

Mesogene organische Halbleiter: Untersuchungen zur Morphologie, Dotierung und Einbettung in Mikroresonatoren

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte

Dissertation

von

Olga Kasdorf

Master of Science in Physics

Erster Gutachter: Prof. H.-S. Kitzerow

Zweiter Gutachter: apl. Prof. Dr. S. Greulich-Weber

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser vorliegenden Doktorarbeit beigetragen haben. Herrn Prof. Dr. Kitzerow danke ich für die interessante Themenstellung und die freundliche Aufnahme im Fachbereich der Physikalischen Chemie.

Herrn apl. Prof. Dr. Greulich-Weber danke ich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachter-Parts.

Meinen ganz besonderen Dank möchte ich an folgende Personen richten:

Benjamin Ohms, Viktor Quiring, Dr. H. Suche, Prof. Dr.-Ing. U. Hilleringmann, Prof. Dr. Ch. Silberhorn, Prof. i. R. Dr. W. Sohler für die Herstellung der Braggspiegel.

Julie Lenoble Zwahlen und Prof. Dr. R. Deschenaux danke ich für die Synthese des Fullerendendrimers (1)

Dr. Harald Bock für die Synthese des Emitters Perylenderivat (2)

Prof. Mag. Dr. Dr. N. S. Sariciftci und seinen Mitarbeitern für die freundliche Aufnahme und sehr gute Betreuung während meines Aufenthaltes am LIOS, Linz

An Dr. Stephan Benning, der mir in einem Crash-Kurs zunächst die experimentellen, grundlegenden Kenntnisse zur Herstellung und Charakterisierung von organischen Bauelementen vermittelte und später mit zahlreichen Ratschlägen und dem Korrekturlesen meine Arbeit unterstützte. Dr. Andreas Hoischen und Herrn Oesterhaus danke ich für die Hilfe bei allen elektronischen Angelegenheiten und für die Entwicklung des Substratdrehellers und der Maskenschiebevorrichtung.

Frau Koralewicz für die Unterstützung in allen Verwaltungsangelegenheiten,

Frau Jünнемann, Frau Keuker-Baumann für die zahlreichen Hilfen im Bereich der Probenpräparation,

allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Physikalischen Chemie für die freundliche Atmosphäre und hervorragendes Arbeitsklima.

Abschließend möchte ich mich bei allen, besonders meiner Familie und meinen Freunden, die mich während meiner Doktorarbeit unterstützt haben, bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Flüssigkristalle	5
2.2	Organische Solarzelle OPVs	8
2.2.1	Bulk-heterojunction	9
2.3	Funktionsweise von organischen Leuchtdioden	14
2.3.1	Einschicht-OLED	14
2.3.2	Mehrschicht-OLEDs	16
2.4	In der Herstellung von OLEDs häufig verwendete Substanzen	17
2.5	Physikalisches Modell der Elektrolumineszenz	19
2.5.1	Ladungsträgerinjektion	19
2.5.2	Ladungsträgertransport	23
2.5.3	Ladungsträgerrekombination	29
2.5.4	Effizienz einer organischen Leuchtdiode	30
2.6	In einen Mikroresonator eingebettete organische Leuchtdioden	31
2.6.1	Lichtbrechung an einem System aus <i>i</i> -Schichten	32
2.6.2	Mikroresonator	37
3	Experimenteller Teil	47
3.1	Verwendete Materialien	47
3.1.1	Akzeptor- und Donator-Materialien für die Herstellung von Polymer-Fulleren Filmen	47
3.1.2	Emitter- und Elektronentransportsubstanzen	49
3.1.3	Lochtransportsubstanzen	51
3.1.4	Lochinjektor Zinkphthalocyanin und p-Dotierstoff F ₄ -TCNQ	52
3.2	Herstellungs- und Charakterisierungs-Methoden	53
3.2.1	Substratwahl und Substratpräparation	53
3.2.2	Spin-Coating	57
3.2.3	Thermisches Verdampfen	59
3.2.4	Aufbau der Hochvakuum-Anlage	60
3.3	Experimentelle Charakterisierungs-Apparaturen	62
3.3.1	Aufnahme von Fluoreszenz- und Elektrolumineszenz-Spektren	62
3.3.2	Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien	63
4	Auswertung und Diskussion der Messergebnisse	65
4.1	Dotierung von Polymer-Fulleren Kompositen	66

4.1.1	Dotierung von MDMO-PPV/PCBM-Filmen mit einem flüssigkristallinen Fullerenenddimer	67
4.1.2	Charakterisierung von dotierten MDMO-PPV/PCBM-Filmen	68
4.2	Herstellung organischer Mikrokavität-Leuchtdioden	78
4.2.1	Inbetriebnahme der umgebauten Hochvakuum-Anlage der Firma Pfeiffer Vacuum <i>Classic</i> 500	78
4.2.2	Co-Verdampfen	82
4.2.3	In einen Mikroresonator eingebettete organische Leuchtdioden auf der Basis des Perylenderivats (2)	89
4.2.4	Simulation von Emissionsspektren zur Selektion optimaler Parameter für die Herstellung einer Mikrokavität-OLED	90
4.2.5	Mikrokavität: Proben-Design	96
4.2.6	Einfluss der metallischen Elektroden auf das Reflexionsverhalten der verwendeten Braggspiegel	97
4.2.7	Fluoreszenz-Charakterisierung	101
4.2.8	Elektrolumineszenz- und Strom-Spannungs-Charakterisierung der Mikroresonator-Leuchtdioden mit Perylenderivat (2)	106
4.2.9	Farbortbestimmung	117
5	Zusammenfassung und Ausblick	121
5.1	Zur Morphologie eines für Photovoltaik interessanten Systems	121
5.2	Verbesserung von Leuchtdioden auf der Basis diskotischer Flüssigkristalle	123
5.3	Ausblick	124
A	Anhang	140
A.1	Abkürzungsverzeichnis	140
A.2	Probenverzeichnis	141

1 Einleitung und Zielsetzung

Friedrich Reinitzer [1] und Otto Lehmann [2] legten bereits gegen Ende des neunzehnten Jahrhunderts den Grundstein für die Forschung auf dem interessanten Gebiet der Flüssigkristalle. Heute sind flüssigkristalline Verbindungen vor allem im Anwendungsbereich der Bildwiedergabe durch Flachbildschirme allgegenwärtig. Aber auch in den Zweigen der organischen Elektronik und Optoelektronik bieten sich viele Möglichkeiten für ihren Einsatz. Trotz ihrer hervorragenden elektrooptischen Eigenschaften bringen derzeitige Flüssigkristallanzeigen auch einige Nachteile mit sich. Zum einen besitzen sie einen eingeschränkten Blickwinkel und zum anderen benötigen sie eine Hintergrundbeleuchtung. Eine Alternative zu den Flüssigkristall-Bildschirmen stellen die Displays aus organischen Leuchtdioden (engl.: organic light emitting diodes, OLED) dar. Sie besitzen hohe Leuchtkraft im gesamten Spektralbereich des sichtbaren Lichts, schnelle Schaltzeiten im Bereich von Mikrosekunden und einen Blickwinkel von nahezu 180° [3-5]. Eine notwendige Bedingung für die Herstellung von Flachbildschirmen ist die Darstellung scharf definierter Farben. Die meisten organischen Emittersubstanzen weisen sehr breite Fluoreszenz- und Elektrolumineszenzspektren auf, deren Halbwertsbreiten im Bereich um 100 nm und mehr liegen. In den letzten Jahren ist es einigen Arbeitsgruppen gelungen, durch den Einsatz von Mikroresonatorstrukturen, welche bereits in der Herstellung der anorganischen optoelektronischen Bauelemente die Emissionseigenschaften verbessert haben, die Breite der Emissionsbande eines Standardemitters, des Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium (Alq_3), deutlich zu reduzieren und die Intensität der spontanen Emission zu erhöhen.

Seit einiger Zeit erfahren diskotische Flüssigkristalle aufgrund ihrer einzigartigen strukturbedingten elektronischen und selbstorganisierenden Eigenschaften in den Forschungszweigen der organischen Photovoltaik eine zunehmende Beachtung [6-7]. Die Experimente meiner Vorgänger, Herrn Thomas Hassheider und Herrn Stephan Benning an der Universität Paderborn ergaben zudem, dass diese Verbindungen durchaus auch für die Herstellung von organischen Leuchtdioden geeignet sind [8-9]. In diesem Fall müssten jedoch die Emissionseigenschaften wie z.B. Emissionsinten-

sität weiter optimiert werden. Vor allem die Perylenderivate, die als Farbstoffe bekannt sind, vereinen gute elektronische [10-11] und optoelektronische Eigenschaften, welche von besonderem Interesse für die Herstellung von modernen Beleuchtungseinheiten und Flachbildschirmen auf der Basis von organischen Leuchtdioden sein könnten.

Gegenstand dieser Arbeit sind Untersuchungen zum Einsatz von diskotischen Mesogenen für die Anwendungen in optoelektronischen Bauelementen wie Photozellen und organischen Leuchtdioden. Im Hinblick auf photovoltaische Eigenschaften wurde der Einfluss eines diskotischen Fullerendendrimers auf die topologischen, optischen und elektrischen Eigenschaften von Polymer-Fulleren-Filmen, welche sich erfolgreich in der organischen Photovoltaik etabliert haben, untersucht. Zur Verbesserung der Emissionscharakteristik organischer Leuchtdioden auf der Basis eines Perylenderivats wurden organische Leuchtschichten in Mikroresonatoren eingebettet, und die Elektrolumineszenzeigenschaften und Strom-Spannungs-Charakteristik dieser Strukturen untersucht.

Die vorliegende Arbeit ist in fünf Kapitel gegliedert. Nach einem kurzen Überblick über die Flüssigkristalle mit dem Schwerpunkt der diskotischen Mesogene, gibt Kapitel 2 eine Einführung in die wichtigsten theoretischen Grundlagen der organischen Photovoltaik. In einem weiteren Abschnitt werden der prinzipielle Aufbau organischer Leuchtdioden, die Grundlagen des physikalischen Modells der Elektrolumineszenz und eine Beschreibung der Funktionsweise eines Mikroresonators dargestellt. An dieser Stelle werden vor allem die Anforderungen bzw. Eigenschaften von dielektrischen und metallischen Spiegeln kurz erläutert.

Kapitel 3 geht auf die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen, Substrate und auf die zur Realisierung der organischen Leuchtdioden bzw. Polymer-Fulleren-Filmen eingesetzten Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden ein.

Die Ergebnisse werden im Kapitel 4 präsentiert. Die Herstellung und die Charakterisierung von Polymer-Fulleren-Filmen, die mit einem Fullerendendrimer dotiert wurden, sind im Kapitel 4.1 dargestellt. Der Schwerpunkt dieser Experimente beschäftigte sich mit den Untersuchungen des Einflusses dieses Dendrimers auf die topografischen bzw. optischen Eigenschaften der hergestellten organischen Filme mittels Rasterkraftmikroskopie bzw. Fluoreszenzspektroskopie. In weiteren Experimenten wurden durch die Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien auch die elektrischen Eigenschaften dieser dotierten Polymer-Fulleren-Komposite charakterisiert.

Das Unterkapitel 4.2 widmet sich der Dokumentation der Herstellung von organischen Leuchtdioden, die in einem Mikroresonator eingebettet sind (engl.: microresonator embedded organic light emitting diodes: MOLEDs). Nach systematischen Voruntersuchungen und der Inbetriebnahme einer vorhandenen Hochvakuum-Anlage (Firma Pfeiffer Vacuum, Typ Classic 500) zur Herstellung von dünnen organischen Schichten mittels physikalischen Verdampfens, werden die Ergebnisse aus den Simulationen der Mikroresonator-Strukturen, deren Realisierung, sowie die Charakterisierung der fertigen MOLEDs vorgestellt.

Im Kapitel 5 werden eine abschließende Zusammenfassung der Arbeit und ein Ausblick für weiterführende Experimente gegeben.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Flüssigkristalle

Flüssigkristalline Phasen, auch Mesophasen genannt, bilden zusammen mit den konformationsungeordneten Kristallen und den plastischen Kristallen einen eigenen Aggregatzustand. Diesen Zustand nennt man mesomorph. Zeigt eine Verbindung flüssigkristallines Verhalten, so wird diese Verbindung als mesogen bezeichnet. Innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs zeigen die mesogenen Materialien eine spontan entstehende Fernordnung, welche im Idealfall zur Ausbildung makroskopischer, einheitlich orientierter Domänen führt. Man kann zwischen lyotropen, thermotropen und barotropen Flüssigkristallen unterscheiden. Bei thermotropen bzw. barotropen Flüssigkristallen beobachtet man die Ausbildung ihrer Mesophasen in Abhängigkeit von Temperatur oder Druck in der reinen Substanz. Zur Bildung von lyotropen Mesophasen wird die Anwesenheit eines Lösungsmittels benötigt.

Flüssigkristalline Phasen werden bei Substanzen beobachtet, deren Moleküle eine ausgeprägte Formanisotropie aufweisen. Das bedeutet, ihre Gestalt weicht deutlich von der Kugelform ab. Dies ist z.B. bei stäbchenförmigen Molekülen (kalamitische Flüssigkristalle) und bei flachen scheibchenförmigen Molekülen (diskotische Flüssigkristalle) der Fall. In Abhängigkeit von den vorhandenen Ordnungsprinzipien lassen sich z.B. nematische, smektische und kolumnare Mesophasen unterscheiden. Mesophasen, die chirale Moleküle enthalten, wie z.B. chiral nematische (cholesterische) Phase weisen grundsätzlich andere Eigenschaften auf als nicht-chirale Mesophasen (Abb.: 2.1) [12].

Die technische Anwendung der flüssigkristallinen Verbindungen findet in dem Bereich der LCD Technologie (engl.: liquid crystal display) statt. Dabei werden die organischen Moleküle der flüssigkristallinen Verbindungen auf vorstrukturierten transparenten Substraten orientiert. Diese Orientierung führt zur optischen Anisotropie. Verwendet man transparente leitende Substrate wie ITO (Indium-Zinn-Oxid, engl.:

indium tin oxide) beschichtete Gläser oder Folien, so kann man beim Anlegen eines elektrischen Feldes auf der Fläche dieser Substratelektroden bildgebende Kontraste zwischen dem feldfreien und dem elektrisch angesteuerten Bereich des Displays erzeugen.

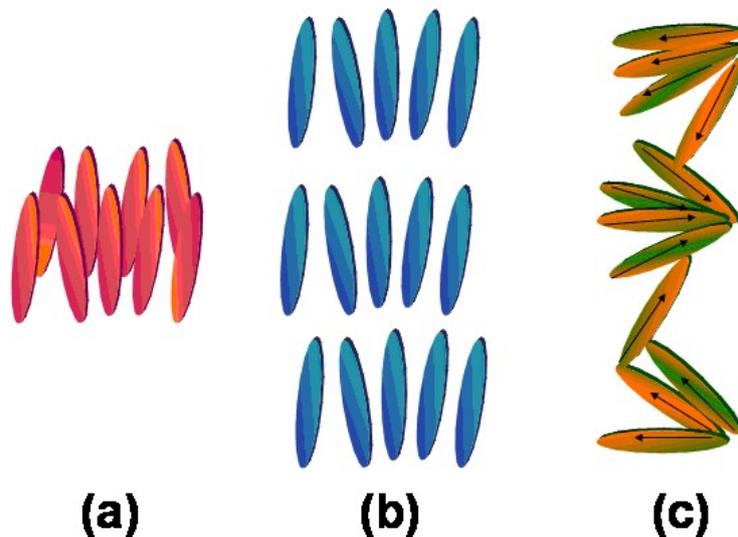


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der grundlegenden flüssigkristallinen Phasen: (a) nematische Phase, (b) smektische Phase und (c) cholesterische Phase

Im Jahr 1977 lieferte Chandrasekhar den ersten eindeutigen Nachweis von Flüssigkristallen aus diskotischen Molekülen [13]. Kurz darauf veröffentlichten die Arbeitskreise um Dubois und Levelut ihre Ergebnisse über weitere aus diskotischen Molekülen aufgebaute flüssigkristalline Substanzen [14-15]. Die einfachen diskotischen Mesogene bestehen aus einem starren planaren Kern mit ca. sechs bis acht lateral an diesen Kern gebundenen flexiblen Seitenketten. Meist werden diese mesogene Moleküle als flache Scheibchen dargestellt. Die Hauptachse eines diskotischen Mesogens verläuft im Gegensatz zu den länger bekannten calamitischen Mesogenen durch die kürzere Molekül-Achse (die Normale zu der Scheibenebene). Durch die Selbstorganisation der diskotischen Moleküle aufgrund ihrer Anisotropie der zwischenmolekularen Wechselwirkungen können scheibenförmige mesogene Moleküle (Abb. 2.2(a)) verschiedene flüssigkristalline Phasen ausbilden (Abb. 2.2). Die nematische Phase (N_D) ist der einfachste Fall dieser durch die Selbstorganisation bedingten Anordnung der diskotischen Moleküle (Abb. 2.2(b)) [11].

Eine weitere Art der nematischen Phase kann durch das Stappeln der Scheibenmoleküle zu ausgedehnten eindimensionalen Säulen (Abb. 2.2(c)) gebildet werden.

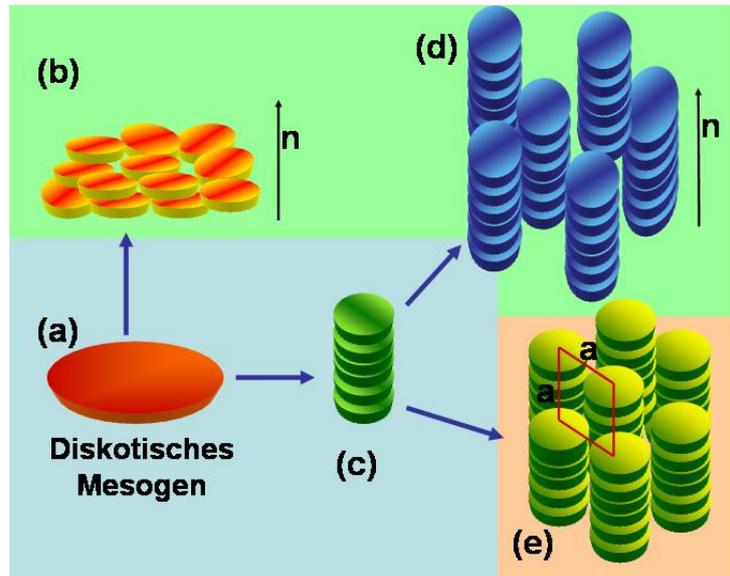


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einiger möglicher flüssigkristallinen Phasen auf der Basis von diskotischen Mesogenen, gezeichnet nach Ref. [11].

Diese flüssigkristalline Phase wird nematisch kolumnare Phase (N_C) genannt [11]. Durch die Wechselwirkungen innerhalb der Säulen können unterschiedliche Arten der Säulenstapelung beobachtet werden. Dabei wird zwischen den *ungeordneten Säulen*, welche eine unregelmäßige Stapelung der Scheibenmoleküle aufweisen, den *geordneten Säulen*, in denen sich die starren Molekülkerne in äquidistanten Abständen anordnen, während die flexiblen Seitenketten ungeordnet bleiben, und den *geneigten Säulen* unterschieden. Bei den geneigten Säulen sind die starren Kerne bezüglich der Säulenachse um einen bestimmten Winkel geneigt. Keiner dieser Aggregattypen zeigt eine perfekte Translationsordnung. Damit können die Säulen allgemein als eindimensionale Fluide betrachtet werden. In den kolumnaren Phasen können sich die Säulen zu einem zweidimensionalen Gitter anordnen (Abb. 2.2(e)). In diesem Fall richten sich die Säulenachsen parallel zueinander aus. Die Vielfalt der kolumnaren Phasen ergibt sich aus Variationen durch die Ordnung innerhalb der Säulen (ungeordnet, geordnet, geneigt) und die Symmetrie des zweidimensionalen Säulengitters (hexagonal, rechtwinklig, schiefwinklig). Einige dieser diskotischen Materialien können als eindimensionale Leiter für den elektrischen Strom wirken [10]. Die Selbstorganisation zu kolumnaren Domänen führt bei diesen Flüssigkristallen zu ho-

hen Ladungsträgermobilitäten, die im Bereich zwischen den organischen Einkristallen und amorphen organischen Schichten angesiedelt sind. Perylen-Derivate gehören zu bekannten Vertretern der diskotischen Flüssigkristalle. Die ersten Vorarbeiten mit Perylen-Derivaten als Emittern in den organischen Halbleiterschichten haben vielversprechende Fluoreszenz- und Elektroluminszenzeigenschaften dieser Verbindungen gezeigt. Damit eignen sie sich besonders gut für die Anwendungen in der Optoelektronik, Mikroelektronik und Displaytechnologie [16-18].

2.2 Organische Solarzelle OPVs

Die Funktionsweise einer organischen Solarzelle kann in drei nacheinander ablaufenden Schritten verstanden werden: (1) Durch die Absorption von Licht werden Donatorzustände angeregt und Donator-Akzeptor Komplexe (Exzitonen) generiert, (2) Generation von freien Ladungsträgern (Trennung der Exzitonen in Elektronen und Löcher) und (3) der Transport der Ladungen durch die aktive Schicht der Solarzelle zu der jeweiligen Gegenelektrode [19]. Bei jedem dieser Einzelschritte können Relaxationsvorgänge zurück in den Grundzustand stattfinden, wobei Energie in Form von Lichtemission oder Wärme frei gesetzt werden kann. Ähnlich wie bei den OLEDs wird die Effizienz von organischen Solarzellen durch die Materialeigenschaften der verwendeten organischen Substanzen bestimmt und durch geeignete Wahl dieser Substanzen können unerwünschte Relaxationsprozesse reduziert werden.

Das grundlegende Problem der organischen Photovoltaik ist, dass die Absorption von Licht (Photonen) nicht unmittelbar zur Bildung freier Ladungsträgerpaare, sondern zu neutralen Anregungszuständen, den so genannten Frenkel-Exzitonen führt [8]. Durch die im Vergleich zu Silizium sehr geringe Dielektrizitätskonstante ($\epsilon = 3 - 4$) weisen diese eine hohe Bindungsenergie (typischerweise ca. 0.5 eV) auf. Die effiziente Trennung in freie Ladungsträger kann durch hohe elektrische Felder realisiert werden, so dass organische Farbstoffe heute als photoaktive Materialien in Fotokopierern schon weit verbreitet sind. Die eingebauten Felder von typisch 10⁵ V/cm in organischen Solarzellen reichen aber noch nicht aus, um hohe Quantenausbeuten der feldinduzierten Exzitonentrennung im Materialvolumen zu erreichen. Aus diesem Grund beruhen alle organischen Solarzellen, einschließlich der farbstoffsensibilisierten Titandioxid-Solarzellen („Grätzel-Zellen“) [20], auf der Exzitonentrennung an photoaktiven Donator-Akzeptor-Heteroübergängen. Dabei kann das Problem der

geringen Exzitonendiffusionslänge entweder durch dünne Schichtdicken der organischen Substanzen oder durch die Herstellung von organischen Donator-Akzeptor Mischschichten (Bulk-heterojunction Modell) umgangen werden [21]. In dieser Arbeit wurden Experimente mit Donator-Akzeptor Mischschichten durchgeführt. Aus diesem Grund wird die Funktionsweise des Bulk-heterojunction Prinzipes im folgenden Kapitel kurz erläutert.

2.2.1 Bulk-heterojunction

Alle organischen Halbleiter basieren auf aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen mit einem gut ausgebauten π -Elektronensystem, das sich über das gesamte Molekül erstreckt. Die einzelnen Moleküle können damit keine kovalenten Bindungen untereinander eingehen. Das führt dazu, dass organische Festkörper und Molekulkristalle nur durch relativ schwache Van-der-Waals-Wechselwirkung zusammengehalten werden [22, 19]. Daraus resultiert ein kleiner Überlapp der p-Orbitale benachbarter Moleküle. Dieser Überlapp erzeugt schmale Transportbänder für die jeweiligen Ladungsträger [19,23]. Die starke Lokalisierung der Ladungsträger auf einzelne Moleküle bewirkt einerseits geringe Ladungsträgerbeweglichkeiten [19,24], andererseits bewirkt sie die extrem hohen Absorptionskoeffizienten bei der Anregung von lokalisierten Frenkel-Exzitonen [19,25] (molekulare Anregungszustände). Damit können sehr dünne optoelektronische Bauelemente realisiert werden, und die geringen Ladungsträger-Beweglichkeiten führen nicht notwendigerweise zu ohmschen Verlusten [5, 21].

Analog zum Prozess der Photosynthese in der Natur liegen in Donator-Akzeptor Mischschichten [19,26] die nächsten Grenzflächen relativ homogen über das gesamte Volumen der OPV-Schicht (engl.: organic photovoltaic) verteilt. Dies ist notwendig, damit der Ort der Lichtabsorption und der Exzitonenbildung in der nahen Umgebung vom Donator-Akzeptor Übergang liegt. Nur so können Verluste durch die unerwünschte Rekombination von Exzitonen nahezu vollständig unterbunden werden, damit eine effiziente Ladungstransferreaktion ermöglicht wird. Das Konzept der Bulk-heterojunction findet Einsatz sowohl in Polymeren, als auch in niedermolekularen, aufgedampften organischen Solarzellen [27, 28, 29]. Dabei haben sich die auf Fulleren basierenden Verbindungen als sehr gute Akzeptorkandidaten gezeigt und die PPV-Systeme aber auch die Phtalocyaninderivate als geeignete Donator-Verbindungen erwiesen [27, 30-34].

In der Abbildung 2.3 ist der Ladungstransfer innerhalb einer PPV-Fulleren Schnittstelle schematisch dargestellt.

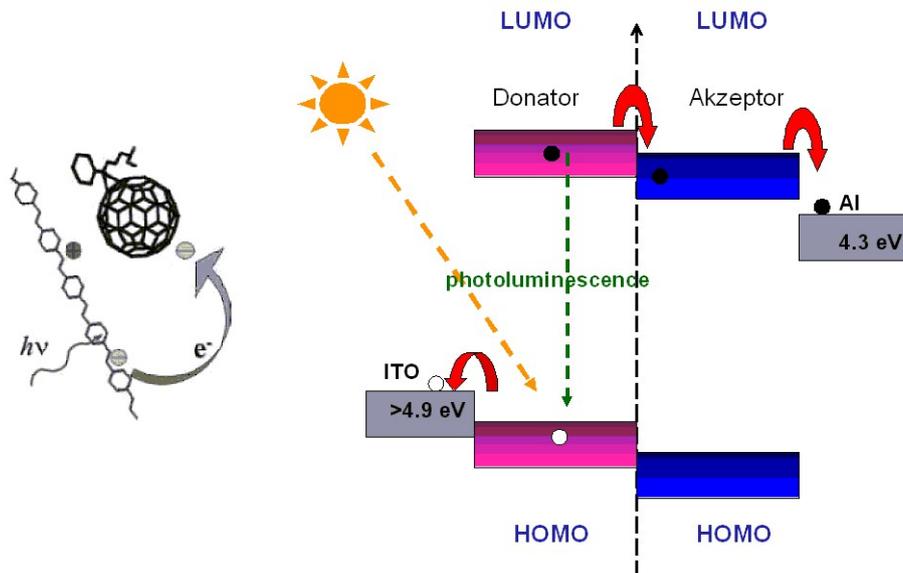


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Ladungstransfers zwischen einem Polymer-Molekül und Fullerenen

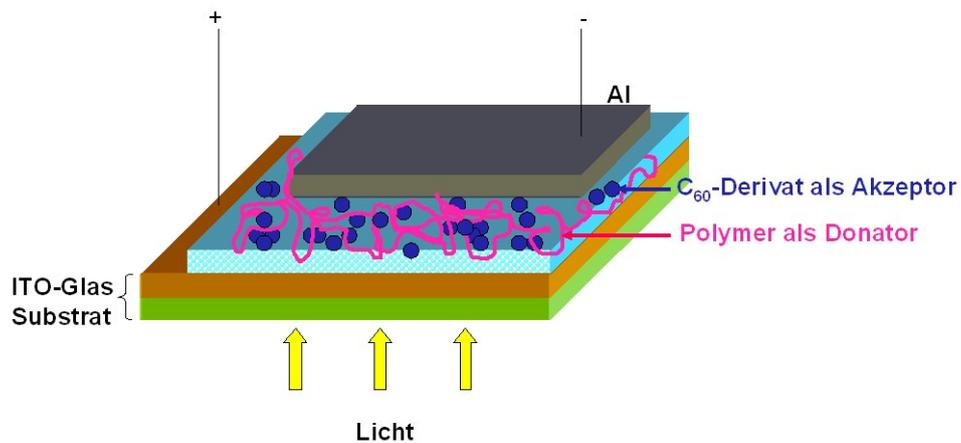


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer dünnen Einschicht-Bulk-heterojunction OPV. Die photoaktive organische Schicht besteht aus einem Mischsystem aus Fulleren-Derivaten als Akzeptorsubstanz und einem Polymer als Donator.

In ihrem prinzipiellen Schichtaufbau sind die organischen Photozellen dem Aufbau der OLEDs ähnlich (Abb. 2.4). Auch hier wird die aktive halbleitende Schicht

zwischen zwei Elektroden eingebettet und die grundlegenden physikalischen Überlegungen aus der Funktionsweise einer OLED zur Ladungsträgerinjektion, Mobilität und Ladungsträgertransport können weitgehend übernommen werden. Es ist jedoch wichtig zu beachten, dass der Stromfluss in umgekehrte Richtung stattfindet und das äußere E-Feld durch das built-in Potential der verwendeten Elektrodenmaterialien hervorgerufen wird.

Für das Verständnis der elektrischen Vorgänge innerhalb einer organischen Photozelle kann das in der Abbildung 2.5 dargestellte Ersatzschaltbild aller im System vorhandener Widerstände herangezogen werden [35]. Diese Widerstände können als eine Schaltung aus einem seriellen Gesamt-widerstand R_s und einem parallelen Gesamt-widerstand R_p gesehen werden. Der serielle Gesamt-widerstand setzt sich zusammen aus der Summe aller Widerstände, die zu einem potentiellen Verbraucher in Reihe geschaltet sind. Dazu gehören der recht hohe Widerstand der organischen Schicht, Kontakt- und Leitungswiderstände. Nimmt der Widerstand R_s einen zu hohen Wert an, so hat dies eine Reduzierung der maximalen Stromstärke, welche die organische Photozelle liefern kann, zur Folge.

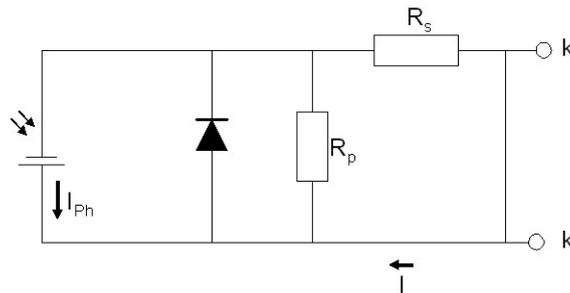


Abbildung 2.5: Ersatzschaltbild einer beleuchteten organischen Photozelle, dabei sind R_s serieller Widerstand, R_p paralleler Widerstand, k Klemmen.

Am parallelen Gesamt-widerstand R_p fließt ein Strom, welcher zum Abbau der photovoltaschen Spannung führt, ohne von einem Verbraucher genutzt zu werden. Zum größten Teil trägt die organische Halbleiterschicht zum parallelen Gesamt-widerstand bei, vorallem die Vielzahl der vorhandenen Fehlstellen und Verunreinigungen, ebenso wie die strukturbedingten Kurzschlüsse. Im Gegensatz zum R_s hat ein kleiner R_p reduzierenden Charakter für die gesamte Maximalspannung der organischen Photozellen. Damit wird ersichtlich, dass für besonders effiziente OPVs der serielle Gesamt-widerstand möglichst klein und der parallele Gesamt-widerstand möglichst groß

sein müssen [8]. Für die resultierende Strom-Spannungs-Kennlinie einer idealen Solarzelle gilt zwischen der resultierenden Stromstärke I und der Spannung U der Zusammenhang 2.1.

$$I = I_{sp} \left[\exp \left(\frac{e(U - IR_s)}{nkT} \right) - 1 \right] + \frac{U - IR_s}{Rp} - I_{ph} \quad (2.1)$$

Dabei sind I_{sp} der Diodensperr sättigungsstrom (Dunkelstrom), e die Elementarladung, n ein Idealitätsfaktor und I_{ph} der generierte Photostrom. Demnach setzt sich der Gesamtstrom aus dem Stromfluss durch die Diode (erster Summand der Gleichung (2.1)), dem Strom am Parallelwiderstand und dem Photostrom (unter Beleuchtung) zusammen. Der Idealitätsfaktor kann entweder den Wert 1 oder 2 annehmen. Werden durch die Lichtabsorption hauptsächlich Elektronen-Loch-Paare erzeugt, so ist $n=1$, findet jedoch die Photonenabsorption durch Fehlstellen und Defektstellen im Halbleitermaterial statt, so strebt der Idealitätsfaktor gegen den Wert 2.

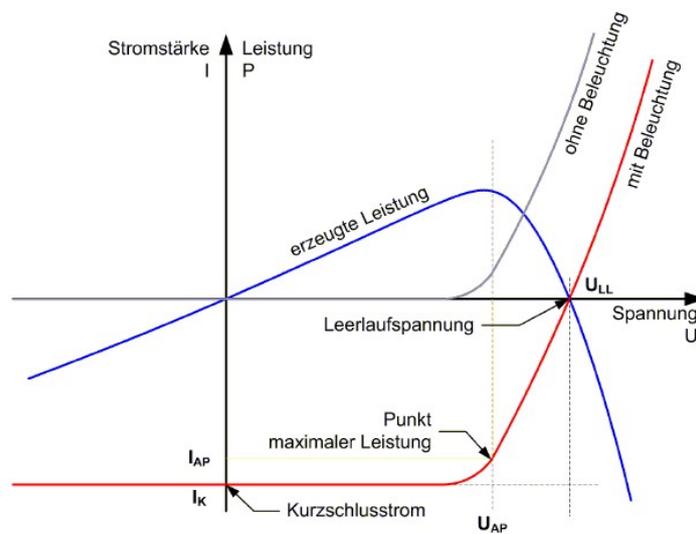


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Photodiode unter Beleuchtung und im Dunkelbetrieb zur Veranschaulichung wichtiger elektrischer Kenngrößen

In der Abbildung 2.6 ist jeweils der theoretische Strom-Spannungs Kennlinienverlauf einer Photodiode im dunklen (schwarze Kennlinie) und beleuchteten Zustand (rote Kennlinie) dargestellt. Wird eine Photodiode beleuchtet, so werden zusätzliche Ladungsträger erzeugt. Diese verursachen einen Kurzschlussstrom I_K , der abhängig

von der Lichtintensität ist. Somit zeigt die Kennlinie einer beleuchteten Photodiode keinen Nulldurchgang und ist um den Wert von I_K nach unten verschoben.

Betrachtet man den Leerlaufzustand $I = 0$, so lässt sich aus dem Schnittpunkt mit der x-Achse die Leerlaufspannung U_{LL} ermitteln. Das aus dem Kurzschlussstrom und der Leerlaufspannung gebildete Produkt ergibt eine theoretische Leistung, die zur Charakterisierung der Photodioden herangezogen wird. Zur Bestimmung des optimalen Betriebspunktes (maximale elektrische Leistung) einer realen Solarzelle kann das Maximum des Produktes aus der an die Stromkurve angefütteten Polynomfunktion und der zugehörigen Spannung benutzt werden. Weiter ist es wichtig, den Wirkungsgrad und den Füllfaktor einer Solarzelle zu kennen. Dazu muss der Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie im vierten Quadranten (Abb.: 2.7) genauer analysiert werden. Zur Definition dieser beiden Größen betrachtet man den vierten Quadranten der Kennlinie etwas genauer. Die von der Solarzelle erzeugte elektrische Leistung $P = U \cdot I$ entspricht der gelb markierten rechteckigen Fläche, die von der Strom-Spannungs-Kennlinie und der x-Achse eingeschlossen und durch den optimalen Arbeitspunkt mit der Spannung U_{AP} begrenzt ist. Der Quotient aus der maximalen Leistung am Arbeitspunkt P_{AP} und der eingestrahlten Leistung P_E ergibt ein Maß dafür, wieviel an Leistung umgesetzt werden kann und wird als Wirkungsgrad η einer Solarzelle bezeichnet [8].

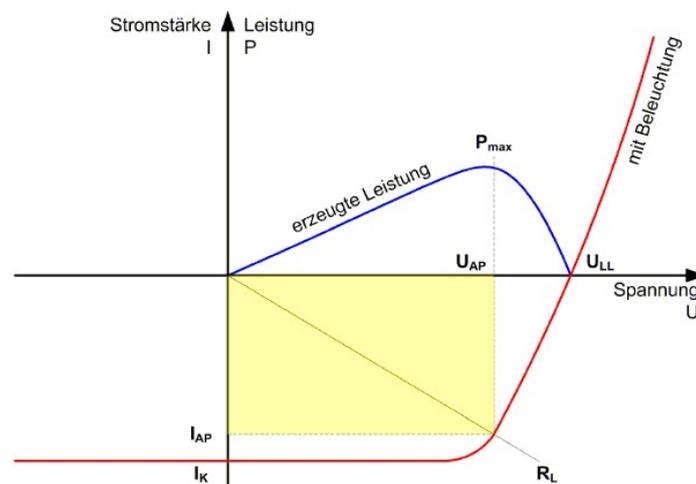


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung von Strom-Spannungs-Kennlinien einer Photodiode unter Beleuchtung und im Dunkelbetrieb zur Veranschaulichung der Bestimmung des Füllfaktors einer Photodiode

Demnach lässt sich der Wirkungsgrad einer Solarzelle aus der Spannung U_{AP} und der zugehörigen Stromstärke I_{AP} mit der Gleichung (2.2) berechnen.

$$\eta = \frac{P_{AP}}{P_E} = \frac{U_{AP} \cdot I_{AP}}{P_E} \quad (2.2)$$

Zur Bestimmung des Füllfaktors (FF) wird der Quotient aus der maximalen Leistung und dem Produkt aus Leerlaufspannung U_{LL} und dem Kurzschlussstrom I_K gebildet.

$$FF = \frac{U_{AP} \cdot I_{AP}}{U_{LL} \cdot I_K} \quad (2.3)$$

Der Füllfaktor selbst ist immer < 1 und stellt ein Maß für die Krümmung und somit die Qualität einer Solarzelle dar.

2.3 Funktionsweise von organischen Leuchtdioden

2.3.1 Einschicht-OLED

Die einfachste Form einer organischen Leuchtdiode basiert auf drei unterschiedlichen Schichten. Dabei befindet sich nur eine halbleitende organische Schicht zwischen zwei Elektroden (Abb. 2.8). Da Anode und Kathode Bestandteil jeder organischen Leuchtdiode sind, werden nur die organischen Zwischenschichten gezählt. Demnach spricht man im Falle einer einfachsten OLED von Einschicht-OLED [36].

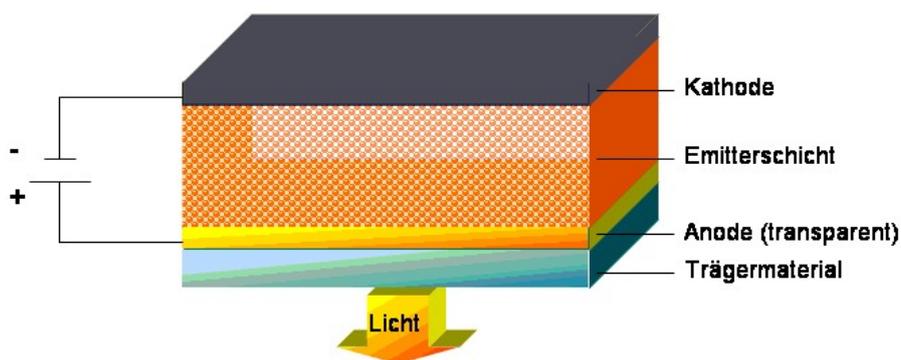


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung einer Einschicht-OLED

Durch Anlegen einer Spannung werden Elektronen und Löcher in die organische

Halbleiterschicht injiziert, wo sie unter Emission von Licht rekombinieren können. Dieser Vorgang der lichtemittierenden Rekombination lässt sich in vier aufeinander folgende Schritte einteilen.

1. Ladungsträgerinjektion

Bei der Ladungsträgerinjektion in das organische Material müssen die Elektronen bzw. Löcher an der jeweiligen Elektrode eine Energiebarriere ϕ_- bzw. ϕ_+ überwinden. Die Höhe der Barriere ϕ_- ergibt sich aus der Differenz der Austrittsarbeit der Kathode und dem Energieniveau des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) der organischen Substanz. Im Falle der Löcher bestimmt die Energiedifferenz aus der Austrittsarbeit des Anodenmaterials und der Lage des höchsten besetzten Molekülorbitals (engl.: highest occupied molecular orbital, HOMO) die Energiebarriere ϕ_+ . Durch die gezielte Wahl der Elektrodenmaterialien lässt sich die Ladungsträgerinjektion effizienter gestalten.

2. Ladungsträgertransport

Nach der Injektion der Ladungsträger in die organische Halbleiterschicht wandern diese unter dem Einfluss des angelegten elektrischen Feldes zur jeweiligen Gegenelektrode. Dabei kann der Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern als eine Reihe von Redoxreaktionen verstanden werden. In organischen halbleitenden Materialien besitzen Elektronen und Löcher meist unterschiedliche Ladungsträgerbeweglichkeiten μ_- bzw. μ_+ . Dies kann dazu führen, dass die Ladungsträgersorte mit einer höheren Beweglichkeit durch die komplette organische Schicht wandert, ohne dabei zu rekombinieren.

3. Rekombination von Ladungsträgern und Bildung von Exzitonen:

Befinden sich ein Elektron und ein Loch in einem ausreichend geringen Abstand von einander, so kann ihre gegenseitige Coulomb-Wechselwirkung nicht mehr vernachlässigt werden. Es bildet sich ein Elektron-Loch-Paar, ein so genanntes Exziton. Die Lebensdauer der Exzitonen innerhalb der organischer Schicht beträgt in der Regel einige Nanosekunden. In dieser Zeit können sie eine Strecke von d_{EX} (Exzitonendifusionslänge) zurücklegen. Für organische Materialien liegt die Exzitonendif-

fusionslänge im Bereich 5-30 nm. Das durch die Rekombination der Elektronen und Löcher entstandene Exziton kann dann unter Lichtemission zerfallen. Das angeregte Molekül sendet dabei einen Lichtquant aus, dessen Energie von dem HOMO-LUMO Abstand abhängt. Diese Energiedifferenz bestimmt auch die Wellenlänge des emittierten Lichtes und somit die Emissionsfarbe.

Neben der bei OLEDs erwünschten strahlenden Rekombination stehen dem Exziton weitere Reaktionsmöglichkeiten offen. Weist die organische Schicht zahlreiche Fallenzustände durch tiefe Störstellen auf, kann ein nicht strahlender Energietransfer in Fallenzustände erfolgen.

4. Elektrolumineszenz:

Das bei der Rekombination von Ladungsträgern gebildete Exziton kann entweder einen Singulett- oder einen Triplett-Zustand einnehmen. Eine strahlende Relaxation eines Triplett-Exzitons in den Singulett-Grundzustand ist Spin-verboden. Das bedeutet, dass üblicherweise nur die Singulett Exzitonen zur Lichterzeugung beisteuern. Ausnahme stellen organische Leuchtdioden dar, die auf phosphoreszierenden Substanzen basieren und bei denen somit auch die Triplett-Exzitonen zur Elektrolumineszenz beitragen.

2.3.2 Mehrschicht-OLEDs

Die Effizienz einer organischen Leuchtdiode kann durch Optimierung der jeweiligen Teilschritte der Lichterzeugung deutlich verbessert werden [36]. Die Verbesserung der einzelnen Teilschritte wird durch die Verminderung der Energiebarrieren und durch die Erzeugung weiterer Energiebarrieren innerhalb der organischen Leuchtdiode erzielt, die durch Herstellung von Mehrschicht-OLEDs erreicht wird. Ein Beispiel für derartige Mehrschicht-OLED ist in der Abbildung 2.9 schematisch dargestellt.

Zur Optimierung der Ladungsträgerinjektion wird eine dünne Loch- bzw. Elektroneninjectionsschicht (LIS bzw. EIS) auf die Anode bzw. Kathode aufgebracht. Die Materialwahl für Injektionsschichten resultiert aus der energetischen Lage ihrer Grenzorbitale. Dabei sollte das HOMO der Lochinjektionsschicht zwischen dem Fermi Niveau der Anode und dem HOMO der angrenzenden organischen Schicht liegen. Demzufolge muss das LUMO der Elektroneninjectionsschicht sich zwischen dem Fer-

mi Niveau der Kathode und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (engl.: lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) der darauffolgenden organischen Schicht befinden.

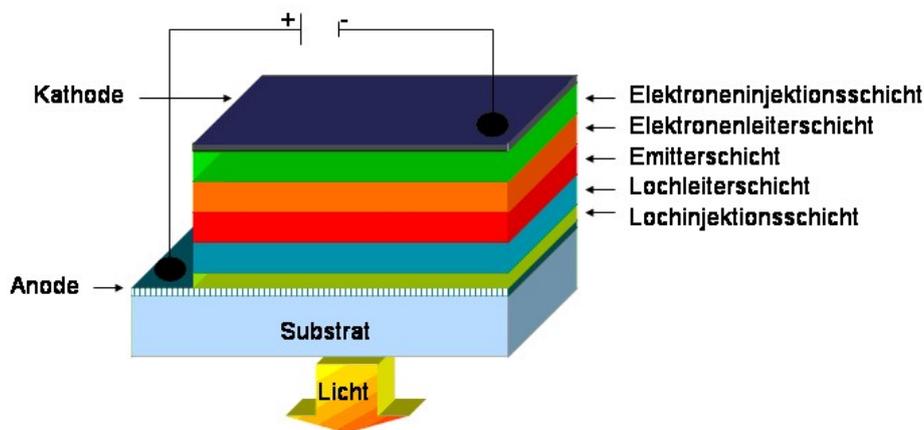


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung einer Mehrschicht-OLED

2.4 In der Herstellung von OLEDs häufig verwendete Substanzen

In diesem Abschnitt soll ein Überblick über die möglichen Substanzen zur Herstellung von organischen Leuchtdioden gegeben werden. Wie bereits in früheren Abschnitten erwähnt, werden die in OLEDs eingesetzten Materialien in zwei Gruppen unterteilt. Dabei unterscheidet man zwischen den Elektrodenmaterialien und den organischen Halbleitersubstanzen. Die Elektroden sollten, neben der hohen Leitfähigkeit, solche Austrittsarbeiten aufweisen, dass sie energetisch an die organischen Halbleiter angepasst sind und damit zu große Energiebarrieren vermieden werden können. Zusätzlich sollte eine der beiden Elektroden eine hohe optische Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich besitzen. Als Kathode eignen sich besonders gut Metalle mit niedriger Austrittsarbeit wie Calcium oder Caesium. Der Nachteil dieser Metalle liegt jedoch in ihrer Reaktionsfreude gegenüber Sauerstoff und Wasser. Deswegen werden sie meist mit edleren Metallen wie z.B. Gold kombiniert. Als eine Alternative zu den Calcium- und Caesium-Kathoden kann Aluminium oder Silber verwendet werden. Als Anodenmaterialien haben sich seit Jahren Indium-Zinn-Oxid oder Fluor-Zinn-Oxid (engl.: Fluorine Tin Oxide, FTO) beschichtete Gläser bzw.

Folien etabliert. Mittlerweile werden jedoch auch leitfähige Polymere oder Graphenschichten auf ihre Eigenschaften und somit auf ihre Eignung als Elektrodenmaterial untersucht.

Als organische Halbleiter werden oft Polymere oder niedermolekulare Verbindungen zur Herstellung von OLEDs verwendet. Während die Polymere aufgrund ihrer hohen molaren Massen vor allem aus Lösungen in Druck- und Spincoating-Herstellungsprozessen eingesetzt werden, können die niedermolekularen Verbindungen aufgrund ihrer kleineren molaren Masse durch physikalisches Verdampfen zu dünnen Schichten verarbeitet werden. Damit können mehrere Schichten unterschiedlicher Substanzen relativ einfach hintereinander auf ein Substrat aufgebracht werden. Zusätzlich lässt sich die Dotierung der auf niedermolekularen Verbindungen basierenden dünnen Schichten während des Aufdampfprozesses durch ein Co-Verdampfen realisieren. Grundsätzlich werden alle organischen Halbleitermaterialien, je nach ihrer Funktion in folgende Gruppen unterteilt: lochinjizierende bzw. lochleitende, elektroneninjizierende bzw. elektronenleitende Substanzen und Emitterverbindungen.

Wie die Bezeichnung bereits impliziert, erfüllen die ladungsträgerinjizierenden Substanzen hauptsächlich den Zweck, einen verbesserten Übergang der Ladungsträger (Löcher bzw. Elektronen) aus dem jeweiligen Elektrodenmaterial in den organischen Halbleiter zu ermöglichen. Für die bessere Elektroneninjektion wird meist Lithiumfluorid (LiF) verwendet und zur besseren Injektion von Löchern kommen oft Kupfer- oder Zink-Phthalocyanine zum Einsatz. Zusätzlich gibt es noch eine Vielzahl an Substanzen, die auf Übergangsmetalloxiden basieren [37].

Die Wahl der Emittersubstanzen richtet sich nach der gewünschten Emissionsfarbe der OLED. Dabei können sowohl polymere als auch niedermolekulare Verbindungen eingesetzt werden. Durch die Änderungen der chemischen Struktur solcher Verbindungen oder gezielte Co-Dotierung während des Herstellungsprozesses lässt sich fast das gesamte sichtbare Spektrum durch die organischen Leuchtdioden umsetzen. Die bekanntesten Vertreter dieser organischen Halbleiter können der Abbildung 2.10 entnommen werden. Im Bereich der Polymere finden vor allem die Poly[p-phenylenvinyl]-Derivate (PPV) bei der Herstellung von OLEDs mit Emissionslicht im Wellenlängenbereich von 500-600 nm und auf dem Sektor der niedermolekularen Verbindungen aromatische Substanzen wie z.B. Tris-[8-hydroxychinolin]-Aluminium für das Licht des Wellenlängenbereiches von 450-550 nm ihre Anwendung.

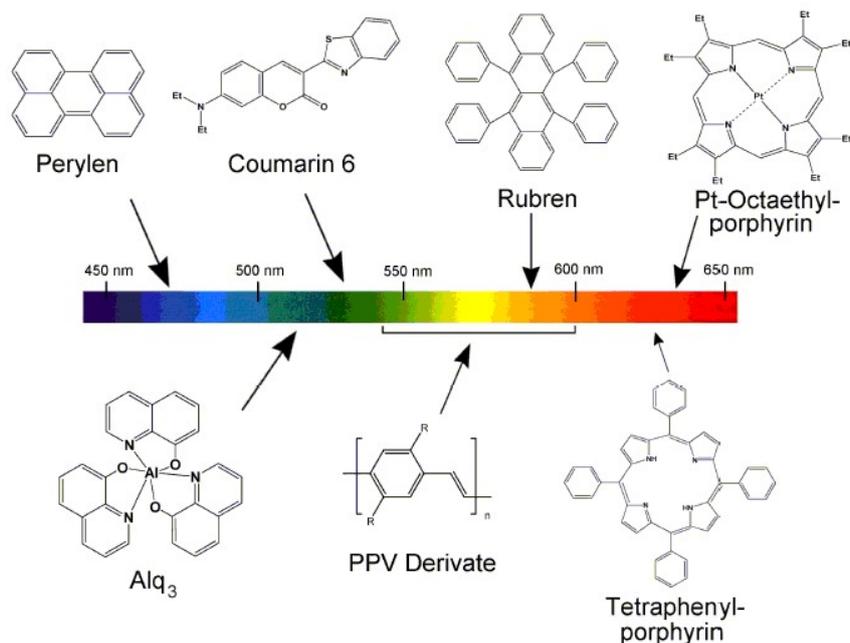


Abbildung 2.10: Substanzen

2.5 Physikalisches Modell der Elektrolumineszenz

Der physikalische Vorgang, der in einer OLED nach dem Anlegen einer Spannung zur Elektrolumineszenz (Lichtemission) führt, lässt sich, wie bereits im Abschnitt 2.3 erwähnt, in folgende Teilschritte zerlegen: Ladungsträgerinjektion, Ladungsträgertransport und Ladungsträgerrekombination. Im Folgenden werden diese Teilprozesse mit Hilfe mathematischer Modelle genauer betrachtet.

2.5.1 Ladungsträgerinjektion

Bei der Ladungsträgerinjektion werden die Elektronen an der Schnittstelle zwischen der Metall-Elektrode und der organischen Schicht durch das Anlegen einer Spannung in den organischen Halbleiter injiziert. Dabei stellt dieser Übergang aus dem metallischen Material der Elektrode in das Halbleiter-Material eine Energiebarriere Φ_B (Schottky-Barriere) dar, welche die Elektronen am Übertritt in die Halbleiter-Schicht hindert. Geht man im Idealfall davon aus, dass an der Metall-Halbleiter Grenzfläche keine Änderungen in der Elektronenstruktur durch die Metall-Halbleiter

Verbindung entstehen, so wird die Höhe der Schottky-Barriere durch die Differenz der Austrittsarbeit des Metalls Φ_M und der Lage des LUMOs des organischen Materials χ bestimmt [36].

$$\Phi_B = \Phi_M - \chi \quad (2.4)$$

Wird eine Spannung an den Kontakten angelegt und damit ein elektrisches Feld erzeugt, so verkippt das im feldlosen horizontale LUMO des organischen Halbleiters, wobei diese Verkipfung von der Stärke des angelegten elektrischen Feldes abhängig ist (Abb.:2.11).

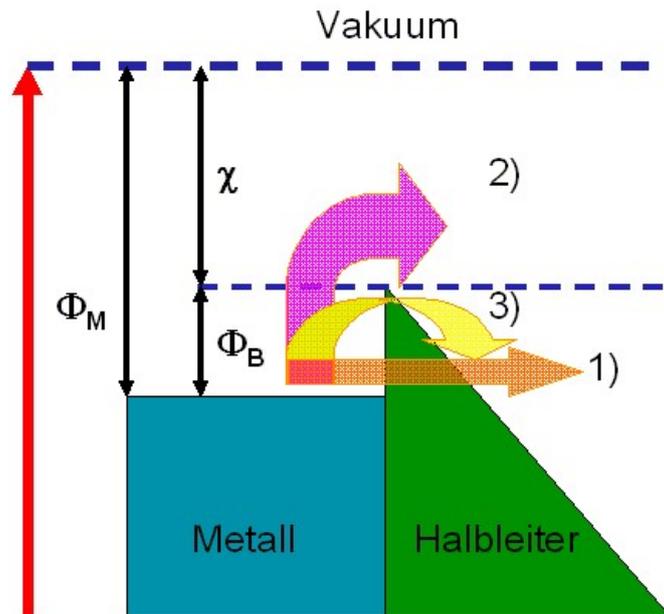


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung verschiedener Mechanismen zur Überwindung der Schottky-Barriere: 1) Feldemission, 2) thermionische Emission, 3) thermionische Feldemission

Dabei kann der ortsabhängige Verlauf der Potentialbarriere Φ_E mit Hilfe der Elementarladung e , der elektrischen Feldstärke E und des Ortes x nach der Gleichung (2.5) berechnet werden.

$$\Phi_E(x) = -e \cdot E \cdot x \quad (2.5)$$

Aus der Summe der beiden Barrieren Φ_B und Φ_E ergibt sich dann der typische dreiecksförmige Verlauf der ortsabhängigen Potentialbarriere $\Psi(x)$ (Gl. 2.6).

$$\Psi(x) = \Phi_B + \Phi_E(x) = \Phi_M - \chi - e \cdot E \cdot x \quad (2.6)$$

Die Überwindung dieser Barriere kann durch drei unterschiedliche Injektionsmechanismen: die Feldemission (direktes Tunneln), die thermionische Emission und thermionische Feldemission, beschrieben werden (Abb. 2.11) [38]. Die Auswahl des bevorzugten Mechanismus ist abhängig von der Elektronenenergie, welche durch die Temperatur des Systems bestimmt ist.

Feldemission

Ist die an der Metall-Halbleiter Grenzfläche vorliegende Potentialbarriere sehr hoch und die Temperatur des Systems niedrig, so ist die Wahrscheinlichkeit einer thermischen Überwindung der Schottky-Barriere sehr gering. Ist jedoch diese Barriere dünn genug, so haben die Elektronen die Möglichkeit vom Fermi-Niveau des Metallmaterials in den Bereich des organischen Halbleiters zu tunneln. Die theoretische Beschreibung des Effektes der Feldemission erfolgte zum ersten Mal 1928 am Beispiel der Elektronen-Emission von einer Glühkathode ins Vakuum [39]. Ausgehend von einer dreiecksförmigen Potentialbarriere lässt sich die Stromdichte \mathbf{j} mit der Gleichung (2.7) beschreiben.

$$j = \frac{A \cdot T^2}{\Phi_B} \left(\frac{e \cdot E}{\alpha \cdot k_B \cdot T} \right)^2 \cdot \exp \left(\frac{2\alpha \cdot \Phi_B^{3/2}}{3e \cdot E} \right) \quad (2.7)$$

Liegt beim Injektionsprozess ein Idealfall von ausschließlichem direktem Tunneln vor, so kann die Injektionsbarriere Φ_B aus der Auftragung des $\ln(j/E^2)$ als Funktion von $1/E$ (Fowler-Nordheim-Plot) aus der Steigung dieser Auftragung ermittelt werden.

Thermionische Emission:

Ist die thermische Energie der Elektronen höher als die Energiebarriere zwischen Metall und Halbleiter, so kommt der Ladungsträgerinjektionsmechanismus der thermionischen Emission, auch Richardson-Schottky-Injektion genannt, zum Tragen. Bei diesem Mechanismus reicht die Annahme des Dreieckspotentials nicht mehr aus, um den tatsächlichen Potentialverlauf an der Metall-Halbleiter-Kontaktfläche wiedergeben zu können. Zur exakten Beschreibung des gesamten Potentials wird der Effekt der Bildladung heran gezogen (Gl. 2.8). Wird ein Elektron in die Halbleiterschicht injiziert, so erzeugt es durch Influenz eine Bildladung an der Metalloberfläche, wobei diese Bildladung ein umgekehrtes Vorzeichen aufweist. Zwischen den beiden

Ladungen wirkt die anziehende Coulomb-Kraft, die mit zunehmenden Abstand des Elektrons von der Metalloberfläche abnimmt. Aus dieser Coulomb-Kraft lässt sich das dazugehörige ortsabhängige Potential Φ_C bestimmen.

$$\Phi_C = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0 \cdot x} \quad (2.8)$$

Dabei sind ϵ_0 die dielektrische Feldkonstante und ϵ_r die Permittivitätszahl des jeweiligen organischen Materials. Zur Berechnung des gesamten Potentialverlaufes $\Psi(x)$ muss die Gleichung (2.6) um das Coulomb Potential Φ_C erweitert werden.

$$\Psi(x) = \Phi_B + \Phi_E(x) + \Phi_C \quad (2.9)$$

Das so erzeugte Potential durchläuft ein Maximum bei dem Abstand x_m von der Elektrodenoberfläche.

$$x_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0 \cdot E}} \quad (2.10)$$

Damit ist der Wert der Schottky Energiebarriere durch den Beitrag der Bildladungskraft um $\delta\Phi_B$ vermindert worden. Diese Potentialverminderung wird Schottky-Effekt genannt.

Thermionische Feldemission:

Der Injektionsmechanismus der thermionischen Feldemission kommt in einem Temperaturbereich zum Tragen, welcher zwischen der Feldemission und der thermionischen Emission liegt. Dabei wird angenommen, dass die Elektronen, ausgehend von einem Energielevel, der zwischen dem Fermi-Niveau des Metalls und der Potentialbarriere liegt, aus der Metallelektrode in das Halbleitermaterial hinein tunneln können. Verglichen mit der Feldemission liegt in diesem Fall eine dünnere Energiebarriere vor, so dass die Tunnelwahrscheinlichkeit höher liegt und zu höheren Stromstärken führt.

Diese drei Ladungsinjektionsmechanismen setzen eine ideale Schottky Barriere voraus und wurden zur Beschreibung des Injektionsvorganges in anorganischen Halbleitern entwickelt. Da es an der Schnittstelle zwischen der Metall-Elektrode und dem organischen Material zu zahlreichen Effekten kommen kann, ist eine ideale Schottky-Barriere kaum realisierbar. Somit sind diese Modelle auf organische Halbleiterbauelemente nur bedingt anwendbar [40].

2.5.2 Ladungsträgertransport

Der Ladungsträgertransport innerhalb der organischen Schichten unterscheidet sich entscheidend von den Vorgängen in anorganischen Strukturen, welche auf dem Bändermodell beruhen [41]. In organischen Halbleiterbauelementen wird der Ladungstransport als Aneinanderreihung von Reduktions- und Oxidationsprozessen vollzogen. Zur Beschreibung des Stromflusses in organischen Materialien wird die Theorie von raumladungsbegrenzten Strömen (engl.: space charge limited current, SCLC) herangezogen [42]. Diese berücksichtigt die Effekte der Injektionsbarrieren, verschiedene Ladungsträgerbeweglichkeiten für Elektronen und Löcher sowie die Ladungsträgerrekombination [43,22].

Aufgrund der geringen Leitfähigkeit der organischen Schicht werden Elektronen schneller in das Material injiziert als sie abtransportiert werden können. Das führt dazu, dass es zu einer Anreicherung mit negativen Ladungsträgern in der Nähe der Kathode kommt. Diese Ladungen erzeugen dort ein Raumladungsfeld, welches dem äußerem elektrischen Feld entgegen wirkt. Somit geht das elektrische Feld am injizierenden Kontakt gegen Null und es kommt zur Ausbildung eines stationären Gleichgewichtes. Das bedeutet, dass gerade so viele Elektronen injiziert werden, wie in der gleichen Zeitspanne zur Anode transportiert werden können. Die resultierende Stromdichte setzt sich aus einem Diffusionsanteil und einem Driftanteil zusammen.

$$j_{SCLC} = j_{Diffusion} + j_{Drift} \quad (2.11)$$

Dabei kann der Diffusionsanteil bei hinreichend hohen elektrischen Feldstärken gegenüber dem Driftanteil vernachlässigt werden. Dies ist immer dann der Fall, wenn die angelegte Spannung größer ist, als einige $k_B T/e$ [43]. In organischen Halbleitern ist das bei Raumtemperatur bereits ab 0,1 V der Fall. Damit lässt sich die resultierende raumladungsbegrenzte Stromdichte nur durch Driftstromanteile beschreiben.

$$j_{SCLC} = j_{Drift} = n_{inj}(x) \cdot e \cdot \mu \cdot E(x) \quad (2.12)$$

Dabei ist n_{inj} die Dichte der injizierten Elektronen am Ort x , μ die Ladungsträgerbeweglichkeit und $E(x)$ das lokale elektrische Feld am Ort x . Bei einer angelegten Spannung U lässt sich der Verlauf des elektrischen Feldes mit Hilfe der Poisson Gleichung (2.13) beschreiben.

$$\frac{dE}{dx} = \frac{d^2U}{dx^2} = \frac{e \cdot n_{inj}(x)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (2.13)$$

Durch das Einsetzen der Gleichung 2.9 in die Gleichung 2.10 und anschließender Integration von $x = 0$ bis $x = d$ lässt sich für die Stromdichte die Beziehung (2.14) ermitteln:

$$j_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \cdot \mu \cdot \frac{U^2}{d^3} \quad (2.14)$$

Diese Beziehung wird als Child'sches Gesetz bezeichnet. Sie beschreibt die für raumladungsbegrenzte Ströme typische Proportionalitätsbeziehung zwischen der Stromdichte und dem Quadrat der angelegten Spannung U .

Transport mit intrinsischen Ladungsträgern ohne Fallen

In den meisten Halbleitern ist zusätzlich zu den injizierten Ladungsträgern ein Anteil an freien intrinsischen Ladungsträgern n_{int} vorhanden. Diese können durch gezieltes Dotieren oder thermische Anregung erzeugt werden und haben somit ihrerseits einen Einfluss auf den Ladungstransport in einem Halbleiterbauelement. Dabei entstehen keine Raumladungen, da es zu jeder Ladungsträgersorte einen Kompensationsladungsträger gibt. Somit kann die Stromdichte direkt proportional zur Spannung angesehen werden und es gilt ein Ohm'scher Zusammenhang (2.15):

$$j_{\Omega} = e \cdot n_{int} \cdot \mu \frac{U}{d} \quad (2.15)$$

Für den gesamten Bereich der angelegten Spannung überlagern sich j_{SCLC} und j_{Ω} [40]. Dabei überwiegen im niedrigeren Spannungsbereich die intrinsischen Ladungsträger, was dazu führt, dass die Strom-Spannungs-Kennlinie einen linearen Verlauf zeigt. Ab einer Schwellspannung $U_{\Omega \rightarrow SCLC}$ dominieren die injizierten Ladungsträger und die Strom-Spannungs-Charakteristik verläuft nach der Child'schen Beziehung zwischen der Stromstärke und der angelegten Spannung. In der Abbildung 2.12 ist die Stromstärke als Funktion der angelegten Spannung für den Ladungstransport mit intrinsischen Ladungsträgern ohne Fallen in der doppellogarithmischen Auftragung dargestellt. Für kleine angelegte Spannungen bis zur Schwellspannung $U < U_{\Omega \rightarrow SCLC}$ weist die Strom-Spannungs-Kennlinie eine Steigung von $m = 1$ auf. Bei der Schwellspannung $U_{\Omega \rightarrow SCLC}$ ist ein deutlicher Knick in der Strom-Spannungs-Charakteristik zu sehen. Ab diesem Spannungswert zeigt die Kennlinie einen quadratischen Verlauf mit einer Steigung von $m = 2$, welche auf das Überwiegen der injizierten gegenüber den intrinsischen Ladungsträgern beim Ladungstransport zurück zu führen ist.

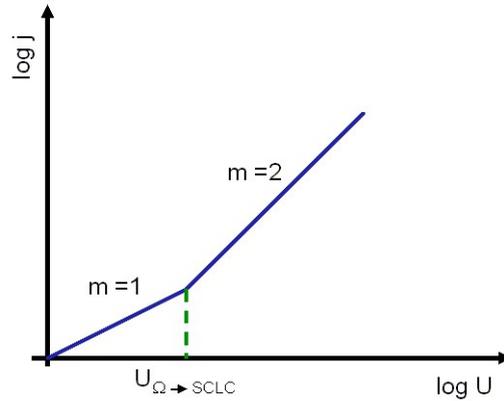


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung einer doppellogarithmisch aufgetragenen Strom-Spannungs-Kennlinie für den Ladungstransport mit intrinsischen Ladungsträgern ohne Vorhandensein von Fallen, gezeichnet nach Ref. [8].

Ladungstransport mit flachen und tiefen Störstellen

In organischen Halbleitern existiert eine Vielzahl an Störstellen, welche durch Dotierung, Verunreinigungen oder Strukturdefekte verursacht werden können. Da es sich dabei um tiefer liegende Energieniveaus handelt, können sie die freien Ladungsträger für eine gewisse Verweilzeit „einfangen“ und somit den Ladungstransport beeinflussen. Deswegen ist es wichtig, diese bei der Betrachtung des Ladungstransportes und der Strom-Spannungs-Charakteristik zusätzlich zu den raumladungsbegrenzten und intrinsischen Strömen mit ein zu beziehen. Diese Störstellen können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Bei den flachen Störstellen handelt es sich um Fallen mit einer Energie $E_T < E_F + k_B T$, welche dicht unterhalb des Fermi-Niveaus liegt. Durch die thermische Anregung können die in flachen Störstellen eingefangenen Ladungsträger befreit werden. Da beim Vorhandensein flacher Fallen die Beweglichkeit μ der Ladungsträger im zeitlichen Mittel vermindert wird, gilt für die resultierende effektive Beweglichkeit μ_{eff} die Beziehung (2.16).

$$\mu_{eff} = \frac{n}{n + n_t} \cdot \mu = \theta \cdot \mu \quad (2.16)$$

Dabei ist n die Dichte der freien Ladungsträger und n_t die Dichte der eingefangenen Ladungsträger. Bezieht man die Änderung der Ladungsträgerbeweglichkeit durch die flachen Störstellen in den Ladungstransport mit ein, so verringert sich die

Stromdichte j_{SCLC} ebenfalls um den Faktor $\theta \leq 1$ (2.17)

$$j_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \mu_{eff} \cdot \frac{U^2}{d^3} = \frac{9}{8} \theta \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \mu \cdot \frac{U^2}{d^3} \quad (2.17)$$

Neben der Verminderung der Stromdichte führen die flachen Störstellen zu einer Verschiebung der Schwellspannung $U_{\Omega \rightarrow SCLC}$ zu höheren Spannungswerten (Abb. 2.13). Bei einer Erhöhung der Spannung auf den Wert U_{TFI} (*engl.: trap filled limit*) wird die Ladungsträgerdichte kontinuierlich so weit erhöht, bis das Quasi-Fermi-Niveau oberhalb des Energieniveaus der Fallen liegt. Dies hat zur Folge, dass alle Fallenzustände komplett aufgefüllt werden und weiterer Spannungsanstieg freie Ladungsträger injiziert, welche nicht mehr durch die Fallenzustände eingefangen werden können. In dem doppel-logarithmisch aufgetragenem schematischem Verlauf der Stromstärke I als Funktion der Spannung U (Abb. 2.13) wird dies in einem starken Anstieg des Stromes sichtbar. Nach diesem Anstieg zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie den gewohnten Verlauf nach dem Gesetz von Child ohne Vorhandensein von Fallen.

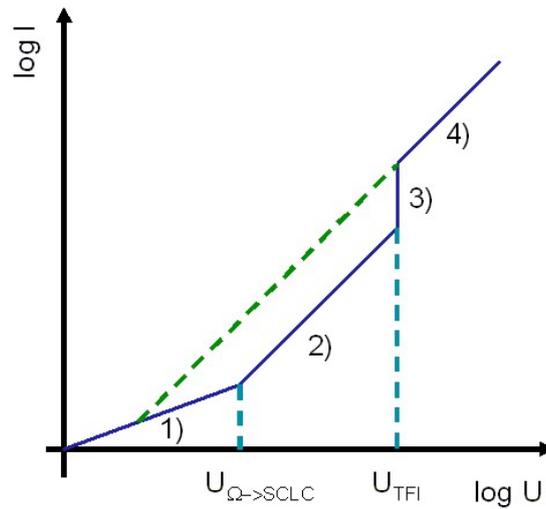


Abbildung 2.13: Schematischer Verlauf einer doppel-logarithmisch aufgetragenen Strom-Spannungskennlinie für den Ladungstransport mit flachen Fallen: 1) Ohmscher Bereich, 2) Gesetz von Child in Anwesenheit von flachen Störstellen, 3) sprunghafter Anstieg bei U_{TFI} , 4) Gesetz von Child nach dem Auffüllen aller Fallen, grüne gestrichelte Linie als Referenz für Ladungstransport ohne Fallen, gezeichnet nach Ref. [8].

Handelt es sich um tiefe Störstellen, so liegt deren Energie weit unter dem Fermi-Niveau $E_T > E_F + k_B T$ und die darin eingefangenen Ladungsträger können nicht

mehr durch thermische Aktivierung befreit werden. Damit bleiben alle injizierten Ladungsträger zunächst in den tiefen Fallen gefangen und können nicht zum Ladungstransport beitragen. In diesem Bereich zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie in der doppel-logarithmischen Auftragung einen ohmschen Verlauf (Abb. 2.14). Durch weitere Erhöhung der Spannung auf einen Wert U_{TFI} werden die vorhandenen tiefen Störstellen zum größten Teil aufgefüllt, und erst ab diesem Spannungswert steigt die Stromstärke auf den Wert des raumladungs- und fallenfreien Stromes. Das führt dazu, dass die Strom-Spannungs-Kennlinie beim Vorhandensein von tiefen Fallen keine Schwellspannung $U_{\Omega \rightarrow SCLC}$ aufweist.

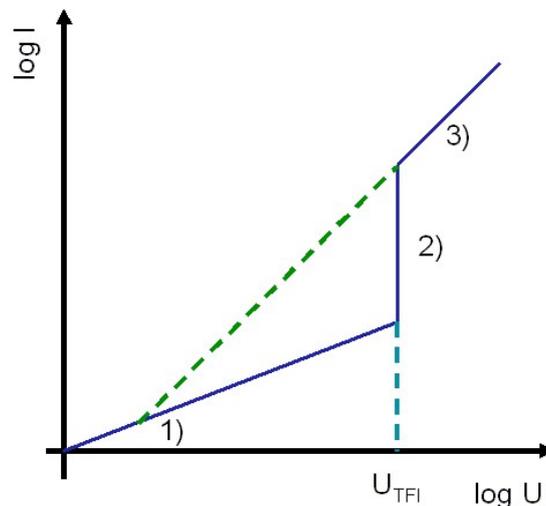


Abbildung 2.14: Schematischer Verlauf einer doppel-logarithmisch aufgetragenen Strom-Spannungs-Kennlinie für den Ladungstransport mit tiefen Störstellen: 1) Ohmscher Bereich, 2) sprunghafter Anstieg bei U_{TFI} , 3) Gesetz von Child nach dem Auffüllen aller Fallen, grüne gestrichelte Linie als Referenz für den Ladungstransport ohne Vorhandensein von Fallen, gezeichnet nach Ref. [8].

Ladungsträgertransport basierend auf dem Hopping-Prozess

Viele organische Halbleiter liegen im amorphen oder polykristallinen Zustand vor. Daher ist die Dichte der Fallen enorm hoch, sodass die meisten Ladungsträger in diesen Haftstellen immobilisiert sind und man nicht von einem Transport von freien Ladungen in einem durchgängigem Leitungsband, wie es in anorganischen Systemen der Fall ist, ausgehen kann. In diesen Halbleitersystemen überwiegt der Transportmechanismus des Hopping-Prozesses. Das bedeutet, dass beim Ladungstransport die Ladungen die Energiebarrieren der benachbarten Fallenzuständen durch Hüpfen

oder Tunneln überwinden [44]. Diese Art des Ladungstransfers wird durch den Pool-Frenkel-Effekt begünstigt (Abb. 2.15). Dieser Effekt beschreibt die Absenkung der zu überwindenden Energiebarriere unter Einwirkung eines starken elektrischen Feldes und stellt somit ein Analogon zur Verkipfung der Bänder in einem klassischen anorganischen Halbleiter dar. Dabei zeigt die Verkipfung der Energiebarriere eine Abhängigkeit von der Stärke des angelegten elektrischen Feldes. Die Potentialbarriere wird in Richtung des Feldes um den Betrag ΔE_{PF} gesenkt.

$$\Delta E_{PF} = \sqrt{\frac{e^3 \cdot E}{\pi \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0}} = \beta_{PF} \cdot \sqrt{E} \quad (2.18)$$

Die Absenkung der Energiebarriere durch ein angelegtes elektrisches Feld erhöht die Wahrscheinlichkeit für die in den Fallen eingefangenen Ladungsträger, diese Störstellen durch thermische Aktivierung verlassen zu können. Somit ist die Beweglichkeit der Ladungsträger sowohl temperatur- als auch feldabhängig. Für die Stromdichte j zeigt sich folgender Zusammenhang:

$$j = j_0 \cdot \exp\left(\frac{\beta_{PF} \cdot \sqrt{E}}{2k_B \cdot T}\right) \quad (2.19)$$

In diesem Fall ist j_0 eine Grundstromdichte bei kleinem elektrischen Feld ohne Wirkung des Pool-Frenkel-Effektes.

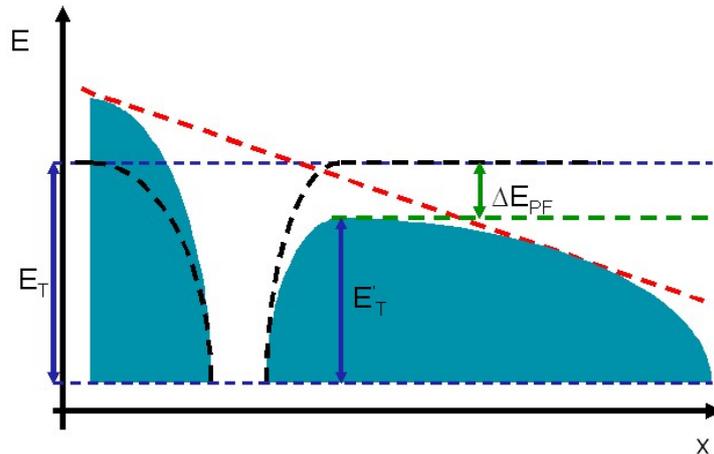


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung des Pool-Frenkel-Effektes. Der ursprüngliche feldfreie Potentialverlauf ist durch die gestrichelte schwarze Linie eingezeichnet.

2.5.3 Ladungsträgerrekombination

Exzitonenbildung

Kommen ein Elektron und ein Loch im organischen Halbleiter nahe genug zu einander, so dass ihre elektrostatische Anziehungskraft ausreicht, um ihre thermische Energie zu überwinden, bilden sie ein Elektronen-Loch-Paar, auch Exziton genannt. Der Coulomb'sche Einfangradius r_C von Elektron und Loch, welcher für die Bildung eines Exzitons unterschritten werden muss, kann mit der Beziehung (2.20) berechnet werden.

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \epsilon_r} \cdot \frac{1}{k_b \cdot T} \quad (2.20)$$

Die Lebensdauer der Exzitonen beträgt in organischen Halbleitern einige Nanosekunden. Der Zerfall eines Exzitons kann auf drei unterschiedliche Arten erfolgen.

- Das Exziton kann durch Trennung von Elektron und Loch in freie Ladungsträger dissoziativ zerfallen.
- Es kann auch eine strahlungsfreie Trennung unter der Bildung von Phononen erfolgen.
- Ein strahlender Zerfall des Exzitons ist mit der Emission eines Lichtquants (Photonenbildung) verbunden.

Die Exzitonen werden in zwei Grenzfälle unterschieden: die stark gebundenen Frenkel- und die schwach gebundenen Mott-Wannier-Exzitonen. Bei stark gebundenen Exzitonen beträgt die Bindungsenergie in der Regel ca. 1 eV, dabei sind das Elektron und das Loch am selben Kristallbaustein lokalisiert. Im Falle der schwach gebundenen Mott-Wannier-Exzitonen beträgt ihre Bindungsenergie rund 0,1 eV. Der Bindungsabstand zwischen dem Elektron und dem Loch ist gegenüber der Gitterkonstanten groß, sodass die beiden Ladungsträger nicht am gleichen Gitterplatz lokalisiert sind.

Da die schwach gebundenen Mott-Wannier-Exzitonen dazu neigen, beim Anlegen eines elektrischen Felds zu dissoziieren, sind hauptsächlich die Frenkel-Exzitonen für die strahlende Rekombination innerhalb einer organischen Leuchtdiode verantwortlich.

Zur Bildung eines Exzitons in organischen Materialien, müssen ein Elektron und ein Loch am selben Molekül „eingefangen“ werden [40]. Dieser Prozess ähnelt den

Vorgängen in einem ionisierten Gas. Die Rekombinationsratenkonstante γ kann mit der Langevin-Gleichung (2.21) berechnet werden.

$$\gamma = \frac{e(\mu_- + \mu_+)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.21)$$

Dabei sind μ_- bzw. μ_+ die Beweglichkeiten der Elektronen bzw. der Löcher. In vielen organischen Halbleitermaterialien ist die Beweglichkeit der Löcher deutlich höher als die der Elektronen. In der Regel sind die Elektronen um den Faktor 10-100 mal langsamer als Löcher [45]. Das injizierte Elektron hat die Möglichkeit, entweder an den Löchern zu rekombinieren, oder es kann ohne eine Wechselwirkung mit einem Loch bis zur Anode durchwandern. Die Wahrscheinlichkeit der Rekombination der Elektronen P kann mit der Gleichung (2.22) angegeben werden.

$$P = 1 + \left(\frac{\mu_- \cdot E}{\gamma \cdot n_+ \cdot d} \right)^{-1} \quad (2.22)$$

Hierbei sind n_+ die Löcherladungsträgerdichte und d die Schichtdicke des organischen Halbleiters. Unter der Berücksichtigung der Gleichung (2.21) und der Annahme $\mu_- \ll \mu_+$ ergibt sich für P die Beziehung (2.23) [40].

$$P = \left(1 + \frac{j_{-SCLC}}{j_+ \cdot d} \right)^{-1} = \frac{j_+}{j_+ + j_{-SCLC}} \quad (2.23)$$

Die Effizienz der Rekombination η_{rek} gibt der Quotient aus der Anzahl der rekombinierten Ladungsträger und der Anzahl der insgesamt injizierten Ladungsträger an.

$$\eta_{rek} = \frac{P \cdot j}{j_+ + j_-} \approx \frac{j_-}{j_+} \quad (2.24)$$

2.5.4 Effizienz einer organischen Leuchtdiode

Interne und externe Quantenausbeute

Die interne Quantenausbeute gibt die Effizienz der Umwandlung von elektrischer Energie in Lichtenergie an. Damit ist sie eine wichtige Charakterisierungsgröße

bezüglich der kommerziellen Nutzung von organischen Leuchtdioden. Sie setzt sich aus der Rekombinationseffizienz η_{rek} , der Wahrscheinlichkeit eines strahlenden Zerfalls eines Exzitons η_s und dem Anteil der Singulett-Exzitonen aus der Gesamt-Exzitonzahl η_{sing} zusammen. Die einzelnen Anteile können nicht berechnet, sondern nur abgeschätzt werden. Nach Ref. [46] kann für η_{rek} ein typischer Wert von $\eta_{rek}=0,3$ angenommen werden. η_s kann in erster Näherung durch die Fluoreszenzausbeute beschrieben werden. Da in organischen Halbleitern dreimal so viele Triplett- wie Singulett-Exzitonen gebildet werden, kann $\eta_{sing}=0,25$ gesetzt werden.

Bei der Angabe der externen Quantenausbeute η_{ext} für organische Leuchtdioden muss berücksichtigt werden, dass nur ein Teil des emittierten Lichts die OLED verlässt. Ein Teil der emittierten Strahlung geht aufgrund der Reabsorptionseffekte durch die organischen Materialien innerhalb des organischen Halbleiters verloren. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn sich die Fluoreszenz- und Absorptionsbanden der eingesetzten Substanzen überschneiden. Weitere Verluste entstehen dadurch, dass die meisten organischen Substanzen höhere Brechungsindizes als verwendete ITO-Glassubstrate aufweisen. So kommt es an den Grenzflächen zwischen dem organischen Halbleiter und dem Substratmaterial zu Totalreflexion und Wellenleitereffekten. Im Idealfall sollten Substanzen miteinander kombiniert werden, deren Absorptionseffekte aufgrund der Überschneidung von Fluoreszenz- und Absorptionsspektren zu vernachlässigen sind. Damit lässt sich die externe Quantenausbeute mit der Beziehung (2.25) abschätzen.

$$\eta_{ext} = b \cdot \eta_{int} \quad (2.25)$$

Dabei ist b die so genannte Auskoppelleffizienz mit $b = \frac{1}{2n^2}$ und n ist der Brechungsindex des organischen Halbleitermaterials. Für den in dieser Arbeit eingesetzten Perylentetracarbonsäureethylester kann $n \approx 1,65$ angenommen werden. Für diesen Emitter gehen ca. 82% des emittierten Lichts verloren [8].

2.6 In einen Mikroresonator eingebettete organische Leuchtdioden

Organische Leuchtdioden sind vergleichsweise einfach in der Herstellung, zeigen jedoch oft ein sehr breites Emissionsspektrum. Für die Anwendungen in der Display-

technologie sind klar definierte Farben von enormer Wichtigkeit. Eine Möglichkeit zur Optimierung der Emissionscharakteristik von organischen Leuchtdioden ist die Entwicklung von in Mikroresonatoren eingebetteten OLEDs. Dabei werden die organischen Halbleiter zwischen zwei hochreflektierenden Spiegel eingebracht (Abb. 2.16).

Diese können entweder aus dielektrischen Braggreflektoren und/oder aus hochreflektierenden Metallen wie Ag oder Al hergestellt werden. Die dielektrischen Braggspiegel werden bereits in ihrer Herstellung so optimiert, dass sie nur in einem bestimmten Wellenlängenbereich hochreflektierend sind. Dazu kombiniert man alternierend die hoch- und niederbrechenden dielektrischen Substanzen. Für die nahezu vollständige Reflexion müssen die optischen Dicken der eingesetzten Einzelschichten einem Vielfachen der Wellenlänge des eintreffenden Lichtes ($\lambda/4$) entsprechen. Dabei basiert die Reflexion auf dem Prinzip der Interferenz. In diesem Abschnitt soll auf die Lichtbrechung an einem i-Schichten System eingegangen werden und die Funktionsweise von dielektrischen Spiegeln (Braggspiegeln) erläutert werden.

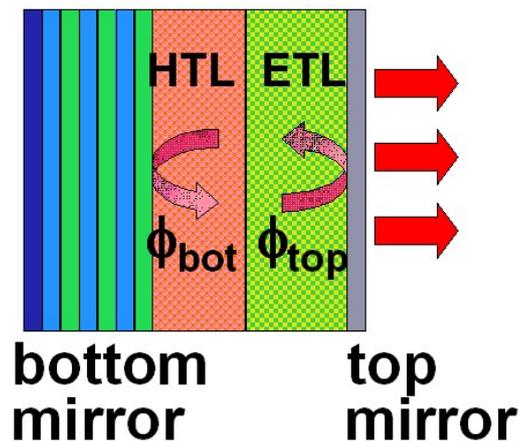


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung einer in einen Mikroresonator eingebetteten organischen Leuchtdiode

2.6.1 Lichtbrechung an einem System aus i-Schichten

Fresnel-Formeln

Die Transmission und Reflexion von Licht an ebenen, parallelen Grenzflächen kann durch die Fresnel-Formeln beschrieben werden [47]. Sie können aus den Maxwell-

Gleichungen unter Betrachtung der Stetigkeitsbedingungen gefolgert werden [48]. In der Abbildung 2.17 ist eine Grenzfläche zwischen zwei Medien mit jeweils unterschiedlichem Brechungsindex dargestellt. Dabei stellt S den einfallenden Lichtstrahl, S_r den reflektierten Strahlengang und S_t den in das zweite Medium transmittierten Strahl dar. Für die Amplituden der Reflektivität r_p für p-polarisiertes Licht und r_s für s-polarisiertes Licht ebenso wie für die Amplitude der Transmission t [49] gelten die Beziehungen (2.26)-(2.28).

$$r_{10}^p = \frac{\frac{k_{z1} - k_{z0}}{\epsilon_1} - \frac{k_{z0}}{\epsilon_0}}{\frac{k_{z1} - k_{z0}}{\epsilon_1} + \frac{k_{z0}}{\epsilon_0}} \quad (2.26)$$

$$r_{10}^s = \frac{k_{z1} - k_{z0}}{k_{z1} + k_{z0}} \quad (2.27)$$

$$t_{10} = 1 + r_{10} \quad (2.28)$$

Dabei ist

$$k_{zi} = \sqrt{\epsilon_i(\omega/c)^2 - k_{x1}^2} \quad (2.29)$$

und

$$k_{xi} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_i} \sin(\theta_i) \quad (2.30)$$

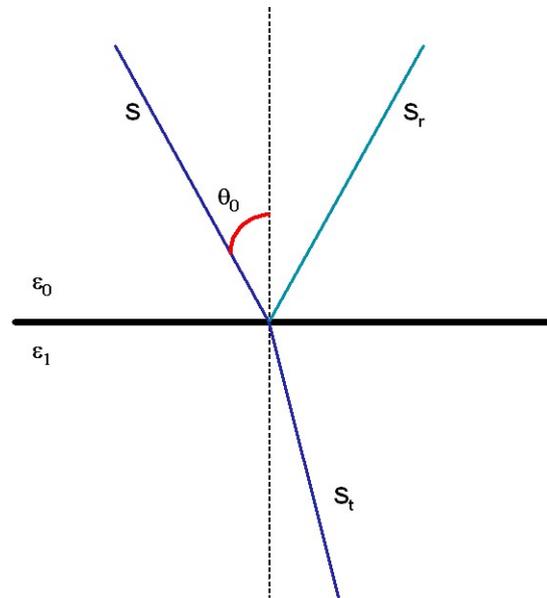


Abbildung 2.17: Strahlengeometrie an einer ebenen Grenzfläche

Dielektrische Braggspiegel

Im Wesentlichen besteht ein Braggspiegel aus einer Abfolge von hoch- und niederbrechenden Schichten. In der Abbildung 2.18 sind die Strahlenverläufe durch ein derartiges Schichtensystem für den senkrechten Lichteinfall schematisch dargestellt [50].

Bei diesem Schichtensystem wird das Licht an jeder Grenzfläche reflektiert und transmittiert. Bei der Reflexion am Übergang von einem optisch dünneren in ein optisch dichteres Medium erfährt es eine Phasenverschiebung von π . Um eine konstruktive Interferenz der reflektierten Teilstrahlen zu erzielen, muss die Phasendifferenz zwischen ihnen jeweils ein Vielfaches von 2π betragen, während es in den einzelnen Schichten eine relative Phasenverschiebung δ erfährt (2.31).

$$\delta = k \cdot d_{opt} = \frac{2\pi \cdot n}{\lambda_0} \cdot d \cdot \cos\theta \quad (2.31)$$

Dabei sind k die Wellenzahl, d_{opt} die optische Schichtdicke, d die reale Dicke, n der Brechungsindex, θ der Transmissionswinkel und λ_0 die Wellenlänge.

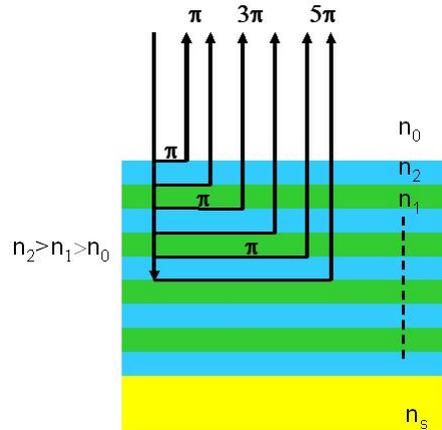


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung der Strahlengeometrie eines Braggspiegels aus mehreren hoch- und niederbrechenden Schichten, gezeichnet nach Ref. [50]. Bei optischen Schichtdicken von $\lambda/4$ interferieren alle Teilstrahlen konstruktiv mit einer Phasendifferenz von 2π

Für senkrechten Lichteinfall gilt $\cos\theta = 1$. Die Bedingung für die konstruktive Interferenz ist erfüllt, wenn die Phasenverschiebung in der jeweiligen Schicht genau $\pi/2$ beträgt. Aus diesem Grund werden bei der Braggspiegel-Herstellung für die Phasen Anpassung die Schichtdicken für die beiden verwendeten Spiegelmaterialien nach

den Formeln (2.32) und (2.33) berechnet [49].

$$d_1 = \frac{\lambda_B}{4n_1} \quad (2.32)$$

$$d_2 = \frac{\lambda_B}{4n_2} \quad (2.33)$$

Dabei wird die Wellenlänge λ_B als Bragg-Wellenlänge bezeichnet. Bei dieser Wellenlänge ist die Reflektivität am höchsten. Die transmittierten Strahlanteile interferieren destruktiv. Die resultierende Gesamtreflexion kann durch die Erhöhung der Anzahl der Schichtenpaaren maximiert werden. Dabei wird der transmittierte Bruchteil des vorherigen Schichtpaares von den darunter liegenden Schichten wiederum teilweise transmittiert und reflektiert.

Elektromagnetische Felder an Grenzflächen

Zur Berechnung der Transmission, Absorption und Reflektivität von Braggspiegeln wird häufig das Transfer-Matrix-Modell verwendet [51]. Dabei wird das Licht als linear polarisierte, harmonische, ebene Welle angesehen. In der Abbildung 2.19 ist der Verlauf einer elektromagnetischen Welle durch eine dielektrische Schicht schematisch dargestellt.

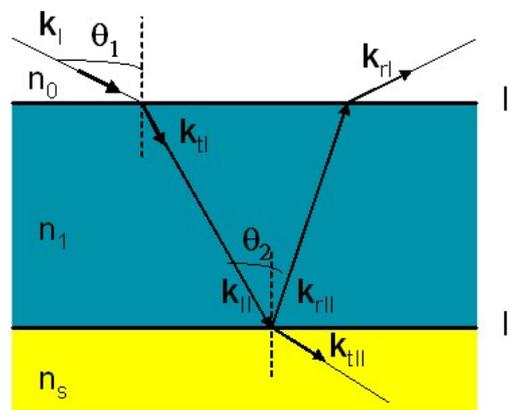


Abbildung 2.19: Schematischer Strahlenverlauf von Licht beim Durchgang durch ein dielektrisches Medium

Für die Anwendung des Transfer-Matrix-Modells werden die elektrischen und magnetischen Felder der Lichtwelle in parallel und senkrecht zur Einfallsebene stehende Komponenten zerlegt und getrennt behandelt. Dabei wird zwischen transversal elektrischer Mode (TE) und transversal magnetischer Mode (TM) unterschieden. Die \vec{H}

und \vec{E} Felder sind über den Ausbreitungsvektor \vec{k} mit einander verknüpft Gl. (2.34).

$$\vec{H} = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\mu_r \mu_0}} \vec{k} \times \vec{E} \quad (2.34)$$

Dabei sind ϵ_r die relative Permittitivitat, ϵ_0 die Permittitivitat im Vakuum, μ_r die relative Permeabilitat und μ_0 die Permeabilitat im Vakuum. Beim Durchgang durch eine dielektrische Schicht gilt die Stetigkeitsbedingung für die Tangentialkomponenten von \vec{E} und \vec{H} über die Grenzfläche. An den Grenzflächen I bzw. II gelten für TE Mode die Sprungbedingungen (2.35) bis (2.38).

$$E_I = E_{iI} + E_{rI} = E_{tI} + E_{rII} \quad (2.35)$$

$$E_{II} = E_{iII} + E_{rII} = E_{tII} \quad (2.36)$$

$$H_I = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \cdot (E_{iI} - E_{rI}) \cdot n_0 \cos\theta_1 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \cdot (E_{tI} - E_{rII}) \cdot n_I \cos\theta_2 \quad (2.37)$$

$$H_{II} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \cdot (E_{iII} - E_{rII}) \cdot n_1 \cos\theta_2 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \cdot E_{tII} \cdot n_s \cos\theta_{t2} \quad (2.38)$$

Eine Welle erfährt beim Durchlaufen einer dielektrischen Schicht eine Phasenverschiebung δ , welche wie in Gleichung (2.31) beschrieben, eine Abhängigkeit von dem Brechungsindex n , der Dicke d und dem Transmissionswinkel θ_{t2} zeigt. Mit Hilfe dieser Beziehung ist es möglich, die Wellenzustände sowohl direkt hinter der Grenze I als auch direkt vor der Grenze II miteinander durch (2.39) und (2.40) zu verknüpfen. Damit kann dieses System nur durch Ein- bzw. Ausgangsgrößen beschrieben werden.

$$E_{iII} = E_{tI} \cdot e^{-i\delta} \quad (2.39)$$

$$E_{rII} = E_{tII} \cdot e^{+i\delta} \quad (2.40)$$

In der Matrixschreibweise kann dafür mit Hilfe der charakteristischen Matrix M_I die Formulierung (2.42) aufgestellt werden.

$$M_I = \begin{pmatrix} \cos k\delta & i\frac{1}{\Gamma_I} \sin\delta \\ i\Gamma_I \sin\delta & \cos\delta \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

$$\begin{pmatrix} E_I \\ H_I \end{pmatrix} = M_I \begin{pmatrix} E_{II} \\ H_{II} \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

Die Konstante Γ_I beinhaltet die dielektrischen Eigenschaften des jeweiligen Schicht-

materials. Sie kann für eine TE-polarisierte- bzw. eine TM-polarisierte Welle durch die Beziehungen (2.43) bzw. (2.44) definiert werden.

$$\Gamma_I^{TE} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_I \cdot \cos\theta_2 \quad (2.43)$$

$$\Gamma_I^{TM} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_I \cdot \frac{1}{\cos\theta_2} \quad (2.44)$$

Für die Berechnung eines Systems aus mehreren Schichten muss zuerst für jede einzelne Schicht die charakteristische Matrix aufgestellt werden. Die charakteristische Matrix M_G des gesamten Systems ergibt sich dann aus dem Produkt der einzelnen Matrizen (2.45).

$$M_G = M_1 M_2 \dots M_N = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

2.6.2 Mikroresonator

Zur Optimierung der Emissionscharakteristik organischer Leuchtdioden werden die verwendeten halbleitenden Materialien zwischen zwei hochreflektierende Spiegel eingebracht (Abb. 2.16). Diese Anordnung bildet einen Mikroresonator, bei dem die aktive Schicht aus organischen Halbleitern besteht. In diesem Abschnitt werden, zum besseren Verständnis der Vorgänge in einer RCOLED, das Grundprinzip bzw. der Aufbau eines Mikroresonators kurz erläutert (Abb. 2.20).

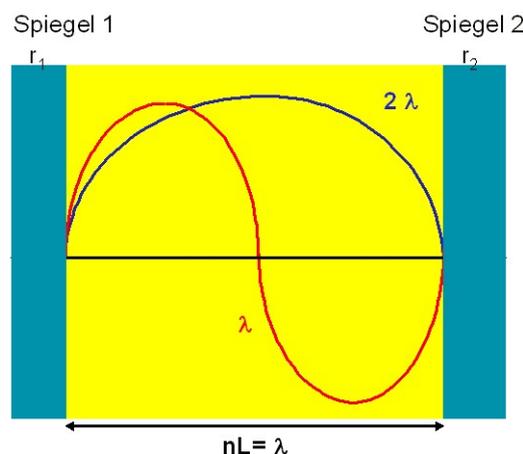


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung eines Mikroresonators

Bei der Eingrenzung einer optisch aktiven Schicht durch zwei Spiegel mit sehr hoher Reflektivität entsteht ein Resonator mit hoher Güte. Die Güte Q (engl. Quality Factor) eines Resonators beschreibt den Zusammenhang zwischen der Frequenz der Resonatormode ν und deren Halbwertsbreite $\Delta\nu$. Damit ist sie ein Maß für die Schärfe des Transmissionspeaks [51].

$$Q = \frac{\nu}{\Delta\nu} \approx \frac{2nL}{\lambda} \cdot \frac{\pi}{1 - \sqrt{r_1 r_2}} \quad (2.46)$$

Dabei sind n der Brechungsindex, L die Resonatorlänge, λ die Wellenlänge und r_1 bzw. r_2 die Reflektivität des jeweiligen Spiegels.

Durch die Reflexionsvorgänge innerhalb eines Resonators erhöht sich die Verweilzeit der Photonen im Bauelement. Diese längere Aufenthaltsdauer führt zu einem Anstieg der Photonendichte, womit auch ein Anstieg der Wahrscheinlichkeit für stimulierte Emission bewirkt werden kann [52]. Die mathematische Beschreibung eines Mikroresonators erfolgt analog zum Fabry-Perot-Resonator [53]. Zur Beschreibung des Übertragungsverhaltens eines Mikroresonators bei optischer Anregung kann die Airy-Formel herangezogen werden (2.47). Diese Beziehung gibt an, welcher Anteil an Eingangsintensität I_0 bei einer bestimmten Wellenlänge durch das System transmittiert I_T wird.

$$\frac{I_t}{I_0} = \frac{A^2(1 - r_1^2)(1 - r_2^2)}{(1 - A^2 r_1 r_2)^2 + 4A^2 r_1 r_2 \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot nL\right)} \quad (2.47)$$

Dabei sind r_1 bzw. r_2 die Reflektivitäten des jeweiligen Spiegels, I_0 bzw. I_T die Eingangsintensität des Lichtes bzw. der Transmissionsanteil, A die Verstärkung, λ die Wellenlänge, L die Resonatorlänge und n der Brechungsindex. Die Wellenlänge, bei der der Resonanzfall auftritt, kann durch den Abstand der beiden Spiegel eingestellt werden. Die maximale Transmission ist dann zu erwarten, wenn die optische Länge $L_{opt} = n \cdot L$ des Resonators einem Vielfachen der halben Wellenlänge entspricht. Proportional dazu erreicht die reflektierte Intensität ihr Minimum. Zusätzlich kann ein LASER-Effekt eintreten, wenn die Bedingung $A^2 r_1^2 = 1$ erfüllt ist. In diesem Fall ist die Verstärkung innerhalb des Resonators hoch genug, um sowohl die Verluste durch den transmittierten Intensitätsanteil als auch Absorptionsvorgänge an den Spiegeln ausgleichen zu können.

Reflexion metallischer Schichten

In dieser Arbeit wurden bei der Realisierung von Mikroresonatoren zwei unterschiedliche Spiegelarten verwendet. Als unterer Spiegel diente ein dielektrisches Schichtensystem aus Si_3N_4 und SiO_2 bzw. TiO_2 und SiO_2 und zur Herstellung des oberen Spiegels wurde eine Aluminium- bzw. Silberschicht aufgedampft. Der Aufbau und die Funktionsweise von dielektrischen Spiegeln wurden in den früheren Abschnitten bereits erläutert, nun soll kurz auf die Reflektivität und die optischen Eigenschaften von Metallen eingegangen werden. Da die organischen Halbleiter oft eine höhere Oberflächenrauigkeit aufweisen als die anorganischen dünnen Schichten, soll ebenfalls der Einfluss der Rauigkeit auf die Reflexion einer Metallschicht gezeigt werden. Grundsätzlich zeigen fast alle Metalle im sichtbaren Lichtbereich sehr gute Reflexionseigenschaften. Diese Tatsache ist auf das Vorhandensein von freien Elektronen im Metallgitter und deren Plasmagasverhalten zurück zu führen. Dabei ist für das freie Elektronengas die Reflexion von 100% bei Frequenzen ω unterhalb der Plasmafrequenz ω_p zu erwarten. Diese kann mit der Kenntnis über die Dichte der freien Elektronen N nach Gleichung (2.48) bestimmt werden [54].

$$\omega_p = \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0} \right)^{1/2} \quad (2.48)$$

Die optischen Eigenschaften eines Metallspiegels hängen ähnlich wie die optischen Eigenschaften eines dielektrischen Spiegels von der Wellenlänge und dem Einfallswinkel des Lichtes ab. Zusätzlich üben dünne Deckschichten, aber auch die Oberflächenrauigkeit, einen wesentlichen Einfluss auf die Reflexion aus. Die Reflexionseigenschaften verschiedener Metalle und deren Berechnung aus optischen Konstanten sind in Ref. [55] beschrieben worden. Die wichtigsten Gleichungen sollen an dieser Stelle wiedergegeben werden. Die Reflexion von Metallen bei senkrechtem Lichteinfall kann durch die Gl. (2.49) wiedergegeben werden.

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.49)$$

In der vorliegenden Arbeit wurden metallische Spiegel aus Aluminium bzw. Silber hergestellt. Basierend auf den Literaturwerten für n und k aus [56] dieser Metalle und der Formel (2.14) lassen sich folgende (Abb. 2.21) Reflexionsverläufe als Funktion der Wellenlänge für die senkrechte Einstrahlung graphisch darstellen.

Aluminium zeigt im UV-Bereich eine deutlich höhere Reflexion als Silber, wobei der Reflexionswert im sichtbaren Wellenlängenbereich bis 700 nm im Vergleich zum Silber nur 92% beträgt und bei 830 nm ein Minimum aufweist. Silber zeigt im UV-Bereich eine Reflexion unterhalb von 80%. Diese steigt ab 400 nm deutlich an. Im sichtbaren und nahen infraroten Wellenlängenbereich pendelt sich die Reflexion auf einen Sättigungswert von rund 98% ein und liegt somit deutlich höher als bei Aluminium. Zusätzlich haben die Silberschichten für die Herstellung von Mikrospiegeln den Vorteil höherer Transparenz und finden somit verbreitete Anwendung in der Herstellung von auf Mikroresonatoren basierenden optoelektronischen Bauelementen. In der Arbeit von Jörg Kruczak wurde gezeigt, dass Aluminium bereits bei 30 nm Schichtdicke die maximale Reflexion aufweist [57]. Die auf Silber basierenden Spiegel zeigen die maximale Reflexion erst bei einer Schichtdicke zwischen 70 nm und 100 nm.

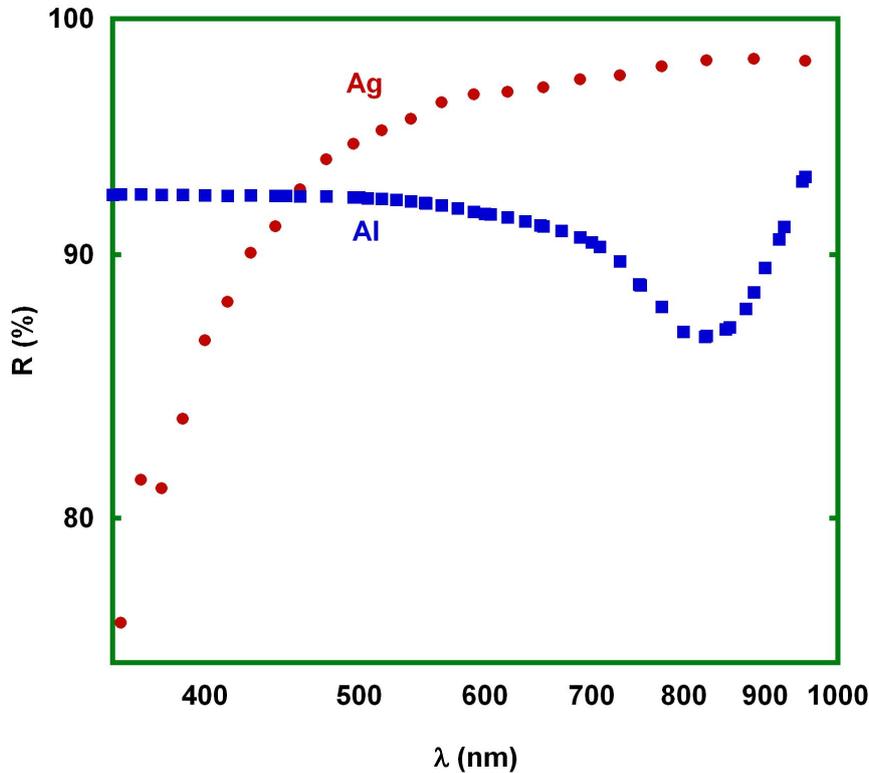


Abbildung 2.21: Verlauf der Reflexion R für senkrechten Lichteinfall für Aluminium (blaue Quadrate) und Silber (rote Punkte) als Funktion der Wellenlänge λ

Handelt es sich um einen nicht-senkrechten Lichteinfall, so muss zwischen der Reflexion für senkrecht polarisiertes R_s und parallel polarisiertes Licht R_p unterschieden

werden.

$$R_s = \frac{a^2 + b^2 - 2a \cos \theta + \cos^2 \theta}{a^2 + b^2 + 2a \cos \theta + \cos^2 \theta} \quad (2.50)$$

$$R_p = R_s \cdot \frac{a^2 + b^2 - 2a \sin \theta \tan \theta + \sin^2 \theta \tan^2 \theta}{a^2 + b^2 + 2a \sin \theta \tan \theta + \sin^2 \theta \tan^2 \theta} \quad (2.51)$$

mit

$$2a^2 = \sqrt{(n^2 - k^2 - \sin^2 \theta)^2 + 4n^2 k^2} + (n^2 - k^2 - \sin^2 \theta) \quad (2.52)$$

$$2b^2 = \sqrt{(n^2 - k^2 - \sin^2 \theta)^2 + 4n^2 k^2} - (n^2 - k^2 - \sin^2 \theta) \quad (2.53)$$

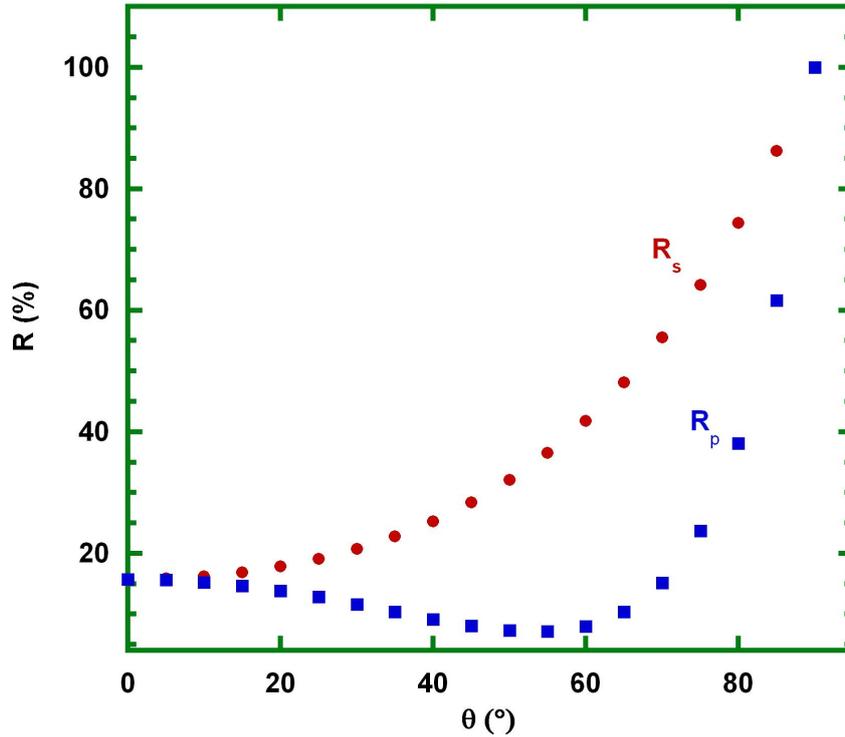


Abbildung 2.22: Darstellung der Reflexion für senkrecht polarisiertes bzw. parallel polarisiertes Licht der Wellenlänge von 600 nm als Funktion des Einstrahlwinkels θ

In der Abbildung 2.22 ist die Reflexion für das Beispiel einer Aluminiumspiegelfläche für senkrecht polarisiertes bzw. parallel polarisiertes Licht mit der Wellenlänge von 600 nm für unterschiedliche Einfallswinkel θ dargestellt. Für kleine Winkel stimmen die Werte der Reflexion R_s und R_p überein. Mit größer werdendem Einstrahlwinkel nimmt die Reflexion des senkrecht polarisierten Lichts kontinuierlich zu, während die Reflexion von parallel polarisiertem Licht R_p bis zum Pseudo-Brewster-Winkel abnimmt. Die Gleichungen (2.49)-(2.53) zur Beschreibung der Reflexion gelten nur

für ideal glatte Oberflächen. In der Regel weisen reale Oberflächen gewisse Rauigkeiten auf, die zu einer Verminderung der Reflexion, z.B. aufgrund von Streueffekten, führen [57]. Dieser Effekt der Rauigkeit auf das Reflexionsverhalten kann durch die Gleichung (2.54) beschrieben werden [58].

$$\frac{R}{R_0} = e^{-\left(\frac{4\pi\sigma}{\lambda}\right)^2} + \left(1 - e^{-\left(\frac{4\pi\sigma}{\lambda}\right)^2}\right) \left(1 - e^{-2\left(\frac{\pi\sigma\alpha}{m\lambda}\right)^2}\right) \quad (2.54)$$

Dabei gilt die Annahme einer Gaußschen Verteilung der Rauigkeitsgrößen für einen normalen Lichteinfall, wobei R_0 und R die Reflexionen mit und ohne Rauigkeit der Oberfläche sind [57]. σ ist die Rauigkeit aus *rms*-Mittelung, α ist der Akzeptanzwinkel des Messspektrometers, m die Steilheit der Oberflächenunregelmäßigkeiten und λ die eingestrahlte Lichtwellenlänge. In der vorliegenden Arbeit wurden metallische Spiegel aus Aluminium bzw. Silber auf organische dünne Schichten in einem Hochvakuum-Prozess aufgedampft. Die organischen Schichten besitzen oft höhere Rauigkeiten als die anorganischen und liegen je nach Herstellungsprozess und Substanzen in einem Bereich zwischen 1-10 nm bezogen auf eine $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Fläche. Aus diesem Grund kann der Einfluss der Rauigkeit auf die Reflexionsqualität der Spiegel nicht immer vernachlässigt werden. In der Abbildung 2.23 ist der Verlauf der effektiven Reflexion R/R_0 als Funktion der Rauigkeit σ für das Licht vier unterschiedlicher Wellenlängen dargestellt. Grundsätzlich fällt auf, dass mit zunehmender Rauigkeit die Reflexion der Spiegelfläche abnimmt, wobei dieser Effekt bei dem Licht mit kürzeren Wellenlängen aufgrund der stärkeren Streueffekte deutlicher ausgeprägt ist.

Werden die metallischen Spiegel auf eine dünne organische Schicht aufgedampft, so überträgt sich die Rauigkeit der organischen Oberfläche auf die Qualität der darauf liegenden metallischen Schicht. Aus dem Verlauf der Kurven in Abbildung 2.23 liegt der Schluss nahe, dass die Herstellungsparameter sowohl der organischen Schichten als auch der metallischen Spiegel so gewählt werden müssen, dass die Oberflächenrauigkeiten in einem Bereich < 8 nm realisiert werden können. Insbesondere ist während des Aufdampfprozesses von metallischen Spiegeln darauf zu achten, dass die Aufdampfraten in einem Geschwindigkeitsbereich zwischen 1-5 $\text{Å}/\text{s}$ liegen, weil zu hohe Verdampfungsgeschwindigkeiten zu Spannungseffekten in der Metallschicht führen, die wiederum die Qualität der optischen und elektrischen Eigenschaften dieser Spiegel deutlich verschlechtern können [57].

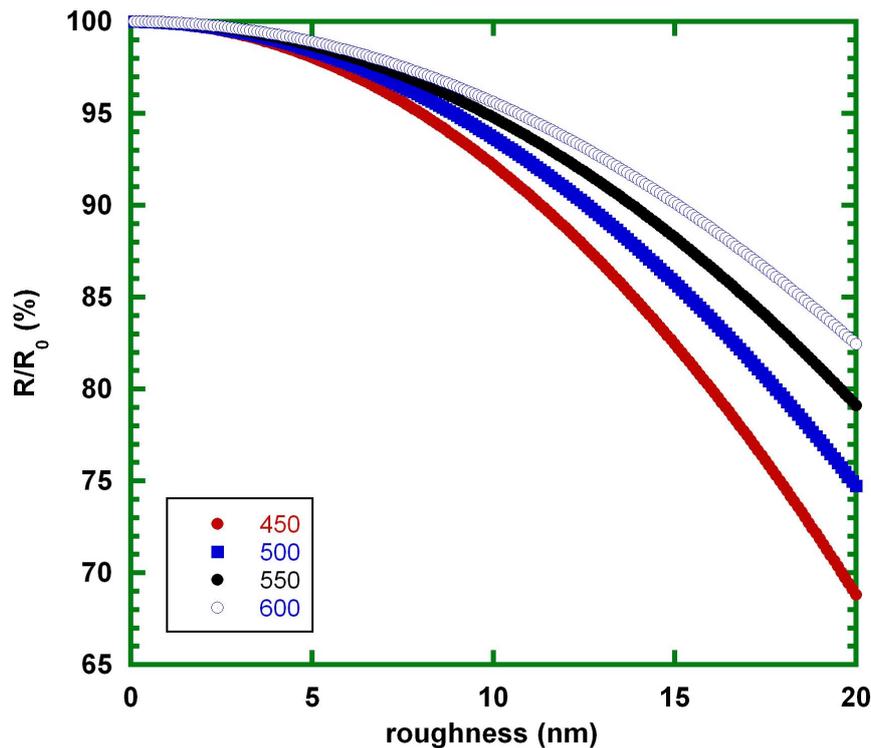


Abbildung 2.23: Verlauf der effektiven Reflexion R/R_0 für die Wellenlänge 450 nm, 500 nm, 550 nm und 600 nm einer metallischen Schicht als Funktion der Rauigkeit σ in einem Rauigkeitsbereich 0-8 nm

Spontane Emission in einem Mikroresonator und Purcell-Effekt

Unter der Berücksichtigung von Fermis Goldener Regel ist die Übergangsrate der spontanen Emission in einem Zwei-Niveau System (z. B. Exziton) proportional zur spektralen Modendichte pro Frequenz und Volumen. Durch den Resonatoraufbau besteht die Möglichkeit, diese Modendichte verändern zu können [59]. Wenn ein Exziton innerhalb eines Resonators strahlend in seinen Grundzustand übergeht und die Übergangsfrequenz der Resonanzfrequenz der Mode entspricht, so findet eine Erhöhung der spontanen Emissionsrate im Vergleich zum strahlenden Übergang in einem Probenaufbau ohne Resonator statt. Dieser Effekt des Resonators auf die Höhe der spontanen Emissionsrate wird Purcell-Effekt genannt. Grundsätzlich ist eine Erhöhung bzw. Unterdrückung der spontanen Emissionsrate eines Exzitons proportional zum Purcell-Faktor F_p . Im nachfolgenden Teilabschnitt werden der Purcell-Faktor und die starke bzw. schwache Kopplungsmöglichkeit zwischen Exziton und Photon kurz erläutert.

Befindet sich ein Exziton in einem verlustfreien Resonator, so kann es nach einer optischen Anregung unter Emission eines Photons in seinen Grundzustand wechseln. Wenn die Emissionsfrequenz dieses frei gewordenen Photons der Resonanzfrequenz der Kavitätsmode entspricht, so kann es zu einem ständigen Austausch der Energie zwischen der Mode des Resonators und dem Photon kommen [59]. Der Vorgang dieses dynamischen Energieaustausches ist in der Abbildung 2.24 schematisch dargestellt und entspricht den so genannten Rabi-Oszillationen des gekoppelten Systems.

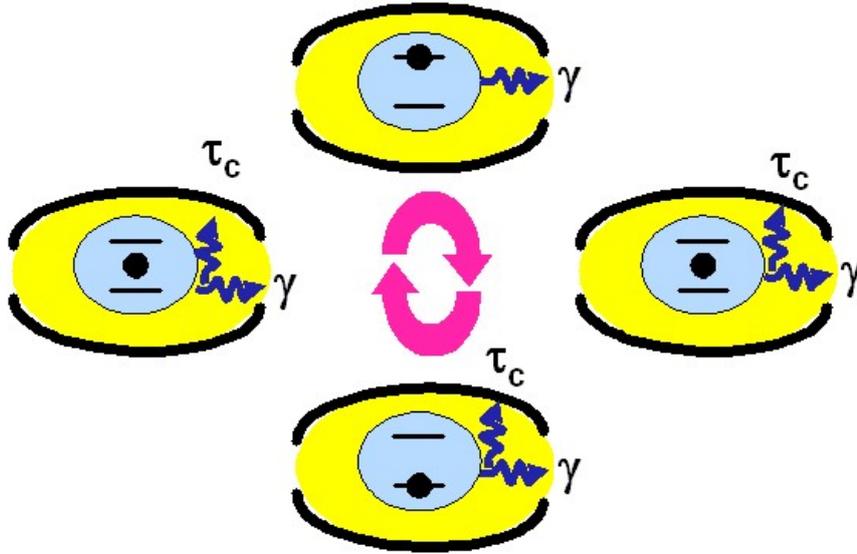


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung zum Regime der starken Kopplung (gezeichnet nach Ref. [59]): Zunächst befindet sich im Resonator ein Exziton (oben); unter Aussendung eines Photons zerfällt das Exziton in den Grundzustand (rechts); im Resonator existiert jetzt ein Photon anstelle eines Exzitons (unten); das Photon regt ein neues Exziton an (links). Dieser Prozess läuft in einem idealen verlustfreien Resonator kontinuierlich ab (reversibler Vorgang), es handelt sich hierbei um so genannte Rabi-Oszillationen. In einem realen Resonator gibt es Verlustmechanismen (irreversibler Prozess), welche zur einen Begrenzung der Oszillationen-Zahl führen.

Im Gegensatz zu einem idealen Resonator, in dem der Energieaustausch zwischen dem Photon und der Kavitätsmode verlustfrei und reversibel abläuft, besitzen Photonen in einem realen Resonator eine endliche Aufenthaltsdauer, was zu irreversiblen Verlusten führen kann. Treten trotz der Verluste Rabi-Oszillationen auf, so liegt das betrachtete System im Regime der starken Kopplung zwischen dem Exziton und dem Photon vor. Um das Regime der starken Kopplung erreichen zu können, muss der Kopplungsfaktor g_0 größer sein als ein Viertel der Resonatorlinienbreite γ_{cav} . An

dieser Stelle ist noch anzumerken, dass die Linienbreite umgekehrt proportional zu der Aufenthaltsdauer des Photons τ_{cav} im Resonator ist. Ist diese Bedingung für den Kopplungsfaktor nicht erfüllt, so befindet sich das betrachtete System im Regime der schwachen Kopplung.

Die schwache Kopplung zwischen einem Photon und einem Exziton resultiert in einer Modifizierung der spontanen Emissionsrate, hervorgerufen durch das diskrete Modenspektrum eines Resonators [59]. Im Falle der Resonanz zwischen einem Exziton und der Resonatormode kommt es zur Erhöhung der optischen Modendichte, was zu einem Anstieg der spontanen Emissionsrate führt. Umgekehrt gilt die Schlussfolgerung, dass im Falle der Nichtresonanz zwischen einem Exziton und der Resonatormode eines Mikroresonators die spontane Emissionsrate reduziert wird. Als Maß dafür wird der Purcell-Faktor F_P genommen. Dieser ist definiert als der Quotient zwischen der Übergangsrate der spontanen Emission innerhalb einer Kavität W_{cav} und der Übergangsrate im dreidimensionalen Medium W_{3D} .

$$W_{cav} = \frac{2Q\mu_{12}^2}{\hbar\epsilon_0\epsilon_r V_m} \frac{\gamma_{cav}^2}{4\Delta^2 + \gamma_{cav}^2} \equiv \frac{1}{\tau_{cav}} \quad (2.55)$$

$$W_{3D} = \frac{\mu_{12}^2\omega^3}{3\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar c^3} \equiv \frac{1}{\tau_R^{3D}} \quad (2.56)$$

Dabei sind τ_{3D} bzw. τ_{cav} die strahlende Lebensdauer im freien Raum bzw. im Resonator, V_m das Modenvolumen, Δ entspricht der spektralen Verstimmung zwischen dem Emitter und dem Resonator und das μ_{12} Dipolmatrixelement. Durch die Bildung des Quotienten aus (2.55) und (2.56) kann der Purcell-Faktor durch (2.57) angegeben werden.

$$F_P = \frac{3}{4\pi^2} \frac{Q}{V_m} \left(\frac{\lambda}{n}\right)^3 \frac{\gamma_{cav}^2}{4\Delta^2 + \gamma_{cav}^2} \equiv \frac{\tau_{3D}}{\tau_{cav}} \quad (2.57)$$

Im Resonanz-Fall strebt die Verstimmung Δ zwischen dem Emitter und dem Resonator gegen Null. Unter der Berücksichtigung der Beziehung $\frac{c}{\omega} = \frac{2\pi\lambda}{n}$ kann der Purcell-Faktor im Resonanz-Fall zu (2.58) vereinfacht werden.

$$F_P = \frac{3}{4\pi^2} \frac{Q}{V_m} \left(\frac{\lambda}{n}\right)^3 \quad (2.58)$$

Bei einer Unterdrückung der spontanen Emissionsrate beträgt der Purcell-Faktor

$F_P < 1$ und bei einer Erhöhung der spontanen Emissionsrate nimmt F_P die Werte größer Eins an. Meist wird der Purcell-Faktor experimentell aus dem Verhältniss der strahlenden Lebensdauer bestimmt (2.57) [59].

3 Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Materialien

Dieser Abschnitt soll einen Überblick über die organischen Substanzen geben, die in dieser Arbeit zur Herstellung von photovoltaischen Elementen und Leuchtdioden verwendet wurden. Grundsätzlich können diese Stoffe in drei Untergruppen eingeteilt werden: Lichtemitter, Lochleiter und Elektronenleiter.

3.1.1 Akzeptor- und Donator-Materialien für die Herstellung von Polymer-Fulleren Filmen

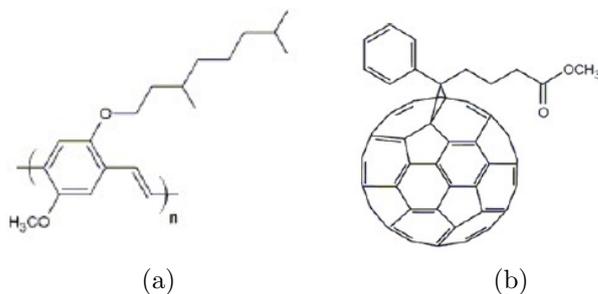


Abbildung 3.1: Chemische Strukturformeln (a) von dem Polymer MDMO-PPV und (b) von dem Fullerenderivat PCBM

Zahlreiche konjugierte Polymere sind aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften besonders gut für die Anwendung in den optoelektronischen Bauelementen geeignet. Sie können sowohl in der Herstellung von chemischen- bzw. optischen Sensoren, Leuchtdioden, Feldeffekttransistoren [60] als auch als Donatoren in der organischen Photovoltaik eingesetzt werden. Für die Herstellung von dotierten Polymer-Fulleren-Filmen kam in dieser Arbeit das kommerziell erhältliche Poly[2-Methoxy-5(3',7'-Dimethyl-Octyloxy)-1,4-Phenylenvinyl]en (MDMO-PPV) als Do-

nator zum Einsatz (3.1a). Es handelt sich dabei um einen überwiegend lochleitenden organischen Halbleiter. Durch seine flexiblen Seitenketten besitzt es eine hohe Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln.

C_{60} -Fullerene sind als sehr gute Akzeptorsubstanzen für die Anwendung in der organischen Photovoltaik bekannt [8]. Theoretische Berechnungen ergaben für die C_{60} Moleküle eine Bandlücke von 2,15 eV [61]. Ausgehend von den Ergebnissen aus Cyclovoltametrie-Untersuchungen kann C_{60} bis zu sechs Elektronen aufnehmen [62]. Der Nachteil des C_{60} -Moleküls ist, dass diese Substanz nur schlecht löslich und mischbar ist. Aus diesem Grund wird in der organischen Photovoltaik gerne das lösliche C_{60} -Derivat [6,6]-Phenyl- C_{61} Buttersäuremethylester(PCBM) (Abb. 3.1b) verwendet [63]. Die Kombination aus Polymeren und Fullerenderivaten in organischen photovoltaischen Filmen zeichnet sich durch einen sehr schnellen Ladungstransferprozess zwischen den Donator und Akzeptor Molekülen aus, welcher im Pikosekundenbereich liegt und somit schneller ist als jeder andere Rekombinationsmechanismus [64, 65].

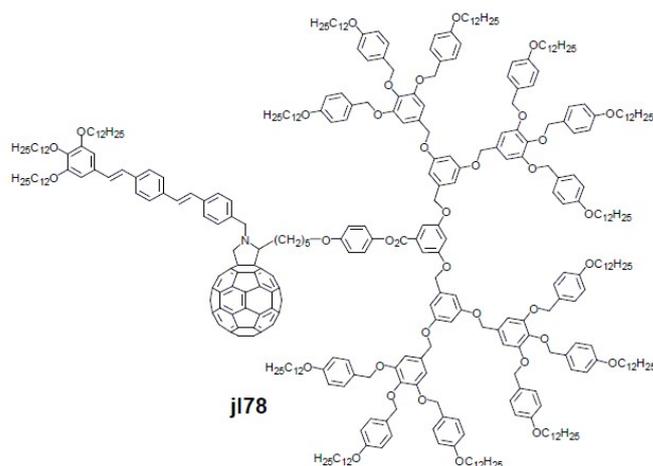


Abbildung 3.2: Chemische Strukturformel des Fullerendendrimers Verbindung (1), synthetisiert im AK Prof. Dr. Deschenaux von Frau J. Lenoble Zwahlen (j178)

In der vorliegenden Arbeit wurden die Polymer-Fulleren Filme aus MDMO-PPV und PCBM mit einem flüssigkristallinen Fullerendendrimer dotiert. Die chemische Strukturformel dieses Moleküls befindet sich in der Abbildung 3.2. Dieses Dendrimer wurde im Arbeitskreis von Prof. R. Deschenaux in Neuchatel, Schweiz, synthetisiert. Es ist aus C_{60} als Kern und mehreren PPV-Seitenketteneinheiten aufgebaut. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird dieses Fullerendendrimer als Verbindung (1)

bezeichnet. Einzelheiten über die Synthesevorschriften und die flüssigkristallinen Phasen können in Ref. [66] nachgeschlagen werden.

3.1.2 Emitter- und Elektronentransportsubstanzen

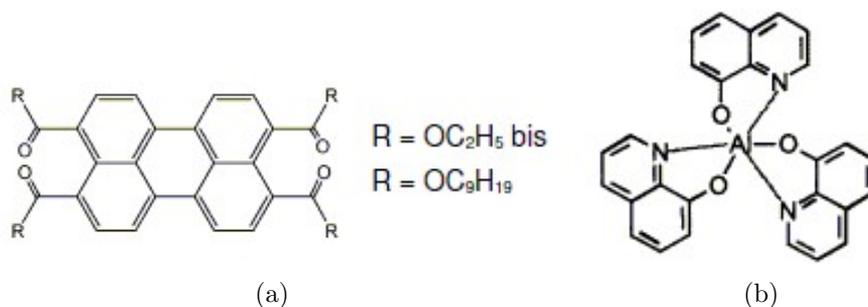


Abbildung 3.3: Chemische Strukturformeln der Emitter (a) Perylenderivat (**2**) und (b) Alq_3

Die Wahl der lichtemittierenden Verbindungen wird durch die gewünschte Emissionsfarbe bestimmt. In der vorliegenden Arbeit kamen zwei Emitter zum Einsatz. In den ersten Aufdampfexperimenten wurde die niedermolekulare Substanz Tris-[8-hydroxychinolin]-Aluminium Alq_3 der Firma Merck verwendet. Es handelt sich dabei um einen Chelatkomplex aus drei Hydroxychinolin-Einheiten und einem zentralen Aluminium-Atom. Diese Substanz emittiert im grünen Bereich bei 519 nm. Zudem weist Alq_3 gute Fluoreszenzausbeuten von rund 32% auf [67]. Zusätzlich besitzt diese Substanz gute thermische und morphologische Stabilität und lässt sich gut verdampfen. Tris-[8-hydroxychinolin]-Aluminium zeichnet sich durch elektronenarme π -Systeme aus, bei denen das LUMO Niveau sich relativ weit vom Vakuumniveau befindet. Dadurch kann eine zusätzliche negative Ladung gut stabilisiert werden. Später wurden OLEDs auf der Basis von Perylen-tetraalkylester als Emitter hergestellt. Die chemische Struktur beider Substanzen kann der Abbildung 3.3 entnommen werden.

Perylenfarbstoffe wurden 1913 von M. Kardos entdeckt [68]. Sie haben sich von ihrem klassischen Anwendungsgebiet als Textilfarbstoffe zu einem Produkt der modernen Technologie mit einem breiten Anwendungsgebiet gewandelt. Seit 1950 können Perylene als Pigmentfarbstoffe im großtechnischen Maßstab synthetisiert werden. Um heutigen Industriestandards und umwelttechnischen Anforderungen zu entsprechen,

werden gut lösliche Verbindungen benötigt, die sich für verschiedene Anwendungen modifizieren lassen.

Die Löslichkeit in organischen, unpolaren Solventien kann bei einem Perylenmolekül über die Länge und Art der Substituenten gesteuert werden. Perylenfarbstoffe besitzen herausragende Eigenschaften. Sie sind enorm photostabil und weisen eine hohe Temperatur- und Oxidationsstabilität auf. Viele Derivate zeigen eine Fluoreszenzquantenausbeute um 100%, welche auch unter Einfluss von Luftsauerstoff keine Unterdrückung erfährt [69]. Durch Substitutionen am Perylenkern mit Elektronen ziehenden bzw. Elektronen liefernden Substituenten kann die Absorption und Emission dieser Verbindungen den kompletten sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums abdecken. Sogar die Wellenlängen des Nahinfrarot-Bereichs konnten kürzlich erschlossen werden [70].

Die in dieser Arbeit zur Herstellung von Leuchtdioden eingesetzten Perylenderivate wurden am Centre de Recherche Paul Pascal in Bordeaux im Arbeitskreis von Dr. Harald Bock synthetisiert [71]. Die Untersuchungen dieser Substanzen durch Arbeiten von Hassheider und Benning haben gezeigt, dass vor allem der Perylen-tetraethylester „Perylen-C₂“ für die Anwendung in organischen Leuchtdioden geeignet ist [72].

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird diese Verbindung als Perylenderivat (**2**) bezeichnet. Die energetische Lage des HOMO liegt bei -6 eV und die des LUMO bei -3,7 eV [8]. Diese Substanz liegt als orangerotes Pulver vor und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich. Bei Temperaturen ab 244°C weist dieses Perylenderivat hexagonal columnare Phasen auf, welche auf die diskotische Form der Molekülgerüste zurück zu führen sind.

In Abbildung 3.4a ist ein Topografiebild der AFM-Charakterisierung einer 5 μm^2 großen Fläche und einer 1 μm^2 großen Fläche 3.4b einer Probe des Perylenderivats (**2**) zu sehen. Dabei wurden Strukturgrößen zwischen 0,3 μm und ca. 0,6 μm vermessen. Die AFM Untersuchungen der Schichten des Perylenderivats (**2**) weisen darauf hin, dass die Substanz nach dem Aufdampfen im Hochvakuum amorph vorliegt.

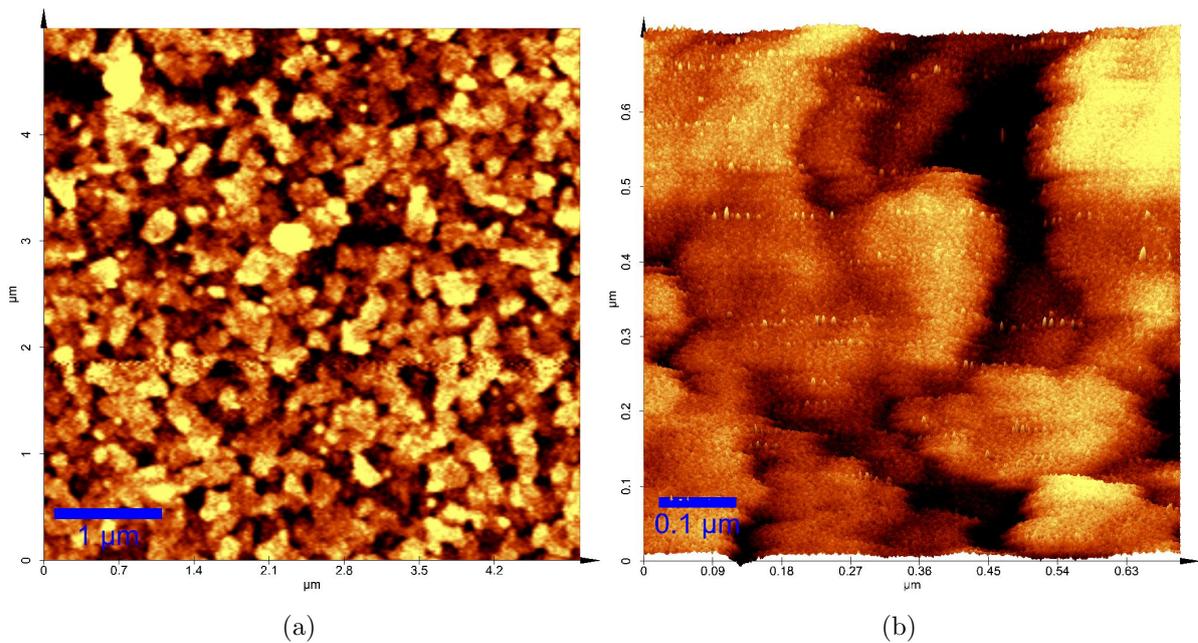


Abbildung 3.4: AFM Aufnahme (a) einer $5 \mu\text{m}^2$ großen Oberfläche einer 40 nm dicken Schicht des Perylenderivats (**2**) und (b) einer $1 \mu\text{m}^2$ großen Fläche derselben Schicht

3.1.3 Lochtransportsubstanzen

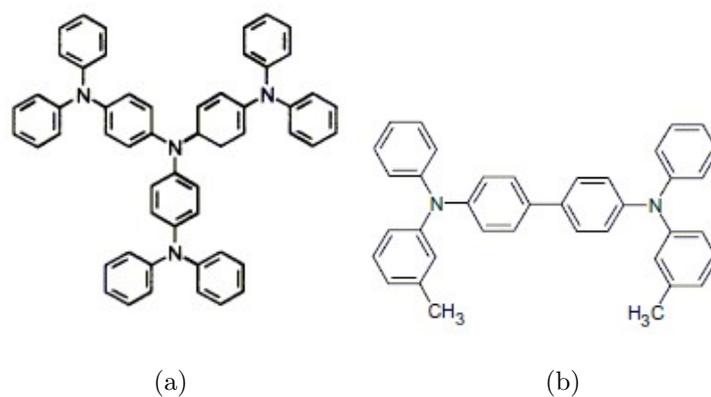


Abbildung 3.5: Chemische Strukturformeln (a) des Lochleiters mTDATA und (b) des Lochleiters TPD

Bei den Lochtransportsubstanzen handelt es sich um Verbindungen, deren HOMO-Level relativ nah am Vakuumniveau liegt. Diese Substanzen können leichter Elektronen aus dem HOMO abgeben und bilden damit Kationen. Diese Bedingungen sind in den elektronenreichen Substanzen mit konjugierten π -Doppelbindungssystemen

erfüllt. Besonders gute Lochleiter stellen Verbindungen auf Triarylamminbasis dar. Sie besitzen ein ausgedehntes System an konjugierten π -Doppelbindungen und vergleichsweise kleine Bandlücken. Die wichtigsten Vertreter dieser organischen Halbleitersubstanzklasse sind m-TDATA (4,4',4''-Tris[(m-Methylphenyl) Phenylamino]-Triphenylamin) und TPD (Abb. 3.5a und Abb. 3.5b). Das HOMO des TPD liegt bei -5,4 eV und das LUMO bei -2,3 eV, für m-TDATA wurde 5,1 eV für das HOMO und -1,9 eV für das LUMO gemessen.

3.1.4 Lochinjektor Zinkphthalocyanin und p-Dotierstoff F_4 -TCNQ

In dieser Arbeit wurde Zinkphthalocyanin zur besseren Injektion der Löcher aus dem ITO in die m-TDATA- bzw. die TPD-Schicht verwendet. Seine Strukturformel kann der Abbildung 3.4a entnommen werden. Aufgedampft als eine 3nm bis 5nm dünne Schicht auf ITO Substrate hat es eine ausgleichende Wirkung auf die Ladungsträgerdichte [73].

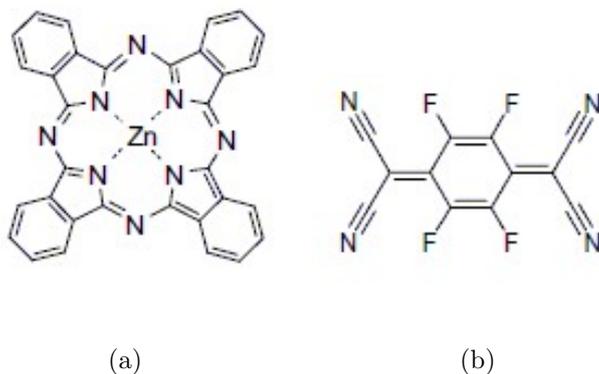


Abbildung 3.6: (a) Chemische Strukturformeln (a) des Lochinjektors Zinkphthalocyanin und (b) des p-Dotierstoffes F_4 -TCNQ

In den letzten Jahren konnte eine erfolgreiche Dotierung organischer Halbleiterschichten realisiert werden. Dabei wurden Donator bzw. Akzeptorsubstanzen während eines Aufdampfprozesses dem Hauptmaterial beigefügt. Im Gegensatz zu den anorganischen Halbleitern werden die Ladungsträger des Dotierstoffes auf das Matrixmolekül übertragen, wenn dort energetisch günstigere Zustände vorliegen. Damit wird die Ladungsträgerdichte im Matrixelement erhöht. In dieser Arbeit kam F_4 -TCNQ als p-Dotiersubstanz zum Einsatz. Seine chemische Strukturformel kann der Ab-

bildung 3.4b entnommen werden. Die energetische Lage des LUMO von F₄-TCNQ liegt bei -5,24 eV und gleicht den energetischen Lagen von TPD, m-TDATA und Zinkphthalocyanin [74].

3.2 Herstellungs- und Charakterisierungs-Methoden

3.2.1 Substratwahl und Substratpräparation

Die richtige Wahl des Substratmaterials für die Herstellung von organischen Bauelementen hat einen großen Einfluss auf die Qualität der darauf abgeschiedenen organischen Schichten und die Lebensdauer der fertigen OLEDs. Für die Herstellung von OLEDs darf, neben den optischen und elektrischen Eigenschaften, die Oberflächenbeschaffenheit und damit die Rauigkeit des Substrats nicht außer Acht gelassen werden. Zusätzlich kommen noch Wirtschaftlichkeitsaspekte in der Substratherstellung selbst hinzu. Dazu gehören das Vorhandensein der benötigten Rohstoffe, die Energiekosten und der Zeitfaktor. Dabei haben sich seit Jahren Glassubstrate mit einer dünnen Schicht aus Zinn-Indium-Oxid (ITO) bzw. Fluor-Indium-Oxid (FIO) als Substrat-Elektroden-System für organische Bauelemente in der Optoelektronik etabliert. Die Abbildung 3.7 zeigt eine 3-dimensionale AFM Aufnahme eines 5x5 μm^2 großen Ausschnitts einer ITO-Oberfläche, die in dieser Arbeit verwendet wurde. Die Herstellung von ITO-beschichteten Glassubstraten kann auf zwei Wegen realisiert werden. Die erste Möglichkeit ist die ITO-Herstellung mittels thermischen Verdampfens. Dazu wird eine Mischung bzw. Legierung aus Indium und Zinn in einem Verhältnis von 90:10 in einem Hochvakuumprozess auf ein Glassubstrat aufgedampft. Die so entstandene dünne Metallschicht kann bei 400°C an der Luft oder in Sauerstoffatmosphäre innerhalb einiger Stunden zum ITO oxidiert werden. Als Alternative zum Verdampfen liefert auch der Sputter-Prozess ITO-Glassubstrate mit guten optischen und elektrischen Eigenschaften. Dabei wird während des Sputterns dem Arbeitsgas ein kleiner Anteil an Sauerstoff beigefügt. So wird bereits während des Sputterns die vollständige Oxidation von Indium und Zinn zum Indium-Zinn-Oxid gewährleistet. In der Regel werden sowohl beim thermischen Verdampfen als auch beim Sputtern ITO Schichtdicken von 30-50 nm erzeugt. Zur Reduktion des Herstellungsaufwandes und der Energiekosten gibt es alternativ die Methode der ITO-Herstellung durch Aufschleudern (engl.: spin coating) aus der Lösung. Trotz der guten optischen und elektrischen Eigenschaften bringt ITO auch einen Nachteil

mit sich. Die Metalle Zinn und Indium sind nur begrenzt auf der Erde vorhanden. Damit wird seit Jahren nach möglichen Ausweichkandidaten gesucht und geforscht. Vor allem die leitfähigen Polymere aber auch Graphen haben sich als gute Alternative gezeigt [75-79].

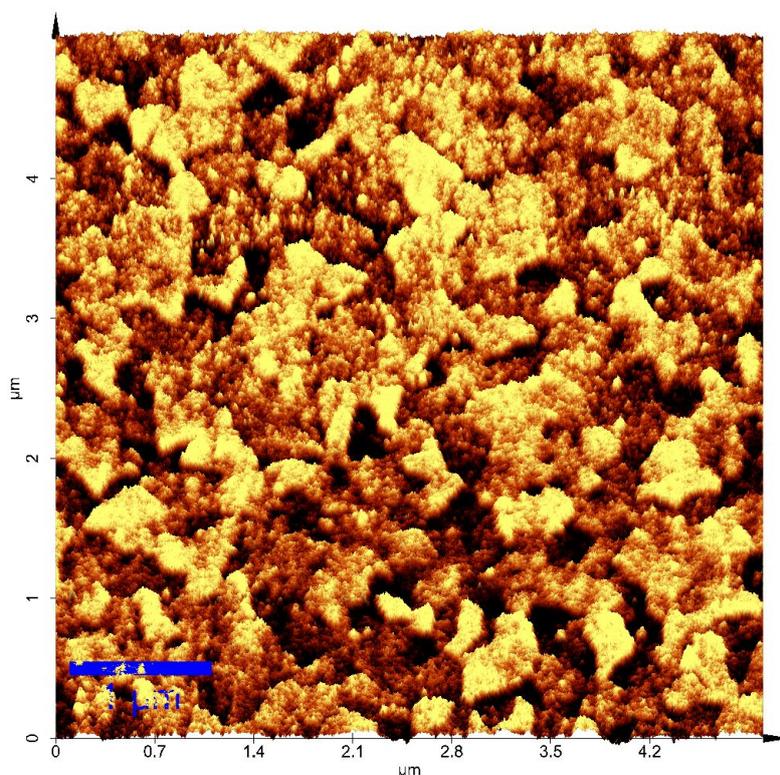


Abbildung 3.7: AFM-Aufnahme eines $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ Oberflächenausschnitts eines verwendeten ITO-Substrates, dreidimensional dargestellt

In der vorliegenden Arbeit wurden für die Herstellung von OLEDs und OPVs kommerzielle ITO-Substrate verwendet, und in der Herstellung der MOLEDs kamen zwei unterschiedliche Bragg-Reflektortypen als Substrate zum Einsatz. Im nachfolgenden Teilabschnitt werden sowohl die verwendeten Bragg-Reflektoren als auch die grundsätzliche Substratpräparation für den Einsatz in der Herstellung organischer optoelektronischer Bauelemente kurz beschrieben.

Wie bereits erwähnt, wurden sowohl für die Herstellung von Standard-OLEDs als auch für die OPVs kommerziell erhältliche ITO beschichtete Glas-Substrate der Firma Siemens mit einer Schichtdicke von 30 nm und einem Flächenwiderstand von max. $0,3 \text{ k}\Omega$ verwendet. Für die Experimente mit in Mikroresonatoren eingebetteten OLEDs wurden zwei unterschiedliche Typen von Braggreflektoren jeweils in einem

CVD-Prozess (engl.: chemical vapour deposition) bei niedrigen Temperaturen um 100°C - 150°C hergestellt. Beide Reflektortypen wurden so hergestellt, dass deren Reflexionsmaximum auf das Emissionsmaximum des eingesetzten Emitters angepasst wurde.

Das erste System ist aus 12 Schichten von SiO_2 und Si_3N_4 , welche im Wechsel abgedepontiert wurden, aufgebaut. Die erste Schicht dieses Spiegelsystems bestand immer aus SiO_2 und die oberste Schicht bildete immer Si_3N_4 . Die genaueren Schichtdicken der jeweiligen Schicht variierten zwischen 98,3 nm-105,1 nm für Si-Oxid und 73,6 nm-75,19 nm für Si-Nitrid. Die Abbildung 3.8 zeigt ein Reflexionsspektrum eines Braggspiegels aus $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$. Aufgetragen ist die Reflektivität $I(\lambda)$ als Funktion der Wellenlänge λ in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 750 nm. Dieser Braggspiegel weist ein Reflexionsmaximum in einem Wellenlängenbereich von 510 nm bis 690 nm auf, wobei die maximale Reflektivität von 90% bei den Wellenlängen von 550 nm bis 605 nm erreicht wird.

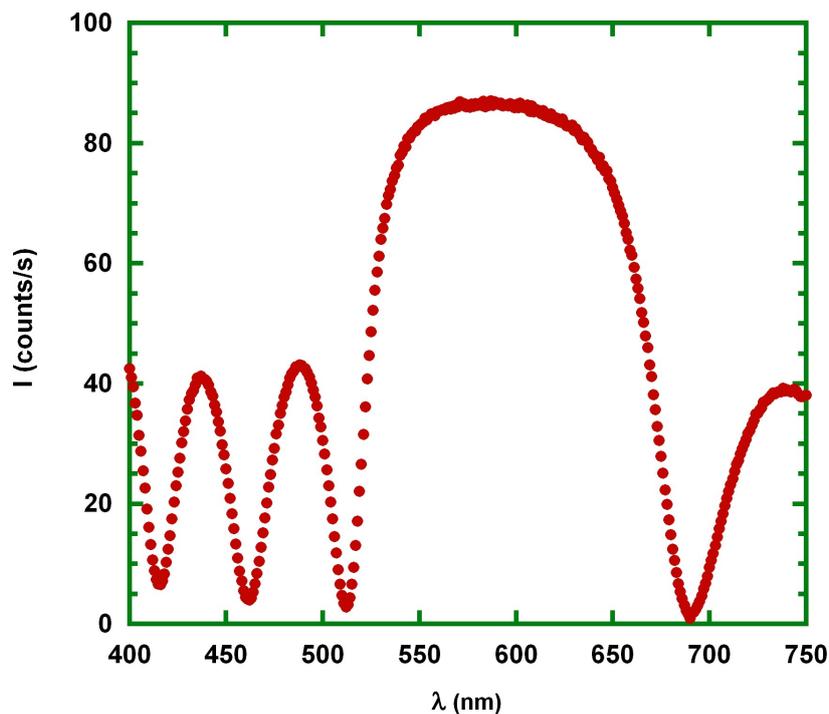


Abbildung 3.8: Reflektivität $I(\lambda)$ eines Spiegels aus $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ als Funktion der Wellenlänge λ , gemessen in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 750 nm.

Das zweite Spiegelsystem, welches in dieser Arbeit zum Einsatz kam, bestand aus alternierenden TiO_2 - und SiO_2 -Schichten, welche auf ein BK7 Substrat mittels CVD

aufgebracht wurden. Diese dielektrischen Braggspiegel basieren auf insgesamt 8 Schichten, vier Schichten SiO_2 und vier Schichten TiO_2 . Die erste Schicht bildete immer SiO_2 und die oberste Schicht bestand immer aus TiO_2 . Die jeweiligen Schichtdicken lagen für TiO_2 zwischen 59,1 nm und 59,5 nm und für SiO_2 zwischen 97,9 nm und 98,3 nm.

In der Abbildung 3.9 ist ein Beispielreflexionsspektrum eines Braggreflektors auf der $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Basis dargestellt. Aufgetragen ist die Reflektivität $I(\lambda)$ als Funktion der Wellenlänge λ in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 850 nm. Der Bereich des Reflexionsmaximums erstreckt sich von ca. 500 nm bis 800 nm, wobei die maximale Reflektivität von 99% in einem Wellenlängenbereich von 590 nm bis 670 nm liegt. Beide Braggspiegeltypen eignen sich nicht nur zur Optimierung der Emissioncharakteristik des Perylenderivates I, sondern auch für Experimente zur Verschiebung des Emissionsmaximums dieses Emitters. Weitere Reflexionsspektren von Braggspiegeln, die in dieser Arbeit verwendet wurden, können dem Anhang entnommen werden.

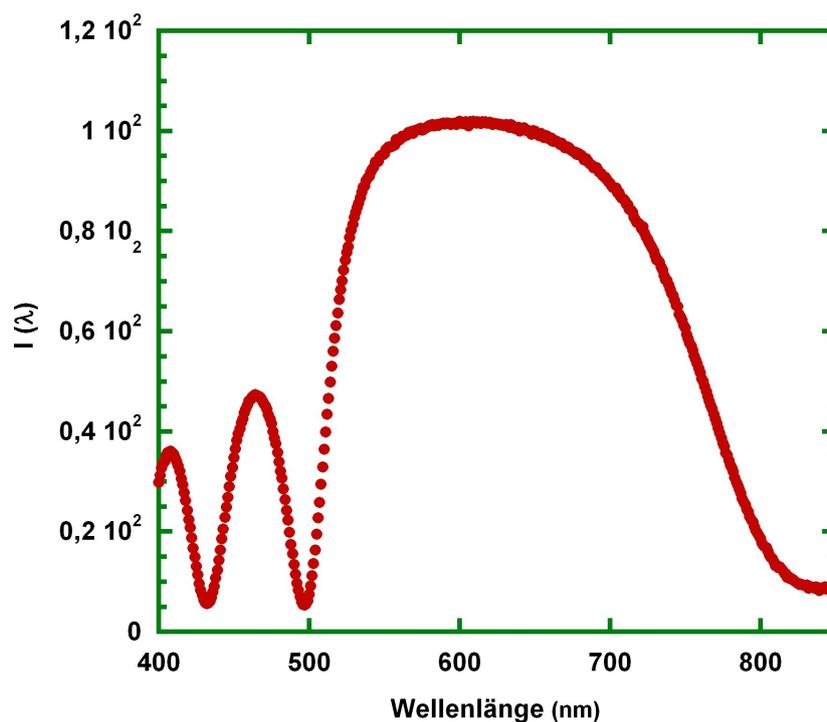


Abbildung 3.9: Reflektivität $I(\lambda)$ eines Spiegels aus $\text{BK7}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ als Funktion der Wellenlänge λ , gemessen in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 800 nm.

Für die Herstellung von organischen optoelektronischen Bauelementen wurden sowohl die ITO-Substrate als auch die Bragg-Reflektorsubstrate zuerst in quadratische Rohlinge geschnitten. Um beim späteren Aufdampfen der Metallelektrode eine bessere Haftung des Metalls zu gewährleisten und den direkten Kontakt der Kathode mit der ITO-Anode zu vermeiden, wurde bei allen ITO-Rohlingen an einer Seite des Substrats die ITO-Schicht nass-chemisch weggeätzt. Dieser Prozessschritt entfiel bei den Bragg-Reflektorsubstraten, weil das Aufdampfen einer Metallanode erst nach dem Reinigungsprozess erfolgte. Alle zugeschnittenen Substrate wurden anschließend einem Reinigungsprozess unterzogen. Dabei wurden zuerst in einem Reinigungsbad aus deionisiertem Wasser (DI-Wasser) und einem Laborspülmittel unter Ultraschallbehandlung die groben Verschmutzungen entfernt. Anschließend wurden die Substrate mit DI-Wasser gespült und abgetrocknet. Danach erfolgte die Reinigung in Propanol (10 min im Ultraschallbad) und Aceton (10 min im Ultraschallbad). Die Trocknung der Substrate erfolgte bei 70°C für mindestens zwei Stunden in einem Trockenschrank. In einem zusätzlichen Reinigungsschritt wurden die ITO-Substrate für ca. eine Stunde einer Sauerstoffplasmabehandlung unterzogen.

3.2.2 Spin-Coating

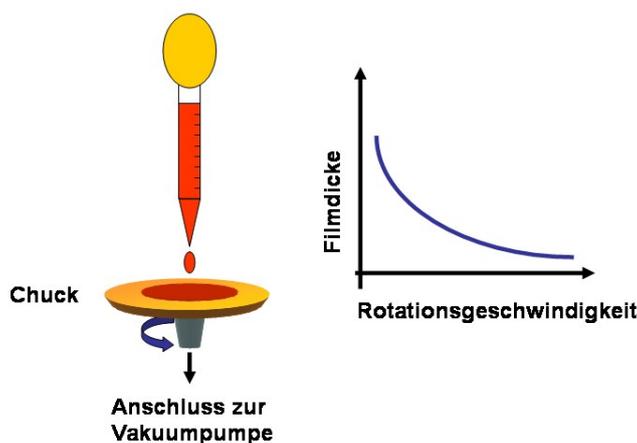


Abbildung 3.10: (links) Das Grundprinzip des Spincoatings in einer schematisch vereinfachten Darstellung; (rechts) Abhängigkeit der aufgeschleuderten Filmschichtdicke von der Rotationsgeschwindigkeit

Die Rotationsbeschichtung (engl.: spin coating) wurde vor einigen Jahrzehnten für die Applikation von dünnen Filmen entwickelt. Das Grundprinzip jedes kommerziell

erwerblichen Spincoaters ist in der Abbildung 3.10 zu sehen. Bei jedem Spincoating-Prozess wird ein Substrat auf einen Substratdrehteller (engl.: chuck) aufgelegt und durch einen Unterdruck an diesen angepresst. Im nächsten Schritt wird das gelöste Material mittig auf das Substrat aufgetropft, und dieser wird in Rotation versetzt. Während der Rotationsbewegung wirkende Kräfte verteilen das Material auf dem ganzen Substrat. Dabei wird die überschüssige Lösung seitlich weg geschleudert. Die Schichtdicke und die Qualität des fertigen dünnen Films hängen von vielen Parametern ab. Sowohl die Eigenschaften des aufgeschleuderten Materials, wie Viskosität, chemische Zusammensetzung, Oberflächeneigenschaften etc. als auch die Prozessparameter, wie z. B. Rotationsgeschwindigkeit und Rotationszeit, üben einen enormen Einfluss auf den fertigen Film aus. Allgemein führen hohe Rotationsgeschwindigkeiten und lange Rotationszeiten zu dünneren Filmen (Abb. 3.10).

Da die Prozessparameter für unterschiedliche Substanzen stark variieren, gibt es keine allgemeinen Regeln für die optimale Beschichtung. Es können jedoch mehrere Richtlinien festgehalten werden:

- Die Dicke des Films lässt sich über die Rotationszeit und Rotationsgeschwindigkeit steuern.
- Die Blässchen in den aufgeschleuderten Lösungen bzw. Kompositen können durch den Einsatz von Filtern reduziert werden. Kometförmige Gebilde in fertigen Filmen können ihre Ursache in einer zu hoch gewählten Rotationsgeschwindigkeit oder in einer von der Mitte des Substrats abweichenden Positionierung der Substanzen haben.
- Bei zu niedrigen Rotationszeiten, zu hohen Rotationsgeschwindigkeiten und schnellen Verdampfungsraten der verwendeten Lösungsmittel können spiralförmige Filmmuster entstehen.
- Weitere negative Einflüsse durch die Umgebungsluft, wie z. B. inhomogenes Verdampfen des Lösungsmittels und Randeffekte durch Turbulenzen, können durch die Abdeckung des Spincoatingbereiches mit einem Deckel reduziert werden.

Die Applikationsmethode des Spincoatings ist vor allem für Substanzen mit hohen Molmassen und guter Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln geeignet. Dabei ist darauf zu achten, dass diese in ausreichender Menge in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst sind und eine gute Benetzung des Substrates durch das Lösungs-

mittel gewährleistet ist. Obwohl die Handhabung des Spincoating relativ einfach ist, bringt diese Methode einige Nachteile mit sich. Mögliche Verunreinigungen durch das eingesetzte Lösungsmittel und sein ungleichmässiges Verdampfen führen zu Inhomogenitäten innerhalb des fertigen Films. In der Regel ist das Abscheiden von mehreren organischen Schichten übereinander entweder gar nicht oder nur durch ein Wechselspiel von polaren und unpolaren Lösungen möglich. Aus diesem Grund gewinnt das thermische Verdampfen von organischen Substanzen im Hochvakuum in der Herstellung von Multischichtsystemen auf der Basis von niedermolekularen Verbindungen immer mehr an Bedeutung. Auf diese Herstellungsmethode von dünnen Schichten wird im nachfolgenden Teilabschnitt eingegangen.

3.2.3 Thermisches Verdampfen

Für die Herstellung von OLEDs wurde ausschließlich die Herstellungsmethode des thermischen Verdampfens eingesetzt. Das thermische Verdampfen gehört zu den PVD-Prozessen (engl.: physical vapour deposition). Dabei werden organische Substanzen unter Hochvakuumbedingungen aus einem Tiegel verdampft. Der so erzeugte Materialdampf breitet sich im Vakuumrezipienten aus und bildet durch direkte Kondensation auf dem der Verdampfungsquelle gegenüberliegendem Substrat eine dünne Schicht. Diese Methode ist besonders gut zur Herstellung von organischen Bauelementen auf der Basis von niedermolekularen Verbindungen geeignet: Stoffe mit kleinen molekularen Massen lassen sich bereits bei niedrigeren Temperaturen verdampfen. Da der Materialdampf die Quelle nicht gleichmäßig verlässt, entsteht ein Schichtdickenprofil auf dem Substrat. Dieses zeigt eine Abhängigkeit von der lateralen Position zur Verdampfungsquelle. Dabei folgt das Ausdampfen des Materials aus dem Verdampfungstiegel einer kegelähnlichen Geometrie. Somit kann die Schichtdicke der aufgedampften Substanz nur in einem kleinen Bereich um das Maximum des Verdampfungskegels näherungsweise als konstant angenommen werden. Der Abstand zwischen der Lage des Substrates und der Verdampfungsquelle sollte deshalb so gewählt werden, dass die gesamte Fläche des Substrates im Bereich des Maximums der Verdampfungsquelle liegt. Zusätzlich sollte der Prozessdruck in der Kammer so niedrig sein, dass die mittlere Weglänge der Teilchen des zu verdampfenden Materials deutlich größer ist als der Abstand zwischen der Quelle und dem Substrat. Damit werden Zusammenstöße zwischen den Teilchen des Materialgases und den Teilchen des Restgases in der Vakuumkammer minimiert und sowohl die Ablenkung des zu verdampfenden Materials, als auch die Verunreinigungen der

aufgedampften dünnen Schicht durch Restgasbestandteile vermieden.

3.2.4 Aufbau der Hochvakuum-Anlage

Im folgenden Unterkapitel wird die in dieser Arbeit zur Herstellung von dünnen organischen Filmen eingesetzte Hochvakuum-Verdampfungsanlage der Firma *Pfeiffer Vacuum* vom Typ *Classic 500* kurz beschrieben. Eine detaillierte Beschreibung dieser Anlage kann [40] entnommen werden. Diese Anlage zeichnet sich durch einen größeren Rezipienten und einem Arbeitsdruck im Bereich von $10^{-8} - 10^{-7}$ mbar aus. Durch die Größe des Rezipienten ist in dieser Anlage ein größerer Abstand zwischen den Verdampfungsquellen und dem Substratmaterial möglich, so dass größere Substrate mit organischen Materialien bedampft werden können. Dies ist vor allem im Hinblick auf den kombinatorischen Herstellungsprozess der organischen Bauelemente von großem Vorteil. So können mehrere Herstellungsparameter wie Verdampfungsrate, Schichtdickenvariation, Substanzzusammensetzung und Dotierung der organischen Schichten durch Co-Verdampfen in nur einem Vakuumprozess realisiert werden. Abbildung 3.11.a gibt den inneren Aufbau der Verdampfungskammer dieser Hochvakuum-Anlage wieder. Der Rezipient der Hochvakuumkammer enthält vier Quellen zur Verdampfung von organischen Materialien. Die Aufdampfrate kann über eine Temperaturkontrolleinheit eingestellt und mit Hilfe von Messquarzen während des Aufdampfprozesses beobachtet werden. Dazu ist jeweils neben zwei Aufdampfquellen ein Messschwingquarzkopf positioniert. Die Quellensteuerung und die Messung der Schichtdicke und der Aufdampfrate sind so eingestellt, dass zwei Quellen gleichzeitig betrieben werden können, um so auch die Dotierexperimente mittels Co-Verdampfens realisieren zu können. Zusätzlich zu den Quellen zur Verdampfung von organischen Substanzen befindet sich diesen gegenüber eine Metallquelle, welche mit einem schwenkbaren Shutter versehen ist. Oberhalb der Quellen ist ein Substratdrehsteller positioniert (Abb. 3.11.b). Dieser Teller kann in 90° -Schritten gedreht werden, um so die organischen Substanzen an unterschiedlichen Stellen ein und desselben Substrats aufdampfen zu können. Des Weiteren befindet sich unterhalb des Substratdrehstellers eine Maskenschiebevorrichtung, welche mit insgesamt drei unterschiedlichen Masken bestückt werden kann. Diese Vorrichtung kann sowohl zur Herstellung von Elektroden als auch zur Erzeugung von Schichtdickengradienten genutzt werden.

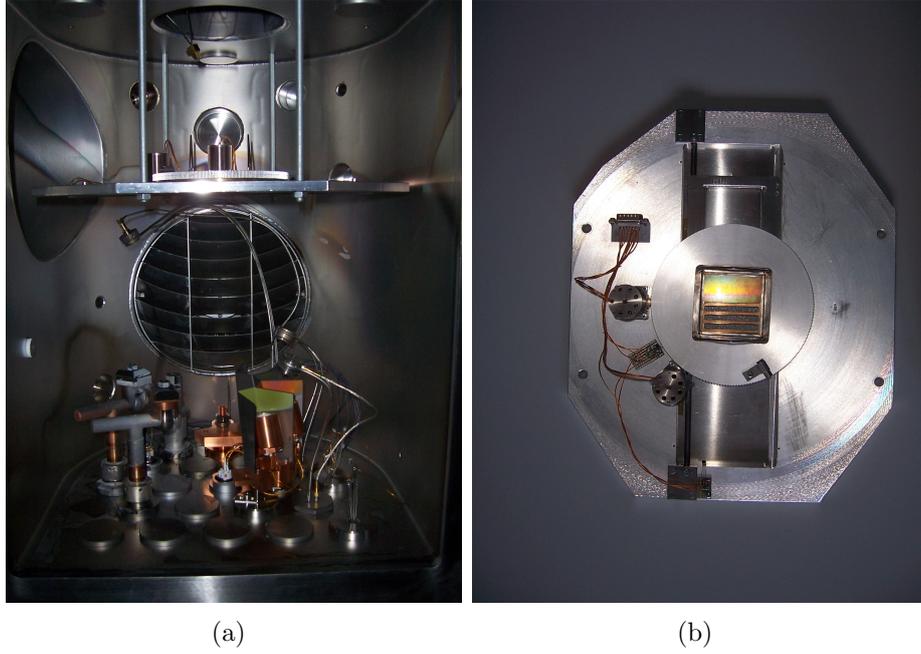


Abbildung 3.11: (a) Rezipient der Hochvakuum-Anlage *Classic 500*; (b) Aufsicht auf den Substratdrehsteller und die Maskenschiebevorrichtung

Aus der Abbildung 3.11(a) wird sichtbar, dass die Schichtdickenmesser nicht am Standort des Substrates angebracht sind, sondern in der Nähe der Verdampfungsquellen, um auch eine noch so kleine Verdampfung während der Co-Dotierung messen zu können. Dies hat jedoch zur Folge, dass die während des Aufdampfprozesses angezeigte Schichtdicke deutlich von der tatsächlich aufgedampften abweicht. Zur Korrektur der Schichtdicke können die geometrischen Gegebenheiten zwischen den Quellen, Schichtdickenmesskopf und dem Ort der Substrats herangezogen werden (Abb. 3.12).

Aus der schematischen Darstellung der Abbildung 3.12 lässt sich ein Kalibrierungsfaktor f_k für die tatsächlich aufgedampfte Schichtdicke bestimmen. Dieser kann in erster Näherung als das Verhältnis aus der Schichtdicke $d_{Substrat}$ am Ort des Substrates und der von dem Messquarz angezeigten Schichtdicke $d_{Messquarz}$ bestimmt werden.

$$f_k \approx \frac{d_{Substrat}}{d_{Messquarz}} = \frac{H_{Substrat} (H_L^2 + L^2)^2}{H_L (H_{Substrat}^2 + L^2)^2} \quad (3.1)$$

Dabei sind $H_{Substrat}$ die Entfernung zwischen der Quelle und dem Substrat, H_L die Entfernung zwischen dem Schichtdickenmesser und der Quelle und L der Abstand des Mittelpunktes des Schwingquarzes zum Mittelpunkt der Quelle. Für die im Re-

zipienten vorliegende Geometrie wurde ein Korrekturfaktor von $f_k=0,124$ berechnet. Das bedeutet, dass die Schichtdicke am Ort des Substrates ca. 12% der Schichtdicke beträgt, die während des Aufdampfprozesses am Schichtdickenmessgerät angezeigt wird.

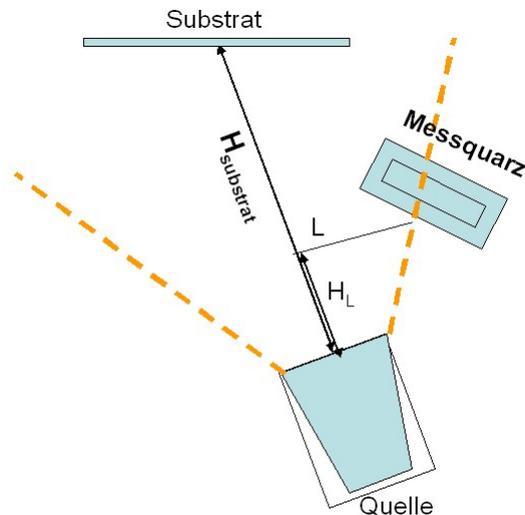


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Geometrie zwischen der Verdampfungsquelle, Messquarz und dem Standort des Substrates.

3.3 Experimentelle Charakterisierungs-Apparaturen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die optischen, topographischen und elektrischen Eigenschaften der dünnen organischen Schichten untersucht. Dabei erfolgte die optische Charakterisierung durch Messung von Fluoreszenz- bzw. Elektrolumineszenz-Spektren. Zur Untersuchung der Probenoberflächenbeschaffenheit wurde die Rasterkraft-Mikroskopie (engl.: atomic force microscopy) eingesetzt und zur elektrischen Charakterisierung wurden die Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen. Im nachfolgenden Abschnitt werden die zur Charakterisierung benötigten Apparaturen vorgestellt.

3.3.1 Aufnahme von Fluoreszenz- und Elektrolumineszenz-Spektren

Sowohl zur Messung der Fluoreszenz- als auch Elektrolumineszenz-Spektren wurde das Fluoreszenzspektrometer QM 2000-4 von PTI New Jersey eingesetzt (Abb.

3.13). Mit dieser Apparatur können die fertigen Proben sowohl in der 180°- als auch 90°-Geometrie zwischen der Anregungslichtquelle, der Probe und dem Detektor untersucht werden. Die Fluoreszenzcharakterisierung der Proben erfolgte in der 180°-Anordnung.

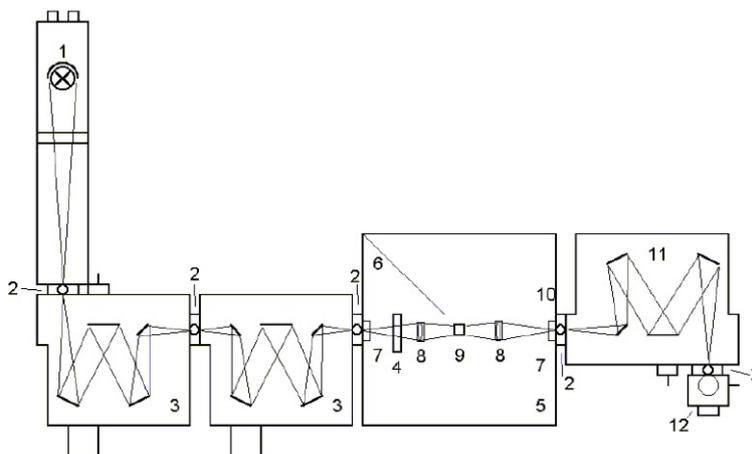


Abbildung 3.13: Schematischer Aufbau des QM 2000-4 Fluoreszenzspektrometers von PTI New Jersey

Bei den Messungen der Fluoreszenz der hergestellten Proben in der 180°-Anordnung ist darauf zu achten, dass das Anregungslicht nicht in den Detektor gelangen kann, um Schäden am Detektor zu vermeiden. Besonders gut eignen sich Farbfilter mit einer passenden Kantenwellenlänge. Diese können dann in den Strahlengang vor dem Detektor eingebaut werden. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass Filter verwendet werden, die durch die Anregungswellenlänge nicht selbst zum Fluoreszieren gebracht werden, um so die aufgenommenen Fluoreszenzspektren der Proben nicht zu verfälschen. Das gleiche Fluoreszenzspektrometer wurde auch zur Charakterisierung der Elektrolumineszenz fertiger OLEDs eingesetzt, dabei wurde die Xe-Lampe des Spektrometers nicht eingeschaltet.

3.3.2 Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien

Neben der Messung der Elektrolumineszenz und Fluoreszenz ist die Untersuchung des Strom-Spannungs-Verhaltens eines optoelektronischen Bauelements eine weitere wichtige Methode zur Charakterisierung sowohl von OLEDs als auch von OPVs. Alle in dieser Arbeit gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien wurden mit einer Mess-

brücke des Typs 4154 A Semiconductor Parameter Analyzer der Firma Hewlett-Packard aufgenommen. Parallel dazu wurde die Leuchtdichte über eine nicht kalibrierte Photodiode gemessen, die über einen Messsignalverstärker ebenfalls an die Messbrücke angeschlossen war. Mit diesem Aufbau konnten nur relative Leuchtdichten aufgezeichnet werden. Zur Bestimmung der Absolutwerte wurden die Leuchtdichten bei einer gegebenen Spannung mit einem Leuchtdichtemessgerät vom Typ LS-110 der Firma Minolta erfasst. Mit Hilfe der erhaltenen Leuchtdichte-Spannungs-Wertepaare konnten die spannungsabhängigen Messwerte der Photodiode durch Interpolation kalibriert werden. Die meisten OLEDs haben keine homogene Leuchtdichte-Verteilung über die gesamte Elektrodenfläche gezeigt, was dazu führt, dass die oben beschriebene Leuchtdichtemessmethode mit einem beträchtlichen Fehler behaftet ist. Da die Absolutwerte der Leuchtdichte auch in die Berechnung der Effizienzen der realisierten OLEDs einfließen, spiegeln die Effizienzen keinen Mittelwert über die gesamte Elektrodenfläche wider, sondern sind vielmehr als die maximale Effizienz der untersuchten OLEDs aufzufassen.

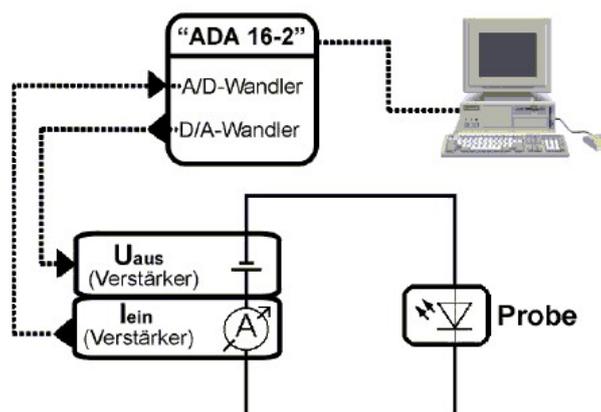


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Aufnahme von Strom-Spannungs- bzw. Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien

4 Auswertung und Diskussion der Messergebnisse

Das folgende Kapitel ist in zwei Schwerpunkte unterteilt, nämlich Dotierung von Polymer-Fulleren-Filmen und Herstellung organischer Mikrokavität-Leuchtdioden.

Im ersten Teil werden die Ergebnisse aus der Herstellung dotierter Polymer-Fulleren-Volumen-Heteroubergangsschichten (engl.: bulk hetero junction layers, BHJ layers) aus MDMO-PPV/PCBM präsentiert. Dabei kam die Herstellungsmethode des Spin-coatings (engl.: spin coating) zum Einsatz. Bei den Dotierexperimenten der Polymer-Fulleren-Komposite wurde ein flüssigkristallines Dendrimer Verbindung (**1**) als Dotierstoff verwendet (Abschnitt 3.1.1). Im Folgenden wird ausführlich auf die Herstellung von diesen dotierten Schichten eingegangen. Im Anschluss daran folgen die Ergebnisse von Untersuchungen des Einflusses des verwendeten Dendrimer auf die Probenbeschaffenheit, die optischen und elektrischen Eigenschaften der hergestellten Schichten, die mit Hilfe der Raster-Kraft-Mikroskopie (engl.: atomic force microscopy, AFM), Fluoreszenzspektroskopie und Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien gewonnen wurden.

Der zweite Schwerpunkt beschäftigt sich mit der Inbetriebnahme der vorhandenen Hochvakuumanlage der Firma Pfeiffer Vacuum und der Herstellung von organischen Mikrokavität-Leuchtdioden mittels thermischen Verdampfens im Hochvakuum bei einem Druck im Bereich von 10^{-8} mbar bis 10^{-7} mbar. In diesen Leuchtdioden wurde Perylenderivat Verbindung (**2**) als Emittersubstanz eingesetzt. Im Teilabschnitt 4.2.1 werden die Vorexperimente zum richtigen Betreiben der Hochvakuumanlage beschrieben. Die Ergebnisse zu organischen Mikrokavität-Leuchtdioden können den Teilabschnitten 4.2.3 bis 4.2.9 entnommen werden. Das Augenmerk der Untersuchungen dieser OLEDs richtete sich dabei vor allem auf die Fluoreszenz- und AFM-Charakterisierung der unkontaktierten Proben sowie auf Elektrolumineszenz- und Strom-Spannungs-Messungen fertig kontaktierter OLEDs.

4.1 Dotierung von Polymer-Fulleren Kompositen

Ähnlich den anorganischen Photozellen basieren auch die organischen Bauelemente auf einem p-n-Übergang. Wie bereits im Kapitel 2.2 erwähnt, besteht bei organischen Solarzellen die Möglichkeit, diesen p-n-Übergang sowohl als Schichten-System als auch in Form einer BHJ-Mischung zu realisieren. Das BHJ-OPV-System bietet den Vorteil von benachbarten p-n-Schnittstellen innerhalb der gesamten photoaktiven Schicht, womit die geringe freie Weglänge der Exzitonen-Paare genutzt werden kann, um somit die Effizienz der Solarzellen steigern zu können.

Für die Herstellung solcher Solarzellen werden die organischen Substanzen gemeinsam in einem Lösungsmittel zu Lösungen angesetzt und in einem Spincoating-Prozess auf ein leitfähiges Substrat, z. B. ITO, aufgeschleudert. Anschließend wurden die physikalischen und die spezifischen Struktureigenschaften der hergestellten Schichten untersucht. Dabei haben mehrere Herstellungsparameter, wie die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels, des Schleuderprogramms und nicht zuletzt die Kombination der verwendeten organischen Halbleiter, eine direkte Auswirkung auf die Filmeigenschaften und somit auf die Effizienz der Zellen. So untersuchten Hoppe und Sariciftci den Einfluss der Kompositzusammensetzung von eingesetzten Polymeren und Fulleren und des Lösungsmittels auf die Qualität und Grenzflächeneigenschaften der MDMO-PPV/PCBM-BHJ [80]. Dabei stellten sie fest, dass die Perkulationszentren in den organischen Filmen durch den Einsatz von Chlorbenzol deutlich enger und gleichmäßiger vermischt waren.

Neben der Änderung des Lösungsmittels bietet die Untersuchung der Auswirkung einer Dotierung der Polymer-Fulleren BHJ-Filme auf deren Qualität einen weiteren interessanten Aspekt in der Herstellung von organischen Photozellen. In der vorliegenden Arbeit werden die Experimente mit einem C_{60} -Dendrimer als Dotierstoff für MDMO-PPV/PCBM Halbleiter-System präsentiert. Wie bereits zuvor erwähnt, besteht dieses Dendrimer aus einem Fullerenkern mit angeschlossenen PPV Seitenketten und bildet flüssigkristalline Phasen (die chemische Struktur dieses Dendrimers kann der Abbildung 3.6 im Abschnitt 3.1.1 entnommen werden). Damit gehört dieser Dotierstoff zu der wichtigen Gruppe der flüssigkristallinen Dendrimer-Seitenketten (engl.: side-chain liquid crystalline dendrimers). Durch eine präzise kontrollierbare Synthese können Dendrimere hergestellt werden, welche chiral nematische, smektische oder kolumnare flüssigkristalline Phasen ausbilden können [66].

Die auf C_{60} basierenden Methanofullerene finden als Akzeptorsubstanz bereits seit einigen Jahren in der Solarzellenherstellung, in der Kombination mit einem Polymer als Donator verbreitet, ihre Anwendung. In dieser Kombination kann durch den schnellen Ladungstransport im Picosekundenbereich die strahlende Rekombination sehr stark unterdrückt werden. Wie bereits in vielen Publikationen dargelegt, haben sehr viele Herstellungsparameter einen enormen Einfluss auf die Größe der Polymer- bzw. Fulleren-Domänen und die Entfernung der Perkulationszentren und damit auch auf die Effizienz der resultierenden OPV. Das Zusammenbringen der Standard-Fulleren-Polymer-Komposite mit einem flüssigkristallinen Fullerendendrimer könnte nicht zuletzt durch den Selbstorganisationsvorgang dieser Makromoleküle vor allem mit Hinblick auf Anwendungen in der Elektronik und Optoelektronik einen weiteren interessanten Forschungsaspekt auf dem Gebiet der Solarzellenherstellung darstellen. Der Vorteil der Anwendung dieser Dendrimere in photovoltaischen Bauelementen ist zum einen in der präzise kontrollierbaren Synthese dieser Substanzen und zum anderen in dem Einfluss der Selbstorganisation innerhalb der dünnen Filme auf die Qualität und gegebenenfalls Kontrolle der Morphologie dieser Filme begründet. Damit ist die Erforschung des Einsatzes von funktionalisierten Dendrimern auf der Basis von C_{60} -Molekülen mit flüssigkristallinen Eigenschaften in photovoltaischen Filmen der MDMO-PPV/PCBM-Komposite von großer Bedeutung. Dabei sind vor allem Fullerendendrimere mit kolumnaren flüssigkristallinen Phasen von besonderem Interesse. Sie bieten ein großes Potential für den Einsatz in photovoltaischen und lichtemittierenden Bauelementen. Diese Dendrimere können aus der Funktionalisierung von C_{60} in der Kombination mit Poly(benzylether)-Dendrimern synthetisiert werden [66]. Aus dem Wachstum der sphärischen bzw. zylindrischen Supermoleküle wird eine Anordnung zu kubischen bzw. kolumnaren Gittern bzw. Phasen ermöglicht [81].

4.1.1 Dotierung von MDMO-PPV/PCBM-Filmen mit einem flüssigkristallinen Fullerendendrimer

Für die Herstellung von MDMO-PPV/PCBM-Filmen wurden unterschiedliche Lösungen angesetzt. Für alle diese Lösungen wurde ein Gesamtanteil der Substanzen im Lösungsmittel von 0,5% ausgewählt. Dabei blieb der Polymeranteil konstant und der PCBM-Anteil wurde Schritt für Schritt durch das Dendrimer Verbindung (1) ersetzt. Die verwendeten Massenanteile der eingesetzten Substanzen sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst. Um die Auswirkung der Dotierung auf die Verteilung

der Komponenten in den hergestellten Filme besser sichtbar machen zu können, aber auch für die optische Charakterisierung der Proben mit einem Fluoreszenzspektrometer wurde für die Herstellung dieser Komposite Toluol als Lösungsmittel verwendet. Für die elektrischen Messungen wurde Toluol durch Chlorbenzol ausgetauscht. In einem Spincoating-Prozess wurden aus diesen Kompositen dünne Filme hergestellt. Dabei wurden ITO-Glassubstrate vor dem Spincoating mit der jeweiligen Lösung vollständig benetzt und bei einer maximalen Rotationsgeschwindigkeit von 2000 Rotationen pro Minute durch das Verdampfen des Lösungsmittels zu einem dünnen Film verarbeitet. Anschließend wurden diese Schichten bei 70°C eine Stunde lang ausgebacken. Probe A enthält keinen Dotierstoff und dient als Referenzprobe für die anschließende Charakterisierung. Bei der Probe F wurde das PCBM komplett durch Verbindung (1) ersetzt [82].

Tabelle 4.1: Substanzen, die für die Herstellung von dotierten Polymer-Fulleren-Filmen eingesetzt wurden und deren Massenanteil in den resultierenden Kompositen. Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet.

Substanz↓/Probe→	A	B	C	D	E	F
MDMO-PPV	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
PCBM	0,8	0,75	0,7	0,6	0,4	0
Verbindung (1)	0	0,05	0,1	0,2	0,4	0,8

4.1.2 Charakterisierung von dotierten MDMO-PPV/PCBM-Filmen

Fluoreszenz

Die vorliegende Arbeit untersucht vor allem die Auswirkung des eingesetzten Dotierstoffes auf Fluoreszenz- und Struktureigenschaften von MDMO-PPV/PCBM-Bulk-Hetero-Junctions-Filmen. Als Farbstoff zeigt das Polymer MDMO-PPV normalerweise ein sehr starkes Fluoreszieren mit einem Maximum der Intensität bei ca. 580 nm. Durch die Kombination mit dem Fulleren PCBM kann dieses Leuchten vermindert werden, wobei immer noch ein Restleuchten beobachtet werden kann. Die Reduzierung der Fluoreszenz vom Polymer kann durch den schnellen Ladungstransportvorgang beim Vorhandensein von PCBM erklärt werden. Dieser liegt im Bereich von Picosekunden, wohingegen die Ladungsrekombination des strahlenden Prozesses im Millisekundenbereich stattfindet. Daher ist es interessant zu wissen, inwieweit

dieses Leuchten, das bereits durch die Kombination des Polymers mit dem PCBM deutlich verringert wird, durch Einsatz des Dendrimers Verbindung (1) noch weiter unterdrückt werden kann. Nachfolgend werden die Fluoreszenzspektren der hergestellten Filme mit und ohne Dotiersubstanz Verbindung (1) miteinander verglichen. Diese Spektren wurden für alle Proben bei Raumtemperatur in einer 90°-Geometrie zwischen der Anregungslichtquelle und dem Detektor in einem Wellenlängenbereich von 500 nm - 800 nm aufgenommen. Für alle Messungen wurde eine Anregungswellenlänge von 480 nm, eine Schrittweite von $\Delta\lambda=1$ nm und eine Integrationszeit von 1 s eingestellt. Die gemessenen Fluoreszenzspektren sind in der Abbildung 4.1 zusammengestellt.

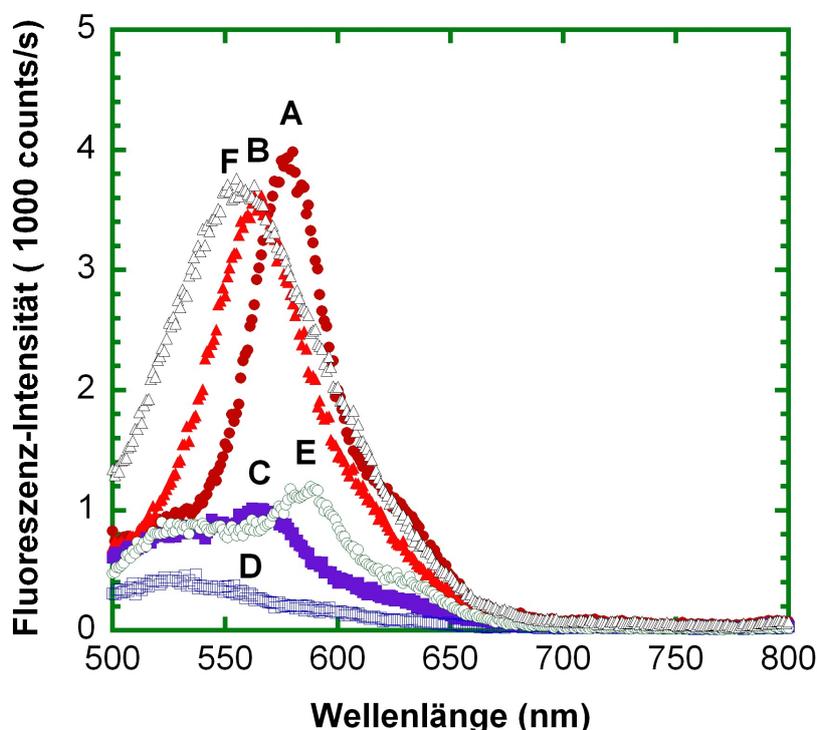


Abbildung 4.1: Fluoreszenzspektren von dotierten MDMO-PPV/PCBM Filmen mit Verbindung (1), gemessen in einem Wellenlängenbereich von 500 nm - 800 nm, (dunkelrot) Probe A, (hellrot) Probe B, (lila) Probe C, (blau) Probe D, (grün) Probe (E), (schwarz) Probe F [82]

Dabei fällt auf, dass die Probe A ohne Dotiersubstanz (dunkelrot dargestelltes Spektrum) die höchste Restintensität von 4000 counts/s bei einer Wellenlänge um 580 nm zeigt. Bei der Probe B mit geringem Anteil an Verbindung (1) (hellrot dargestelltes Spektrum) ist das Maximum des Spektrums leicht blau verschoben und weist

ebenfalls eine hohe Intensität auf. Dies deutet darauf hin, dass bei diesen Proben die angeregten Moleküle durch die Emission von Licht in ihren Grundzustand wechseln und die Konzentration des Dotierstoffes noch nicht ausreichend hoch ist, um diesem Vorgang entgegen zu wirken. Dieser strahlende Rekombinationsprozess reduziert die Anzahl vorhandener freier Ladungsträger und hat damit einen negativen Effekt auf die photovoltaische Effizienz solcher Filme. Mit steigender Konzentration an Dendrimer wird zunächst eine Abnahme in der Restfluoreszenzintensität beobachtet. Zur besseren Darstellung der Abhängigkeit des Intensitätsmaximums in einem Wellenlängenbereich von 570 nm bis 580 nm von der Konzentration der Verbindung (1) ist die Intensität des jeweiligen Peaks in der Abbildung 4.2 als Funktion des Massenanteils des Dotierstoffes Verbindung (1) dargestellt.

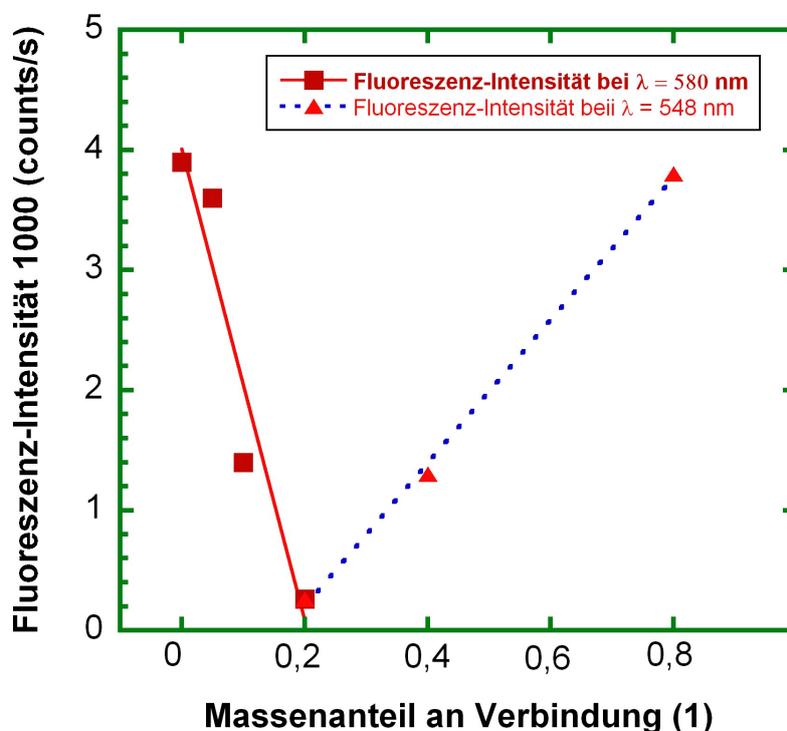


Abbildung 4.2: Intensität des Hauptpeaks als Funktion des Massenanteils an Verbindung (1) [82]

Mit zunehmender Konzentration des Dotierstoffes geht die Intensität des Restleuchtens zunächst deutlich zurück und erreicht bei der Probe D ihr Minimum. Mit weiter zunehmender Konzentration an Verbindung (1) steigt dieses Restleuchten erneut an und liegt für die Probe F mit 3700 counts/s im gleichen Größenbereich wie das Restleuchten der Referenzprobe A. Bei dieser Probe wurde das PCBM vollständig

durch das Dendrimer Verbindung (**1**) ersetzt. Das Maximum des Fluoreszenzspektrums der Probe F liegt bei ca. 550 nm und ist somit gegenüber der Referenzprobe um 30 nm blau verschoben. Diese Blauverschiebung ist auf das eingesetzte Dendrimer zurück zu führen. Da beim Dendrimer Verbindung (**1**) die PPV-Einheiten kürzer sind als bei dem MDMO-PPV und es bei der Probe F mit 80% einen deutlich höheren Massenanteil besitzt, bestimmt es weitgehend die Fluoreszenzeigenschaften dieser Probe.

AFM-Untersuchungen

Wie bereits zuvor erwähnt, haben Sariciftci und Hoppe in ihren Arbeiten erkannt, dass Herabsetzen der strahlenden Prozesse innerhalb der BHJ-Filme eine Folge besserer Durchdringung zwischen dem eingesetzten Polymer als Donator und Fulleren als Akzeptor zu sehen ist. Aus diesem Grund ist es von besonderem Interesse zu wissen, inwieweit die Dotierung der Polymer-Fulleren-Schichten mit dem in dieser Arbeit eingesetzten Dendrimer einen Einfluss auf die Qualität der Probenmorphologie nimmt. Dazu wurden alle hergestellten Polymer-Fulleren-Filme mit AFM im Pulsed-Force-Modus untersucht.

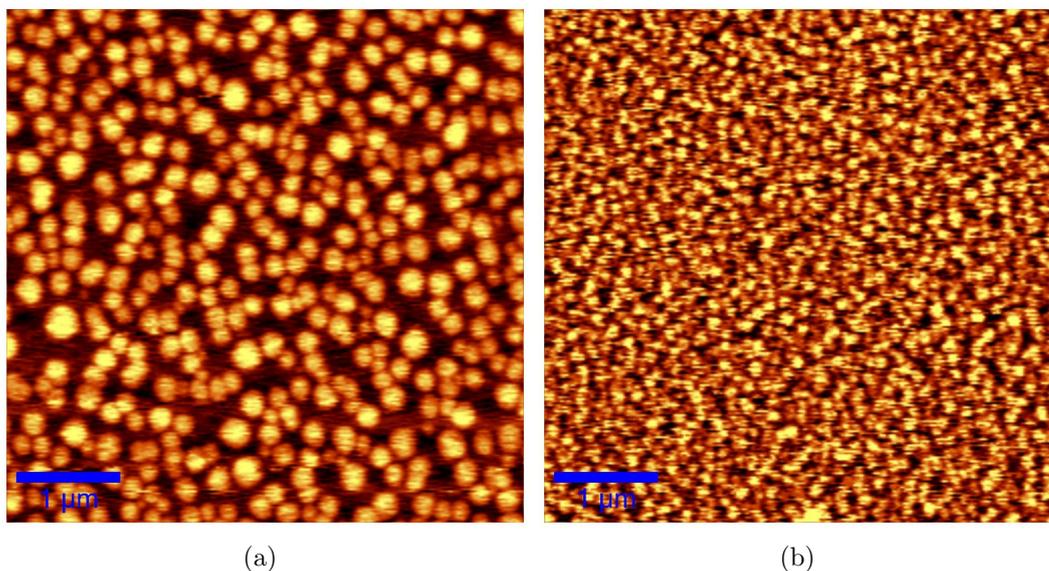


Abbildung 4.3: AFM-Scans fertiger Proben, Topografie einer Probe ohne Dotierstoff (a) und einer Probe mit 1% an Dotierstoff Verbindung (**1**) (b)

Dabei wurden AFM-Scans von einer Fläche von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ aufgenommen. Abbildung 4.3 zeigt den Vergleich eines AFM-Scans von der Oberfläche der Referenzpro-

be A ohne Dendrimer mit dem AFM-Scan der Probe C mit einem Massenanteil an Verbindung (1) von 10%. Dabei fällt auf, dass die betrachtete Probenoberfläche der dotierten Probe eine kleinere Domänengrenze der Polymer- und Fulleren-reichen Bereiche und damit eine innigere Durchdringung der beiden Komponenten sowie ein größeres Verhältnis der Grenzfläche zum Volumen zeigt. Zusätzlich liegen die Perkolationszentren und somit die p-n-Übergänge enger beieinander, was eine mögliche Verbesserung des Ladungsträgertransportes und somit eine Verbesserung in der Strom-Spannungs-Charakteristik solcher Filme mit sich bringen kann.

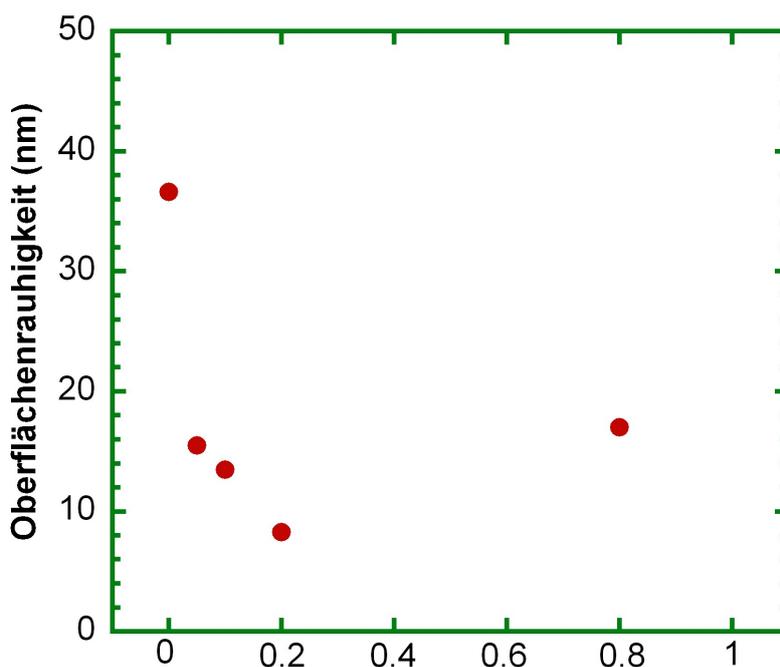


Abbildung 4.4: Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit von dem realisierten Massenanteil an Verbindung (1) in fertigen Polymer-Fulleren-Filmen

Bei den AFM-Untersuchungen wurde die Oberflächenrauigkeit als eine charakteristische Größe für die Betrachtung des Einflusses der Dendrimer-Konzentration auf die Filmqualität genommen (Abb. 4.4). Die Oberflächenrauigkeit ist bei der Referenzprobe mit einem Wert von 36 nm am größten und nimmt mit steigender Konzentration von Verbindung (1) analog zu den Fluoreszenzerggebnissen der untersuchten Proben zunächst ab. Bei der Probe F ist das PCBM komplett durch das Dendrimer ersetzt worden. Diese Probe zeigt wiederum einen Anstieg in der Oberflächenrauigkeit. Die AFM-Aufnahme dieser Probe weist eine deutliche Inselbildung auf, die auf eine stärkere Clusterbildung und somit auf eine schlechtere Durchdringung der Donator- und Akzeptor-Bereiche untereinander hindeutet.

Insgesamt lässt sich sagen, dass der Einsatz des Dendrimers (**1**) in kleineren Konzentrationen eine deutlich geringere Filmoberflächenrauhigkeit bewirkt. Dieser Aspekt ist sowohl für das mögliche Aufbringen weiterer organischer Schichten als auch für das Abscheiden der Metallelektroden auf den BHJ-Film wichtig, denn die Rauigkeit der Grenzstelle zwischen der organischen Schicht und den darauf abgeschiedenen Metallelektroden beeinflusst die Lebensdauer und die Effizienz der optoelektronischen Bauelemente.

Strom-Spannungs-Kennlinien

In den vorigen Teilabschnitten wurde gezeigt, dass bereits eine geringe Konzentration von Verbindung (**1**) in den Standard-MDMO-PPV/PCBM-Filmen ausreicht, um sowohl eine merkbare Unterdrückung der Fluoreszenz als auch eine bessere Durchdringung der Polymer-Fulleren-Perkulationszentren zu bewirken. Die bisher dargestellten Ergebnisse lassen eine Steigerung der Effizienz der Separation optisch induzierter Ladungsträger erwarten. Um zu untersuchen, ob die dotierten MDMO-PPV/PCBM-Komposite bereits unter Dunkelbedingungen eine abweichende Leitfähigkeit aufweisen, wurden die Strom-Spannungs-Kennlinien im Dunkeln gemessen. Im Folgenden wird nun auf die Strom-Spannungs-Charakteristik der hergestellten dotierten MDMO-PPV/PCBM-Filme eingegangen. Dazu wurden die BHJ-Filme bei einer maximalen Rotationsgeschwindigkeit von 2000 rpm auf ITO-Substrate in einem Spincoating-Prozess aus Lösungen in Chlorbenzol aufgeschleudert. Die Dendrimer-Konzentration wurde zwischen 0% und 20% variiert. Als Kathode diente eine 80 nm dicke Aluminiumschicht. An allen Proben wurden Strom-Spannungs-Kennlinien in einem Spannungsbereich von -2 V bis 2 V innerhalb einer Glove-Box unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur und ohne Lichteinstrahlung gemessen. Zuerst wurde die Strom-Spannungs-Charakteristik der Referenzprobe ohne Dendrimer untersucht. Abbildung 4.5 zeigt die Stromstärke als Funktion der Spannung in linearer Darstellung. Diese zeichnet sich durch einen diodenähnlichen Strom-Spannungs-Verlauf aus, wobei die Schwellspannung bei ca. 0,7 V liegt.

Zur Analyse des Ladungstransportes wird die gemessene Stromstärke in Abhängigkeit von der Spannung in einer doppellogarithmischen Darstellung aufgetragen (Abb. 4.6). Wie im Kapitel 2 beschrieben, lässt sich so die Dioden-Kennlinie in unterschiedliche lineare Bereiche zerlegen und mit Hilfe der Theorie von raumladungsbegrenzten Strömen deuten.

In diesem Fall gilt die Proportionalitätsbeziehung zwischen der Stromstärke I und der angelegten Spannung U mit $I \propto U^b$.

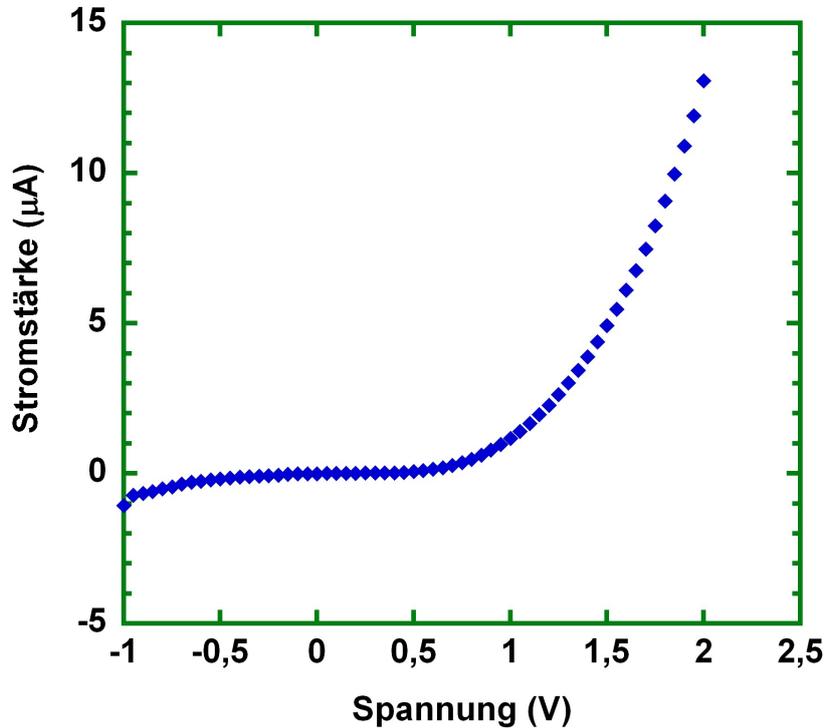


Abbildung 4.5: Strom-Spannungs-Charakteristik eines undotierten Polymer-Fulleren-Films

Aus der doppellogarithmischen Auftragung der Stromstärke I in der Abbildung 4.6 lassen sich drei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung b erkennen. Die Strom-Spannungs-Kennlinie ähnelt dem Ladungstransport, der mit den tiefen Fallen einhergeht. In diesem Fall werden die Ladungsträger beim Anlegen niedrigerer Spannungen in diesen Fallen gefangen und können so nicht mehr zum Ladungstransport beitragen. Erst nachdem eine kritische Spannung erreicht ist und alle Fallenzustände gefüllt sind, kann ein weiterer Anstieg in der Stromstärke beobachtet werden. Aus der Proportionalitätsbeziehung zwischen dem Logarithmus der Stromstärke I und dem Logarithmus der Spannung U lässt sich der Wert für die Steigung des jeweiligen Bereichs und damit der Wert des jeweiligen Exponenten b ermitteln. So beträgt $b=1,8$ für den Bereich I, $b=4,3$ für den Bereich II und $b=3,3$ für den Bereich III. Dabei fällt auf, dass die Steigung des ersten Bereiches mit dem Wert $b=1,8$ deutlich vom theoretischen Wert $b=1$ für den Ohm'schen Bereich abweicht. Bei der Interpretation der Kennlinie mit dem Modell der raumladungsbegrenzten Ströme werden

Annahmen getroffen, die den Idealfall beschreiben und davon ausgehen, dass sowohl ein ohm'scher Kontakt als auch nur eine Ladungsträgersorte vorliegt. Diese Vereinfachungen treffen jedoch auf unsere organische Diode nur bedingt zu.

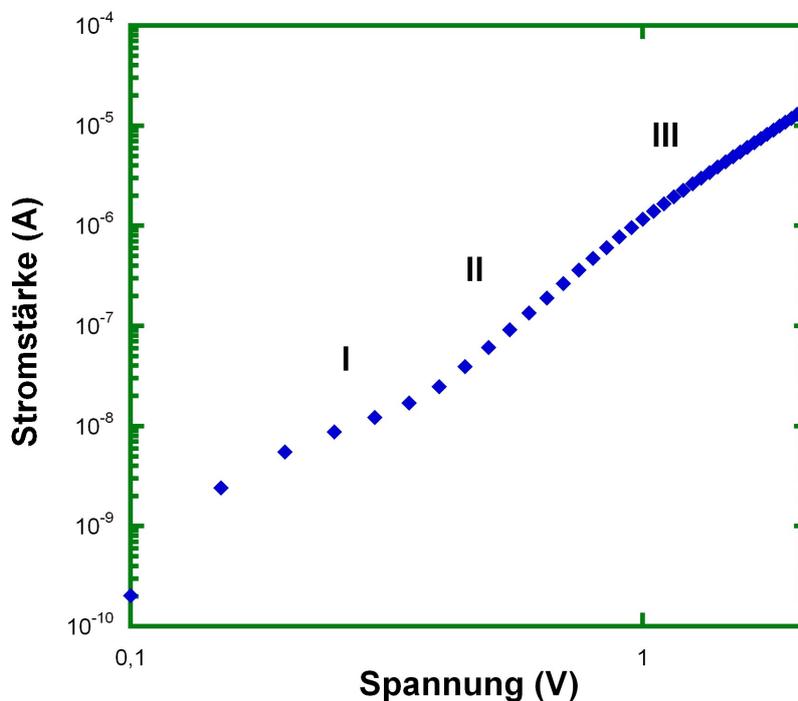


Abbildung 4.6: Doppellogarithmische Auftragung der Strom-Spannungs-Charakteristik aus dem Diagramm 4.5

Anschließend wurden die Strom-Spannungs-Kennlinien der Proben mit Dendrimer Verbindung (1) in einem Spannungsbereich von -2 V bis 2 V gemessen. In der Abbildung 4.7 sind die Kennlinien der Proben mit Verbindung (1) und der Referenzprobe in einem Strom-Spannungs-Diagramm dargestellt, um die Auswirkungen der Dotierung auf die elektrische Eigenschaften der hergestellten Proben deutlich sichtbar zu machen. Alle diese Kennlinien zeigen ebenfalls eine diodenähnliche Strom-Spannungs-Charakteristik. Es fällt auf, dass mit höherem Anteil an Dendrimer eine höhere Leitfähigkeit der Proben zu verzeichnen ist, welche in höherer Stromstärke resultiert. Die Auswertung des seriellen Widerstandes R_s dieser Strom-Spannungs-Kennlinien ergab für die Referenzprobe ohne Dotierstoff den höchsten Widerstand von $0,2 \text{ M}\Omega$. Bei den dotierten Proben bewegt sich der Wert des seriellen Widerstandes zwischen $3,2 \text{ k}\Omega$ und $55,2 \text{ k}\Omega$. Die genaueren Widerstandswerte der jeweiligen Dotierstoffkonzentration sind in der Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Prozentueller Anteil an Verbindung (1) in fertigen MDMO-PPV/PCBM-Proben und der jeweilige Serienwiderstand, ermittelt aus der Strom-Spannungs-Charakteristik der Abb. 4.7

Probe	0%	0,1%	1%	10%	20%
R_s	0,2M Ω	55,2k Ω	16,9k Ω	6,1k Ω	3,2k Ω

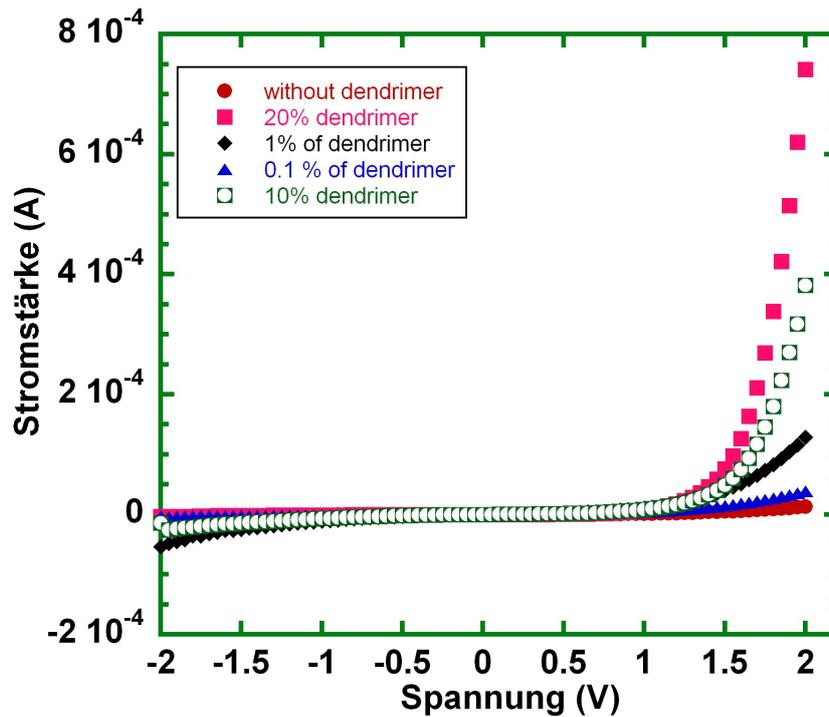


Abbildung 4.7: Strom-Spannungs-Kennlinien dotierter MDMO-PPV/PCBM-Proben gemessen in einem Spannungsbereich von -2 V bis 2 V, 0% Verbindung(1) (rote Kreise), 0,1% Verbindung (1) (blaue Dreiecke), 1% Verbindung(1)(schwarze Rauten), 10% Verbindung (1) (grüne leere Quadrate), 20% Verbindung (1) (rosa Quadrate)

Wie im Kapitel 2 beschrieben, setzt sich der serielle Gesamtwiderstand vor allem aus dem Widerstand der organischen Schicht und den Kontaktwiderständen zusammen. Ein großer serieller Widerstand hat einen reduzierenden Einfluss auf die Gesamtstromstärke eines fertigen OPVs, deswegen sollte er einen möglichst kleinen Wert annehmen. Aus Tabelle 4.2 geht hervor, dass der serielle Widerstand der Proben mit 10% und 20%, im Vergleich zu der undotierten Probe, um den Faktor 100 kleiner ist. Im Sperrichtungsbetrieb, also für Spannungswerte $U < 0V$ sollte kein Strom fließen. Durch thermische Effekte kann jedoch eine Generierung von Elektronen-

Lochpaaren erfolgen und es fließt ein kleiner Strom I_D [83]. Es handelt sich dabei um einen so genannten Leckstrom. Bei Photodioden wird dieser Dunkelstrom genannt [84]. An diesem Strom kann abgelesen werden, wie niedrig die eingestrahlte Lichtleistung sein darf, damit sie nicht im Grundrauschen der Photodiode untergeht. Bei einem weiteren Spannungsanstieg bis zur Durchbruchsspannung U_D steigt der Strom schlagartig an und es kommt zum Durchbruch des Bauelements, welcher zur Zerstörung der Diode führt. Weitere Ursachen für Leckströme stellen herstellungsbedingte Parameter und Verunreinigungen dar. Bei organischen Bauelementen können die Leckströme durch den Einbau zusätzlicher lochleitender Schichten, wie z.B. Clevios P, reduziert werden. Dabei fungiert Clevios P als eine zusätzliche Barriere für die Ladungsträgerinjektion in die photoaktive Schicht. Eine Dotierung kann ebenfalls einen positiven Effekt auf die Reduzierung der Leckströme haben. Wie bereits bei den AFM-Untersuchungen festgestellt, konnte durch das Einbringen eines Dendrimers in die Polymer-Fulleren-Komposite die Oberflächenrauigkeit fertiger Filme reduziert werden. Eine Glättung der Oberfläche der organischen Schicht spielt insofern eine Rolle, als an der Schnittstelle zwischen den Metallkontakten und der organischen Schicht Kurzschlüsse entstehen können, welche zusätzlich die Leckstromanteile erhöhen. Als Indikator für den Leckstrom wird normalerweise die Stromstärke bei den Spannungswerten $U_D \leq U < 0V$ abgelesen [84]. Da bei der Strom-Spannungs-Charakterisierung dotierter Polymer-Fulleren-Filme nur ein Spannungsbereich von -2 V bis 2 V untersucht wurde, werden die Stromstärken bei -2 V miteinander verglichen, um Aussagen über den Leckstrom treffen zu können. Die Ergebnisse dieses Vergleichs befinden sich in der Tabelle 4.3

Tabelle 4.3: Prozentueller Anteil an Verbindung (1) in fertigen MDMO-PPV/PCBM-Proben und der jeweilige Strom I_{-2V} abgelesen bei einem Spannungswert von -2 V, ermittelt aus der jeweiligen Strom-Spannungs-Charakteristik der Abb. 4.7

Probe	0%	0,1%	1%	10%	20%
I_{-2V}	4,0130 μA	4,0675 μA	5,3688 μA	2,5621 μA	3,2266 μA

4.2 Herstellung organischer Mikrokavität-Leuchtdioden

4.2.1 Inbetriebnahme der umgebauten Hochvakuum-Anlage der Firma Pfeiffer Vacuum Classic 500

In früheren Vorarbeiten von [40] wurde die kommerzielle Hochvakuum-Anlage der Firma Pfeiffer Vacuum vom Typ Classic 500 für Aufdampfexperimente mit Schichtdickenvariation und der Möglichkeit einer Co-Dotierung umgebaut. Nach dem Umbau dieser Anlage befinden sich nun insgesamt vier Aufdampfquellen für organische Substanzen und eine Metallverdampfungsquelle in der Vakuumkammer dieser Anlage. So können für die Co-Dotier-Experimente jeweils zwei Quellen gleichzeitig betrieben werden. Im Rahmen dieser Arbeit kam diese umgebaute Aufdampfanlage der Firma Pfeiffer zur Herstellung von in Mikroresonatoren eingebetteten Multischichtsystemen mit Perylenderivat Verbindung (2) als Emitter zum Einsatz. Doch zunächst wurden die Funktion der angesprochenen Änderungen der Verdampfkammer in ersten Aufdampfexperimenten überprüft, um anschließend die optimalen Aufdampfparameter selektieren zu können.

In ersten Experimenten wurden TPD als Lochleiter, Perylenderivat (2) als Emitter und als Elektronenleiter auf ein ITO/Glas-Substrat im Hochvakuum bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar aufgedampft. Dabei wurden zuerst 25 nm TPD mit einer Aufdampftrate von 2 \AA/s abgeschieden. Während des anschließenden Emitter-Aufdampfprozesses wurde eine unstrukturierte Metallmaske als Shutter mit einer konstanten Geschwindigkeit von 1 mm/s unter dem Substrat hinweg bewegt und jeweils nach 3cm gestoppt. Damit konnte ein stufenförmiges Schichtdickenprofil erzeugt werden. Mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie wurden die so hergestellten dünnen Filme auf das Vorhandensein organischer Substanzen überprüft. Dazu wurden die Fluoreszenzeigenschaften einer Probe an drei unterschiedlichen Stellen, nämlich mit der kleinsten Schichtdicke (Spektrum I), mit der mittleren Schichtdicke (Spektrum II) und mit der höchsten Schichtdicke (Spektrum III) des Emitters, untersucht. Abbildung 4.8 zeigt die so aufgenommenen Fluoreszenzspektren dieser Probe in einer semilogarithmischen Auftragung. Die Fluoreszenzintensität als Funktion der Wellenlänge wurde auf den TPD Peak normiert.

Gemessen wurde in einem Wellenlängenbereich von 475 nm bis 680 nm, in einer

180°-Anordnung, zwischen der Anregungslichtquelle und dem Detektor. Die Anregungswellenlänge betrug für alle Fluoreszenzmessungen 360 nm.

Dieser Abbildung können drei deutlich erkennbare und durch zusätzliche Farbbalken A, B und C hervorgehobene Fluoreszenzmaxima entnommen werden.

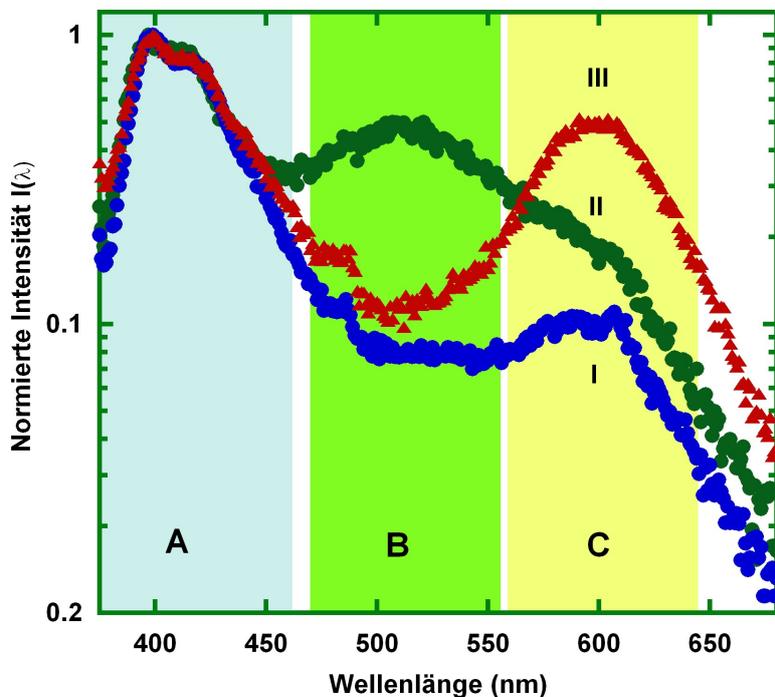


Abbildung 4.8: Semilogarithmische Darstellung normierter Fluoreszenzintensitäten einer mit einer stufenförmigen Schichtdickenvariation des Emitters Perylenderivat (**2**) hergestellten Probe, Probenbereich mit minimaler Emitter-Schichtdicke (blau), mit zweitgrößter Emitter-Schichtdicke (grün) und mit maximaler Schichtdicke (rot).

Das erste Fluoreszenzmaximum liegt in einem Wellenlängenbereich von 380 nm bis 450 nm (blauer Balken A) und entspricht der Fluoreszenz des eingesetzten Lochleiters TPD. Diese Fluoreszenz ist in allen drei abgebildeten Spektren deutlich zu sehen. Zusätzlich zur TPD-Fluoreszenz weisen alle drei Spektren jeweils ein weiteres Fluoreszenzmaximum auf. Bei den Messungen der Probenbereiche mit der mittleren (Spektrum I) und höchsten (Spektrum III) Schichtdicke des Emitters ist dieser Fluoreszenzpeak mit einem hell gelben Balken C unterlegt und befindet sich in einem Wellenlängenbereich von 500 nm bis 680 nm. Dieser Peak konnte bereits in den Arbeiten von Hassheider [8] und Benning [9] eindeutig dem Perylenderivat (**2**) zugeordnet werden. Zusätzlich wird aus den Messungen der Probenbereiche mit größerer

Emitterschichtdicke sichtbar, dass die zunehmende Schichtdicke mit einer höheren Fluoreszenzintensität des Perylenderivats einher geht. Dieser Fluoreszenzpeak ist auf die Emission von Exzimeren zurück zu führen.

Im Gegensatz zu den Messergebnissen der Proben mit mittlerer und höchster Schichtdicke zeigt das Spektrum II des Probenbereichs mit kleinster Schichtdicke einen Fluoreszenzpeak, der gegenüber der Excimerfluoreszenz blau verschoben ist, und in einem Wellenlängenbereich von 450 nm bis 550 nm liegt (hervorgehoben durch den grünen Balken B). In der Arbeit von Benning [9] wurde gezeigt, dass bei den Schichtdicken kleiner als 5 nm zusätzlich zu dem Excimerleuchten eine blauverschobene Monomerfluoreszenz auftritt. Da die Schichtdicke des Emitters des Probenbereiches mit der kleinsten Schichtdicke unterhalb von 3,5 nm liegt, dominiert das Monomerleuchten die Fluoreszenzcharakteristik dieses Probenbereichs. Aus den Fluoreszenzuntersuchungen der ersten Aufdampfexperimente konnte das Vorhandensein sowohl des Lochleiters als auch des eingesetzten Emitters Perylenderivat (**2**) nachgewiesen werden. Da gezeigt wurde, dass die vorgenommenen Änderungen der Aufdampfkammer ihre Funktion erfüllt, musste anschließend die durch die Schwingquarze gemessene Schichtdicke im Hinblick auf die tatsächliche Schichtdicke kalibriert werden. Bereits aus den geometrischen Gegebenheiten zwischen den Verdampfungsquellen und dem Standort des Substrates (Kapitel 3) konnte die erste Korrektur der angezeigten Schichtdicke vorgenommen werden. Nach dieser Korrektur wurden mehrere Proben mit einer angezeigten Schichtdicke von 70 nm hergestellt. Zur anschließenden Schichtdickenmessung wurde das AFM der Firma Witec eingesetzt.

Dazu wurden die Proben vorher mit einem Skalpell vorsichtig angeritzt. Es musste darauf geachtet werden, dass das darunter liegende ITO-Substrat von der Skalpellklinge möglichst unbeschädigt blieb, um so die AFM-Messungen nicht zu stark zu verfälschen. Der eingeritzte Krater konnte mit dem AFM gut abgebildet werden (Abb. 4.9). Das Anritzen des Substrates kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, so dass die aus den AFM-Messungen resultierenden Schichtdicken größer erscheinen können als die tatsächlich abgeschiedenen.

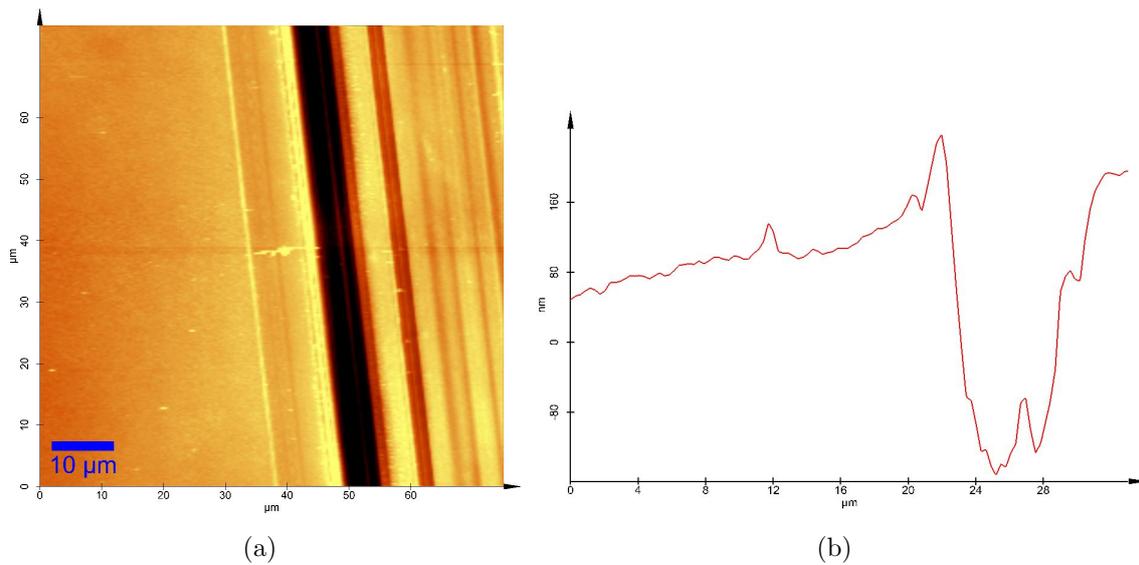


Abbildung 4.9: (a) Topografie (AFM-Aufnahme) einer dünnen TPD Schicht; (b) Querschnitt senkrecht zum Kratzer

In weiteren Aufdampfexperimenten wurde der Einfluss der Prozessparameter, wie z. B. die Quelltemperatur und die damit verbundene Änderung der Aufdampfrate des organischen Materials auf die Qualität der Filmoberfläche untersucht. Diese Vorbetrachtungen sind vor allem für die anschließende Herstellung von organischen Leuchtdioden in Mikroresonatoren von großer Bedeutung. Es ist bereits aus der Herstellung von anorganischen optoelektronischen Bauelementen bekannt, dass die Aufdampfraten mit einer Änderung der Qualität der Schichtoberfläche verbunden sind und damit einen direkten Einfluss auf die Lebensdauer und Qualität der Bauelemente nehmen. Als Güteindikator einer aufgedampften Schicht wurde die Oberflächenrauigkeit R betrachtet. In Ref. [57] wurde gezeigt, dass bei der Herstellung von Mikroresonatoren eine rauhere Probenoberfläche auf Grund von Streueffekten zur Reduktion der Spiegelreflektivität führt. In diesem Zusammenhang wurden in der vorliegenden Arbeit mehrere Aufdampfungen verwendet und deren Einfluss auf die Qualität der Probenoberfläche mittels AFM analysiert.

Dazu wurden von mehreren Proben $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ große Flächen im Pulsed-Force-Modus abgerastert und die jeweilige Oberflächenrauigkeit wurde ermittelt. Dabei konnte beobachtet werden, dass mit steigender Aufdampfrate auch ein Anstieg der Oberflächenrauigkeit einhergeht. Betrug die Rauigkeit bei einer Aufdampfrate von ca. 2 \AA/s ca. $2,63 \text{ nm}$, so ist sie bei einer Aufdampfrate von 4 \AA/s auf $6,5 \text{ nm}$ angestiegen. In der Abbildung 4.10 werden AFM-Aufnahmen der Oberflächen

von zwei verschiedenen TPD-Filmen miteinander verglichen. Es fällt auf, dass bei einer kleineren Aufdampfrate die Bedeckung der Substratoberfläche mit TPD deutlich homogener aussieht und in einer gleichmäßigeren, dichter gepackten Verteilung der organischen Substanzen resultiert. Da eine kleinere Aufdampfrate nicht nur eine deutlich glattere Oberfläche bedeutet, sondern auch zu einer längeren Herstellungsdauer führt, muss ein Kompromiss zwischen der Güte der Schicht und der Herstellungsdauer getroffen werden. In weiteren Experimenten wurden alle organischen Schichten bei Aufdampfzeiten um 2 \AA/s bis 3 \AA/s hergestellt.

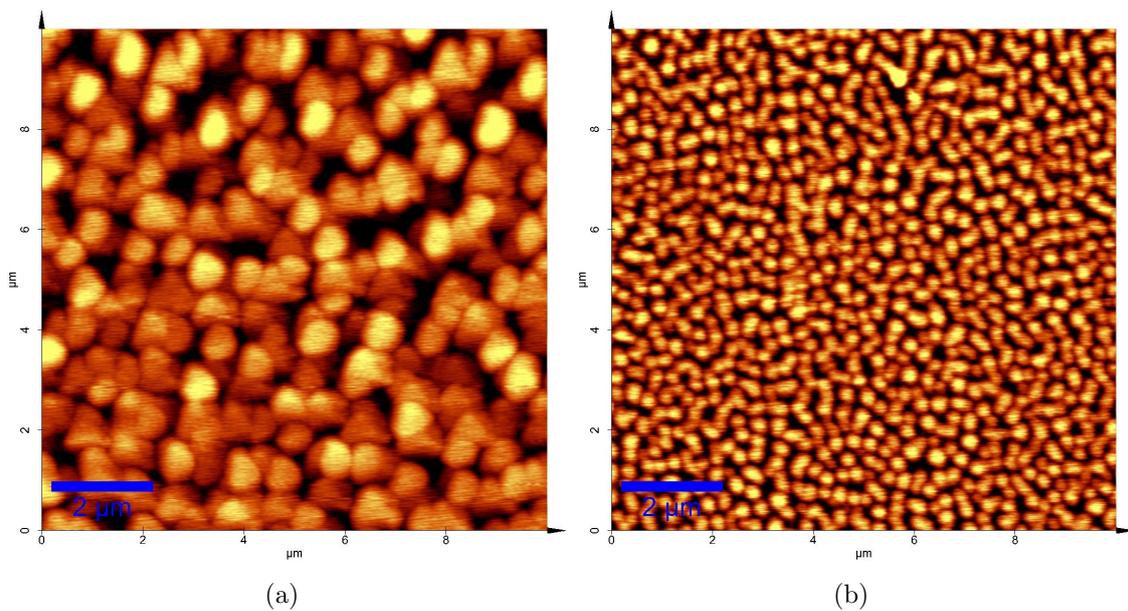


Abbildung 4.10: AFM-Aufnahmen der Oberfläche von zwei TPD-Proben hergestellt mit einer Aufdampfrate von 6 \AA/s (a) und einer Aufdampfrate von 2 \AA/s (b)

4.2.2 Co-Verdampfen

Die organischen Halbleitermaterialien besitzen meist eine intrinsische Leitfähigkeit. Das heißt, dass die freien Ladungsträger aus den Energiezuständen des jeweiligen Halbleitermaterials hauptsächlich durch thermische Anregung erzeugt werden. Die Dichte der Ladungsträger und somit die Leitfähigkeit der organischen Halbleiterschichten kann durch eine Dotierung des Matricelements mit einem passenden p- oder n-Dotierstoff erhöht werden. Der ausschlaggebende Punkt für die Wahl des geeigneten Dotierstoffes sind die Lagen seiner HOMO bzw. LUMO Energie-Level. Für die p-Dotierung eignen sich besonders gut Materialien, deren LUMO energetisch nah

am HOMO des Matrixelements liegt. So können die Elektronenübergänge aus dem HOMO Level der Matrix ins LUMO des Akzeptors stattfinden. Die n-Dotierung von organischen Materialien gestaltet sich hingegen deutlich schwieriger als die p-Dotierung. Für einen effektiven Ladungstransfer werden hier Donatormaterialien benötigt, deren HOMO Energielevel energetisch über dem LUMO des Matrixelements liegen. Viele dieser n-Dotierstoffe sind an der Luft nicht stabil. Am besten eignen sich Alkalimetalle und kationische Salze als Donatoren [85]. In Ref. [86] wurde beispielsweise Arcidine Orange Base (AOB) als n-Dotierstoff verwendet. Obwohl das Radikalkation AOBH^+ nicht stabil ist, kann es trotzdem zu einer effektiven n-Dotierung verwendet werden [87].

Die Dotierung an sich kann entweder durch Beimischen der Dotiersubstanz zu den Kompositen in einem geeigneten Lösungsmittel oder durch das thermische Co-Verdampfen realisiert werden. Die Methode des thermischen Verdampfens im Hochvakuum eignet sich besonders gut für Dotierexperimente, weil die Dotierung selbst gut regulierbar ist und das Abscheiden der darauffolgenden Schichten leicht in einem Vakuumprozess durchgeführt werden kann. Beim Dotieren durch physikalisches Verdampfen der organischen Materialien im Hochvakuum wird während des Verdampfens der Hauptsubstanz ein gewisser Anteil an Dotierstoff aus einer separaten Quelle parallel verdampft. Dabei lassen sich die Dotieranteile mit Hilfe der Aufdampfpraten gut regeln.

Bei der Herstellung von organischen Mikrokavitäten-Leuchtdioden werden Schichtdicken im Bereich des Vielfachen der Emissionswellenlänge aufgedampft. Es ist jedoch bekannt, dass die Leitfähigkeit bzw. der Widerstand organischer Schichten stark von ihrer Schichtdicke abhängig ist. In der Regel nimmt der Widerstand der organischen Halbleiter mit größer werdenden Schichtdicken zu und es müssen höhere Spannungen angelegt werden, um diese Bauelemente betreiben zu können.

Zur Zeit beschäftigen sich viele Arbeitsgruppen mit Dotierung von organischen Halbleiterschichten. So wurde es möglich, durch eine gezielte Dotierung der Lochtransportsubstanzen, wie beispielsweise mTDATA oder TPD mit $\text{F}_4\text{-TCNQ}$, die Betriebsspannungen der Multischichtdioden auf der Basis von Alq_3 als Emissionssubstanz deutlich zu reduzieren. Im Jahr 2002 veröffentlichten Leo und Mitarbeiter die Experimente über die p-Dotierung von mTDATA [88]. Es ist ihnen gelungen, die Betriebsspannungen durch die Dotierung der Lochleiter- bzw. Emitterschichten auf 3,2 V zu senken und dabei trotzdem Leuchtdichten von 100 cd/m^2 zu erhalten [91].

Die vorliegende Arbeit nutzt die Methode des Co-Verdampfens, um die Lochtransportschichten dotieren zu können, um so trotz der großen Schichtdicken, welche für die Herstellung von Mikrokavität-Leuchtdioden notwendig sind, akzeptable Betriebsspannung realisieren zu können. Es wurden Multischichtbauelemente aus mT-DATA dotiert mit F₄-TCNQ, TPD und Perylenderivat (**2**) mittels PVD in einem Hochvakuum im Druckbereich um 10⁻⁸ mbar hergestellt.

In diesen Experimenten wurden kommerzielle ITO-beschichtete Glassubstrate verwendet. Alle organischen Schichten wurden ohne Unterbrechung der Vakuumbedingung abgeschieden. Im ersten Schritt wurden 120 nm mT-DATA durch das Co-Verdampfen mit F₄-TCNQ dotiert. Die Aufdampfraten der beiden Substanzen wurden während des Aufdampfprozesses mit den Schichtdickenmessgeräten kontrolliert und gegebenenfalls durch die Änderung der Verdampfungs-temperatur der jeweiligen Substanz reguliert. Die typischen Aufdampf-raten für die Matrixsubstanz lagen zwischen 0,1 nm/s und 0,2 nm/s und für den Dotierstoff bei weniger als 0,1 Å/s. Am Ende dieses Aufdampfprozesses wurden die Endschichtdicken des Matrixelements und des Dotierstoffes für einen zusätzlichen Vergleich notiert und deren Verhältnis als Vergleichsparameter übernommen. Im nächsten Schritt wurde eine ca. 10 nm dünne TPD-Zwischenschicht aufgedampft. Zum Schluss wurden 45 nm Perylenderivat als Emitter und Elektronenleiter auf die TPD-Zwischenschicht aufgebracht. Die Aufdampf-raten von TPD und Perylenderivat betragen maximal 3 Å/s. Zwischen den Aufdampfprozessen der einzelnen Substanzen wurde immer eine Aufdampf-pause von bis zu 20 Minuten eingelegt, um die Substanzreste des vorherigen Aufdampfprozesses abpumpen zu können. Als obere Elektrode wurde Aluminium verwendet. Zusätzlich zu den dotierten Proben wurden im gleichen Vakuumprozess undotier-te Proben hergestellt. Anschließend wurden die elektrischen Eigenschaften dieser fertigen Multischichtsysteme charakterisiert.

Dazu wurden Strom-Spannungs-Kennlinien unter Raumtemperaturbedingungen in einer Glove-Box unter Stickstoff-Atmosphäre in einem Spannungsbereich von 0 V bis 10 V gemessen, um den Einfluss der Dotierung untersuchen zu können. Bei Spannungswerten größer als 10 V wurden eine deutliche Erwärmung der Proben und die darauffolgende Zerstörung der Bauelemente festgestellt. Die Standardproben konnten in einem größeren Spannungsbereich von 0 V bis 20 V vermessen werden.

In der Abbildung 4.11 befinden sich zum Vergleich die Strom-Spannungs-Kennlinien einer undotierten Probe und zwei Proben mit jeweils unterschiedlichem Verhältnis

zwischen den Aufdampfzeiten von Matrix und Dotierstoff, dargestellt in einer linearen Auftragung der Stromstärke als Funktion der Spannung. Bei der undotierten Probe (rote Kreise) beginnt erst ab einer Spannung von ca. 12 V, ein Strom im nA-Bereich an zu fließen. Die dotierte Probe mit einem Schichtdickenverhältnis zwischen mTDATA und F₄-TCNQ von ca. 120nm mTDATA : 6nm F₄-TCNQ (blaue Rechtecke) zeigt bereits ab 6 V einen Anstieg in der Stromstärke und bei der zweiten dotierten Probe mit dem Schichtdickenverhältnis von ca. 120nm mTDATA :12nm F₄-TCNQ steigt die Stromstärke schon unterhalb von 5 V an. Allerdings zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie dieser Probe mit der höchsten Dotierung einen wenig sperrenden Charakter. Die Proben mit dieser Dotierung fingen bereits unterhalb von 5 V an zu leuchten und entwickelten eine starke Probenerwarmung und schnellere Probenzerstorung bei Spannungen größer als 5 V.

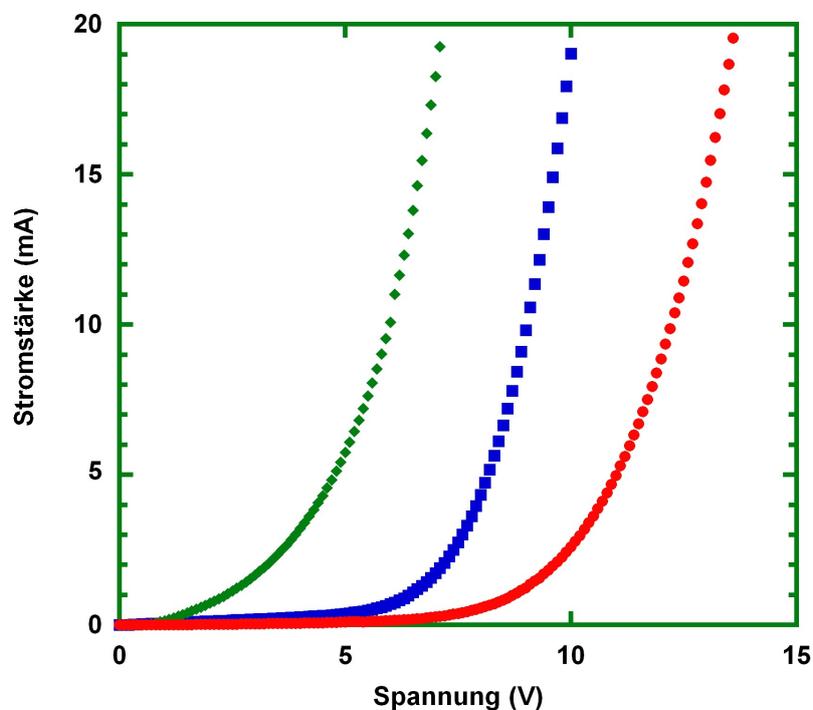


Abbildung 4.11: Strom-Spannungs-Kennlinien gemessen bei Raumtemperatur in einem Spannungsbereich von 0 V bis 20 V: undotierte Probe (rote Kreise), dotierte Probe mit einem Schichtdickenverhältnis von 120nm mTDATA : 6nm F₄-TCNQ (blaue Rechtecke) und dotierte Probe mit einem Schichtdickenverhältnis von 120nm mTDATA : 10nm F₄-TCNQ (grüne Rauten)

Wie bereits oben beschrieben, setzte die Zerstörung der dotierten Proben bei niedrigeren Spannungen als bei den undotierten Proben ein. Aus diesem Grund werden

zum Vergleich der Kennlinien aus der Abbildung 4.11 untereinander bei allen Proben jeweils die Stromwerte bei dem Spannungswert von 10 V angegeben. Diese sind zusammen mit den Werten der seriellen Widerstände in der Tabelle 4.4 zusammengestellt. Die seriellen Widerstände wurden aus der Steigung der Tangente an der jeweiligen Strom-Spannungs-Kennlinie bei den Spannungen $U > U_S$ bestimmt. Dabei ist U_S die jeweilige Schwellspannung, ab der die Diode in Durchlassrichtung beginnt Strom, zu leiten. Da bei allen Proben die gleiche Schichtenreihenfolge aufgedampft und die Schichtdicken von TPD und Perylenderivat (2) konstant gehalten wurden, wird zur Kennzeichnung der Proben innerhalb der Tabelle nur das Schichtdickenverhältnis des Lochleiters mTDATA und Dotierstoffes F₄-TCNQ angegeben.

Tabelle 4.4: Strom-Spannungs-Charakteristik der Multischichtproben: Werte der Stromstärke einer Spannung von 10 V und der serielle Widerstand der jeweiligen Probe

Probe	I (mA) bei 10V	R_S
undotiert 120nm mTDATA : 0nm F ₄ -TCNQ	2,5	8,3kΩ
120nm mTDATA : 6nm F ₄ -TCNQ	19	7,2Ω
120nm mTDATA : 12nm F ₄ -TCNQ	40	2,4kΩ

Aus dieser Tabelle wird deutlich, dass die Bauelemente mit dotierten Lochtransport-schichten sich durch eine Erhöhung der Stromstärke und eine Abnahme des seriellen Widerstandes auszeichnen.

Nun gilt es zu untersuchen, welche Transportmechanismen den dotierten Proben zu Grunde liegen. Dazu werden die Kennlinien dotierter Proben aus der Abbildung 4.11 in einer doppellogarithmischen Auftragung der Stromstärke als Funktion der Spannung in einem Diagramm dargestellt (Abb. 4.12).

Bei der Probe mit dem kleinsten Anteil an F₄-TCNQ im mTDATA (blaue Rechtecke) können in der zugehörigen Strom-Spannungs-Kennlinie zwei Bereiche mit unterschiedlichen Steigungswerten ausgemacht werden. Im Spannungsbereich I zeigt die Kennlinie einen niedrigeren Exponentenwert von $b=1,16$. Dieser Wert liegt nah an dem Exponenten von $b=1$, welcher nach Kapitel 2 für das Ohm'sche Verhalten spricht. Bei einer Spannung von ca. 4,7 V weist diese Strom-Spannungs-Kennlinie einen Knick auf. Nach diesem Spannungswert zeigt die Stromstärke einen merklichen Anstieg mit einem Exponentenwert von $b=6,7$ (Spannungsbereich II). Bei der Probe mit größerer Dotierung lässt sich die Diodenkennlinie in insgesamt drei

Spannungsbereiche unterteilen. Im relativ kleinen Spannungsbereich I besitzt die Kennlinie einen Exponentenwert von $b=1,04$ und entspricht somit dem idealen Wert des Ohm'schen Verhaltens. Bei der Spannung von 0,5 V erfährt die Stromstärke einen sprunghaften Anstieg mit einem Exponenten von $b=3,8$ (Spannungsbereich II). Einen zweiten Knick zeigt diese Strom-Spannungskennlinie bei einem Spannungswert von ca. 1,3 V mit einer deutlich kleineren Steigung von $b=2,7$ als im Bereich II. Der Verlauf beider Kennlinien spricht dafür, dass die Dotierung bei beiden Proben Fallenzustände injiziert hat. Somit der Ladungstransport in diesen Bauelementen durch die Transportmechanismen beim Vorhandensein von Fallen dominiert wird.

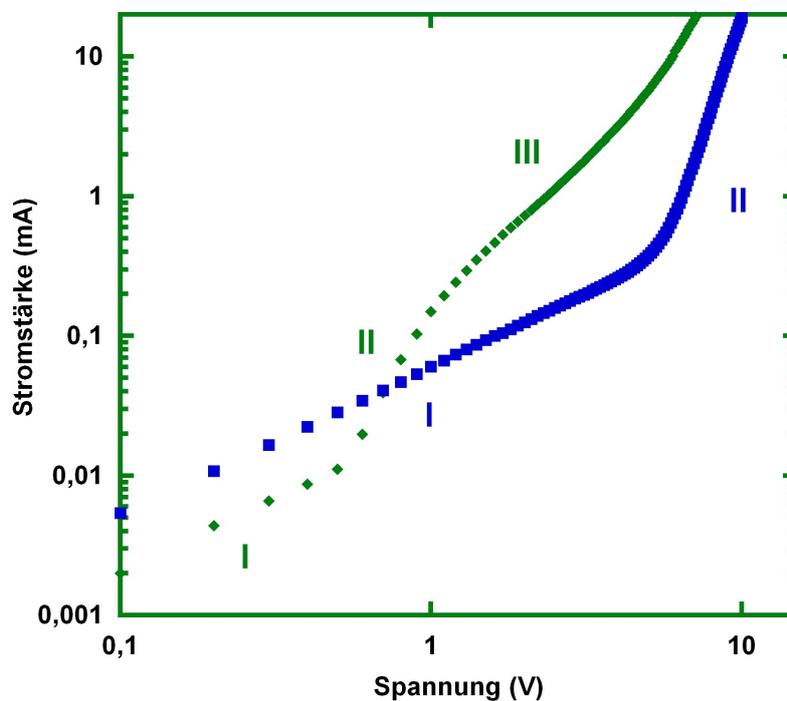


Abbildung 4.12: Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinien in doppellogarithmischer Auftragung der Stromstärke als Funktion der Spannung einer Probe mit 120nm mTDATA : 6nm F₄-TCNQ (blaue Rechtecke) und der Probe mit 120nm mTDATA : 12nm F₄-TCNQ (grüne Rauten)

Der parallele und der serielle Widerstand dieser Bauelemente führen dazu, dass die Knicks zwischen den einzelnen Bereichen nicht deutlich sichtbar, sondern abgerundet erscheinen. Beide Kennlinien zeigen jedoch sowohl im Bereich kleinerer Spannungen bis zu dem jeweiligen Knick als auch im Bereich der höheren Spannungen lineare Verläufe.

Aus der Steigung dieser Bereiche lässt sich nach der Beziehung (4.1) die differentielle Leitfähigkeit Σ ermitteln.

$$\Sigma = \frac{d \cdot \Delta j}{\Delta U} \quad (4.1)$$

So besitzt die niedrig dotierte Probe im Bereich der kleineren Spannungen bis zum Knick eine differentielle Leitfähigkeit von $4,06 \cdot 10^{-6}$ mA/Vcm. Nach dem Erreichen einer Schwellspannung von 4,7 V steigt die differentielle Leitfähigkeit auf einen Wert von $1,48 \cdot 10^{-4}$ mA/Vcm an.

Da bei der hoch dotierten Probe aus der doppellogarithmischen Darstellung der Abbildung 4.12 insgesamt drei Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen erkennbar sind, können insgesamt drei differentielle Leitfähigkeiten bestimmt werden. Bei den Spannungen bis 0,5 V beträgt die Leitfähigkeit $4,73 \cdot 10^{-6}$ mA/Vcm. Im Spannungsbereich bis 2,7 V erhöht sich die Leitfähigkeit auf einen Wert von $3,8 \cdot 10^{-5}$ mA/Vcm. Im Bereich höherer Spannungen als 2,7 V besitzt diese Probe eine differentielle Leitfähigkeit von $2,1 \cdot 10^{-4}$ mA/Vcm. Im Vergleich dazu liegen die differentielle Leitfähigkeiten von undotierten Proben mit gleicher Schichtenfolge mit $\Sigma = 3,9 \cdot 10^{-7}$ mA/Vcm unterhalb der Schwellspannungen von ca. 6 V und im Spannungsbereich oberhalb von 6 V mit $\Sigma = 1,6 \cdot 10^{-4}$ mA/Vcm um fast eine Größenordnung niedriger.

Für die Leitfähigkeiten von Einschichtbauelementen auf der Basis von Perylenderivat (2) wurden oberhalb der Schwellspannung Werte von $\Sigma = 2,4 \cdot 10^{-5}$ mA/Vcm ermittelt [8]. Insgesamt zeigt die Analyse der Strom-Spannungs-Kennlinien, dass die theoretischen Annahmen für die Beschreibung der Transportmechanismen realer organischer Bauelemente nur bedingt zutreffen.

Nach einem Aufdampfprozess liegen die organischen Schichten in amorpher Form vor [8]. Für gewöhnlich findet in solchen Systemen der elektrische Transport als Hoppingprozess statt. Dabei hüpfen die Ladungsträger von Molekül zu Molekül. Diese Theorie ist zwar auf alle organischen Halbleiter anwendbar, jedoch hängt der Formalismus für die Beschreibung der Ladungsträgerbeweglichkeiten und Leitfähigkeiten innerhalb von halbleitenden Schichten stark von der Natur und Struktur des jeweiligen organischen Materials ab. Viele Parameter wie Effekte an den Schnittstellen zwischen den Elektroden und organischen Materialien, das Vorhandensein beider Ladungsträgersorten sowie nichtstrahlende Prozesse und Verzerrung der Energieniveaus durch die Schichtgrenzeneffekte nehmen einen großen Einfluss auf die Form

der Kennlinien und die Höhe der Schwellspannungen. Auch die Vereinfachungen, dass die Sprünge innerhalb des Hoppingsprozesses unabhängig von einander sind, und in Materialien selbst nur flache Störstellen vorliegen, welche sich energetisch in der Nähe der HOMO- bzw. LUMO-Zustände befinden, können nur näherungsweise auf die realen organischen Bauelemente übertragen werden.

4.2.3 In einen Mikroresonator eingebettete organische Leuchtdioden auf der Basis des Perylenderivats (2)

Organische Leuchtdioden gewinnen in der Herstellung von Flachbildschirmen seit Jahren an Bedeutung. Auf Grund ihrer intrinsischen Eigenschaften weisen sie jedoch breite Emissionsbanden mit typischen Halbwertsbreiten um 100 nm auf. Deswegen können organische Leuchtdioden nicht ohne weitere Optimierung in der Bildschirmherstellung, in der es vor allem auf die klar definierten Farben ankommt, eingesetzt werden. Aus den Bereichen der anorganischen optoelektronischen Bauelementen ist jedoch bekannt, dass durch den erfolgreichen Einsatz von Mikro-Fabry-Perot-Reflektoren sowohl die spontane und stimulierte Lichtemission kontrolliert als auch Emissionsspektren verbessert werden können [89, 90]. Bereits 1996 berichteten Dodabalapur und Jordan über ihre Experimente auf dem Gebiet der Emissionsverbesserung von organischen Leuchtdioden auf der Basis von Bis(triphenyl)diamin (TAD) als Lochtransportschicht und mit PM 580 dotiertem Alq₃, als Emitter, durch den Einsatz einer Mikrokavität-Probenstruktur [91]. Dabei benutzten sie als unteren Spiegel einen transparenten Ti-Oxid/Si-Oxid Bragg-Reflektor und gleichzeitig als Elektrode und oberen Spiegel eine 200 nm dicke Aluminiumschicht. In den letzten Jahren wurde die Technik der Mikrokavität-LED auch in der Herstellung von organischen Leuchtdioden weiter optimiert. Dabei wurden sowohl hoch reflektierende semitransparente Metallelektroden aus Gold, Aluminium oder Silber, als auch Bragg-Reflektoren verwendet [92]. Unter Verwendung von organischen Emittermaterialien mit einer breitbandigen Emissionscharakteristik wie Alq₃ in einer Mikrokavität-Geometrie konnten Weißlicht-Leuchtdioden realisiert werden [93].

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Herstellung von organischen Leuchtdioden auf der Basis von Perylenderivat (2), welche in Mikroresonator eingebettet wurden. Die elektrischen und optischen Eigenschaften dieses Emitters wurden bereits durch Hassheider [8] und Benning [9] untersucht. Die Ausbildung kolumnarer flüssigkristalliner Phasen dieser Derivate trägt nicht zuletzt zu der viel versprechen-

den elektrischen Charakteristik dieser Substanzen für den Einsatz in der Herstellung von organischen Leuchtdioden bei. Mit einem breiten Lumineszenzband in einem Wellenlängenbereich von 550 nm bis 700 nm ist es vor allem für die Realisierung von intensiven orangen und roten Leuchtdioden von besonderem Interesse. In den nachfolgenden Teilabschnitten werden nun die Ergebnisse dieser Arbeit aus den Experimenten auf dem Gebiet der MOLED präsentiert.

4.2.4 Simulation von Emissionsspektren zur Selektion optimaler Parameter für die Herstellung einer Mikrokavität-OLED

Bei der Herstellung von Mikroresonator-OLEDs werden die organischen Schichten zwischen zwei Spiegeln aufgedampft (Kap. 2). In den meisten Fällen wird auf der einen Seite des Resonators ein selektiver Braggspiegel und auf der anderen Seite ein hoch reflektierender Metallspiegel verwendet, der auch gleichzeitig als obere Elektrode genutzt werden kann. Es können OLEDs sowohl in der Standardmikroresonator-Geometrie (Lichtaustritt durch ein transparentes Bragg-Substrat) als auch in der Invertgeometrie realisiert werden. Zur Berechnung der Ausbildung von resonanten Moden in einer Mikrokavität unter der Berücksichtigung, dass für die Phasen eines Durchgangs in der Kavität ein Vielfaches von 2π gelten muss, haben Djurišić und Rakić die Beziehung (4.2) aufgestellt [94].

$$\sum_i \frac{4\pi d_i n_i}{\lambda} - \phi_M - \phi_B = 2m\pi \quad (4.2)$$

Die Summe läuft über alle in der Kavität enthaltenen Schichten (Index i) mit der jeweiligen Schichtdicke d_i , und dem jeweiligen Brechungsindex n_i und bildet somit die Kavität-Länge L . Für die Phasenänderung am Metallspiegel ϕ_M bzw. am Braggspiegel ϕ_B kann näherungsweise π angenommen werden [95]. Falls alle Schichten denselben Brechungsindex $n_i = n$ besitzen, kann die Formel (4.2) zu einer Beziehung zwischen der Kavität-Länge L und der zu verstärkenden Emissionswellenlänge λ vereinfacht werden.

$$L = \frac{(m+1)\lambda}{2n} \quad (4.3)$$

Das Emissionsspektrum einer Mikroresonator-OLED $I_{cav}(\lambda)$ wurde in [91] wie folgt beschrieben:

$$I_{cav}(\lambda) = f(\lambda) \cdot I_{noncav}(\lambda). \quad (4.4)$$

$$I_{cav}(\lambda) = \frac{1 + R_M + 2\sqrt{R_M} \cos\left(\frac{4\pi z}{\lambda} + \phi_{top}\right)}{1 + R_M R_B - 2\sqrt{R_M R_B} \cos\left(\frac{4\pi L}{\lambda} - \phi_{top} - \phi_{bot}\right)} \cdot I_{noncav}(\lambda) \quad (4.5)$$

Aus Gleichung (4.4) geht hervor, dass das Emissionsspektrum einer Mikrokapazität-OLED jeweils von der Reflektivität des Metall- bzw. Braggspiegels R_M bzw. R_B , der Entfernung z der Emissionsfläche von dem Metallspiegel, der Kapazität-Länge L und dem Emissionsspektrum ohne Kapazitättaufbau $I_{noncav}(\lambda)$ abhängt. Basierend auf Formel (4.3) wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Maple-Programm geschrieben, um den erwarteten Einfluss einzelner Faktoren, wie die Spiegelreflektivität, Entfernung der Emissionsschicht vom Metallspiegel und die Kapazität-Länge, auf das resultierende Emissionsspektrum zu berechnen. Vorher wurde jedoch eine Referenz-OLED auf einem ITO- Glas-Substrat aus 30 nm TPD und 45 nm Perylenderivat (2) und

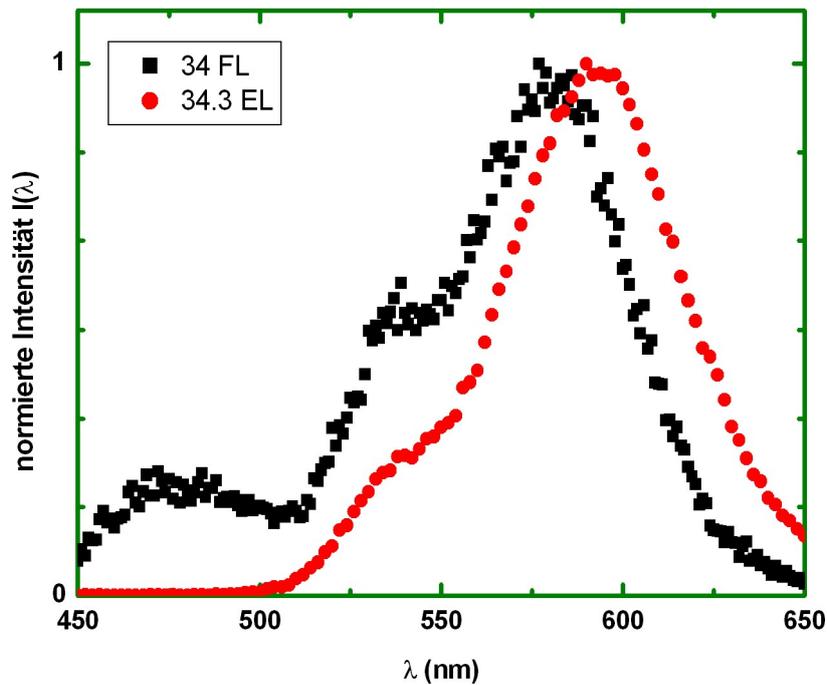


Abbildung 4.13: Fluoreszenz- und Elektrolumineszenz-Spektren einer Referenz-Probe aus 30 nm TPD und 45 nm Perylenderivat (2)

120 nm Aluminium als obere Elektrode hergestellt, um den Wellenlängenbereich des Fluoreszenz- bzw. Elektrolumineszenzmaximums bestimmen zu können. In Abbildung 4.13 ist jeweils die auf den Emissionspeak des Perylenderivates (2) normier-

te Fluoreszenz (schwarze Quadrate) bzw. Elektrolumineszenz (rote Kreise) dieser Referenz-OLED als Funktion der Wellenlänge λ dargestellt. Sowohl die Fluoreszenz- als auch die Elektrolumineszenzmessung erfolgte in einem Wellenlängenbereich von 450 nm bis 650 nm. In beiden Spektren ist ein breiter Emissionspeak des Perylen-derivates (**2**) mit einem Fluoreszenz- bzw. Elektrolumineszenzmaximum bei 580 nm bzw. 590 nm deutlich zu sehen.

In ersten Simulationen wurde der Einfluss der Kavität-Länge auf das Emissionsspektrum durch die Betrachtung des Faktors $f(\lambda)$ der Gleichung (4.4) für unterschiedliche Kavität-Längen im Bereich der Emitter-Emissionswellenlänge von 550 nm-650 nm untersucht.

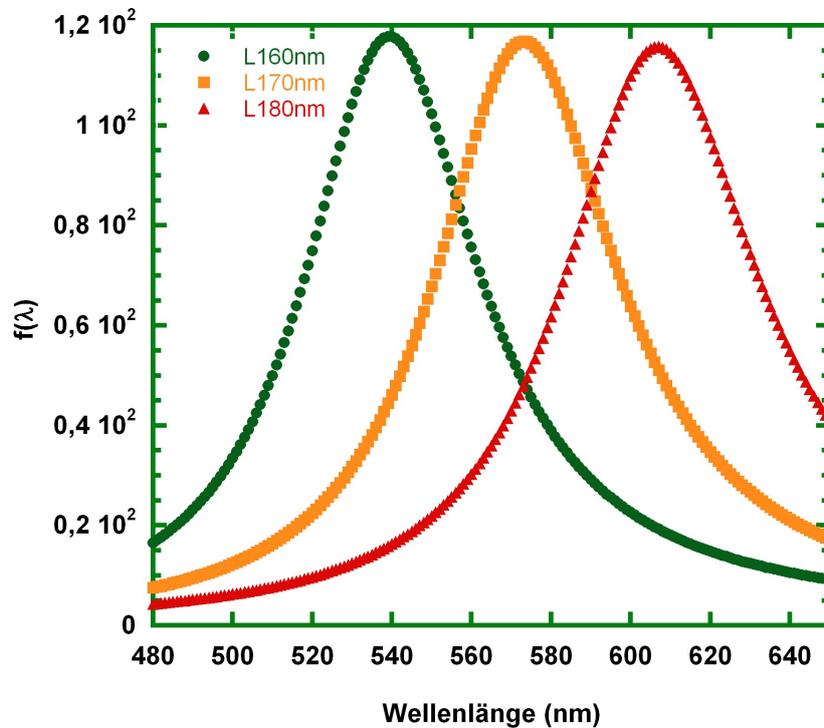


Abbildung 4.14: Ergebnisse der Simulationen des jeweiligen Faktors f nach Gleichung (4.4) als Funktion der Wellenlänge für drei unterschiedliche Kavität-Längen $L=160$ nm (grüne Kreise), $L=170$ nm (gelbe Quadrate) und $L=180$ nm (rote Dreiecke). Simuliert wurde für eine Mikrokavität mit der Reflektivität des Metallspiegels $R_M = 0,7$, der Reflektivität des Braggspiegels $R_B = 0,99$ und mit einer Position $z=40$ nm der Emissionsschicht vom Metallspiegel

In Abbildung 4.14 sind die Simulationsspektren des Faktors $f(\lambda)$ für drei unterschiedliche Kavität-Längen $L_1=160$ nm $L_2=170$ und $L_3=180$ nm für den Wellenlängen-

bereich von 480-640nm in einem Diagramm zusammengefasst. Für diese Simulationen wurden eine Reflektivität des Metallspiegels von $R_M=70\%$, eine Reflektivität des Braggspiegels von $R_B=99\%$ und eine Entfernung der Emissionsschicht von der Metallelektrode von $z=40$ nm angenommen. Aus dieser Abbildung wird deutlich, dass der Faktor $f(\lambda)$ mit größer werdender Kavität-Länge erwartungsgemäß eine Rotverschiebung erfährt. In Ref. [94] wurde gezeigt, dass für die Bedingung der resonanten Moden der Nenner der Gleichung (4.4) gegen Null streben muss. Zusätzlich sollte die Emissionsfläche in einem Abstand $z \approx \frac{L}{4} < z \leq \frac{L}{2}$ von dem Metallspiegel liegen, um so mit dem Maximum der Antinode der stehenden Welle übereinzustimmen. Für OLEDs mit Perylenderivaten als Emittter sind Schichtdicken um 40 nm besonders gut geeignet [8]. Diese Schichtdicken erfüllen näherungsweise die Bedingung $\frac{L}{4} < z < \frac{L}{2}$ für die Entfernung z des Emissionsbereiches von dem Metallspiegel, bezogen auf die Wellenlänge des Emissionsmaximums des eingesetzten Perylenderivates. Somit ist es von besonderem Interesse zu sehen, wie der Parameter z aus der Beziehung (4.4) die Form des Emissionsspektrums bei den Schichtdicken d des Emitters mit $20nm \leq d \leq 60nm$ beeinflusst. Dazu wurden mehrere Simulationen durchgeführt. Dabei wurden für die beiden Spiegel die gleichen Werte der Reflektivitäten angenommen wie auch für die Simulationen der Spektren aus der Abbildung 4.14, nämlich für die Reflektivität des Metallspiegels $R_M = 70\%$ und für die Reflektivität des Braggspiegels $R_B = 99\%$. Die Länge der Kavität betrug bei dieser Simulation 176 nm.

Im Diagramm 4.15 ist der jeweilige Verlauf des simulierten Faktors $f(\lambda)$ als Funktion der Wellenlänge für die Abstände $z=20$ nm, $z=40$ nm und $z=60$ nm dargestellt. Die Simulationen des jeweiligen Faktors $f(\lambda)$ als Funktion der Wellenlänge zeigen, dass für die Abstände $z = 20nm$ (rote Dreiecke) und $z = 40$ (blaue Kreise) und $z = 60nm$ (grüne Rauten) eine Verschmälerung des Spektrums und eine geringen Zunahme der Intensität eintreten.

Im Kapitel 3 wurden der Aufbau und das jeweilige Reflexionsverhalten der zur Verfügung stehenden Braggspiegelsubstrate beschrieben. Es wurden Reflektivitäten im Bereich von 90% für $\text{SiN}_3/\text{SiO}_2$ Braggspiegel und 99% bei den Ti_2SiO_2 Braggspiegel gemessen. In den nächsten Simulationen wird nun der Einfluss des Parameters der Reflektivität des Metallspiegels auf den Verlauf des Faktors $f(\lambda)$ der Formel (4.4) analysiert. Dazu wurden für alle Simulationen ausgehend von den Ergebnissen der Abbildungen 4.14 und 4.15 die Kavität-Länge $L=176$ nm, der Abstand des Emissionsbereiches von dem Metallspiegel $z=40$ nm

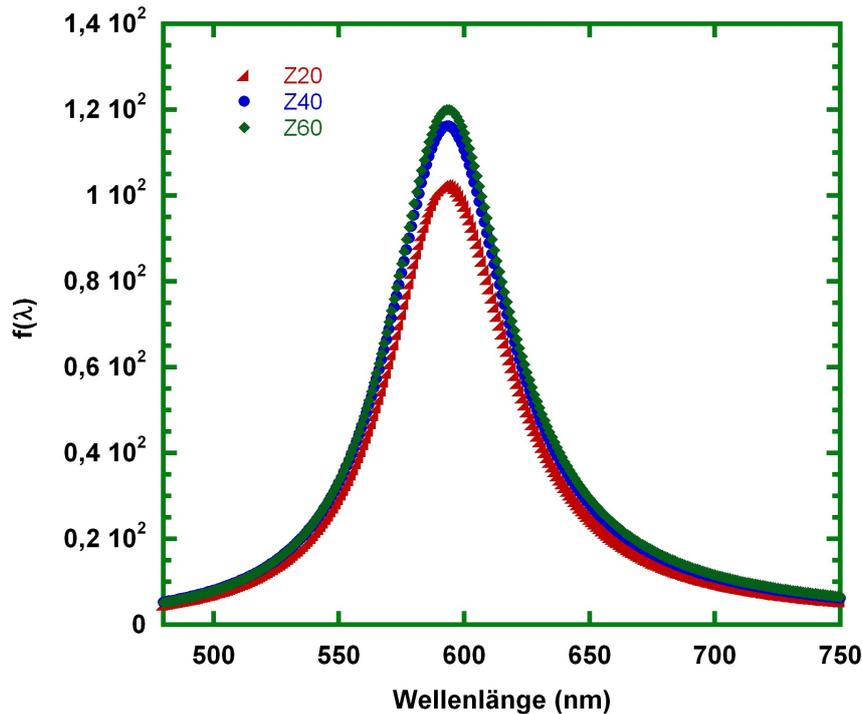


Abbildung 4.15: Simulationen des Faktors $f(\lambda)$ aus Gleichung (4.4) für jeweils drei unterschiedliche Werte $z=20$ nm (rote Dreiecke), $z=40$ nm (blaue Kreise) und $z=60$ nm (grüne Rauten) der Entfernung des Emissionsbereiches von dem Metallspiegel. Die Simulation erfolgte für eine Kavität-Länge von 176 nm, Metallspiegelreflektivität $R_M = 0,7$ und Braggspiegelreflektivität $R_B = 0,99$.

und die Reflektivität des Braggspiegels auf $R_B = 99\%$ festgelegt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abbildung 4.16 dargestellt.

Das Diagramm 4.16 zeigt, dass mit zunehmender Reflektivität des Metallspiegels die Intensität des Faktors f der Gleichung (4.4) deutlich ansteigt. So ist der Anstieg der Intensität für eine Reflektivität des Metallspiegels von $R_M = 90\%$ um einen Faktor 20 größer als die maximale Intensität für einen Wert $R_M = 60\%$.

Im Kapitel 2 wurde gezeigt, dass dicke Aluminiumschichten im sichtbaren Bereich Reflektivitäten von 90% bis 93% aufweisen. Unter realen Bedingungen in der Herstellung organischer optoelektronischer Bauelementen ist die Reflektivität von 93% für einen Aluminiumspiegel nicht erreichbar, da die Oberflächen organischer Schichten deutlich rauher sind im Vergleich zu anorganischen Bauelementen.

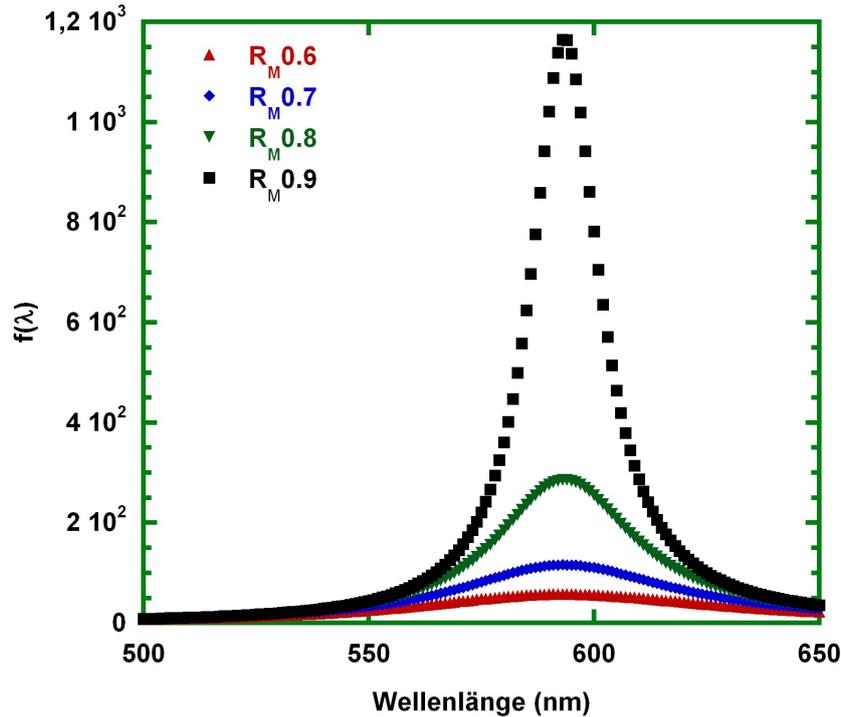


Abbildung 4.16: Simulationen des jeweiligen Faktors $f(\lambda)$ als Funktion der Wellenlänge für vier unterschiedliche Reflektivitäten des Metallspiegels $R_M = 0,6$ (rote Dreiecke), $R_M = 0,7$ (blaue Rauten), $R_M = 0,8$ (grüne Dreiecke) und $R_M = 0,9$ (schwarze Quadrate). Die Werte für die Kavität-Länge $L=176$ nm, den Abstand des Emissionsbereiches von dem Metallspiegel $z=40$ nm und die Reflektivität des Braggspiegels $R_B = 0,99$ wurden aus den Simulationen der Abbildung 4.15 übernommen.

Des Weiteren ist anzumerken, dass die Reflektivität einer Metallschicht mit kleineren Schichtdicken abnimmt. So können unter realen Bedingungen für semitransparente Metallfilme Werte für die Reflektivitäten im Bereich von 60% bis 70% angenommen werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass Silberspiegel im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts von 500 nm bis 700 nm mit Reflexionswerten um 98% deutlich höhere Reflektivitäten zeigen als Aluminium. Aber auch hier sind aufgrund des Herstellungsprozesses negative Einflüsse auf die resultierende Reflektivität nicht auszuschließen. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass unter realen Herstellungsbedingungen folgende Parameter für das Design einer Mikrokavität-OLED auf der Basis von Perylenderivat (2) in Frage kommen: die Reflektivitäten der Metallspiegel sollten im Bereich zwischen 60% und 70% liegen. Da das Emissionsmaximum dieses Emitters um 600 nm liegt, sollten Kavität-Längen zwischen 170 nm und 180

nm realisiert werden, und damit verbunden lässt sich der Abstand der Emissionschnittfläche auf 40 nm festlegen. Für die Reflektivität der Braggspiegel wurde bei den Simulationen der Maximalwert von 99% angenommen. Es ist durchaus möglich, Braggspiegel in dieser Qualität herzustellen. Da jedoch bei der Herstellung von Mikrokavität-Leuchtdioden, auf die im nachfolgenden Unterabschnitt noch genauer eingegangen wird, eine dünne semitransparente Metallschicht als Anode auf den Braggspiegel aufgebracht werden muss, ist auch im Fall der Braggspiegel unter realen Bedingungen von einer Reduzierung des Reflexionswertes auszugehen.

4.2.5 Mikrokavität: Proben-Design

Im vorherigen Abschnitt wurden Simulationen zu den Mikrokavität-Eigenschaften der Emissionsintensität beschrieben. In diesem Abschnitt wird kurz das Design und die Herstellung von organischen Mikrokavität-Leuchtdioden diskutiert.

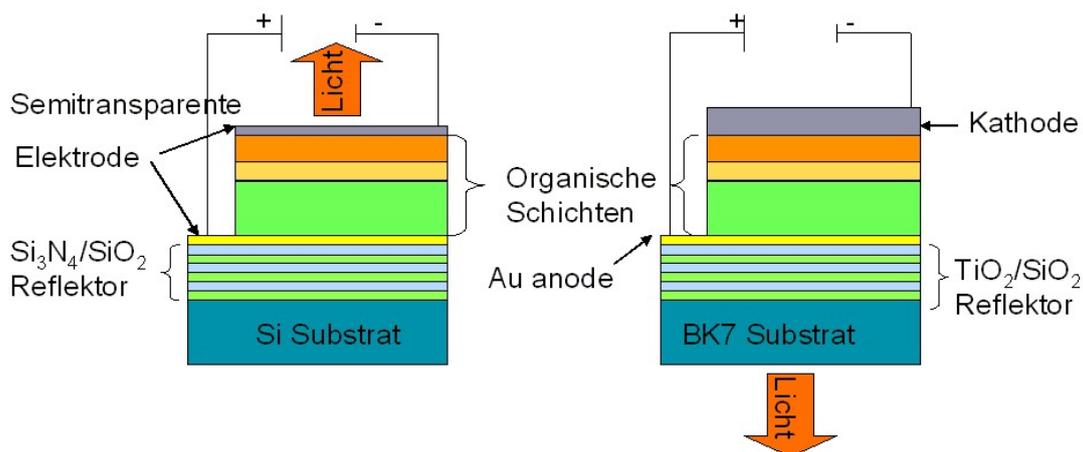


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung der realisierten Probenstrukturen. links: Mikrokavität-OLED in Invertprobengeometrie mit einem unteren Spiegel aus $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$. Rechts: Standard-Mikroresonator-Probengeometrie mit einem transparenten Spiegel aus $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Zur Realisierung von Mikrokavität-Strukturen standen zwei unterschiedliche Typen von Braggspiegelsubstraten zur Verfügung (Kap. 3). Damit konnten sowohl MOLEDs in Standard-Mikroresonatorprobengeometrie mit der Lichtemission auf der Seite des transparenten $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Substrates als auch in der Invertprobengeometrie mit den $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ Bragg-Substraten mit der Lichtemission an der Seite der semitransparenten Anode hergestellt werden (Abb. 4.17). Der Vorteil der durchsichtigen

TiO₂/SiO₂ Braggspiegeln besteht darin, dass im Gegensatz zu den undurchsichtigen Si/Si₃N₄/SiO₂ Substraten nur eine semitransparente Elektrode aufgedampft werden muss. Die Schichtdicke der oberen Elektrode, die zugleich auch den zweiten Spiegel darstellte, betrug für die Standard-Mikroresonatorprobengeometrie 120 nm. Als Kathodenmaterial wurden sowohl Silber als auch Aluminium verwendet. Eine semitransparente Goldschicht bildete zusammen mit dem leitfähigen Polymer Clevios P die Anode. Zwischen diese zwei Elektroden wurden in einem PVD-Prozess die organischen halbleitenden Schichten aufgedampft.

4.2.6 Einfluss der metallischen Elektroden auf das Reflexionsverhalten der verwendeten Braggspiegel

Zur Herstellung von semitransparenten Metallspiegeln wurden sowohl Silber oder Aluminium verwendet. Beide Metalle wurden jeweils in einem PVD-Prozess bei Aufdampfzeiten um 2-5 Å/s und einem Druck um 5·10⁻⁵ mbar auf den organischen Schichten abgeschieden. Die höheren Aufdampfzeiten sind mit einer deutlich höheren Verdampfungstemperatur verbunden und damit mit deutlich höherer Temperatur der Metallteilchen beim Erreichen der ungeheizten organischen Fläche. Dies könnte aufgrund einer nicht ausschließbaren Beschädigung der Probenoberfläche, sowohl durch zusätzlich auftretende Verspannungen der abgeschiedenen Metallschicht beim Abkühlen an der Probenoberfläche als auch durch eine hohe Temperatur, die Qualität der Spiegel und der fertigen MOLED verschlechtern. Aus diesem Grund sind höhere Aufdampfzeiten als 5 Å/s nicht zu empfehlen.

In Abbildung 4.18 ist der Reflexionsverlauf $I(\lambda)$ eines 18nm dünnen Silberspiegels in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 800 nm dargestellt. Die Reflektivität dieses Spiegels wurde in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 800 nm gemessen. Im Wellenlängenbereich von 400 nm bis ca. 520 nm steigt die Reflektivität dieses Spiegels von ca. 40% auf 60%.

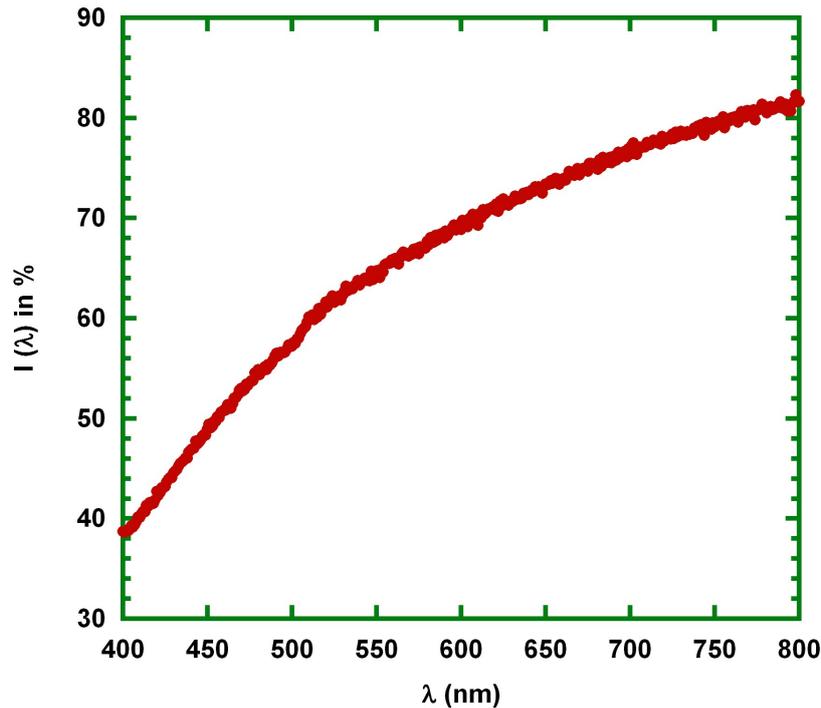


Abbildung 4.18: Reflexionsverhalten eines 18 nm dicken Silberspiegels auf einem Glas-Substrat, gemessen in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 800 nm

In dem Wellenlängenbereich von 520 nm bis 800 nm erfährt die Reflektivität einen weiteren kontinuierlichen Anstieg von 60% auf rund 80%. Wie aus Abb. 4.13 hervorgeht, zeigt der in dieser Arbeit eingesetzte Emitter eine Elektrolumineszenz im Wellenlängenbereich von 510 nm bis 650 nm. In diesem Wellenlängenbereich besitzt die 18 nm dünne Silbermetallschicht eine Reflektivität zwischen 60% und 70%. Erwartungsgemäß kann die Reflektivität eines Metallspiegels durch das Aufdampfen größerer Schichtdicken erhöht werden (Abb. 4.19). Besitzt eine 28 nm dünne Silberschicht (blaue Kreise) im Wellenlängenbereich von 550 nm bis 750 nm eine Reflektivität zwischen 65% und 70%, so kann durch die Erhöhung der Silberschichtdicke von 28 nm auf 50 nm im gleichen Wellenlängenbereich eine Reflektivität zwischen 85% bis 92% (rosa Rauten) erzielt werden. Silberschichtdicken, die größer als 50 nm sind, zeigen Reflektivitäten von rund 98% und besitzen keine Semitransparenz mehr (Abb. 4.20).

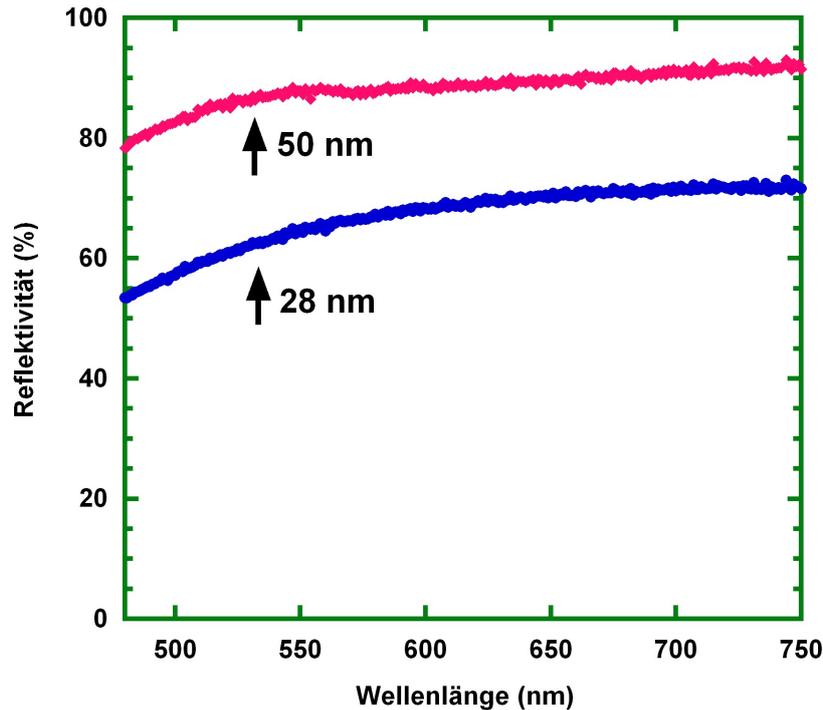


Abbildung 4.19: Vergleich der Reflektivitäten einer 28nm (blaue Kreise) und einer 50nm (rosa Rauten) dicken Silberschicht auf Glas-Substrat

In Abbildung 4.20 ist jeweils der Verlauf der Reflektivität eines reinen Braggspiegels aus $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ (blaue Rechtecke), des gleichen Spiegels nach dem Aufdampfen von einer ca. 18 nm dicken Silberschicht (rote Kreise) und nach dem Aufdampfen einer 55 nm dicken Silberschicht (grüne Dreiecke) als Funktion der Wellenlänge in einem Diagramm dargestellt. Es wird deutlich, dass eine dickere Silberschicht maximal 5% an Licht transmittieren bzw. absorbieren kann, während rund 95% reflektiert werden. Somit besitzt sie nicht genügend Transparenz, um die Wellenlängen-selktiven Reflexionseigenschaften des darunter liegenden Braggspiegels für die Herstellung von Mikrokavität-Leuchtdioden nutzen zu können.

Da für die Herstellung von Leuchtdioden mit Mikrokavität-Design semitransparente Spiegel benötigt werden, wurden für die Realisierung des zweiten Spiegels Silber- bzw. Aluminiumschichtdicken im Bereich zwischen 18 nm bis 28 nm auf die organischen Schichten aufgedampft. Als Anode wurde entweder eine Kombination aus dem leitfähigen Polymer Clevios P und einer darauf abgeschiedenen ca. 7 nm dünnen Goldschicht oder nur ca. 7 nm dünne Goldschicht verwendet.

Durch die Messung der Reflektivität sowohl eines reinen Braggspiegels aus $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

als auch eines mit 7 nm dicken Goldschicht bedampften Braggspiegels wurde der Einfluss einer Goldbedampfung auf das Reflexionsverhalten von eingesetzten dielektrischen Spiegel untersucht.

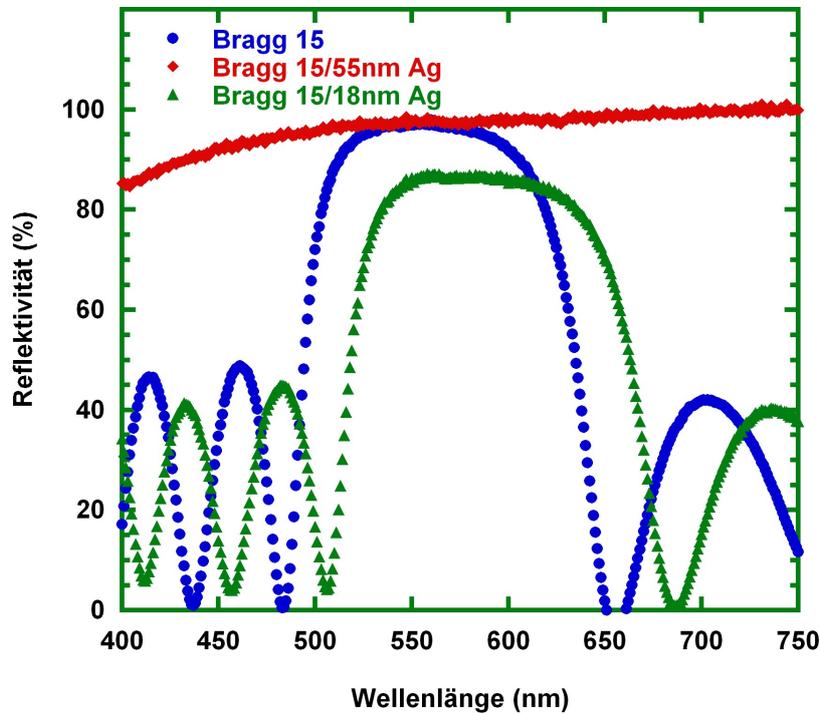


Abbildung 4.20: Reflexionsverlauf eines reinen dielektrischen Braggspiegels aus $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ (blaue Rechtecke), des gleichen $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ -Braggspiegels mit jeweils 18 nm dicken Silberschicht (rote Kreise) und 55 nm dicken Silberschicht (grüne Dreiecke)

In Abbildung 4.21 ist die jeweilige Reflektivität als Funktion der Wellenlänge in einem Wellenlängenbereich von 500 nm bis 750 nm dargestellt. Der reine Braggspiegel (blaue Kreise) aus einem $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Schichtensystem besitzt in dem Wellenlängenbereich von 530 nm bis 640 nm eine Reflektivität von ca. 95%-98%. Durch das Aufdampfen einer dünnen Goldschicht auf diesen Braggspiegel ändert sich leicht die Phase beim Übergang aus einem optisch dünneren ins optisch dichtere Medium, was zur Änderung im Reflexionsverhalten des mit Gold bedampften Braggspiegels (rosa Rechtecke) im Vergleich zum reinen Braggspiegel führt. In Abb. 4.21 sind leichte Veränderungen in der Form, Lage und Breite des Reflexionsbandes, und insgesamt eine Reduktion der Reflektivität mit einem maximalen Wert von ca. 85%, zu beobachten. Der Bereich des Reflektivitätsmaximums besitzt einen unsymmetrischen Verlauf in einem Wellenlängenbereich von 580 nm bis 610 nm. Um Phasenverschie-

bungen durch die Bedampfung mit einer metallischen Anodenschicht zu vermeiden, bzw. möglichst klein zu halten, sollte bei der Herstellung von organischen Mikrokavität-Leuchtdioden die an die Braggspiegel angrenzende Metallschicht möglichst dünn sein.

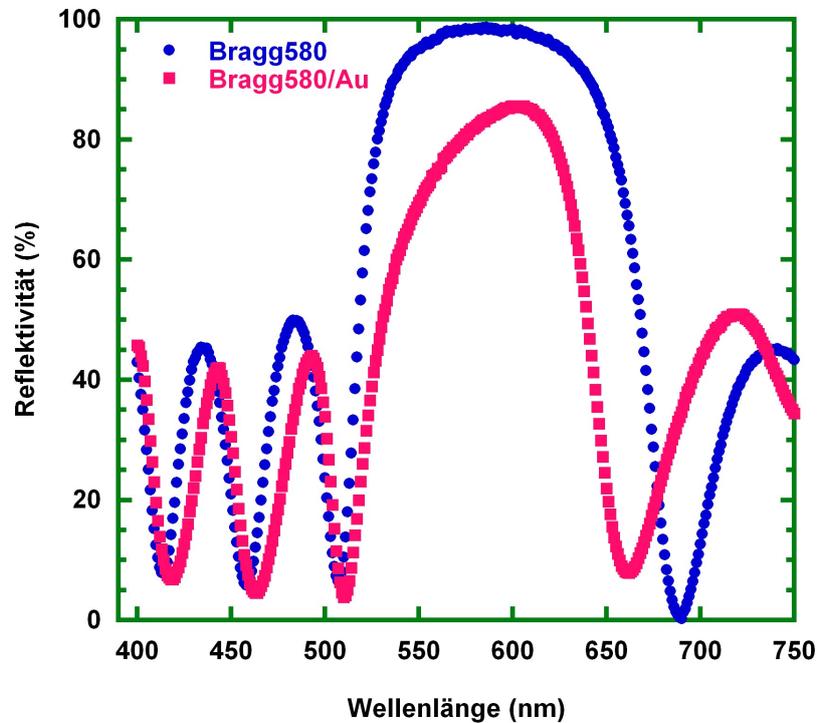


Abbildung 4.21: Verlauf der Reflektivität eines Braggspiegels aus $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ohne (blaue Kreise) und mit 7 nm dünner Goldschicht (rosa Rechtecke), in einem Wellenlängenbereich von 390 nm bis 750 nm

4.2.7 Fluoreszenz-Charakterisierung

Sowohl die grundlegenden theoretischen Überlegungen in Bezug auf MOLEDs (Abschnittes 4.2.4) als auch das in dieser Arbeit realisierte Proben-Design (Kapitel 4.2.5) wurden bereits oben beschrieben. Aus diesen Überlegungen lassen sich insgesamt zwei entscheidende Regeln für den Aufbau von MOLED aufstellen [96]:

- 1) Bei der Herstellung des Kavität-Bereiches ist eine kleinere Kavität-Länge zu bevorzugen. In der Regel liegt diese in erster Näherung bei $L_{cav} = \frac{\lambda}{2n}$.
- 2) Die Absorptionsverluste in der aktiven Region sollten möglichst klein sein.

Fluoreszenz-Charakterisierung der Mikroresonator-Proben mit Alq₃ als Emitter

In ersten Experimenten dieser Arbeit wurden MOLEDs auf der Basis von Alq₃ unter der Beachtung der oben aufgeführten Designregeln hergestellt, um das nötige Know-How wie das Aufdampfen der organischen Schichten und deren Dotierung für die späteren Bauelemente auf der Basis von Perylenderivat (**2**) als Emitter zu erarbeiten und anzuwenden. Es wurden gleichzeitig Referenzproben auf ITO und Standard-Mikrokavitätproben auf BK7/TiO₂/SiO₂ hergestellt.

Der Emitter Alq₃ ist für seine breite Emissionsbande in einem Wellenlängenbereich von 450 nm bis 600 nm mit einem Maximum um 520 nm bekannt. Mit Hilfe der Formel (4.2) wurde eine Kavität-Länge von 153 nm berechnet. Da die organischen Substanzen meist nah beieinander liegende Brechungsindexwerte aufweisen, wurde für die Bestimmung dieser Kavität-Länge für alle eingesetzten Organika ein Brechungsindex von 1,7 angenommen.

In einem PVD-Prozess wurden 110 nm mTDATA : F₄-TCNQ, 10 nm TPD und 33 nm Alq₃ aufgedampft. Eine 25 nm dünne Silberschicht bildete den oberen Spiegel. Durch die Messungen der Fluoreszenzspektren in einer 180° Anordnung zwischen dem Anregungslicht und dem Detektor an fertigen Referenzproben und Standard-Mikrokavitätproben, wurde der Einfluss des Mikroresonator-Probendesigns auf die Emissionseigenschaften dieser Proben untersucht.

In Abbildung 4.22 sind ein Fluoreszenzspektrum einer Referenzprobe ohne Mikrokavität, ein Fluoreszenzspektrum einer Mikrokavität-Probe in Standardgeometrie und ein nach der Gleichung (4.4) simuliertes Spektrum in einem Diagramm zusammengefasst. Aufgetragen ist die Fluoreszenzintensität $I(\lambda)$ als Funktion der Wellenlänge λ . Das Maximum des Fluoreszenzspektrums der Mikrokavität-Probe (blaue Rechtecke) ist gegenüber dem Maximum des Fluoreszenzspektrums der Standardprobe leicht rot verschoben.

Da bei der Herstellung von Mikrokavität-Proben die Kavität-Längen der ersten Mode $m = 1$ realisiert wurden, können bereits leichte Schwankungen im Aufdampfprozess diese Rotverschiebung verursacht haben. Bereits ein Schichtdickenunterschied von 5 nm zwischen dem angezeigten Schichtdickenwert und dem tatsächlich vorhandenen führt bei den Kavität-Proben für die erste verstärkte Mode zu einer Verschiebung des Intensitätsmaximums von ca. 15 nm.

Um die Unterschiede zwischen der beabsichtigten und der realisierten Schichtdicke möglichst gering zu halten, empfiehlt es sich, die organischen Schichten bei kleineren Aufdampfraten abzuscheiden. Damit wird zum einen eine homogenere Verteilung der Substanz auf dem Substrat garantiert und zum anderen werden die Schwankungen in der angezeigten Aufdampfrate des Schichtdickenmessgerätes gering gehalten. Die optische Welle kann eine gewisse Eindringtiefe $L_{penetration}$ (Gl. (4.6)) in den Spiegelmaterialien aufweisen und damit ebenfalls zur einer leichten Vergrößerung der Kavität-Länge beitragen.

$$L_{penetration} \approx \frac{L_1 + L_2}{4} \cdot \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (4.6)$$

Dabei sind L_1 , n_1 und L_2 , n_2 die Schichtdicke und der Brechungsindex des jeweiligen Dielektrikums.

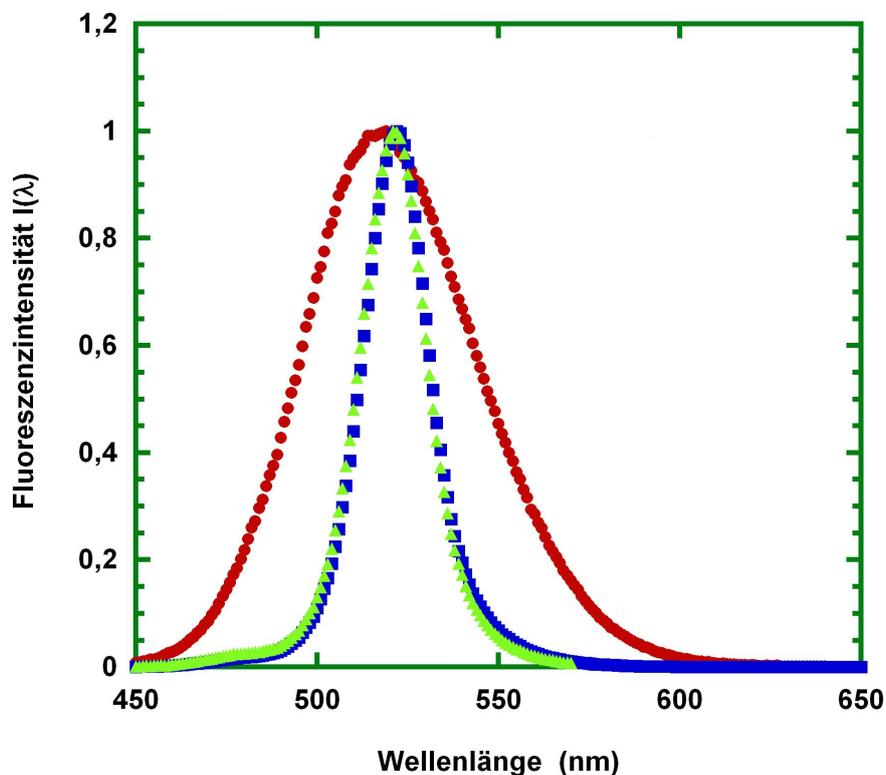


Abbildung 4.22: Fluoreszenzcharakterisierung einer Referenzprobe und einer Standard-Mikrokavität-Probe auf der Basis von Alq_3 als Emitter auf $\text{BK7}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$; Fluoreszenz einer Referenzprobe (rote Kreise); Fluoreszenz einer in einen Mikrokavität eingebetteten Probe in Standard-Mikrokavitätgeometrie (blaue Rechtecke) und Simulation der Mikrokavität-Emission (grüne Dreiecke)

Für die verwendeten dielektrischen Schichten kann diese Eindringtiefe auf 6 nm abgeschätzt werden. Aus der weiteren Betrachtung der Spektren der Abbildung 4.23 ist eine Verminderung der Breite der Fluoreszenzbande der Mikrokavität-Probe in Standardgeometrie gegenüber der Referenzprobe deutlich zu sehen.

Die Auswertung der Halbwertsbreiten ergab für die Referenzprobe einen Wert von 60 nm. Durch den Einsatz eines Mikroresonatorprobenaufbaus konnte eine Reduzierung dieser Halbwertsbreite von 60 nm auf ca. 21 nm realisiert werden. Beim Vergleich des Fluoreszenzspektrums mit der Simulation (grüne Dreiecke) wird eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Spektren sichtbar.

Fluoreszenz-Charakterisierung der Mikroresonator-Proben mit Perylenderivat (2) als Emitter

Im nächsten Schritt galt es nun die Mikrokavität-Proben mit dem Perylenderivat (2) herzustellen und zunächst deren optische Eigenschaften mittels Fluoreszenzspektroskopie zu untersuchen, um somit optimale Schichtdicken für spätere MOLEDs zu erhalten. In diesem Fall musste zuerst die benötigte Kavität-Länge für das Emissionsmaximum des Perylenderivats ($\lambda_{max} \approx 590$ nm) ermittelt werden. Danach wurde diese Kavität-Länge durch die Kombination von eingesetzten Lochinjektions- bzw. Transportschichten und Emissionsschicht aufgedampft. Den größten Teil bildete der mit F₄-TCNQ dotierte Lochleiter mTADATA. Darauf wurden zunächst 10 nm TPD, gefolgt von 45 nm Perylenderivat (2) aufgedampft. Den oberen Spiegel bildete entweder eine 20 nm bis 28 nm dicke Silberschicht (Standard-Mikroresonatorgeometrie) oder eine 100 nm dicke Silberschicht für MOLEDs in der Invertgeometrie.

Für eine Kavität-LED ist die winkelabhängige Emissionscharakteristik von großer Bedeutung. Durch die Messung der Fluoreszenz als Funktion des Winkels wurde diese Abhängigkeit für Standard-MOLEDs (Braggspiegel aus BK7/TiO₂/SiO₂) auf der Basis von Perylenderivat (2) untersucht.

Auch in diesem Fall erfolgte die Messung in der 180° Anordnung zwischen der Anregungslichtquelle und der Detektionseinheit. Die Anregungswellenlänge betrug 380 nm und die Spektren wurden in einem Wellenlangebereich von 520 nm bis 620 nm aufgenommen. Die Integrationszeit betrug eine Sekunde und die Integrationsschrittweite $\delta\lambda=1$ nm. In der Abbildung 4.23 befinden sich drei Emissionsspektren, detektiert bei $\theta = 0^\circ$ (rote Kreise), $\theta = 15^\circ$ (grüne Rauten) und $\theta = 30^\circ$ (blaue Dreiecke).

Die Auswertung der Halbwertsbreiten ergab Werte für $\Delta\lambda_{HWB}$ von ca. 21 nm bis ca. 30 nm. Dies entspricht einer Verminderung der spektralen Breiten um den Faktor drei gegenüber der Fluoreszenzcharakteristik einer Referenz-OLED ohne Kavitätaufbau. Zudem ist eine deutliche Blauverschiebung des Emissionsmaximums von 578 nm für die Messung bei $\theta = 0^\circ$ zu 548 nm für eine Winkeleinstellung von 30° sichtbar. Zusätzlich zu dieser Blauverschiebung ist eine Abnahme der Fluoreszenzintensität zu verzeichnen.

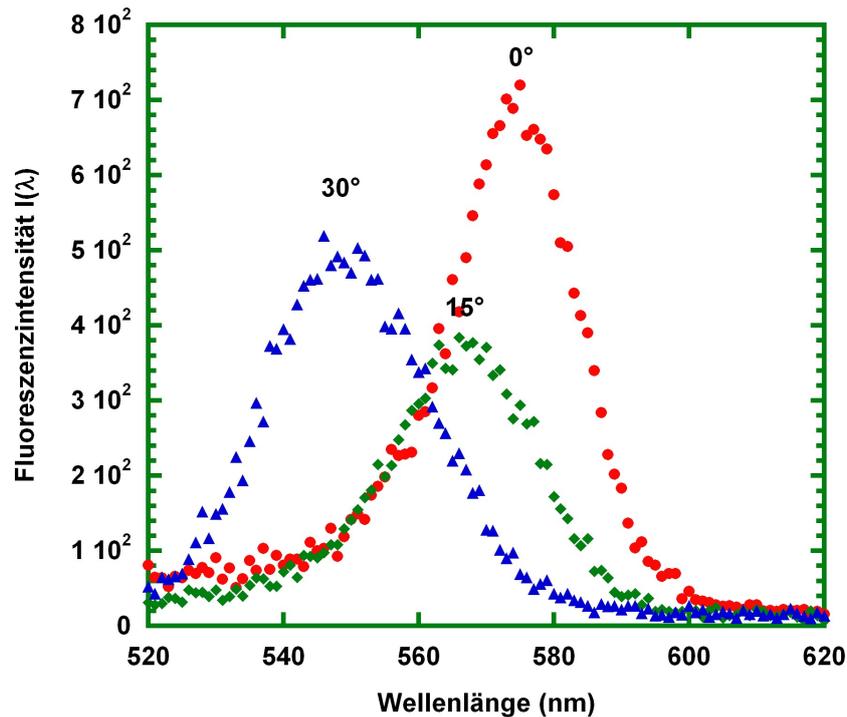


Abbildung 4.23: Fluoreszenzspektren einer Kavitätprobe mit Perylenderivat (2) mit Standard-Probengeometrie (BK7/TiO₂/SiO₂-Braggspiegel-Substrat) gemessen bei drei unterschiedlichen Winkeln $\theta=0^\circ$, $\theta=15^\circ$ und $\theta=30^\circ$

Sowohl die Intensitätsabnahme, als auch die Wellenlängenverschiebung, konnten mit dem bloßen Auge nicht festgestellt werden. Der Grund für diese Wellenlängenverschiebung liegt sowohl in der Winkelabhängigkeit des Braggreflektors, als auch in der Änderung der optischen Länge mit der Variation des Winkels.

Die Abhängigkeit der ausgestrahlten Emission von dem Ausstrahlwinkel wurde in zahlreichen Arbeiten beschrieben. Mit größer werdendem Winkel θ verschiebt sich das Emissionsmaximum zu kleineren Wellenlängen.

Diese Verschiebung lässt sich mit der Beziehung (4.7) wiedergeben [96].

$$\lambda_{emission} = \lambda_{res} \cos \left[\arcsin \left(\frac{1}{n} \sin \theta \right) \right] \quad (4.7)$$

Dabei sind $\lambda_{emission}$ die gemessene winkelabhängige Wellenlänge des Emissionsmaximums, λ_{res} die Wellenlänge aus der Resonanzbedingung für die Kavität LED, n der Brechungsindex innerhalb der Kavität und θ der Winkel zu der Flächennormalen. Zum Vergleich sind die gemessenen Werte λ_{ex} und die nach (4.6) berechneten Werte λ_b für die Lage des Emissionsmaximums und der jeweilige Winkel θ in Tabelle 4.5 aufgelistet.

Tabelle 4.5: Werte für die gemessene und nach (4.7) berechnete Lage der Emissionswellenlänge λ_{ex} bzw. λ_b sowie spektrale Halbwertsbreite $\Delta\lambda_{HWB}$ für drei unterschiedliche Winkel θ

θ	0°	15°	30
λ_{ex} (nm)	575	566	548
λ_b (nm)	575	568	550
$\Delta\lambda_{HWB}$ (nm)	21	25	30

4.2.8 Elektrolumineszenz- und Strom-Spannungs-Charakterisierung der Mikroresonator-Leuchtdioden mit Perylenderivat (2)

In diesem Teilabschnitt werden die Ergebnisse der Elektrolumineszenzmessungen und der Strom-Spannungs-Charakterisierung an fertigen MOLED auf der Basis des Emitters Perylenderivat (2) beschrieben. Für die Herstellung dieser MOLEDs wurden die gleichen Probedesigns verwendet wie zur Charakterisierung der Fluoreszenzeigenschaften. Die Elektrolumineszenzspektren wurden in einem Wellenlängenbereich von 480 nm bis 750 nm unter Raumtemperaturbedingungen bei Spannungen um 7 V aufgenommen.

Elektrolumineszenz von MOLEDs in Standard- und Invert-Mikroresonatorgeometrie

Abbildung 4.24 zeigt einen Vergleich zwischen den Elektrolumineszenzspektren einer OLED ohne Mikrokavität-Aufbau (blaue Rechtecke) und einer in einen Mikroreso-

nator eingebetteten Leuchtdiode (rosa Rauten) in einem Wellenlängenbereich zwischen 480 nm bis 700 nm. Beide Spektren wurden auf den Emissionspeak des Perylenderivats (2) normiert. Als Substratmaterial wurde ein $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ -Braggspiegel verwendet.

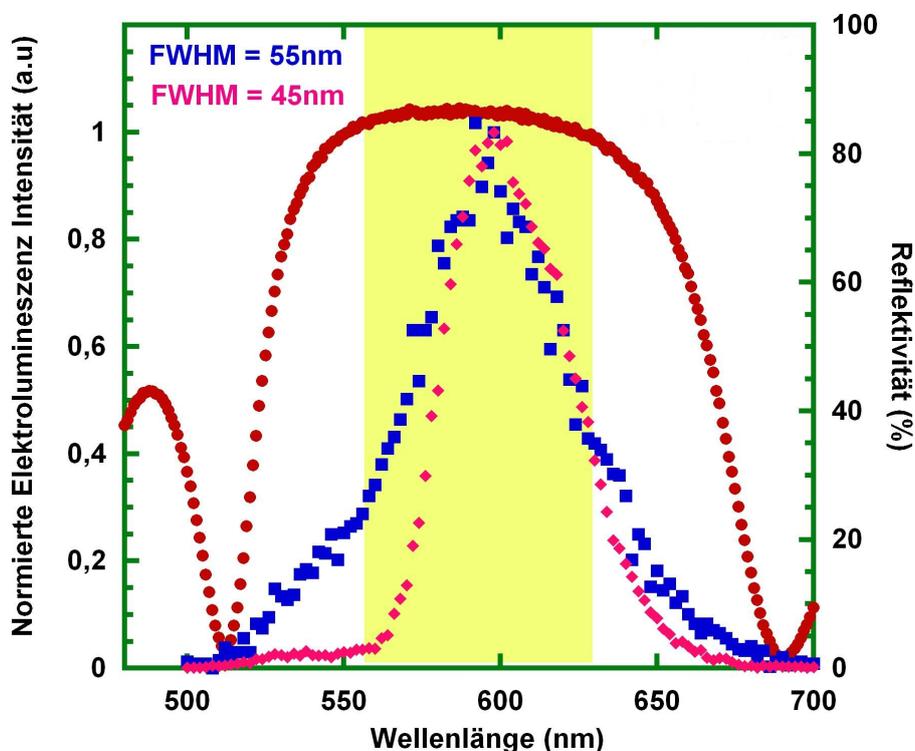


Abbildung 4.24: Vergleich der auf den Emissionspeak des eingesetzten Perylenderivats normierten Elektrolumineszenzspektren: Leuchtdiode ohne Mikrokavitätdesign (blaue Rechtecke) und Leuchtdiode mit Mikrokavitätdesign in Invertprobengeometrie (rosa Rauten). Zusätzlich ist die Reflektivitätscharakteristik des eingesetzten Braggspiegels als Funktion der Wellenlänge eingetragen (rote Kreise, zweite y-Achse). Als Substratmaterial wurde ein $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ -Braggspiegel verwendet.

Die Emitterschichtdicke betrug bei beiden Leuchtdioden 50 nm. Zusätzlich ist im gleichen Diagramm die Reflektivitätscharakteristik des verwendeten Braggspiegels (zweite y-Achse) eingetragen. Dieser Spiegel zeigt in einem Wellenlängenbereich von 510 nm bis 680 nm sein Reflexionsband (rote Kreise). Der Bereich der maximalen Reflektivität (ca. 85%) von 560 nm bis 600 nm, im Diagramm hervorgehoben durch einen gelben Balken, deckt den Bereich des Maximums der Emission von Perylenderivat (2) sehr gut ab. Der auf die letzte organische Schicht aufgedampfte obere

Metallspiegel aus Silber, der auch gleichzeitig als obere Elektrode fungierte, besaß im Wellenlangensbereich der Perylenderivatemission eine maximale Reflektivität von 60%. Die untere Elektrode dieser Leuchtdioden bestand aus dem leitfähigen Polymer Clevios P auf den noch zusätzlich 5 nm Gold aufgedampft wurden. Da die Schichtdicke des Clevios P durch die AFM-Messungen nur grob ermittelt werden konnte, kann die Gesamtschichtdicke der organischen Komponenten innerhalb der Mikrokavität nur näherungsweise mit $\lambda/2$ der Peakemission des eingesetzten Perylenderivats angegeben werden.

Die Spektren beider Elektrolumineszenzintensitaten zeigen jeweils ein Maximum bei 598 nm. Insgesamt zeigt das Spektrum der Probe mit Kavität-Design einen schärferen Emissionsverlauf der Elektrolumineszenz. Der Vergleich zwischen den Halbwertsbreiten liefert einen Wert von $\Delta\lambda_{FWHM}=55$ nm für die Leuchtdiode ohne Mikrokavitatgeometrie und $\Delta\lambda_{FWHM}=42$ nm für die in einen Mikroresonator eingebettete Leuchtdiode. Neben der schmaleren Emissionsbande einer Leuchtdiode ist die Verstärkung der Emission G_e (engl.: enhancement of emission) ein weiterer Effekt, der durch den Einsatz der Kavität-Geometrie erzielt werden kann. Da in dieser Arbeit bei allen hergestellten Mikrokavität-Leuchtdioden näherungsweise ähnliche Werte für G_e realisiert werden konnten, wird exemplarisch die Verstärkung der Elektrolumineszenz der zuvor beschriebenen Mikrokavität-Leuchtdiode aus der Abbildung 4.24 bestimmt. Dazu wurden die Rohmessdaten der beiden Elektrolumineszenzintensitaten der Abbildung 4.24 als Funktion der Wellenlänge in einem Diagramm dargestellt (Abb. 4.25). Aus dem Vergleich der maximalen Intensitätswerte geht hervor, dass die Leuchtdiode mit Mikrokavität-Aufbau eine um den Faktor 6 höhere Intensität aufweist.

Nach Ref. [96] kann G_e durch die Beziehung (4.8) angegeben werden.

$$G_e = \frac{\xi (1 + \sqrt{R_m})^2 (1 - R_b) \tau_{cav}}{2 (1 - \sqrt{R_m R_b})^2 \tau} \quad (4.8)$$

Dabei sind R_m , R_b die Reflektivitäten der Spiegel, ξ ist der Antinodenverstarkungsfaktor innerhalb einer Kavität, τ_{cav} und τ sind die Werte der Exzitonenlebensdauer innerhalb einer Kavität-Struktur und ohne Kavität-Aufbau. Dabei ist anzumerken, dass der Faktor ξ maximal 2 sein kann, wenn sich die Lage der Emissionsdipole genau bei der Antinode befindet. Für die anorganischen Mikroresonator-Bauelemente wurde eine Erhöhung der Lebensdauer der Exzitonen innerhalb einer Kavität um maximal 10% bestimmt [96]. Damit können bei der Berechnung von G_e näherungsweise

für das Verhältnis der Lebensdauer von $\frac{\tau_{cav}}{\tau} \approx 1$, für die Reflektivitäten $R_m=0,65$ und $R_b=0,85$ angenommen werden [91]. Unter diesen Vereinfachungen ergibt sich für $G_e \approx 7,4$. Im Vergleich dazu liegt die gemessene Verstärkung mit dem Wert 6 leicht unter dem theoretisch ermittelten Wert. Einer der Gründe hierfür ist die Annahme, dass die Emissionsdipole exakt an der Stelle der Antinode liegen.

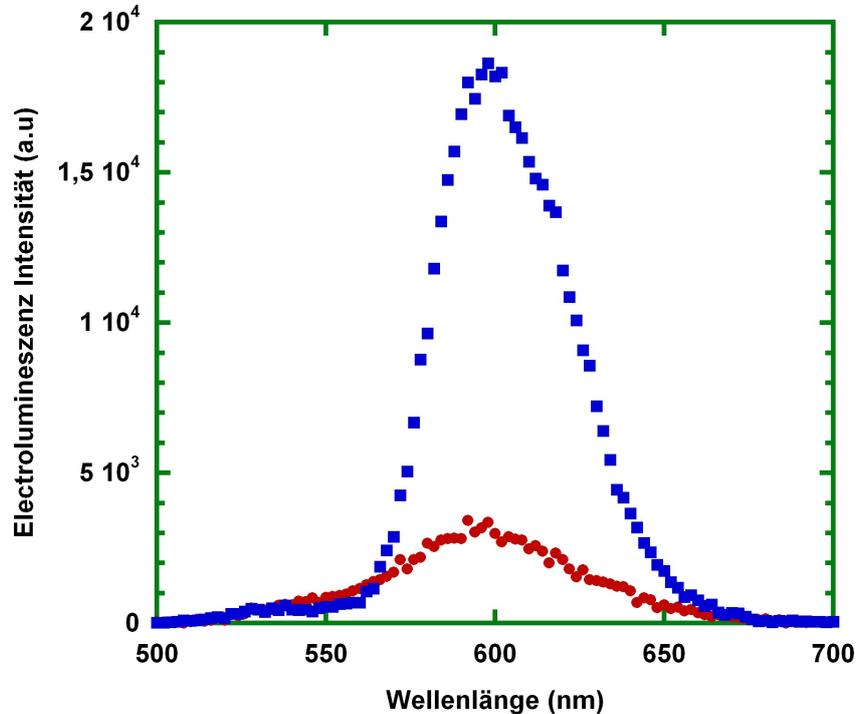


Abbildung 4.25: Elektrolumineszenzspektren einer Referenz-Probe auf ITO (rote Kreise) und einer Mikrokavität-OLED in Invertgeometrie (blaue Rechtecke) mit Clevios P/Gold Anode

Tatsächlich muss dabei noch die freie Weglänge der Exzitonen, welche bei organischen Halbleitern im Bereich zwischen 10 nm bis 20 nm liegt, berücksichtigt werden. Dazu kam noch die relativ ungenaue Bestimmung der Schichtdicke des Clevios P durch die Rasterkraftmikroskopie. Dies hat unmittelbare Auswirkungen auf die Gesamtschichtdicke der organischen Substanzen innerhalb der Kavität, welche zur zusätzlichen Verschiebung des Standortes des Emissionsbereiches bezüglich der oberen Metallelektrode führen. Für den Antinodenverstärkungsfaktor ξ wird von einem Wert ausgegangen, der zwischen eins und zwei liegt.

Da die Schichtdicke des Clevios P stark von den Parametern des Spincoatingprozesses abhängig ist und mit der AFM nur ungenau bestimmt werden kann, wurde

bei der Herstellung weiterer Leuchtdioden auf die Clevis P Schicht verzichtet, um damit die Gesamtschichtdicke der Materialien zwischen den beiden Spiegeln besser zu steuern und so die Elektrolumineszenzeigenschaften der fertigen Bauelemente noch weiter verbessern zu können. Dabei bestand die Schwierigkeit darin, eine Goldschicht aufzudampfen, die dick genug war, um eine gewisse Leitfähigkeit aufzuweisen. Bei allen Goldelektroden, die in dieser Arbeit realisiert werden konnten, betrug der jeweilige gemessene Widerstand weniger als $1\text{ M}\Omega$.

Im Folgenden werden nun die Elektrolumineszenzmessungen der Leuchtdioden im Invert-Mikrokavität- und Standard-Mikrokavität-Design präsentiert. Als Anode wurde eine ca. 7 nm dünne Goldschicht aufgedampft und als Kathodenmaterial wurde entweder Silber oder Aluminium verwendet.

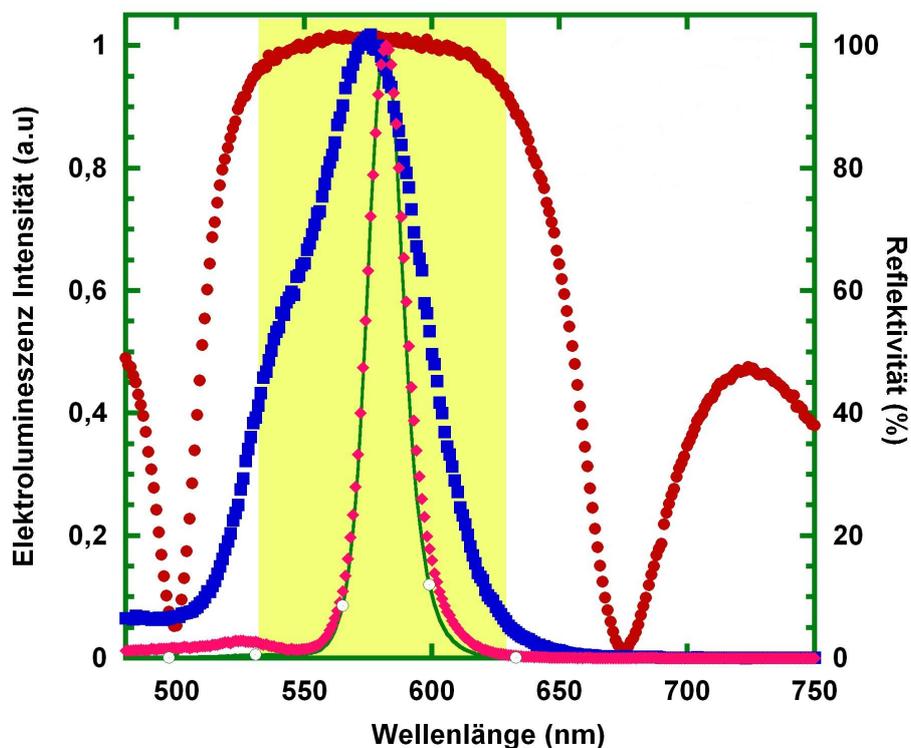


Abbildung 4.26: Elektrolumineszenzspektren einer Referenzprobe (blaue Rechtecke), einer Kavität-OLED (rosa Rauten) und ihrer Simulation (grüne Kreise)

In Abbildung 4.26 sind in einem Diagramm jeweils die normierte Intensität der Elektrolumineszenz einer Leuchtdiode ohne Kavität (blaue Rechtecke), die einer Mikrokavität-Leuchtdiode in Invertgeometrie (rosa Rauten) und ein Simulationsspektrum (grüne Kreise) zu der Kavität-Leuchtdiode als Funktion der Wellenlänge

dargestellt. Zusätzlich sind die Verläufe der nicht-normierten Intensitäten in der Abbildung 4.27 zu sehen.

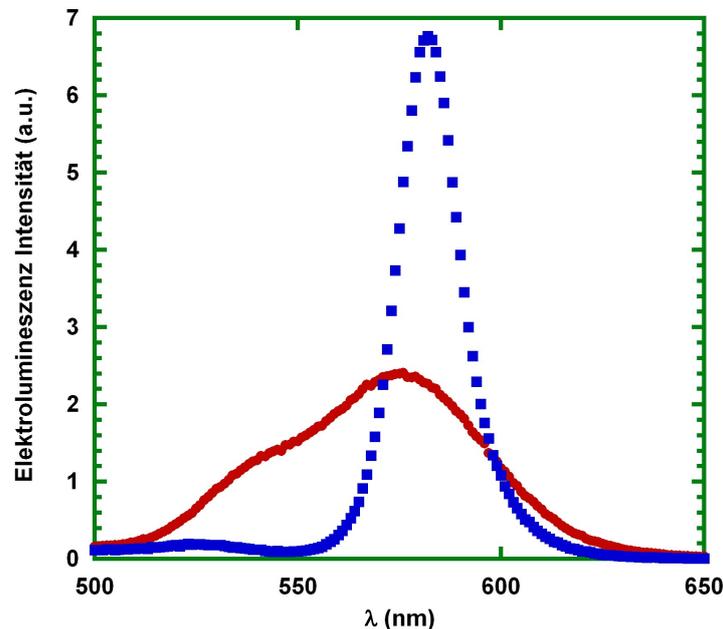


Abbildung 4.27: Nicht-normierte Elektrolumineszenzspektren der Proben aus Abb. 4.26, Elektrolumineszenz einer Referenz-Probe (rote Kreise), Elektrolumineszenz der Mikro­kavität-Probe in Invertgeometrie (blaue Rechtecke). Als Substratmaterial wurde ein Braggspiegel aus $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ verwendet.

Die Leuchtdioden mit Mikro­kavität-Proben­aufbau wurden auf einem $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ Braggspiegel-Substrat hergestellt. Der Verlauf der Reflektivität dieses Spiegels als Funktion der Wellenlänge ist ebenfalls in der Abbildung 4.26 eingezeichnet (rote Kreise). Der Bereich um die maximale Reflektivität dieses Spiegels ist durch einen gelben Balken hervorgehoben. Bei Wellenlängen um 598 nm besitzt dieser Braggspiegel eine Reflektivität von 99,9%. Aus der Auswertung der Halbwertsbreiten der Abbildung 4.26 wurde für die Referenzleuchtdiode eine Halbwertsbreite von $\Delta\lambda=75$ nm werden. Durch den Einsatz der Mikro­kavität-Geometrie konnte die Emissionsbandbreite der auf dem Perylenderivat (**2**) basierenden Leuchtdioden deutlich reduziert werden. So kann dem Spektrum der Mikro­kavität OLED der Abbildung 4.27 eine Halbwertsbreite von ca. $\Delta\lambda=19$ nm entnommen werden. Eine Liste mit den in dieser Arbeit realisierten Proben, deren Halbwertsbreiten und deren Werten für die jeweilige Verstärkung, befindet sich im Anhang. Neben der Bestimmung der Halbwertsbreiten wurde für alle Kavität-Leuchtdioden mit der Beziehung (4.9) die

jeweilige Güte Q (engl.: the cavity quality factor Q) bestimmt [96].

$$Q = \frac{\nu}{\Delta\nu} = \frac{2\pi\bar{n}L_{cav}}{\lambda - \sqrt{R_b R_m}} \quad (4.9)$$

So besitzt die Leuchtdiode mit der Kavatageometrie aus der Abbildung 4.26 einen Güte-Faktor $Q=29$. In der Regel sind höhere Güten wünschenswert und sind mit den Spiegelreflektivitaten von nahe 100% korreliert.

Neben der spektralen Einengung und Verstärkung der Emissionscharakteristik einer OLED durch das Einbetten der organischen Schichten in einen Mikroresonator ist es möglich, durch die Variation der Kavatat-Länge die Lage des Emissionsmaximums zu verschieben.

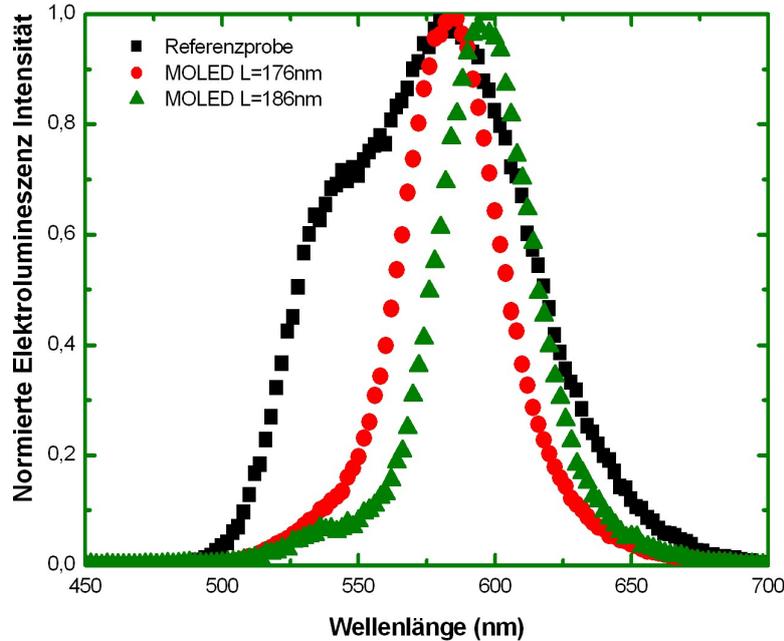


Abbildung 4.28: Elektrolumineszenzcharakteristik einer Referenz-OLED auf ITO-Substrat (schwarze Rechtecke), einer Standard-MOLED mit Kavatat-Länge von $L=176$ nm (rote Kreise) und einer Standard-MOLED mit Kavatat-Länge von $L=180$ nm (grüne Dreiecke). Zur Herstellung von Standard-MOLEDs wurden Braggspiegel aus $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ verwendet. Als Elektroden wurden eine ca. 7 nm dünne Goldschicht und eine ca. 120 nm dicke Aluminiumschicht aufgedampft.

Abbildung 4.28 vergleicht die Elektrolumineszenzcharakteristik einer Referenz-OLED (schwarze Rechtecke, ITO-Substrat) mit der Elektrolumineszenz einer Mikrokavität-Leuchtdiode mit der Kavität-Länge von $L=176$ nm (rote Kreise, Standard-Mikroresonatorgeometrie) und der Elektrolumineszenz einer Mikrokavität-Leuchtdiode mit einer Kavität-Länge von $L=186$ nm (grüne Dreiecke, Standard-Mikroresonatorgeometrie). Die jeweilige Elektrolumineszenz-Intensität ist auf den Emissionspeak des Emitters (**2**) normiert. Zur Herstellung der MOLEDs in Standard-Mikroresonatorgeometrie aus Abb. 4.28 wurden Braggspiegel aus $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ verwendet. Als Elektroden wurden eine ca. 7 nm dünne Goldschicht und eine ca. 120 nm dicke Aluminiumschicht aufgedampft.

Strom-Spannungs- und Leuchtdichte-Charakterisierung

Zusätzlich zu den Messungen der Elektrolumineszenz wurden an diesen Proben Strom-Spannungs-Kennlinien und die jeweilige Leuchtdichte als Funktion der Spannung in einem Spannungsbereich von 0 V bis maximal 20 V unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperaturbedingungen gemessen. Zur Umrechnung der gemessenen Leuchtdichten in eine absolute Skala wurde bei allen hergestellten Leuchtdioden jeweils bei der Spannung, bei der die höchste Leuchtdichte auftritt, der Absolutwert mit Hilfe der Minolta-Kamera bestimmt. Dieser kann dann für die Interpolation der Leuchtdichtewerte bei anderen Spannungen genutzt werden.

Alle Strom-Spannungs-Kennlinien der Leuchtdioden mit Mikroresonator-Design zeigen diodenähnlichen Verlauf. An dieser Stelle werden die Strom-Spannungs- und Leuchtdichte-Charakteristik einer MOLED in Invertgeometrie aus der Abbildung 4.25 diskutiert.

Parallel zum gemessenen Stromanstieg tritt in diesen Mehrschichtbauelementen die Elektrolumineszenz auf. In Abbildung 4.29 sind der Verlauf des Stromes und die gemessene Leuchtdichte in Abhängigkeit von der angelegten Spannung zu sehen. Erwartungsgemäß setzt die Elektrolumineszenz bei der Spannung ein, bei der auch die Stromstärke einen deutlichen Anstieg aufweist.

Für den Emitter Perylenderivat (**2**) wurden bei Spannungen um 15 V Leuchtdichten in einem Bereich zwischen 200 cd/m^2 bis 350 cd/m^2 gemessen. In den Untersuchungen der Elektrolumineszenz der organischen Leuchtdioden auf der Basis von Perylenderivat (**2**) als Emitter durch Hassheider [8] wurden bei Zweischicht-Bauelementen

aus TPD und Perylenderivat (2) bei gleichen Spannungen Leuchtdichten von ca. 100 cd/m^2 gemessen. Damit zeigen die Proben mit Mikrokavitätdesign, zusätzlich zu der Einengung der Emissionsbandbreite des eingesetzten Emitters, um den Faktor zwei bis drei höhere Leuchtdichten im Vergleich zu den Standardproben auf ITO-Substraten.

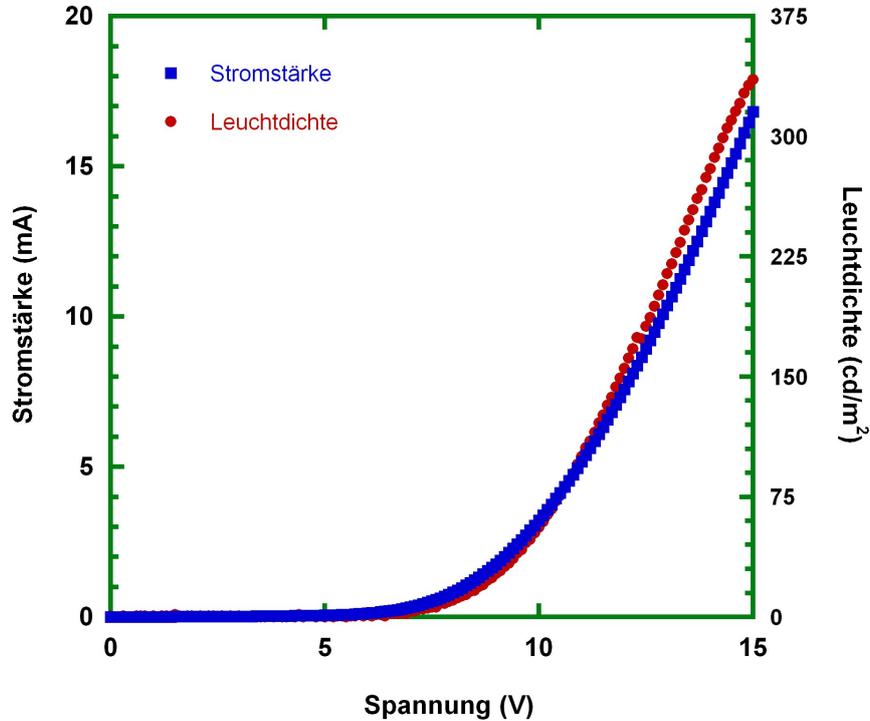


Abbildung 4.29: Strom-Spannungs-Kennlinie (blaue Rechtecke) einer Mikrokavität-OLED in Invertgeometrie, hergestellt auf einem Braggspiegel aus $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ mit $\lambda_{max}=600 \text{ nm}$ und ihre Leuchtdichte (rote Kreise) als Funktion der angelegten Spannung (rote Kreise)

Mit dem Quotienten aus Lichteinstrahlung und elektrischer Leistung kann die Effizienz η einer Leuchtdiode berechnet werden. Grundsätzlich ist die Effizienz einer LED von der angelegten Spannung abhängig. Für die in Abbildung 4.29 dargestellten Verläufe der Strom-Spannungs- und Leuchtdichtekennlinien wird folgende Effizienz bei einer Spannung von 15 V bestimmt:

$$\eta_{15V} = \frac{350 \text{ cd/m}^2}{350 \text{ A/m}^2 \cdot 15 \text{ V}} = 6,6 \cdot 10^{-2} \text{ cd/W} \quad (4.10)$$

Zur Bestimmung der Schwellspannung dieses Bauelements wird die Strom-Spannungs-Kennlinie der Abbildung 4.29 in doppellogarithmischer Auftragung dargestellt (Abb.:

4.30). In dieser Darstellung lässt sich die Diodenkennlinie in drei lineare Bereiche mit unterschiedlichen Steigungswerten zerlegen. Der Bereich II kann als Übergang zwischen den Abschnitten I und III gedeutet werden. Die Diodenkennlinie ähnelt dem Ladungstransport beim Vorhandensein tiefer Fallen. Bei niedrigen Spannungen füllen die injizierten Ladungsträger die Fallenzustände auf und können diese nicht mehr verlassen. Im Bereich I zeigt diese Diodenkennlinie mit einem Steigungswert von $b=1,1$ ein Ohm'sches Verhalten. Beim Erreichen einer Spannung U_{TFL} sind nun alle Fallen mit Ladungsträgern besetzt und die Stromstärke verzeichnet mit einer weiteren Erhöhung der Spannung einen stärkeren Anstieg (Bereich II), bis das Niveau vom raumladungsbegrenzten Stroms ohne Vorhandensein von Fallen erreicht ist. Sowohl der Steigungswert aus dem Bereich I, als auch der starke Anstieg im Abschnitt III mit $b=5,2$, zeigen eine gute Entsprechung zu dem theoretischen Modell. Nach dem Bereich III ist ein Abknicken der Kennlinie mit einem kleinen Steigungswert von $b=2,7$ zu sehen. Dieser Abschnitt würde dem Übergang zu einem raumladungsbegrenzten Strom ohne Fallenlimitierung entsprechen. Die Schwellenspannung entspricht dem Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden I und III. Somit kann für diese Leuchtdiode eine Schwellenspannung $U_S=4,9V$ ermittelt werden.

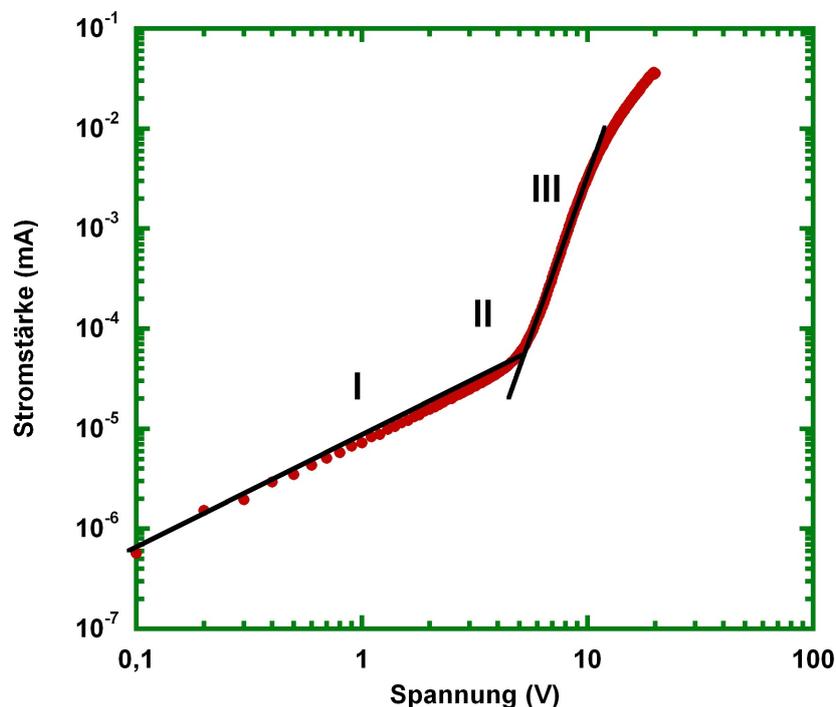


Abbildung 4.30: Doppellogarithmische Auftragung der Strom-Spannungskennlinie aus der Abbildung 4.29, die schwarzen Linien zeigen die Ausgleichsgeraden der jeweiligen Kurvenabschnitte.

Das Grundprinzip von organischen Leuchtdioden basiert auf der Injizierung von berschussladungstragern an Elektroden mit unterschiedlichen Werten für die Austrittsarbeit. Diese sollte gut an die HOMO- bzw. LUMO-Energieniveaus der verwendeten organischen Materialien angepasst sein.

Wie bereits im Kapitel 2 erklärt, kann die Stromstärke I im Idealfall von verschwindend kleinen Injektionsbarrieren durch die Mott-Gurney-Gleichung (2.14) beschrieben werden. In diesem Fall ist der Strom nur durch die Raumladungen begrenzt. Dabei zeigt die Stromstärke eine quadratische Abhängigkeit von der Spannung und ist direkt proportional zu der effektiven Beweglichkeit μ_{eff} . Aus der Auswertung der in dieser Arbeit gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien konnten für μ_{eff} Werte im Bereich von $6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bis $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ermittelt werden. Diese Ladungsträgerbeweglichkeiten sind um Größenordnungen kleiner als in anorganischen Halbleitern wie z. B. in Silizium. Dazu ist anzumerken, dass in organischen Halbleitern eine Vielzahl an Effekten einen Einfluss auf die Beweglichkeiten der Ladungsträger ausüben können.

Analog zu den anorganischen Materialien ändern sich die Werte der Ladungsträgerbeweglichkeiten mit zunehmendem Ordnungsgrad. Aus der Literatur ist bekannt, dass auch in nahezu perfekten einkristallinen organischen Halbleiterschichten wie z. B. aus Anthracen mit einer den anorganischen Halbleitern ähnlichen Bandstruktur die höchsten Werte für die Beweglichkeiten der Ladungsträger unter Raumtemperaturbedingungen in einem Bereich zwischen $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bis $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ liegen [97, 98].

Die in dieser Arbeit mittels PVD hergestellten organischen Schichten hatten einen ungeordneten (amorphen) Charakter. Wie zuvor erwähnt, findet der Ladungstransport in derartigen Halbleitern durch ein inkohärentes Hüpfen (Hopping-Modell) der Ladungsträger von einem Molekül zum nächsten statt. Im Gegensatz zu dem Bandtransport zeigt der Ladungstransport auf der Basis eines Hopping-Prozesses eine direktproportionale Abhängigkeit von der Temperatur. Dies führt dazu, dass in amorphen organischen Halbleitern die Beweglichkeit thermisch unterstützt ist und nach der Beziehung $\mu(T) \propto \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$ mit steigender Temperatur zunimmt. Die Werte für die Aktivierungsenergie E_a liegen typischerweise zwischen 0,3 eV und 0,5 eV. Zusätzlich weisen die Ladungsträgerbeweglichkeiten in einem ungeordneten organischen Halbleiter eine Abhängigkeit von dem angelegten elektrischen Feld E proportional zum Faktor $\propto \exp\left(\beta\sqrt{E}\right)$ und eine Abhängigkeit von der vorhan-

denen Ladungsträgerdichte n auf. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes wird die beim Hüpfen zu überwindende Energiebarriere in die Richtung des Feldes vermindert. Zur Steigerung der Quantenausbeute der Elektrolumineszenz einer OLED ist es sogar wünschenswert, dass in der Ladungsträgerrekombinationszone eine Sorte der Ladungsträger eine niedrigere Beweglichkeit besitzt, um so die strahlende Rekombination zu begünstigen.

4.2.9 Farbortbestimmung

Das menschliche Auge kann die Farben mit Hilfe von drei unterschiedlichen Arten von Farbrezeptoren (Zapfen) erfassen, deren Empfindlichkeitsmaxima in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen des sichtbaren Lichtspektrums liegen. Der Rezeptor für den kurzwelligen Bereich wird S-Typ (engl.: short wavelength receptor), für den mittleren Bereich M-Typ (engl.: medium wavelength receptor) und für den Bereich der roten Wellenlängen L-Typ (engl.: long wavelength receptor) genannt. Die spektrale Empfindlichkeit dieser Farbrezeptoren wird durch die Normspektralfunktionen $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ wiedergegeben. Diese wurden von der internationalen Beleuchtungskommission CIE festgelegt. Um auf die subjektive Farbwahrnehmung des menschlichen Auges eines Lumineszenzspektrums $I(\lambda)$ zurückschließen zu können, werden zuerst die drei Farbkoordinaten X, Y und Z berechnet. Diese drei Koordinaten entsprechen der Reizantwort der drei unterschiedlichen Zapfensorten auf das Lumineszenzspektrum einer gegebenen Lichtquelle. Zur Bestimmung der Farbortkoordinaten X, Y und Z wird das gemessene Lumineszenzspektrum mit der jeweiligen Normspektralfunktion (4.11-4.13) gewichtet [40].

$$X = \int_{360nm}^{830nm} I(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (4.11)$$

$$Y = \int_{360nm}^{830nm} I(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (4.12)$$

$$Z = \int_{360nm}^{830nm} I(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (4.13)$$

Durch die Normierung der Werte X, Y und Z ergibt sich ein System, in dem zwei Koordinaten x und y zur vollständigen Beschreibung des Farbeindrucks ausreichen (4.14). In diesem Koordinatensystem liegt die so genannte Farbtafel (Abb. 4.31).

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, y = \frac{Y}{Y + X + Z}, z = 1 - x - y \quad (4.14)$$

Jeder Punkt innerhalb des Farbdreiecks der Abbildung 4.31, welcher durch die jeweiligen x- und y-Koordinaten beschrieben wird, stellt einen so genannten Farbort dar. Auf dem hufeisenförmigen Rand dieses Farbdreiecks liegen die reinen Spektralfarben mit einer vollen Farbsättigung [40]. Die Koordinaten $x=0,33$ und $y=0,33$ kennzeichnen den Weiß- oder Unbuntpunkt. Dieser Farbort entspricht der Sinneswahrnehmung von weißem Licht. Entlang jeder Verbindungslinie zwischen einer Spektralfarbe und dem Unbuntpunkt variiert die Farbsättigung von 100% (außen) bis 0% (am Unbuntpunkt).

In Abbildung 4.32 sind fotografische Aufnahmen von Leuchtdioden-Proben mit zwei unterschiedlich großen Kavität-Längen zum Vergleich nebeneinander dargestellt. Es ist eine deutliche Farbänderung erkennbar. Während die OLEDs mit einer Kavität-Länge von $L=190$ nm (Abb. 4.32.(a)) eine dunkel orange Lichtemission zeigen, emittiert die Leuchtdiode mit einer Kavität-Länge von $L=180$ nm (Abb.4.32.(b)) im Wellenlängenbereich des gelben Lichts.

In Tabelle 4.6 sind zwei Beispiele für die Farborte der realisierten Leuchtdioden, welche auf unterschiedlichen Braggspiegel-Substraten hergestellt wurden, zusammen mit dem Farbort einer auf ITO hergestellten Standard-LED aufgelistet. Zur Veranschaulichung der Farbortverschiebung sind diese Farborte im Diagramm 4.31 eingezeichnet. Der Farbort der Referenzprobe ist durch einen schwarzen Kreis und die Farborte der MOLEDs sind durch rote Kreise gekennzeichnet. Die ausgefüllten Kreise in blau, grün und orange bezeichnen die Farborte der Pixel eines Farbbildschirms.

Tabelle 4.6: Auflistung der berechneten Farborte der MOLED auf der Basis von Perylenderivat (2) als Emitter, hergestellt auf unterschiedlichen Substraten.

Substrat	x	y
ITO	0,454	0,546
TiO ₂ /SiO ₂	0,521	0,479
Bragg589	0,523	0,477

An dieser Stelle ist anzumerken, dass sowohl die elektrischen Eigenschaften als auch die Elektrolumineszenz-Intensitäten der in dieser Arbeit realisierten Leucht-

dioden sehr stark von den Herstellungsparametern wie der Reinheit der Substanzen, der Substratbeschaffenheit, Vakuumrestdruck, Kontaktierungseffekte an den fertigen Bauelementen, etc. abhängen.

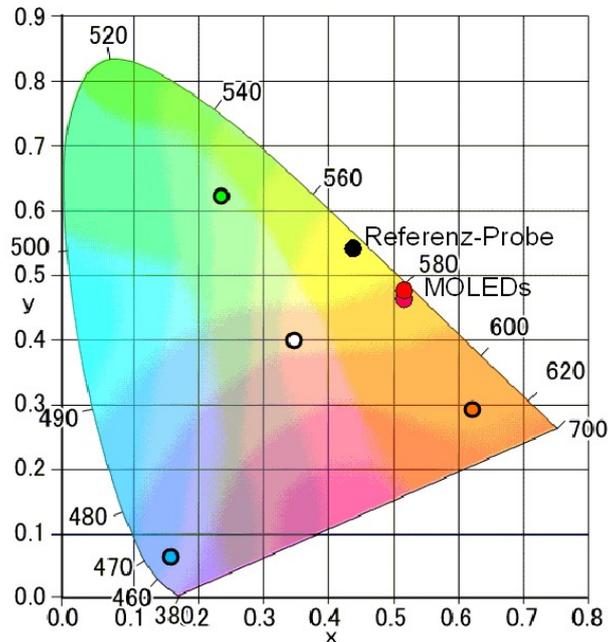


Abbildung 4.31: Normfarbtafel nach CIE Norm. Eingezeichnet sind der Farbort einer Referenz-OLED (schwarzer Kreis), die Farborte von zwei MOLEDs (rote Kreise) und die Farborte der Pixel eines Farbbildschirms (Kreise in blau, grün und orange) aus Ref. [99]

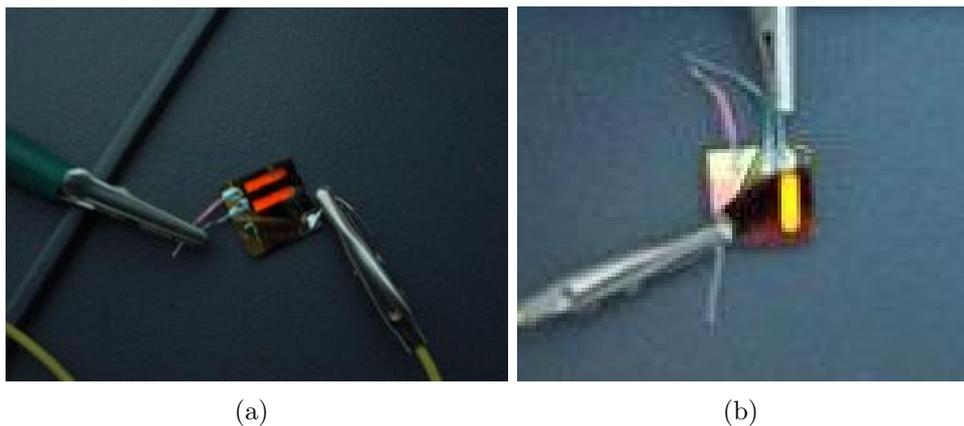


Abbildung 4.32: Vergleich zwischen zwei organischen Mikrosresonator-Leuchtdioden mit unterschiedlicher Kavität-Länge L : (a) $L=190$ nm und (b) $L=180$ nm

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit galt es, die optischen, topologischen und elektrischen Eigenschaften verschiedener diskotischer mesogener Substanzen im Hinblick auf deren möglichen Einsatz sowohl in der organischen Photovoltaik als auch in der Herstellung von organischen Leuchtdioden zu untersuchen. Die Experimente wurden in zwei Schwerpunkte eingeteilt: Zum einen wurde ein diskotisches Fullerendendrimer (1) zur Dotierung von Polymer-Fulleren-Filmen aus MDMO-PPV als Donator und PCBM als Akzeptor verwendet, um seinen Einfluss auf die optischen und topographischen Eigenschaften dieser Filme untersuchen zu können. Zum anderen wurden die optoelektronischen Eigenschaften eines diskotischen mesogenen Perylenderivats (2) im Hinblick auf seinen Einsatz in organischen Leuchtdioden untersucht.

5.1 Zur Morphologie eines für Photovoltaik interessanten Systems

Im ersten Schwerpunkt der Arbeit wurden Polymer-Fulleren-Filme aus MDMO-PPV als Donator, PCBM als Akzeptor und einem flüssigkristallinen Dotierstoff Fullerendendrimer Verbindung (1) hergestellt, und die optischen und topografischen Eigenschaften wurden untersucht. Das Ziel dieser Untersuchungen war es, eine Morphologie des heterogenen Systems zu erreichen, bei der sich möglichst kleine, einander durchdringende Domänen der Donor- und der Akzeptor-Komponente ausbilden, so dass angeregte Moleküle (Exzitonen) mit hoher Wahrscheinlichkeit innerhalb der Exzitonendiffusionslänge auf eine Domänengrenze treffen, wo dann die Ladungen separiert werden, bevor das Molekül durch thermische Relaxation oder unter Lumineszenz in den Grundzustand zurückkehrt. Eine Reduktion der Intensität der Photolumineszenz kann als Anzeichen für den Erfolg gewertet werden. Um eine systematische Variation der Konzentrationen zu erzielen, wurde in dem bekannten Komposit aus dem Polymer MDMO-PPV und dem Fulleren-Derivat PCBM

schrittweise ein immer höherer Anteil der Komponente PCBM durch das Fulleren-dendrimer ersetzt. Insgesamt wurden so Komposite mit fünf unterschiedlichen Massengewichtsanteilen an Verbindung (1) in Toluol bzw. Chlorbenzol hergestellt. In einem Spincoating-Prozess wurden diese Komposite bei Rotationsgeschwindigkeiten zwischen 2500 rpm und 3000 rpm auf ITO-Substraten zu dünnen Filmen mit einer Schichtdicke von ca. 100 nm verarbeitet. Durch die Untersuchungen der Fluoreszenzeigenschaften der so hergestellten Polymer-Fulleren-Filme konnte gezeigt werden, dass die Zugabe des verwendeten Fulleren-dimeren zu den MDMO-PPV/PCBM-Kompositen eine Verminderung des Polymer-Restleuchtes bewirken kann. Die optimale Konzentration der Verbindung (1) hierfür lag bei einem Massenanteil von ca. 0,25. Eine weitere Zugabe dieses Dimeren zog einen erneuten Anstieg der Fluoreszenzintensität nach sich. Komposite, bei denen der PCBM-Anteil vollständig durch das Fulleren-dendrimer ersetzt worden war, zeigten ungefähr die gleichen Werte der Fluoreszenzintensität wie die Komposite ohne das Fulleren-dendrimer.

Die Topografie dieser dünnen Filme lässt für kleine Konzentrationen der Verbindung (1) eine deutlich homogenere Verteilung der einzelnen Komponenten erkennen. Als Kenngröße für die Qualität der Probenoberfläche wurde die Rauigkeit der fertigen Filme untersucht. Die kleinsten Rauigkeiten wurden für die Polymer-Fulleren-Filme mit einem Massenanteil von ca. 0,20 der Verbindung (1) ermittelt. Dies bestätigt das Ergebnis der Fluoreszenzmessungen.

Aufgrund der geringen Menge der Dotiersubstanz, die in dieser Arbeit zur Verfügung stand, konnten nur erste Voruntersuchungen zu den elektrischen Eigenschaften dieser Proben durchgeführt werden. Dabei wurden auf die MDMO-PPV/PCBM-Filme Aluminium-Kontakte aufgedampft und anschließend Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen. Aus diesen konnten Informationen über den Einfluss der Dotierung auf die Höhe des seriellen Widerstandes, des Leckstromes und des Ladungstransport-Mechanismus der jeweiligen Probe gewonnen werden.

Durch die Dotierung der Polymer-Fulleren-Filme mit dem Fulleren-dendrimer (1) wurde eine bessere Durchdringung der Akzeptor- und Donator-Bereiche durch die Größenreduzierung der Polymer- und Fulleren-Domänen erzielt. Dies führt zu einer Unterdrückung der Polymer-Fluoreszenz. Die Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen, dass dotierte Proben bereits unter Dunkel-Bedingungen eine höhere Leitfähigkeit aufweisen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Dotierung von Polymer-Fulleren-Filmen mit Fulleren-dimeren als eine sehr aussichtsreiche Methode ist,

um solche Filme für die organische Photovoltaik zu verbessern. Vermutlich können mit dieser Methode etablierte Donator-Akzeptor-Materialsysteme noch weiter optimiert werden. Dies bedarf jedoch weiterer Detailuntersuchungen.

5.2 Verbesserung von Leuchtdioden auf der Basis diskotischer Flüssigkristalle

Den zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit bildete die Herstellung organischer Leuchtdioden mit einem diskotischen Perylenderivat als Emittersubstanz, eingebettet in einen Mikroresonator aus dielektrischen Bragg-Reflektoren auf der einen Seite und semitransparenten Metallspiegeln aus Aluminium bzw. Silber auf der anderen Seite. Die verwendeten dielektrischen Braggspiegel bestanden wahlweise aus alternierenden $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ - bzw. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Schichten. Die optische Untersuchung dieser fertigen Spiegel lieferten für dielektrische Spiegel vor der Bedampfung mit organischem Material bzw. für metallische Spiegel Reflektivitäten zwischen 70% und 99%. Es konnte gezeigt werden, dass durch anschließendes Aufdampfen einer semitransparenten Anode die Werte der Reflektivitäten der dielektrischen Spiegel je nach der aufgedampften Schichtdicke um bis zu 20% herabsetzt werden. Für semitransparente metallische Elektroden aus Silber bzw. Aluminium konnten Reflektivitätswerte von max. 70% gemessen werden. Mit diesen relativ hohen Reflektivitätswerten erfüllten diese metallischen oberen Elektroden zwei Funktionen. Zum einen wirkten sie als gute obere Spiegel und zum anderen konnten auf Grund ihrer Semitransparenz auch Proben in der Invertgeometrie realisiert werden.

Zur Herstellung von organischen Leuchtdioden wurde das Verfahren des thermischen Verdampfens aus dem Hochvakuum bei einem Druck im Bereich zwischen 10^{-8} mbar und 10^{-7} mbar verwendet. Dazu mussten in ersten Experimenten zunächst die optimalen Prozessparameter wie z. B. Aufdampfrate und Coverdampfung zur möglichen Dotierung der Lochleitersubstanzen systematisch untersucht werden.

Mit daraus gewonnenen optimalen Prozessbedingungen und unter der Verwendung der oben beschriebenen Spiegelsysteme konnten organische Leuchtdioden in der Standard-Mikroresonatorgeometrie mit dem Lichtdurchgang durch den dielektrischen Spiegel und Leuchtdioden in der Invert-Probengeometrie mit dem Lichtaustritt durch den oberen metallischen Spiegel realisiert werden. Aus den Simulationsexperimenten der Emission einer Mikrokavität-OLED konnten Informationen zum

grundsätzlichen Probendesign mit optimalen Parametern wie z. B. Gesamtdicke der zu realisierenden Kavität, Entfernung der Emissionsschicht von dem oberen Spiegel und der Reflektivität der metallischen Spiegel gewonnen werden.

Die selbst hergestellten Mikroresonator-OLEDs zeigen gegenüber herkömmlichen Proben des eingesetzten Perylenderivats eine erhebliche Verbesserung der Elektrolumineszenz:

- Die Halbwertsbreite der Emission wurde von ca. 75 nm auf ca. 19 nm reduziert und die Emissionsintensität konnte um Faktoren zwischen drei und sechs erhöht werden.
- Zusätzlich kann die Wellenlänge des Emissionsmaximums verschoben werden.

Ähnlich gute Ergebnisse wurden sowohl bei OLEDs mit Standard-Mikroresonatorgeometrie als auch bei OLEDs mit Invertgeometrie erzielt. Die Invertgeometrie bringt allerdings zwei entscheidende Vorteile mit sich:

- 1) Es können MOLEDs auch auf nicht-transparenten Substraten hergestellt werden.
- 2) Sind die Proben mit Invertgeometrie einfacher und zuverlässiger zu kontaktieren, weil die relativ dicke, semitransparente Kathode robuster ist als eine dünne, semitransparente Anode aus Gold, die beim Entfernen der organischen Schichten leicht beschädigt werden kann.

Die Verbesserungen in der spektralen Charakteristik und die Verschiebung des Elektrolumineszenzmaximums ermöglichen den Einsatz von Perylenderivat (**2**) in optoelektronischen Anwendungen, bei denen eine hohe Effizienz und Brillanz der Elektrolumineszenz benötigt wird.

5.3 Ausblick

Die Ergebnisse, die in dieser Arbeit exemplarisch für ein einziges Fullerendendrimer im Hinblick auf die organische Photovoltaik erzielt wurden, sind so vielversprechend, dass es sich lohnt nach weiteren Dendrimeren zu suchen, welche die Morphologie von Donator-Akzeptor-Kompositen verbessern und diese systematisch zu untersuchen.

Eine sehr aussichtsreiche Perspektive für weitere Licht-emittierende Resonatorstrukturen mit alternativem Design ist die Herstellung von Weißlicht-Beleuchtungseinheiten.

Dazu bieten sich weiterführende Experimente auf dem Gebiet der Tandem-Systeme aus dielektrischen Spiegeln und dem Perylenderivat (**2**) als Emitter an. Durch die Möglichkeit des Co-Verdampfens können zusätzlich zu den Lochleiterschichten auch Elektronenleiter und Emitter dotiert werden, um so die Eigenschaften fertiger OLEDs möglicherweise noch weiter zu optimieren.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Reinitzer, *Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins*, *Monatsh. Chem*, 1888, **9**, 421–441
- [2] O. Lehmann, *Über fließende Krystalle*, *Z. Phys. Chem.*, 1889, **4**, 462–472
- [3] Hertel, Müller, Meerholz, *Chem. unserer Zeit*, 2005, **39**, 336–347
- [4] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. C. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature*, 1999, **397**, 121
- [5] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett*, 1987, **51**, No 12, 913–915
- [6] Xiao, Meyers, Miao, Sanaur, Pang, Steigerwald, Nuckolls, *Angewandte Chemie*, 2005, **117**, 7556–7560
- [7] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. Mackenzie, *Science*, 2001, **293**, 1119–1122
- [8] T. Haßheder, *Elektrooptische Charakterisierung dünner Schichten mesogener, organischer Halbleiter*, Dissertation, Universität Paderborn, 2002
- [9] S. A. Benning, *Lumineszenz mesogener Halbleiter*, Dissertation, Universität Paderborn,
- [10] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häußling, K. Siemensmeyer, K.H. Etzbacher, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature*, 1994, **371**, 141–143
- [11] S. Laschat, Baro, Steinke, F. Giesselmann, Hägele, Scalia, Judele, Kapatsina, Sauer, Schreivogel, Tosoni, *Angew. Chem.*, 2007, **119**, 4916–4973
- [12] S. Singh, D. A. Dunmur, *Liquid Crystals: Fundamentals*, 2002, World Scientific

- [13] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana*, 1977, **9**, 471-480
- [14] J. Billard, J. C. Dubois, N. Huu Tinh, A. Zann, *Nouv. J. Chim.* 1978, **2**, 535-540
- [15] A. M. Levelut, *J. Phys. Lett*, 1979, **40**, L81-L84
- [16] T. Christ, B. Glösen, A. Greiner, A. Kettner, R. Sander, V. Stümpflen, V. Tsukruk, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, No.1, 48-52
- [17] I. H. Stapf, V. Stümpflen, J. H. Wendorff, D. B. Spohn, D. Möbius, *Liquid Crystals*, 1997, **23**, No.4, 613-617
- [18] I. Seguy, P. Destruel, H. Bock, *Synthetic Metals*, 2000, **111/112**, 15-18
- [19] V. Dyakonov, M. Pfeiffer, *Organische Solarzellen*, FVS, PV-Uni-Netz, Workshop 2003
- [20] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737
- [21] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**, 183
- [22] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, New York,
- [23] E. A. Silinsh, V. Capek, *Organic Molecular Crystals - Interaction, Localization and Transport Phenomena*, American Institute of Physics, New York, 1994
- [24] N. Karl, J. Marktanner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1998, **31**, 163-168
- [25] D. Wöhrle, B. Tennigkeit, J. Elbe, L. Kreienhoop, G. Schnurpfeil, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1993, **228**, 221
- [26] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, 1995, **270** (5243), 1789
- [27] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, 2001, **1**, (1), 15-26
- [28] D. Meissner, J. Rostalski, *Synthetic Metal.*, 2001, **121**, 1551
- [29] B. Maennig, J. Drechsel, D. Gebeyehu, D. Simon, F. Kozlowski, A. Werner,

- F. Li, S. Grundmann, S. Sonntag, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, H. Hoppe, D. Meissner, N. S. Sariciftci, M. Riedel, V. Dyakonov, J. Parisi, *Appl. Phys. A - Mat. Sci. Process*, 2004, **79**, 1-14
- [30] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, 1992, **288**, 1474-1476
- [31] B. Kessler, *Appl. Phys. A*, 1998, **67**, 125-133
- [32] H. Yonehara, *Pac. Thin Sol. Films*, 1996, **278**, 108-113
- [33] J. Rostalski, D. Meissner, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, **61**, 87-95
- [34] C. Pannemann, *Herstellung und Charakterisierung organischer photovoltaischer Dünnschichten*, Diplomarbeit, Physik Universität Oldenburg, 2001
- [35] C. Winder, *Sensitization of low Bandgap Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells*, Diplomarbeit, Technische Chemie Universität Linz (LIOS), 2001
- [36] H. S. Nalwa, L. S. Rohwe, *Handbook of Luminescence, Display Materials and Devices*, 2003, **1**, *Organic Light Emitting Diodes*, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch
- [37] A. Elschner, F. Bruder, H. W. Heuer, F. Jonas, A. Karbach, S. Kirchmeyer, S. Thurm, R. Wehrmann, *Synth. Metals*, 2000, **111**, 139-143
- [38] H. S. Nalwa, T. P. Nguyen, P. Molinie, P. Destruel, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, 2001, **10**, Chapter 1, Academic Press
- [39] R. H. Fowler, L. Nordheim, *Proceedings of the Royal Society A*, 1928, **119**, 173-181
- [40] M. Lauhof, *Polarisierte Lumineszenz mesogener Halbleiter*, Dissertation, Universität Paderborn, 2008
- [41] N. Karl, *Synth. Metals*, 2003, 133-134, 649-657
- [42] P. Mark, W. Helfrich, *J. Appl. Phys.*, 1962, **33**, 205
- [43] K. C. Kao, W. Hwang, *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press, Ox-

- ford, 1981
- [44] A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.*, 1960, **120**, 745
- [45] B. K. Crone, I. H. Campbell, P. S. Davids, D. L. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**, No. 21, 3162-3164
- [46] U. Albrecht, H. Bässler, *Chemical Physics*, 1995, **199**, 207-214
- [47] M. Born und E. Wolf, *Principles of Optics*, Plenum Press, Oxford, 6. Auflage, 1993
- [48] J. C. Maxwell, *Treatise on Electricity and Magnetism*, Band 2, New York, 1891
- [49] E. Hecht, *Optik*, Addison–Wesley, Bonn, zweite Auflage 1994
- [50] Friedrich, *Optimierung der Reflektivität von Bragg-Spiegeln*, Diplomarbeit, Universität Paderborn, 2004
- [51] E. Fred Schubert, *Light-Emitting Diodes*, Cambridge University Press, 2003
- [52] J. Singh, *Physics of Semiconductors*, MacGraw-Hill Inc., 1995
- [53] A. Pawlis, *Epitaxisches Wachstum und Charakterisierung von Mikroka-
vitäten*, Diplomarbeit, Universität Paderborn, 2000
- [54] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, 2010
- [55] G. Hass, J. B. Heaney, W. R. Hunter, *Reflectance and Preparation of Front
Surface Mirrors for Use at Various Angles of Incidence from the Ultraviolet
to the Far Infrared*, Band 12, Academic Press New York and London, 1982,
2–51
- [56] E. D. Palik, *Handbook of Optical Solids*, Band I-III. Academic Press, San
Diego, London, Boston, New York, 1998
- [57] J. Krujatz, *Herstellung von Spiegelschichtsystemen auf der Basis von Alu-
minium oder Silber für den Einsatz in der Mikrosystemtechnik*, Dissertation,
Technische Universität Chemnitz, 2003
- [58] E. Bennett, H. E. Bennet, *Precision Measurements in Thin Film Optics*,

- Band 4, Academic Press New York and London, 1967, 1–90
- [59] C. Böckler, *Photon-Exziton Wechselwirkungen in Fabry-Perot-Mikroresonatoren auf Basis von III-V Halbleitern*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2010
- [60] H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science*, 1998, **280**, 1741
- [61] E. L. Shirley and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**, 133
- [62] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, Academic New York, 1996
- [63] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 532-538
- [64] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, 1992, **258**, 1474
- [65] S. Morita, A. A. Zakhidov, K. Yoshino, *Solid State Commun.*, 1992, **82**, 249
- [66] R. Deschenaux, R. Donnio, D. Guillon, *New J. Chem.*, 2007, **31**, 1064-1073
- [67] D. Z. Garbuzov, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **249**, 433ff
- [68] M. Kardos, DRP 276357, 1913 [M. Kardos in Fortschritte der Teerfarben (Hrsg. P. Friedländer), Springer-Verlag, Berlin 1917, 12, 4935].
- [69] S. Demming, H. Langhals, *Chem. Ber.*, 1988, **121**, 225-230.
- [70] P. Blanke, *Gezielte Steuerung der Absorption von Perylenfarbstoffen durch Kernsubstitution*, Dissertation, Universität München, 2002.
- [71] J. Seguy, P. Destruel, H. Bock, P. Jolinat, R. Mamy, H. Allouchi, C. Courseille, M. Cotrait, *Chem. Phys. Chem.*, 2001, No.7, 448-452
- [72] S. A. Benning, T. Hassheider, S. Keuker-Baumann, H. Bock, Della Sala, T. Frauenheim, H.-S. Kitzerow, *Liq. Cryst.*, 2001, **28**, No. 7, 1105-1113
- [73] H. Aziz, Z. D. Popovic, N. X. Hu, A. M. Hor, G. Xu, *Science*, 1999, **283**, 1900-1902

- [74] W. Gao, A. Kahn, *Organic Electronics*, 2002, **3**, 53–63
- [75] C. Brabec, V. Dyakonov, U. Scherf, *Organic photovoltaics: materials, device, physics and manufacturing technologies*, Wiley-VCH, 218-234, 2008
- [76] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. J. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov *Nature*, 2005, **438**, 197
- [77] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 183
- [78] X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, *Nano Lett.*, 2008, **8**(1), 323-327
- [79] G. Nordendorf, O. Kasdorf, H.-S. Kitzerow, Y. Liang, X. Feng, K. Müllen, *JJAP*, 2010, **49**, No.10, 100206
- [80] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 45
- [81] V. Percec, C.-H. Ahn, Cho, A. M. Jamieson, J. Kim, T. Leman, M. Schmidt, M. Gerle, M. Möller, S. A. Prokhorova, S. S. Sheiko, S. Z. D. Cheng, A. Zhang, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 8619
- [82] O. Kasdorf, H.-S. Kitzerow, J. Lenoble Zwahlen, R. Deschenaux, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2010, **49**, 01AF01
- [83] S.M. Sze and K.Ng Kwok, *Photodetectors and Solar Cells. In: Physics of Semiconductor Devices*, Seiten 663742. John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [84] F. Thuselt, *Physik der Halbleiterbauelemente*, Springer-Verlag, 2005.
- [85] K. Walzer, B. Maenning, M. Pfeiffer, K. Leo, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1233
- [86] C. Ulrich, *Strategien zur Optimierung organischer Solarzellen: Dotierte Transportschichten und neuartige Oligothiophene mit reduzierter Bandlücke*, Dissertation, Dresden, 2008
- [87] F. Li, M. Pfeiffer, A. Werner, K. Harada, K Leo, N. Hayashi, K. Seki, X. J. Liu, X. D. Dang, *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 023716
- [88] J. Blochwitz, M. Pfeiffer, M. Hofmann, K. Leo, *Synthetic Metals*, 2002, **127**, 169-173
- [89] H. Yokoyama, *Science*, 1992, **256**,66

- [90] N. Tessler, S. Burns, H. Becker, R. H. Friend, *Appl. Phys. Lett*, 1997, **70**,566
- [91] A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, R.B. Jordan, R. H. Miller, T. M. Slusher, R. E. Phillips, *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**, 6954
- [92] K. Neyts, P. De Visschere, D. Fork, G. B. Anderson *J.Opt.Soc.Am. B*, 2000, **17**, No1, 114-119
- [93] D. Zhang, N. Liu, W. Qin, P. Zhu, G. Wang, *Journal of Luminescence*, 2007, **122-123**, 590-592
- [94] A. B. Djurusic, A. D. Rakic, *Appl. Opt.*, 2002, **41**, No. 36, 7650-7656
- [95] T. Shiga, H. Fujikawa, M. Tago, *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**, No. 1, 19-22
- [96] E.F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*, Cambridge University Press, 2006
- [97] X. Ding, Y. Zhu, Q. Jiang, Z. Zhang, *Curr. Appl. Phys.*, 2008, **8**, 523-526
- [98] W. Brütting, W. Rieß, *Physik Journal*, 2008, **7**, No. 5, 33-38
- [99] Technische Daten zu LCD-Flachbildschirmen, Internet-Homepage der Firma liyama: www.liyama.de

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der grundlegenden flüssigkristallinen Phasen: (a) nematische Phase, (b) smektische Phase und (c) cholesterische Phase	6
2.2	Schematische Darstellung einiger möglicher flüssigkristallinen Phasen auf der Basis von diskotischen Mesogenen, gezeichnet nach Ref. [11].	7
2.3	Schematische Darstellung des Ladungstransfers zwischen einem Polymer-Molekül und Fulleren	10
2.4	Schematische Darstellung einer dünnen Einschicht-Bulk-heterojunction OPV. Die photoaktive organische Schicht besteht aus einem Mischsystem aus Fulleren-Derivaten als Akzeptorsubstanz und einem Polymer als Donator.	10
2.5	Ersatzschaltbild einer beleuchteten organischen Photozelle, dabei sind R_s serieller Widerstand, R_p paralleler Widerstand, k Klemmen.	11
2.6	Schematische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Photodiode unter Beleuchtung und im Dunkelbetrieb zur Veranschaulichung wichtiger elektrischer Kenngrößen	12
2.7	Schematische Darstellung von Strom-Spannungs-Kennlinien einer Photodiode unter Beleuchtung und im Dunkelbetrieb zur Veranschaulichung der Bestimmung des Füllfaktors einer Photodiode	13
2.8	Schematische Darstellung einer Einschicht-OLED	14
2.9	Schematische Darstellung einer Mehrschicht-OLED	17
2.10	Substanzen	19
2.11	Schematische Darstellung verschiedener Mechanismen zur Überwindung der Schottky-Barriere: 1) Feldemission, 2) thermionische Emission, 3) thermionische Feldemission	20

2.12	Schematische Darstellung einer doppellogarithmisch aufgetragenen Strom-Spannungs-Kennlinie für den Ladungstransport mit intrinsischen Ladungsträgern ohne Vorhandensein von Fallen, gezeichnet nach Ref. [8].	25
2.13	Schematischer Verlauf einer doppel-logarithmisch aufgetragenen Strom-Spannungskennlinie für den Ladungstransport mit flachen Fallen: 1) Ohmscher Bereich, 2) Gesetz von Child in Anwesenheit von flachen Störstellen, 3) sprunghafter Anstieg bei U_{TFI} , 4) Gesetz von Child nach dem Auffüllen aller Fallen, grüne gestrichelte Linie als Referenz für Ladungstransport ohne Fallen, gezeichnet nach Ref. [8].	26
2.14	Schematischer Verlauf einer doppel-logarithmisch aufgetragenen Strom-Spannungs-Kennlinie für den Ladungstransport mit tiefen Störstellen: 1) Ohmscher Bereich, 2) sprunghafter Anstieg bei U_{TFI} , 3) Gesetz von Child nach dem Auffüllen aller Fallen, grüne gestrichelte Linie als Referenz für den Ladungstransport ohne Vorhandensein von Fallen, gezeichnet nach Ref. [8].	27
2.15	Schematische Darstellung des Pool-Frenkel-Effektes. Der ursprüngliche feldfreie Potentialverlauf ist durch die gestrichelte schwarze Linie eingezeichnet.	28
2.16	Schematische Darstellung einer in einen Mikroresonator eingebetteten organischen Leuchtdiode	32
2.17	Strahlengeometrie an einer ebenen Grenzfläche	33
2.18	Schematische Darstellung der Strahlengeometrie eines Braggspiegels aus mehreren hoch- und niederbrechenden Schichten, gezeichnet nach Ref. [50]. Bei optischen Schichtdicken von $\lambda/4$ interferieren alle Teilstrahlen konstruktiv mit einer Phasendifferenz von 2π	34
2.19	Schematischer Strahlenverlauf von Licht beim Durchgang durch ein dielektrisches Medium	35
2.20	Schematische Darstellung eines Mikroresonators	37
2.21	Verlauf der Reflexion R für senkrechten Lichteinfall für Aluminium (blaue Quadrate) und Silber (rote Punkte) als Funktion der Wellenlänge λ	40
2.22	Darstellung der Reflexion für senkrecht polarisiertes bzw. parallel polarisiertes Licht der Wellenlänge von 600 nm als Funktion des Einstrahlwinkels θ	41

2.23	Verlauf der effektiven Reflexion R/R_0 für die Wellenlänge 450 nm, 500 nm, 550 nm und 600 nm einer metallischen Schicht als Funktion der Rauigkeit σ in einem Rauigkeitsbereich 0-8 nm	43
2.24	Schematische Darstellung zum Regime der starken Kopplung (gezeichnet nach Ref. [59]): Zunächst befindet sich im Resonator ein Exziton (oben); unter Aussendung eines Photons zerfällt das Exziton in den Grundzustand (rechts); im Resonator existiert jetzt ein Photon anstelle eines Exzitons (unten); das Photon regt ein neues Exziton an (links). Dieser Prozess läuft in einem idealen verlustfreien Resonator kontinuierlich ab (reversibler Vorgang), es handelt sich hierbei um so genannte Rabi-Oszillationen. In einem realen Resonator gibt es Verlustmechanismen (irreversibler Prozess), welche zur einen Begrenzung der Oszillationen-Zahl führen.	44
3.1	Chemische Strukturformeln (a) von dem Polymer MDMO-PPV und (b) von dem Fullerenderivat PCBM	47
3.2	Chemische Strukturformel des Fullerendendrimers Verbindung (1), synthetisiert im AK Prof. Dr. Deschenaux von Frau J. Lenoble Zwahlen (jl78)	48
3.3	Chemische Strukturformeln der Emitter (a) Perylenderivat (2) und (b) Alq ₃	49
3.4	AFM Aufnahme (a) einer 5 μm^2 großen Oberfläche einer 40 nm dicken Schicht des Perylenderivats (2) und (b) einer 1 μm^2 großen Fläche derselben Schicht	51
3.5	Chemische Strukturformeln (a) des Lochleiters mTDATA und (b) des Lochleiters TPD	51
3.6	(a) Chemische Strukturformeln (a) des Lochinjektors Zinkphthalocyanin und (b) des p-Dotierstoffes F ₄ -TCNQ	52
3.7	AFM-Aufnahme eines 5x5 μm^2 Oberflächenausschnitts eines verwendeten ITO-Substrates, dreidimensional dargestellt	54
3.8	Reflektivität $I(\lambda)$ eines Spiegels aus Si ₃ N ₄ /SiO ₂ als Funktion der Wellenlänge λ , gemessen in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 750 nm.	55
3.9	Reflektivität $I(\lambda)$ eines Spiegels aus BK7/TiO ₂ /SiO ₂ als Funktion der Wellenlänge λ , gemessen in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 800 nm.	56

3.10	(links) Das Grundprinzip des Spincoatings in einer schematisch vereinfachten Darstellung; (rechts) Abhängigkeit der aufgeschleuderten Filmschichtdicke von der Rotationsgeschwindigkeit	57
3.11	(a) Rezipient der Hochvakuum-Anlage <i>Classic 500</i> ; (b) Aufsicht auf den Substratdreheller und die Maskenschiebevorrichtung	61
3.12	Schematische Darstellung der Geometrie zwischen der Verdampfungsquelle, Messquarz und dem Standort des Substrates.	62
3.13	Schematischer Aufbau des QM 2000-4 Fluoreszenzspektrometers von PTI New Jersey	63
3.14	Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Aufnahme von Strom-Spannungs- bzw. Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien	64
4.1	Fluoreszenzspektren von dotierten MDMO-PPV/PCBM Filmen mit Verbindung (1), gemessen in einem Wellenlängenbereich von 500 nm - 800 nm, (dunkelrot) Probe A, (hellrot) Probe B, (lila) Probe C, (blau) Probe D, (grün) Probe (E), (schwarz) Probe F [82]	69
4.2	Intensität des Hauptpeaks als Funktion des Massenanteils an Verbindung (1) [82]	70
4.3	AFM-Scans fertiger Proben, Topografie einer Probe ohne Dotierstoff (a) und einer Probe mit 1% an Dotierstoff Verbindung (1) (b)	71
4.4	Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit von dem realisierten Massenanteil an Verbindung (1) in fertigen Polymer-Fulleren-Filmen	72
4.5	Strom-Spannungs-Charakteristik eines undotierten Polymer-Fulleren-Films	74
4.6	Doppellogarithmische Auftragung der Strom-Spannungs-Charakteristik aus dem Diagramm 4.5	75
4.7	Strom-Spannungs-Kennlinien dotierter MDMO-PPV/PCBM-Proben gemessen in einem Spannungsbereich von -2 V bis 2 V, 0% Verbindung(1) (rote Kreise), 0,1% Verbindung (1) (blaue Dreiecke), 1% Verbindung(1)(schwarze Rauten), 10% Verbindung (1) (grüne leere Quadrate), 20% Verbindung (1) (rosa Quadrate)	76
4.8	Semilogarithmische Darstellung normierter Fluoreszenzintensitäten einer mit einer stufenförmigen Schichtdickenvariation des Emitters Perylenderivat (2) hergestellten Probe, Probenbereich mit minimaler Emitter-Schichtdicke (blau), mit zweitgrößter Emitter-Schichtdicke (grün) und mit maximaler Schichtdicke (rot).	79

4.9	(a) Topografie (AFM-Aufnahme) einer dünnen TPD Schicht; (b) Querschnitt senkrecht zum Kratzer	81
4.10	AFM-Aufnahmen der Oberfläche von zwei TPD-Proben hergestellt mit einer Aufdampftrate von $6 \text{ \AA}/\text{s}$ (a) und einer Aufdampftrate von $2 \text{ \AA}/\text{s}$ (b)	82
4.11	Strom-Spannungs-Kennlinien gemessen bei Raumtemperatur in einem Spannungsbereich von 0 V bis 20 V: undotierte Probe (rote Kreise), dotierte Probe mit einem Schichtdickenverhältnis von 120nm mTDATA : 6nm F_4 -TCNQ (blaue Rechtecke) und dotierte Probe mit einem Schichtdickeverhältnis von 120nm mTDATA : 10nm F_4 -TCNQ (grüne Rauten)	85
4.12	Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinien in doppellogarithmischer Auftragung der Stromstärke als Funktion der Spannung einer Probe mit 120nm mTDATA : 6nm F_4 -TCNQ (blaue Rechtecke) und der Probe mit 120nm mTDATA : 12nm F_4 -TCNQ (grüne Rauten)	87
4.13	Fluoreszenz- und Elektrolumineszenz-Spektren einer Referenz-Probe aus 30 nm TPD und 45 nm Perylenderivat (2)	91
4.14	Ergebnisse der Simulationen des jeweiligen Faktors f nach Gleichung (4.4) als Funktion der Wellenlänge für drei unterschiedliche Kavität-Längen $L=160 \text{ nm}$ (grüne Kreise), $L=170 \text{ nm}$ (gelbe Quadrate) und $L=180 \text{ nm}$ (rote Dreiecke). Simuliert wurde für eine Mikrokavität mit der Reflektivität des Metallspiegels $R_M = 0,7$, der Reflektivität des Braggspiegels $R_B = 0,99$ und mit einer Position $z=40 \text{ nm}$ der Emissionsschicht vom Metallspiegel	92
4.15	Simulationen des Faktors $f(\lambda)$ aus Gleichung (4.4) für jeweils drei unterschiedliche Werte $z=20 \text{ nm}$ (rote Dreiecke), $z=40 \text{ nm}$ (blaue Kreise) und $z=60 \text{ nm}$ (grüne Rauten) der Entfernung des Emissionsbereiches von dem Metallspiegel. Die Simulation erfolgte für eine Kavität-Länge von 176 nm, Metallspiegelreflektivität $R_M = 0,7$ und Braggspiegelreflektivität $R_B = 0,99$	94

4.16	Simulationen des jeweiligen Faktors $f(\lambda)$ als Funktion der Wellenlänge für vier unterschiedliche Reflektivitäten des Metallspiegels $R_M = 0,6$ (rote Dreiecke), $R_M = 0,7$ (blaue Rauten), $R_M = 0,8$ (grüne Dreiecke) und $R_M = 0,9$ (schwarze Quadrate). Die Werte für die Kavität-Länge $L=176$ nm, den Abstand des Emissionsbereiches von dem Metallspiegel $z=40$ nm und die Reflektivität des Braggspiegels $R_B = 0,99$ wurden aus den Simulationen der Abbildung 4.15 übernommen.	95
4.17	Schematische Darstellung der realisierten Probenstrukturen. links: Mikrokavität-OLED in Invertprobengeometrie mit einem unteren Spiegel aus $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$. Rechts: Standard-Mikroresonator-Probengeometrie mit einem transparenten Spiegel aus $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	96
4.18	Reflexionsverhalten eines 18 nm dicken Silberspiegels auf einem Glas-Substrat, gemessen in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 800 nm	98
4.19	Vergleich der Reflektivitäten einer 28nm (blaue Kreise) und einer 50nm (rosa Rauten) dicken Silberschicht auf Glas-Substrat	99
4.20	Reflexionsverlauf eines reinen dielektrischen Braggspiegels aus $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ (blaue Rechtecke), des gleichen $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ -Braggspiegels mit jeweils 18 nm dicken Silberschicht (rote Kreise) und 55 nm dicken Silberschicht (grüne Dreiecke)	100
4.21	Verlauf der Reflektivität eines Braggspiegels aus $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ohne (blaue Kreise) und mit 7 nm dünner Goldschicht (rosa Rechtecke), in einem Wellenlängenbereich von 390 nm bis 750 nm	101
4.22	Fluoreszenzcharakterisierung einer Referenzprobe und einer Standard-Mikrokavität-Probe auf der Basis von Alq_3 als Emitter auf $\text{BK7}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$; Fluoreszenz einer Referenzprobe (rote Kreise); Fluoreszenz einer in einen Mikroresonator eingebetteten Probe in Standard-Mikroresonatorgeometrie (blaue Rechtecke) und Simulation der Mikrokavität-Emission (grüne Dreiecke)	103
4.23	Fluoreszenzspektren einer Kavitätprobe mit Perylenderivat (2) mit Standard-Probengeometrie ($\text{BK7}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Braggspiegel-Substrat) gemessen bei drei unterschiedlichen Winkeln $\theta=0^\circ$, $\theta=15^\circ$ und $\theta=30^\circ$	105

4.24	Vergleich der auf den Emissionspeak des eingesetzten Perylenderivats normierten Elektrolumineszenzspektren: Leuchtdiode ohne Mikroka- vität-Design (blaue Rechtecke) und Leuchtdiode mit Mikroka- vität-Design in Invertprobengeometrie (rosa Rauten). Zusätzlich ist die Reflektivitätscharakteristik des eingesetzten Braggspiegels als Funk- tion der Wellenlänge eingetragen (rote Kreise, zweite y-Achse). Als Substratmaterial wurde ein $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ -Braggspiegel verwendet.	107
4.25	Elektrolumineszenzspektren einer Referenz-Probe auf ITO (rote Krei- se) und einer Mikroka- vität-OLED in Invertgeometrie (blaue Rechte- cke) mit Clevios P/Gold Anode	109
4.26	Elektrolumineszenzspektren einer Referenzprobe (blaue Rechtecke), einer Kavität-OLED (rosa Rauten) und ihrer Simulation (grüne Kreise)	110
4.27	Nicht-normierte Elektrolumineszenzspektren der Proben aus Abb. 4.26, Elektrolumineszenz einer Referenz-Probe (rote Kreise), Elektrolumi- neszenz der Mikroka- vität-Probe in Invertgeometrie (blaue Rechtecke). Als Substratmaterial wurde ein Braggspiegel aus $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ verwendet.	111
4.28	Elektrolumineszenzcharakteristik einer Referenz-OLED auf ITO-Substrat (schwarze Rechtecke), einer Standard-MOLED mit Kavität-Länge von $L=176$ nm (rote Kreise) und einer Standard-MOLED mit Kavität- Länge von $L=180$ nm (grüne Dreiecke). Zur Herstellung von Standard- MOLEDs wurden Braggspiegel aus $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ verwendet. Als Elek- troden wurden eine ca. 7 nm dünne Goldschicht und eine ca. 120 nm dicke Aluminiumschicht aufgedampft.	112
4.29	Strom-Spannungs-Kennlinie (blaue Rechtecke) einer Mikroka- vität-OLED in Invertgeometrie, hergestellt auf einem Braggspiegel aus $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ mit $\lambda_{max}=600$ nm und ihre Leuchtdichte (rote Kreise) als Funktion der angelegten Spannung (rote Kreise)	114
4.30	Doppellogarithmische Auftragung der Strom-Spannungskennlinie aus der Abbildung 4.29, die schwarzen Linien zeigen die Ausgleichsgera- den der jeweiligen Kurvenabschnitte.	115
4.31	Normfarbtafel nach CIE Norm. Eingezeichnet sind der Farbort einer Referenz-OLED (schwarzer Kreis), die Farborte von zwei MOLEDs (rote Kreise) und die Farborte der Pixel eines Farbbildschirms (Kreise in blau, grün und orange) aus Ref. [99]	119
4.32	Vergleich zwischen zwei organischen Mikroresonator-Leuchtdioden mit unterschiedlicher Kavität-Länge L : (a) $L=190$ nm und (b) $L=180$ nm	119

A Anhang

A.1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AFM	Rasterkraftmikroskopie, (engl.: atomic force microscopy)
Alq ₃	Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)
CIE	franz.: Commission International de l'Eclairage
F ₄ -TCNQ	2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-Tetracyano-Quinodimethan
FTO	Fluor-Zinn-Oxid, (engl.: Fluorine Tin Oxide)
HOMO	engl.: highest occupied molecular orbital
ITO	Indium-Zinn-Oxid, (engl.: Indium Tin Oxide)
λ	Wellenlänge
LCD	Flüssigkristallbildschirm, (engl.: liquid crystal display)
LED	Leuchtdiode, (engl.: light emitting diode)
LUMO	engl.: lowest unoccupied molecular orbital
MDMO-PPV	Poly[2-Meathoxyl-5-(3',7'-Dimethyl-Octyloxy)-1,4-Phenylenvinylen]
MOLED	engl.: microresonator embedded organic light emitting diode
mTDATA	4,4',4''-Tris(N-3-Methylphenyl-N-Phenylamino)-Triphenylamin
OLED	engl.: organic light emitting diode
OPV	engl.:organic photovoltaic element
PCBM	C60-Derivat [6,6]-Phenyl-C61 Buttersäuremethylester(PCBM)
PPV	Poly(p-Phenylen-Vinylen)
PVD	Methode des thermischen Verdampfens, (engl.: physical vapour deposition)
SCLC	Raumladungsbegrenzter Strom, (engl.: space charge limited current)
TFL	Grenzwert der Fallenlimitierung, (engl.: trap filled limit)
TPD	N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-Methylphenyl)-1,1'-Biphenyl-4,4'-di-amin

A.2 Probenverzeichnis

Probenbezeichnung	Halbwertsbreite der Elektrolumineszenz	Verstärkungsfaktor G_e
OLAlqR1	19 nm	5,3
OLAlqR1	21 nm	5,7
OLAlqR1	25 nm	6
OLAlqR2 ₃	19	5,9
OLAlqR3	40	4,3
OLAlqR1	55 nm	5
OLPeR1	19 nm	3,7
OLPeR2	50nm	5,8
OLPeqR3	22 nm	3,9
OLPeR4	25 nm	4,1
OLPeR5	19 nm	3,6
OLPeR6	19 nm	3,2