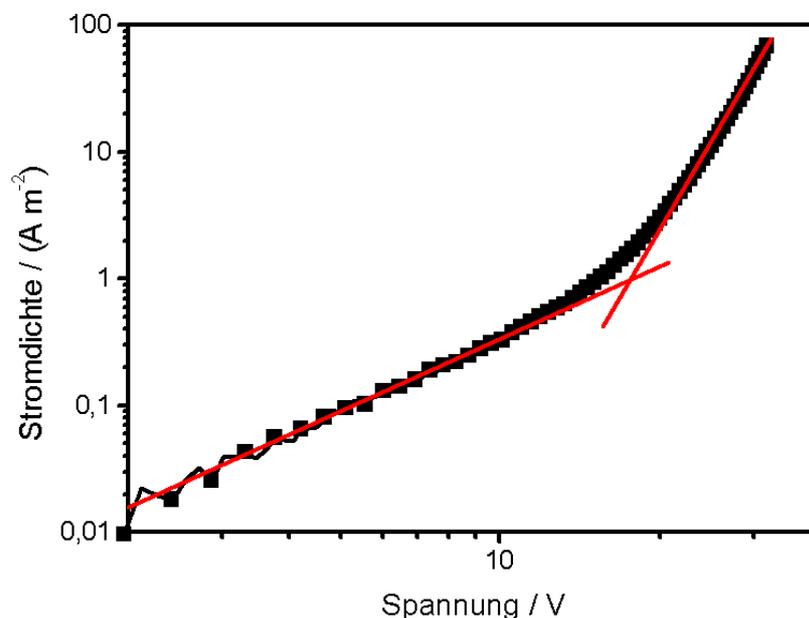


Abbildung 4.26: Doppelt-logarithmische Auftragung der Stromdichte gegen die angelegte Spannung für die Substanz BPe-2.

4 Ergebnisse

Die Wellenlängen der maximalen Emission entsprechen einer Energie von ca. 2,15 eV. Da die Lage des HOMO nicht durch Cyclovoltammetrie gemessen werden kann, wird für das Energieschema in Abbildung 4.27 ein Wert von -6,4 eV angenommen. Diesen Wert erhält man aus Hartree-Fock-Abschätzungen für Perylendiimide, die mit Hilfe des Programms Spartan-Pro berechnet wurden [68]. Der Abstand zwischen HOMO und LUMO, der aus der Bestimmung der Bandlücke nach Tauc gewonnen wurde, beträgt 2,25 eV beim Benzperylenderivat BPe-1. Die Bandlücke ist größer als die Photonenenergie der Elektrolumineszenz. Die Energiedifferenz kann als Excitonenbindungsenergie interpretiert werden. Da Excimere, wie in Kapitel 2.2.2 geschildert, als eine Unterart von Excitonen aufgefasst werden können, können auch die Bindungsenergien miteinander verglichen werden. Die Excitonen- bzw. Excimerenbindungsenergie beträgt 0,1 eV für die Verbindung BPe-1. Dieser Wert liegt im Bereich von Bindungsenergien der Excimere anderer Moleküle, zum Beispiel 0,12 eV für Excimere zweier Mesitylenmoleküle und 0,22 eV für Benzolexcimere [55].

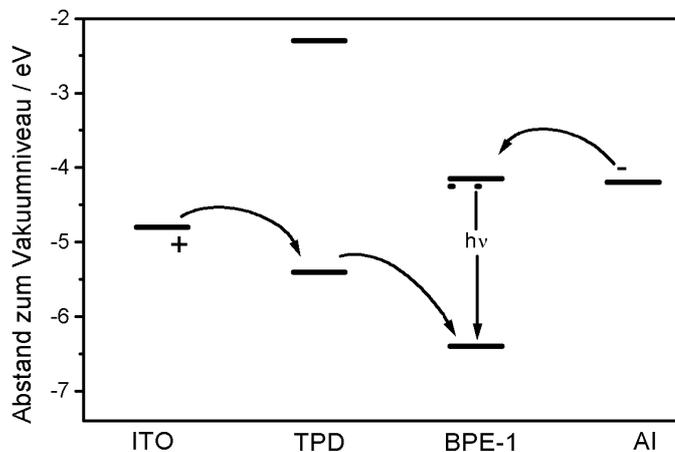


Abbildung 4.27: Vereinfachtes Energietermschema für eine OLED mit BPe-1 als emittierende Schicht. Die Pfeile geben die Richtung der Ladungsträger an. Die durchgezogenen Linien geben die Lage des HOMO und des LUMO wieder, die gestrichelte entspricht dem Ausgangsniveau der Emission.

Aus dem Energieschema in Abbildung 4.27 ist die Problematik ersichtlich, die sich bei der Verwendung von Benzperylenderivaten ergibt. Zwar haben diese Verbindungen sehr gute elektronenleitende Eigenschaften, das HOMO besitzt daher aber auch eine sehr niedrige Energie. Die Potentialschwelle zum ITO kann nur mit Hilfe eines Lochleiters überwunden werden. Die verbleibende Potentialbarriere zwischen dem HOMO des Lochleiters und dem HOMO des Emitters ist insofern wünschenswert, als sie die Ladungsträgerrekombination innerhalb der Emitterschicht gewährleistet. Allerdings ist die Potentialbarriere bei der Kombination TPD / BPe-1 sehr hoch.

4.4.2 Perylentetracarbonsäureester PeC26

Auch das bei Raumtemperatur flüssigkristalline Perylenderivat PeC26 wurde auf seine Eignung als emittierende Schicht in OLEDs untersucht. Dazu wurden Einschicht-OLEDs mit 44 nm Schichtdicke, sowie Zweischicht-OLEDs mit 20 nm TPD und 26 nm PeC26 hergestellt. Die Abbildungen 4.28 und 4.29 zeigen die Ergebnisse.

Das PeC26 zeigt sowohl in Einschichtproben, als auch in Zweischicht-Proben mit TPD als Lochleiter Elektrolumineszenz. Die Elektrolumineszenz besitzt in beiden Fällen die Farbe orange und hat ihr Maximum bei 620 nm. Die Schwellspannung beträgt bei der Einschicht-Probe ca. 5,3 V und bei der Zweischichtprobe 2,8 V. Die Bauteile mit TPD zeigen eine längere Lebensdauer und eine einheitlicher leuchtende Oberfläche als die Einschicht-Probe. Der Grund dafür ist, dass durch die TPD-Schicht die Oberflächenrauigkeit des ITO ausgeglichen wird und so Kurzschlüsse verhindert werden.

Die doppelt-logarithmische Darstellung der Strom-Spannungskurve der Zweischicht-OLED liefert für den Bereich unterhalb der Schwellspannung eine Stromdichte, die entsprechend dem Gesetz von Child proportional zum Quadrat der Spannung ist. Oberhalb der Schwellspannung gilt für die Abhängigkeit des Stroms I von der Spannung die Beziehung $I \sim U^{6,6}$.

Wie beim PeC2 führt die Molekülstruktur dazu, dass das PeC26 bereits in einer Einschicht-Probe elektroluminesziert. Das elektronenreiche aromatische Grundgerüst des Perylens ermöglicht eine gute Leifähigkeit für Löcher, allerdings setzen die vier elek-

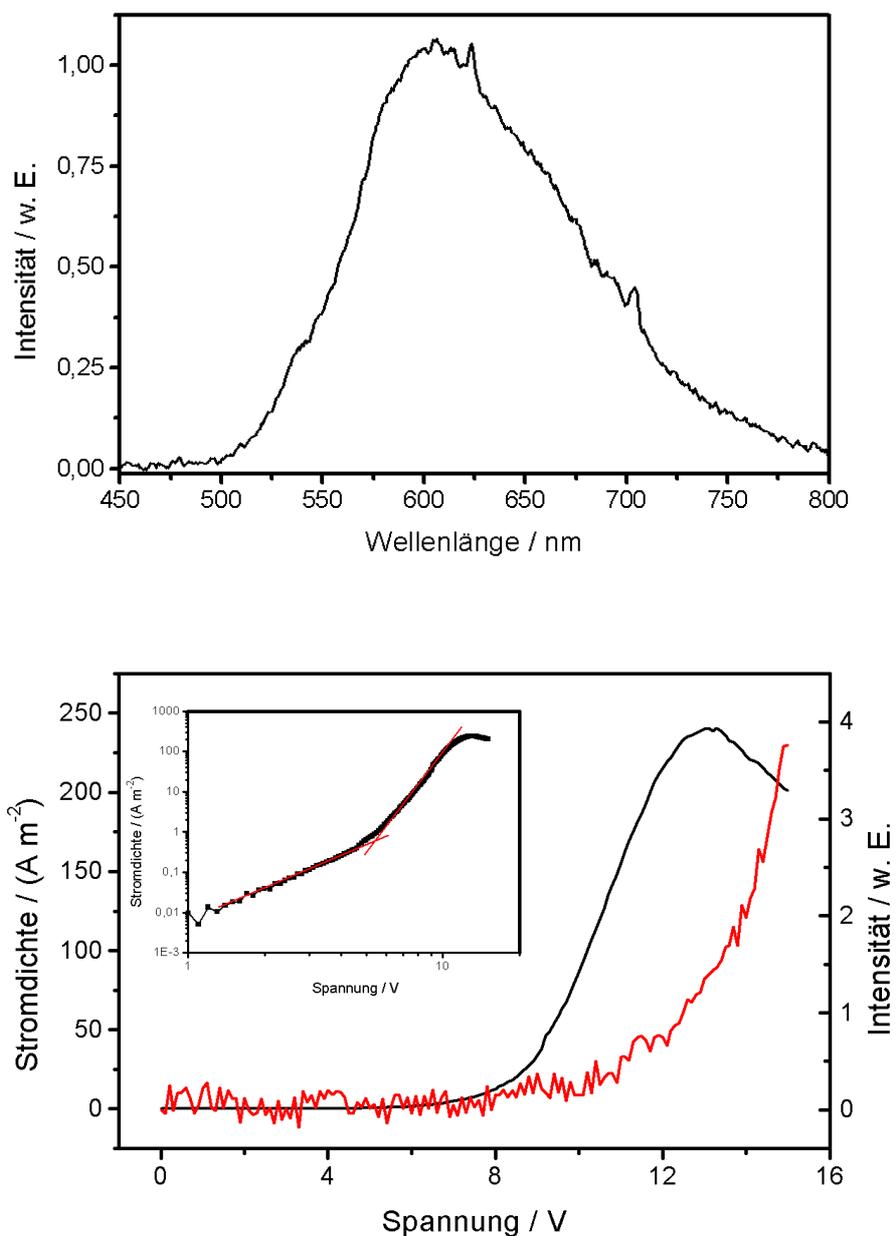


Abbildung 4.28: Oben: Elektrolumineszenzspektrum des PeC26 einer Einschicht-Probe. Unten: Strom-Spannungskennlinie des PeC26 (schwarz) und Spannungsabhängigkeit der Intensität der Elektrolumineszenz (rot). Einsatz: Doppelt-logarithmische Auftragung der Stromdichte gegen die angelegte Spannung.

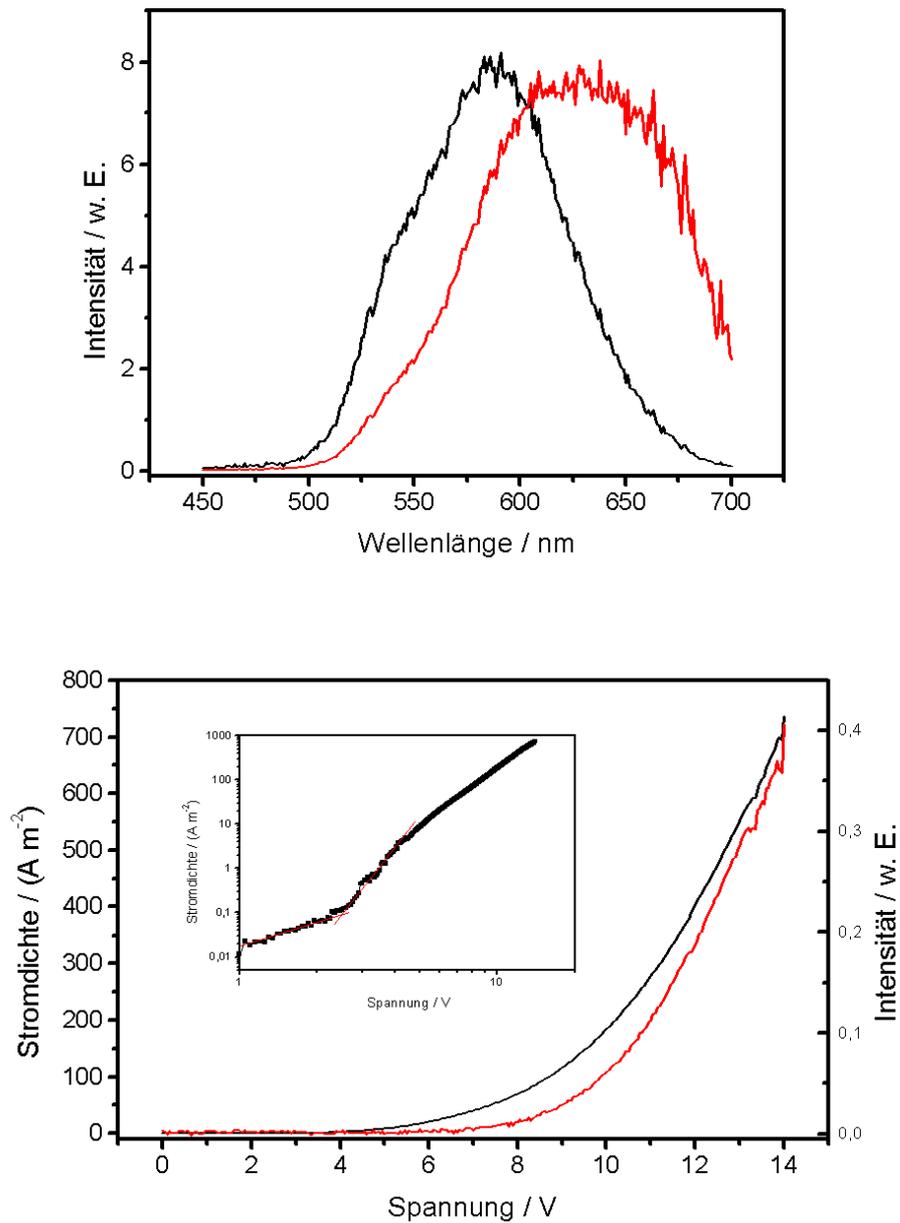


Abbildung 4.29: Oben: Elektrolumineszenz des PeC26 einer Zweischicht-Probe mit TPD als Lochleiter. Unten: Strom-Spannungskennlinie (schwarz) und Intensität der Elektrolumineszenz als Funktion der Spannung. Einsatz: Doppelt-logarithmische Auftragung der Stromdichte gegen die angelegte Spannung.

4 Ergebnisse

tronenziehenden Alkoxygruppen die Elektronendichte des Aromaten soweit herab, dass die Perylentetracarbonsäureester auch elektronenakzeptierende Eigenschaften besitzen. Das Schema in Abbildung 4.30 stellt die energetischen Zusammenhänge für die OLEDs dar. Die Excimerenbindungsenergie kann, wie in Kapitel 4.4.1 dargestellt, abgeschätzt werden und beträgt ca. 0,2 eV.

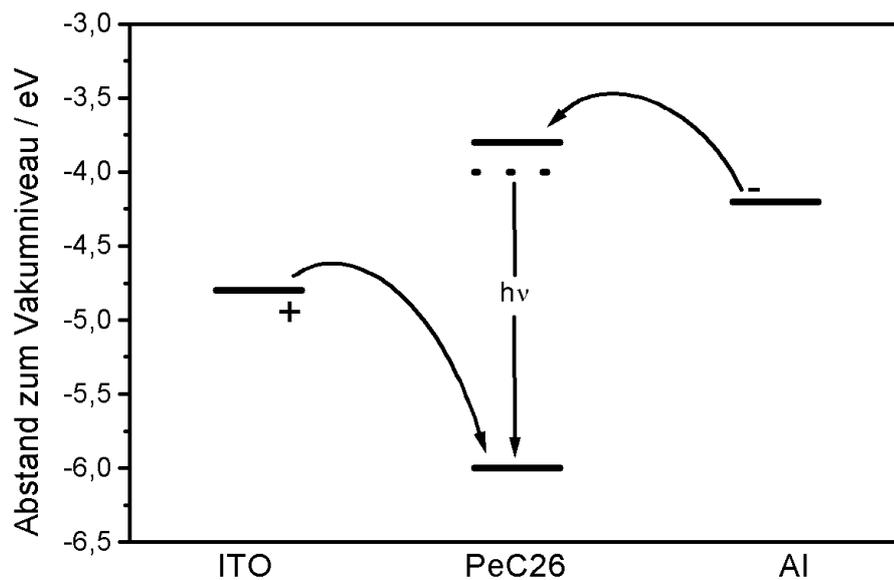


Abbildung 4.30: Vereinfachtes Energieschema einer Einschicht-Probe von PeC26.

4.4.3 Perylendiimide

Das Perylendiimid S-13 hat selbst keine flüssigkristallinen Eigenschaften, kann aber als Modellsubstanz für andere Vertreter dieser Gruppe dienen, die smektische Phasen bilden [47]. Abbildung 4.31 zeigt die Ergebnisse für eine OLED, die aus 20 nm TPD und 30 nm S-13 besteht. Einschicht-OLEDs zeigen keine Elektrolumineszenz.

Die Elektrolumineszenz besitzt ein Maximum bei 625 nm. Aus der doppelt-logarithmischen Auftragung folgt eine Schwellspannung von 4,2 V. In Abbildung 4.32 ist das vereinfachte Energieschema dargestellt. Der energetische Abstand zwischen ITO und LUMO ist zu groß, daher ist der Lochleiter notwendig, um diesen Abstand zu verkleinern. Der abgeschätzte Wert für die Excimerenbindungsenergie ist mit 0,02 eV sehr gering.

Das Perylendiimid PIN-10 zeigt ebenfalls auf Grund seiner elektronenleitenden Eigenschaften nur schwache Elektrolumineszenz in einer Zweischicht-Probe mit TPD als Lochleiter [10]. Damit wird deutlich, dass es neben einer hohen Fluoreszenzquantenausbeute noch andere Faktoren gibt, die die Effizienz der Elektrolumineszenz beeinflussen.

Der vorwiegend elektronenleitende Charakter der beiden Perylendiimide führt dazu, dass die Ladungsträger zwar gut durch die organischen Schichten wandern können, aber die Effizienz der Excitonenbildung in der Emitterschicht, die die Voraussetzung für einen strahlenden Zerfall der Excitonen ist, ist nur gering. Andererseits sollten gute Elektronenleiter als zusätzliche Schicht die Ladungsträgerinjektion begünstigen.

Auf die Anwendung eines Perylendiimids als elektronenleitende Schicht mit einem zusätzlichen Emitter wird in Kapitel 4.4.5 eingegangen.

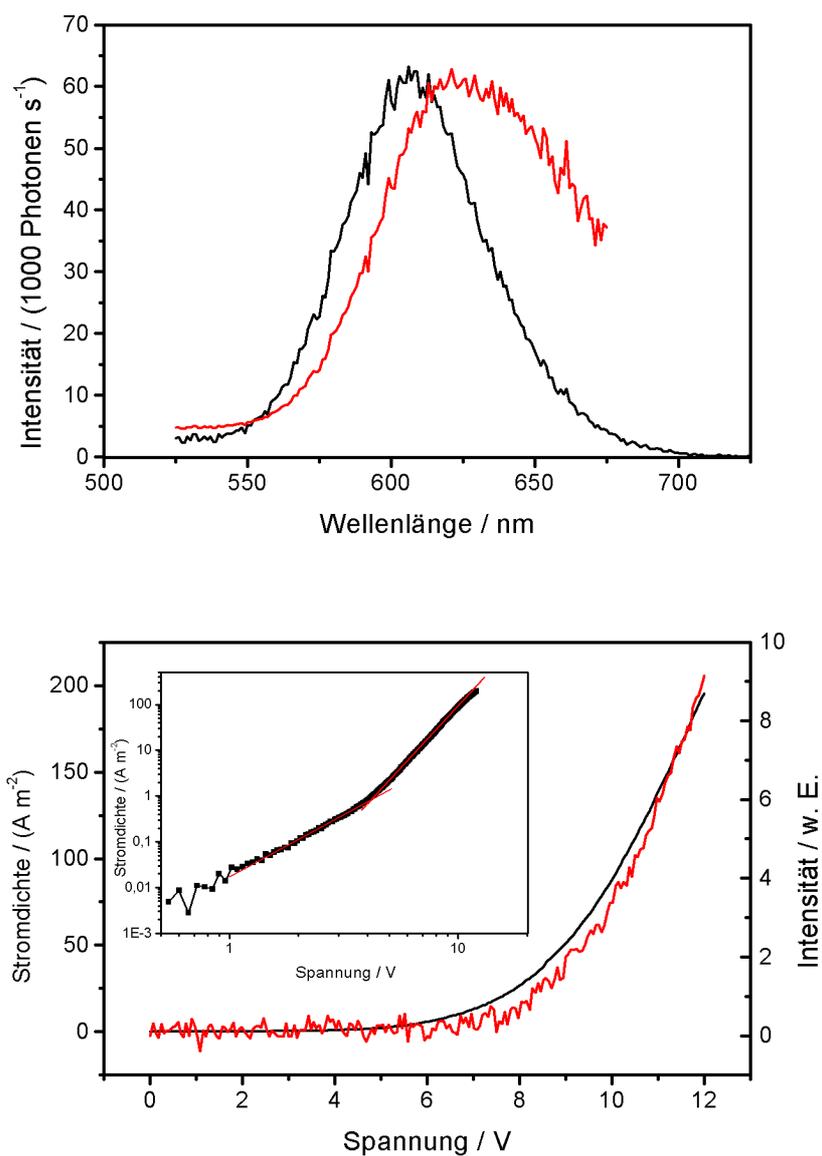


Abbildung 4.31: Oben: Elektrolumineszenzspektrum von S-13, schwarz ist das unkorrigierte Spektrum, rot das um die schwächere Sensitivität im roten Spektralbereich des Photomultipliers korrigierte Spektrum dargestellt. Unten: Strom-Spannungskennlinie einer OLED mit S-13 als emittierende Schicht (schwarz) und die spannungsabhängige Intensität der Elektrolumineszenz (rot). Einsatz: Doppelt-logarithmische Auftragung der Stromdichte gegen die angelegte Spannung.

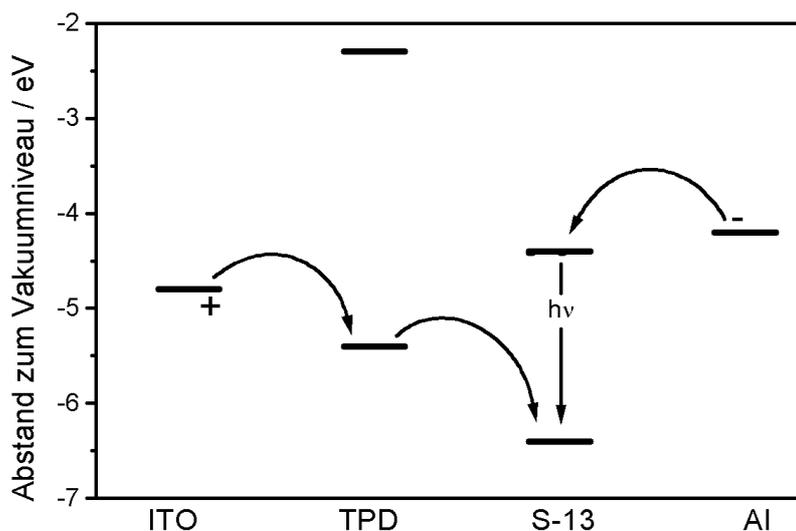


Abbildung 4.32: Vereinfachtes Energieschema einer OLED mit S-13 als emittierende Schicht.

4.4.4 Fluorenderivat Fluo-1

Wie in Kapitel 3.1.6 bereits dargestellt, ist Fluo-1 eine Modellsubstanz für polymerisierbare calamitische Flüssigkristalle.

Wie in Abbildung 4.33 ersichtlich, ist das Fluorenderivat elektrolumineszierend, wenn es auf 20 nm TPD als Lochleiter mit einer Schichtdicke von 25 nm aufgebracht wird. Die Schwellspannung ist mit 10,5 V vergleichsweise hoch. Man erkennt eine breite Emissionsbande von circa 400 bis 650 nm mit zwei Maxima bei 430 nm und bei 550 nm. Der Peak im blauen Bereich des Spektrums stimmt mit der Fluoreszenz der Verbindung überein. Das Maximum im grünen Spektralbereich verschließt sich einer einfachen Interpretation. Eine Exciplexbildung, also die Bildung eines Heteroexcimers der Verbindungen TPD und Fluo-1, ist auf Grund des Fluoreszenzverhaltens unwahrscheinlich. Möglich ist noch eine Reaktion des Aluminiums der Kathode mit den organischen Substanzen, was zu neuen Verbindungen mit anderen spektroskopischen Eigenschaften führen kann [26].

Es kann vorkommen, dass der Peak im grünen Spektralbereich das gesamte Spektrum

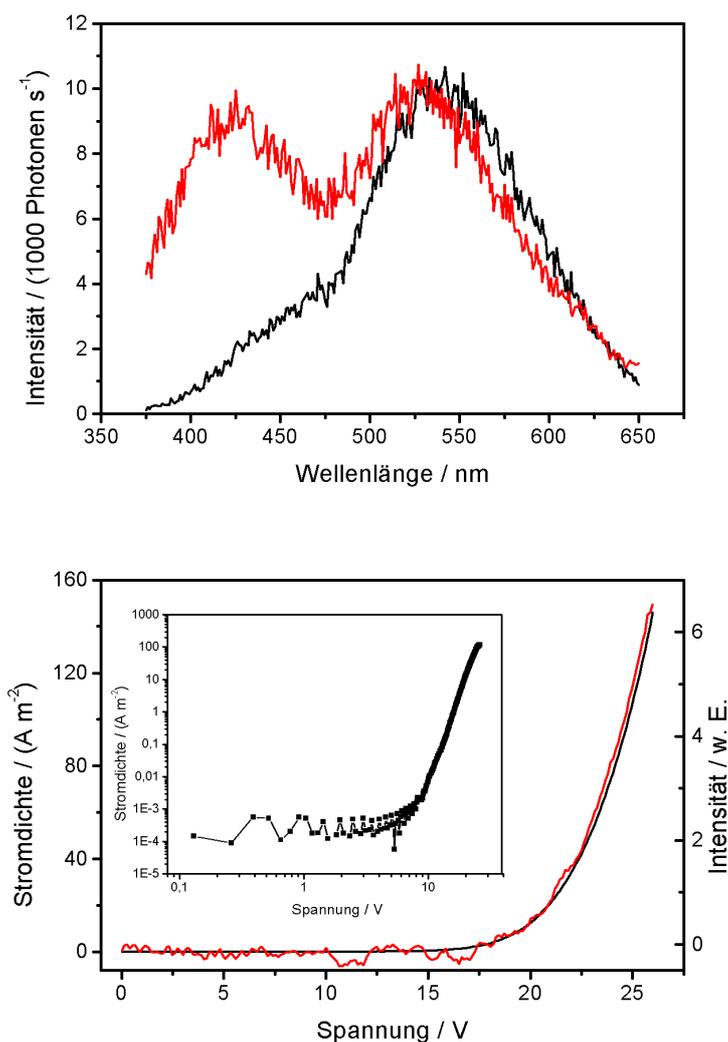


Abbildung 4.33: Oben: Elektrolumineszenzspektren zweier OLEDs mit Fluo-1 als emittierende Schicht. Unten: Strom-Spannungskennlinie (schwarz) und die Intensität der Elektrolumineszenz als Funktion der Spannung (rot). Einsatz: Doppelt-logarithmische Auftragung der Stromdichte gegen die angelegte Spannung.

dominiert. Der Farbort dieser OLEDs kann sehr unterschiedliche Werte annehmen. Für das in Abbildung 4.33 gezeigte Spektrum (rot) beträgt er zum Beispiel $x = 0,25$; $y = 0,31$ und liegt damit relativ nah am Unbuntpunkt des Farbdreiecks. Mit weiteren Untersuchungen, die die Entstehung der zweiten Bande bei 550 nm klären, sollte es möglich

sein, Fortschritte auf dem Weg zu einer OLED zu machen, die weißes Licht emittiert. Auffällig ist, dass das Aluminium der Gegenelektrode seinen metallischen Glanz verliert und schwarz anläuft. AFM-Aufnahmen (Abbildung 4.34) zeigen, dass der Grund dafür die Oberflächenrauigkeit der organischen Schichten ist. Das Fluorenderivat bildet keine einheitliche Schicht, sondern Körner mit einer Höhe von bis zu 80 nm. Diese Unebenheit überträgt sich auf die Aluminiumschicht, die das Licht nur noch diffus reflektiert. Die andere Folge besteht darin, dass die Proben beim Anlegen der Spannung häufig Kurzschlüsse aufweisen, die zur schnellen Zerstörung der OLED führen. Die hohe Schwellspannung ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass in diesem Beispiel eine höhere Schichtdicke gewählt wurde, um diese Kurzschlüsse zu vermeiden.

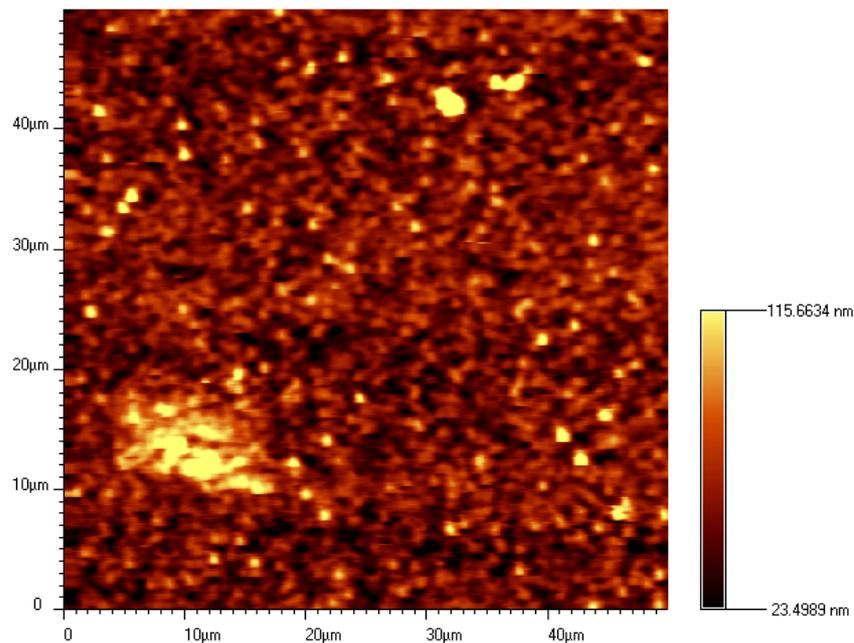


Abbildung 4.34: AFM-Aufnahme einer Fluo-1-Schicht auf TPD. Der abgebildete Probenausschnitt beträgt 50 x 50 µm. Die körnige Struktur der Schicht ist deutlich zu sehen.

4.4.5 Mehrschicht-OLEDs

Perylendiimide sind gute Elektronenleiter. Alle untersuchten Vertreter dieser Substanzklasse zeigen ohne den Lochleiter TPD keine Elektrolumineszenz. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Excitonen an der Grenzschicht von TPD und dem jeweiligen Perylendiimid strahlend rekombinieren und es keine ausgewiesene Emitterschicht gibt, weshalb die beobachteten Intensitäten auch nur sehr schwach sind.

Um die Elektrolumineszenz zu verbessern, wurden OLEDs mit der Schichtfolge ITO / TPD (15 nm) / PeC2 (30 nm) / S-13 (20 nm) / Al hergestellt. Es wurde also noch die Substanz PeC2 als zusätzliche emittierende Schicht zwischen dem Lochleiter TPD und die elektronenleitende Verbindung S-13 eingefügt. Abbildung 4.35 zeigt das Elektrolumineszenzspektrum und die Strom-Spannungskurve. Da sich die Elektrolumineszenzspektren von PeC2 und S-13 weitgehend überlagern, kann aus dem Spektrum in Abbildung 4.35 nicht geschlossen werden, auf welche der beiden Substanzen die Elektrolumineszenz zurückzuführen ist.

Die doppelt-logarithmische Darstellung liefert eine Schwellspannung von 6,6 V. Die gemessene Lichtstärke von etwa $20,5 \text{ Cd/m}^2$ bei 15 V ermöglicht die Berechnung der Effizienz der OLED (vgl. oberer Teil von Abbildung 4.36). Die Effizienz ist definiert als der Quotient von Leuchtdichte und elektrischer Leistung. Zur Bestimmung der Leuchtdichte (Einheit Candela pro Quadratmeter) wurde eine Kamera des Typs LS-100 der Firma Minolta verwendet. Unter der Annahme, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen der gemessenen Leuchtdichte und dem Signal der Photodiode gibt, welche die Lichtintensität in Abhängigkeit von der Spannung misst, kann die Leuchtdichte bei jeder Spannung berechnet werden. Die OLED erreicht bei 11 V ein Maximum ihrer Effizienz von $0,037 \text{ lm (Wsr)}^{-1}$. Das entspricht einer Lichtstärke von $2,5 \text{ Cd m}^{-2}$. Es wurden Leuchtdichten bis zu 400 Cd/m^2 erreicht, allerdings bei Spannungen von 26,6 V. Eine weitere Optimierung dieses Systems ist möglich. Für die bisher vorgestellten Ergebnisse der dreischichtigen OLED wurden ITO-Substrate verwendet, wie sie auch in kommerziellen Flüssigkristallzellen eingesetzt werden. OLEDs mit dem gleichen dreischichtigen

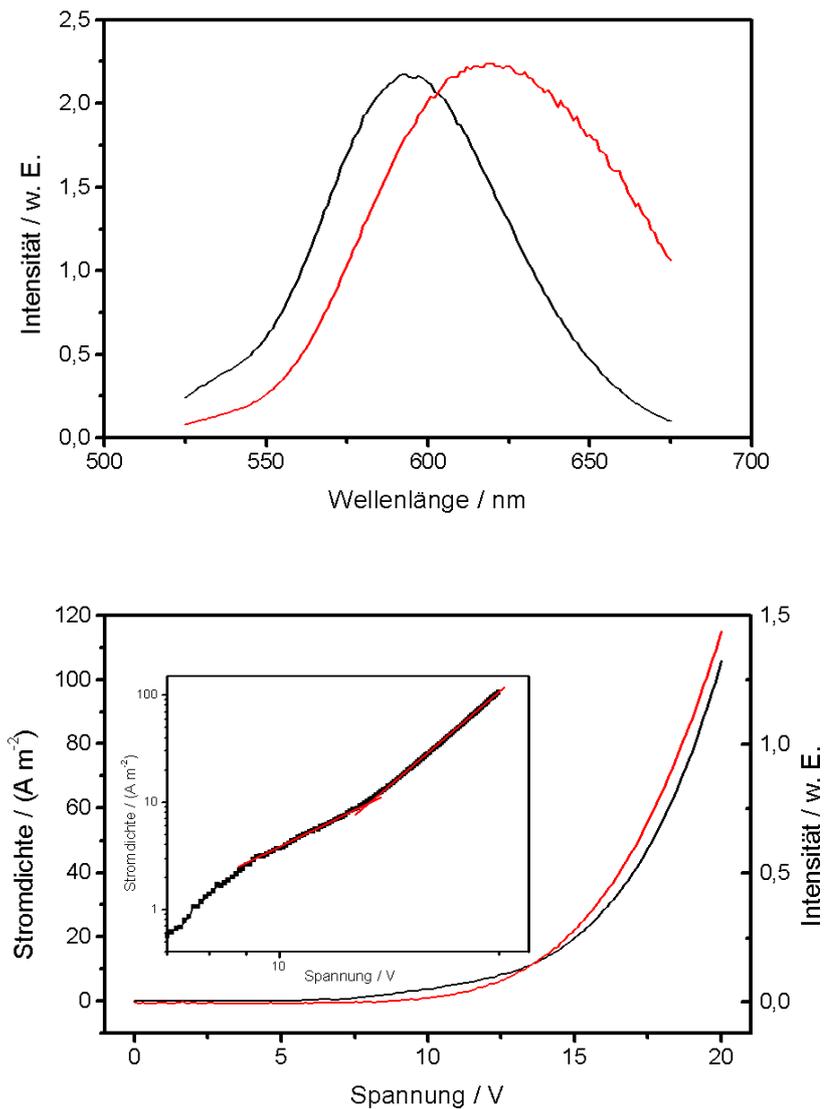


Abbildung 4.35: Oben: Elektrolumineszenzspektrum der dreischichtigen OLED, schwarz unkorrigiert, rot korrigiert; unten: Strom-Spannungskurve (schwarz) und Intensität der Elektrolumineszenz in Abhängigkeit von der Spannung (rot). Einsatz: Doppelt-logarithmische Auftragung der Stromdichte gegen die angelegte Spannung.

Aufbau, aber auf Basis der ITO-Substrate, die sonst im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, zeigen eine deutlich schlechtere Charakteristik. So ist die Effizienz mit $0,008 \text{ lm (Wsr)}^{-1}$ niedriger und die erzielte Leuchtdichte mit 86 Cd/m^2 bei 40 V vergleichsweise

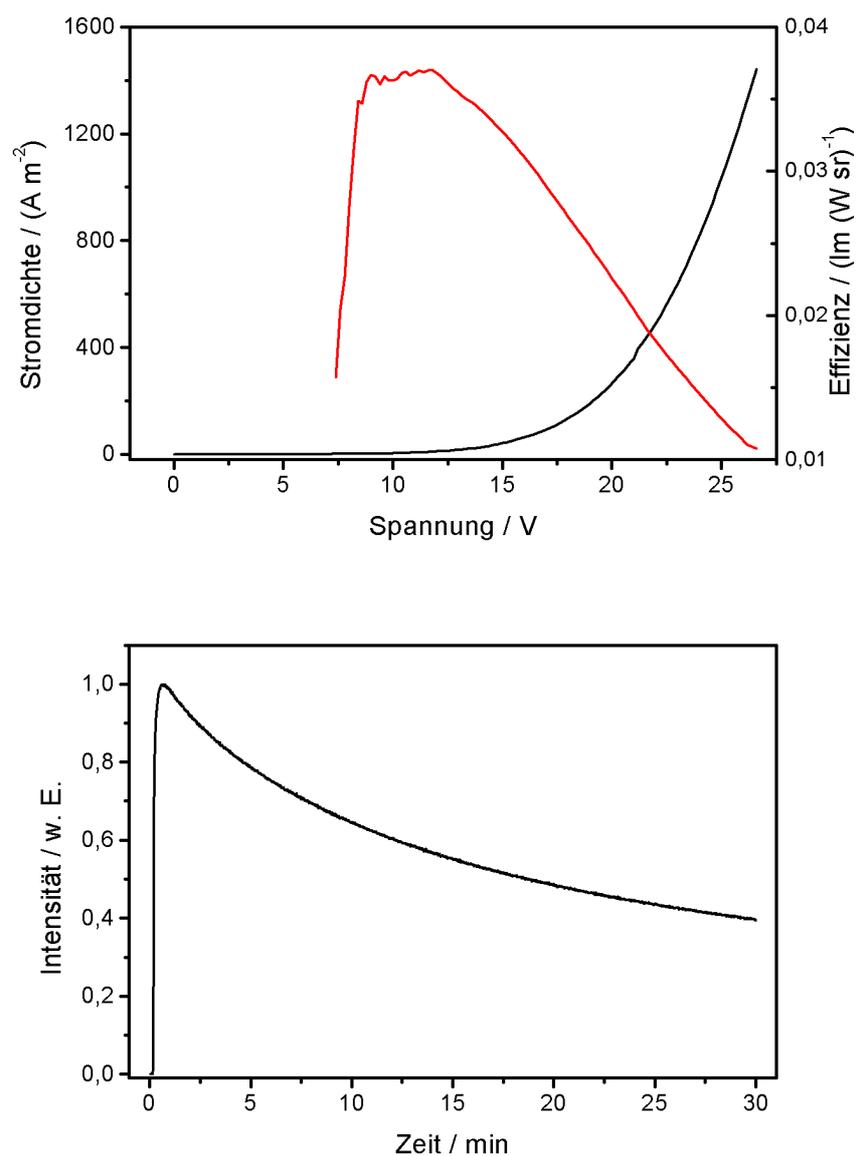


Abbildung 4.36: Oben: Effizienz der OLED (rot) und die Stromdichte in Abhängigkeit von der angelegten Spannung (schwarz). Unten: Intensität der Elektrolumineszenz in Abhängigkeit von der Zeit.

schwach. Leider stand das kommerzielle ITO erst zum Schluss dieser Arbeit zur Verfügung [69].

Als Lebensdauer einer OLED wird üblicherweise die Zeit angegeben, bei der die Anfangsintensität auf die Hälfte abgefallen ist [70]. Ein Vergleich der Lebensdauer einer OLED,

die nur aus einer Schicht von PeC2 besteht, und der dreischichtigen OLED mit PeC2 als emittierende Schicht zeigt, dass bei gleicher Spannung von 15 V die Lebensdauer der Mehrschichtanwendung mit circa 5 min doppelt so hoch ist wie die der einschichtigen OLED (vgl. [10]). Bei einer Spannung von 11 V, also im Effizienzmaximum, beträgt die Lebensdauer, wie aus Abbildung 4.36 ersichtlich, circa 19 min. Eine Erhöhung der Lebensdauer sollte durch Verkapselung der OLED zum Schutz gegen Umwelteinflüsse wie Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit möglich sein.

Abbildung 4.37 zeigt das Energieschema der dreischichtigen OLED. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Effizienzsteigerung der OLED gegenüber einem zweischichtigen Aufbau aus zwei Gründen erfolgen kann: Die Schicht des Perylendiimids S-13 erhöht die Elektroneninjektion, so dass mehr Elektronen mit Löchern im Perylencarbonsäureester PeC2 zu Excitonen rekombinieren können, die dann unter Lichtemission zerfallen. Der andere Grund ist der, dass der Ester als Lochleiter für das Diimid fungiert und dass dort die Rekombination und die Emission vermehrt wird.

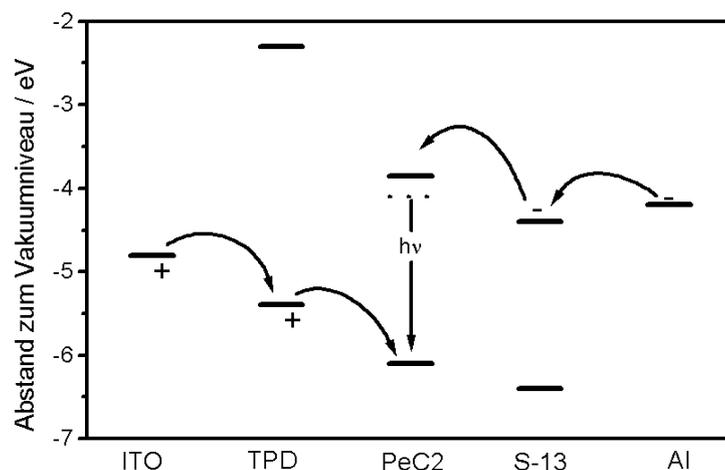


Abbildung 4.37: Vereinfachtes Energieschema der dreischichtigen OLED mit S-13 als Elektronenleiter

4.4.6 Vergleich von Photo- und Elektrolumineszenz

In Kapitel 2.2.2 wurde dargestellt, dass Excimere als eine Unterart der Excitonen, so genannte Self-trapped Excitonen, aufgefasst werden können. In diesem Fall sollten die Spektren der Excimerenfluoreszenz und der Elektrolumineszenz übereinstimmen.

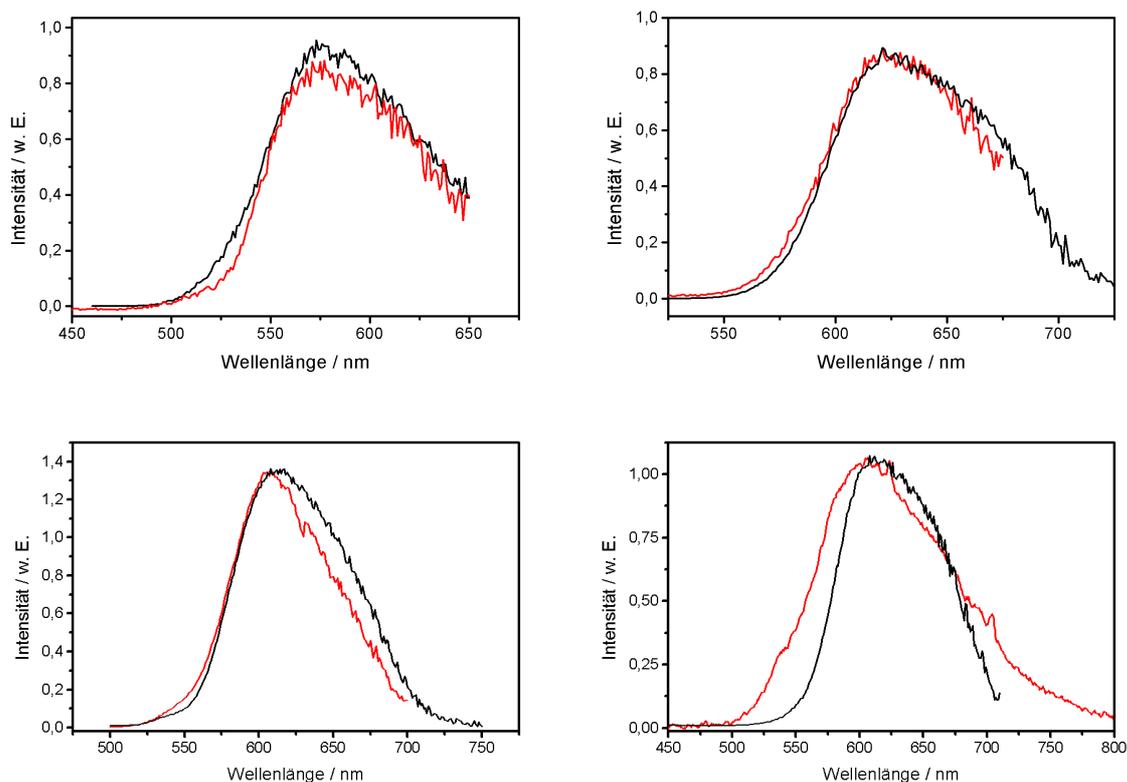


Abbildung 4.38: Elektrolumineszenzspektrum (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz) von BPe-1, S-13, PeC2 und PeC26 (von links oben nach rechts unten).

Abbildung 4.38 macht deutlich, dass die jeweiligen Spektren der Elektrolumineszenz und der Excimerenfluoreszenz bei den Substanzen BPe-1, S-13, PeC2 und PeC26 gut übereinstimmen. Daraus kann man schließen, dass sich in diesen speziellen Fällen Excimere und Excitonen nur durch die Art der Anregung unterscheiden.

Das Farbdreieck in Abbildung 4.39 zeigt die Farborte der Elektrolumineszenz der in dieser Arbeit untersuchten organischen Halbleiter. Ein Vergleich der Farborte mit der Normfarbtafel macht deutlich, dass bis auf die OLED mit Fluo-1 als Emitter alle anderen

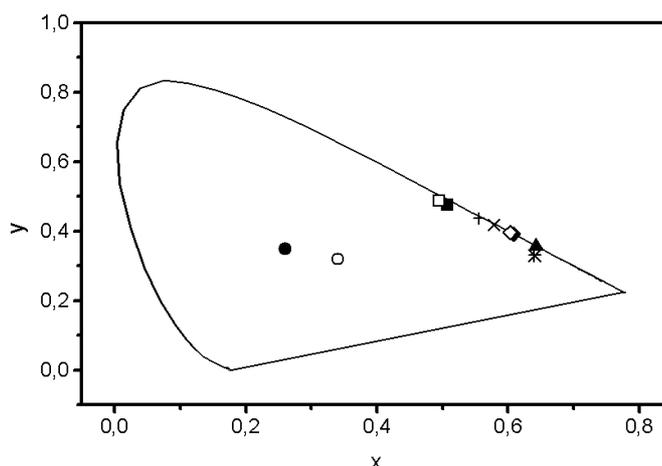


Abbildung 4.39: Farborte der Elektrolumineszenz: \circ Unbuntpunkt, \bullet Fluo-1, \square BPe-1, \blacksquare BPe-2, \diamond dreischichtige OLED mit PeC2 als Emittier, \blacklozenge PeC2, \blacktriangle S-13, $+$ PeC26 und \times PeC26 mit TPD als Lochleiter. Das Symbol $*$ steht für den roten Farbort im PAL-System.

Verbindungen im orange-roten Bereich des Spektrums emittieren. Für technische Anwendungen, die auf dem PAL-Standard beruhen, benötigt man Farbstoffe, deren Emission die Farbkoordinaten $(x/y) = (0,64 / 0,33)$ besitzen [71]. Der Farbort der OLED mit der Perylendiimidverbindung S-13 kommt diesen Koordinaten mit $(x/y) = (0,64 / 0,35)$ sehr nahe. Für eine technische Anwendung darf die Halbwertsbreite aber nicht größer als 50 nm sein [26]. Ein reines Blau, Grün und Rot sind von entscheidender Bedeutung für die Display-Technik. Während Substanzen mit blauer und grüner Emission vergleichsweise schnell zur Verfügung standen, ist die Entwicklung eines geeigneten roten Farbstoffes Gegenstand intensiver Untersuchungen. Eine viel diskutierte Möglichkeit besteht in der Dotierung einer blau/grün emittierenden OLED mit einem roten Fluoreszenzfarbstoff, der die Elektrolumineszenz absorbiert und dadurch zur Emission von rotem Licht angeregt wird [72, 73, 74]. Einen anderen Ansatzpunkt stellt die Verwendung organischer Europiumkomplexe dar, die den Vorteil einer scharfen Emissionsbande besitzen. Allerdings sind die bisher untersuchten Verbindungen nicht stabil genug [75].

4.5 Polarisierte Elektrolumineszenz

Im folgenden Kapitel wird gezeigt, dass es grundsätzlich möglich ist, OLEDs mit Hilfe von diskotischen Flüssigkristallen herzustellen, die linear polarisiertes Licht emittieren. Die ITO-Substrate müssen dazu mit PTFE beschichtet werden. Auf diese Orientierungsschicht können dann die organischen Schichten der Substanzen aufgedampft werden, die als Emitter fungieren sollen.

4.5.1 Perylentetracarbonsäuretetraethylester PeC2

Es stehen zu diesem Zweck, wie in Kapitel 4.4 geschildert, mehrere elektrolumineszierende Verbindungen zur Verfügung. Allerdings haben einige Substanzen den Nachteil, dass sie als Elektronenleiter noch eine lochleitende Schicht (z. B. TPD) benötigen. Diese Schicht stört die Orientierung, so dass die folgenden Untersuchungen auf Verbindungen eingeschränkt wurden, die auch in Einschicht-Proben Elektrolumineszenz zeigen.

Abbildung 4.40 zeigt die Ergebnisse von OLEDs, bei denen 55 nm PeC2 auf das PTFE-beschichtete ITO aufgedampft wurden. Als Beschichtungstemperatur wurde in diesem Beispiel 225 °C bei einer Geschwindigkeit von 1 mm s⁻¹ gewählt. Die OLEDs auf Basis von orientiertem PeC2 zeigen, wie erwartet, einen Anteil linear polarisierter Elektrolumineszenz. Der Anteil des emittierten Lichts, dessen elektrischer Feldvektor senkrecht zur Reibrichtung orientiert ist, zeigt eine höhere Intensität als die Komponente des Fluoreszenzlichts, dessen Feldvektor parallel zur Reibrichtung orientiert ist. Die gleiche Beobachtung wurde bereits bei der Untersuchung der Fluoreszenz orientierter Proben gemacht (vgl. Kap. 4.3.4). Das dichroitische Verhältnis der Elektrolumineszenz ist vergleichbar mit dem der Photolumineszenz ($D \approx 2$).

PTFE ist als guter Isolator bekannt. Offensichtlich aber stört die PTFE-Schicht den Ladungsträgertransport kaum. Dadurch, dass sich das PTFE in Form von Graten auf den Substraten abscheidet, gibt es immer einen direkten Kontakt der Halbleiterschicht mit dem ITO zwischen zweien dieser Grate. Daraus resultieren leuchtende Streifen an der Oberfläche der OLEDs.

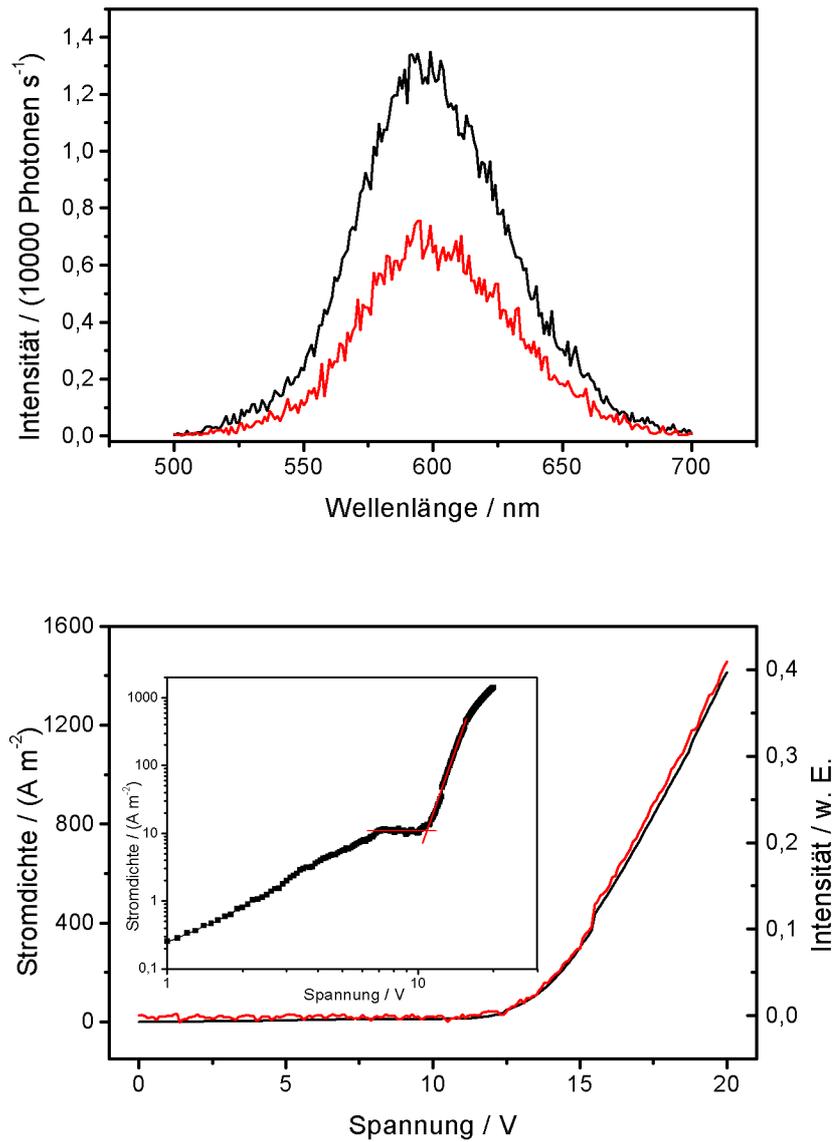


Abbildung 4.40: Oben: Elektrolumineszenzspektrum einer OLED mit PeC2 als emittierende Schicht. Schwarz ist die Intensität des Lichts dargestellt, das senkrecht zum Direktor polarisiert ist. Rot ist die Intensität, die parallel zum Direktor polarisiert ist. Unten: Strom-Spannungskurve (schwarz) und Intensitäts-Spannungskurve (rot). Einsatz: Doppelt-logarithmische Auftragung der Stromdichte gegen die angelegte Spannung.

4.5.2 Perylentetracarbonsäuretetraethylhexylester PeC26

Im nächsten Schritt wurde die Untersuchung auf das bei Raumtemperatur flüssigkristalline Perylenderivat PeC26 ausgedehnt, da diese Substanz einen höheren Photolumineszenz-Dichroismus besitzt als das Homologe PeC2. Der Aufbau der OLEDs entsprach dem der OLEDs mit PeC2 als emittierender Schicht.

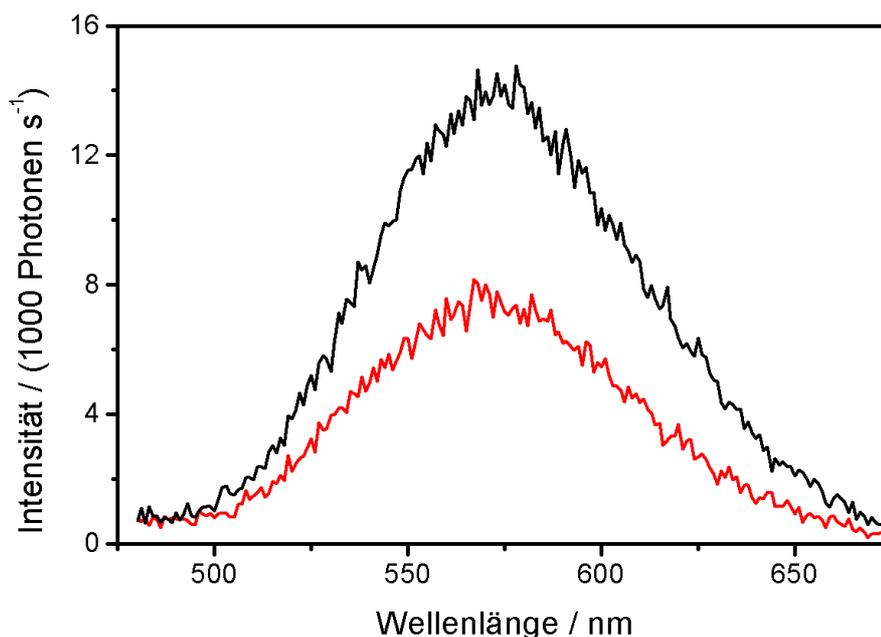


Abbildung 4.41: Elektrolumineszenzspektrum einer OLED mit PeC26 als emittierende Schicht. Schwarz ist die Intensität des Lichts dargestellt, das senkrecht zum Direktor polarisiert ist, rot ist die Intensität, die parallel zum Direktor polarisiert ist.

Wie in Abbildung 4.41 zu sehen ist, zeigen die OLEDs mit PeC26 als Emitterschicht polarisierte Elektrolumineszenz. Der Grad der Polarisation ist auch hier verhältnismäßig gering ($D \approx 2$). Auch bei der Elektrolumineszenz des PeC26 ist die Lichtintensität größer, die senkrecht zur Reibrichtung polarisiert ist. Die Lebensdauer der OLEDs ist sehr gering. Im Gegensatz zu den Messungen beim PeC2 wurde deshalb bei den OLEDs mit PeC26 eine alternative Messmethode gewählt. Anstatt wie üblich die Spektren bei ver-

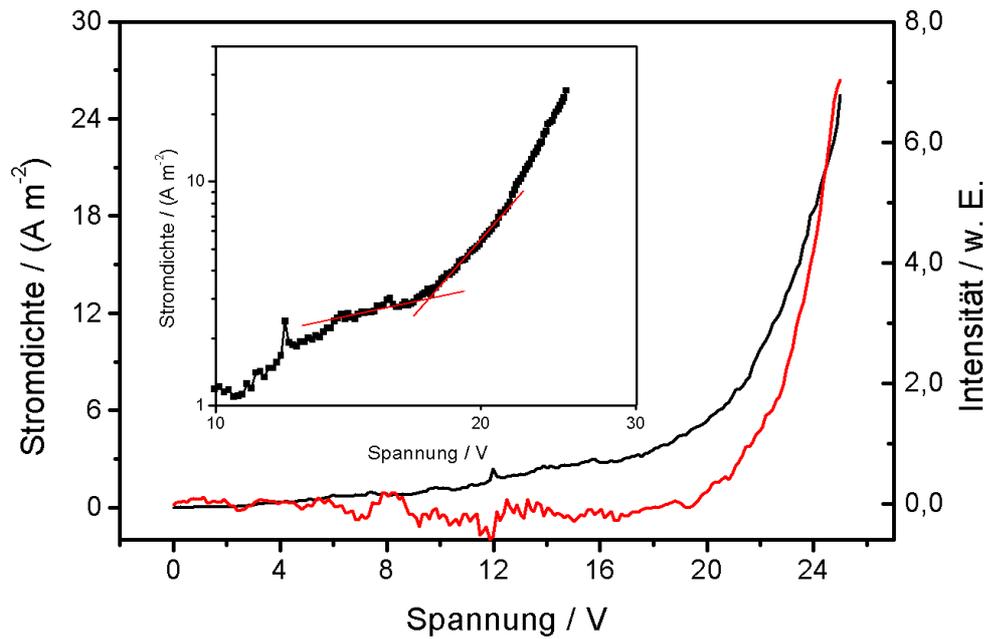


Abbildung 4.42: Strom-Spannungskurve (schwarz) und Intensitäts-Spannungskurve (rot) einer OLED mit PeC26 als emittierende Schicht. Im Einsatz: Doppelt-logarithmische Auftragung der Stromdichte gegen die angelegte Spannung.

schiedener Einstellung des Analysators aufzunehmen, wurde zeitabhängig die Intensität der Elektrolumineszenz bei der Wellenlänge des Emissionsmaximums registriert und der Analysator manuell auf die Winkel parallel und senkrecht zur Reibrichtung umgestellt. Dadurch war es möglich, schnell zwischen den einzelnen Polarisations Ebenen zu wechseln.

4.6 Vergleich der Dichroismen

Zum Abschluss der Betrachtung der dichroitischen Eigenschaften von PeC2 und PeC26 werden in den folgenden Abbildungen 4.43 und 4.44 die erhaltenen Dichroismen der Absorption, Fluoreszenz und Elektrolumineszenz gegenübergestellt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die bei Raumtemperatur flüssigkristalline Substanz PeC26 ein größeres dichroitisches Verhältnis der Absorption und dementsprechend auch ein größeres dichroitisches Verhältnis der Fluoreszenz im Vergleich zu der bei Raumtemperatur kristallinen Verbindung PeC2 zeigt. Der Einfluss der Beschichtungstemperatur des PTFEs ist nur gering und es ist kein eindeutiger Trend zu erkennen.

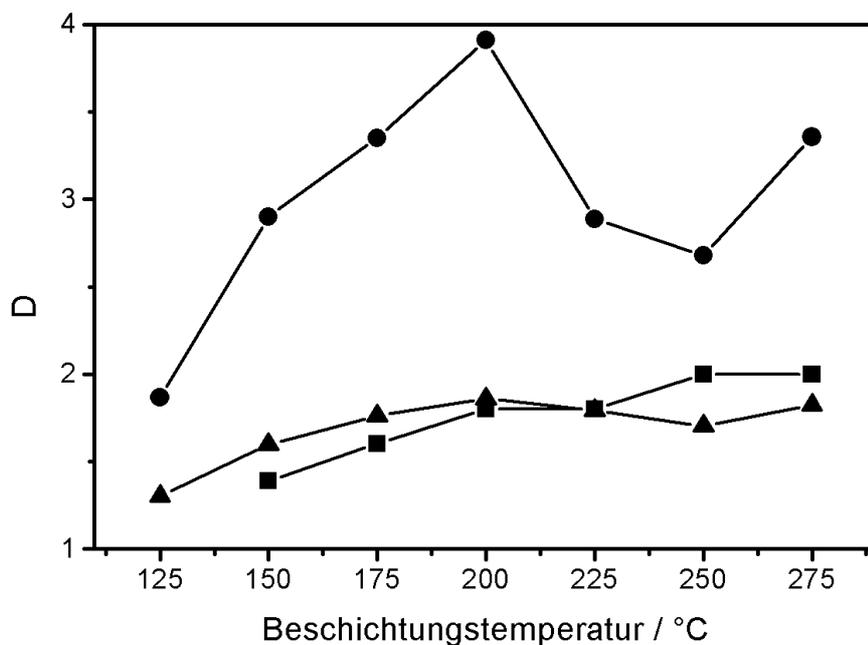


Abbildung 4.43: Substanz PeC2: ● Absorptions-, ▲ Fluoreszenz- und ■ Elektrolumineszenzdichroismus in Abhängigkeit von der Beschichtungstemperatur, bei der das PTFE aufgebracht wurde.

Mit einem dichroitischen Verhältnis von $D \approx 2$ ist der Dichroismus der Elektrolumineszenz für PeC2 und PeC26 vergleichbar gering.

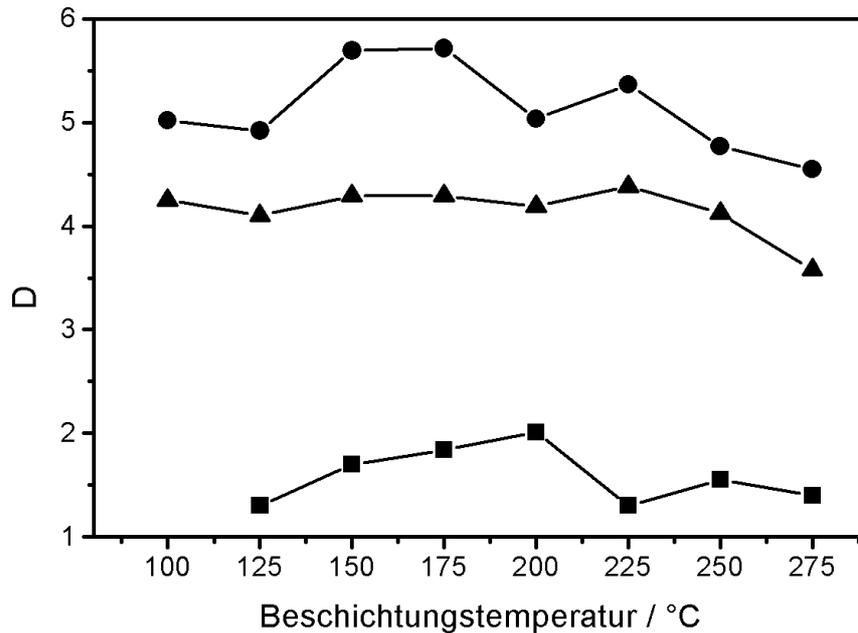


Abbildung 4.44: Substanz PeC26: ● Absorptions-, ▲ Fluoreszenz- und ■ Elektrolumineszenzdichroismus in Abhängigkeit von der Beschichtungstemperatur, bei der das PTFE aufgebracht wurde.

Für niedermolekulare calamitische Flüssigkristalle werden dichroitische Verhältnisse der Elektrolumineszenz von $D = 2,8$ berichtet [76]. Für Polymere und Oligomere, die polarisiertes Licht emittieren, [77] - [82] werden dichroitische Verhältnisse von $D = 1,6$ [78] bis $D = 25$ [82] erreicht. Die höchsten bisher erreichten Werte reichen für einfache technische Anwendungen gerade aus. Insofern besteht hier weiterer Forschungsbedarf. Im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit konnten erste Beispiele vorgelegt werden, die zeigen, dass auch kolumnare Flüssigkristalle in diesem Zusammenhang Beachtung verdienen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Am Anfang der Arbeit stand die spektroskopische Charakterisierung verschiedener mesogener Halbleiter. Dazu zählt die homologe Reihe der Perylentetracarbonsäureester, der Pyrentetracarbonsäureester, der Triphenylentricarbonsäureester und zweier Benzperylendiimidester. Daneben wurden noch zwei Perylendiimide und ein Fluorenderivat als Modellsubstanz für diskotische und calamitische Flüssigkristalle untersucht.

Die Absorptionsspektren der Perylentetracarbonsäureester zeigen eine Schwingungsfeinstruktur, die durch Simulationen mit Hilfe der Dichte-Funktional-Theorie sehr gut wiedergegeben wird. Aus den Absorptionsspektren fester Proben konnte nach der Methode von Tauc die Bandlücke E_g bestimmt werden. Der Wert für die Bandlücke beträgt für die Perylentetracarbonsäureester ca. 2,25 eV, für die Pyrentetracarbonsäureester ca. 2,6 eV und für die Perylendiimide ca. 2,2 eV.

Aus den Fluoreszenzspektren verdünnter Lösungen lässt sich die Fluoreszenzquantenausbeute der Verbindungen bestimmen. Die Perylenderivate besitzen eine hohe Quantenausbeute, die Pyrenderivate eine mittlere und die Triphenylenderivate nur eine schwache. Dieses Ergebnis spiegelt sich in der Fähigkeit zur Elektrolumineszenz der Substanzen wider [10]. Dies bestätigt die Erwartung, dass die Fluoreszenzquantenausbeute direkt mit der Effizienz einer OLED zusammenhängt (Kapitel 2.3.3).

Die Fluoreszenzspektren fester Proben zeigen bei den meisten Verbindungen eine Löschung der Schwingungsfeinstruktur und das Auftreten einer neuen, rotverschobenen Bande ohne Feinstruktur. Durch Vergleich von Absorptionsspektren fester und gelöster Proben konnte gezeigt werden, dass es sich bei dieser rotverschobenen Bande um die Emission von Excimeren oder höherer Aggregate handelt.

Dünne Schichten von wenigen Nanometern der Verbindung PeC26 zeigen mit zuneh-

mender Schichtdicke eine Löschung der Monomerenfluoreszenz und ein Anwachsen der Excimerenfluoreszenz. Beim unsubstituierten Pyren tritt bereits in geringen Konzentrationen eine deutliche Excimerenbande auf, während die Excimerenfluoreszenz bei substituierten Pyrenderivaten bei gleichen Konzentrationen durch die flexiblen Seitenketten unterdrückt wird.

Die Farborte der Fluoreszenz von verdünnten Lösungen liegen für die untersuchten Substanzklassen dicht nebeneinander, während die Farborte der Festkörperfluoreszenz einen großen Teil des sichtbaren Spektrums abdecken: von violett-blau (Triphenylenderivate) bis orange-rot (Perylenderivate). Daher ist es möglich, OLEDs herzustellen, die nicht nur viele verschiedene Farben, sondern auch durch Verwendung zweier Emitter nahezu weißes Licht emittieren [42].

Die Perylenderivate besitzen zwei Übergangsdipolmomente der Absorption und ein Übergangsdipolmoment der Emission. Durch den aus Fluoreszenz-Anregungsspektren berechneten Polarisationsgrad kann gefolgert werden, dass die Übergangsdipolmomente der Absorption senkrecht zueinander liegen und das Übergangsdipolmoment der Emission parallel zu dem Übergangsdipolmoment der Absorption ist, das im langwelligen Bereich des Absorptionsspektrums angeregt wird.

Um die Möglichkeit zu untersuchen, diskotische Flüssigkristalle planar zu orientieren, wurde eine Apparatur konstruiert, die die Beschichtung von Substraten mit Poly-[tetrafluoroethylen] (PTFE) ermöglicht. Mit dieser Apparatur konnten die Substrate bei verschiedenen Temperaturen, verschiedenen Geschwindigkeiten und bei verschiedenem Anpressdruck beschichtet werden. Der Einfluss dieser drei Parameter auf die Orientierungsschicht wurde durch AFM-Mikroskopie untersucht. Dabei zeigt sich, dass sich das PTFE beim Reibprozess in Form von dreieckigen Graten auf den Substraten abscheidet. Je höher die Beschichtungstemperatur gewählt wird, desto höher sind die Grate.

Die beschichteten Substrate wurden zunächst hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Orientierung eines nematischen Guest-Host-Systems charakterisiert. Es konnten Ordnungsgrade S bis zu $S = 0,61$ erreicht werden.

Nach den kalamitischen Systemen wurden die Untersuchungen auf diskotische Moleküle

ausgedehnt. Die Perylentetracarbonsäureester PeC2 und PeC26 orientieren sich während des thermischen Aufdampfens im Hochvakuum spontan planar auf den Substraten. Dadurch waren Messungen des Absorptions- und Fluoreszenzdichroismus möglich. Die erhaltenen Dichroismen sind bei der Verbindung PeC26, die bei Raumtemperatur flüssigkristallin ist, durchweg größer als die des Ethylesters PeC2. So wurden beim PeC26 Absorptionsdichroismen bis zu $D = 7,2$ gemessen, was einem Ordnungsgrad S von 0,81 entspricht.

Temperaturabhängige Messungen der Fluoreszenz zeigen eine sprunghafte Änderung der Intensität bei den Phasenübergängen. In der flüssigkristallinen Phase ist das dichroitische Verhältnis größer, allerdings geht die Orientierung beim Abkühlen in die kristalline Phase verloren.

Aufbauend auf die spektroskopische Charakterisierung der mesogenen Halbleiter wurden die elektrolumineszierenden Eigenschaften untersucht. Es war möglich, organische Leuchtdioden mit den mesogenen Halbleitern herzustellen, die eine schwache Elektrolumineszenz im Bereich einiger Cd/m^2 zeigen. Auf Grund ihrer elektronenleitenden Eigenschaften benötigen die Perylendiimide, die Benzperylendiimid-diester und das Fluorenderivat einen Lochleiter (TPD) zur Emission. Der Perylentetracarbonsäureester PeC26 ist sowohl in Proben mit dem Lochleiter TPD als auch in Einschicht-OLEDs elektrolumineszierend. Mit der Verwendung der Verbindung PeC2 wird bereits in einschichtigen OLEDs eine Leuchtdichte von $100 \text{ Cd}/\text{m}^2$ erzielt, was der Helligkeit eines Computerbildschirms entspricht [10]. In mehrschichtigen Systemen konnte die Leuchtdichte im Vergleich zu diesen früheren Ergebnissen deutlich gesteigert werden: Ein dreischichtiger Aufbau einer OLED mit der Substanz TPD als Lochleiter, mit dem Ester PeC2 als Emmitter und mit dem Perylendiimid S-13 als Elektronenleiter zeigte im Rahmen dieser Arbeit die beste Elektrolumineszenz. Es konnte im Maximum eine Effizienz von $0,037 \text{ lm (Wsr)}^{-1}$ erreicht werden, bzw. eine Leuchtdichte von $400 \text{ Cd}/\text{m}^2$.

Die Strom-Spannungskennlinien von OLEDs mit dem Benzperylenderivat BPe-2 und dem Perylentetracarbonsäureester PeC26 in Zweischichtanwendungen mit TPD als Lochleiter deuten auf einen Ladungstransport gemäß dem Gesetz von Child hin.

Mit PTFE-beschichteten ITO-Substraten konnten OLEDs hergestellt werden, die durch orientierte diskotische Flüssigkristalle polarisierte Elektrolumineszenz emittieren. Allerdings ist der Grad der erzielten Polarisation mit einem dichroitischen Verhältnis $D = 2$ nur sehr gering.

Eine Weiterentwicklung der in dieser Arbeit untersuchten Substanzklassen kann in zwei Richtungen erfolgen. Im Hinblick auf OLEDs mit höherer Lichtausbeute ist es interessant, Perylenderivate mit Substituenten zu synthetisieren, die in der kristallinen Phase die Excimerenbildung unterdrücken. Dadurch sollte es möglich sein, die Fluoreszenzquantenausbeute im festen Zustand zu erhöhen. Interessant ist auch die Fragestellung, ob und wie gut sich Verbindungen mit perfluorierten Alkylketten durch eine PTFE-Beschichtung orientieren lassen.

Eine vielversprechende Perspektive besteht darin, organische Feldeffekt-Transistoren (OFETs) mit einer orientierenden PTFE-Schicht zu versehen. Die erzielte planare Orientierung diskotischer Moleküle sollte einen deutlichen Anstieg der Leitfähigkeit gegenüber einer unorientierten Probe zeigen.

Neben neuen Substanzen kann zur Effizienzsteigerung der bereits untersuchten Systeme versucht werden, ob ein Dotieren der organischen Schichten mit elektrophosphoreszierenden Farbstoffen durch Koverdampfen die in anderen Systemen beobachtete starke Erhöhung der Effizienz zur Folge hat [83]-[85]. Für diese neue Arbeitstechnik müssen aber erst die technischen Voraussetzungen geschaffen werden.

OLEDs mit Microresonatoren (RCE-OLEDs, engl: **r**esonant **c**avity **e**nhanced OLEDs) haben gegenüber herkömmlichen OLEDs mehrere Vorteile. Eine schmalere Emissionsbande macht sie für Display-Anwendungen interessant. Erste Ergebnisse zeigen auch, dass sich mit Microcavity-Strukturen hohe dichroitische Verhältnisse ($D = 300$) realisieren lassen [86]. RCE-OLEDs sind also für die Zukunft ein lohnendes Forschungsfeld, insbesondere auch im Hinblick auf den Einsatz von Flüssigkristallen mit ihren hohen Ladungsträgermobilitäten.

6 Anhang

6.1 Spektrenübersicht

Im Folgenden sind die Absorptionsspektren und Fluoreszenzspektren verdünnter Lösungen und die Fluoreszenzspektren dünner Filme nach Substanzklassen aufgeführt.

6.1.1 Pyrenderivate

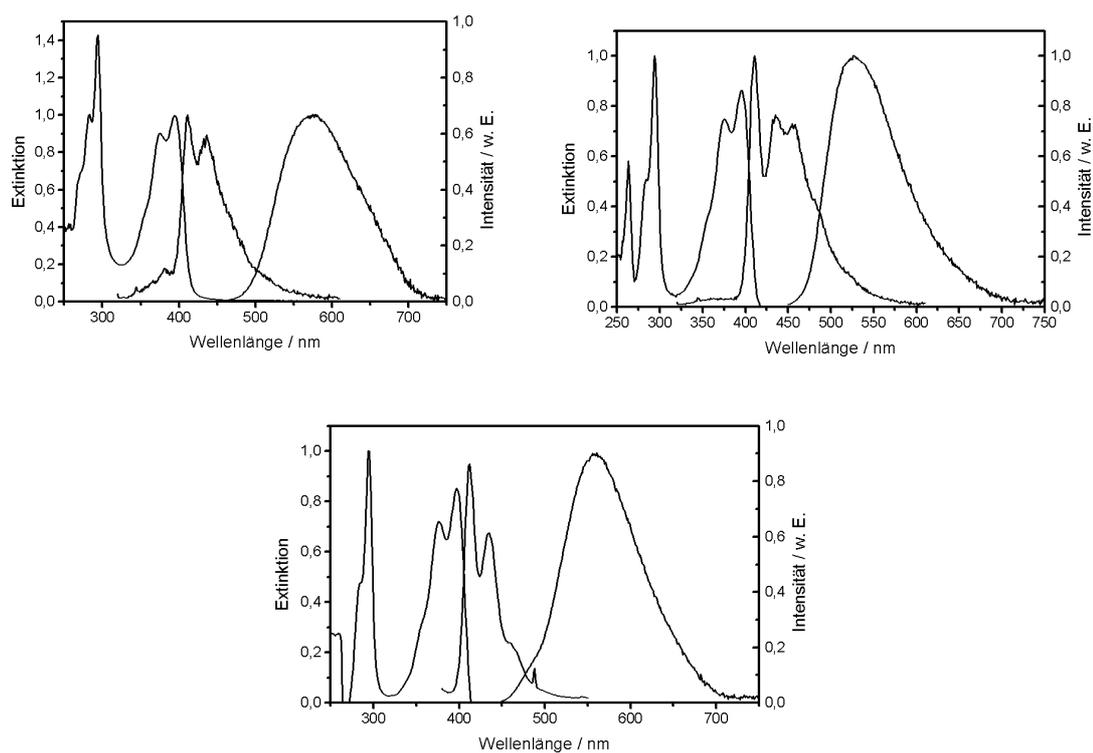


Abbildung 6.1: Spektren von PyC2, PyC6 und PyC26 (von links oben nach rechts unten)

6.1.2 Triphenylenderivate

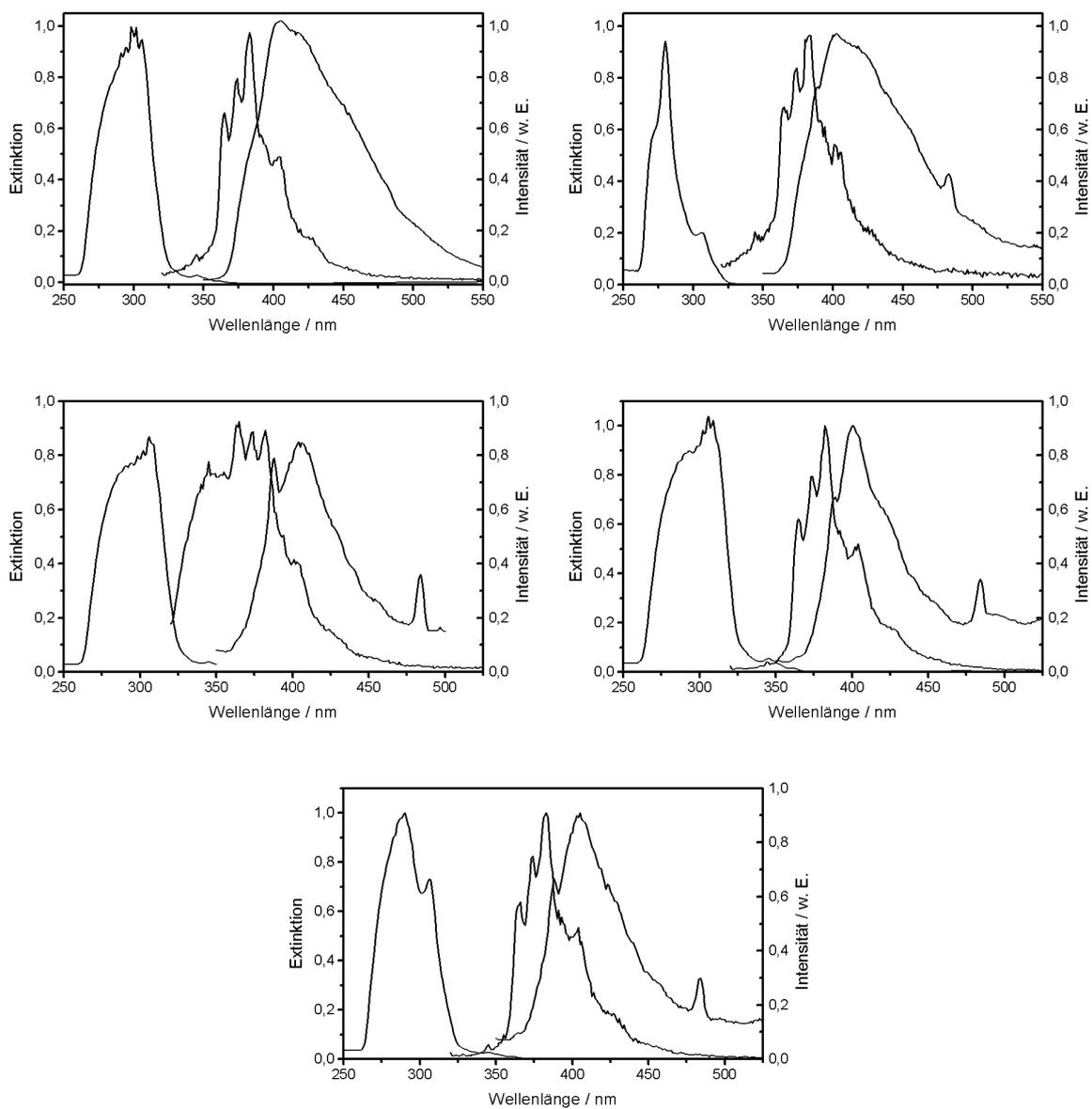


Abbildung 6.2: Spektren von T3C2, T3C3, T3C4, T3C5 und T3C26 (von links oben nach rechts unten)

6.1.3 Benzperylendiimid-diester

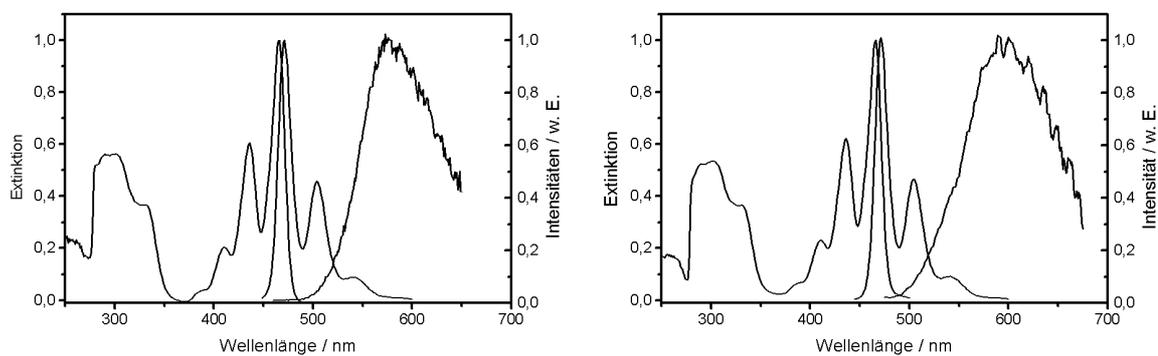


Abbildung 6.3: Spektren von BPe-1 und BPe-2 (von links nach rechts)

6.1.4 Perylendiimidderivate

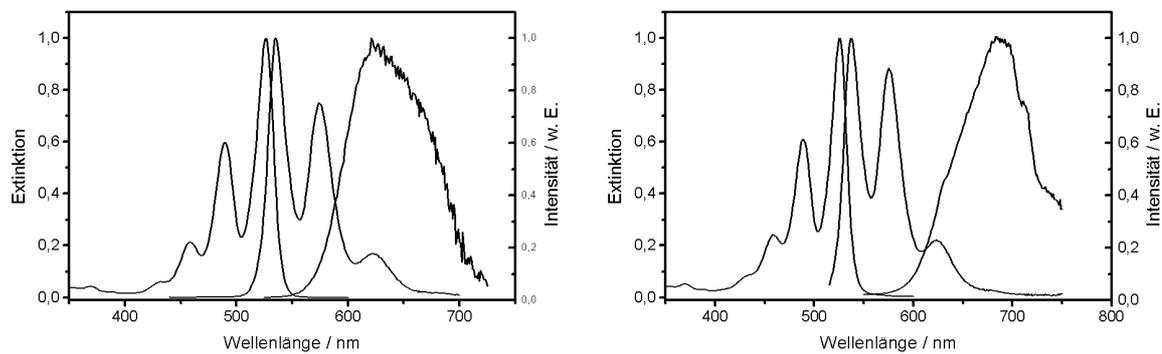


Abbildung 6.4: Spektren von S-13 und PIN-10 (von links nach rechts)

6.1.5 Perylenderivate

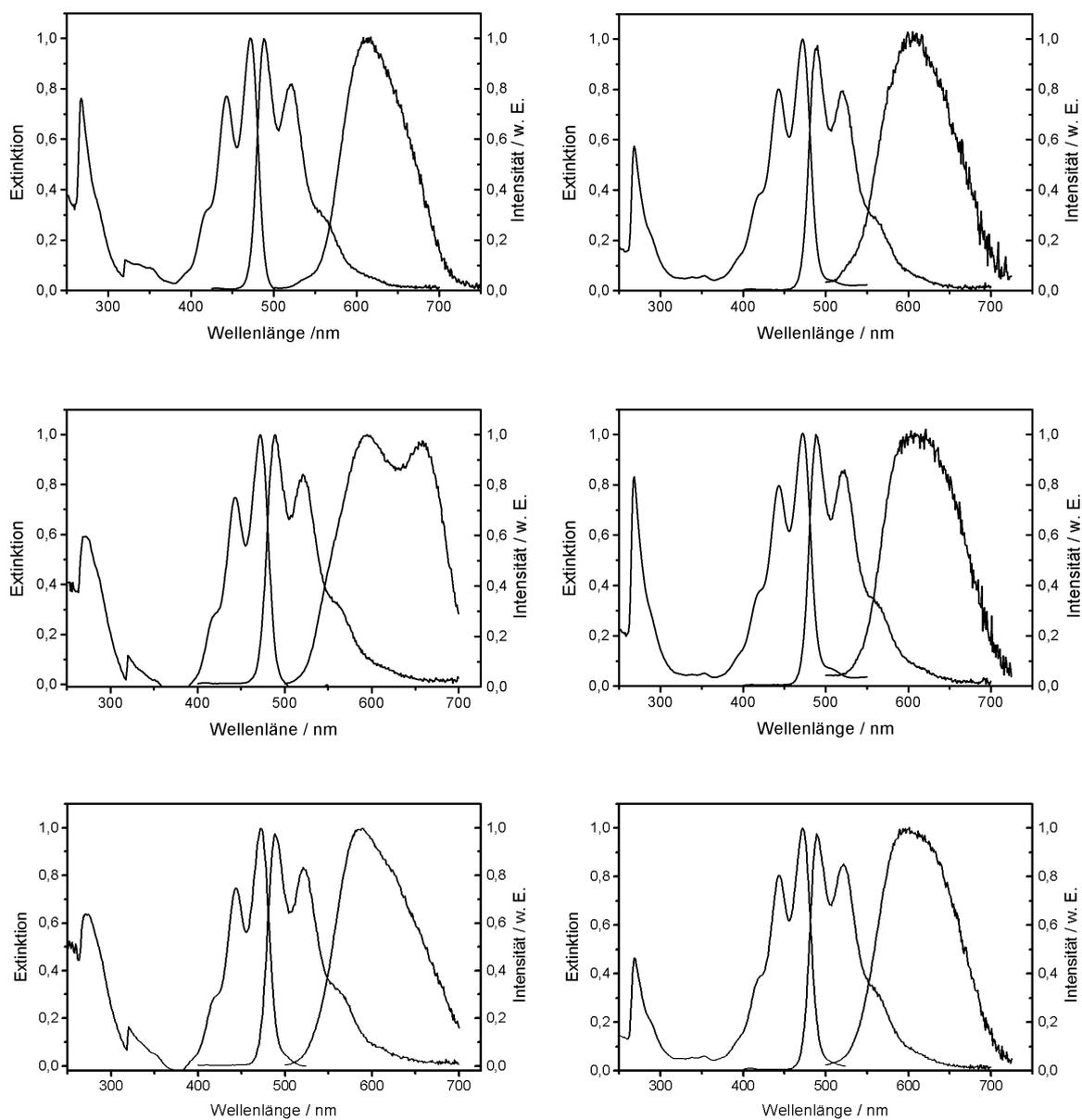


Abbildung 6.5: Spektren von PeC2, PeC3, PeC4, PeC5, PeC6 und PeC7 (von links oben nach rechts unten)

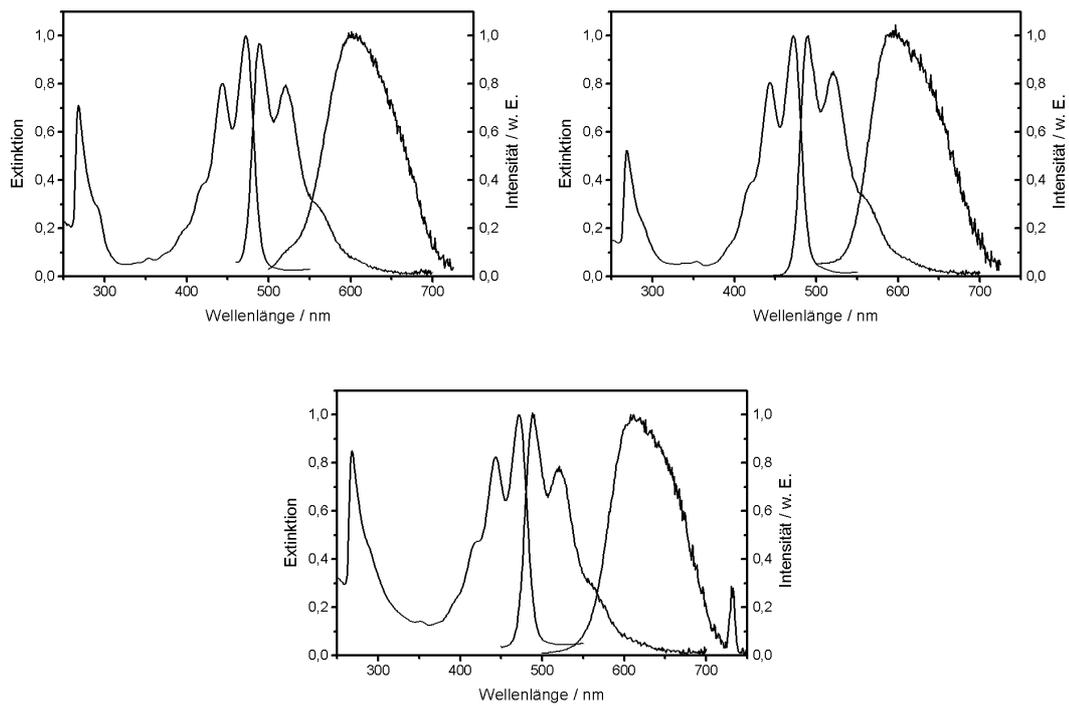


Abbildung 6.6: Spektren von PeC8, PeC9 und PeC26 (von links oben nach rechts unten)

6.1.6 Fluorenderivate

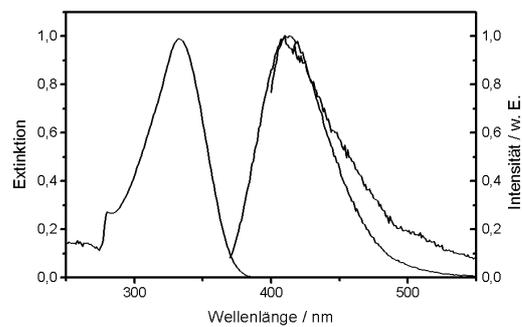


Abbildung 6.7: Spektren Fluo-1

Die Fluoreszenzspektren verdünnter Lösungen und von dünnen Schichten des Fluo-1 zeichnen sich dadurch aus, dass sie übereinstimmen.

6.2 Normfarbtafel

Aus einem Lumineszenzspektrum kann nur bedingt auf den Farbeindruck des emittierten Lichts geschlossen werden, den ein Mensch empfindet. Das menschliche Auge besitzt drei Farbrezeptoren, die ihre Empfindlichkeitsmaxima im roten, grünen und blauen Bereich des Spektrums haben. Die Empfindlichkeit der Rezeptoren ist bekannt und kann durch die so genannten Normspektralfunktionen beschrieben werden, die von der internationalen Beleuchtungskommission CIE festgelegt wurden. Die Lumineszenzspektren werden mit den wellenlängenabhängigen Werten der Normspektralfunktionen gewichtet und anschließend normiert, so dass jedem Rezeptor ein Normfarbwertanteil x , y und z zugeordnet werden kann, abhängig vom Ausmaß des Nervenreizes. Auf Grund der Normierung reichen zwei dieser Anteile zur vollständigen Beschreibung des Farbeindrucks aus. Die Auftragung von x gegen y liefert das Farbdreieck in Abbildung 6.8. Der Unbuntpunkt $x = y = 0,33$ kennzeichnet die Sinneswahrnehmung von weißem Licht.

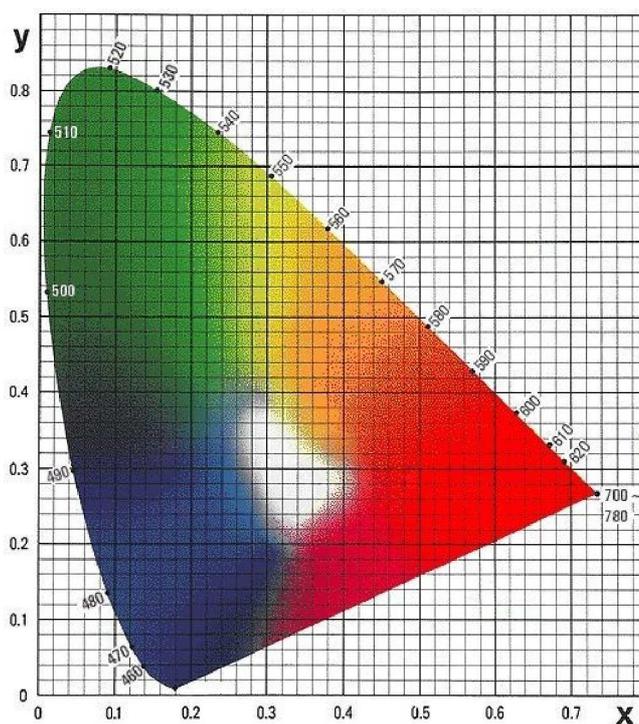


Abbildung 6.8: Normfarbtafel nach der CIE-Norm für den 2° Normalseher

6.3 Fotos der verwendeten Apparaturen

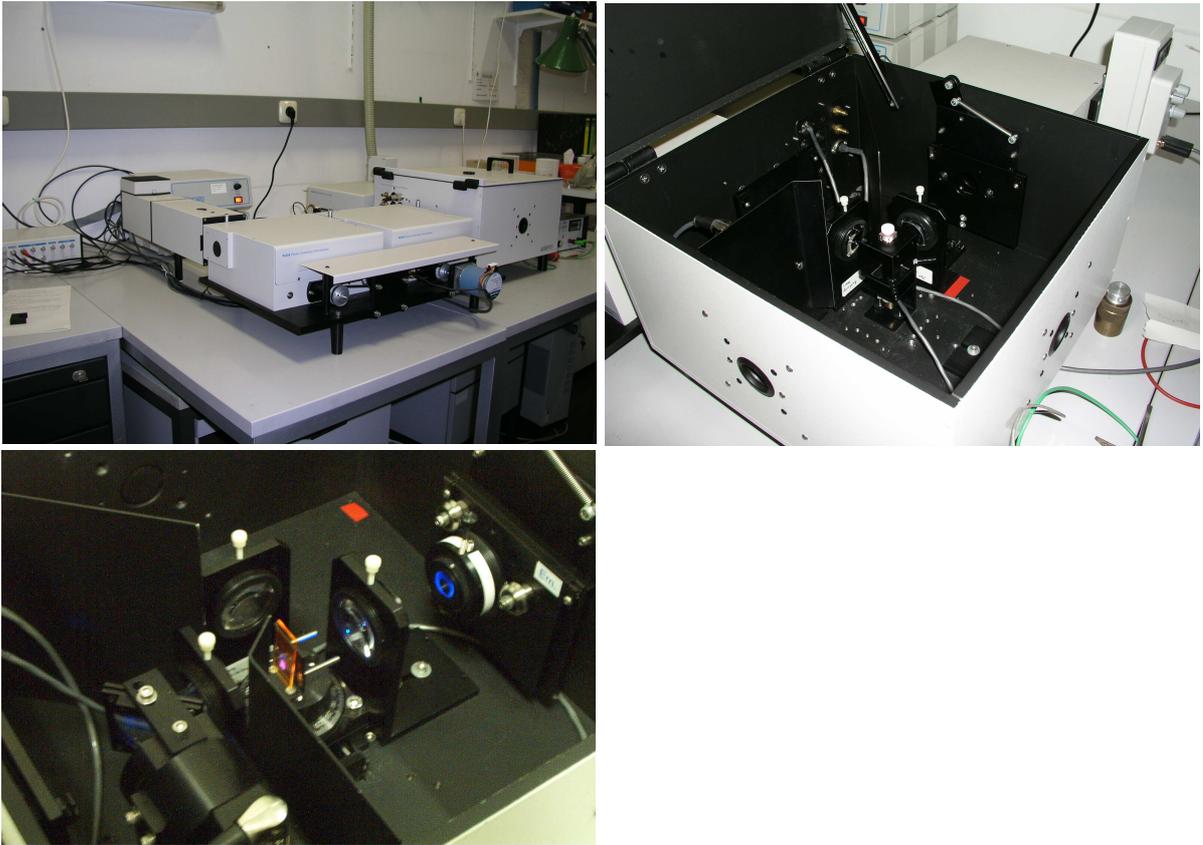


Abbildung 6.9: Oben links: Fluoreszenzspektrometer in der 90°-Anordnung, im Vordergrund der Doppelmonochromator. Oben rechts: Probenkammer in der 90°-Anordnung mit dem Küvettenhalter im Zentrum. Unten: Probenkammer in der 180°-Anordnung. Im Probenhalter für feste Proben befindet sich ein Glassubstrat, das mit einem dünnen Film eines Perylenesters beschichtet ist. Im Hintergrund sieht man den in den Strahlengang eingebauten Analysator.

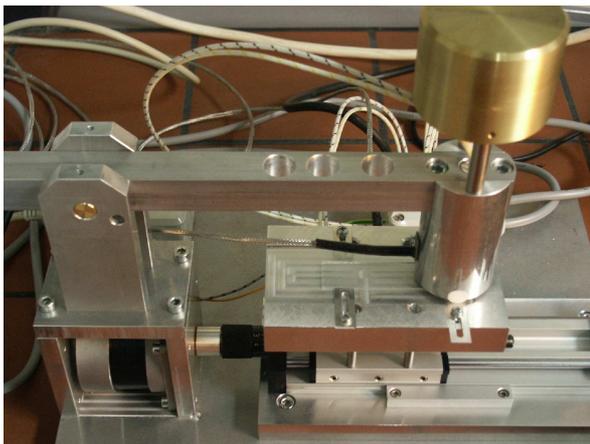


Abbildung 6.10: PTFE-Beschichtungsanlage; links von der Anlage die Steuergeräte für die Temperatur und die Geschwindigkeit. Rechts: Heiztisch und Halter für den PTFE-Stab.



Abbildung 6.11: links: Hochvakuumaufdampfpanlage, rechts: Großaufnahme des Rezipienten. Man erkennt die Heizwendel zum Erhitzen der Quellen, in denen sich die aufzudampfenden organischen Verbindungen in einem Glastigel befinden. Die Aluminiumfolie soll verhindern, dass sich die organischen Verbindungen im gesamten Innenraum des Rezipienten niederschlagen.

6.4 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

6.4.1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
Alq ₃	Tris-[8-hydroxychinolin]-Aluminium, ein elektronenleitender Emitter
CIE	Internationale Beleuchtungskommission, (franz.: Commission International de l' Eclairage)
DANS	4-Dimethylamino-4'-nitrostilben, ein formanisotroper Fluoreszenzfarbstoff
GH-LCD	Guest-Host - Liquid Crystal Display
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital, (engl.: highest occupied molecular orbital)
ITO	Indium-Zinn-Oxid, (engl.: indium tin oxide)
LED	Leuchtdiode, (engl.: light emitting diode)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, (engl.: lowest unoccupied molecular orbital)
OLED	organische Leuchtdioden, (engl.: organic light emitting diode)
PCH5	4-(4-Pentylcyclohexyl)-benzonnitril, ein calamitischer Flüssigkristall
PPV	Poly-[p-phenylenvinylen]
PTFE	Poly-[tetraethylenfluorid]
RCE-OLED	OLED mit Microresonatoren, (engl. resonant cavity enhanced OLED)
TFT	Dünnschichttransistor, (engl.: thin film transistor)
TN-Zelle	Verdrillte nematische (engl.: twisted nematic) -Zelle
TPD	N,N'- Bis-[3-methylphenyl]- N,N'-bis-[phenyl]- benzidin, ein Lochleiter
w. E.	willkürliche Einheiten

6.4.2 Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
α	Absorptionskoeffizient
γ	Rekombinations-Raten-Konstante
Δn	Doppelbrechung
ϵ	Dielektrizitätskonstante
ε	Extinktionskoeffizient
ϵ_0	elektrische Feldkonstante
ϵ_r	Dielektrizitätszahl
η	Effizienz
Θ, Φ	Winkel
λ	Wellenlänge des Lichts
$\hat{\mu}$	Operator des elektrischen Übergangsdipolmoments
ν	Frequenz
ϕ	Quantenausbeute der Fluoreszenz
ϕ_B^0	Potentialbarriere
ϕ_M	Austrittsarbeit des Elektrodenmaterials
χ	LUMO des Halbleiters
ψ	Wellenfunktion
ω	Kreisfrequenz
A	Extinktion
A_R	Richardson-Konstante
b	Bruchteil der senkrecht zur Oberfläche einer OLED austretenden Photonen
c	Konzentration
Col	kolumnare Phase
d	Schichtdicke
D	dichroitisches Verhältnis

Symbol	Bedeutung
e	Elementarladung
\vec{E}	elektrisches Feld
E_0	Amplitude des elektrischen Feldes
E_g	Bandlücke
E_1	Energieniveau
E	Betrag der elektrischen Feldstärke
F	Fluoreszenzintensität
h	Planck-Konstante
I	Lichtintensität
j	Stromdichte
k	Boltzmann-Konstante
\vec{M}	Übergangsdipolmoment
n	Brechungsindex
N	Teilchendichte
N_D	nematisch-diskotische Phase
P	Polarisationsgrad
r	Anisotropie der Fluoreszenz
r_C	Coulomb-Radius
S	Ordnungsgrad
S_1	Singulett-Zustand
t	Zeit
T	Temperatur
T_1	Triplet-Zustand
u	Beweglichkeit der Ladungsträger
U	Spannung
v	Wanderungsgeschwindigkeit der Ladungsträger
x	Ortskoordinate
x, y	Farbkoordinaten

6.5 Veröffentlichungen

6.5.1 Posterbeiträge

„Absorption Spectra of Some Electroluminescence Liquid Crystals“, S. A. Benning, F. Della Salla, Th. Frauenheim, H. - S. Kitzerow, International Liquid Crystal Conference, Sendai, Japan, 2000

„Photoluminescence of Columnar Triphenylene -, Pyrene -, and Perylene - Derivatives“, S. A. Benning, T. Haßheider, H. Bock, H. - S. Kitzerow, European Liquid Crystal Conference, Halle an der Saale, 2001

„Chromaticity of Some Electroluminescent Mesogenic Compounds“, S. A. Benning, T. Haßheider, H. Bock, J. W. Goodby, H. - S. Kitzerow, WE -Heraeus - Seminar „Science and Technology of Organic Semiconductors“, Bad Honnef, 2002

„Polarized electroluminescence of discotic mesogenic compounds“ S. A. Benning, R. Oesterhaus, H. - S. Kitzerow, International Liquid Crystal Conference, Ljubljana, Slowenien, 2004

6.5.2 Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften

„Fluorescent columnar liquid crystalline 3, 4, 9, 10 - tetra(n-alkoxycarbonyl)perylene“; Benning, Stephan.; Kitzerow, Heinz - Siegfried; Bock, Harald; Achard, Marie - France; Liquid Crystals, 2000, 27 (7), 901 - 906

„Color tuned electroluminescence from columnar liquid crystalline alkyl arenecarboxylates“; Hassheider, Thomas; Benning, Stephan A.; Kitzerow, Heinz - Siegfried; Achard, Marie - France; Bock, Harald; Angewandte Chemie, International Edition, 2001, 40 (11), 2060 - 2063

deutschsprachige Version:

„Farblich abstimmbare Elektrolumineszenz kolumnarer flüssigkristalliner Arencarbon-säurealkylester“ *Angewandte Chemie*, 2001, 113 (11), 2119-2122

„Absorption and luminescence spectra of electroluminescence liquid crystals with triphenylene, pyrene and perylene units“; Benning, Stephan A.; Hassheider, Thomas; Keuker - Baumann, Susanne; Bock, Harald; Della Sala, Fabio; Frauenheim, Thomas; Kitzerow, Heinz - S; *Liquid Crystals*, 2001, 28 (7), 1105 - 1113

„Electroluminescence and photovoltaic effects using columnar mesogenic compounds“, Hassheider, Thomas; Benning, Stephan A.; Lauhof, Marcus W.; Oesterhaus, Reinhold; Alibert - Fouet, Sonia; Bock, Harald; Goodby, John W.; Watson, Mark D.; Muellen, Klaus; Kitzerow, Heinz - Siegfried; *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2003, 5003, 167 - 174

„Polarized electroluminescence of a discotic mesogenic compound“, Benning, Stephan A.; Oesterhaus, Reinhold; Kitzerow, Heinz-Siegfried; *Liquid Crystals*, 2004, 31 (2), 201-205

6.5.3 Vorträge

„Elektrolumineszenz diskotischer Mesogene“, OLED - Workshop im Philips Research Center, Aachen, 5.6.2003

Literaturverzeichnis

- [1] M. Schadt, W. Helfrich, *Applied Physics Letters*, 1971, **18**, 127-128
- [2] G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, *Applied Physics Letters*, 1968, **13**, 91-92
- [3] R. van Ewyk, I. O'Conner, A. Mosley, A. Cuddy, C. Hilsum, J. Griffiths, C. Blackburn, F. Jones, *Electronics Letters*, 1986, **22**, No. 18, 962-963
- [4] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friends, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, 1990, **347**, 539-541
- [5] C. W. Tang, S. A. van Slyke, *Applied Physics Letters*, 1987, **51**, 913-915
- [6] Internet-Firmenauftritt von Kodak:
[http : \\www.kodak.com\US\corp\display\module.jhtml](http://www.kodak.com/US/corp/display/module.jhtml)
- [7] K. S. Whitehead, M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Jandke, P. Strohriegel, *Applied Physics Letters*, 2000, **76**, 2946-2948
- [8] G. Lüssem, J. H. Wendorff, *Polymers for Advanced Technologies*, 1998, **9**, 433-460
- [9] I. Seguy, P. Destruel, H. Bock, *Synthetic Metals*, 2000, **111-112**, 15-18
- [10] Thomas Haßheider, Elektrooptische Charakterisierung dünner Schichten mesogener, organischer Halbleiter, Dissertation, Paderborn 2002

- [11] K.-U. W. Clauswitz, F. Geffarth, A. Greiner, G. Lüssem, J. H. Wendorff, *Synthetic Metals*, 2000, **111-112**, 169-171
- [12] Bergmann-Schäfer, *Experimentalphysik, Band 6: Festkörper*, Walter de Gruyter, Berlin, New York 1992
- [13] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Physica Status Solidi*, 1966, **15**, 627-637
- [14] S. Al-Dallal, S. Aljishi, M. Hammam, S. M. Al-Alawi, M. Stutzmann, Shu Jin, T. Muschik, R. Schwarz, *Journal of Applied Physics*, 1991, **70**, No. 9, 4926-4930
- [15] V. Chu, J. P. Conde, J. Jarego, P. Brogueira, J. Rodriguez, N. Barradas, J. C. Soares, *Journal of Applied Physics*, 1995, **78**, No. 5, 3164-3173
- [16] S. R. P. Silva, J. Robertson, Rusli, G. A. J. Amaratunga, J. Schwan, *Philosophical Magazine B*, 1996, **74**, No. 4, 369-386
- [17] T. Förster, K. Kaspar, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1955, **59**, 976-980
- [18] B. Stevens, M. I. Ban, *Transactions of the Faraday Society*, 1964, **60**, 1515-1523
- [19] Martin Klessinger, Josef Michel, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, New York 1989
- [20] B. Stevens, *Spectrochimica Acta*, 1962, **18**, 439-448
- [21] P. Schouwink, G. Gadret, R. F. Mahrt, *Chemical Physics Letters*, 2001, **341**, 213-218
- [22] H.-P. Seidel, B. K. Selinger, *Australian Journal of Chemistry*, 1965, **18**, 977-984
- [23] V. N. Bliznyuk, S. A. Carter, J. C. Scott, G. Klärner, R. D. Miller, D. C. Miller, *Macromolecules*, 1999, **32**, 361-369
- [24] A. Matsui, H. Nishimura, *Journal of the Physical Society of Japan*, 1980, **49**, No. 2, 657-663

- [25] Elke Gminder, Lumineszenzspektroskopische Untersuchung der Erzeugung sekundärer Exzitonen in den festen Edelgasen Argon und Neon, Dissertation, Hamburg 2000
- [26] Hari Singh Nalwa, Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials, Academic Press, New York 2001
- [27] Christian Gerthsen, Helmut Vogel, Physik, Springer-Verlag, Berlin 1993
- [28] Martin Pope, Charles E. Swenberg, Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers, Oxford University Press, New York 1999
- [29] M. Obrarowska, J. Golewski, *Synthetic Metals*, 2000, **109**, 219
- [30] B. K. Crone, I. H. Campbell, P. S. Davids, D. L. Smith, *Applied Physics Letters*, 1998, **73**, No.2, 3162
- [31] D. Z. Garbuzov, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, *Chemical Physics Letters*, 1996, **249**, 433-437
- [32] Amadeo J. Pesce, Carl-Gustaf Rosen, Terry L. Pasby, Fluorescence Spektroskopie - An Introduction for Biology and Medicine, Marcel Dekker Inc., New York, 1971
- [33] Theodor Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951, Nachdruck 1982
- [34] M. Grell, D. C. C. Bradley, *Advanced Materials*, 1999, **11**, No. 11, 895-905
- [35] Ger Vertogen, Wim H. de Jeu, Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1988
- [36] K. Hiltrop, J. Hasse, H. Stegemeyer, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 1994, **98**, No. 2, 209-213
- [37] S. Zimmermann, J. H. Wendorff, C. Weder, *Chemistry of Materials*, 2002, **14**, 2218-2223

- [38] J. C. Wittmann, P. Smith, *Nature*, 1991, **352**, 414-417
- [39] G. W. Gray, P. A. Winsor, *Liquid Crystals & Plastic Crystals*, Volume 2, Ellis Horwood Limited, Chichester 1974
- [40] G. Baur, A. Stieb, G. Meier, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1973, **22**, 261-269
- [41] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häusling, K. Siemensmeyer, K. H. Eitzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature*, 1994, **371**, 141-143
- [42] T. Hassheider, S. A. Benning, H.-S. Kitzerow, M.-F. Achard, H. Bock, *Angewandte Chemie, International Edition*, 2001, **40**, No. 11, 2060-2063
- [43] I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, R. Mamy, H. Allouchi, C. Courseille, M. Cotrait, H. Bock, *ChemPhys-Chem*, 2001, No. 7, 448-452
- [44] R. Stolarski, K. J. Fiksinski, *Dyes and Pigments*, 1994, **24**, 295-303
- [45] P. R. L. Malenfant, C. D. Dimitrakopoulos, J. D. Gelorme, L. L. Kosbar, T. O. Graham, A. Curioni, W. Andreoni, *Applied Physics Letters*, 2002, **80**, No. 14, 2517-2519
- [46] H. Langhals, J. Karolin, L. B.-A. Johansson, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1998, **94**, 2919-2922
- [47] C. W. Struijk, A. B. Sieval, J. E. J. Dakhorst, M. van Dijk, P. Kimkes, R. B. M. Koehorst, H. Donker, T. J. Schaafsma, S. J. Picken, A. M. van de Craats, J. M. Warman, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Journal of the American Chemical Society*, 2000, **122**, 11057-11066
- [48] J. N. Demas, G. A. Crosby, *The Journal of Physical Chemistry*, 1971, **75**, No. 8, 991-1024
- [49] S. Fery-Forgues, D. Lavabre, *Journal of Chemical Education*, 1999, **76**, No. 9, 1260-1264

- [50] Marcus Lauhof, Doktorarbeit, in Arbeit
- [51] Dieses Gerät ist eine freundliche Leihgabe von Prof. Hilleringmann, Fakultät für Elektrotechnik, Universität Paderborn.
- [52] J. Heinze, *Angewandte Chemie*, 1984, **96**, Nr. 11, 823-840
- [53] B. Speiser, *Chemie in unserer Zeit*, 1981, **15**, Nr. 1, 21-25
- [54] B. Speiser, *Chemie in unserer Zeit*, 1981, **15**, Nr. 2, 62-67
- [55] Isadore B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, New York and London, 1971
- [56] Heinz-Helmut Perkampus, *UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1986
- [57] Die Berechnungen wurden durchgeführt von Fabio Della Sala, Arbeitskreis Frauenheim, Theoretische Physik, Universität Paderborn. Zur Methode der Dichtefunktionaltheorie: T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S. Suhai, R. Scholz, *Physica Status Solidi (b)*, 2000, **217**, No.1, 41-62
- [58] R. Hertmanowski, A. Biadasz, T. Martynski, D. Bauman, *Journal of Molecular Structure*, 2003, **646**, 25-33
- [59] C. A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York 1968
- [60] Hans Meier, *Photochemie der organischen Farbstoffe*, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1963
- [61] F. Lewis, E. L. Burch, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1996, **96**, 19-23

- [62] K. Puech, H. Fröb, M. Hoffman, K. Leo, *Optics Letters*, 1996, **21**, No. 19, 1606-1608
- [63] M. Shinitzky, A. C. Dianoux, C. Gitler, G. Weber, *Biochemistry*, 1971, **10**, 2106-2113
- [64] M.-P. Cuminal, F. Touhari, M. Brunet, G. Cohen-Solal, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1999, **333**, 181-191
- [65] D. Bauman, H. Moryson, E. Wolarz, *Journal of Molecular Structure*, 1994, **325**, 169-175
- [66] Stephan Benning, Untersuchung fluoreszierender Flüssigkristalle, Diplomarbeit, Paderborn 1999
- [67] H. Takahashi, H. Horie, T. Yamashita, M. Sone, J. Watanabe, *Liquid Crystals*, 1996, **21**, No. 4, 505-510
- [68] Software Spartan Pro für Windows
- [69] Zur Verfügung gestellt von der Firma Optrex Europe GmbH, Babenhausen
- [70] S. A. van Slyke, C. H. Chen, C. W. Tang, *Applied Physics Letters*, 1996, **69**, No. 15, 2160-2162
- [71] Bodo Morgenstern, Farbfernsehtechnik, Teubner Studienskripten, Stuttgart 1994
- [72] P. E. Burrows, S. R. Forrest, S. P. Sibley, M. E. Thompson, *Applied Physics Letters*, 1996, **69**, No. 20, 2959-2961
- [73] Y. Sakakibara, S. Okutsu, T. Enokida, T. Tani, *Thin Solid Films*, 2000, **363**, 29-32
- [74] C. H. Chen, C. W. Tang, J. Shi, K. P. Klubek, *Thin Solid Films*, 2000, **363**, 327-331

- [75] C. J. Liang, D. Zhao, Z. R. Hong, D. X. Zhao, X. Y. Liu, W. L. Li, J. B. Peng, J. Q. Yu, C. S. Lee, S. T. Lee, *Applied Physics Letters*, 2000, **76**, No. 1, 67-69
- [76] M. Kawamoto, H. Mochizuki, T. Ikeda, B. Lee, Y. Shirota, *Journal of Applied Physics*, 2003, **94**, No. 10, 6442-6446
- [77] M. Grell, M. Redecker, K. S. Whitehead, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, W. Wu, *Liquid Crystals*, 1999, **26**, No. 9, 1403-1407
- [78] Y. Ichino, N. Takada, A. Tanigaki, A. Kaito, M. Yoshida, S. Yokokawa, H. Sakurai, *Thin Solid Films*, 2000, **376**, 220-224,
- [79] A. Bolognesi, C. Botta, M. Martinelli, *Synthetic Metals*, 2001, **121**, 1279-1280
- [80] E. Arias, T. Maillou, I. Moggio, D. Guillon, J. Le Moigne, B. Geffroy, *Synthetic Metals*, 2002, **127**, 229-231
- [81] S.-W. Chang, A.-K. Li, C.-W. Liao, C.-S. Hsu, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2002, **41**, No. 3A, 1374-1378
- [82] D. Sainova, A. Zen, H.-G. Nothofer, U. Asawapirom, U. Scherf, R. Hagen, T. Bieringer, S. Kostromine, D. Neher, *Advanced Functional Materials*, 2002, **12**, No. 1, 49-57
- [83] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Journal of Applied Physics*, 2001, **90**, No. 10, 5048-5051
- [84] Y. Kawamura, S. Yanagida, S. R. Forrest, *Journal of Applied Physics*, 2002, **92**, No. 1, 87-93
- [85] V. Adamovich, J. Brooks, A. Tamayo, A. M. Alexander, P. I. Djurovich, B. W. D'Andrade, C. Adachi, S. R. Forrest, M. E. Thompson, **New Journal of Chemistry**, 2002, *26*, 1171-1178
- [86] T. Virgili, D. G. Lidzey, M. Grell, S. Walker, A. Asimakis, D. D. C. Bradley, *Chemical Physics Letters*, 2001, **341**, 219-224