



ORGANISCHE LEUCHTDIODEN MIT EINEM FLÜSSIGKRISTALLINEN HALBLEITER ALS EMITTERSCHICHT

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

David Becker, M. Sc.

Paderborn, 12. Februar 2024

Erster Gutachter:

Prof. Dr. H. Kitzerow

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. H. G. Steinrück

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Abschlussarbeit selbstständig und nur unter Verwendung der von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst zu haben. Sowohl inhaltlich als auch wörtlich entnommene Inhalte wurden als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in dieser oder vergleichbarer Form noch keinem anderen Prüfungsgremium vorgelegen.

Datum: _____ Unterschrift: _____

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei allen Leuten bedanken, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Herrn Prof. Dr. Kitzrow danke ich dabei nicht nur für die interessante Themenstellung und intensive Betreuung während meiner Arbeit, sondern auch für die freundliche Aufnahme in den Fachbereich der physikalischen Chemie.

Herrn Prof. Dr. Steinrück danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und die vielen Lehrreichen Diskussionen über meine Röntgenmessungen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Tiemann für die Übernahme der Position des dritten Prüfers und Herrn Prof. Dr. Huber für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission

Im Zuge der Röntgenmessungen möchte ich auch Dr. Christian Weinberger danken, da er ebenfalls eine große Hilfe bei meinen ersten Röntgenmessungen gewesen ist. Ebenso möchte ich Andreas Kuhlmann danken mich bei meinen GIWAXS-Messungen in Dortmund unterstützt zu haben.

Dr. Falco Meier möchte ebenso dafür danken mich bei den hochauflösenden Röntgenmessungen beraten zu haben.

Für die große Unterstützung bei meinen optischen Messungen danke ich auch Dr. Jürgen Schmidtke, der nicht nur bei Fragen immer zur Stelle war, sondern auch ohne den der Aufbau der Messapparatur vermutlich nicht so gut funktioniert hätte.

Dr. Caroline Murawski, Dr. Changmin Keum und Prof. Dr. Malte C. Gather danke ich dafür, dass ich nicht nur die Möglichkeit bekommen habe an der Universität St Andrews einen Teil meiner Arbeit durchzuführen, sondern auch für die große Hilfe bei der Einarbeitung in das Thema der organischen Leuchtdioden.

Aber auch allen anderen aus dem Team der physikalischen Chemie danke ich für die schöne Zeit die man sowohl während der Arbeit als auch beim Kaffeetrinken in der Küche hatte. Ein großer Danke geht dabei an Patrick Meier der mich während seiner Zeit als SHK während meiner Arbeit unterstützt hat.

Laura und Amy-Sofie Becker sowie Laureen Kieke danke ich für das Korrekturlesen. Fehler in Rechtschreibung oder Grammatik sind nur noch dem Verfasser vorzuwerfen.

Ein besonderer Dank geht selbstverständlich an meine Familie und an meine Freunde. Auch wenn ich gerade gegen Ende meiner Arbeit immer weniger Zeit für sie hatte, wusste ich, dass ich mich trotzdem immer auf sie verlassen konnte, was eine große Unterstützung in dieser Zeit war.

Kurzfassung

In der Vergangenheit hat sich Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic tetraethyl ester (PTCTE) als vielversprechendes flüssigkristallines Material für die Verwendung als Emitter in organischen Leuchtdioden (*engl.: organic light emitting diode, OLED*) erwiesen. In dieser Arbeit wurde es sowohl als reiner Emitter in einfachen Doppelschicht-OLEDs als auch als Dotierstoff in OLEDs, die auf einem Wirts-Gast-System basieren, untersucht. Dabei überzeugte es durch eine hohe Leuchtdichte. Die externe Quantenausbeute erwies sich jedoch als verbesserungswürdig. Um die Orientierung des PTCTE innerhalb der Emitter-Schicht genauer zu untersuchen, wurde der Anisotropiefaktor berechnet, welcher die Orientierung des Übergangsdipolmoments angibt. Auch wurden Röntgenmessungen in Form von Röntgenpulverdiffraktometrie, hochauflösender Röntgendiffraktometrie sowie Weitwinkelstreuung unter streifendem Einfall durchgeführt. Es hat sich gezeigt, dass sich die Orientierung der aufgedampften PTCTE-Schichten auch nach der Bedampfung mit Aluminium durch eine Behandlung mit hohen Temperaturen oberhalb des Klärpunktes ändern kann. Dieser Effekt wurde in früheren Studien nicht beschrieben. Zudem können unterschiedliche Aufdampfraten von Aluminium zu strukturellen Unterschieden führen. Im Bedampfungsprozess entsteht nicht nur eine dicht gepackte Phase, deren Struktur mit früheren Messungen an Einkristallen übereinstimmt, sondern auch eine zweite Phase, die durch eine breitere Verteilung der Azimuthwinkel der PTCTE-Moleküle innerhalb der gebildeten Kolumnen gekennzeichnet ist.

Abstract

In the past, perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic tetraethyl ester (PTCTE) has been shown to be a promising liquid crystalline material for use as an emitter in organic light-emitting diodes (OLEDs). In this work, it was investigated both as a pure emitter in simple bi-layer OLEDs and as a dopant in OLEDs based on a host-guest system. It impressed with its high luminance. However, the external quantum efficiency was found to need improvement. In order to investigate the orientation of the PTCTE within the emitter layer, the anisotropy factor was measured, which indicates the orientation of the transition dipole moments. X-ray powder diffraction, high-resolution X-ray diffraction and grazing incidence wide angle X-ray scattering yielded additional information about the structure. It has been shown that the orientation of the vapor-deposited PTCTE layers can be changed by treatment with high temperatures above the clearing point, even after vapor deposition of an additional aluminum layer. This effect was not observed in previous studies. In addition, different evaporation rates of aluminum can lead to structural differences. The vapor deposition process yields a densely packed phase, the structure of which corresponds to previous studies on single crystals. In addition, a 2nd phase was detected, which is characterized by an increased rotation of the PTCTE molecules within the formed columns.

Inhaltsverzeichnis

I. Hauptteil	1
1. Motivation und Zielsetzung	2
2. Grundlagen	4
2.1. Halbleiter	4
2.1.1. Organische Halbleiter	5
2.1.2. Arten organischer Halbleiter	12
2.2. Organische Leuchtdioden (OLEDs)	14
3. Herstellung und Charakterisierung der organischen Leuchtdioden	22
3.1. Verwendete Materialien	22
3.1.1. Emitter-Materialien	23
3.1.2. Wirtsmaterialien	24
3.1.3. Transportschichten	25
3.1.4. Blockierschichten	27
3.2. Herstellung der organischen Nanoschichten	28
3.2.1. Rotationsbeschichtung	28
3.2.2. Thermisches Verdampfen	29
3.3. Herstellung der organischen Leuchtdioden	31
3.4. Charakterisierung der optoelektronischen Eigenschaften	34
3.4.1. Aufnahme von Elektrolumineszenz-Spektren	34
3.4.2. Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien und Leuchtdichten .	36
3.4.3. Bestimmung der externen Quantenausbeute	38
4. Methoden zur Charakterisierung der Orientierung der flüssigkristallinen Emitterschicht	39
4.1. Röntgen-Messungen	39
4.1.1. Röntgenpulverdiffraktometrie	43
4.1.2. Hochauflösende Röntgendiffraktometrie	44
4.1.3. Weitwinkelstreuung unter streifendem Einfall	45
4.2. Optische Messungen	46
4.2.1. Winkelabhängige Lumineszenz-Spektroskopie	47

5. Ergebnisse und ihre Diskussion	54
5.1. Einfluss verschiedener Faktoren auf die Leistung von PTCTE als Emitter	54
5.1.1. Reines PTCTE als Emitterschicht	56
5.1.2. Einbau von PTCTE in ein Wirts-Gast-System	60
5.2. Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Orientierung einer dünnen Flüssigkristall-Schicht und der Effizienz der aus ihr gebildeten Leuchtdiode	67
5.2.1. Röntgenpulverdiffraktogramme	67
5.2.2. Messung der optoelektronischen Eigenschaften des PTCTE	75
5.2.3. Röntgenweitwinkelstreuung mit streifendem Einfall	81
5.2.4. Berechnung des Neigungswinkels über die winkelabhängige Photolumineszenz	93
5.2.5. Theoretische Berechnung des Neigungswinkels für eine homöotrope Orientierung	98
6. Zusammenfassung und Ausblick	101
II. Anhang	104
7. Python-Code zur Berechnung der Leuchtdichte und der externen Quantenausbeute	i
8. Matlab-Code zur Berechnung des Anisotropiefaktors und des Neigungswinkels	vi
9. Abbildungen	xviii
9.1. GIWAXS-Diffraktogramme	xviii
9.2. TCTA als Elektronenblockierschicht	xxii
Abkürzungsverzeichnis	xxiii
Variablen und Konstanten	xxv
Verwendete Chemikalien	xxvii
Publikationen, Vorträge und Posterpräsentationen	xxviii
Abbildungsverzeichnis	xxx
Tabellenverzeichnis	xxxviii
Literaturverzeichnis	xxxix

Teil I.

Hauptteil

1. Motivation und Zielsetzung

In der heutigen Zeit spielt die Anzeige von Informationen mittels Displays eine immer wichtigere Rolle. Hierfür kommen nicht nur typische anorganische Halbleiter zum Einsatz, auch flüssig-kristalline Materialien können aufgrund ihrer Eigenschaften einen großen Teil zur Weiterentwicklung der technischen Möglichkeiten beitragen. Neben den bekannten Flüssigkristall-Displays (*engl.: liquid crystal display*, LCD) rückt auch die organische Leuchtdiode (*engl.: organic light emitting diode*, OLED) immer weiter in den Fokus der Gesellschaft. In LCDs wird das Licht typischerweise extern durch eine Hintergrundbeleuchtung generiert, wobei die Intensität einzelner Bildpunkte (Pixel) durch einen Flüssigkristall (*engl.: liquid crystal*, LC) kontrolliert wird. Im Gegensatz dazu wird das Licht bei einer OLED direkt innerhalb der Diode durch organische Emitter-Materialien mittels Elektrolumineszenz (EL) generiert. Aus diesem Grund ist es mit OLEDs möglich, einen perfekten Schwarzzustand zu erreichen. Ein weiterer Vorteil von OLEDs im Vergleich zu den LCDs ist, dass durch die Verwendung von elastischen Trägermaterialien auch flexible Displays hergestellt werden können.¹⁻³ Auch wenn der Wettkampf beider Display-Technologien andauert, hat sich herausgestellt, dass die Selbstorganisation der Moleküle in bestimmten LCs einen großen Vorteil bei der Entwicklung und Verbesserung organischer Halbleiter und organischer Emitter-Materialien hat, welche beide bei der Herstellung von OLEDs Anwendung finden. Die kolumnare Anordnung scheibenförmiger, polycyclischer, aromatischer Moleküle (in kolumnaren diskotischen LCs),⁴⁻⁶ dicht gepackte Schichten stäbchenförmiger, aromatischer Moleküle (in hoch geordneten smektischen Phasen)⁷⁻⁹ und flüssig-kristalline Polymere aus anisometrischen molekularen Einheiten^{10,11} weisen einen hohen Ladungs-transport entlang der Kolumnen bzw. der einzelnen Schichten auf. Die Eigenschaft der Selbstorganisation kann nicht nur für die Herstellung hochleitender organischer Schichten genutzt werden, sondern auch dazu, die sensiblen Schichten einer OLED vor der Degradation zu schützen. Auch eine Wiederherstellung der degradierten Schicht durch eine nachfolgende Wärmebehandlung ist möglich, was zu einer erhöhten Lebensdauer führen kann.¹²⁻¹⁵ Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von lumineszierenden LCs besteht darin, linear oder zirkular polarisiertes Licht zu erzeugen und die Effizienz bei der Lichtauskopplung einer emittierenden Mikrokavität zu verbessern.¹⁶⁻²² Alle diese potenziellen Vorteile von LCs in organisch-elektronischen Anwendungen, insbesondere bei OLEDs, hängen stark von der einheitlichen Orientierung der LCs entlang einer dem Verwendungszweck entgegenkommenden Vorzugsrichtung ab. Diese Bedingung zu

erfüllen, stellt eine besondere Herausforderung dar. In LCDs wird eine mehrere Mikrometer dicke Schicht benötigt, welche zwischen zwei festen Schichten vorliegt. Beide Schichten können dabei die gewünschte Vorzugsrichtung durch spezielle Orientierungsschichten unterstützen. Im Gegensatz dazu bestehen OLEDs aus mehreren und wesentlich dünneren Schichten (wenige 10 nm), welche Schicht für Schicht auf ein festes Substrat aufgetragen werden. Wenn ein Flüssigkristall für eine dieser Schichten verwendet wird, konkurriert die Orientierung des Flüssigkristalls auf dem Substrat oft mit einer entgegengesetzten Orientierung, welche von der Grenzfläche zwischen Flüssigkristall und Luft ausgeht. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Flüssigkristall Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic tetraethyl ester (PTCTE) auf seine Eigenschaften als Emitter-Material zu untersuchen. Da es sich um einen flüssigkristallinen Emitter handelt, wird dazu nicht nur die Leuchtdichte sowie die elektrische und Quanteneffizienz untersucht, sondern auch, wie sich diese aufgrund der Orientierung der geordneten Moleküle innerhalb der Emitterschicht verhält. Ein weiterer Aspekt der während der Arbeit untersucht wird, liegt darin, wie sich die Orientierung der Moleküle innerhalb der Emitterschicht beeinflussen lässt. Die Orientierung der Moleküle kann auf zwei unterschiedliche Arten beeinflusst werden. Einerseits kann die fertig hergestellte OLED auf eine Temperatur über der Klärtemperatur der flüssigkristallinen Emitterschicht erwärmt werden. Dadurch sollte es möglich sein, die diskotischen Moleküle beim Abkühlen so zu orientieren, dass eine homöotrope Orientierung der sich bildenden Kolumnen stattfindet. Eine weitere Möglichkeit der Beeinflussung der Molekülorientierung bietet der Prozess der Herstellung der Emitterschicht. Die Emitterschicht kann mittels Rotationsbeschichtung auf ein Substrat aufgeschleudert werden. Eine weitere Möglichkeit der Beschichtung ist das thermische Verdampfen im Vakuum. Grundsätzlich entsteht durch das Aufschleudern zunächst eine Beschichtung, bei der die Moleküle ohne weitere Behandlung weniger orientiert sind als beim thermischen Verdampfen. Da die Moleküle innerhalb der Emitterschicht nach dem Aufschleudern weniger dicht gepackt sind als nach dem thermischen Verdampfen, sollte eine Temperaturbehandlung oberhalb der Klärtemperatur zu einer besser orientierten homöotropen Phase führen. Die Orientierung der Moleküle sollte sich beim Verdampfen im Vakuum durch eine Veränderung der Aufdampfrate jedoch ebenfalls beeinflussen lassen. Daher wird in dieser Arbeit der Einfluss der Aufdampfrate auf die Orientierung und die daraus resultierenden Änderungen der optoelektronischen Eigenschaften untersucht.

2. Grundlagen

2.1. Halbleiter

Anorganische Halbleiter sind in der Regel aus einem festen Kristallgitter mit räumlich periodischer potentieller Energie $W(r)$ aufgebaut. Die Periodizität und Richtung des Gitters wird durch den Gittervektor \mathbf{R} mit

$$W(r) = W(r + \mathbf{R}) \quad (2.1)$$

beschrieben. Aus diesem periodischen Potential lässt sich die Bandstruktur des Festkörpers mit der delokalisierten elektronischen Wellenfunktion durch Blochs Theorem bestimmen. Die einfache Lösung für die Schrödinger-Gleichung eines Elektrons im periodischen Gitterpotential $W(r)$ ist dabei durch die Bloch Wellenfunktion

$$\Psi_{nk}(r) = \frac{e^{ikr} u_{nk}(r)}{V^{0.5}} \quad (2.2)$$

in einem Volumen des Kristalls V gegeben. $u_{nk}(r)$ beschreibt die Translationssymmetrie des Gitters mit $u_{nk}(r) = u_{nk}(r + \mathbf{R})$ mit einem Elektron mit dem Wellenvektor k in einem Band n .²³ Die optischen und elektrischen Eigenschaften eines Halbleiters sind abhängig von der jeweiligen Bandstruktur. Auf der Grundlage des Energiebandmodells kann zwischen metallischen Leitern, Isolatoren und Halbleitern unterschieden werden. In festen Kristallen können die Atomorbitale der einzelnen Atome zu einem Energieband aufgespalten werden, da ein Kristall aus n Atomen n Energieniveaus mit unterschiedlicher Energie besitzt. Bei Metallen kommt es zu einer Überlappung des von den Valenzelektronen gebildeten Valenzbands mit dem nächsthöheren Band, dem sogenannten Leitungsband. Durch das Anlegen einer Spannung besitzen die Valenzelektronen ausreichend viele unbesetzte Energiezustände im Leitungsband, damit es zu einer Elektronenbewegung kommen kann.²⁴ Im Gegensatz dazu ist bei einem Isolator das Leitungsband leer und durch eine hohe Energiedifferenz vom Valenzband getrennt. Aufgrund des voll besetzten Valenzbandes und der zu großen Energiedifferenz von Leitungs- und Valenzbands, findet beim Anlegen einer Spannung keine Leitung statt, da keine freien Quantenzustände für die Elektronen vorhanden sind.²⁴ Ist die Energiedifferenz oder auch Bandlücke (E_g) zwischen Leitungs- und Valenzband schmal genug, damit die Elektronen durch eine thermische oder optische Energiezufuhr in das Leitungsband überwechseln können, so ist der Halbleiter ein Halbleiter.

tungsband angeregt werden können, handelt es sich um einen Halbleiter.²⁴ Werden die Elektronen mit ausreichend Energie in Höhe der Bandlücke angeregt, können diese die Bandlücke zwischen dem energetisch niedriger liegenden Valenzband zum energetisch höher liegenden Leitungsband überwinden. Mit Hilfe der Bandlückenenergie E_g ist es möglich, die Bandlücken-Wellenlänge zu berechnen, welche nötig ist, um die Elektronen in das höher gelegene Niveau anzuregen.²³

$$\lambda_g(\mu m) = \frac{1.24(eV \cdot \mu m)}{E_g(eV)} \quad (2.3)$$

2.1.1. Organische Halbleiter

Halbleiter können aber nicht nur aus anorganischen Materialien bestehen. Auch organische Materialien können Eigenschaften eines Halbleiters aufweisen. Zwischen den organischen und anorganischen Halbleitern gibt es Unterschiede. Organische Halbleiter bestehen aus organischen Molekülen. Die Kohlenstoffatome sind in diesen Molekülen mittels σ - und π -Bindungen miteinander verbunden. Eine Einzelbindung basiert dabei auf der Überlappung zweier zur Bindungsachse rotationssymmetrischen sp^2 hybridisierten Atomorbitalen, wodurch es zur Bildung eines sehr stabilen σ -Molekülorbitals kommt. Überlappen weitere, nicht zur Bindungsachse rotationssymmetrische Atomorbitale, bilden sich deutlich schwächere Zweit- bzw. Drittbindungen als π -Molekülorbital aus. Untereinander weisen die Moleküle nicht immer eine Kristallstruktur auf, sondern sind durch van-der-Waals-Kräfte miteinander verbunden, was zu einer schwächeren intermolekularen Bindung führt.^{23,25-27} Da die Elektronen innerhalb der π -Orbitale delokalisiert sind, sind diese auch für die optischen Eigenschaften und den Transport der Ladungsträger der Materialien verantwortlich. Bei der Betrachtung eines Elektrons, welches sich um einen Atomkern bewegt, kann der im Vergleich zum Elektron deutlich schwerere Atomkern als statisch betrachtet werden. Durch diese sogenannte Born-Oppenheimer Näherung kann das an das Atom gebundene Elektron wie ein Teilchen im eindimensionalen Kasten betrachtet werden.²³ Die Wellenfunktion des Elektrons verschwindet außerhalb der Potentialwände ($\Psi(x) = 0$ für $x \leq 0$ oder $x \geq L$). Durch das Lösen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung kann die Wellenfunktion nun in der Form

$$\Psi_n(x) = A_n \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (2.4)$$

und die Energie E als

$$E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}n^2 \quad (2.5)$$

ausgedrückt werden. Die Energiedifferenz ΔE zwischen zwei benachbarten Bändern n berechnet sich nach Gl. 2.6.

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}(2n+1) \quad (2.6)$$

Bei einem organischen Halbleiter im Grundzustand befinden sich die Elektronen zunächst im höchsten besetzten Molekülorbital (*engl.*: *highest occupied molecular orbital*, HOMO). Wird ein Elektron nun mit ausreichend Energie angeregt, kann dieses auf das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (*engl.*: *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) wechseln. Wie in Gl. (2.6) gezeigt, ist die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Energieniveaus antiproportional zur quadratischen Größe eines Kastens L . Die Größe des Kastens stellt die Konjugationslänge der konjugierten Doppelbindungen dar, gleichbedeutend mit der Delokalisation der Elektronen im Molekül. Moleküle mit nur wenigen konjugierten Doppelbindungen (einzelne Moleküle und Oligomere) zeigen demnach relativ hohe Energiedifferenzen auf. Nimmt die Konjugationslänge hingegen zu, wird auch die Energiedifferenz zwischen den benachbarten Energieniveaus der Molekülorbitale, wie dem HOMO und dem LUMO geringer. Ab einer gewissen Konjugationslänge, ist die Energiedifferenz der Molekülorbitale so gering, dass auch diese als Band angesehen werden kann, wodurch sich die Energiedifferenz vom HOMO und vom LUMO ebenfalls als Bandlücke E_g beschreiben lässt (Abb. 2.1).

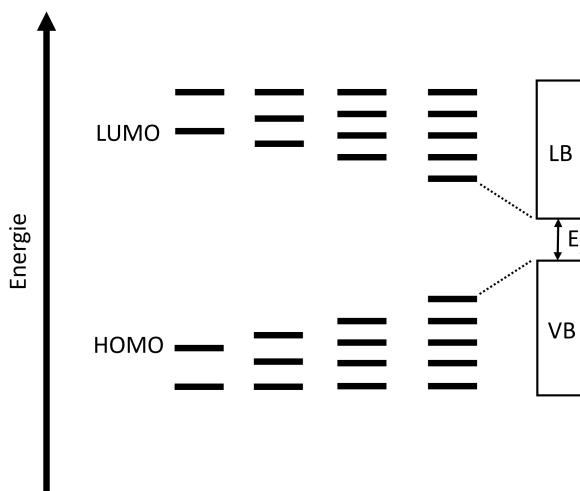


Abbildung 2.1.: Einfluss der Anzahl an konjugierten Doppelbindungen auf die Energiedifferenz $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$. Durch eine erhöhte Anzahl an konjugierten Doppelbindungen wird die Differenz ΔE kleiner, bis die einzelnen Elektronen-Orbitale zu Bändern werden. Dann geht ΔE in eine Bandlücke über.

Ein Elektron in einem antibindenden Orbital und ein fehlendes Elektron (formal positiv geladenes Loch) in einem bindenden Orbital, bilden gemeinsam ein neutral geladenes quasi Teilchen, das Exciton. Je nach dem Bereich, in dem die Ladungsträger wechselwirken können, lassen sich die Excitonen in drei Kategorien einteilen. Typischerweise entstehen Mott-Wannier Excitonen, welche einen großen Radius besitzen, bei stark

gebundenen anorganischen Halbleitern. Bei organischen Halbleitern treten hingegen eher Frenkel Excitonen mit einem kleinen Radius (Molekular) und die Charge-Transfer Excitonen mit einem mittelgroßen Radius (ein oder zwei Moleküle) auf.²⁸ Abb. 2.2 verdeutlicht den Unterschied der drei Excitonen zueinander aufgrund der unterschiedlich großen Wechselwirkungsradien.

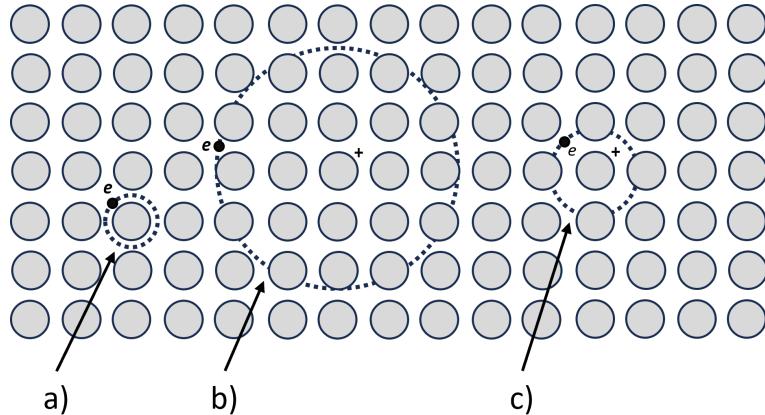


Abbildung 2.2.: Wechselwirkungsradius der drei Arten von Excitonen. (a) Frenkel Exciton mit einem molekularen Radius. (b) Mott-Wannier Exciton mit einem sehr großen Radius über mehrere Moleküle hinweg. (c) Charge-Transfer Exciton mit einem Wechselwirkungsradius von einem oder zwei Molekülen.

Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern findet der Elektronentransport über hopping Prozesse statt, bei denen jeweils ein Elektron vom LUMO eines Moleküls in das LUMO eines anderen springt. Es wird nicht über die definierten Zustandsdichten in periodischen Kristallstrukturen transportiert.^{23, 25, 26} Um den Ladungstransport zwischen den Molekülen zu gewährleisten, muss ein ionischer Zustand der Moleküle vorhanden sein. Um ein Loch zu erzeugen, muss somit ein Elektron aus einem neutralen Molekül M entfernt werden, wodurch ein Radikal-Kation M^+ entsteht. Das Elektron kann anschließend von Molekül zu Molekül wandern.²⁵ Im Feststoff werden diese ionisch-radikalalen Spezies durch die Polarisationsenergien P_e (Elektronen) und P_h (Löcher) der benachbarten Moleküle stabilisiert. Durch diese Stabilisierung kommt es zu einer Verkleinerung der Bandlücke E_g im Vergleich zum einzelnen Molekül in der Gasphase (Abb. 2.3). Da organische Feststoffe nicht nur kristallin vorliegen, sondern auch als amorpher Feststoff, muss ebenfalls die Variation der Polarisationsenergien aufgrund der lokal unterschiedlichen Anordnung der Moleküle beachtet werden. Dies sorgt dafür, dass die Bänder nicht scharf definiert sind, sondern als eine Gaußverteilung der Zustandsdichten vorliegen (Abb. 2.3).²⁵

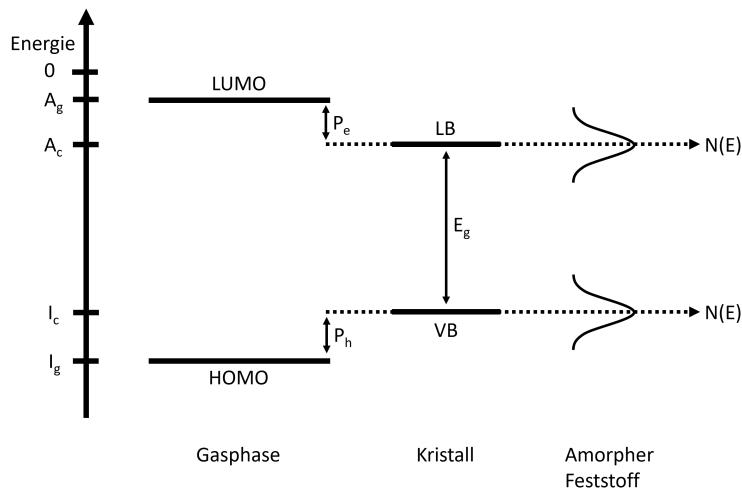


Abbildung 2.3.: Energieniveaus eines einzelnen Moleküls in der Gasphase (links), als Kristall (Mitte) und als amorpher Feststoff (rechts). Der Energieunterschied zwischen der Bandlücke E_g des Kristalls und des einzelnen Moleküls wird durch die Polarisationsenergien P_e und P_h kompensiert. A_g und A_c bzw. I_c und I_g sind die Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien des Moleküls in der Gasphase bzw. als Kristall.

Abhängig vom Ordnungsgrad des Materials kann beim Ladungstransport zwischen zwei Extremen unterschieden werden. Dem Bandtransport und dem Ladungsträger-Hopping. Der Bandtransport kommt nur bei hochreinen Kristallen und nicht zu hohen Temperaturen vor. Aber auch hier sorgt die schwache Delokalisierung dafür, dass die Bandbreite schmal gegenüber den anorganischen Halbleitern ist (wenige kT bei Raumtemperatur). Die Ladungsträgerbeweglichkeit liegt somit nur zwischen $1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ und $10 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$.^{25,27} Die andere Möglichkeit des Ladungstransports besteht aus dem Ladungsträger-Hopping, welches bei amorphen organischen Feststoffen vorkommt. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist hierbei jedoch mit höchstens $10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ noch geringer als beim Bandtransport. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist in diesem Fall nicht nur abhängig von der Temperatur, sondern auch vom angelegten elektrischen Feld.^{25,26}

$$\mu(F, T) \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\beta\sqrt{F}}{kT}\right) \quad (2.7)$$

Da der Ladungstransport durch verschiedene Modelle beschrieben werden kann, ist es hilfreich, sich den Ladungstransport durch den Ein-Elektron-Hamilton-Operator zu veranschaulichen.

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 + H_4 \quad (2.8)$$

Der Term H_0 beschreibt dabei die Anregung der Elektronen und der Vibration mit:

$$H_0 = \sum_n \epsilon_n a_n^\dagger a_n + \sum_\lambda \hbar \omega_\lambda (b_\lambda^\dagger b_\lambda + \frac{1}{2}) \quad (2.9)$$

H_0 gibt demnach Aufschluss über die Gesamtenergie des Systems der angeregten Moleküle. Die Übertragung der Elektronen vom Molekül m zum Molekül n wird durch den Term H_1 , auch als Elektron Transfer Term bezeichnet, beschrieben.

$$H_1 = \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J_{n,m} a_n^\dagger a_m \quad (2.10)$$

Polaron-Effekte werden durch die Terme H_2

$$H_2 = \sum_\lambda \sum_n g_{n\lambda}^2 \hbar \omega_\lambda a_n^\dagger a_n (b_\lambda + b_{-\lambda}^+) \quad (2.11)$$

und H_3 beschrieben.

$$H_3 = \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} \sum_\lambda f_{nm\lambda}^2 \hbar \omega_\lambda a_n^\dagger a_m (b_\lambda + b_{-\lambda}^+) \quad (2.12)$$

Obwohl sich sowohl H_2 als auch H_3 mit den dynamischen Störungseffekten durch inter- bzw. intramolekulare Schwingungen beschäftigen, beschränkt sich H_2 auf die Energie-reduktion durch Gitterschwingungen, wohingegen H_3 die Übergangswahrscheinlichkeit-samplitude von m zu n beschreibt. H_4 beschreibt die statischen Störungseffekte, wie die Energieänderungen und Übergangswahrscheinlichkeitssamplituden durch strukturelle Variationen des Festkörpers.²⁶

$$H_4 = \sum_n \delta \epsilon_n a_n^\dagger a_n + \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} \delta J_{nm} a_n^\dagger a_m \quad (2.13)$$

Bei allen Termen ist $a_n^\dagger (a_n)$ der Operator für die Erzeugung (Vernichtung) eines angeregten Elektrons in einem Orbital mit der Energie ϵ_n des Moleküls n . $b_n^\dagger (b_n)$ ist der Operator für die Erzeugung (Vernichtung) einer Vibrationsmode der Energie $\hbar \omega_\lambda$. Die Energie in einem perfekt geordneten Gitter wird durch ϵ_n und die Variation durch statische Störungseffekte dieser Energie durch $\delta \epsilon_n$ beschrieben. Elektronische Wechselwirkungen der Moleküle n und m in einem perfekten Gitter werden durch den Term J_{nm} und die Variation der Wechselwirkung durch statische Störungseffekte durch δJ_{nm} beschrieben. Die dimensionslosen Kopplungskonstanten $g_{n\lambda}$ und $f_{nm\lambda}$ beschreiben die Elektron-Phonenen Kopplung. Der Ladungstransport ist somit von drei grundlegenden Dingen abhängig: der Größe der Wechselwirkung (J_{nm}), der Stärke der Elektron-Phonenen Kopplung ($g_{n\lambda}^2 \hbar \omega_\lambda$ und $f_{nm\lambda}^2 \hbar \omega_\lambda$) und dem Grad der statischen Störungs-

effekte ($\delta\epsilon$ und δJ_{nm}). Wenn die Energie eines Moleküls mit dem nächsten Nachbarn ($J_{n,n+1}$) groß gegenüber allen anderen Energien ist, findet der Ladungstransport hauptsächlich als Bandtransport über das Ladungsband statt. Wenn H_1 allerdings klein gegenüber H_2 und H_3 ist, und die statischen Störungseffekte aus H_4 vernachlässigt werden können, findet der Ladungstransport durch Phononen unterstütztes Hopping statt. Fallen die statischen Störungseffekte durch Fluktuationen im Molekülabstand oder deren Orientierung allerdings stark ins Gewicht, kann sich die Energie und Übergangswahrscheinlichkeitsamplitude ändern. Geschieht dies in einem sehr hohen Maß, findet die Ladungsübertragung durch unkorreliertes Hopping mit einer breiten Zustandsdichte statt.²⁶ Aber auch andere Effekte wie die Raumladung, Fallen und die Injektion der Ladungsträger müssen für den Ladungstransport in organischen Feststoffen beachtet werden.

Eine kritische Rolle nimmt neben dem Ladungstransport der Elektronen und Löcher auch der Energietransfer der Excitonen bei organischen, optoelektronischen Materialien ein. Die zwei bekanntesten Typen für den Energietransfer sind der Förster- oder Fluoreszenz-Resonanzenergietransfer (FRET) und der Dexter-Energietransfer (DET).²³

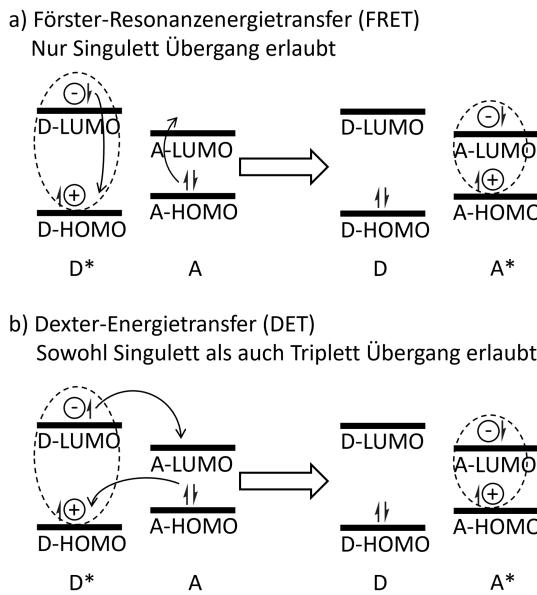


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung vom (a) Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) und (b) Dexter-Energietransfer (DET). Beim FRET sind nur Übergänge vom Singulett-Zustand erlaubt. Im Gegensatz dazu kann der Übergang beim Dexter-Energietransfer auch aus dem Tripletzt-Zustand erfolgen.

Wie in Abb. 2.4 (a) gezeigt, erfolgt beim FRET zunächst die Anregung des einen Moleküls bei seiner spezifischen Anregungswellenlänge. Dieser angeregte Zustand kann anschließend über einen Dipol-Dipol-Kopplungsmechanismus strahlungsfrei zu einem zweiten Akzeptor-Molekül übertragen werden, wobei das Donor-Molekül wieder in seinen Grundzustand zurückkehrt.²³ Da die Exciton-Relaxationsenergie des Donors typischerweise kleiner als die Energie des absorbierten Photons des Akzeptors ist, kommt es entlang der Propagationsrichtung des Energietransfers zu einer Energiereduktion bzw. einer bathochromen Verschiebung.²³ Der Dexter-Energietransfer (Abb. 2.4 (b)) kann als separat erfolgender Ladungsträgertransport von zwei Spezies angesehen werden. Das Elektron vom LUMO des Donor-Moleküls wird in das LUMO des Akzeptor-Moleküls übertragen. Gleichzeitig erfolgt die Übertragung des Loches vom HOMO des Akzeptor-Moleküls zum HOMO des Donor-Moleküls, worauf sich ein neues Exciton bildet. Ein großer Unterschied zwischen beiden Prozessen besteht darin, dass beim Förster-Resonanzenergietransfer der Übergang nur im Singulett-Zustand erfolgen kann. Beim Dexter-Energietransfer kann der Übergang dagegen sowohl im Singulett- als auch im Triplett-Zustand erfolgen.²³

Neben dem Ladungsträger- und Energietransport sind aber auch photophysikalische Prozesse für die Effizienz von OLEDs ein entscheidender Faktor. So ist beispielsweise eine hohe Fluoreszenz-Quantenausbeute (*engl.: fluorescence quantum yield, FQY*) wichtig. Ein großer Anteil an angeregten Zuständen sind Triplett-Zustände. OLEDs mit der höchsten Effizienz nutzen den Energietransfer dieser Zustände, indem Schwermetalle eingebracht werden, um den Übergang vom Triplett-Zustand auf den Grundzustand zu erlauben. Bei den energetischen Zuständen der organischen Moleküle dürfen die Vibrationszustände jedoch nicht außer Acht gelassen werden, da im Vergleich zu den anorganischen Halbleitern die Atome in den organischen Molekülen meist deutlich kleiner sind. Somit besitzen sie auch eine geringere Masse, die wiederum zu einer größeren Vibrationsfrequenz führt. Die optischen Übergänge setzen sich somit aus den elektronischen- und Vibrationszuständen zusammen.²³ Die schwache Delokalisierung der Elektronen führt dazu, dass die Absorptions- und Lumineszenz-Spektren der festen organischen Materialien ähnlich zu denen der im Lösungsmittel vorhandenen Moleküle und denen in der Gasphase sind.²⁵ So zeigt die Kristallstruktur der Moleküle bzw. die Packung von Polymeren eine Anisotropie. Diese im Vergleich zu den geordnet vorliegenden anorganischen Halbleitern ungeordneten organischen Feststoffe zeigen dadurch eine starke spektrale Verbreiterung.²⁵ Die schwache Delokalisierung der Elektronen führt auch zu anderen Eigenarten der organischen Halbleiter. So existieren definierte Spin-Zustände (Singulett/Triplett), wie sie auch in Molekülen vorkommen. Da das Intersystem-Crossing der Elektronen von einem Molekül zum anderen jedoch ein schwacher Prozess ist, wird die maximale interne Quantenausbeute limitiert.²⁵ Die Übergänge vom Grundzustand auf die angeregten Singulett- bzw. Triplett-Zustände sind in Abb. 2.5 verdeutlicht. Der Übergang kann sowohl durch Auftreten von Strah-

lung als auch strahlungslos erfolgen.

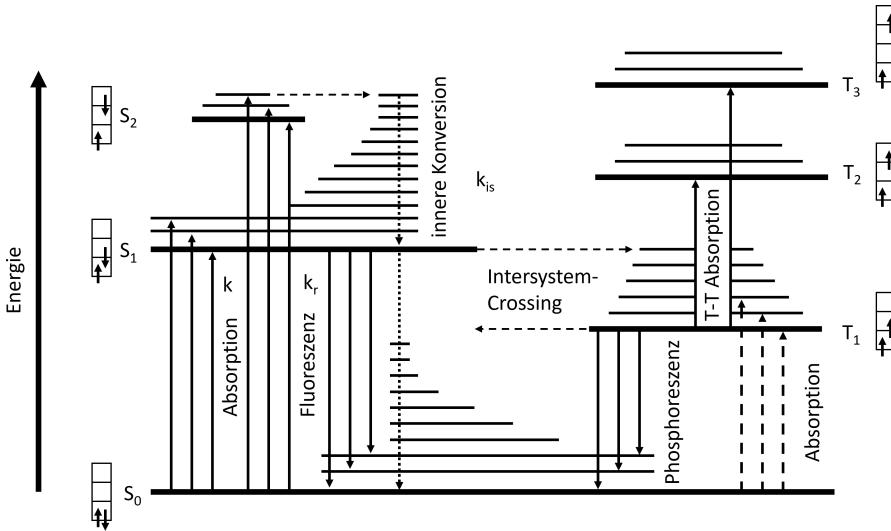


Abbildung 2.5.: Energieniveaus eines organischen Moleküls. Auf der linken Seite zeigen die nach oben laufenden Pfeile die Übergänge vom Grundzustand in die angeregten Singulett-Zustände und die nach unten laufenden Pfeile den Übergang vom zweiten angeregten Zustand auf den ersten durch die innere Konversion bzw. vom ersten angeregten Zustand auf den Grundzustand. Auf der rechten Seite sind die Übergänge vom Grundzustand auf die angeregten Triplet-Zustände und umgekehrt zu sehen. Die waagerechten Pfeile zeigen das Intersystem-Crossing vom Triplet-Zustand in den Singulett-Zustand bzw. vom Singulett-Zustand in den Triplet-Zustand. Die Übergänge mit den unterbrochenen Pfeilen sind strahlungslos.

2.1.2. Arten organischer Halbleiter

Organische Halbleiter können in verschiedene Kategorien eingeordnet werden. Zum einen gibt es die niedermolekularen Verbindungen (*engl.: small molecules*). Zum anderen werden auch Polymere als organische Halbleiter verwendet. Beide Arten organischer Halbleiter lassen sich zusätzlich noch in die Kategorie der Loch- bzw. Elektronenleiter einteilen, je nachdem, für welche Art von Ladungsträger sie besonders gut geeignet sind. Wird bei einer Rekombination der Ladungsträger Licht im sichtbaren Bereich emittiert, kann der Halbleiter auch als Emitter verwendet werden. Wie in Kap. 2.1.1 beschrieben, besitzen die organischen Halbleiter ein ausgedehntes konjugiertes π -System, wodurch die beim Ladungstransport aufkommende ionisch-radikalische Spezies stabilisiert wird. Bei den niedermolekularen Verbindungen ist eine flache Struktur ebenfalls von Vorteil. Dadurch ist eine Überlappung der für den Ladungstransport relevanten Orbitale

verbessert, was ebenfalls für einen besseren Ladungstransport sorgt. Ein bekanntes Material, welches als organischer Emitter verwendet werden kann, ist das Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) (Alq3) und ein weit verbreiteter Lochtransporter ist das N,N'-Bis-(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin (TPD), welche in Abb. 2.6 gezeigt sind.

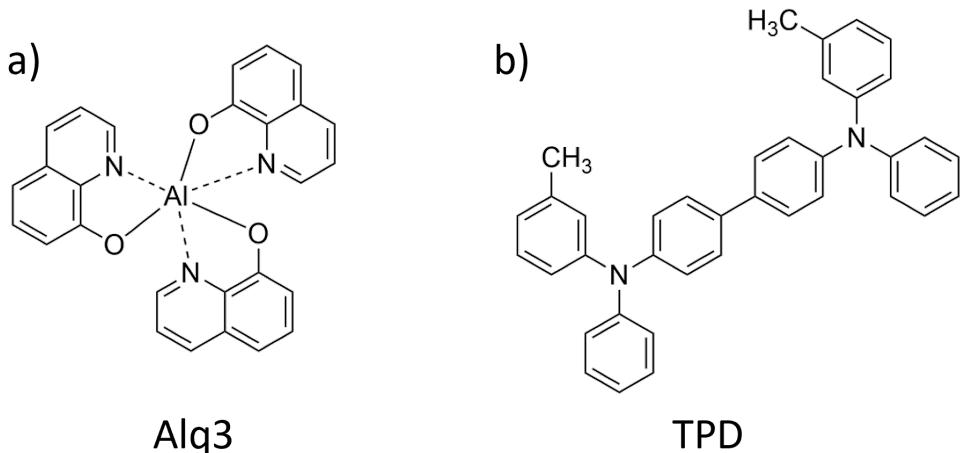


Abbildung 2.6.: (a) Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) (Alq3). (b) N,N'-Bis-(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin (TPD).

Viele organische Halbleiter, die als Emitter fungieren, liegen auch in Form von Metallkomplexen vor. Durch die Verwendung von Metallkomplexen (meist Ir-Komplexen) ist es möglich, nicht nur die Fluoreszenz des Singulett-, sondern auch die Phosphoreszenz des Triplet-Zustandes als Emission zu nutzen (siehe Abb. 2.5). Strahlende Triplet-Exciton Übergänge sind quantenmechanisch verboten, da sich quantenmechanisch der Spin von zwei Elektronen im selben Orbital unterscheiden muss. Diese Regel kann jedoch durch das Auftreten von Spin-Bahn-Kopplung durch Schwermetalle überwunden werden. Wenn der Spin des Excitons mit dem Drehimpuls des Metall-Elektronenorbitals koppelt, ist die Regel der Spinkonversion geschwächt, was das Intersystem-Crossing möglich macht. Da statistisch nur 25 % Singulett- und 75 % Triplet-Zustände vorhanden sind, führt dies zu deutlich höheren theoretischen Quantenausbeuten.^{29,30} Sowohl niedermolekulare Verbindungen als auch Polymere können unter bestimmten Voraussetzungen eine flüssigkristalline Phase ausbilden. Die wichtigsten Gruppen der niedermolekularen flüssigkristallinen Spezies sind kalamitische (*gr. kalamis*, Stab) und diskotische (*gr. diskos*, Scheibe) Moleküle. Kalamitische Flüssigkristalle sind stäbchenförmige Moleküle, die sich entlang eines Direktors orientieren. Das kann sowohl ohne Positionsfernordnung innerhalb der nematischen Phase (*gr. nema*, Faden) als auch innerhalb einer Schichtstruktur der smektischen Phase (*gr. smegma*, Seife) mit ein- oder zweidimensionaler periodischer Struktur erfolgen. Diskotische Flüssigkristalle bilden

zunächst Kolumnen der gestapelten Moleküle. Diese Kolumnen können durch parallele Aneinandereihung senkrecht zur Kolumnenachse eine zweidimensionale Packung ausbilden (kolumnare Phase). Der Ladungstransport innerhalb der Mesophase erfolgt dabei entweder eindimensional entlang der Kolumnen bei diskotischen Flüssigkristallen oder zweidimensional entlang der Schichten der smektischen Flüssigkristalle. Bei den Polymeren erfolgt der Ladungstransport entlang der Polymerketten.^{7,31–35} Innerhalb dieser Phase weisen die Moleküle bzw. Polymere einen höheren Ordnungsgrad auf, wodurch es zu einer größeren Ladungsträgermobilität innerhalb dieser Phase kommt (siehe Gl. 2.13). Das Verwenden einer flüssigkristallinen Phase zeigt neben der erhöhten Ladungsträgermobilität noch einen weiteren Vorteil. Die Eigenschaft der Selbstorganisation kann nicht nur für die Herstellung genutzt werden. Durch eine Wärmebehandlung (Aufheizen des Devices mit anschließender langsamen Abkühlung) können beispielsweise die sensiblen Schichten einer OLED vor der Degradation geschützt werden, wodurch die Lebensdauer erhöht werden kann.^{12–15}

2.2. Organische Leuchtdioden (OLEDs)

Organische Halbleiter lassen sich in vielen Gebieten einsetzen. Neben den bekannten Anwendungen für organische Solarzellen (*engl.: organic solar cell, OSC*) und organischen Feldeffekttransistoren (*organic field-effect transistor, OFET*) werden sie auch im Gebiet der Optik und der biologischen Sensorik verwendet.^{36–39} Diese Arbeit beschränkt sich jedoch auf das Gebiet der organischen Leuchtdioden (OLEDs). Der stetig wachsende Markt der Display-Devices führt dazu, dass auch die Forschung an einer verbesserten Technologie immer weiter voranschreitet. Seit den ersten Versuchen von Tang und VanSlyke,⁴⁰ organische Halbleiter wie Alq₃ als organische Emitter für Displayapplikationen zu nutzen, hat das Gebiet der OLEDs zunehmend an Bedeutung gewonnen. Der nächste große Schritt, die Quantenausbeute von ca. 1 % zu erhöhen, kam von Burroughs et al. durch die Verwendung von makromolekularen Materialien und konjugierten Polymeren. Mit einer Quantenausbeute von ca. 0,05 % hat sich jedoch gezeigt, dass trotz des großen Potentials noch viel Arbeit in die Forschung gesteckt werden musste.^{40,41} Trotz der zunächst geringen Quantenausbeuten sind OLEDs heutzutage die größten Konkurrenten der bekannten Flüssigkristall-Displays (*engl.: liquid crystal display, LCD*). Abb. 2.7 zeigt die beiden unterschiedlichen Funktionsprinzipien von OLEDs und LCDs. Bei LCDs wird das Licht üblicherweise durch eine externe Hintergrundbeleuchtung erzeugt, die durch einen Polarisator linear polarisiert wird. Durch die Verwendung von Flüssigkristallen kann unter Anlegung einer Spannung und der daraus resultierenden Reorientierung der Moleküle ein Pixel ein- oder ausgeschaltet werden. Die Flüssigkristalle befinden sich zwischen zwei Substraten, deren Oberfläche so behandelt ist, dass die Moleküllängsachsen der Flüssigkristalle am oberen Substrat um 90° zu

denen am unteren Substrat gedreht ist. Die Polarisationsrichtung des Lichts nach dem ersten Polaristor ist parallel zu der Längsachse der Flüssigkristalle am unteren Substrat. Ohne Anlegen einer Spannung wird die Polarisationsrichtung des Lichts, welches durch die Flüssigkristall-Schicht gelangt um 90° rotiert. Ein zweiter Polarisator, dessen Polarisationsrichtung parallel zum ersten Polarisator ist, kann im ausgeschalteten Zustand das Licht, dessen Polarisationsrichtung nun um 90° gedreht ist, nahezu vollständig blockieren. Durch das Anlegen einer Spannung orientieren sich die Längsachsen des Flüssigkristalls am oberen Substrat parallel zum angelegten elektrischen Feld und somit auch parallel zum oberen Polarisator. Dadurch ändert sich die Polarisationsrichtung des eingestrahlten und linear polarisierten Lichts innerhalb der Flüssigkristall-Schicht nicht und kann nachdem es durch einen Farbfilter gelangt ist ebenfalls den zweiten Polarisator passieren. Da OLEDs im Vergleich keine Hintergrundbeleuchtung benötigen, sondern die Emitter-Moleküle durch eine Elektron-Loch-Rekombination selber die Strahlung emittieren, zeigen nicht angesteuerte Pixel auch keine Strahlung. Das ist nicht nur für eine energieeffiziente Nutzung der Displays von Bedeutung, sondern sorgt auch dafür, dass ein nahezu perfekter Schwarzzustand erreicht werden kann.

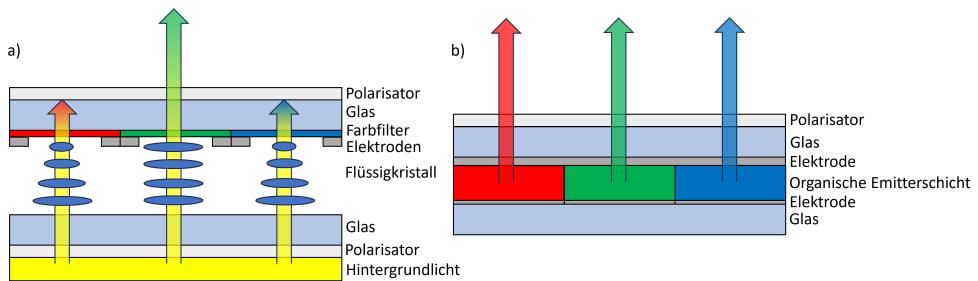


Abbildung 2.7.: (a) Flüssigkristall-Display mit an- und ausgeschalteten Pixeln. (b) Organische Leuchtdiode mit drei angeschalteten Pixeln.

Für Grundlagenuntersuchungen kann im einfachsten Fall eine OLED mit nur einer organischen Schicht realisiert werden, welche als Emitterschicht (*engl.: emission layer, EML*) dient und zwischen zwei Elektroden liegt. Da eine der beiden Elektroden für die Auskopplung der Strahlung transparent sein muss, wird für die Anode meist Indium-Zinn-Oxid (*engl.: indium-tin-oxide, ITO*) oder ein anderes transparentes und leitfähiges Metalloxid verwendet. Die Kathode besteht in den meisten Fällen aus Aluminium oder Silber. Es ist jedoch wichtig, dass die Energieniveaus geeignet für die Injektion der Ladungsträger in das organische Material sind. Da der Ladungstransport innerhalb einer OLED auch über die Grenzflächen hinweg funktionieren muss, bestehen kommerzielle OLEDs nicht nur aus der EML, sondern aus deutlich mehr organischen Schichten (siehe Abb. 2.8). Dies erhöht nicht nur die Effizienz der OLEDs, sondern kann auch die Lebensdauer von ihnen verlängern und strahlungsgesicherte Stromfluss vermeiden, da durch

die Integration von Energiebarrieren die Elektron-Loch-Rekombination der Ladungsträger innerhalb der Emitterschicht erfolgt.⁴² Um sicherzustellen, dass die Strahlung innerhalb der EML durch eine Elektron-Loch-Rekombination stattfindet, können sowohl eine Elektronenblockierschicht (*engl.: electron blocking layer*, EBL) als auch eine Lochblockierschicht (*engl.: hole blocking layer*, HBL) verwendet werden. Die HOMO- und LUMO-Niveaus dieser Schichten sind so gewählt, dass die Ladungsträger zwar durch sie hindurch in die EML wandern, die Elektronen und Löcher jedoch aufgrund der zu hohen Energiedifferenz der Energieniveaus der Grenzschichten nicht aus der EML hinaus wandern können. Zur Steigerung der Effizienz ist es wichtig, den optimalen Abstand der EML zu den Kathodenseiten zu wählen, da diese durch konstruktive Interferenz erhöht, bzw. durch destruktive Interferenz verringert werden kann. Um diesen Abstand einzustellen, wird meist die Elektronentransportschicht (*engl.: electron transport layer*, ETL) und die Lochtransportschicht (*engl.: hole transport layer*, HTL) verwendet, da somit zwar die Gesamtschichtdicke erhöht wird, die Ladungsträger aber dennoch ohne großen Energieaufwand in die EML transportiert werden können. Durch ein Dotieren der Transportschicht kann außerdem das Energieniveau in Richtung der Fermienergie (E_F) verschoben werden. Das erleichtert es, die Ladungsträger in die organischen Schichten zu injizieren.⁴³

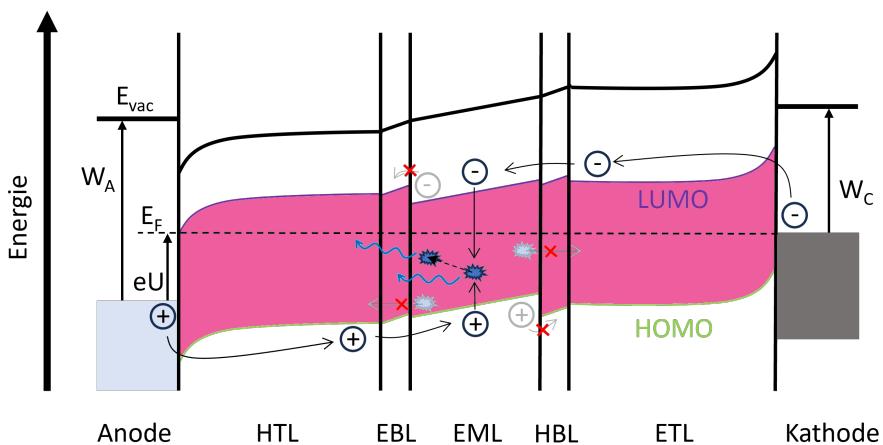


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer OLED. Elektronen werden in das LUMO der Elektronentransportschicht injiziert. Diese wandern in Richtung der Kathode durch die Lochblockierschicht in die Emissionsschicht. Gleichzeitig werden die Löcher in die Lochtransportschicht injiziert und wandern durch die Elektronenblockierschicht in die Emissionsschicht. In der Emissionsschicht re kombinieren die Elektronen mit den Löchern unter Aussenden von Energie in der Form von Photonen.

Um das Injizieren der Ladungsträger von den Elektroden in die organischen Schichten noch weiter zu verbessern, kann auch noch eine Elektroneninjektionsschicht (*engl.*: *electron injection layer*, EIL) und Lochinjektionsschicht (*engl.*: *hole injection layer*, HIL) verwendet werden.^{44–48} Durch die Verwendung mehrerer aufeinander abgestimmter Schichten kann also sowohl die Anzahl an injizierten Ladungsträgern vergrößert als auch der Transport dieser verbessert werden. Das Funktionsprinzip einer OLED ist in Abb. 2.8 gezeigt. Durch Anlegen einer Spannung an den Elektroden können zunächst die Elektronen in das LUMO der ETL injiziert werden. Wie in Abb. 2.8 zu sehen ist, kann eine Dotierung der Transportschichten dafür sorgen, dass die Energieniveaus in Richtung der Fermienergie verschoben werden. Innerhalb des LUMOs der ETL wandern die Elektronen in Richtung der Kathode und passieren dabei die HBL. In der EML angekommen, können die Elektronen nicht weiter wandern, da die Energiedifferenz der LUMOs von der EML und der Elektronenblockierschicht (EBL) zu groß ist. Gleichzeitig werden an der Anode Löcher in das HOMO der HTL injiziert, indem Elektronen aus dieser in die Anode übertragen werden. Die Löcher wandern durch die EBL in die EML. Die HBL sorgt dafür, dass die Löcher nur bis in die EML wandern können. Im Vergleich zu den Elektronen werden die Löcher dadurch geblockt, dass das HOMO-Niveau der HBL im Vergleich zum HOMO-Niveau der EML so liegt, dass die Energiedifferenz zu groß ist, um eine Übertragung der Elektronen von der HBL in die EML zu gewährleisten.^{49,50} Die Charakterisierung der OLEDs kann sowohl elektrisch unter Aufnahme von Stromdichte-Spannungs-Kennlinien als auch optisch erfolgen. Bei den Stromdichte-Spannungs-Kennlinien der elektrischen Charakterisierung können verschiedene Beziehungen zwischen der Stromdichte j und der Spannung U beobachtet werden. Makroskopisch betrachtet kann die Stromdichte im Material durch die Ladungsträgerdichte n und die Driftgeschwindigkeit ν beschrieben werden. Die Driftgeschwindigkeit ν hängt von der Ladungsträgerbeweglichkeit μ und vom elektrischen Feld E ab.²⁵

$$j_{Ohm} = en\nu = en\mu F \quad (2.14)$$

Die Ladungsträgerdichte in einem Halbleiter mit einer Bandlücke E_g und einer effektiven Zustandsdichte N_0 ist gegeben durch:

$$n_i = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (2.15)$$

Zur Erhöhung der Ladungsträgerdichte gibt es verschiedene Möglichkeiten. Zum einen kann diese durch (elektro)chemische- oder Feld-Effekt-Dotierung erhöht werden. Zum anderen ist eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte durch die Ladungsträgerinjektion durch Elektroden oder durch die Photogenerierung von Ladungsträgern möglich.²⁵ Für organische Stoffe eignet sich besonders die chemische Dotierung durch Zusatz von starken Elektron-Donoren und -Akzeptoren. Für eine Anwendung als OLED ist aller-

dings auch die Injektion der Ladungsträger durch die Elektroden ein essenzieller Vorgang. Hierfür werden geringe Energiebarrieren an der metall-organischen Grenzfläche für beide Kontakte benötigt, um gleichermaßen Elektronen und Löcher zu injizieren, damit ein ausgeglichener Ladungsträgerfluss entsteht. Die Generierung der Ladungsträger ist üblicherweise durch eine zu hohe Energiebarriere zwischen der Fermi-Energie der Elektrode und dem Transportniveau des Dielektrikums begrenzt.^{25,26} Für organische Feststoffe wurde deshalb ein Modell entwickelt, welches sowohl die Bildladung an der Elektrode, den Typ des Ladungstransports als auch die Präsenz der Störungseffekte in einem nicht kristallinen System mit einbezieht.²⁶ Der Grundsatz dieser Methode basiert darauf, dass durch eine thermische Aktivierung ein Elektron aus der Fermienergie der Elektrode in einen niedrigen Teilzustand der Zustandsdichten des Dielektrikums angehoben wird. Damit das angeregte Elektron nicht wieder mit seiner Bildladung in der Elektrode rekombiniert wird, sondern weiter weg von der Grenzfläche wandert, muss mindestens ein Nachbarmolekül mit gleicher oder geringerer Energie vorhanden sein. Anschließend kann der Ladungsträger durch Zufallsbewegungen im kombinierten Coulombpotential der Bildladung und der angelegten Spannung weiter ins Dielektrikum wandern.²⁶ Ein weiterer Faktor, der beachtet werden muss, ist die Limitierung der Raumladung des Stroms. So können durch hohe elektrische Felder, welche an OLEDs angelegt werden (ca. 5 - 10 V durch eine 100 nm Schicht), auch organische Materialien mit einer geringen Ladungsträgerbeweglichkeit Stromdichten erreichen, welche groß genug für optische Anwendungen sind. Das liegt daran, dass der raumladungslimitierende Strom (*engl.: space charge limited current, j_{SCLC}*) mit der dritten Potenz der reziproken Schichtdicke skaliert.²⁵

$$j_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (2.16)$$

Dies wird als Childsches Gesetz bezeichnet. In diesem Fall zeigt eine doppelt logarithmische Auftragung der Stromdichte und Spannung eine Steigung von $\frac{\ln(j)}{\ln(U)} = 2$.^{51,52} Bei den Strom-Spannungs-Kennlinien einer OLED überlagern sich j_{Ohm} und j_{SCLC} . Wie in Abb. 2.9 (a) zu sehen ist, überwiegt j_{Ohm} bei niedrigen Spannungen und steigt proportional zu dieser an ($j \propto U$). Sobald die Spannung die Schleusenspannung (*engl.: threshold voltage, U_{th}*) erreicht hat, befindet sich die Stromdichte im childischen Bereich, in dem die injizierten Ladungsträger entscheidend sind und die Stromdichte proportional zum Quadrat der Spannung steigt ($j \propto U^2$).^{51,52} Bei der Herstellung der empfindlichen dünnen Schichten kann es sehr schnell zu Störstellen aufgrund von Verunreinigungen und Defekten kommen. Diese Störstellen (*engl.: trap, Fallen*) besitzen Energieniveaus, welche sich unterhalb des LUMOs bzw. oberhalb des HOMOs befinden. Je nachdem, wie groß die Energiedifferenz zwischen den Molekülorbitalen und den Fallen ist, lässt sich zwischen flachen und tiefen Fallen unterscheiden (siehe Abb. 2.10).

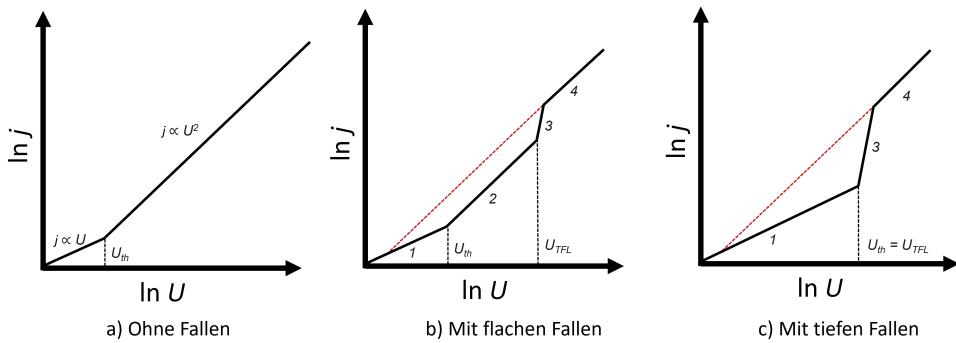


Abbildung 2.9.: Doppelt logarithmische Auftragung der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (a) ohne Fallen, (b) mit flachen Fallen und mit (c) tiefen Fallen. Bei jedem Verlauf ist zunächst der ohmsche Bereich mit $j \propto U$ (1) zu sehen. Ohne Fallen (a) tritt ab der Schwellenspannung der childischen Bereich mit $j \propto U^2$ (4) auf. Flache Fallen (b) zeigen jedoch zuvor einen Bereich mit $j \propto U^{1-2}$ (2) gefolgt vom Bereich von $j \propto U^{2-8}$ (3), welcher auch bei tiefen Fallen (c) vorhanden ist. Die rote gestrichelte Linie zeigt den theoretischen Verlauf des childischen Bereichs ohne Fallen an.

Die Energiedifferenz ΔE_{trap} von flachen Fallen liegt unterhalb der thermischen Energie kT . Die Ladungsträger werden bei den flachen Fallen zunächst durch die energetisch günstigeren Energieniveaus eingefangen. Durch eine erneute Anregung mit thermischer Energie können diese jedoch auch wieder freigegeben werden. Durch diesen Prozess wird die Ladungsträgerbeweglichkeit verringert und die Schleusenspannung vergrößert sich (Abb. 2.9 (b)). Eine weitere Erhöhung der Spannung auf den Grenzwert der Fallenlimitierung (*engl.: threshold voltage, U_{th}*) hat zur Folge, dass die Stromdichte erneut sprunghaft ansteigt. Dieser starke Anstieg der Stromdichte liegt darin begründet, dass durch die Erhöhung der Ladungsträgerdichte alle flachen Fallen besetzt werden können. Jede weitere Erhöhung der freien Ladungsträgerdichte sorgt anschließend für eine erhöhte Stromdichte, welche dem childischen Verlauf entspricht. Bei tiefen Fallen beträgt die Energiedifferenz der Molekülorbitale und den Fallen mehr als die thermische Energie kT . Somit ist die Energiedifferenz zu groß, um die Ladungsträger, welche sich in den Fallen befinden, thermisch auf das Niveau der Molekülorbitale anzuregen, wodurch sich diese nicht mehr am Ladungstransport beteiligen können. Das hat zur Folge, dass ein sehr großer Bereich der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie ein ohmsches Verhalten zeigt (Abb. 2.9 (c)). Aber auch die tiefen Fallen können durch eine Erhöhung der Spannung und somit der Ladungsträgerdichte ab dem Grenzwert der Fallenlimitierung (U_{TFL}) komplett besetzt werden. Daraus resultiert bei einer weiteren Erhöhung der Spannung erneut ein Anstieg der Stromdichte, welche dem childischen Verlauf entspricht.^{51,52}

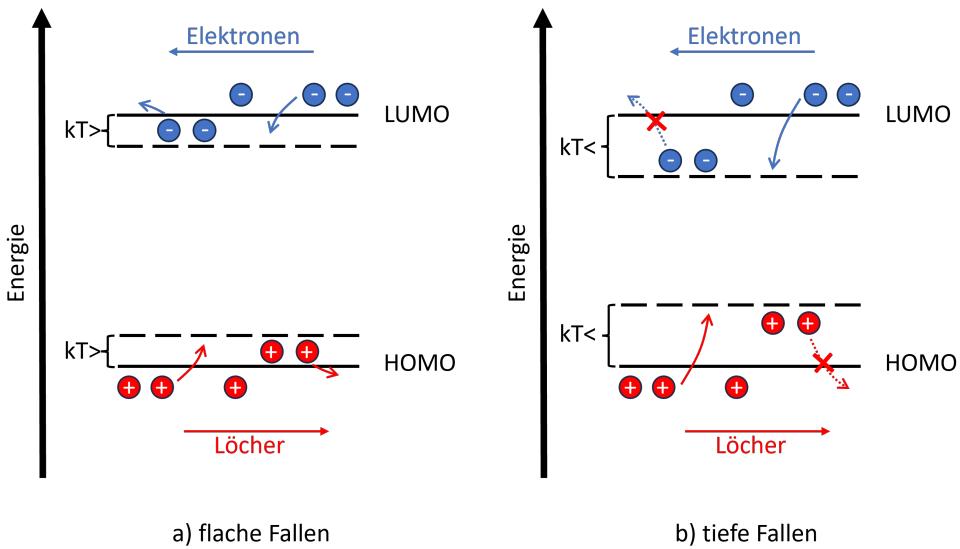


Abbildung 2.10.: Darstellung der Energieniveaus von (a) flachen ($\Delta E_{trap} < kT$) und (b) tiefen Fallen ($\Delta E_{trap} > kT$). Die Ladungsträger werden zunächst im Energieniveau der Fallen eingefangen. Bei flachen Fallen können diese jedoch durch thermische Anregung wieder auf das Energieniveau der Molekülorbitale angehoben werden.

Bei der optischen Charakterisierung der OLEDs wird die emittierte Strahlung untersucht. Hierfür können unterschiedliche Kenngrößen verwendet werden, welche untereinander zusammenhängen. Die abgestrahlte Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung pro Zeitspanne stellt die Strahlungsleistung (ϕ_e) dar. Der Lichtstrom (ϕ_V) beschreibt das in alle Raumrichtungen ausgestrahlte Licht. Da dem menschlichen Auge jedoch nur ein begrenzter Spektralbereich zugänglich ist und die Empfindlichkeit in diesem Bereich wellenlängenabhängig ist, wird für den Lichtstrom ϕ_V die Strahlungsleistung ϕ_e mit der Hellempfindlichkeitskurve ($V(\lambda)$) und dem Maximalwert des photochemischen Strahlungsäquivalent (Km) gewichtet.⁵³

$$\phi_V = Km \cdot \int_{380nm}^{780nm} \phi_e(\lambda) V(\lambda) d\lambda = 683 \frac{lm}{W} \cdot \int_{380nm}^{780nm} \phi_e(\lambda) V(\lambda) d\lambda [lm] \quad (2.17)$$

Die Lichtstärke (I_V) ist der Teil des Lichtstroms ϕ_V , der in einem Raumwinkel Ω emittiert wird.⁵³

$$I_V = \frac{d\phi_V}{d\Omega} [cd] \quad (2.18)$$

Da die Lichtstärke von emittierenden Oberflächen jedoch auch von der Fläche dieser abhängig ist, wird die Leuchtdichte (L_V) eingeführt. Diese gibt die Lichtstärke I_V pro

Fläche A an.⁵³

$$L_V = \frac{I_V}{A} \left[\frac{cd}{m^2} \right] \quad (2.19)$$

Die hier dargestellten photometrischen Größen können auch mit elektrischen Größen verknüpft werden. Der Quotient vom Lichtstrom ϕ_V und der elektrischen Leistung P ist die Lichtausbeute (η_{LA}).⁵³

$$\eta_{LA} = \frac{\phi_V}{P} \left[\frac{lm}{W} \right] \quad (2.20)$$

Die Stromeffizienz (η_{SE}) ist der Quotient der Leuchtdichte L_V und der elektrischen Stromdichte j_{el} .⁵³

$$\eta_{SE} = \frac{L_V}{j_{el}} \left[\frac{cd}{A} \right] \quad (2.21)$$

Zur Bestimmung der Effizienz einer OLED kann die Quantenausbeute verwendet werden. Diese lässt sich zunächst noch in die externe (η_{ext}) und interne (η_{int}) Quantenausbeute aufteilen. Die externe Quantenausbeute ist das Verhältnis der emittierten Photonen in Blickrichtung zu der Anzahl an injizierten Elektronen. Das Verhältnis der gesamten erzeugten Photonen zu den injizierten Elektronen ist die interne Quantenausbeute η_{int} . Die beiden Quantenausbeuten unterscheiden sich dementsprechend durch den Anteil an in Blickrichtung ausgekoppelter Photonen (η_c).⁵³

$$\eta_{ext}(\lambda) = \eta_{int}(\lambda) \cdot \eta_c(\lambda) \quad (2.22)$$

Abhängig vom Ziel der Untersuchung geben die Lichtausbeute, die Stromeffizienz und die externe Quantenausbeute einen Wert, der die Effizienz ausdrückt. Beim Vergleich der externen Quantenausbeute mit der Stromeffizienz zeigt sich beispielweise, dass die Stromeffizienz die Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges berücksichtigt, wohingegen die externe Quantenausbeute alle Photonen unabhängig ihrer Wellenlänge berücksichtigt. Die externe Quantenausbeute ist dementsprechend nützlich, um die physikalischen Mechanismen zu verstehen, welche für die Lichtemission verantwortlich sind. Durch die Stromeffizienz hingegen können nützliche Informationen über die Leistung erhalten werden, wenn die OLED als Display verwendet wird.⁵³

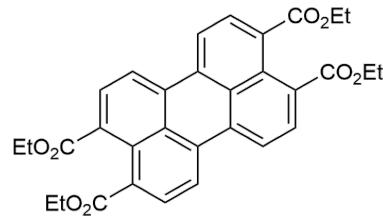
3. Herstellung und Charakterisierung der organischen Leuchtdioden

3.1. Verwendete Materialien

Für die Herstellung der untersuchten OLEDs wurden verschiedene organische Materialien genutzt. Diese Materialien lassen sich in verschiedene Kategorien aufteilen, welche im folgenden Abschnitt thematisiert werden. Dabei liegt das Hauptaugenmerk der Untersuchungen auf dem verwendeten flüssigkristallinen Emitter-Material PTCTE. Neben dem verwendeten flüssigkristallinen Emitter wurde zusätzlich Bis(2-methyldibenzo[f,h]quinoxaline)(acetylacetone)iridium(III) ($\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$) als Emitter herangezogen, um diesen als industriellen Standard im verwendeten Spektralbereich zu nutzen. Um die Effizienz zu optimieren, wurden nicht nur OLEDs hergestellt, welche reines PTCTE als Emitterschicht verwenden, sondern auch OLEDs, die aus einem Wirt-Gast-System bestehen. Als Wirtsmaterialien wurden dazu N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB), Tris-(4-carbozyl-9-ylphenyl)amine (TCTA) und 2,2',2''-(1,3,5-Benzenetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) (TPBi) bzw. TCTA + TPBi und TCTA + 4,6-Bis(3,5-di(pyridin-3-yl)phenyl)-2-methylpyrimidine (B3PYMPM) als Co-Wirts-System verwendet. Die Lochtransportschicht bestand aus NPB, 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N'-di-p-methyl-phenylamino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-TTB), mit 2,2'-(1,3,4,5,7,8-Hexafluoro-2,6-naphthalenediylidene)bis-propanedinitrile (F6-TCNNQ) dotiertem Spiro-TTB oder Poly(3,4-ethylendioxythiophen)-poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS). Für die Elektronentransportschicht wurde 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin (BPhen) dotiert mit 2 wt% Cs verwendet. Für die Lochblockerschicht kam Bis(8-hydroxy-2-methylquinoline)-(4-phenylphenoxy)aluminum (BAIq) und für die Elektronblockierschicht kam NPB und TCTA zum Einsatz.

3.1.1. Emitter-Materialien

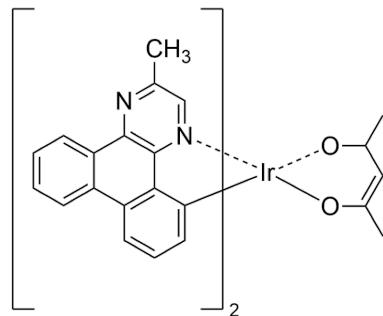
Als organisches Emitter-Material wurde PTCTE verwendet, welches am Centre de Recherche Paul Pascal in Bordeaux im Arbeitskreis von Dr. Harald Bock hergestellt wurde.



PTCTE

Abbildung 3.1.: Strukturformel des verwendeten Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic tetraethyl ester (PTCTE).

Da sich PTCTE in der Vergangenheit als ein gut funktionierender Emitter gezeigt hat, wurde es für diese Arbeit ausgewählt, um zu untersuchen, wie sich die Effizienz und die Orientierung verbessern lassen.^{5,32,54-56} Die HOMO- und LUMO-Niveaus sind in Tabelle 3.1 angegeben. Bei Raumtemperatur liegt es als rot-oranges Pulver vor. Ab einer Temperatur von 244 °C kommt es zum Phasenübergang der kristallinen Phase zur pseudohexagonalen flüssigkristallinen Phase.⁵



Ir(MDQ)₂ (acac)

Abbildung 3.2.: Strukturformel des verwendeten Bis(2-methyldibenzo[f,h]quinoxaline)(acetylacetonate)iridium(III) (Ir(MDQ)₂(acac)).

Zum Vergleich mit dem industriellen Stand der Technik wurden ebenfalls OLEDs hergestellt, bei denen $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ als Emitter-Material genutzt wurde. $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ wurde kommerziell erworben und liegt bei Raumtemperatur als rotes Pulver vor.

Tabelle 3.1.: Eigenschaften der Emitter-Materialien.

Emitter	Zustand bei Raumtemperatur	HOMO [eV]	LUMO [eV]
PTCTE	rot-oranges Pulver	-6,0	-3,7
$\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$	rotes Pulver	-4,5	-2,8

3.1.2. Wirtsmaterialien

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben wurde, kamen bei der Herstellung der OLEDs unter anderem auch drei Wirts- und zwei Co-Wirts-Systeme zum Einsatz.

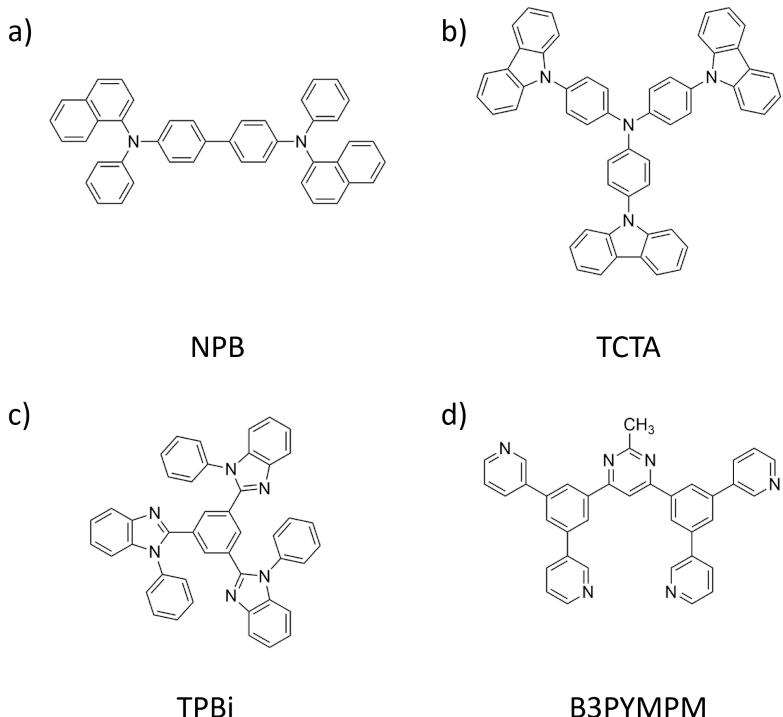


Abbildung 3.3.: Strukturformel der verwendeten Wirtsmaterialien (a) $\text{N,N}'\text{-Di}(1\text{-naphthyl})\text{-N,N}'\text{-diphenyl-}(1,1'\text{-biphenyl})\text{-4,4}'\text{-diamine}$ (NPB), (b) $\text{Tris-}(4\text{-carboxyl-}9\text{-ylphenyl})\text{amine}$ (TCTA), (c) $2,2',2''\text{-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)}$ (TPBi) und (d) $4,6\text{-Bis(3,5-di(pyridin-3-yl)phenyl)-2-methylpyrimidine}$ (B3PYMPM).

Die drei Wirtsmaterialien waren NPB, TCTA und TPBi. Für die Co-Wirts-Systeme wurde ebenfalls TCTA genutzt, welches mit TPBi bzw. B3PYMPM dotiert wurde. Diese Materialien wurden ausgewählt, da sie sich aufgrund ihrer HOMO- und LUMO-Niveaus sehr gut als Wirt bzw. Co-Wirt eignen. Alle vier Wirts- bzw. Co-Wirtsmaterialien liegen bei Raumtemperatur als weißes Pulver vor.

Tabelle 3.2.: Eigenschaften der Wirtsmaterialien.

Wirt	Zustand bei Raumtemperatur	HOMO [eV]	LUMO [eV]
NPB	weißes Pulver	-5,50	-2,40
TCTA	weißes Pulver/kristallin	-5,83	-2,43
TPBi	weißes Pulver	-6,20	-2,70
B3PYMPM	weißes Pulver/kristallin	-6,97	-3,53

3.1.3. Transportschichten

Um den Ladungstransport zu optimieren, wurden verschiedene Elektronen- und Lochtransportschichten genutzt. Für die Lochtransportschicht wurde dafür erneut NPB verwendet, aber auch Spiro-TTB und Spiro-TTB, welches mit F6-TCNNQ dotiert worden ist. Auch PEDOT:PSS wurde als Lochtransportschicht auf der Basis eines Polymers eingesetzt.

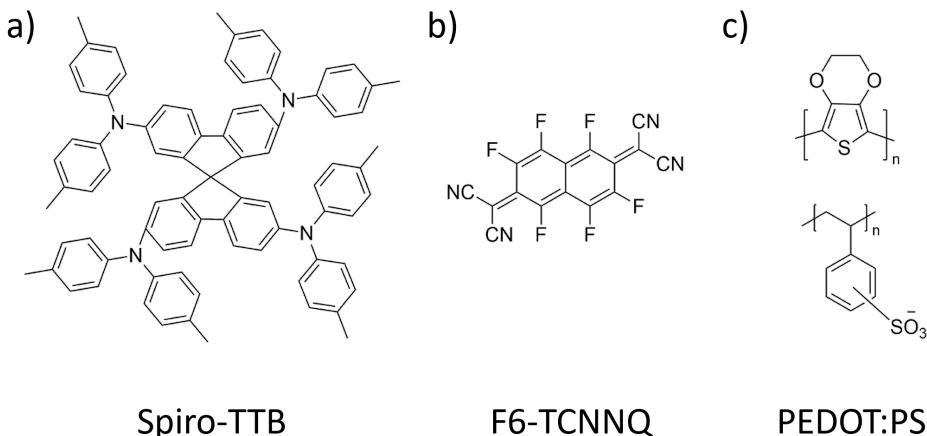
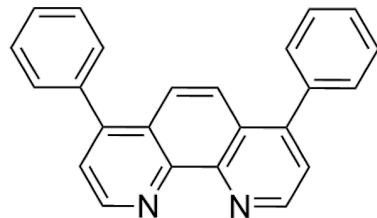


Abbildung 3.4.: Strukturformel der verwendeten Lochtransporter (a) 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N'-di-p-methylphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-TTB), (b) 2,2'-[1,3,4,5,7,8-Hexafluoro-2,6-naphthalenediyliidene]bis-propanedinitrile (F6-TCNNQ), (c) Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS).

Für den Ladungstransport der Elektronen wurde mit 2 wt% Cs dotiertes BPhen verwendet.



BPhen

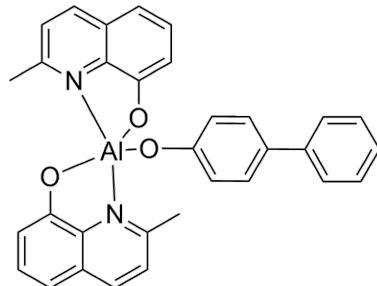
Abbildung 3.5.: Strukturformel des verwendeten 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline (BPhen) als Elektronentransporter.

Tabelle 3.3.: Eigenschaften der Transport-Materialien.

Lochtransporter	Zustand bei Raumtemperatur	HOMO [eV]	LUMO [eV]
NPB	weißes Pulver	-5,50	-2,40
Spiro-TTB	leicht gelbes Pulver	-5,20	-1,90
F6-TCNNQ	rot-braun/lila Pulver	-7,48	-5,57
PEDOT:PSS	blaue wässrige Lösung	-5,20	-2,30
Elektronentransporter	Zustand bei Raumtemperatur	HOMO [eV]	LUMO [eV]
BPhen	weiß-gelbliche Kristalle	-6,40	-3,00

3.1.4. Blockierschichten

Um zu verhindern, dass die Ladungsträger über die Emitterschicht hinauswandern und somit die Wahrscheinlichkeit der Rekombination innerhalb der Emitterschicht zu erhöhen, wurden NPB oder TCTA als Elektronenblockierschicht und BAlq als Lochblockierschicht verwendet.



BAlq

Abbildung 3.6.: Strukturformel des verwendeten Bis(8-hydroxy-2-methylquinoline)- (4-phenylphenoxy)aluminum als Lochblockierschicht.

Tabelle 3.4.: Eigenschaften der Ladungsblocker.

Elektronenblocker	Zustand bei Raumtemperatur	HOMO [eV]	LUMO [eV]
NPB	weißes Pulver	-5,50	-2,40
TCTA	weißes Pulver/kristallin	-5,83	-2,43
Lochblocker	Zustand bei Raumtemperatur	HOMO [eV]	LUMO [eV]
BAlq	weiß-gelbliches Pulver/Kristalle	-5,90	-2,90

3.2. Herstellung der organischen Nanoschichten

Die verwendeten OLEDs wurden alle auf einem Glassubstrat hergestellt, das mit ITO beschichtet ist. Die einzelnen Schichten wurden dafür mittels Rotationsbeschichtung (*engl.: spin coating, SC*) und thermischem Verdampfen im Vakuum (*engl.: thermal vapor deposition, TVD*) aufgetragen. Für die Rotationsbeschichtung ist es erforderlich, dass sich das aufzutragende Material in Lösung befindet, welche aufgrund von Fliehkräften als dünne Schicht aufgeschleudert werden kann. Bei dem thermischen Verdampfen im Vakuum wird der Feststoff im Vakuum erwärmt, bis dieser verdampft und anschließend als dünne Schicht auf dem Substrat aufgetragen wird.

3.2.1. Rotationsbeschichtung

Die Auftragung der Schichten bei der Rotationsbeschichtung wird bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck durchgeführt. Dieses Verfahren wurde in dieser Arbeit dazu genutzt, PEDOT:PSS als Lochtransportschicht aufzutragen. Dafür wurde der Spin-Coater P6700 der Firma SCS verwendet (Abb. 3.7 (a)).

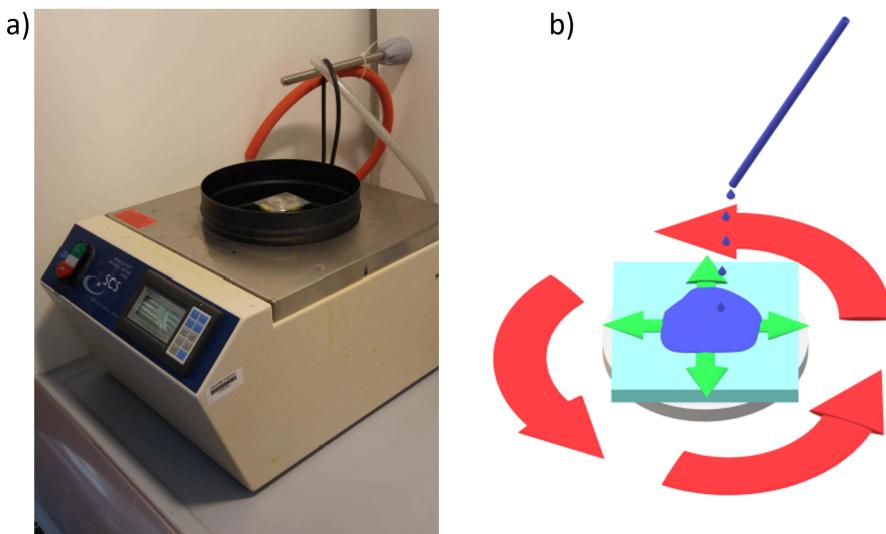


Abbildung 3.7.: (a) Der genutzte Spin-Coater der Firma SCS. (b) Schematische Darstellung des Verfahrens der Rotationsbeschichtung. Die Lösung der aufzutragenden Substanz wird auf das zu beschichtende Substrat getropft. Durch die Rotation des Substrats kann sich ein dünner Film der Lösung auf dem Substrat verteilen.

Das aufzutragende Material muss sich dafür in Lösung befinden. Das zu beschichtende Substrat wurde mit der zu beschichtenden Seite nach oben auf den Substratsteller des Spin-Coaters befestigt. Nachdem der Spin-Coater eingeschaltet, und mit einer geringen Start-Drehzahl von 100 rpm rotierte, konnte die Lösung mittig auf das Substrat gegeben werden. Nach 10 s wurde die Drehzahl für 30 s auf die eingestellte End-Drehzahl erhöht, um die überschüssige Lösung vom Substrat zu entfernen, wodurch nur ein dünner Film auf dem Substrat verblieb. Durch anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels wurde die Nanoschicht der aufzutragenden Substanz auf dem Substrat erhalten.⁵⁷ Eine schematische Darstellung des Prinzips der Rotationsbeschichtung ist in Abb. 3.7 (b) gezeigt. Um die Verunreinigung der Nanoschicht mit Staub oder anderen Feststoffen zu vermeiden, ist es außerdem sinnvoll, die Lösung durch einen Spritzenfilter aufzutragen. Die gewünschten Schichtdicken d hängen bei diesem Verfahren nicht vom Volumen V der Lösung ab, welches auf das Substrat gegeben wird, sondern von der Konzentration c der Lösung, der Drehzahl n des Spin-Coaters, der Beschaffenheit der Substratoberfläche und der Wahl des Lösungsmittels. Es ist jedoch wichtig, dass genug Lösung auf das Substrat gegeben wird, um dieses vollständig zu benetzen. Für die in dieser Arbeit genutzte Anwendung mit den in Kapitel 3.3 genannten Einstellungen wurden somit PEDOT:PSS-Schichten erhalten, welche 140-150 nm dick waren.⁵² Ein großer Teil der Lösung und somit der aufzutragenden Substanz wurde jedoch vom Substrat geschleudert. Dieses Verfahren ist für die meisten Substanzen ungünstig, da somit auch ein großer Teil der Substanz verloren geht. Die in dieser Arbeit verwendete PEDOT:PSS-Lösung Clevios-PTM wurde von der Firma Heraeus erworben.

3.2.2. Thermisches Verdampfen

Die meisten der organischen Schichten und die Metall-Kathode wurden durch das Verfahren des thermischen Verdampfens im Vakuum aufgebracht. Im Gegensatz zur Rotationsbeschichtung (Kapitel 3.2.1) müssen die Substanzen bei diesem Verfahren als Feststoff vorliegen. Zum Aufdampfen der organischen Nanoschichten und der Metall-Kathode wurde die Aufdampfanlage Classic 500 der Firma Pfeiffer Vacuum verwendet. Darin befinden sich zum einen vier verschiedene Keramiktiegel, um bis zu vier verschiedene organische Schichten aufzudampfen, ohne dass die Aufdampfanlage belüftet werden muss. Außerdem ist ein Widerstandsverdampfer in Form eines Wolframschiffchens darin vorhanden, wodurch es möglich ist, Metallschichten aufzudampfen. Vor dem Aufdampfen der Schichten musste zunächst sichergestellt werden, dass sich genug organisches Material in den Keramiktiegeln und Metall im Wolframschiffchen befindet. Anschließend konnte das zu bedampfende Substrat mit der zu bedampfenden Seite nach unten in die Aufdampfanlage überführt, die Aufdampfanlage geschlossen und anschließend evakuiert werden. Die Aufdampfanlage Classic 500 konnte ab einem Druck von $p \leq 1 \cdot 10^{-6}$ mbar zum Aufdampfen der Materialien genutzt werden. Vor dem eigent-

lichen Bedampfen des Substrats wurde zunächst der Schutter zwischen das Substrat und den Keramikriegel des organischen Materials gestellt. Dieser verhindert ein ungewolltes Bedampfen des Substrats, bis die gewünschte Aufdampfrate v erreicht wurde. Der Heizdraht welcher den Karamikriegel umwickelt konnte nun auf die Temperatur eingestellt werden, bei der die gewünschte Aufdampfrate erreicht war und konstant blieb. Durch das Zurückstellen des Schutters begann das Bedampfen des Substrats. Sobald die gewünschte Schichtdicke d_S am Substrat erreicht wurde, wurde der Schutter erneut zwischen Substrat und Keramikriegel gefahren, wodurch sich die Schichtdicke d_S , bei noch nicht abgekühltem Heizdraht, nicht mehr erhöhte. Nach dem Ausschalten des Heizdrahtes und vor dem Aufdampfen einer weiteren Schicht sollte jedoch noch ca. 20 min gewartet werden, bis jegliche Reste des zuvor verdampften Materials aus der Vakuumkammer gesaugt wurden. Beim Aufdampfen von Metall wurde zunächst die Kühlung der Verdampferhalterung eingeschaltet. Anschließend konnte durch das Anlegen einer Spannung das Wolframschiffchen so weit erwärmt werden, bis das Metall verdampft. Da beim Metall-Verdampfen bei der genutzten Aufdampfanlage nicht eine gewünschte Temperatur eingestellt werden kann, sondern das Aufdampfen nur über die Erhöhung der angelegten Spannung stattfindet, konnte sowohl die Aufdampfrate als auch die Schichtdicke im Vergleich zu den organischen Materialien nur sehr grob eingestellt werden. Die Messung der Schichtdicke erfolgte bei der Aufdampfanlage über Schichtdickenmesser, welche auf der Grundlage von einer Quarzkristall-Mikrowaage (engl.: *quarz crystal microbalance*, QCM) funktionieren. Hierbei konnte die Schichtdicke, welche sich auf dem QCM befindet, durch die sich ändernde Resonanzfrequenz des Schwingquarzes bestimmt werden. Wie in Abb. 3.8 (a) zu sehen ist, wurde jedoch nur ein gewisser Teil der aufzudampfenden Substanz auf dem QCM aufgedampft. Die Schichtdicke d_S , welche sich auf dem Substrat befindet, konnte über einen Korrekturfaktor f_k aus der Schichtdicke d_{QCM} , welche sich am QCM befindet, bestimmt werden. Der Korrekturfaktor lässt sich aus dem Verhältnis der Schichtdicke am Substrat und am QCM bestimmen.

$$f_k = \frac{d_S}{d_{QCM}} \quad (3.1)$$

Da sich die Position des QCM nach jedem Austausch etwas ändert, musste der Korrekturfaktor nach jedem Austausch erneut bestimmt werden. Hierzu wurden Siliziumsubstrate auf der Substrathalterung befestigt und mit N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD) bedampft, bis eine Schichtdicke d_{QCM} von jeweils 500, 750 und 1000 nm auf dem QCM erreicht wurden. Anschließend wurden die Schichtdicken d_S auf den Substraten mittels Ellipsometer bestimmt.

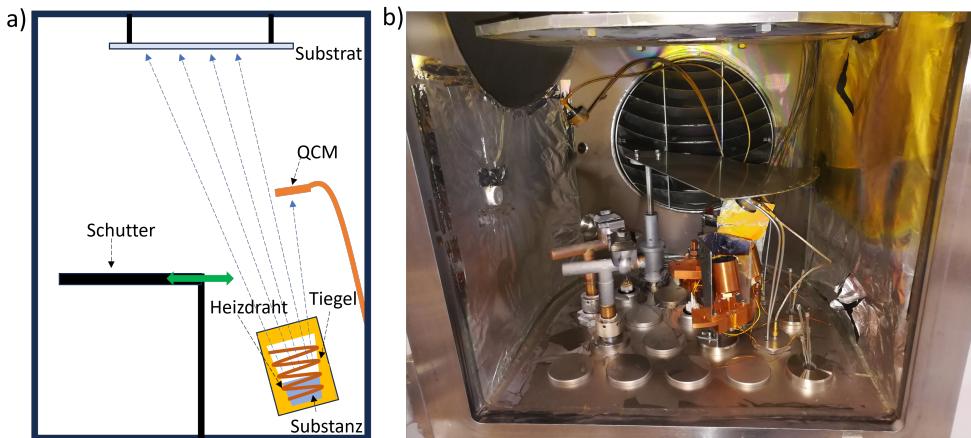


Abbildung 3.8.: (a) Schematischer Aufbau einer Aufdampfanlage. Die zu verdampfende Substanz wird innerhalb eines Keramiktiegels unter Vakuum durch einen Heizdraht so weit erhitzt, bis sie verdampft und auf dem Substrat auskristallisiert. (b) Foto der Vakuumkammer der genutzten Aufdampfanlage Classic 500. Zu sehen sind die vier Keramiktiegel für organische Substanzen, der Widerstandsverdampfer für Metalle und der Schutter, um unerwünschtes Aufdampfen vom Material zu verhindern.

Nachdem alle gewünschten Schichten aufgedampft wurden, konnte die Aufdampfanlage mit Stickstoff belüftet und das fertig bedampfte Substrat über eine Schleuse direkt in eine Glovebox überführt werden. Dies ermöglicht es, die OLEDs unter Schutzgasatmosphäre zu verkapseln. Dadurch können diese nach dem Ausschleusen aus der Glovebox ohne direkten Kontakt mit O_2 und H_2O aus der Atmosphäre vermessen werden, wodurch die Chance auf eine mögliche Degradation der einzelnen Pixel der OLEDs verringert wird.

3.3. Herstellung der organischen Leuchtdioden

Die in dieser Arbeit verwendeten OLEDs wurden zum einen an der School of Physics and Astronomy der Universität St Andrews (siehe Kapitel 5.1) und zum anderen an der Universität Paderborn (siehe Kapitel 5.2) hergestellt. Für die an der Universität Paderborn hergestellten OLEDs wurden kommerzielle ITO-Substrate der Firma Siemens verwendet, welche eine ITO Schichtdicke von $d_{ITO} = 30$ nm mit einem Flächenwiderstand von max. $30\text{ k}\Omega$ aufwiesen.⁵¹ Die Substrate wurden auf eine Kantenlänge von $2,0 \times 2,5\text{ cm}$ zurechtgeschnitten und mit Aceton gereinigt. Anschließend wurden vier Klebestreifen mit einer Breite von 3 mm parallel an den Stellen nebeneinander geklebt, an denen sich bei der fertigen OLED die Anoden befinden sollen, da an den

nicht beklebten Stellen das ITO entfernt wurde (siehe Abb. 3.10 (b)). Hierzu wurde etwas Zink-Pulver in eine Kristallisierschale gegeben und der Boden dieser mit wässriger HCl-Lösung bedeckt. Das beklebte Substrat konnte anschließend mit der ITO-beschichteten Seite nach unten in die Lösung gelegt werden, um das nicht beklebte ITO durch einen Ätzvorgang zu entfernen. Anschließend wurde das Substrat herausgeholt, die Klebestreifen entfernt und das Substrat mit Wasser sowie Isopropanol gereinigt. Da es sich bei den ITO-Substraten um nicht getempertes ITO handelte, mussten die Substrate vor der Verwendung noch bei 250 °C für 24 h im Ofen getempert werden, wodurch die Leitfähigkeit verbessert wurde. Die getemperten ITO-Substrate wurden mit Aceton und Isopropanol für jeweils 15 min im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurden die Substrate im N₂-Strom getrocknet und für 30 min im Plasmareiniger PDC-32G der Firma HARRICK (siehe Abb. 3.9) behandelt. Durch die Behandlung im O₂-Plasma wurde die Oberfläche der ITO-Oberfläche aktiviert. Dadurch wurde nicht nur die Oberfläche geglättet, sondern auch die Benetzbarkeit für den nächsten Schritt der Beschichtung wurde verbessert.



Abbildung 3.9.: Plasmareiniger PDC-32G der Firma HARRICK.

Gemäß Kapitel 3.2.1 wurde das Substrat mit PEDOT:PSS mittels SC (vgl. Kapitel 3.2.1) beschichtet. Hierzu wurden 0,1 ml der wässrigen PEDOT:PSS-Lösung auf das Substrat gegeben und bei 4000 rpm aufgeschleudert, um eine Schichtdicke von 150 nm zu erreichen.⁵² Die Stellen, an denen nur die Anode und die Kathode liegen sollten, wurden mit einem mit Wasser benetzten Tuch vom aufgeschleuderten PEDOT:PSS gereinigt. Die Substrate konnten anschließend im Trockenschränk bei 60 °C für 1 h getrocknet werden, um das restliche Lösungsmittel zu entfernen. Nach-

dem die PEDOT:PSS-Schicht aufgetragen wurde, konnten die Substrate in die Aufdampfanlage überführt werden, welche anschließend evakuiert wurde. Nachdem ein Druck von $p \leq 1 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht wurde, konnte mit dem Aufdampfen des PTCTE begonnen werden. Dabei wurde, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, vorgegangen. Nachdem die gewünschte Aufdampfrate erreicht worden war, wurde der Schutter zwischen Keramikiegel und Substrat entfernt und das PTCTE bis zu einer Schichtdicke von $d_{PTCTE} = 50$ nm aufgedampft. Nach erreichen der Schichtdicke des PTCTE wurde der Schutter wieder zwischen Keramikiegel und Substrat gefahren. Der Heizdraht wurde ausgeschaltet und 20 min gewartet, um sicherzustellen, dass die Atmosphäre innerhalb der Vakuumkammer vom restlichen PTCTE befreit wurde. Bevor im nächsten Schritt das Aluminium, welches als Kathode diente, aufgedampft werden konnte, wurde zunächst eine Maske unter das Substrat gefahren. Durch die Maske wurde erreicht, dass das Aluminium nicht auf dem gesamten Substrat aufgedampft werden konnte, sondern nur, wie in Abb. 3.10 (d) zu sehen, als Streifen mit einer Breite von 3 mm senkrecht zu den Anodenstreifen. Durch diese Matrix-Bauweise war es möglich, durch die Überlappung von Anode und Kathode (siehe Abb. 3.10 e)) einzelne Pixel mit einer Fläche von $A_{Pixel} = 9 \text{ mm}^2$ zu erhalten und anzusteuern.

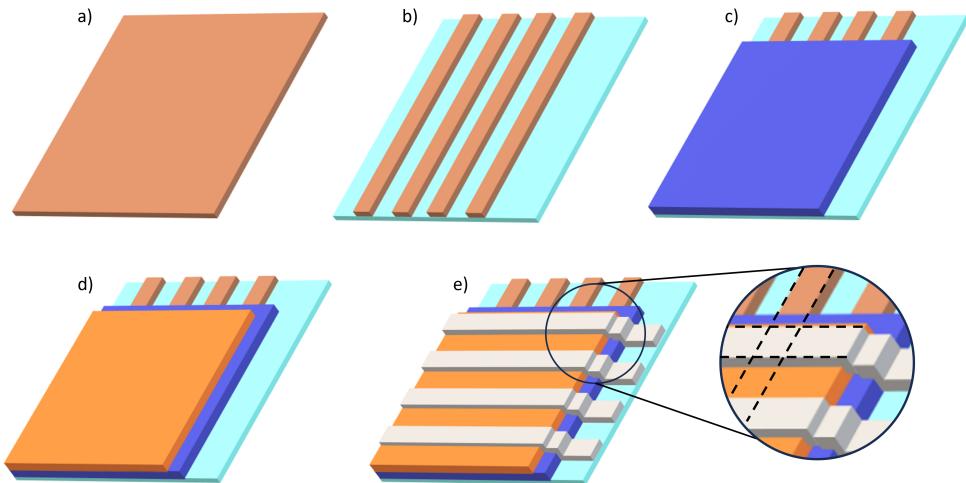


Abbildung 3.10.: (a) Unbehandeltes ITO-Substrat. (b) Substrat mit ITO-Streifen als Anode. (c) Substrat nach dem Aufschleudern des PEDOT:PSS. (d) Substrat nach dem Bedampfen mit PTCTE. e) Substrat nach dem Bedampfen mit Aluminium. Die einzelnen Pixel der OLED liegen an den Stellen, an denen die Anode und Kathode überlappen.

Nachdem die Kathode aufgedampft wurde, konnte die Aufdampfanlage mit N_2 belüftet werden und die OLED durch eine Schleuse in die Glovebox überführt werden. Innerhalb der Glovebox wurde die OLED mit einer Glasplatte verkapselt. Dazu wurde UV-härtender Kleber (Norland Optical Adhesive) auf eine vorher zurechtgeschnittene und ebenso wie das ITO-Substrat gereinigte Glasplatte gegeben, auf die beschichtete Seite der OLED gelegt und für 5 min mit UV-Licht behandelt. Die nun fertige OLED konnte aus der Glovebox ausgeschleust werden und durch die Verkapselung auch außerhalb der Schutzatmosphäre der Glovebox ohne Kontakt mit O_2 und H_2O vermessen werden. Bei der Herstellung der OLEDs an der Universität St Andrews wurde auf eine ähnliche Weise vorgegangen. Die genutzten kommerziellen ITO-Substrate mussten jedoch nicht vor der Reinigung geätzt und getempert werden. Die Reinigung der Substrate erfolgte auf die gleiche Weise mit Aceton und Isopropanol für jeweils 15 min im Ultraschallbad mit anschließender Behandlung im Plasmareiniger. Nach der Überführung in die Aufdampfanlage konnten auch hier die organischen Schichten aufgedampft werden, bevor die Aluminium-Kathode durch eine Maske aufgedampft wurde. Die Verkapselung erfolgte nicht durch eine gereinigte Glasplatte, sondern durch kommerziell erhältliche konkave Glasplatten, in die noch ein Silika-Netz zwischen Glas und beschichteter OLED eingelegt werden konnte. Dadurch wurde das Risiko des Kontakts mit H_2O noch einmal deutlich verringert. Die erhaltenen Pixel hatten in diesem Fall eine Fläche von $A_{Pixel} = 16, 27$ und $2, 14 \text{ mm}^2$.

3.4. Charakterisierung der optoelektronischen Eigenschaften

Die Charakterisierung der optoelektronischen Eigenschaften erfolgte zum einen auf reinen Glassubstraten, um die Absorptionsspektren, die Photolumineszenz (PL) und die Quantenausbeute der Photolumineszenz (*engl.: photoluminescence quantum yield, PLQY*) zu messen. Die Messung der Elektrolumineszenz erfolgte anschließend an den fertig hergestellten OLEDs. Das zu diesem Zweck verwendete Fluoreszenzspektrometer wurde hierfür in einem 180°-Aufbau verwendet. Auch die Messung der Strom-Spannungskurven, der Leuchtdichte und der externen Quantenausbeute erfolgte an den fertigen OLEDs.

3.4.1. Aufnahme von Elektrolumineszenz-Spektren

Für die Aufnahme der Elektrolumineszenz-Spektren (EL-Spektren), die unter anderem für die Berechnung der externen Quantenausbeute wichtig sind, wurde das Fluoreszenzspektrometer QM 2000-4 an der Universität Paderborn und der Spektrograph Oriel MS125 an der Universität St Andrews verwendet. Das Fluoreszenzspektrometer QM 2000-4 besteht, wie in Abb. 3.11 gezeigt, aus einer Anregungseinheit, einer Pro-

benkammer und einer Detektoreinheit und ist in diesem Fall in einem 180°-Aufbau zu sehen. Dieser Aufbau wurde gewählt, da in früheren Arbeiten an dem Gerät ebenfalls PL-Spektren an Dünnschichtsubstraten gemessen wurden.

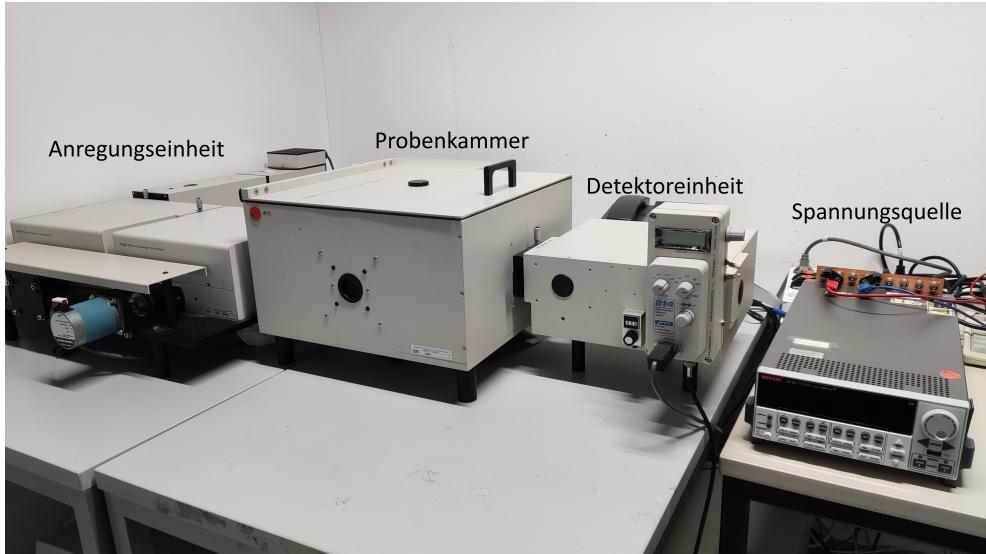


Abbildung 3.11.: Das Fluoreszenzspektrometer QM 2000-4, bestehend aus der Anregungseinheit mit Monochromator, der Probenkammer und der Detektoreinheit (links). Externe Spannungsquelle: Keithley 2612A SYSTEM SourceMeter (rechts).

Für die Messung der EL-Spektren war die Anregungseinheit jedoch nicht erforderlich, da die OLEDs durch eine externe Spannungsquelle (Keithley 2612A SYSTEM SourceMeter) angeregt wurden. Für die Aufnahme der Spektren wurden die OLEDs so in die Probenkammer gestellt, dass die Hauptemission in die Richtung des Detektors gelangt. Anschließend konnten die OLEDs mit der Spannungsquelle verbunden werden. Bevor die Probenkammer geschlossen und die Aufnahme der Spektren gestartet werden konnte, wurde noch überprüft, ob der angesteuerte Pixel funktionsfähig ist. Zum Aufnehmen der Spektren fungierte die Software FeliX Version 1.4. Beim Anlegen der Spannung musste darauf geachtet werden, dass die Intensität der Emission groß genug war, um sich vom Hintergrund abzuheben, aber nicht so groß, dass sie durch eine eventuelle Degradation des Pixels im Verlauf der Messung an Intensität verliert.

3.4.2. Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien und Leuchtdichten

Für jeden Pixel der OLED erfolgte die Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinie und der Leuchtdichte gleichzeitig. An der Universität von St Andrews wurde die OLED an eine Spannungsquelle (Keithley 2400) angeschlossen und die Emission mit einer kalibrierten Photodiode gemessen. An der Universität Paderborn wurden die OLEDs an die Messbrücke (HP 4145 A Semiconductor Parameter Analyzer) (siehe Abb. 3.12 links) angeschlossen und die Emission wurde ebenfalls mit einer kalibrierten Photodiode (siehe Abb. 3.12 rechts) gemessen. Für die Messung der einzelnen Pixel wurde jeder einzeln an die Spannungsquelle bzw. an die Messbrücke angeschlossen und die Photodiode mit einem definierten Abstand auf den Pixel gerichtet. Die angeschlossene OLED befand sich dabei in einer kleinen Dunkelkammer. So konnte sichergestellt werden, dass nur die Emission der OLED gemessen wurde.



Abbildung 3.12.: Die Messbrücke HP 4145 A Semiconductor Parameter Analyzer (links). Angeschlossene OLED mit der kalibrierten Photodiode (rechts).

Für die Messung wurde durch die Photodiode die Intensität aufgenommen, während zur selben Zeit die Stromstärke durch die Messbrücke im Bereich von $U = -0,5$ bis $+20$ V gemessen wurde. Um die Leuchtdichte aus dem gemessenen Photostrom der Photodiode zu berechnen, wird davon ausgegangen, dass es sich um einen Lambert-Strahler handelt. Außerdem wird für die Berechnung zusätzlich die aktive Fläche der Pixel A_{Pixel} und der Abstand d_{Pixel} der Pixel zur Photodiode benötigt. Ebenso werden die aktive Fläche der Photodiode A_{PD} und der Widerstand R_{PD} des Transimpedanzverstärkers, welcher erforderlich ist, um den gemessenen Photostrom in eine Photospannung V_{PD} umzuwandeln, benötigt. Zunächst müssen geometrische Berechnungen durchgeführt werden, um zum einen den Radius der aktiven Fläche der Photodiode r_{PD} und zum anderen das \sin^2 des Öffnungswinkels zwischen OLED und Photodiode zu bestimmen. Letzteres gleicht dem von der Photodiode detektierten Licht, wenn von einem Lambert-Strahler ausgegangen wird.

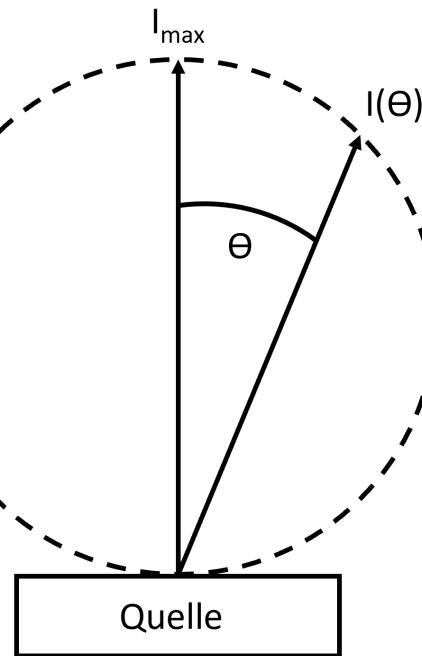


Abbildung 3.13.: Schematische Darstellung eines Lambert-Strahlers. Die Intensität fällt mit dem Cosinus des Ausstrahlungswinkels Θ gegen die Flächennormale ab.

$$r_{PD} = \sqrt{\frac{A_{PD}}{\pi}} \quad (3.2)$$

$$\sin^2(\Theta) = \frac{r_{PD}^2}{d_{Pixel}^2 + r_{PD}^2} \quad (3.3)$$

Um die spektrale Empfindlichkeit E_{Spek} miteinzubeziehen, wird die wellenlängenabhängige Kalibrierkurve der Photodiode $I_{PD}(\lambda)$, das EL-Spektrum des Pixels $I_{Pixel}(\lambda)$, die Hellempfindlichkeitskurve $V(\lambda)$ und der Maximalwert des photochemischen Strahlungsäquivalents Km benötigt.

$$E_{Spek} = \frac{\sum \frac{I_{PD}(\lambda) \cdot I_{Pixel}(\lambda)}{\lambda}}{\sum \frac{V(\lambda) \cdot I_{Pixel}(\lambda)}{\lambda}} \cdot \frac{1}{Km} \quad (3.4)$$

Die Leuchtdichte L_V lässt sich anschließend durch

$$L_V = \frac{1}{\pi \cdot \sin^2(\Theta) \cdot E_{Spek} \cdot V_{PD} \cdot R_{PD} \cdot A_{Pixel}} \quad (3.5)$$

berechnen. Für die Berechnungen wird der in Kapitel 7 gezeigte Python-Code verwendet.

3.4.3. Bestimmung der externen Quantenausbeute

Die externe Quantenausbeute (η_{ext}) kann ebenfalls aus den Messungen der Photodiode berechnet werden. Hierzu wird zunächst unter Zuhilfenahme des Plankschen Wirkungsquantums h , der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c und der Ladung der Elektronen e die durchschnittliche Quantenausbeute des Detektors η_{PD} bestimmt.

$$\eta_{PD} = \frac{h \cdot c}{e} \cdot \frac{\sum \frac{I_{Pixel}(\lambda) \cdot I_{PD}(\lambda)}{\lambda}}{\sum I_{Pixel}(\lambda)} \quad (3.6)$$

Dadurch ist es möglich, die externe Quantenausbeute η_{ext} durch

$$\eta_{ext} = \frac{100 \cdot V_{PD}}{R_{PD} \cdot \sin^2(\Theta) \cdot i_{Pixel} \cdot \eta_{PD}} \quad (3.7)$$

zu berechnen. Für diese Berechnungen wird ebenfalls der in Kapitel 7 gezeigte Python-Code genutzt.

4. Methoden zur Charakterisierung der Orientierung der flüssigkristallinen Emitterschicht

In diesem Kapitel werden bekannte Methoden zur Charakterisierung der Orientierung der flüssigkristallinen Emitterschicht vorgestellt. Dazu gehören zunächst die Röntgen-Messungen wie die Röntgenpulverdiffraktometrie (*engl.: powder x-ray diffraction, PXRD*), die hochauflösende Röntgendiffraktometrie (*engl.: high resolution x-ray diffraction, HR-XRD*) und die Weitwinkelstreuung unter streifendem Einfall (*engl.: grazing incidence wide angle x-ray scattering, GIWAXS*), welche an den flüssigkristallinen Schichten durchgeführt wurden. Neben den Röntgen-Messungen wurden auch die winkelabhängige Lumineszenz-Spektroskopie genutzt, um die Orientierung der Übergangsdipolmomente der Moleküle zu bestimmen.

4.1. Röntgen-Messungen

In dieser Arbeit wurden Röntgenmessungen dazu verwendet, einen Einblick in die Orientierung der Elementarzelle des flüssigkristallinen Emitters zu erhalten. Die flüssigkristallinen Moleküle können sich periodisch in drei Dimensionen anordnen. Diese Periodizität lässt sich einem der sieben Kristallsysteme zuordnen. Abb. 4.1 zeigt beispielhaft das kubisch-primitive Kristallgitter.^{58,59} Die Elementarzelle wird von drei Gittervektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 aufgespannt. Ihr Volumen kann durch

$$V_0 = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3| \quad (4.1)$$

berechnet werden. Mathematisch können Ebenen durch drei nicht kollineare Punkte beschrieben werden. Durch das 1839 formulierte "law of rotational numbers" von William Hallows Miller wurden diese Punkte, die die Gitterebenen beschreiben, als Miller Indizes eingeführt. Sie werden als (hkl)-Werte dargestellt, wobei h, k und l ganze Zahlen umfassen, die sowohl positiv, negativ als auch Null sein können. Die Miller Indizes einer Gitterebene können durch den reziproken Wert der Schnittpunkte auf den Achsen des Gitters erhalten werden, welche anschließend zur kleinsten ganzen Zahl reduziert werden. Abb. 4.1 zeigt als Beispiel die rote (111)-Gitterebene.

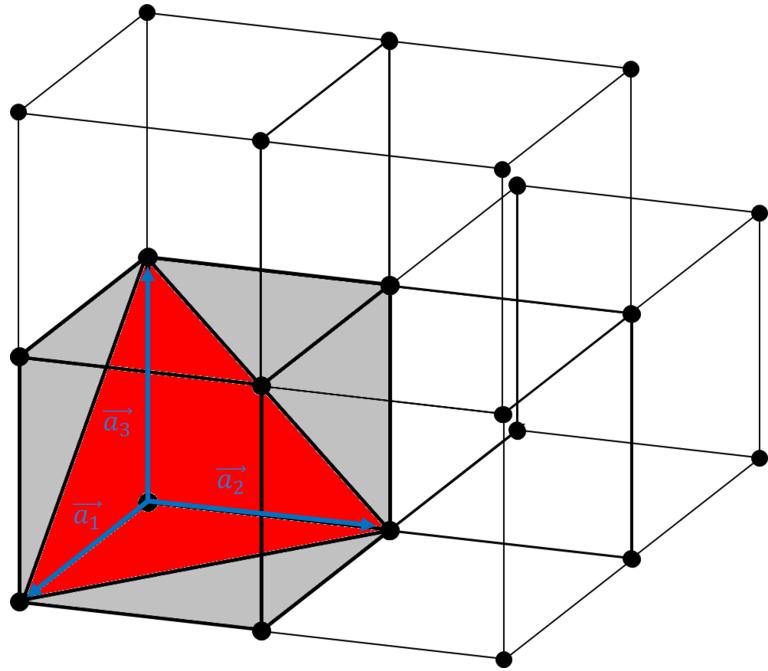


Abbildung 4.1.: Kubisch-primitive Elementarzelle (grau) mit den Gittervektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 (blau). Im kubischen System gilt dabei $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3|$. Die Gitterebene (111) (rot) mit den Schnittpunkten an den Gittervektoren $|\vec{a}_1| = 1$, $|\vec{a}_2| = 1$ und $|\vec{a}_3| = 1$.

Die Schnittpunkte der Achsen entsprechen a und die reziproken Werte dementsprechend $\frac{1}{a}$, $\frac{1}{a}$ und $\frac{1}{a}$. Durch Reduzierung auf die jeweils kleinste ganze Zahl wird somit das Zahlentripel 1, 1 und 1 erhalten, was zum Miller Index (111) führt. Um die Beugungsmuster einer periodischen Struktur auf atomarer Ebene zu erhalten, wird Strahlung in einem ähnlichen Wellenlängenbereich benötigt. Die Wellenlänge von sichtbarer Strahlung ist dafür nicht geeignet, da diese zu groß ist. Für diesen Zweck eignen sich Röntgen- oder Neutronenstrahlung am besten. Bei einer Reihe an parallelen Gitterebenen fungiert jede Reihe als Beugungsgitter. Wenn, wie in Abb. 4.2 gezeigt, Röntgenstrahlung auf die zu messende Probe einstrahlt und von einer Reihe an Gitterebenen gebeugt wird, kommt es bei einem bestimmten Einfallswinkel Θ zur Gitterebene zu einer konstruktiven Interferenz der gebeugten Strahlung. Die in Gl. 4.2 vorgestellte Bragg-Gleichung zeigt, dass es zu einer konstruktiven Interferenz der parallel gebeugten Strahlung kommt, wenn der Gitterebenenabstand d ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist.^{58,59}

$$2ds\sin(\Theta) = n\lambda \quad (4.2)$$

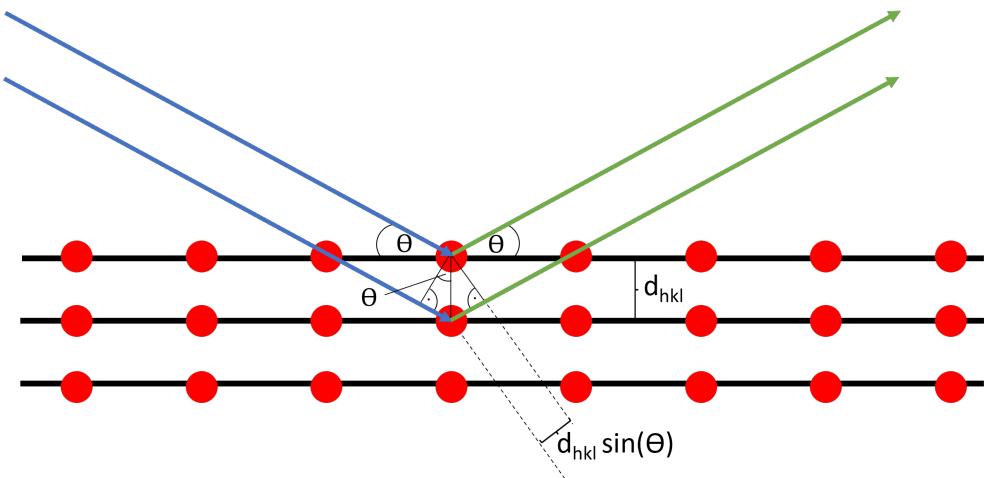


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung der Bragg-Gleichung. Die Röntgenstrahlung trifft auf die Gitterebene unter dem Einfallswinkel Θ . Unter der Bragg-Bedingung, dass $2d_{hkl} \sin(\Theta)$ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist, kommt es zu einer konstruktiven Interferenz.

Zur Interpretation des Beugungsmusters ist es zweckmäßig, das reziproke Gitter zu definieren. Dafür können die Translationsvektoren \vec{b}_1 , \vec{b}_2 und \vec{b}_3 genutzt werden, welche orthogonal zu den Vektoren im realen Raum stehen und die Einheit einer reziproken Länge besitzen. So ist der Vektor \vec{b}_1 aus dem reziproken Raum senkrecht zu den Vektoren \vec{a}_2 und \vec{a}_3 . Analog dazu sind die Vektoren \vec{b}_2 und \vec{b}_3 senkrecht zu den Vektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_3 bzw. \vec{a}_1 und \vec{a}_2 .^{58,59}

$$\vec{b}_1 = K_1 \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 \quad (4.3)$$

K_1 ist eine Proportionalitätskonstante, welche aus der Bedingung

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = 2\pi \quad (4.4)$$

erhalten werden kann. Durch Substitution von \vec{b}_1 aus Gl. 4.3 in Gl. 4.4 wird

$$K_1 = \frac{2\pi}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (4.5)$$

bzw.

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (4.6)$$

erhalten.^{58,59}

Damit ein Beugungsmuster entsteht, muss die Bedingung erfüllt sein, dass der Streuvektor q des eingehenden Wellenvektors k_{in} und des ausgehenden Wellenvektors k_{out} mit

$$q = k_{out} - k_{in} \quad (4.7)$$

gleich einem reziproken Gittervektor G sein muss.^{60,61} Zur geometrischen Veranschaulichung dieser Orientierung der Gitterebenen in Bezug auf die einfallende Strahlung lässt sich die Ewald-Kugel in Abb. 4.10 konstruieren. Im reziproken Gitter wird der Wellenvektor k_{in} so eingezeichnet, dass sein Endpunkt im Ursprung des reziproken Gitters liegt. Anschließend wird ein Kreis mit dem Radius k_{in} um dessen Anfang gezogen, um die Menge aller Streuvektoren zu zeigen. Wenn die Kugel einen Punkt des reziproken Gitters schneidet, ist die Streubedingung erfüllt, und es tritt ein gebeugter Strahl mit dem Streuvektor $q = G$ in Richtung des Wellenvektors k_{out} auf.^{60,61}

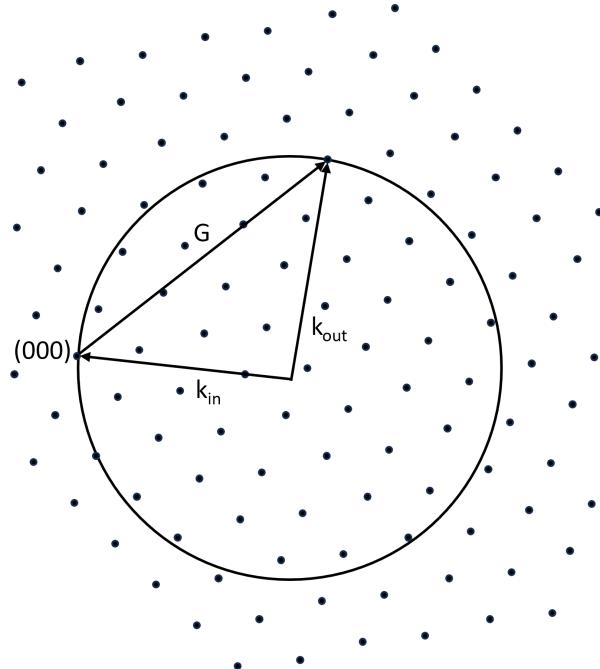


Abbildung 4.3.: Schematische Darstellung der Ewald-Kugel mit den Wellenvektoren k_{in} und k_{out} und dem reziproken Gittervektor G .

4.1.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)-Messung ist eine geeignete Methode, um die Gitterstrukturen von Substanzen zu untersuchen, die als feines Pulver vorliegen, dessen einzelne Körner unterschiedlich orientiert sind. Dadurch ist der Einfallsinkel zur Probe auch immer gleich dem Einfallsinkel zur Gitterbene ($\Omega = \Theta$), wodurch die Bragg-Bedingung aus Gl. 4.2 bei jedem Einfallsinkel zur Probe erfüllt wird.⁶²⁻⁶⁴ Die Proben werden dabei von monochromatischer Röntgenstrahlung bei einem Einfallsinkel Ω bestrahlt. Die Strahlung wird an allen Gitterebenen gebeugt, die die Bragg-Gleichung erfüllen. Während der Messung wird der mit dem Einfallsinkel Ω gekoppelten Detektor verändert. Wie in Abb. 4.4 gezeigt, kann die Intensität somit in Abhängigkeit von 2Θ gemessen werden.

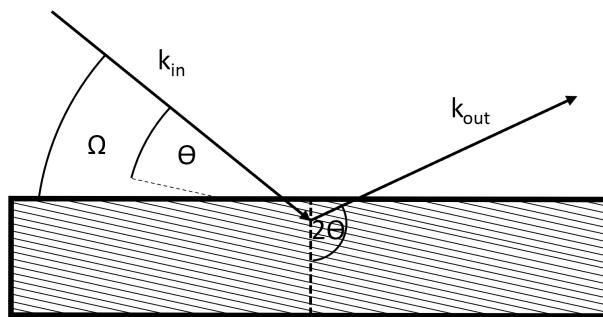


Abbildung 4.4.: Schematische Darstellung der Beziehungen zwischen dem Einfallsinkel Ω des Wellenvektors k_{in} zur Probe, dem Einfallsinkel Θ des Wellenvektors k_{in} zur Gitterebene und dem Austrittswinkel 2Θ des Wellenvektors k_{out} zur Probennormalen.

Für die PXRD-Messungen wurden die Proben ähnlich wie in Kapitel 3.3 vorbereitet. Es wurde ein Objektträger mit Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt und für 30 min im Plasmareiniger behandelt. Anschließend wurde der Objektträger in die Aufdampfanlage überführt. Für die Messungen wurde PTCTE mit einer Schichtdicke von 500 nm aufgedampft und bei einer weiteren Probe zusätzlich eine ca. 10 nm dicke Aluminiumschicht aufgedampft. Die Substrate konnten anschließend in eine dafür vorgesehende Halterung eingelegt werden.

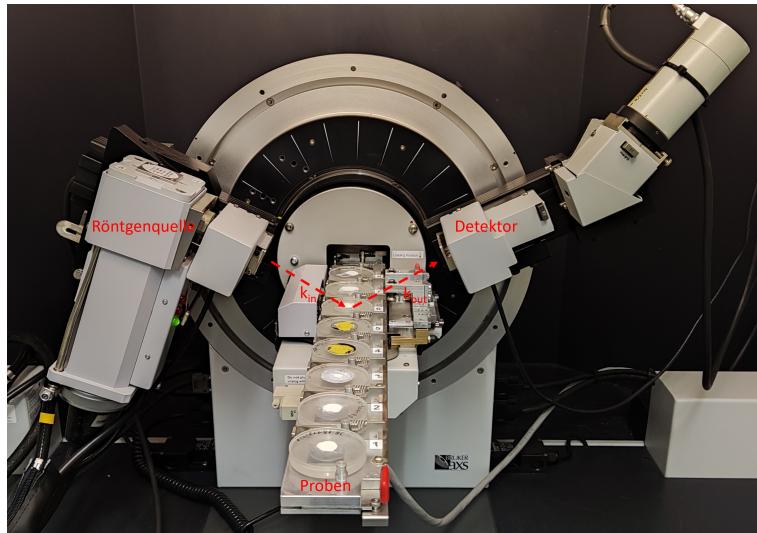


Abbildung 4.5.: Aufbau des genutzten PXRDs. Die Pfeile zeigen schematisch die Wellenvektoren k_{in} und k_{out} .

4.1.2. Hochauflösende Röntgendiffraktometrie

Im Gegensatz zur PXRD-Messung bietet die hochauflösende Röntgendiffraktometrie (HRXRD) einige Vorteile. So ist es durch diese Technik möglich, die Gitterparameter sowohl in der Ebene als auch aus der Ebene heraus mit großer Präzision zu bestimmen.⁶⁵ Durch den benutzten Aufbau ist es bei dieser Methode möglich, die Probe, wie in Abb. 4.6 gezeigt, nicht nur um die Achse φ , sondern um zwei weitere Achsen Ψ und ω zu drehen. Für die HRXRD-Messung wurde ein Silizium-Substrat zunächst mit Aceton und Isopropanol für je 15 min im Ultraschallbad gereinigt und anschließend in die Aufdampfanlage überführt. Anschließend wurde, wie auch bei den in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Proben, eine 500 nm dicke PTCTE-Schicht mit einer ca. 10 nm dicken Aluminiumschicht aufgedampft.

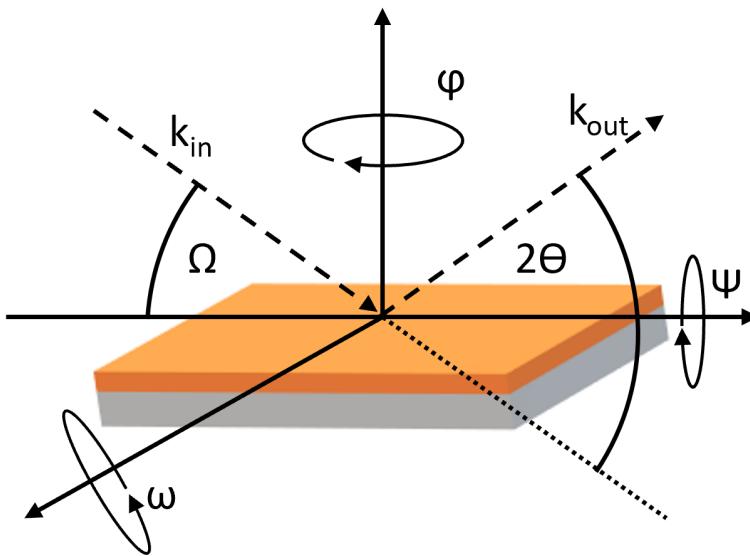


Abbildung 4.6.: Schematische Darstellung der Drehachsen φ , Ψ und ω zur Probe und den Ein- und Austrittswinkeln der Wellenvektoren k_{in} und k_{out} .

4.1.3. Weitwinkelstreuung unter streifendem Einfall

Im Gegensatz zu einer typischen Transmissions-Anordnung bei einer üblichen Diffraktionsmessung von Pulvern oder Einkristallen werden bei der Weitwinkelstreuung unter streifendem Einfall (engl.: *grazing incidence wide angle x-ray scattering*, GIWAXS) die Messungen mit einem niedrigen Einfallswinkel Ω durchgeführt.⁶⁶ Der Einfallswinkel ähnelt meist dem kritischen Einfallswinkel Ω_{crit} , bei dessen Unterschreitung es zur Totalreflexion der Röntgenstrahlung kommt. Dies hat mehrere Vorteile. Zum einen kann die Oberfläche ($\Omega < \Omega_{crit}$) mit der Bulkstruktur ($\Omega > \Omega_{crit}$) verglichen werden. Zum anderen können auch dünne Schichten auf einem Substrat gemessen werden, solange Ω_{crit} des Substrats größer als Ω_{crit} der zu messenden Probe ist.⁶⁶ GIWAXS-Messungen werden typischerweise in Synchrotron-Einrichtungen durchgeführt. Innerhalb dieser Einrichtungen werden Elektronen in einen Linearbeschleuniger und anschließend mit relativistischer Geschwindigkeit in den Elektronenspeicherring eingespeist. Dort werden diese Elektronen durch Magnetfelder von Wigglern oder Undulatoren abgelenkt, wodurch es zur Synchrotron-Strahlung kommt.⁶⁶ Für die GIWAXS-Messungen wurden verschiedene Proben hergestellt. Zum einen wurde der Einfluss der Aufdampfraten und zum anderen der Einfluss der Substrate untersucht. Bei den drei untersuchten Substraten handelte es sich um Glas, ITO und Silizium. Die Reinigung der Glas- und ITO-Substrate erfolgte wie in Kapitel 4.1.1, die der Silizium-Substrate wie in Kapitel 4.1.2. Anschließend wurde auf die Substrate eine 50 nm dicke PTCTE-Schicht und

auf manchen Proben zusätzlich eine 100 nm dicke Aluminiumschicht aufgedampft. Die GIWAXS-Messungen der Proben erfolgten an der Dortmunder Elektronenspeicherringanlage DELTA der Technischen Universität Dortmund. Die Energie der Röntgenphotonen betrug 15 keV (Wellenlänge $\lambda = 0,827 \text{ \AA}$) mit einem Strahlendurchmesser von 0,1 mm vertikal und 1 mm horizontal. Die gebeugten Photonen wurden mit einem mar345 Bildplattendetektor mit einem Abstand von 0.484 m detektiert. Der Einfallswinkel Ω_{in} betrug 0,08; 0,1; 0,18 und 0,3°. Während der Messung wurden die Proben in einem Behälter fixiert, welcher auf der Rückseite mit einer Kapton-Folie versehen war, die durchlässig für Röntgenstrahlung ist. Der Behälter wurde durchgehend mit N_2 gespült, um zu verhindern, dass die Proben während der Messung oxidieren oder degradieren.

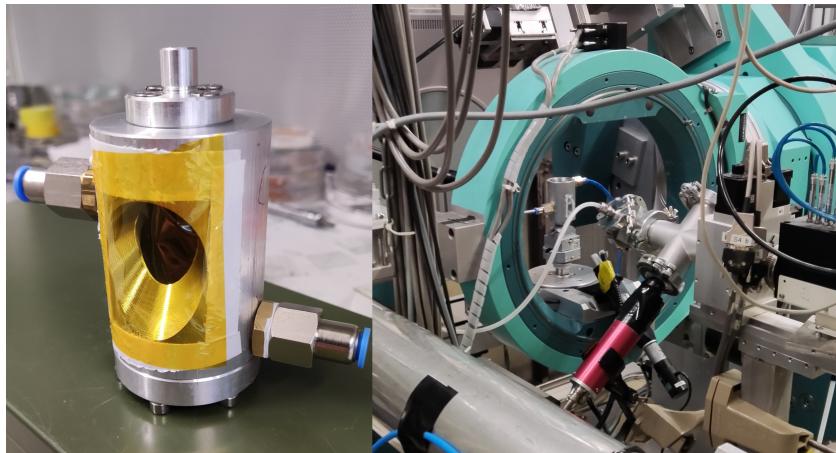


Abbildung 4.7.: Probenbehälter mit Anschlässen zum Spülen mit Stickstoff und einer Kapton-Folie auf der Rückseite (links). Versuchsaufbau am DELTA in Dortmund (rechts).

4.2. Optische Messungen

Zusätzlich zu den Röntgenmessungen, die dazu dienten, die Orientierung der Moleküle in Bezug auf das Substrat direkt zu bestimmen, wurden auch optische Messungen durchgeführt. Dazu wurde die auf einem Glassubstrat aufgedampfte Probe mit einem Laser angeregt und die Photolumineszenz wurde winkel- und polarisationsabhängig gemessen. Durch diese winkelabhängige Lumineszenz-Spektroskopie wird das Verhältnis der vertikal zur Oberflächennormalen liegenden Übergangsdiopolmomente zur Gesamtmenge der Übergangsdiopolmomente bestimmt, was zu einem Anisotropiefaktor a (Def: $a = \langle \cos^2(\delta) \rangle$, mit $\delta \equiv$ Winkel zwischen Oberflächennormale der organischen

Schicht und dem Übergangsdiopolmoment) führt. Bei ausschließlich parallel zur Oberfläche liegenden Übergangsdiopolmomenten beträgt $a = 0$, bei ausschließlich senkrecht zur Oberfläche stehenden Übergangsdiopolmomenten beträgt $a = 1$ und bei einer isotropen Verteilung der Übergangsdiopolmomente beträgt $a = \frac{1}{3}$.⁶⁷⁻⁷⁰ PTCTE besteht aus planaren, länglichen Molekülen. Das Übergangsdiopolmoment stimmt mit der Längsachse des Moleküls überein. Daher kann die mittlere Orientierung der Moleküllängsachsen durch die optischen Messungen ermittelt werden.

4.2.1. Winkelabhängige Lumineszenz-Spektroskopie

Für die Modellberechnung des Anisotropiefaktors müssen zunächst gewisse Annahmen über die Eigenschaften und die Position der Materialien getroffen werden. Das Emitter-Material besitzt den Brechungsindex n_e und eine Schichtdicke d_e , welche zwischen zwei anderen Schichten mit den Brechungsindizes n_i und den Schichtdicken d_i liegt. Die Substrat-Ebene entspricht der x - y -Ebene und die Oberflächennormale der z -Achse. Somit liegen Schichten über dem Emitter in $+z$ Richtung und Schichten zwischen dem Emitter und der Kathode in $-z$ Richtung.²² Zunächst wird gezeigt, wie sich das Licht in Form von Wellen in einer Mikrokavität ausbreitet. Der Betrag eines Wellenvektors in einem Material mit dem Brechungsindex n_i beträgt

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{\lambda}. \quad (4.8)$$

Eine weitere Annahme für die Berechnung ist, dass eine Rotationssymmetrie um die z -Achse besteht. Daraus ergibt sich für die x - und y -Komponente des Wellenvektors

$$k_r = (k_{x,i}^2 + k_{y,i}^2)^{1/2} \quad (4.9)$$

und für die z -Komponente²²

$$k_{z,i} = (k_i^2 + k_r^2)^{1/2}. \quad (4.10)$$

Wenn k_i real und größer als k_r ist, zeigt sich dementsprechend eine Welle, die sich mit dem Winkel α_i zur z -Achse ausbreitet (Abb. 4.8 (a)).²²

$$k_r = k_i \sin \alpha_i \quad (4.11)$$

In einer Mikrokavität können diese Wellen transversal magnetisch (TM) oder transversal elektrisch (TE) polarisiert sein.

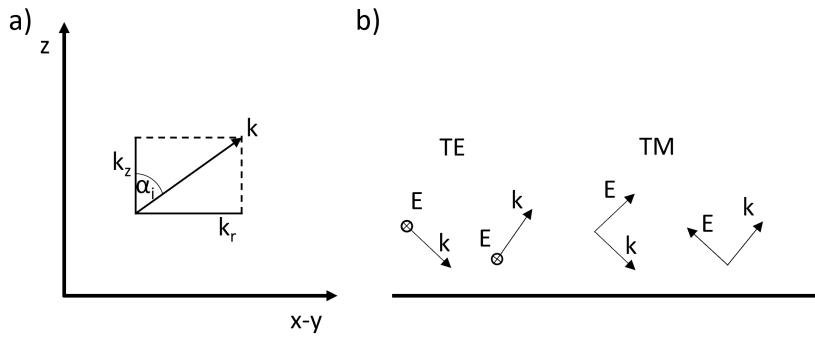


Abbildung 4.8.: (a) Wellenvektor k mit dem Winkel α_i zur z -Achse. (b) Schematische Darstellung der Polarisationsrichtungen transversal elektrisch und transversal magnetisch mit dem Vektor des elektrischen Felds.

Abb. 4.8 (b) zeigt schematisch den Unterschied dieser Polarisierungen. Der Vektor des elektrischen Felds der elektromagnetischen Welle liegt bei der TE-Polarisation senkrecht zur Messebene. Bei der TM-Polarisation liegt der Vektor des elektrischen Felds in der Ebene. Je nach Polarisation ändern sich auch die Fresnel-Koeffizienten für die Reflexion innerhalb einer Schicht i .²²

$$r_{i,i\pm 1}^{TM} = \frac{\frac{k_{z,i}}{n_i^2} - \frac{k_{z,i\pm 1}}{n_{i\pm 1}^2}}{\frac{k_{z,i}}{n_i^2} + \frac{k_{z,i\pm 1}}{n_{i\pm 1}^2}} \quad (4.12)$$

$$r_{i,i\pm 1}^{TE} = \frac{k_{z,i} - k_{z,i\pm 1}}{k_{z,i} + k_{z,i\pm 1}}$$

Die Transmissionskoeffizienten sind dementsprechend $t_{i,i\pm 1} = 1 + r_{i,i\pm 1}$. Da die Mikrokavität aus mehreren Schichten besteht, müssen die Fresnel-Koeffizienten für die Reflexion und Transmission iterativ berechnet werden, angefangen bei der äußersten Schicht.²²

$$r_{i,j} = \frac{r_{i,i\pm 1} + r_{i\pm 1,j} \exp(2jk_{z,i+1}d_{i+1})}{1 + r_{i,i\pm 1}r_{i\pm 1,j} \exp(2jk_{z,i+1}d_{i+1})} \quad (4.13)$$

$$t_{i,j} = \frac{t_{i,i\pm 1}t_{i\pm 1,j} \exp(jk_{z,i+1}d_{i+1})}{1 + r_{i,i\pm 1}r_{i\pm 1,j} \exp(2jk_{z,i+1}d_{i+1})} \quad (4.14)$$

Die energetischen Transmissionskoeffizienten können anschließend mit

$$T_{e,\pm}^{TM} = |t_{e,\pm}^{TM}|^2 \frac{n_e^2}{n_\pm^2} \frac{k_{z,\pm}}{|k_{z,e}|} \quad (4.15)$$

berechnet werden. Für die Modellberechnungen wird davon ausgegangen, dass die Emitter-Materialien als eine Dipol-Antenne fungieren. Die gesamte Leistung F kann

als Integral über die Leistungsdichte $K(k_r)$ ermittelt werden.²²

$$F = \int_0^\infty K(k_r) dk_r^2 \quad (4.16)$$

Diese Leistungsdichte K setzt sich zum einen aus der Polarisation (TM oder TE) zusammen, zum anderen aus der Richtung entlang der z -Achse (+ oder -).²²

$$K = K^{TM} + K^{TE} = K_+ + K_- \quad (4.17)$$

Ist das Übergangsdipolmoment senkrecht zum Substrat und damit parallel zur z -Achse, so erhält man für die beiden Polarisationen

$$\begin{aligned} K_\perp^{TM} &= \frac{3}{4} \operatorname{Re} \left[\frac{u^2}{\sqrt{1-u^2}} \frac{(1+a_+^{TM})(1+a_-^{TM})}{1-a^{TM}} \right] \\ K_\perp^{TE} &= 0. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Liegt das Übergangsdipolmoment parallel zum Substrat, gilt für die beiden Polarisationen

$$\begin{aligned} K_\parallel^{TM} &= \frac{3}{8} \operatorname{Re} \left[\sqrt{1-u^2} \frac{(1-a_+^{TM})(1-a_-^{TM})}{1-a^{TM}} \right] \\ K_\parallel^{TE} &= \frac{3}{8} \operatorname{Re} \left[\frac{1}{\sqrt{1-u^2}} \frac{(1+a_+^{TE})(1+a_-^{TE})}{1-a^{TE}} \right]. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Re zeigt an, dass es sich um den Realteil der komplexen Zahl handelt, $a_\pm^{TM,TE}$ ist der Reflexionskoeffizient in Abhängigkeit zum Aufenthaltsort der Dipolantenne und u beschreibt den normierten, transversen Wellenvektor mit $u = \frac{k_r}{k}$.²²

$$\begin{aligned} a_+^{TM,TE} &= r_{e,+}^{TM,TE} \exp(2jk_{z,e} z_+) \\ a_-^{TM,TE} &= r_{e,-}^{TM,TE} \exp(2jk_{z,e} z_-) \end{aligned} \quad (4.20)$$

Der polarisationsabhängige Teil der Leistungsdichte einer Dipolantenne, die mit einem Winkel α zu der z -Achse steht, setzt sich dementsprechend aus den polarisationsabhängigen Teilen der Leistungsdichte von senkrecht und parallel stehenden Dipolantennen zusammen.²²

$$\begin{aligned} K_\alpha^{TM} &= K_\perp^{TM} \cos^2 \alpha + K_\parallel^{TM} \sin^2 \alpha \\ K_\alpha^{TE} &= K_\perp^{TE} \cos^2 \alpha + K_\parallel^{TE} \sin^2 \alpha \end{aligned} \quad (4.21)$$

Die Leistungsdichte für Übergangsdipolmomente, die isotrop verteilt ist, setzt sich somit zu $\frac{1}{3}$ aus senkrecht zum Substrat stehenden und zu $\frac{2}{3}$ aus parallel zum Substrat

liegenden Übergangsdiopolmomenten zusammen.²²

$$\begin{aligned} K_{iso}^{TM} &= \frac{1}{3} K_{\perp}^{TM} + \frac{2}{3} K_{\parallel}^{TM} \\ K_{iso}^{TE} &= \frac{1}{3} K_{\perp}^{TE} + \frac{2}{3} K_{\parallel}^{TE} \\ K &= \frac{1}{3} (K_{\perp}^{TM} + 2K_{\parallel}^{TM} + 2K_{\parallel}^{TE}) \end{aligned} \quad (4.22)$$

Da bei der Messung das emittierte Licht aus den dünnen organischen Schichten durch ein optisch dickes, inhomogenes Substrat gelangen muss, müssen für die tatsächlich aus dem Substrat ausgekoppelte Leistungsdichte noch die energetischen Transmissionskoeffizienten (siehe Gl. 4.15) aus der oberen Hälfte der OLED berücksichtigt werden.²²

$$\begin{aligned} K_{\perp}^{TM'} &= \frac{3}{8} \frac{u^2}{\sqrt{1-u^2}} \frac{|1+a_{-}^{TM}|^2}{|1-a_{-}^{TM}|^2} T_{+}^{TM} \\ K_{\parallel}^{TM'} &= \frac{3}{16} \sqrt{1-u^2} \frac{|1-a_{-}^{TM}|^2}{|1-a_{-}^{TM}|^2} T_{+}^{TM} \\ K_{\parallel}^{TE'} &= \frac{3}{16} \frac{1}{\sqrt{1-u^2}} \frac{|1+a_{-}^{TE}|^2}{|1-a_{-}^{TE}|^2} T_{+}^{TE} \\ K' &= \frac{1}{3} (K_{\perp}^{TM'} + 2K_{\parallel}^{TM'} + 2K_{\parallel}^{TE'}) \end{aligned} \quad (4.23)$$

Um die ausgekoppelte Leistungsdichte von der Grenzfläche des Substrats zum äußeren Medium zu berechnen, müssen ebenfalls noch die Transmission und Reflexion des äußeren Mediums berücksichtigt werden.²²

$$K_{out} = K'_{out} \frac{T_{S,O}}{1 - R_{S,O} R_c} \quad (4.24)$$

Da bei dem verwendeten Messaufbau eine Zylinderlinse eingesetzt wurde, beträgt der Winkel zwischen Detektor und Linse bei allen gemessenen Winkeln vom Detektor zum Substrat 0° . Somit kann auf diesen Teil verzichtet werden. Die ausgekoppelte Leistungsdichte ist in diesem Fall von der Wellenlänge λ und dem normierten transversen Wellenvektor u abhängig. Um die Leistung in Abhängigkeit vom Raumwinkel ξ zu erhalten, kann der Zusammenhang

$$P_{out}(\lambda, \xi) = \left(\frac{n_o(\lambda)}{n_e(\lambda)} \right)^2 \frac{\cos(\xi)}{\pi} K_{out}[\lambda, \sin(\xi)] \quad (4.25)$$

verwendet werden. Aus dieser ausgekoppelten Leistung lässt sich die Intensität I in Abhängigkeit vom Raumwinkel ξ und der Wellenlänge λ mit

$$I(\lambda, \xi) = \gamma \frac{hc}{\lambda} S_{el}(\lambda) \eta_{rad,e}^*(\lambda) \frac{P_{out}(\lambda, \xi)}{F(\lambda)} \quad (4.26)$$

berechnen. γ ist die elektrische Effizienz, $S_{el}(\lambda)$ ist das normierte Lumineszenz-Spektrum und $\eta_{rad,e}^*(\lambda)$ ist die effektive Quantenausbeute. Da die genaue Intensität für die Berechnung des Anisotropiefaktors nicht benötigt wird, sondern nur das Verhältnis der Intensitäten bei den beiden Polarisationen, kann durch das anschließende Normieren der Intensität bei 0° jeder Teil, der nicht mehr von ξ abhängig ist, als ein Faktor c berücksichtigt werden, der mit K'_{out} multipliziert wird. Somit ist die Intensität proportional zur ausgetöpfelten Leistungsdichte K'_{out} .²⁰

$$I \propto c \cdot K'_{out} \quad (4.27)$$

Wie in Kapitel 4.2 dargestellt, beschreibt der Anisotropiefaktor a das Verhältnis der vertikal zur Oberflächennormalen liegenden Übergangsdipolmomente zur Gesamtmenge der Übergangsdipolmomente. Um dieses Verhältnis zu bestimmen, kann die Intensität in Abhängigkeit vom Messwinkel ξ_{out} , von der Wellenlänge λ und vom Anisotropiefaktor a unter Berücksichtigung der Intensitäten der verschiedenen Polarisationen betrachtet werden.²⁰

$$I(\xi_{out}, \lambda, a) = a I_{\perp}^{TM} + (1 - a)(I_{\parallel}^{TM} + I_{\parallel}^{TE}) \quad (4.28)$$

Der Anisotropiefaktor kann aus einer Kombination aus der Messung der Intensität der Photolumineszenz in Abhängigkeit vom Winkel ξ_{out} und der Polarisation mit anschließender Simulation von $I(\xi_{out}, \lambda, a)$ bestimmt werden. Experimentell wurde dafür zunächst die winkel- und polarisationsabhängige Intensität durch einen Polarisator gemessen, welcher nur für TE -polarisiertes Licht durchlässig ist. Wie durch Gl. 4.18 und 4.19 zu sehen ist, ist bei dieser Polarisation nur der Teil der parallel zum Substrat liegenden Übergangsdipolmomente für die Leistungsdichte und damit für die gemessene Intensität messbar.

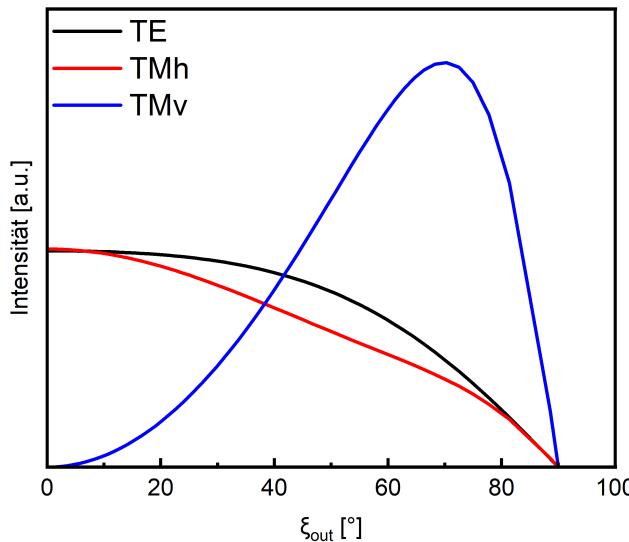


Abbildung 4.9.: Emissionsintensitäten der Übergangsdiopolmomente bei den Polarisationen TE und TM und einer Orientierung zur Probennormalen (horizontal h, vertikal v) in Abhängigkeit zum Winkel ξ_{out} .

Da somit die Orientierung der Übergangsdiopolmomente nicht relevant ist, kann aus diesen gemessenen Intensitäten der Faktor c aus Gl. 4.27 bestimmt werden. Dies ist möglich, indem der Quotienten der normierten gemessenen Intensität und der normierten berechneten Leistungsdichte, integriert über die gesamte Schichtdicke des Emitters gebildet wird.^{19, 69, 70}

$$c(\xi_{out}, \lambda) = \frac{I_{\parallel}^{TE}(\xi_{out}, \lambda)}{\int_0^{d_e} K_{\parallel}^{TE}(\xi_{out}, \lambda) dd_e} \quad (4.29)$$

Durch eine anschließende Messung der Intensität von TM -polarisiertem Licht und den Vergleich der Gesamtintensität (Gl. 4.27) in Abhängigkeit vom Winkel ξ_{out} und von der Wellenlänge mit der gesamten Leistungsdichte (Gl. 4.28) in Abhängigkeit vom Anisotropiefaktor, vom Winkel und von der Wellenlänge, kann der Anisotropiefaktor durch eine Anpassung mit der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt werden. Für die Messung wurden Glassubstrate wie in Kapitel 4.1.1 gereinigt. Auf diese Substrate wurde anschließend eine 50 nm dicke Schicht PTCTE aufgedampft. Da auch der Einfluss des Aufdampfens von Aluminium untersucht werden sollte, wurde nach dem Bedampfen mit PTCTE die Hälfte der in der Aufdampfanlage befindlichen Substrate mit einer 100 nm dicken Aluminiumschicht versehen. Anschließend wurden die Proben durch eine Schleuse in eine Glovebox überführt und dort verkapselt. Da die reflektive Alumini-

umschicht bei der winkelabhängigen Photolumineszenz-Messung von Vorteil ist, wurde bei den Proben, die keine Aluminiumschicht aufwiesen, jeweils ein Deckglas mit einem kleinen Hohlraum statt der Verkapselung benutzt. In diesen Hohlraum konnte anschließend Gallinstan gefüllt werden. Da es sich dabei um eine bei Raumtemperatur flüssige Metall-Legierung handelt, konnte eine reflektive Rückseite geschaffen werden, ohne die PTCTE-Schicht zu tempern. Die fertigen Proben wurden auf der Glas-Seite mit einem Tropfen Glycerol versehen und gegen die flache Seite der Zylinderlinse gepresst. Das Glycerol diente dazu, dass zwischen Glassubstrat und Zylinderlinse keine Grenzfläche mit unterschiedlichem Brechungsindex durch eventuelle Lufteinschlüsse entstand. Anschließend wurde die Probe mit einem gepulsten Laser ($\lambda = 355 \text{ nm}, P < 15 \text{ mW}$) von einem konstanten Winkel $\xi_{\text{in}} = 45^\circ$ mit zirkular polarisiertem Licht angeregt. Das von der Probe emittierte Licht gelangt anschließend durch einen Filter, um zu verhindern, dass mögliches reflektiertes Licht vom Anregungslaser zum Detektor gelangt. Anschließend kann die Polarisation des detektierten Lichts durch einen Polarisator vor dem Detektor zwischen TM- und TE-polarisiertem Licht gewechselt werden.

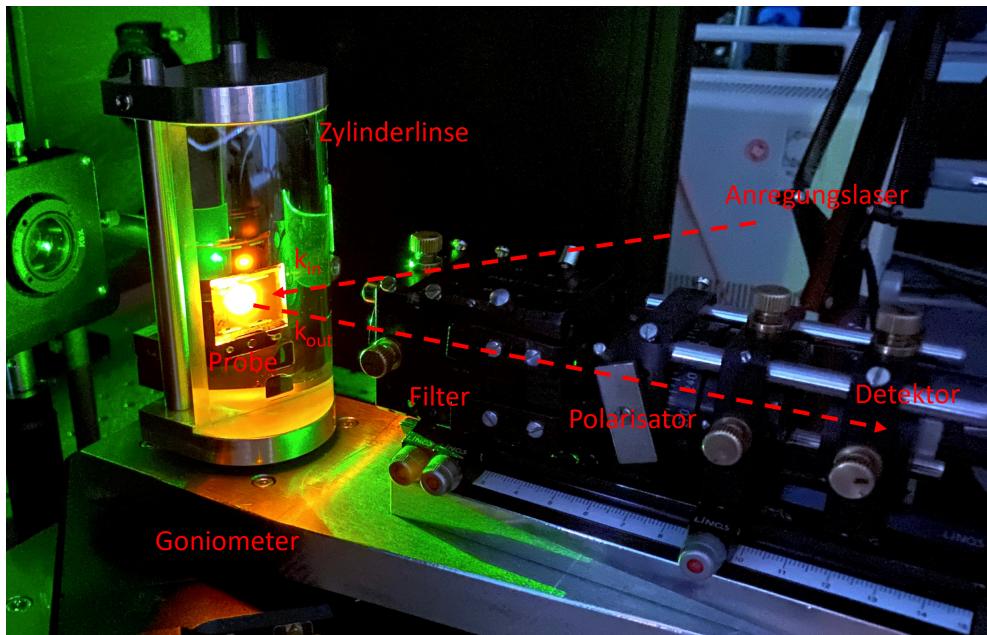


Abbildung 4.10.: Aufbau für die winkelabhängige Lumineszenz-Spektroskopie.

5. Ergebnisse und ihre Diskussion

In diesem Kapitel wird die Verwendung von PTCTE als Emitterschicht genauer untersucht. Im ersten Teil wird diskutiert, welche Faktoren die Leistung von PTCTE als Emitterschicht beeinflussen. Hierzu wird zunächst reines PTCTE als Emitterschicht verwendet und der Einfluss der Schichtdicke d_{PTCTE} und der von verschiedenen Landungstransportschichten auf die Effizienz der OLED untersucht. Ein weiterer wichtiger Faktor für die Leistung der OLED kann der Aufbau der Emitterschicht an sich sein. Hierfür wurde PTCTE in einem Wirts-Gast-System mit verschiedenen Wirts- und Co-Wirtsmaterialien eingebaut und die Leistung der OLED untersucht. Da die Verwendung von einem flüssigkristallinen Emitter den theoretischen Vorteil mit sich bringt, durch ein gezieltes Temperiern der OLED die Struktur der Emitterschicht zu verändern, wird auch der Einfluss des Tempervorgangs auf die Leistung der OLED untersucht. Im zweiten Teil der Experimente wird die Orientierung variiert und es wird untersucht, welchen Einfluss dies auf die Effizienz der Leuchtdiode hat.

5.1. Einfluss verschiedener Faktoren auf die Leistung von PTCTE als Emitter

Vor dem Einbau von PTCTE als Emitterschicht in die OLEDs wurden zunächst die Eigenschaften von reinem PTCTE untersucht. Dazu wurde PTCTE mit einer Schichtdicke von $d_{PTCTE} = 50$ nm mit einer Aufdampfrate von $v = 1$ Å/s auf ein Glassubstrat aufgedampft, um das Absorptionsverhalten, die Photolumineszenz, die Quantenausbeute der Photolumineszenz und den Anisotropiefaktor zu bestimmen. Wie in einer früheren Arbeit dargestellt werden konnte, sind zwei starke Absorptionsbanden bei 464 nm und 515 nm zu erkennen, die im Vergleich zum Absorptionsspektrum in Lösung zu größeren Wellenlängen verschoben sind (400-480 nm).⁷¹ Das PL-Spektrum weist ebenfalls, wie in vorherigen Messungen, eine breite Bande mit einem Maximum bei 624 nm und mit einer Halbwertsbreite (*engl.: full width at half maximum, FWHM*) von 126 nm auf, welche auf die Bildung von Excimeren zurückzuführen ist.^{32,72} Die Quantenausbeute der Photolumineszenz (PLQY) beträgt 13,1 %. Aufgrund der flüssigkristallinen Eigenschaften vom PTCTE, welche dafür sorgen können, dass die Moleküle durch eine Behandlung mit hoher Temperatur (Temperiern) dichter gepackt und eine verbesserte strukturelle Ordnung aufweisen,⁷³ wurde der Anisotropiefaktor von reinem PTCTE

auf einem Glassubstrat vor und nach dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

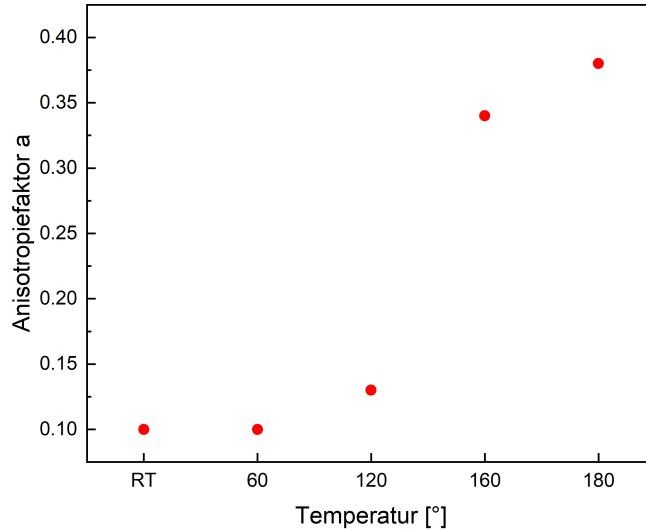


Abbildung 5.1.: Anisotropiefaktoren a des reinen PTCTE auf einem Glassubstrat nach dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen.

Die Anisotropiefaktoren in Abb. 5.1 zeigen, dass die Übergangsdipolmomente zunächst präferiert horizontal mit einem Anisotropiefaktor von $a = 0.1$ auf dem Glassubstrat vorhanden waren. Erst nachdem die Glassubstrate bei einer Temperatur von $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ getempert wurden, zeigte sich eine Veränderung des Anisotropiefaktors auf $a = 0.34$ und $a = 0.38$ bei einer Temperatur von $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, was auf eine isotrope Verteilung der Übergangsdipolmomente und somit auf eine Reorientierung dieser schließen lässt. Dieses Ergebnis stimmt ebenfalls mit früheren Messungen überein, welche auf einen Phasenübergang bei $134\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinweisen.³² Die zunächst bevorzugt horizontale Orientierung der Übergangsdipolmomente änderte sich durch den Vorgang des Temperns wie auch bei anderen Molekülen in eine isotrope Verteilung.^{74, 75}

5.1.1. Reines PTCTE als Emitterschicht

Nach der Untersuchung der Eigenschaften des PTCTE auf dem Glassubstrat wurden Zweischicht OLEDs mit PTCTE als reine Emitterschicht hergestellt. Als Lochtransportschicht wurde sowohl Spiro-TTB als auch NPB verwendet. Als Kathode wurde zum einen reines Aluminium und zum anderen Aluminium mit einer 1 nm dicken LiF-Schicht zwischen dem Aluminium und der organischen Schicht verwendet. Untersucht wurden OLEDs mit einer PTCTE Schichtdicke von 50; 70; 90 und 110 nm. Anhand dieser OLEDs sollte analysiert werden, wie die Schichtdicke des PTCTEs, die Wahl der Lochtransportschicht, die zusätzliche Verwendung der LiF-Schicht als Elektroneninjektionsschicht und das Tempern die Effizienz der OLEDs beeinflusst. Abb. 5.2 zeigt die externe Quantenausbeute der OLEDs mit den unterschiedlichen Schichtdicken des PTCTE, den beiden unterschiedlichen Lochtransportschichten NPB und Spiro-TTB sowie den beiden Kathodenarten Aluminium und Aluminium mit einer 1 nm dicken LiF-Schicht.

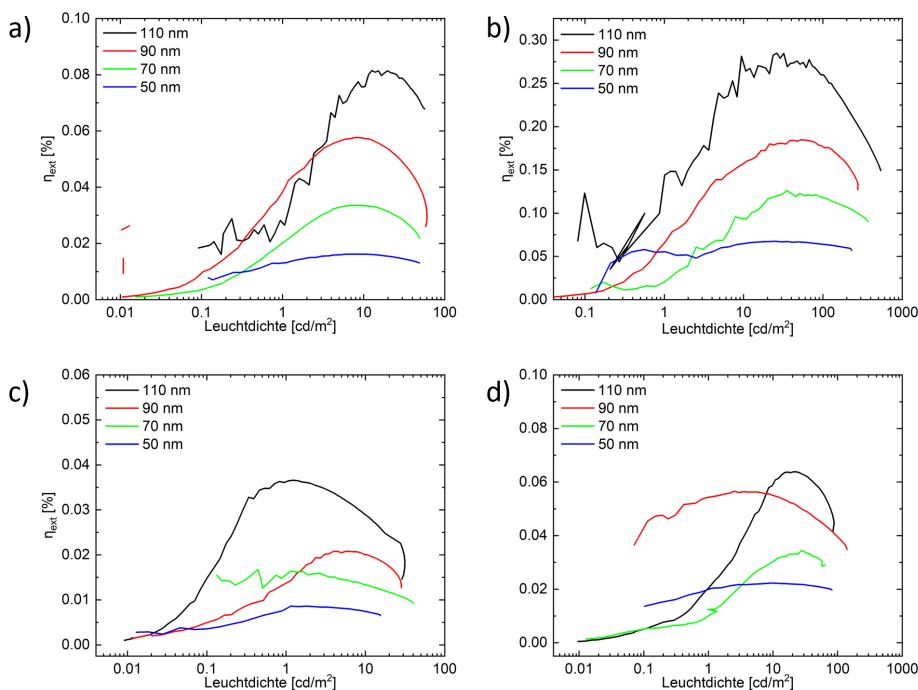


Abbildung 5.2.: Externe Quantenausbeute der OLEDs mit NPB (a, b) oder Spiro-TTB (c, d) als Lochtransportschicht und Aluminium (a, c) oder Aluminium und LiF (b, d) als Kathode. Die PTCTE Schichtdicken variieren zwischen 50 nm und 110 nm.

Die höchste externe Quantenausbeute wird bei allen untersuchten OLEDs bei einer Schichtdicke von 110 nm erreicht. Auffällig ist auch, dass sich die externe Quantenausbeute mit kleiner werdender Schichtdicke ebenfalls verringert. Der Vergleich von NPB und Spiro-TTB als HTL zeigt allerdings schon den Trend, dass NPB eine deutlich höhere externe Quantenausbeute erreicht. Wie in Abb. 5.3 zu sehen ist, weist die Stromdichte einen starken Abfall bei höheren Schichtdicken des PTCTE auf. Ein Grund dafür ist die geringe Ladungsträgermobilität des PTCTE, welche $1-10 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ beträgt.⁷³ Die Verwendung von Spiro-TTB als HTL führt zu geringeren Leckströmen und somit auch zu einem deutlich stabileren Verhalten bei geringen Spannungen. Dennoch beträgt die Effizienz der OLEDs mit Spiro-TTB als HTL nur ein Drittel der Effizienz der OLEDs, bei denen NPB als HTL verwendet wird (siehe Abb. 5.2 (b) und (d)).

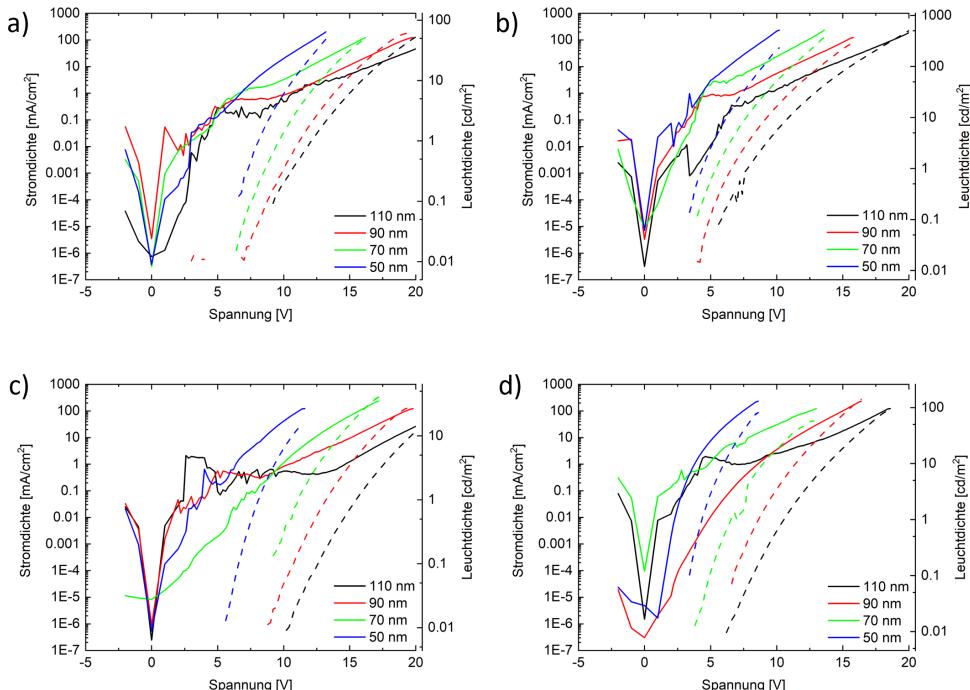


Abbildung 5.3.: Stromdichte j_{el} (durchgezogene Linie) und Leuchtdichte L_v (gestrichelte Linie) der OLEDs mit NPB (a, b) oder Spiro-TTB (c, d) als Lochtransportschicht und Aluminium (a, c) oder Aluminium und LiF (b, d) als Kathode. Die PTCTE Schichtdicken variieren zwischen 50 nm und 110 nm.

Dies lässt den Schluss zu, dass gerade die OLEDs mit Spiro-TTB als HTL über ein großes Ladungsgleichgewicht verfügen, welches durch einen Überschuss an Elektronen hervorgerufen wird. Nicht nur die erhöhte externe Quantenausbeute bei den OLEDs, die eine dickere PTCTE-Schicht aufweisen, welche gleichzeitig einen geringeren Elektronentransport zeigen, sondern auch die erhöhte externe Quantenausbeute für OLEDs mit NPB als HTL im Vergleich zu Spiro-TTB sprechen dafür. Auch die Energiebarriere für die Injektion von Löchern aus der HTL in das PTCTE ist für Spiro-TTB im Vergleich zu NPB deutlich größer (siehe Tabelle 3.1 und 3.3). Da die OLEDs mit einer Schichtdicke von 110 nm und mit LiF als Elektroneninjektionsschicht die besten Effizienzen gezeigt haben, wurde untersucht, wie sich diese durch einen Tempervorgang verändern. Abb. 5.4 stellt die Stromdichten, Leuchtdichten und externen Quantenausbeuten der OLEDs mit NPB oder Spiro-TTB als HTL mit einer PTCTE-Schichtdicke von 110 nm und einer LiF-Elektroneninjektionsschicht dar.

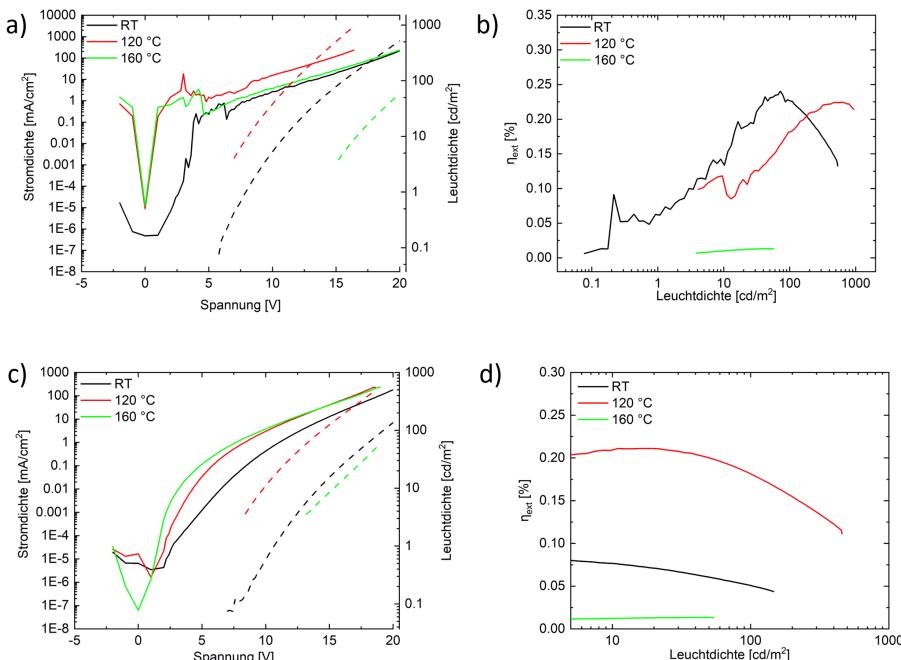


Abbildung 5.4.: Stromdichte j_{el} (durchgezogene Linie) und Leuchtdichte L_V (gestrichelte Linie) und die externe Quantenausbeute der OLEDs mit NPB (a, b) oder Spiro-TTB (c, d) als Lochtransportschicht vor und nach dem Temperiern bei 120 °C und 160 °C.

Die OLED mit Spiro-TTB als HTL zeigt vor dem Tempern eine Leuchtdichte von $L_V = 181 \text{ cd/m}^2$ bei einer Spannung von $U = 20 \text{ V}$. Das Maximum der externe Quantenausbeute beträgt $\eta_{\text{ext}} = 0,08 \%$. Nachdem die OLED bei einer Temperatur von $120 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert wurde, zeigte sich eine deutliche Erhöhung im Ladungstransport. Gerade bei geringen Spannungen ist dieser Effekt besonders deutlich. Die wahrscheinlichste Erklärung dafür ist eine verbesserte strukturelle Ordnung an der Grenzfläche zwischen dem ITO und dem Spiro-TTB. Dadurch wird die Injektion der Löcher ebenfalls verbessert. Da die nicht getemperten OLEDs mit Spiro-TTB als HTL ein starkes Ladungungleichgewicht aufweisen, kann das Erwärmen der OLED dazu führen, dass die Ladungsträgerinjektion gleichmäßiger stattfindet. Dadurch wird die externe Quantenausbeute ebenfalls verbessert und kann einen Wert von $\eta_{\text{ext}} = 0,21 \%$ erreichen. Nachdem die OLED mit Spiro-TTB als HTL bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert wurde, kam es zu einem starken Abfall der externen Quantenausbeute. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die Neuordnung des Spiro-TTB zurückzuführen, da die Glasübergangstemperatur von Spiro-TTB bei $T_g = 146 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt.⁷⁶ Aufgrund der noch geringeren Glasübergangstemperatur von NPB mit $T_g = 95 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁷⁷ zeigen die OLEDs mit der HTL aus NPB keine Verbesserung durch den Vorgang des Tempers, sondern eher einen instabilen Betrieb. Das Maximum der EL-Spektren in Abb. 5.5 liegt bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$, was darauf hindeutet, dass die Emission hauptsächlich durch die Excimere hervorgerufen wird. Da die Spektren nahezu unabhängig von der verwendeten HTL und der PTCTE-Schichtdicke sind, sind optische Effekte bei den Messungen vernachlässigbar.

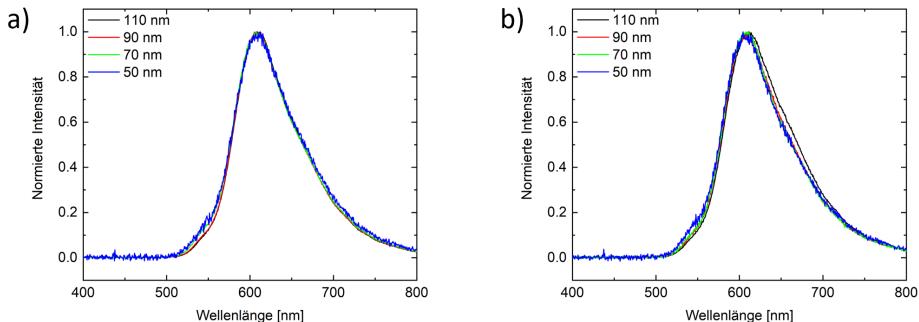


Abbildung 5.5.: EL-Spektren der OLEDs mit (a) NPB oder (b) Spiro-TTB als HTL mit Schichtdicken zwischen 50 nm und 110 nm.

5.1.2. Einbau von PTCTE in ein Wirts-Gast-System

Die geringe Quantenausbeute der Photolumineszenz von 13,1 % wird sehr wahrscheinlich durch die dicht gepackten Moleküle hervorgerufen. Dadurch kann es zu einer vermehrten Bildung von Excimeren kommen, was zu einem Konzentrationsquenching führen kann. Um die Quantenausbeute der Photolumineszenz zu verbessern, wurde das PTCTE mit 2 wt% in verschiedene Wirtsmaterialien eingebettet. Die dafür verwendeten Materialien sind in Kapitel 3.1 dargestellt. Die Wirtssubstanzen NPB und TCTA sind aufgrund ihrer Energieniveaus gute Lochtransportmaterialien. B3PYMPM und TPBi werden überwiegend als Elektronentransporter verwendet. Wie aus Tabelle 5.1 hervorgeht, wird die Quantenausbeute der Photolumineszenz reduziert, wenn das PTCTE mit 2 wt% in NPB oder TCTA dotiert wird. Die Dotierung in TPBi erhöht diese jedoch auf 56 %. Die PL-Spektren der mit PTCTE dotierten Wirtsmaterialien

Tabelle 5.1.: PLQY ($\lambda_{exc} = 298$ nm) und der Anisotropiefaktor a von reinem PTCTE sowie von PTCTE, welches in verschiedene Wirtsmaterialien mit 2 wt% dotiert wurde.

Wirt	PLQY [%]	Anisotropiefaktor a
reines PTCTE	13,1	0,1
NPB	2,6	0,33
TCTA	11,15	0,26
TPBi	56,4	0,22
TCTA:B3PYMPM	13,2	0,32
TCTA:TPBi	13,6	0,28

sind in Abb. 5.6 dargestellt. Durch die Dotierung des Emitters in das NPB zeigt sich eine leichte bathochrome Verschiebung des PL-Maximums zu $\lambda_{max} = 649$ nm und es tritt ein weiterer Peak bei $\lambda = 433$ nm auf, welcher auf das NPB zurückzuführen ist. Der starke NPB-Peak deutet darauf hin, dass es sehr wahrscheinlich zu einer Phasenseparation zwischen NPB und PTCTE kommt, was eine Erklärung für die geringe Quantenausbeute der Photolumineszenz ist. Die Dotierung in die anderen Wirtsmaterialien zeigt im Gegensatz dazu eher einen hypsochromen Effekt. Beim TCTA als Wirtsmaterial liegt das Maximum bei $\lambda_{max} = 590$ nm. Auch hier ist die Excimer-Emission dominant und es zeigt sich ebenfalls eine Emission vom reinen TCTA bei einer Wellenlänge von $\lambda_{max} = 390$ nm.⁷⁸ Das PL-Spektrum von TPBi als Wirt zeigt einen Peak bei $\lambda_{max} = 533$ nm. Der Peak weist gleichzeitig deutliche Vibrationscharakteristika auf, während die Emission des PTCTE-Excimers zurückgeht. Da die Emission nicht auf die Excimere zurückzuführen ist, kann davon ausgegangen werden, dass die PTCTE Moleküle sehr gut im TPBi verteilt sind. Der Vergleich der Anisotropiefaktoren aus Tabelle 5.1 zeigt, dass die Übergangsdiopolmomente mit $a = 0,22$ und $a = 0,26$ weniger horizontal orientiert sind, wenn das PTCTE in TPBi bzw. TCTA vorliegt. NPB als Wirtsmaterial zeigt sogar eine isotrope Orientierung, was eventuell mit der gerin-

gen Glasübergangstemperatur zusammenhängt. Beim TPBi als Wirtsmaterial sind die Übergangsdiopolmomente im Vergleich zum TCTA auch etwas horizontaler angeordnet. Das kann daran liegen, dass TPBi einen starreren Kern besitzt als TCTA.

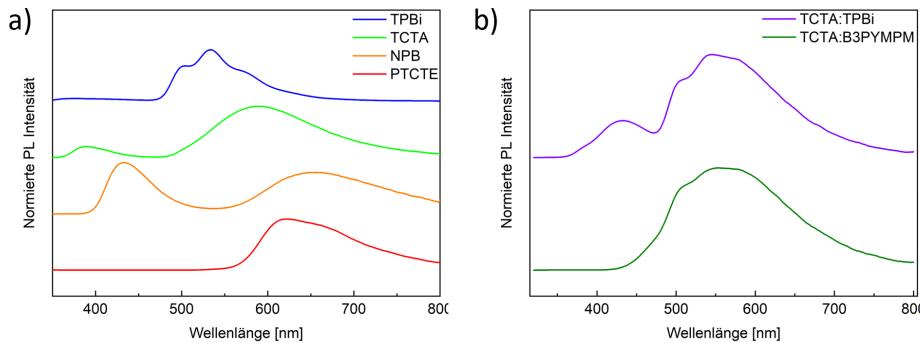


Abbildung 5.6.: Normierte PL-Spektren vom PTCTE dotiert mit 2 wt% in die Wirtsmaterialien (a) und Co-Wirtsmaterialien (b). Die Anregungswellenlänge beträgt $\lambda_{exc} = 300$ nm.

Neben den bisher gezeigten Wirtsmaterialien wurde das PTCTE auch in Exciplex formende Co-Wirtsstrukturen (TCTA:B3PYMPM und TCTA:TPBi) eingebaut. Diese sind dafür bekannt, dass sie eine präferierte Orientierung der Übergangsdiopolmomente hervorrufen können.^{78–80} Die Einbettung von PTCTE führte in diesem Fall allerdings weder zu einer verbesserten Quantenausbeute der Photolumineszenz noch zu einer verbesserten Orientierung der Übergangsdiopolmomente. Das PL-Spektrum vom PTCTE eingebettet in TCTA:TPBi weist sowohl die Singulett-PTCTE-Emission als auch die Excimer-Emission auf. Zusätzlich dazu zeigt sich ebenfalls die Wirt-Exciplex-Emission bei $\lambda_{max} = 440$ nm.⁸⁰ Das PL-Spektrum von PTCTE eingebettet in TCTA:B3PYMPM ergibt ein ähnliches Spektrum. Die Singulett-Emission des PTCTE überlappt dabei allerdings mit der Wirt-Exciplex-Emission bei $\lambda_{max} = 490$ nm. Aufgrund der vorliegenden PTCTE-Excimer-Emission kann davon ausgegangen werden, dass auch hier die Verteilung des PTCTEs innerhalb der Co-Wirts-Systeme nicht vollständig ist bzw., dass noch größere Domänen mit reinem PTCTE vorliegen, was ebenfalls der Grund für die geringe Quantenausbeute der Photolumineszenz sein kann. Daraus lässt sich schließen, dass sich TPBi am Besten als Wirtsmaterial eignet, da sich dadurch gut durchmischte PTCTE Filme gebildet haben. Auch wenn die horizontale Verteilung der Übergangsdiopolmomente im Vergleich zum reinen PTCTE weniger ausgeprägt ist, kommt es dennoch zu einer bevorzugt anisotropen Verteilung innerhalb des Wirts. Zusätzlich wird die Quantenausbeute der Photolumineszenz bei der Verwendung von TPBi deutlich erhöht, was sich vermutlich auf den polaren Charakter vom TPBi,⁸¹ der

ähnlich zu den polaren Ester-Gruppen des PTCTEs ist, zurückführen lässt. Dadurch ist es möglich, die Bildung von Emitter-Clustern zu vermeiden. Der nächste Schritt, um das Potential von PTCTE als flüssigkristallinen Emitter zu untersuchen, bestand darin, eine EML aus reinem PTCTE oder mit 2 wt% PTCTE dotiertem Wirtsmaterial in OLEDs einzubauen, dessen Schichtaufbau dem neuesten Stand der Technik entsprach (siehe Abb. 5.7 und Tabelle 5.2).

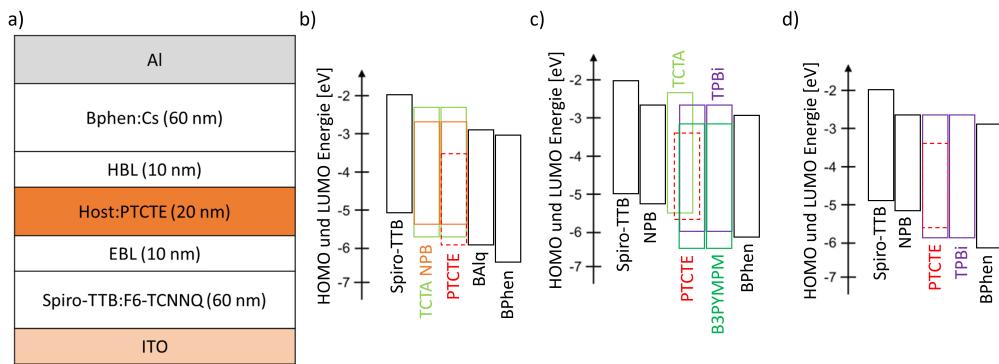


Abbildung 5.7.: (a) Schichtaufbau der hergestellten OLED nach dem neuesten Stand der Technik. Als ETL wurde eine 60 nm dicke und mit Cs dotierte Schicht BPhen und als HTL eine 60 nm dicke und mit F6-TCNNQ dotierte Schicht Spiro-TTB verwendet. (b-d) HOMO und LUMO Energien der verwendeten Materialien.

Dies bedeutete in diesem Fall ein Schichtaufbau einer OLED, welche $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ als Emitter verwendete und Licht in einem ähnlichen Wellenlängenbereich emittierte. Die Ladungstransportschichten wurden in diesem Fall mit F6-TCNNQ bzw. mit Cs dotiert. Dadurch wurde die Injektion der Ladungsträger in die Blockierschichten deutlich verbessert.

Tabelle 5.2.: Nummerierung der hergestellten OLEDs mit ihrer zugehörigen EBL, EML und HBL.

OLED	EBL	EML	HBL
1	NPB	PTCTE	BAlq
2	NPB	NPB	BAlq
3	NPB	TCTA	BAlq
4	NPB	TPBi	TPBi
5	NPB	TCTA:TPBi	BAlq
6	NPB	TCTA:B3PYMPM	B3PYMPM

Die Einbettung von PTCTE in ein Wirtsmaterial kann zu drei verschiedenen Effekten führen. Unter anderem ist eine Verbesserung des Ladungstransports durch die Ein-

bettung in ein Wirtsmaterial möglich. Dieser verbesserte Ladungstransport kann anschließend dazu führen, dass sich auch die Strahlungseffizienz verbessert. Ein weiterer Effekt ist eine Veränderung der Auskopplungseffizienz. Durch die verringerte horizontale Orientierung der Übergangsdipolmomente nach der Einbettung des PTCTE in ein Wirtsmaterial sollte sich auch die Auskopplungseffizienz verringern. Durch Anpassung der HOMO- und LUMO-Energien sollte sich der Ladungstransport dennoch verbessern. Auch die Strahlungseffizienz kann durch die hohe Quantenausbeute der Photolumineszenz von TPBi als Wirtsmaterial verbessert werden. Um ohmsche Verluste zu verhindern und die Injektion der Ladungsträger zu verbessern, wurden dotierte Transportschichten (p-i-n) verwendet.^{82,83} Der Vergleich der in Abb. 5.8 gezeigten Strom-Spannungs-Kennlinien und Leuchtdichten mit denen der einfachen OLED aus Abb. 5.3 zeigt einen verbesserten Ladungstransport und eine verbesserte Leuchtdichte bei allen Wirts- bzw. Co-Wirts-Gast-Systemen. Obwohl die OLED mit dem reinen PTCTE den besten Ladungstransport besessen hat, zeigt diese nur eine sehr schwache Emission.

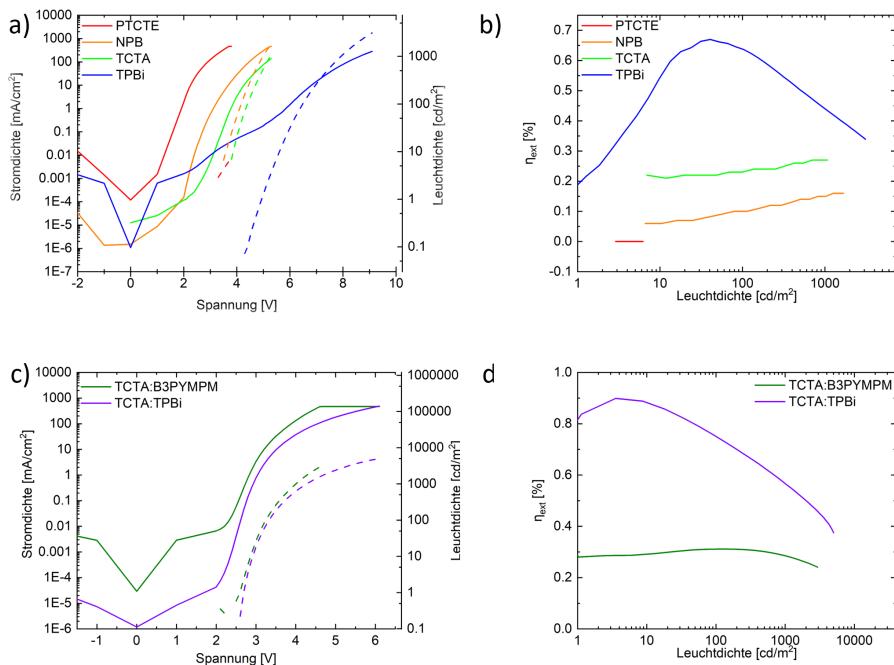


Abbildung 5.8.: Stromdichte j_{el} (durchgezogene Linie) und Leuchtdichte L_V (gestrichelte Linie) und die externe Quantenausbeute der OLEDs PTCTE, eingebettet in Wirts- (a, b) oder Co-Wirtsmaterialien (c, d).

Durch die Einbettung in eine Wirts-Matrix kommt es zu einer stark verbesserten Leuchtdichte mit $L_V > 1000 \text{ cd/m}^2$ bei 5,3 V für OLEDs mit NPB oder TCTA als Wirt. Für diese Wirtsmaterialien wurden auch OLEDs mit TCTA als EBL getestet. Diese wiesen allerdings starke Leckströme auf, wodurch der Ladungstransport signifikant behindert wurde (siehe Abb. 9.2, Anhang). Ein Vergleich der HOMO- und LUMO-Energien in Abb. 5.7 zeigt, dass eine große Energiebarriere zwischen Spiro-TTB und TCTA vorliegt, wodurch der schwache Ladungstransport erklärt werden kann. Auch die sehr niedrige HOMO-Energie von TPBi bringt eine zusätzliche Energiebarriere für den Lochtransport mit, was zu einem verringerten Ladungstransport führt. Der erste Anstieg der Stromdichte zwischen 3 V und 5 V bei der OLED mit TPBi als Wirtsmaterial zeigt die Elektroneninjektion in das TPBi. Die Lochinjektion in die EML ist aufgrund der großen Energiebarriere zwischen NPB und TPBi stark eingeschränkt. Die ähnlichen LUMO-Energien von NPB und TCTA ermöglichen den ungehinderten Durchgang der Elektronen durch die Schichten, ohne dass eine Rekombination innerhalb der EML stattfinden kann. Erst ab einer Spannung von 4,8 V, bei der die Löcher in die EML injiziert werden, kommt es zur Rekombination. Die größte externe Quantenausbeute im Wirts-System wird mit der OLED mit TPBi mit $\eta_{\text{ext}} = 0,66\%$ erreicht. Der Vergleich mit der großen Quantenausbeute der Photolumineszenz von 56,4 % zeigt jedoch auch hier, dass es zu starken internen Verlusten kommt, welche vermutlich auf die große Energiebarriere für die Lochinjektion und somit auf Ladungsträgerungleichgewichte zurückzuführen ist. Die Einbettung in ein Co-Wirts-System verbessert den Ladungstransport aufgrund der reduzierten Energiebarrieren für die Elektron- und Lochinjektion in die EML. Es wird so eine Leuchtdichte von $L_V > 1000 \text{ cs/m}^2$ bei nur 4,1 V für beide Co-Wirts-Systeme erreicht. Die externe Quantenausbeute der OLED mit TCTA:TPBi als Co-Wirt wird im Vergleich zum Wirt TPBi mit $\eta_{\text{ext}} = 0,89\%$ ebenfalls deutlich verbessert. Wie in Abb. 5.9 zu erkennen ist, kommt es bei den meisten Wirts-Systemen zu einer hypsochromen Verschiebung der EL-Spektren im Vergleich zu den PL-Spektren. Auffällig ist, dass die Intensität der Wirt-Singulett- und Exciplex-Emission aus den PL-Spektren in den EL-Spektren deutlich reduziert wird. Dies lässt darauf schließen, dass die Excitonen direkt am PTCTE gebildet werden. Die größte Änderung ist bei NPB als Wirtsmaterial zu beobachten. Im PL-Spektrum sind eindeutige PTCTE-Excimer- und NPB-Singulett-Emissionen zu erkennen. Im EL-Spektrum zeigen sich aber sowohl PTCTE-Excimer- als auch Singulett-Emissionen. Eine Erklärung dafür kann sein, dass die unteren organischen Schichten bei der Herstellung der OLED ein molekulares Clustern der PTCTE-Moleküle verhindert, während dieser Effekt beim reinen Glassubstrat für die PL-Spektren nicht auftritt.

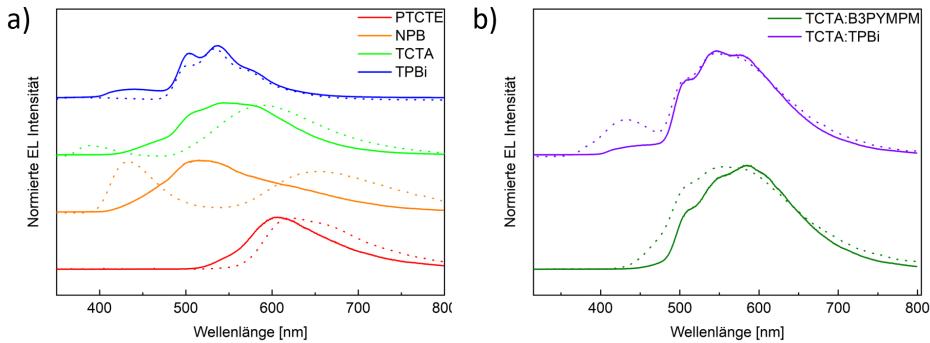


Abbildung 5.9.: Normierte EL-Spektren (durchgezogene Linien) vom PTCTE dotiert mit 2 wt% in die Wirtsmaterialien (a) und Co-Wirtsmaterialien (b). Die gepunkteten Linien spiegeln die PL-Spektren wieder.

Wie aus Abb. 5.10 hervorgeht, nimmt die hypsochrome Verschiebung mit zunehmender angelegter Spannung zu. Das deutet darauf hin, dass die energetisch höhere Singulett-Emission erst ab größeren Spannungen effizient wird, während die Excimer-Emission bei niedrigeren Spannungen dominiert.

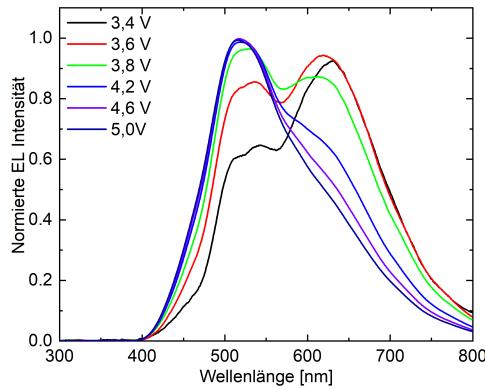


Abbildung 5.10.: Normierte EL-Spektren der OLED mit NPB als Wirtsmaterial bei unterschiedlichen angelegten Spannungen.

Um einen Vergleich für die potentielle Nutzung von PTCTE im kommerziellen Bereich zu erhalten, wurden auch OLEDs mit NPB oder TCTA als Emitterschicht hergestellt, welche mit 10 wt% Ir(MDQ)₂(acac) dotiert wurden. Als Emittermaterial wurde Ir(MDQ)₂(acac) gewählt. Dies ist ein kommerziell häufig verwendetes Material in dem Wellenlängenbereich, in dem PTCTE Licht emittiert.⁸⁴⁻⁸⁶ Ein Vergleich der Strom- und Leuchtdichten in Abb. 5.11 (a) zeigt, dass die Verwendung von TCTA:TPBi als Co-Wirtsmaterial für die Einbettung von PTCTE eine ähnlich gute Ladungsträgerbeweglichkeit hervorbringt wie das NPB:Ir(MDQ)₂(acac) und sogar eine höhere Stromdichte als TCTA:Ir(MDQ)₂(acac) als Emitter. Der Vergleich der Leuchtdichten zeigt auch, dass TCTA:TPBi dotiert mit 2 wt% PTCTE eine höhere Leuchtdichte erzielt als TCTA dotiert mit 10 wt% Ir(MDQ)₂(acac). Jedoch erreicht es nicht ganz die Leuchtdichte von NPB dotiert mit 10 wt% Ir(MDQ)₂(acac). Ein Vergleich der externen Quantenausbeuten in Abb. 5.11 (b) zeigt auch, dass die Effizienz der auf PTCTE basierten OLEDs nicht an die kommerziell genutzten und auf Ir(MDQ)₂(acac) basierten OLEDs heranreicht. Durch das Schwermetall in Ir(MDQ)₂(acac) ist diese OLED vom Funktionsprinzip her effizienter. Denn dieses System erlaubt es, auch den verbotenen Triplett-Übergang als Phosphoreszenz zu nutzen. Dennoch zeigt sich, dass die erreichte Leuchtdichte vergleichbar mit Ir(MDQ)₂(acac) sein kann, auch wenn die Quantenausbeuten noch verbessert werden kann.

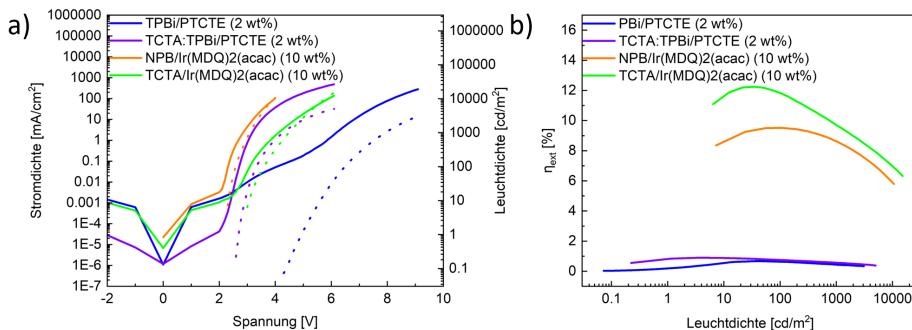


Abbildung 5.11.: (a) Stromdichte j_{el} (durchgezogene Linie) und Leuchtdichte L_V (gestrichelte Linie) und (b) externe Quantenausbeute der OLEDs mit PTCTE eingebettet in TPBi als Wirts- (blau) oder TCTA:TPBi als Co-Wirtsmaterial (lila) und der OLEDs mit Ir(MDQ)₂(acac) mit NPB (orange) oder TCTA (grün) als Wirtsmaterial.

5.2. Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Orientierung einer dünnen Flüssigkristall-Schicht und der Effizienz der aus ihr gebildeten Leuchtdiode

In diesem Teil der Arbeit wird der Zusammenhang zwischen der Orientierung der PTCTE-Moleküle innerhalb der EML und der daraus resultierenden Effizienz untersucht. Um die Orientierung der PTCTE-Moleküle zu beeinflussen, gibt es zwei verschiedene Varianten. Zum einen kann während des Aufdampfprozesses eine Vorzugsorientierung vorgegeben werden. Eine verbreitete Methode dafür ist die Regulierung der Substrattemperatur während des Aufdampfprozesses. Durch ein aktives Kühlen des Substrats oder durch die Erwärmung nahe der Glasübergangstemperatur des aufzudampfenden Materials kann zwischen einer bevorzugt homeotropen und parallel zum Substrat verlaufenden Orientierung der PTCTE-Kolumnen unterschieden werden. Je näher die Substrattemperatur an der Glasübergangstemperatur liegt, desto stärker wird die parallele Orientierung der Kolumnen bevorzugt.^{87,88} Eine weitere Möglichkeit, die bevorzugte Orientierung zu beeinflussen, liegt in der Veränderung der Aufdampfrate, mit der der diskotische Flüssigkristall aufgedampft wird. Hier führt eine Erhöhung der Aufdampfrate dazu, dass die Kolumnen eher homeotrop orientiert sind.^{87,88} Eine weitere Möglichkeit, die Orientierung zu beeinflussen, liegt in einer Behandlung der flüssigkristallinen Schicht nach dem Aufdampfprozess. Durch eine Temperaturerhöhung des beschichteten Substrats oberhalb der Klärtemperatur des Flüssigkristalls, gefolgt von einem schnellen Abkühlen des Substrats, kann ebenfalls eine homeotrope Orientierung erreicht werden. Die bisherige Forschung zeigt jedoch, dass die flüssigkristalline Schicht dafür entweder aufgeschleudert werden muss, da die Moleküle in diesem Prozess nicht so dicht gepackt sind, oder die Schicht nicht von einer darüber liegenden Aluminiumschicht verdeckt werden darf.^{15,89,90}

5.2.1. Röntgenpulverdiffraktogramme

Die bisherigen Messungen des Anisotropiefaktors geben Aufschluss über die Orientierung des Übergangsdipolmoments geben. Das PTCTE ist ein diskotisch, flüssigkristallines Molekül, das in der Lage ist, durch Wechselwirkung des π -Systems Kolumnen zu bilden. Bei parallel zum Substrat orientierten Kolumnen kann das Übergangsdipolmoment somit sowohl senkrecht als auch parallel zum Substrat ausgerichtet sein. Der Anisotropiefaktor beschreibt, wie gut die Moleküle dazu in der Lage sind, Licht senkrecht zur Oberfläche auszustrahlen. Jedoch reicht dieser Wert nicht um die Orientierung des Flüssigkristalls genau zu beschreiben. Um diese besser zu verstehen, wurden Messungen des PTCTE auf einem Glassubstrat mittels Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt (siehe Abb. 5.12).

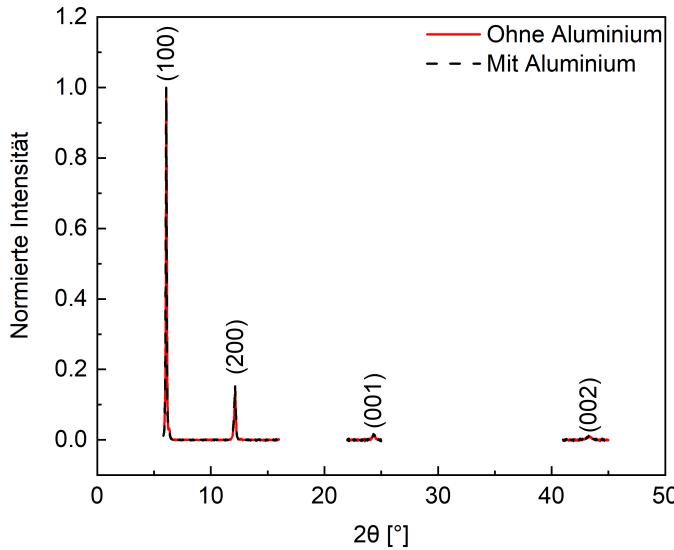


Abbildung 5.12.: Normiertes Pulver-Diffraktogramm vom PTCTE ohne Aluminium (rote Linie) und vom PTCTE mit einer 10 nm dicken Aluminiumschicht (schwarze gestrichelte Linie).

Die Schichtdicke von PTCTE betrug, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, 500 nm. Die Proben mit Aluminium besaßen eine ca. 10 nm dicke Aluminiumschicht. Sowohl bei den Proben ohne als auch bei den Proben mit Aluminium waren nach dem Aufdampfen die (100)-, (200)-, (001)- und (002)-Reflexe sehr gut zu erkennen. Die vom PTCTE gebildeten Kolumnen ordnen sich in einer pseudohexagonalen Struktur an.⁵ Die hier gezeigten (100)- bzw. (200)-Reflexe spiegeln somit den Abstand der Kolumnen, die (001)- bzw. (002)-Reflexe den Abstand der Moleküle zueinander wieder. Die Kolumnenabstände lassen sich anhand des Gitterebenenabstands nach der Bragg-Gleichung (Gl. 4.2) aus 2Θ berechnen.

$$d_{Kol} = \frac{n\lambda}{2\sin(\Theta)} = \frac{0,154 \text{ \AA}}{2\sin(0,052 \text{ rad})} = 1,45 \text{ nm} \quad (5.1)$$

Ausgehend von einer hexagonalen Orientierung ist die Gitterkonstante a über

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.2)$$

mit den hkl -Werten von $h = 1$, $k = 0$ und $l = 0$ zu berechnen. Der Kolumnenabstand

beträgt somit

$$a_{Kol} = \sqrt{\frac{4}{3d^2}} = 1,68 \text{ nm.} \quad (5.3)$$

Analog dazu lässt sich aus Gl. 5.2 der Abstand der Moleküle aus der Gitterkonstante c bestimmen.

$$c_{Kol} = d_{Kol} = 0,365 \text{ nm} \quad (5.4)$$

Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit älteren Werten von PTCTE, welche auf Einkristallmessungen beruhen.⁵ Um zu schauen, wie sich die Orientierung des PTCTE

Tabelle 5.3.: Vergleich des Kolumnen- und Molekülabstands vom aufgedampften PTCTE mit Einkristallmessungen.⁵

Probe	Kolumnenabstand [nm]	Molekülabstand [nm]
reines PTCTE	1,68	0,365
PTCTE mit Aluminium	1,68	0,365
Einkristall ⁵	1,5	0,36

nach einer Wärmebehandlung mit anschließendem Abkühlen veränderten, wurden die Proben für 4 h bei 244 °C getempert.

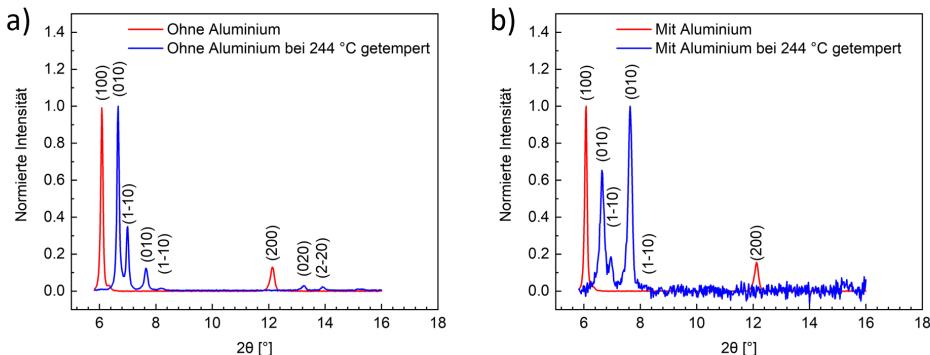


Abbildung 5.13.: Normiertes Pulver-Diffraktogramm vom PTCTE ohne (a) und mit Aluminiumschicht (b) vor (rot) und nach (blau) dem Tempern bei 244 °C für 4 h.

Anders als aus der Literatur bekannt war,¹⁵ zeigte es sich, dass trotz der aufgedampften Aluminiumschicht eine Änderung der Probe beim Tempern statt fand. Vor dem Tempern gab es kaum einen Unterschied zwischen der Probe mit reinem PTCTE und der Probe mit einer zusätzlichen Aluminiumschicht. Abb. 5.13 zeigt jedoch, dass bei beiden Proben jedoch eine Reorientierung der PTCTE-Schicht stattgefunden hat. Aufgrund des Messaufbaus des Röntgenpulverdiffraktometers kann bei einer dünnen Schicht, anders als beim Pulver, nur die Gitterebene gemessen werden, welche planar zum Substrat

liegt. Da aus der Literatur bekannt ist, dass es sich nicht um eine perfekt hexagonale Anordnung der Kolumnen, sondern um eine pseudohexagonale bzw. trikline Elementarzelle handelt ($a \neq b$),⁵ kann zwischen dem (100)- und dem (010)-Reflex unterschieden werden. Der (100)-Reflex, welcher in diesem Fall den Abstand der Kolumnen in eine Richtung darstellte, verschwand nach dem Vorgang des Temperns sowohl mit als auch ohne Aluminiumschicht. Das bedeutet, dass die Kolumnen vor dem Tempern parallel orientiert waren und dass der Gittervektor a in beiden Fällen senkrecht zum Substrat stand. Nach dem Tempern war der (100)-Reflex nicht mehr sichtbar. Stattdessen waren sowohl der (010)- als auch der (1-10)-Reflex erkennbar. Somit konnte das Erwärmen der Probe auf die Klärtemperatur mit anschließendem Abkühlen dazu führen, dass die Kolumnen zwar immer noch parallel zum Substrat angeordnet waren, der Gittervektor b aber nun senkrecht zum Substrat stand. Es hatte sich außerdem gezeigt, dass neben dem einen (010)-Reflex zusätzlich ein zweiter (010)-Reflex vorhanden war. Dies lässt auf eine zweite Phase mit unterschiedlichen Gittervektoren schließen. Ein Vergleich mit den Gittervektoren der Einkristallmessung zeigt, dass die Gittervektoren dieser zweiten Phase größer geworden sein müssen. Die PXRD-Methode ist jedoch nicht geeignet, um eine genaue Aussage über die Zugehörigkeit der Phasen zu machen. Dies erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt anhand der GIWAXS-Messungen (siehe Kapitel 5.2.3). Durch den Vergleich der Intensitäten der getemperten Proben mit und ohne Aluminium kann die Phasenzusammensetzung unterschieden werden.

Tabelle 5.4.: Verhältnisse der integrierten Intensitäten der beiden Phasen nach dem Tempern der reinen PTCTE-Probe und der PTCTE-Probe mit zusätzlicher Aluminiumschicht.

Probe	Intensität Phase 1	Intensität Phase 2	Verhältnis
reines PTCTE	0,030	0,173	0,173
PTCTE mit Aluminium	0,207	0,176	1,176

Wie in Tabelle 5.4 zu erkennen ist, gibt es einen Unterschied im Verhältnis der beiden Phasen, wenn Aluminium auf die Probe aufgedampft wird. Ohne Aluminium kam es zu einem Verhältnis der Phasen $\frac{\text{Phase 1}}{\text{Phase 2}} = 0,173$. Somit bestanden ca. 85 % der Probe aus der zweiten Phase. Obwohl es trotz der aufgedampften Aluminiumschicht zu einer Veränderung der Orientierung der Kolumnen kam, zeigte sich, dass die Aluminiumschicht das Entstehen der zweiten Phase stark unterdrücken konnte. Das Verhältnis der Phasen $\frac{\text{Phase 1}}{\text{Phase 2}} = 1,176$ zeigt, dass hier nur ca. 45 % der Probe aus der zweiten Phase bestanden. Da durch eine Auftragung des PTCTE mittels Aufschleudern die Behandlung bei hohen Temperaturen zu einer verbesserten Reorientierung führen sollte, wurden auch Proben mittels Aufschleudern hergestellt. Diese wurden teilweise mit 10 nm Aluminium bedampft und teilweise bei 244 °C getempert.

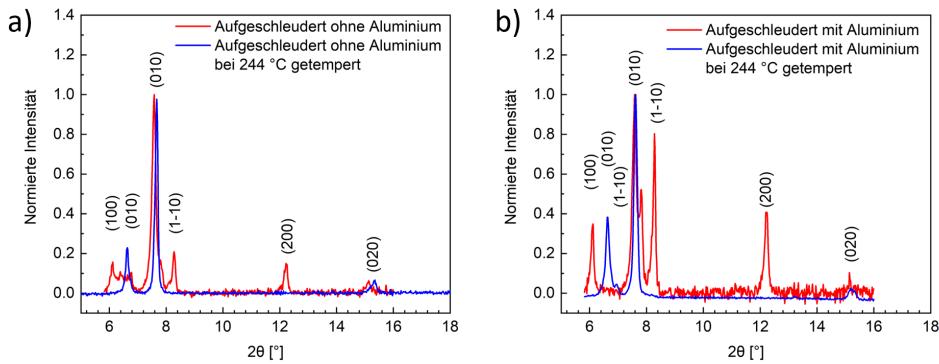


Abbildung 5.14.: Normiertes Pulver-Diffraktogramm von aufgeschleudertem PTCTE (a) ohne und (b) mit Aluminiumschicht vor (rot) und nach (blau) dem Tempern bei 244 °C für 4 h.

Bei den aufgeschleuderten Proben zeigte sich zunächst, dass sowohl der (100)-Reflex als auch der (010)-Reflex beider Phasen ohne das Aufdampfen des Aluminiums und ohne das zusätzliche Temperiern vorhanden waren. Das liegt daran, dass die Moleküle durch diesen Prozess eine deutlich geringere Vorzugsorientierung erfahren. Es zeigte sich jedoch auch, dass alleine das Bedampfen mit Aluminium dazu führte, dass der (010)-Reflex der zweiten Phase verschwand. Durch anschließendes Temperiern der Proben bei 244 °C kam es auch bei den aufgeschleuderten Proben zu einer Koexistenz beider Phasen.

Tabelle 5.5.: Verhältnisse der beiden Phasen nach dem Temperiern der aufgeschleuderten reinen PTCTE Probe und der PTCTE Probe mit zusätzlicher Aluminiumschicht.

Probe	Intensität Phase 1	Intensität Phase 2	Verhältnis
reines PTCTE	0,041	0,137	0,299
PTCTE mit Aluminium	0,077	0,152	0,507

Das Verhältnis der Phasen $\frac{\text{Phase 1}}{\text{Phase 2}} = 0,299$ zeigt bei der Probe ohne Aluminium, dass hier ca. 77 % der Probe aus der zweiten Phase bestehen. Bei der Probe mit der zusätzlichen Aluminiumschicht liegt das Verhältnis der Phasen bei $\frac{\text{Phase 1}}{\text{Phase 2}} = 0,507$, sodass die Probe nur zu ca. 50 % aus der zweiten Phase besteht. Der Unterschied vom Aufdampfen zum Aufschleudern beträgt bei der Probe ohne Aluminium somit ca. 8 %. Bei der Probe mit Aluminium liegt dieser bei nur ca. 5 %. Um einen genaueren Einblick in die Phasenumwandlung zu bekommen, wurde ein Glassubstrat mit PTCTE bedampft, zunächst für 4 h auf 120 °C erwärmt und anschließend mittels PXRD gemessen. Dieser Vorgang wurde in 10 °C Schritten wiederholt. In Abb. 5.15 ist zu erkennen, dass der

(100)-Reflex sowohl vor als auch nach dem Tempern bei 120 °C zu erkennen ist. Ab dem Zeitpunkt, an dem die Probe bei 130 °C getempert wurde, verschwand der (100)-Reflex. Stattdessen war in dieser Messung nur noch der (010)-Reflex der zweiten Phase sichtbar.

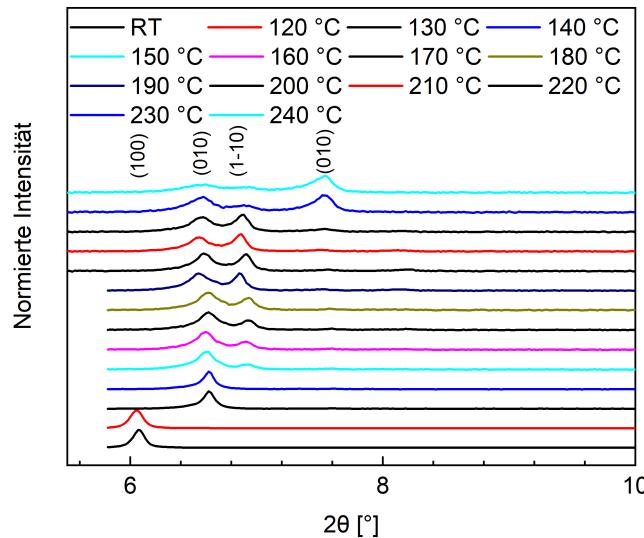


Abbildung 5.15.: Normiertes Pulver-Diffraktogramm vom reinen PTCTE. Die Messung wurde in 10 °C Schritten ab 120 °C für bis 240 °C wiederholt.

Somit hat sich die Orientierung so verändert, dass der senkrecht zum Substrat stehende Gittervektor nicht mehr der Gittervektor a , sondern der Gittervektor b der zweiten Phase ist. Ab dem Zeitpunkt, an dem die Probe bei 150 °C getempert wurde, ist auch der (1-10)-Reflex zu erkennen. Aber auch der (010)-Reflex der ersten Phase ist leicht sichtbar. Erst nachdem die Probe bei 230 °C getempert wurde, ist der (010)-Reflex sehr deutlich zu erkennen. Da die PXRD-Messung jedoch nur die Gitterebenen berücksichtigt, welche parallel zum Substrat liegen, kann dennoch keine Aussage darüber gemacht werden, wie genau die Orientierung stattfindet. Durch die PXRD-Messung kann allerdings untersucht werden, ob es sich bei der Probe zumindest innerhalb der Ebene um ein Pulver (*engl.: in-plane powder*) handelt. Das bedeutet, dass innerhalb der Ebene keine Vorzugsorientierung vorhanden ist. Hierfür wurde eine Probe nach der Messung um $\varphi = 90^\circ$ gedreht und anschließend erneut gemessen. Wie in Abb. 5.16 zu erkennen ist, zeigt das Diffraktogramm keine anderen Reflexe, nachdem die Probe um $\varphi = 90^\circ$ gedreht wurde. Auch die Intensität dieser Reflexe scheint sich nicht sonderlich von den Reflexen vor der Drehung zu unterscheiden.

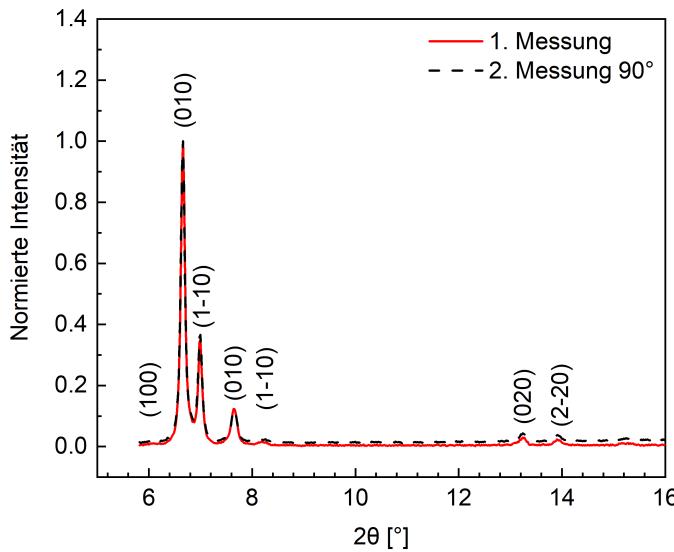


Abbildung 5.16.: Normiertes Pulver-Diffraktogramm von reinem PTCTE. Die Probe wurde um $\varphi = 90^\circ$ gedreht und anschließend erneut gemessen.

Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass es sich innerhalb der Ebene um ein Pulver handelt. Die Methode, die Orientierung der PTCTE Moleküle nach dem Aufdampfprozess zu verändern, ist trotz einer sichtbaren Veränderung nach der Behandlung bei hohen Temperaturen dennoch keine optimale Methode. Zum einen, wie in Kapitel 5.1.1 gezeigt, kann die Effizienz der OLED aufgrund der vielen organischen Schichten nach einer Behandlung bei hohen Temperaturen schlechter werden, da die Glasübergangstemperaturen unterhalb des Klärpunktes der flüssigkristallinen Phase liegen. Zum anderen hat sich auch bei den Proben des PTCTE mit Aluminium auf dem Glassubstrat gezeigt, dass eine Behandlung bei einer Temperatur oberhalb des Klärpunktes dazu führt, dass die Aluminiumschicht keine glatte Oberfläche, sondern aufgrund der flüssigen organischen Schicht Wellen bildet. Da die PXRD-Messungen bei den dünnen organischen Schichten mit zusätzlicher Aluminiumschicht bei den gewählten Messeinstellungen (0,02° Schrittweite, 156 s Belichtungszeit pro Schritt) sehr lange dauern, wurde zusätzlich ausprobiert, eine Probe mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie (HRXRD) zu untersuchen. Hierfür wurde ein Siliziumsubstrat mit einer 500 nm dicken Schicht PTCTE und einer 10 nm dicken Aluminiumschicht bedampft. Anschließend wurde bei der HRXRD-Messung der (002)-Siliziumreflex gesucht und ein $\omega - 2\Theta$ -Scan durchgeführt. Dadurch, dass die Probe bei dieser Messung ebenfalls um den Winkel ω gekippt wurde, könnten durch diese Messung weitere Reflexe sichtbar

werden, welche sich durch den $\Theta - 2\Theta$ -Scan der PXRD-Messung nicht darstellen ließen. Abb. 5.17 zeigt die normierten Intensitäten in Abhängigkeit von 2Θ bei verschiedenen Winkeln ω .

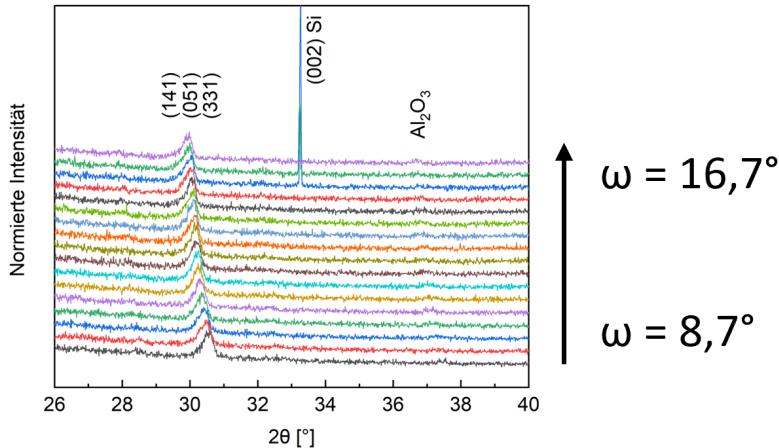


Abbildung 5.17.: Normierte Intensitäten in Abhängigkeit von 2Θ . Der Winkel ω wurde von $8,7^\circ$ bis $16,7^\circ$ in $0,5^\circ$ -Schritten verändert.

Zunächst ist der sehr schmale (002)-Reflex des Siliziums sehr gut zu erkennen. Auch ein kleiner Reflex des Aluminiumoxids ist vorhanden. Der Reflex, der dem PTCTE zugeordnet werden kann, wird bei steigendem Winkel ω zu kleineren Winkeln 2Θ verschoben. Da es sich bei der aufgedampften Schicht nicht um einen reinen Kristall handelt, sondern um eine aufgedampfte organische Schicht, welche wesentlich kleinere geordnete Domänen besitzt, sind die gemessenen Reflexe deutlich breiter als bei einem Kristall. Dadurch ist es möglich, dass sich die gemessenen Reflexe von unterschiedlichen Gitterebenen überlagern, was zu einer scheinbaren Verschiebung des Reflexes zu kleineren 2Θ Werten führt.

5.2.2. Messung der optoelektronischen Eigenschaften des PTCTE

Abb. 5.14 aus Kapitel 5.2.1 zeigt, dass bei den aufgeschleuderten PTCTE Proben das Aufdampfen von Aluminium schon eine Veränderung der PTCTE-Schicht herbeiführen kann. Aus diesem Grund wurde die Substrattemperatur für verschiedene Aluminium-Aufdampfraten bis zu einer Schichtdicke von 100 nm gemessen.

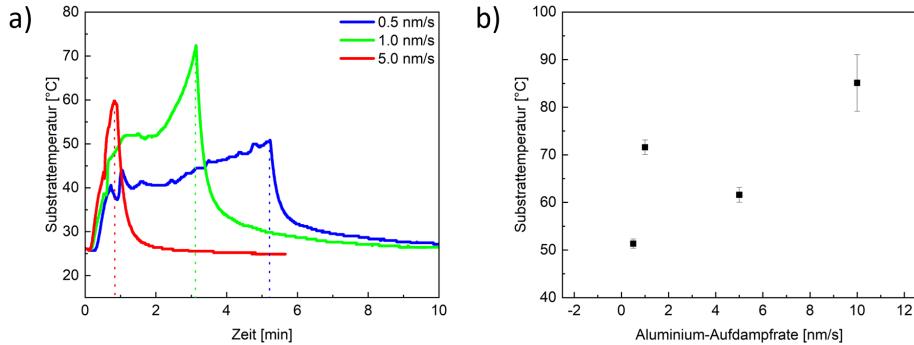


Abbildung 5.18.: (a) Substrattemperatur während des Aufdampfprozesses von Aluminium mit einer Aufdampfrate von 0,5 nm (blau), 1,0 nm (grün) und 5,0 nm/s (rot). (b) Maximale Substrattemperatur bei verschiedenen Aluminium-Aufdampfraten.

Während des Aufdampfprozesses von Aluminium ändert sich die Temperatur des Substrats in Abhängigkeit von der Aufdampfrate. Die Substrattemperatur steigt zunächst bei einer Erhöhung der Aufdampfrate von 0,5 nm/s zu 1,0 nm/s von 51 °C auf 71 °C an. Bei einer weiteren Erhöhung der Aufdampfrate auf 5,0 nm/s sinkt die Substrattemperatur auf 61 °C ab. Da, wie in Abb. 5.18 (a) zu sehen, die Zeit, die für den Prozess benötigt wird, sehr gering ist, kann sich das Substrat in dieser geringen Zeit trotz einer erhöhten Aufdampfrate nicht so sehr erwärmen. Bei der erneuten Erhöhung der Aufdampfrate auf 10,0 nm/s steigt die Temperatur jedoch erneut auf ein Maximum von 85 °C an. Bei dieser Aufdampfrate ist der Einfluss der benötigten Zeit für den Aufdampfprozess deutlich geringer. Um den Einfluss der Aufdampfrate auf die optoelektronischen Eigenschaften zu bestimmen, werden OLEDs mit einer Lochtransportschicht aus PEDOT:PSS und PTCTE als flüssigkristalliner Emitter mit unterschiedlichen Aufdampfraten des PTCTE und des Aluminiums hergestellt. Für den Einfluss der Aufdampfraten auf die Orientierung des Übergangsdiplomomenten werden im selben Schritt die PTCTE- und Aluminium-Schicht auch auf Glassubstrate aufgedampft.

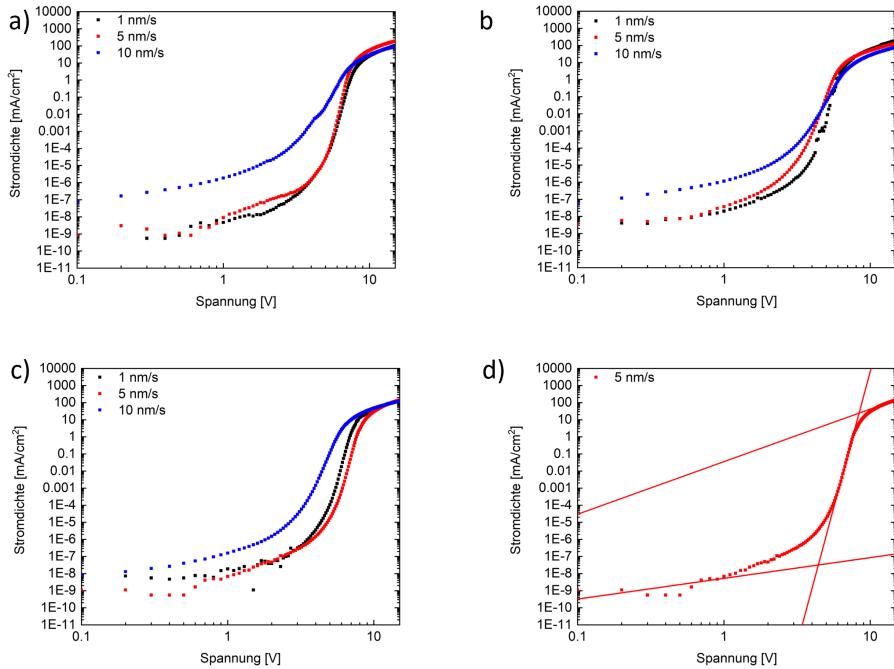


Abbildung 5.19.: Doppelt logarithmisch aufgetragene Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von OLEDs mit einer PTCTE-Aufdampfrate von (a) $0,3 \text{ \AA/s}$, (b) $1,0 \text{ \AA/s}$ und (c) $2,0 \text{ \AA/s}$ mit einer Aluminium-Aufdampfrate von $1,0 \text{ nm/s}$ (schwarz), $5,0 \text{ nm/s}$ (rot) und $10,0 \text{ nm/s}$ (blau). (d) Beispiel für die Bestimmung der Schleusenspannung und des Grenzwertes der Fallenlimitierung aus den Schnittpunkten der angelegten Geraden bei einer PTCTE-Aufdampfrate von 2 \AA/s und einer Aluminium-Aufdampfrate von 5 nm/s .

Wie in Abb. 5.19 zu sehen ist, zeigen die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien für alle drei OLED-Systeme mit unterschiedlichen PTCTE-Aufdampfraten ein ähnliches Verhalten. Sowohl bei einer Aluminium-Aufdampfrate von 1 nm/s als auch bei einer Aluminium-Aufdampfrate von 5 nm/s verlaufen die Kurven recht identisch. Bei einer Aluminium-Aufdampfrate von 10 nm/s zeigt sich jedoch ein großer Unterschied, da in diesem Fall die Stromdichte bei geringen Spannungen schon deutlich höher liegt als bei den beiden geringeren Aluminium-Aufdampfraten. Um aus den Stromdichte-Spannungs-Kennlinien die Schleusenspannung und den Grenzwert der Fallenlimitierung zu bestimmen, werden Geraden an die Bereiche 1, 3 und 4 aus Abb. 2.9 (Kapitel 2.2) angelegt. Anhand der Schnittpunkte dieser Geraden ist es möglich, die Schleusenspannung und den Grenzwert der Fallenlimitierung zu bestimmen.

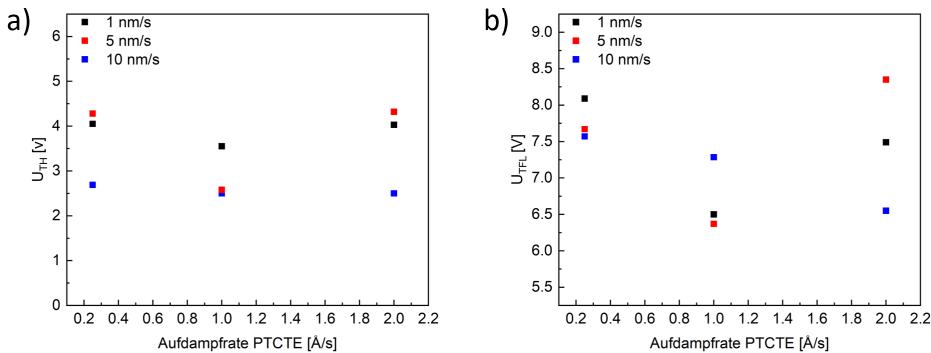


Abbildung 5.20.: (a) Schleusenspannung und (b) Grenzwert der Fallenlimitierung in Abhängigkeit von der PTCTE-Aufdampfrate mit Aluminium-Aufdampfraten von 1,0 nm/s (schwarz), 5,0 nm/s (rot) und 10,0 nm/s (blau).

Obwohl die Schleusenspannung der OLED aus Abb. 5.20 (a) mit einer PTCTE-Aufdampfrate von 1 Å/s und einer Aluminium-Aufdampfrate von 1 nm/s mit $U_{th} = 3,55$ V leicht geringer zu sein scheint als bei den anderen OLEDs mit einer Aluminium-Aufdampfrate von 1 nm/s mit einer Schleusenspannung von ca. $U_{th} = 4,05$ V, ist der Unterschied dennoch sehr gering. Bei der Aluminium-Aufdampfrate von 5 nm/s wird dieser Unterschied wesentlich deutlicher. Auch hier liegt die Schleusenspannung der OLEDs mit einer PTCTE-Aufdampfrate von 0,2 Å/s und 2,0 Å/s einheitlich bei ca. $U_{th} = 4,3$ V. Bei der PTCTE-Aufdampfrate von 1 Å/s ist diese mit $U_{th} = 2,58$ V deutlich geringer. Die geringsten Schleusenspannungen haben die OLEDs mit einer Aluminium-Aufdampfrate von 10 nm/s mit ca. $U_{th} = 2,55$ V erreicht. Ausgehend von den geringen Schleusenspannungen ist es für die Ladungsträgerinjektion von Vorteil, eine höhere Aufdampfrate der Kathode zu verwenden. Die Spannung U_{TFL} zeigt bei den OLEDs mit einer Aluminium-Aufdampfrate von 1 nm/s und 5 nm/s ein ähnliches Verhalten. Auch hier sinkt die Spannung bei einer Erhöhung der PTCTE-Aufdampfrate von 0,2 Å/s auf 1,0 Å/s zunächst deutlich ab. Bei einer erneuten Erhöhung der PTCTE-Aufdampfrate von 1,0 Å/s auf 2,0 Å/s steigt diese wieder an. Einzig bei den OLEDs mit einer Aluminium-Aufdampfrate von 10 nm/s sinkt der Grenzwert der Fallenlimitierung mit steigender PTCTE-Aufdampfrate. Somit ist sowohl für die Schleusenspannung als auch für den Grenzwert der Fallenlimitierung eine PTCTE-Aufdampfrate von 1 Å/s zu bevorzugen. In diesen Fällen ist nicht nur die Ladungsträgerinjektion am besten, auch die Spannung, bei der alle Fallen gefüllt sind, ist bei den beiden Systemen am geringsten.

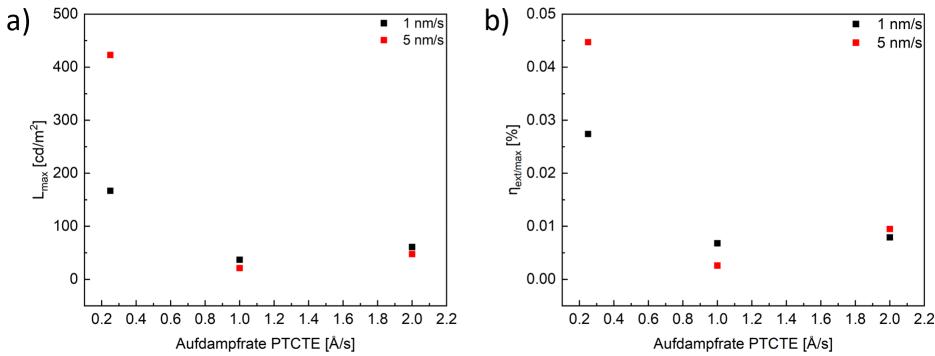


Abbildung 5.21.: (a) Maximal erreichte Leuchtdichte L_{max} und (b) maximale externe Quantenausbeute η_{ext} in Abhängigkeit von der PTCTE-Aufdampfrate, jeweils mit einer Aluminium-Aufdampfrate von 1 nm/s und 5 nm/s.

Da keine der hergestellten OLEDs mit einer Aluminium-Aufdampfrate von 10 nm/s in der Lage war zu leuchten, zeigt Abb. 5.21 nur die maximale Leuchtdichte L_{max} und die maximale externe Quantenausbeute η_{ext} der OLEDs mit einer Aluminium-Aufdampfrate von 1 nm/s und 5 nm/s. Im Gegensatz zu den elektrischen Eigenschaften der OLEDs, die in Abb. 5.20 abgebildet sind, weisen die optoelektronischen Eigenschaften einen deutlich anderen Trend auf. Die maximale Leuchtdichte der OLEDs mit einer PTCTE-Aufdampfrate von 1,0 Å/s und 2,0 Å/s zeigen eine kaum vorhandene Leuchtdichte. Einzig die OLEDs mit einer PTCTE-Aufdampfrate von 0,2 Å/s erreichen eine Leuchtdichte von $L_{max} > 100$ cd/m². Ähnlich sieht es auch bei den maximal erreichten externen Quantenausbeuten aus. Diese sind zwar aufgrund des einfachen Zwei-Schichten-Aufbaus recht gering, ein Vergleich untereinander ist dennoch möglich. Auch hier erzielen die OLEDs mit einer PTCTE-Aufdampfrate von 0,2 Å/s drei bis vier-einhalb mal so große externe Quantenausbeuten wie die OLEDs mit einer PTCTE-Aufdampfrate von 1,0 Å/s und 2,0 Å/s. Somit zeigt sich, dass trotz der höheren elektrischen Leitfähigkeit die geringe PTCTE-Aufdampfrate für funktionsfähige OLEDs genutzt werden muss. Eine Erklärung dafür, dass die OLEDs mit einer PTCTE-Aufdampfrate von 0,2 Å/s trotz der größten Schwellenspannung die höchsten Leuchtdichten und externen Quantenausbeuten erreicht haben, kann der Anisotropiefaktor geben. Abb. 5.22 zeigt als Beispiel die Messung für die Probe mit einer PTCTE-Aufdampfrate von 2 Å/s und einer Aluminium-Aufdampfrate von 1 Å/s. Abb. 5.23 (a) zeigt die Anisotropiefaktoren der PTCTE-Schichten mit und ohne aufgedampftes Aluminium.

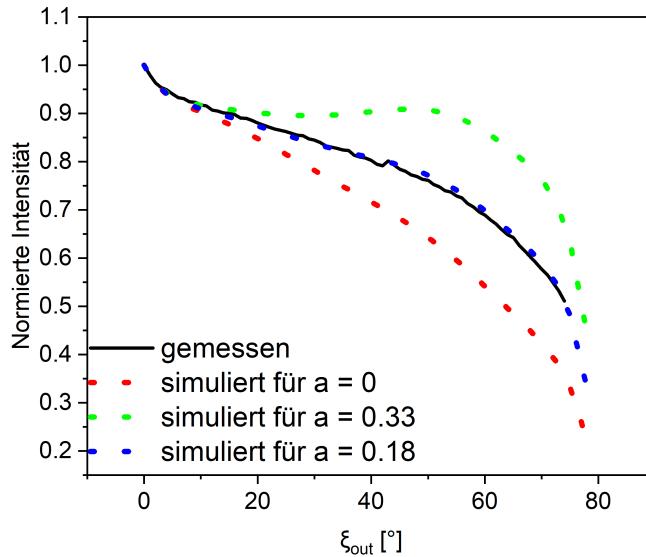


Abbildung 5.22.: Gemessene Intensität in Abhängigkeit vom Winkel ξ_{out} des Detektors zur Probenormalen (schwarz). Simulierte Intensitäten für die Anisotropiefaktoren $a = 0$ (rot), $a = 0,33$ (grün) und $a = 0,180$ (blau) für die Probe mit einer PTCTE-Aufdampfrate von 2 \AA/s und einer Aluminium-Aufdampfrate von 1 \AA/s .

Der Anisotropiefaktor ist bei den Proben mit einer PTCTE-Aufdampfrate von $1,0 \text{ \AA/s}$ am höchsten. Dies deutet darauf hin, dass ein höherer Anteil der Übergangsdipolmomente senkrecht zur Substratoberfläche orientiert ist als bei PTCTE-Aufdampfraten von $0,2 \text{ \AA/s}$ und $2,0 \text{ \AA/s}$. Dies erklärt die geringste Leuchtdichte dieser Probe. Die Proben mit einer PTCTE-Aufdampfrate von nur $0,2 \text{ \AA/s}$ weisen den geringsten Anisotropiefaktor auf, das heißt die Übergangsdipolmomente sind eher in der Ebene der organischen Schicht orientiert, was die höchste Leuchtdichte erklärt. Die winkelabhängige Photolumineszenz-Spektroskopie kann jedoch keine genauen Informationen über die Kolumnen-Struktur und ihre Ausrichtung liefern, da die Moleküle innerhalb der Kolumne in Bezug auf die Kolumnenachse geneigt sein können. Bei einer PTCTE-Aufdampfrate von $1,0 \text{ \AA/s}$ und $2,0 \text{ \AA/s}$ ist der Anisotropiefaktor mit ca. $0,25$ und $0,05$ bei den Schichten ohne Aluminium und identischer PTCTE-Aufdampfrate annähernd identisch. Übereinstimmend bei allen PTCTE-Aufdampfraten ist jedoch, dass der Anisotropiefaktor durch das Bedampfen mit Aluminium größer wird. Ein niedriger Anisotropiefaktor sollte für eine verbesserte Auskopplung der Photonen sorgen, da die Übergangsdipolmomente dadurch eher parallel zum Substrat liegen. Auch hier ist der niedrigste Anisotropiefaktor mit $a = 0,13$ bei der PTCTE-Schicht aus der OLED

mit der größten Leuchtdichte und der besten externen Quantenausbeute der Proben mit einer zusätzlichen Aluminiumschicht. Ein Vergleich des Anisotropiefaktors mit der Schleusenspannung in Abb. 5.23 (b) zeigt jedoch, dass bei einem geringeren Anisotropiefaktor eine höhere Schleusenspannung benötigt wird, um die Ladungsträger in die Schichten zu injizieren. Tabelle 5.6 führt noch einmal die wichtigsten optoelektronischen Eigenschaften der OLEDs in Abhängigkeit von den Aufdampfraten von PTCTE und Aluminium zusammen.

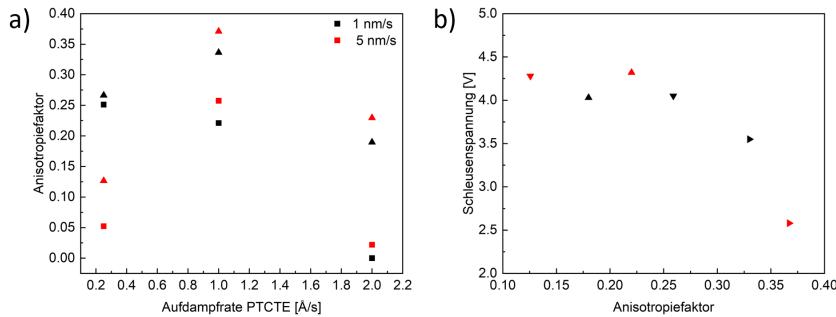


Abbildung 5.23.: (a) Anisotropiefaktoren der PTCTE-Schichten ohne Aluminium (Quadrat) und mit dazugehöriger aufgedampfter Aluminiumschicht (Dreieck). Die Aluminium-Aufdampfrate beträgt 1 nm/s (schwarz) und 5 nm/s (rot). (b) Schleusenspannung der OLEDs mit einer PTCTE-Aufdampfrate von 0,2 Å/s (Dreieck nach unten), 1,0 Å/s (Dreieck nach rechts) und 2,0 Å/s (Dreieck nach oben) mit einer Aluminium-Aufdampfrate von 1 nm/s (schwarz) und 5 nm/s (rot).

Tabelle 5.6.: Optoelektronische Eigenschaften der OLEDs mit flüssigkristallinem PTCTE als Emitter.

v_{PTCTE} [Å/s]	$v_{\text{Aluminium}}$ [nm/s]	U_{th} [V]	U_{TFL} [V]	L_{max} [cd/m ²]	a
0,2	1	4,05	8,09	167	0,26
0,2	5	4,28	7,67	423	0,13
0,2	10	2,69	7,57	-	0,22
1,0	1	3,55	6,50	37	0,33
1,0	5	2,58	6,37	21	0,37
1,0	10	2,50	7,29	-	0,18
2,0	1	4,03	7,49	61	0,18
2,0	5	4,32	8,35	48	0,22
2,0	10	2,50	6,55	-	0,26

5.2.3. Röntgenweitwinkelstreuung mit streifendem Einfall

Da die winkelabhängige Photolumineszenz-Spektroskopie nur bedingt geeignet ist, um die Orientierung der Moleküle zur Substratoberfläche zu messen, wurden Proben hergestellt, welche mittels Weitwinkelstreuung unter streifendem Einfall gemessen wurden. Die Leuchtdichte fällt zwischen den PTCTE-Aufdampfraten von 0,2 Å/s und 1,0 Å/s stark ab. Aus diesem Grund wurden Proben mit PTCTE-Aufdampfraten von 0,3; 0,95 und 1,2 Å/s hergestellt. Um den Einfluss der Aufdampfrate von Aluminium zu untersuchen, wurden die Proben teilweise mit Aluminium mit einer Aufdampfrate von 0,5 nm/s und 5 nm/s bedampft. Zudem wurde der Einfluss des Substrats, auf dem das PTCTE aufgedampft wurde, untersucht. Dafür wurden die Proben sowohl auf einem Glassubstrat als auch auf einem ITO-Substrat und einem Siliziumsubstrat aufgedampft (siehe Abb. 5.24).

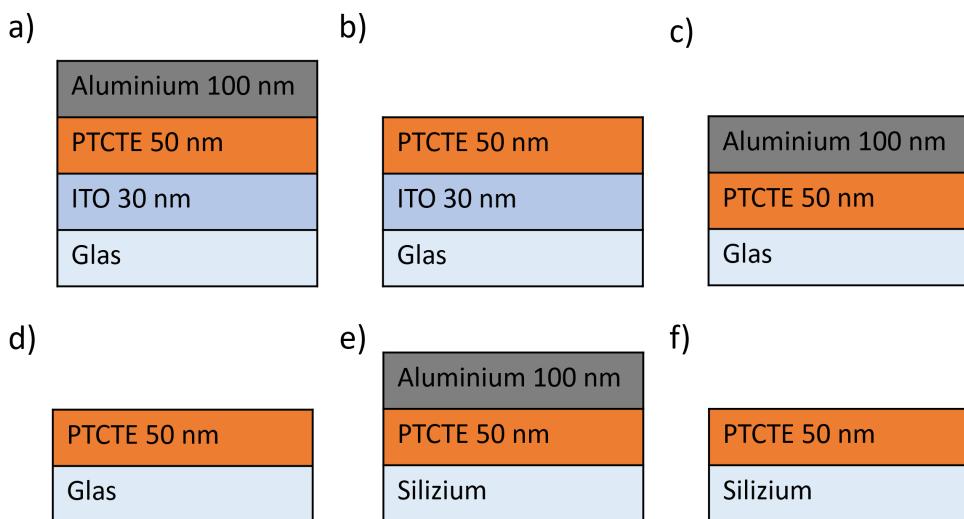


Abbildung 5.24.: Proben für die GIWAXS-Messung mit den Glas-, ITO- und Siliziumsubstraten mit Aluminium (a, c, e). Proben für die GIWAXS-Messung mit den Glas-, ITO- und Siliziumsubstraten und dem reinen PTCTE (b, d, f).

Die Messungen wurden, wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben, an der Dortmunder Elektronenspeicherringanlage DELTA der Technischen Universität Dortmund durchgeführt. Die Datenextraktion erfolgte über die Python-Pakete pygix⁹¹ und pyFAI.⁹² Zur Auswertung der GIWAXS-Messungen wurde die Einkristallmessung zunächst mit VESTA untersucht.⁹³ Dabei wurden die zehn Bragg-Reflexe mit der höchsten Intensität ausgewählt. Anschließend wurde die Einkristall-Elementarzelle mit den gemessenen GIWAXS-Reflexen der Dünnschichtproben mit dem Programm giwaxs-siirkit⁹⁴ verglichen. Obwohl insgesamt eine gute Übereinstimmung festgestellt werden konnte, stimm-

te die genaue Peakposition nicht überein. Zudem wurden mehrere neue Peaks beobachtet, die einer neuen Phase mit größeren Gitterparametern zugeordnet werden konnten. Um die Elementarzelle zu verfeinern, wurden die Peakpositionen der Dünnschichtproben dann ebenfalls mit giwaxs-siirkit⁹⁴ bestimmt, wobei sie explizit entweder der Einkristallphase oder der neuen Phase zugeordnet wurden. Im nächsten Schritt wurden die extrahierten Peakpositionen in das Programm GIDInd⁹⁵ importiert. Mit diesem Programm wurden dann die Parameter der Elementarzelle auf der Grundlage der Peakpositionen und der Parameter der Elementarzelle des Einkristalls verfeinert (individuell für die einkristalline Phase und die neue Phase).

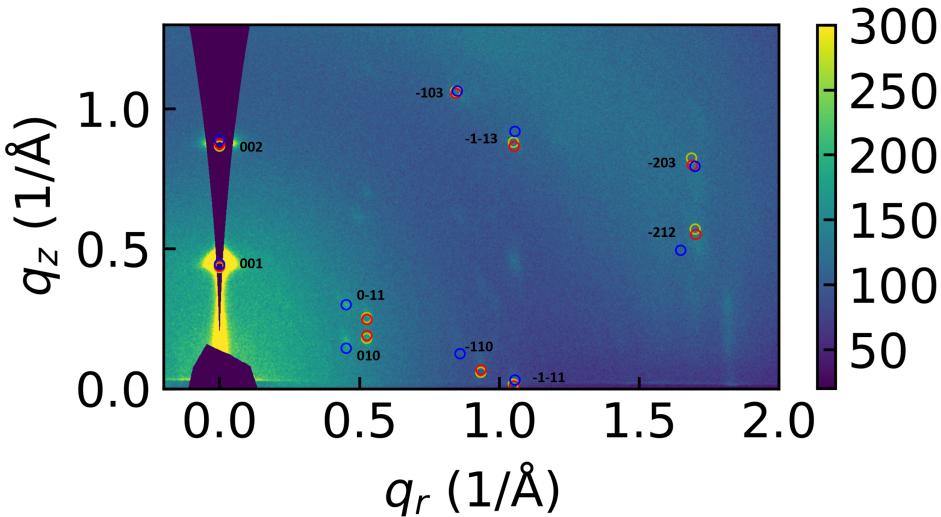


Abbildung 5.25.: GIWAXS-Diffraktogramm der reinen PTCTE-Schicht auf einem Glassubstrat, das bei 1,0 Å/s aufgedampft wurde. Die gelben Markierungen beziehen sich auf die Positionen der potenziellen Reflexe, die von den zehn intensivsten Reflexen des Einkristallbeugungsmusters erwartet werden.⁵ Die roten Markierungen zeigen die in dieser Arbeit verfeinerten Reflexe, die nahe an den Positionen der Einkristallstruktur (" α -Phase" des aufgedampften PTCTE) liegen. Die blauen Markierungen zeigen zusätzliche Reflexe, die nicht in der Einkristallstruktur vorkommen (" β -Phase" des aufgedampften PTCTE).

Die Positionen der 00L-Reflexe (entlang q_z) des pseudohexagonalen Systems deuten darauf hin, dass die Kolumnen unabhängig von der Aufdampfrate parallel zum Substrat angeordnet sind (edge-on). Andernfalls würden die entsprechenden Peaks entlang q_r für eine senkrechte Ausrichtung der Kolumnen bzw. ein kontinuierlicher Intensitätsring für eine isotrope Verteilung erscheinen. Abb. 5.25 zeigt das GIWAXS-Diffraktogramm des reinen PTCTE auf einem Glassubstrat. Der Vergleich mit früheren Einkristallmessun-

gen⁵ bestätigt das Vorhandensein eines triklinen oder pseudohexagonalen Systems in den aufgedampften Proben (siehe Abb. 5.26 (a)). Das bedeutet, dass die Gitterkonstanten a , b und c der Elementarzelle nicht gleich sind und die Winkel β , γ und α nicht 90° bzw. 120° betragen. Aufgrund dieser Ähnlichkeiten mit den Einkristallmessungen wurden die Positionen der in unserem GIWAXS-Experiment beobachteten Reflexe mit den Positionen verglichen, die von den zehn Reflexen mit der höchsten Intensität der Einkristallmessung erwartet wurden⁵ (gelbe Markierungen in Abb 5.25). Einige der im GIWAXS-Experiment beobachteten Reflexe (rote Markierungen in Abb. 5.25) zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit den aus der Einkristallmessung erwarteten Positionen.⁵ Die Zuordnung der GIWAXS-Reflexe zu den entsprechenden Miller-Indizes, basierend auf der Grundlage der bekannten Einkristallmessung,⁵ führt zu sehr ähnlichen Gitterkonstanten und Winkeln der Elementarzelle. Die GIWAXS-Messung zeigt jedoch noch zusätzliche Peaks bei niedrigeren q -Werten (blaue Markierungen in Abb 5.25), die nicht mit der zuvor berichteten Einkristallstruktur übereinstimmen. Ohne die Unterteilung des Beugungsmusters in zwei verschiedene Phasen konnten keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden, da nicht alle Reflexe zugeordnet werden konnten, selbst wenn Elementarzellen verwendet wurden, die eine deutlich andere Kristallstruktur und andere Gitterparameter als die Einkristallphase aufwiesen. Daraus kann geschlossen werden, dass es zur Bildung einer zweiten Phase neben der bekannten Einkristallphase kommt. Die Gitterkonstante b und das Volumen der Elementarzelle der zweiten Phase sind größer als bei der (dicht gepackten) Einkristallphase. Diese zweite Phase wird im Folgenden als β -Phase bezeichnet.

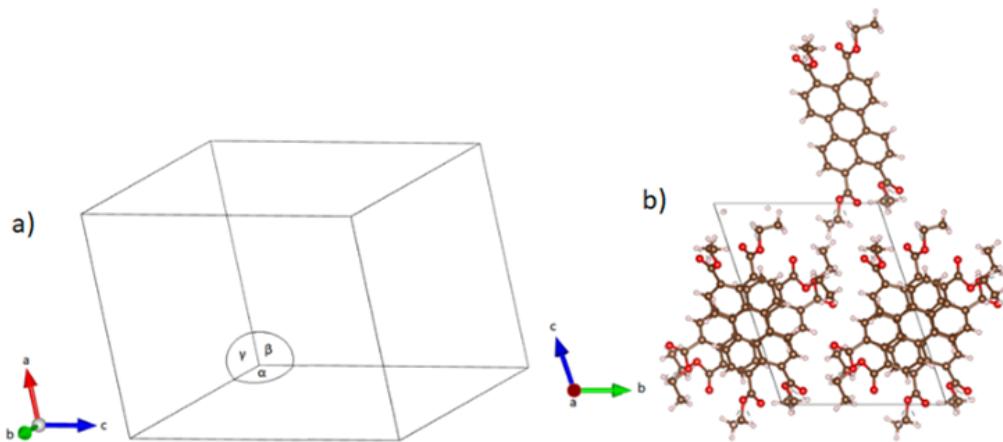


Abbildung 5.26.: (a) Trikline Elementarzelle mit den dazugehörigen Winkeln α , β und γ . (b) Bekannte Elementarzelle der Einkristallphase vom PTCTE.⁵

Die Ausrichtung der Moleküle im Einkristall ist in Abb. 5.26 (b) dargestellt. Die Kolumnenachsen sind gleichmäßig parallel zur \vec{a} -Achse der Elementarzelle ausgerichtet. Der Direktor - ein Pseudovektor, der die durchschnittliche Ausrichtung der Achsen senkrecht zur Ebene der diskotischen Moleküle angibt - ist jedoch nicht parallel zu den Säulenachsen \vec{a} , sondern gegenüber \vec{a} um einen Neigungswinkel Θ von etwa 25° geneigt (siehe Abb. 5.27 (a) und (b)). Die Längsachsen benachbarter diskotischer PTCTE-Moleküle weisen abwechselnde Azimutwinkel φ von 0 und 60° (in Bezug auf die \vec{c} -Achse der Elementarzelle) auf, während Azimutwinkel von 120° fehlen.⁵ Es wird davon ausgegangen, dass die Orientierung der Moleküle innerhalb der Elementarzelle in den Dünnschichten ähnlich der im Einkristall ist.

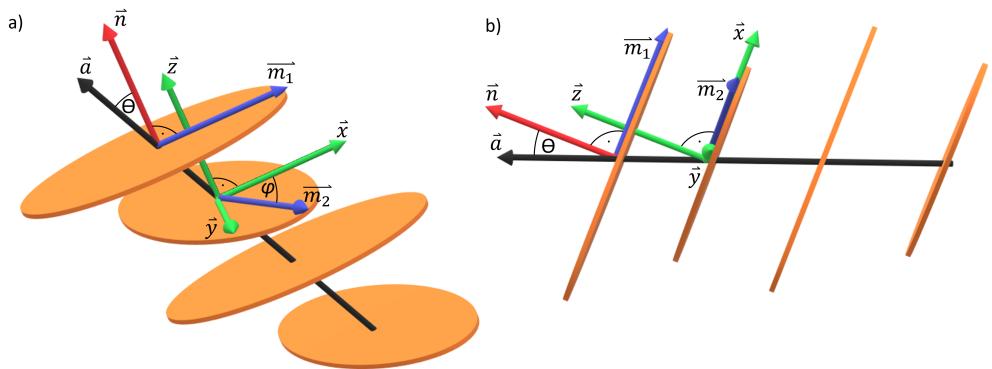


Abbildung 5.27.: (a) Molekulare Anordnung innerhalb einer Kolumne im Einkristall (α -Phase). Der Direktor \vec{n} bildet einen Neigungswinkel Θ mit der Kolumnenachse \vec{a} . Die Längsachsen der Moleküle \vec{m}_i innerhalb einer Kolumne können unterschiedliche Azimutwinkel φ zur Achse \vec{x} des Bezugskoordinatensystems aufweisen. (b) Seitenansicht einer Kolumne zur besseren Veranschaulichung der molekularen Orientierung. Der Direktor \vec{n} der Moleküle ist für alle Moleküle in dieselbe Richtung geneigt. Somit sind alle Molekülebenen innerhalb der Kolumne parallel zueinander.

Abb. 5.29 (a, b) zeigt die Gitterkonstanten der beiden Phasen der gemessenen Proben mit dem reinen PTCTE in Abhängigkeit von der PTCTE-Aufdampfrate. Die Gitterkonstanten beider Phasen scheinen unabhängig von der Aufdampfrate zu sein. Die α -Phase, die der einkristallinen Phase ähnlich ist, zeigt ähnliche Gitterkonstanten wie der Einkristall (innerhalb von 2 %). Interessanterweise zeigen die Gitterkonstanten a und c in der β -Phase ähnliche Werte wie die der α -Phase (innerhalb von 2 %). Allerdings ist die Gitterkonstante b in der β -Phase deutlich größer (18 %) als in der α -Phase und liegt nahe am Wert der Gitterkonstante c . In der α -Phase ist die azimutale Orientierung der plattenförmigen PTCTE-Moleküle innerhalb der Kolumne auf bestimmte Azimutwinkel φ beschränkt, was die Symmetrie bricht. Dies ist einer der Gründe für die

geringe Symmetrie des Gitters, da die Längsachsen des Moleküls entscheidend für den Abstand der Kolumnen und somit auch für die Größe der Gitterkonstanten sind. Ein erhöhter Rotationsfreiheitsgrad der Moleküle führt wahrscheinlich zu einer Vergrößerung des Kolumnenabstandes in Richtung des \vec{b} -Vektors (siehe Abb. 5.28), was wiederum zu einer Vergrößerung der Gitterkonstante b und des Volumens der Elementarzelle führen würde. Der erhöhte Rotationsfreiheitsgrad fördert somit die Bildung der β -Phase, deren Struktur durch eine nahezu entartete azimutale Verteilung der Moleküle gekennzeichnet ist.

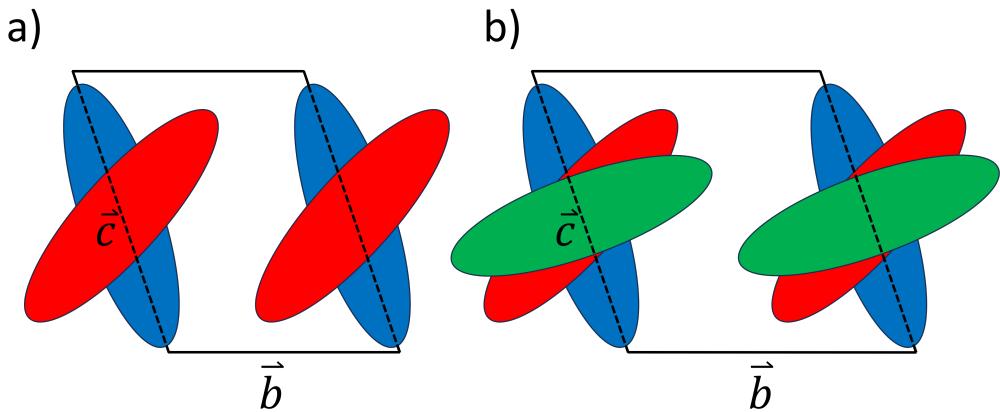


Abbildung 5.28.: Elementarzelle der PTCTE α - (a) und β -Phase (b). Im Vergleich zur PTCTE-Molekülrotation der α -Phase (rot) führt der größere Rotationswinkel der β -Phase (grün) zu einer weniger dichten Packung der Säulen und damit zu einem erhöhten \vec{b} -Vektor.

Die Proben mit einer zusätzlichen Aluminiumschicht (siehe Abb. 5.30 (a)) zeigen ein insgesamt ähnliches Verhalten. Bei diesen Proben ist die α -Phase der Phase des Einkristalls sehr ähnlich, unabhängig von der PTCTE-Aufdampfrate. Die β -Phase zeigt auch eine erhöhte Gitterkonstante b (um 19 %), was zu der Annahme führt, dass die Moleküle der β -Phase eine breitere Rotationsverteilung der Azimutwinkel aufweisen. Neben den Gitterkonstanten a , b und c der Elementarzellen wurden auch die Gitterwinkel α , β und γ analysiert. Auch hier zeigt die α -Phase, dass die Winkel weder von der PTCTE-Aufdampfrate beeinflusst werden, noch stark von den Winkeln der Elementarzelle des Einkristalls abweichen (siehe Abb. 5.29 (c)).

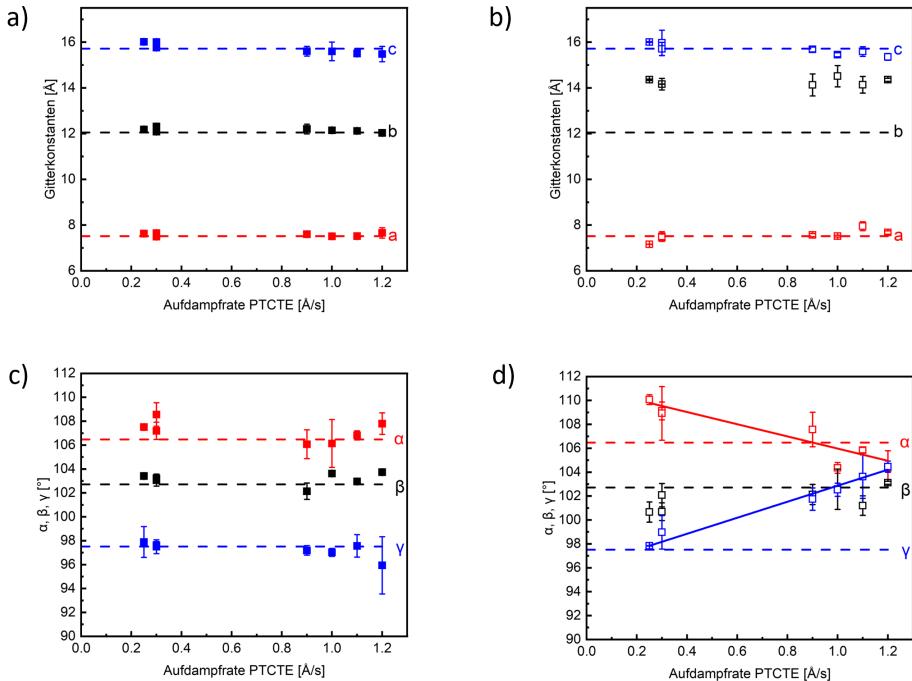


Abbildung 5.29.: (a, b) Gitterkonstanten a , b , und c der reinen PTCTE-Schichten. Die ausgefüllten Symbole zeigen die Gitterkonstanten a (rot), b (schwarz) und c (blau) für die α -Phase und die entsprechenden hohen Symbole die der β -Phase. (c, d) Elementarzellwinkel α (rot), β (schwarz) und γ (blau) von (c) der α -Phase (durchgezogene Symbole) bzw. (d) der β -Phase von PTCTE (hohle Symbole); die durchgezogenen Linien in (d) sind Orientierungshilfen für das Auge. Die farbkodierte gepunktete Linien stellen die jeweiligen Gitterkonstanten und Winkel der Elementarzelle der Einkristallmessung⁵ dar.

Interessanterweise wird jedoch in der β -Phase eine Abhängigkeit der Winkel von der PTCTE-Aufdampfrate beobachtet. Während der Winkel β nahezu unabhängig von der PTCTE-Aufdampfrate ist, nehmen die Winkel α und γ mit steigender PTCTE-Aufdampfrate ab bzw. zu (siehe Abb. 5.29 (d)). Die erhöhte Aufdampfrate ist vermutlich der Grund dafür, dass sich die Moleküle in der β -Phase kinetisch daran hindern, sich auf thermodynamisch stabile Weise zusammenzufügen. Die Moleküle innerhalb der Kolumnen weisen eine breitere Rotationsverteilung auf. Da die Gitterkonstante b der β -Phase unabhängig von der Aufdampfrate zu sein scheint, muss eine Verringerung des Winkels α irgendwie kompensiert werden, ohne den Abstand zwischen den Kolumnen zu ver-

ändern. Dies kann durch eine Verringerung des Winkels γ erreicht werden, was einem zunehmenden Neigungswinkel in der β -Phase bei steigender Aufdampfrate entspricht (siehe Abb. 5.34 (a)).

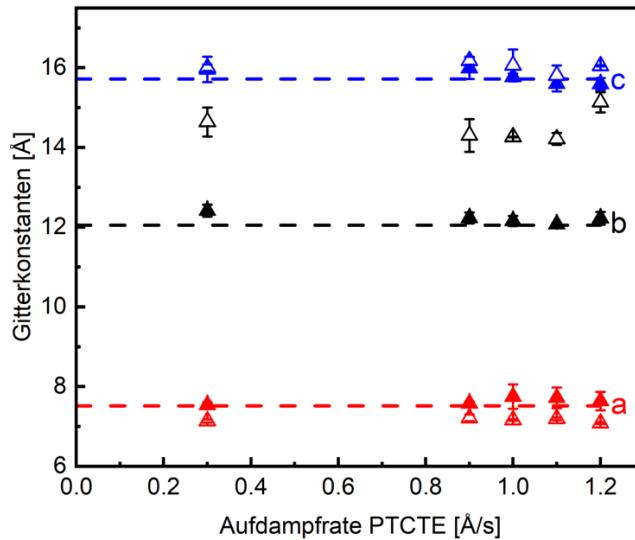


Abbildung 5.30.: Gitterkonstanten *a*, *b*, und *c* der PTCTE-Schichten mit zusätzlicher Aluminiumschicht. Die ausgefüllten Symbole zeigen die Gitterkonstanten *a* (rot), *b* (schwarz) und *c* (blau) für die α -Phase und die entsprechenden hohen Symbole die der β -Phase.

Da PTCTE in OLEDs nicht auf einem reinen Glassubstrat abgeschieden wird, wurden Proben auch auf einem Siliziumsubstrat und auf einem ITO-beschichteten Glassubstrat hergestellt, um zu untersuchen, wie sich die Orientierung der Moleküle auf verschiedenen Oberflächen verhält. Abb.5.31 zeigt, dass das Substratmaterial für die Abscheidung der PTCTE-Moleküle ohne Aluminium die Gitterkonstanten *a*, *b* und *c* weder in der α - noch in der β -Phase wesentlich beeinflusst. Allerdings unterscheiden sich die Winkel α , β und γ für das ITO-Substrat von den anderen Substraten. Auf den ITO-Substraten erscheint der Winkel α größer, während die Winkel β und γ kleiner erscheinen. Da die Gitterkonstanten *a*, *b* und *c* unverändert bleiben, entsprechen kleinere Winkel β und γ einem geringeren Neigungswinkel. Die Verringerung des Winkels β im Fall von ITO steht im Einklang mit der Beobachtung, dass der (001)-Reflex in diesem Fall entlang der azimutalen Richtung im (q_r, q_z) -Raum verschmiert ist. Nach dem Hinzufügen einer Aluminiumschicht sind auch hauptsächlich beim ITO-Substrat Unterschiede zu beobachten. In diesem Fall ist die Gitterkonstante *c* der α -Phase deutlich größer als bei den

anderen Substratmaterialien, was auf einen kleineren Neigungswinkel hindeutet.

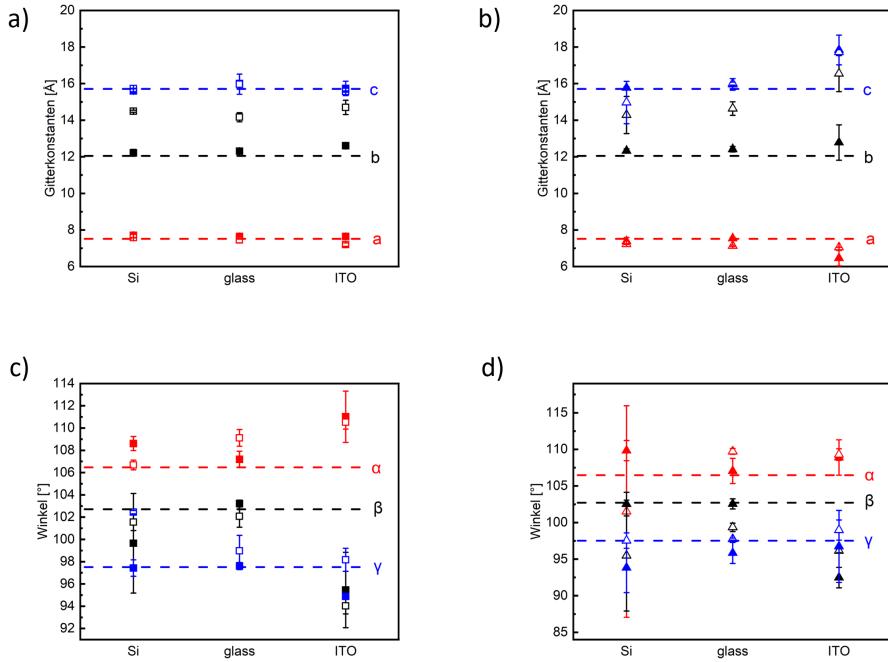


Abbildung 5.31.: (a, b) Substratabhängigkeit der Gitterkonstanten a (rot), b (schwarz) und c (blau) von (a) dem reinen PTCTE und (b) einer PTCTE-Schicht mit einer zusätzlichen Aluminiumschicht. (c, d) Substratabhängigkeit der Winkel der Elementarzelle α (rot), β (schwarz) und γ (blau) von (c) dem reinen PTCTE und (d) einer PTCTE-Schicht mit einer zusätzlichen Aluminiumschicht. Die α -Phase ist durch ausgefüllte Symbole dargestellt, die β -Phase durch hohle Symbole.

Darüber hinaus ist auch die Gitterkonstante b in der β -Phase deutlich größer. Diese Beobachtung steht im Einklang mit einem kleineren Neigungswinkel und einer breiteren Rotationsverteilung der Moleküle in der β -Phase, da die breitere Verteilung der Azimutwinkel die Abstände der Kolumnen in den Richtungen des \vec{b} - und \vec{c} -Vektors ausgleichen sollte. Der Vergleich der Bragg-Reflexionen (siehe Abb. 9.1, Anhang) zeigt auch, dass der (001)-Reflex der Proben auf einem ITO-Substrat im Vergleich zu allen anderen Substraten entlang der azimutalen Richtung deutlich breiter ist. Dies deutet auf eine breitere Orientierungsverteilung der kristallographischen Ebene in Bezug auf die Substratoberfläche hin, was möglicherweise auch Auswirkungen auf die optoelektronischen Eigenschaften hat. Da durch das Aufdampfen zwei verschiedene Phasen von PTCTE auftreten, kann noch untersucht werden, in welchem Verhältnis diese Phasen vorliegen. Zur Beantwortung dieser Frage wurde das GIWAXS-Signal beispielsweise über q_z von $0,7 \text{ \AA}^{-1}$ bis $0,8 \text{ \AA}^{-1}$ integriert. Das Integrationsintervall hängt von der Position der Reflexe ab, aber beide müssen vollständig bedeckt sein. Das Ergebnis der Integration liefert die Intensitätsverteilung entlang q_r in der Nähe des (010)-Reflexes. Unter der Annahme eines ähnlichen Strukturfaktors für die α -Phase und die β -Phase wird die vom Hintergrund subtrahierte Peakfläche mit dem relativen Vorkommen der jeweiligen Phase korreliert. Abb. 5.32 (b) zeigt, dass der Anteil der β -Phase bei einer Aufdampfrate von $1,2 \text{ \AA/s}$ dominiert. Im Prinzip könnte die Substratoberfläche verschiedene Phasen entlang der Wachstumsrichtung des Films induzieren. Durch Variation des Einfallswinkels zwischen $0,1^\circ$ und $0,18^\circ$ wurde jedoch kein Einfluss der unterschiedlichen Eindringtiefe auf das Verhältnis zwischen der α - und der β -Phase festgestellt.

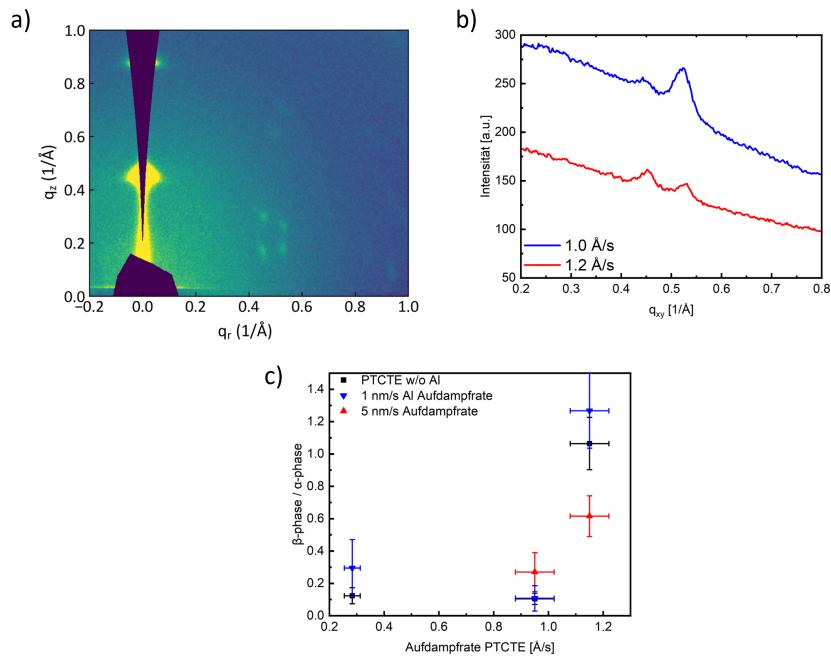


Abbildung 5.32.: (a) GIWAXS-Diffraktogramm der reinen PTCTE-Schicht auf einem Glassubstrat. Das weiße Rechteck zeigt die integrierte Fläche der (010)-Beugungspeaks. (b) Integrierte Intensität von zwei Proben mit einer PTCTE-Aufdampfrate von 1,0 Å/s (blau) bzw. 1,2 Å/s (rot). (c) Verhältnis der β - und α -Phase in Abhängigkeit von der PTCTE-Aufdampfrate.

Da die Kolumnen parallel zum Substrat verlaufen, wird erwartet, dass die Intensität des senkrecht zur OLED-Oberfläche emittierten Lichts mit zunehmendem Neigungswinkel zunimmt. Eine höhere Effizienz wurde jedoch bei einer niedrigeren Aufdampfrate festgestellt, bei der die α -Phase dominierte, die einen geringeren Neigungswinkel als die β -Phase aufwiesen hat. Daraus lässt sich schließen, dass die dichtere Packung der α -Phase, die bei einer langsamen Aufdampfrate erreicht wird, wichtiger als der leichte Vorteil eines größeren Neigungswinkels ist, der bei der β -Phase auftritt.

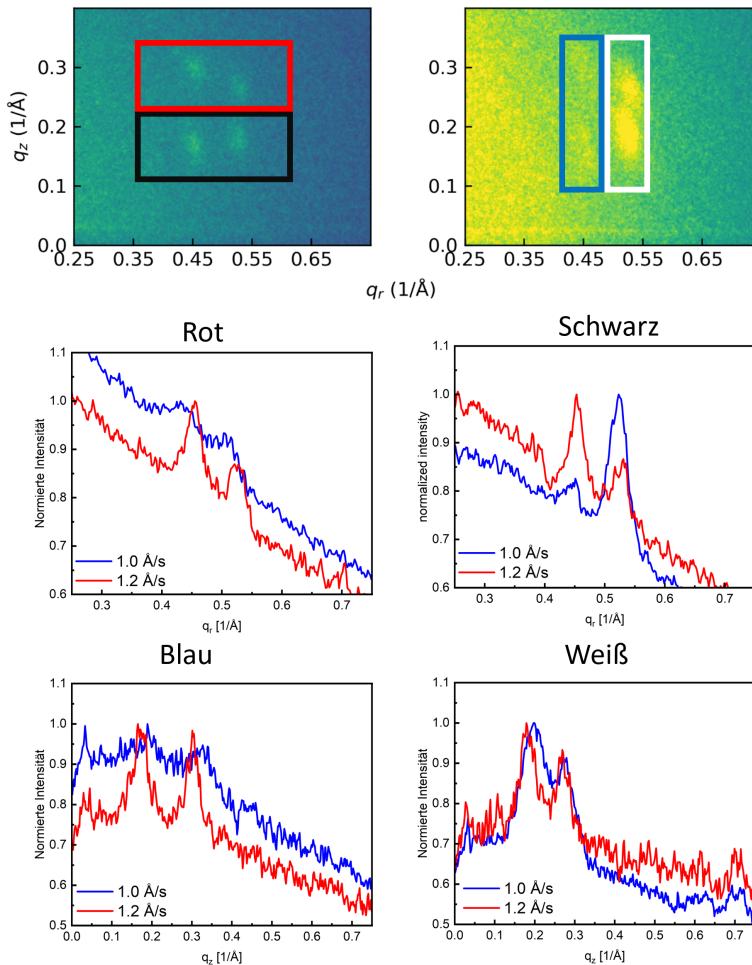


Abbildung 5.33.: Intensitätsverhältnis der (010)-Reflexe für Proben mit einer PTCTE-Aufdampfrate unter 1 \AA/s (links) und über 1 \AA/s (rechts). Die normierten Intensitäten der beiden Reflexe in jedem farbigen Rechteck sind darunter dargestellt.

Der Einfluss der zusätzlichen aufgedampften Aluminiumschicht wurde untersucht, da das Substrat während der Aluminiumabscheidung erhitzt wurde, was die Struktur und die Ausrichtung der organischen Phase beeinflussen könnte (siehe Abb. 5.32 (c)). Es zeigt sich, dass dieser Effekt beim Temvern den Anteil der α -Phase, der bei PTCTE-Aufdampfraten $< 1 \text{ \AA/s}$ anfänglich erreicht wird, teilweise verringern kann, was zu einem leichten Anstieg des Anteils der β -Phase führt (siehe Abb. 5.33). Bei einer PTCTE-Aufdampfrate von $> 1 \text{ \AA/s}$, die anfänglich einen größeren Anteil der β -Phase ergibt, hat die Abscheidung von Aluminium mit einer hohen Aufdampfrate jedoch einen Tem-

pereffekt, der die Bildung der α -Phase fördert. Aus früheren Messungen von Seguy et al.⁵ ist bekannt, dass die Kolumnenachsen in Einkristallen entlang des Elementarzellenvektors \vec{a} ausgerichtet sind, während der Direktor, das heißt die durchschnittliche Ausrichtung der Achsen senkrecht zur Molekülebene, einen Neigungswinkel von etwa 25° gegenüber der a -Achse aufweist.⁵ Unter der Annahme, dass der Direktor in den gemessenen Proben entlang der [3,-1,1]-Achse ausgerichtet ist, deuten Berechnungen für die leicht deformierten Elementarzellen in den dünnen Filmen, die mittels GIWAXS nachgewiesen wurden, auf einen Neigungswinkel von etwa 30° für die α -Phase hin. Der Neigungswinkel in der β -Phase nimmt mit zunehmender PTCTE-Aufdampfrate zu, und der Neigungswinkel auf ITO-Substraten scheint kleiner zu sein als auf unbeschichteten Glas- oder Siliziumsubstraten.

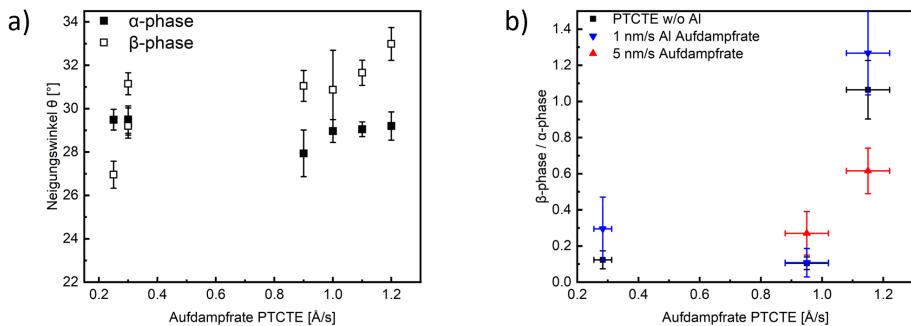


Abbildung 5.34.: (a) Neigungswinkel Θ in Abhängigkeit von der PTCTE-Aufdampfrate für die α -Phase (gefüllte Symbole) und die β -Phase (hohle Symbole). (b) Verhältnis der β -Phase zur α -Phase in Abhängigkeit von der PTCTE-Aufdampfrate.

5.2.4. Berechnung des Neigungswinkels über die winkelabhängige Photolumineszenz

Die Bestimmung der Orientierung der PTCTE Moleküle innerhalb der gebildeten Kolumnen kann, wie im Kapitel 5.2.3 beschrieben, über eine GIWAXS-Messung erfolgen. Da dies jedoch entweder sehr aufwendig und zeitintensiv aufgrund der dünnen Schichten ist, wird im folgenden Kapitel beschrieben, wie aus den gemessenen Photolumineszenz-Messungen der Neigungswinkel berechnet werden kann. Dazu müssen jedoch zunächst einige Annahmen getroffen werden. Die erste wichtige Annahme dabei ist, ob die Kolumnen homöotrop oder planar zum Substrat orientiert sind. Anschließend wird das Laborkoordinatensystem gemäß Abb. 5.35 definiert.

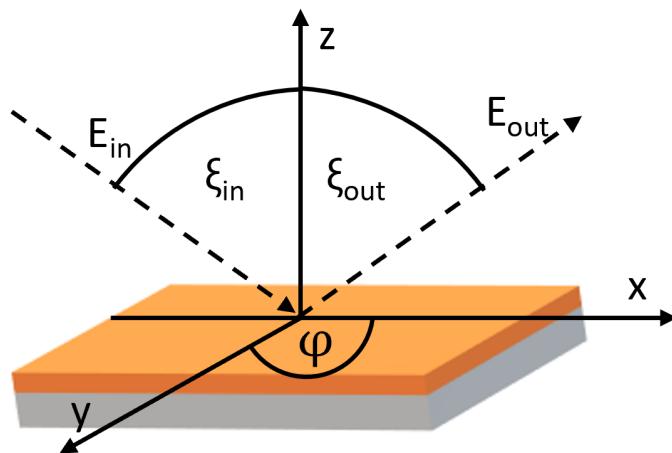


Abbildung 5.35.: Schematische Abbildung des Laborkoordinatensystems mit den Achsen x , y und z . ξ_{in} und ξ_{out} liegen in der x -, z -Ebene. Die Kolumnenachsen sind um den Winkel φ ohne Vorzugsorientierung in der x -, y -Ebene angeordnet.

Es wird davon ausgegangen, dass das eingestrahlte Licht unpolarisiert mit einem festen Einfallswinkel von $\xi_{in} = 44^\circ$ auf die Probe trifft. Der Winkel ξ_{out} (Analysator) wird variiert. Die Streuebene entspricht der x , z -Ebene. Die Polarisation des detektierten Lichts erfolgt in der x , y -Ebene. Anschließend kann die Anregungseffizienz bestimmt werden. Diese beschreibt, in welchem Maße die Moleküle aufgrund ihrer Lage zum eingestrahlten Licht absorbieren.

Anregungseffizienz: Auch für die Berechnung der Anregungseffizienz müssen zunächst Annahmen getroffen werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Kolumnen parallel zum Substrat in der x , y -Ebene liegen und dass der Azimutwinkel φ keine Vorzugsrichtung besitzt (in-plane-powder). Die Moleküle sind um den Winkel Θ zur Kolumnenachse geneigt. Die Übergangsdiopolmomente sind gleichmäßig senkrecht zur Kolumnenachse verteilt.

(a) Eingestrahltes elektrisches Feld im lokalen Koordinatensystem ($\tilde{z} \equiv$ Ausbreitungsrichtung):

$$\tilde{\vec{E}}_{in} = E_0 \cdot \begin{pmatrix} \sin(\tilde{\varphi}) \\ \cos(\tilde{\varphi}) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

Die Transformation dieses lokalen Koordinatensystems in das Laborkoordinatensystem erfolgt durch die Drehung des Laborkoordinatensystems um den Winkel ξ_{in} .

$$M_1 = \begin{pmatrix} \cos(\xi_{in}) & 0 & \sin(\xi_{in}) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(\xi_{in}) & 0 & \cos(\xi_{in}) \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

$$\vec{E}_{in} = M_1 \cdot \tilde{\vec{E}}_{in} = \begin{pmatrix} \cos(\xi_{in})\sin(\tilde{\varphi}) \\ \cos(\tilde{\varphi}) \\ \sin(\xi_{in})\sin(\tilde{\varphi}) \end{pmatrix} \cdot E_0$$

(b) Richtung des Übergangsdiopolmoments in einem lokalen Koordinatensystem ($\tilde{z} \equiv$ Kolumnenachse): Da die Moleküle um den Winkel Θ zur lokalen \tilde{z} -Achse verkippt sind, werden diese zunächst um den Winkel Θ um die \tilde{x} -Achse gekippt.

$$M_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\Theta) & \sin(\Theta) \\ 0 & \sin(\Theta) & \cos(\Theta) \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

$$\tilde{\vec{p}} = p_0 \cdot \begin{pmatrix} \sin(\tilde{\varphi}) \\ \cos(\tilde{\varphi}) \\ 0 \end{pmatrix} \cdot M_2 = \begin{pmatrix} \sin(\tilde{\varphi}) \\ \cos(\Theta)\cos(\tilde{\varphi}) \\ \sin(\Theta)\cos(\tilde{\varphi}) \end{pmatrix}$$

Die Transformation dieses lokalen Koordinatensystems in das Laborkoordinatensystem erfolgt durch die Drehung um 90° um die lokale x -Achse und Drehung um den Winkel φ um die z -Achse.

$$\begin{aligned}
 M_3 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\
 M_4 &= \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & -\sin(\varphi) & 0 \\ \sin(\varphi) & \cos(\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 \vec{p} &= M_3 \cdot M_4 \cdot \vec{\tilde{p}} = M_4 \begin{pmatrix} \sin(\tilde{\varphi}) \\ -\sin(\Theta)\cos(\tilde{\varphi}) \\ \cos(\Theta)\cos(\tilde{\varphi}) \end{pmatrix} \\
 \vec{p} &= \begin{pmatrix} \cos(\varphi)\sin(\tilde{\varphi}) + \sin(\varphi)\sin(\Theta)\cos(\tilde{\varphi}) \\ \sin(\varphi)\sin(\tilde{\varphi}) - \cos(\varphi)\sin(\Theta)\cos(\tilde{\varphi}) \\ \cos(\Theta)\cos(\tilde{\varphi}) \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{5.8}$$

Die Anregungseffizienz (I_{in}) kann über das Skalarprodukt des eingestrahlten elektrischen Feldes \vec{E}_{in} und der Richtung des Übergangsdipolmoments \vec{p} bestimmt werden.

$$\begin{aligned}
 I_{in} \propto (\vec{p} \cdot \vec{E}_{in})^2 &= (\cos(\xi_{in})\sin(\tilde{\varphi})\cos(\varphi)\sin(\tilde{\varphi}) + \cos(\xi_{in})\sin(\tilde{\varphi})\sin(\varphi)\sin(\Theta)\cos(\tilde{\varphi}) \\
 &\quad + \cos(\tilde{\varphi})\sin(\varphi)\sin(\tilde{\varphi}) - \cos(\tilde{\varphi})\cos(\varphi)\sin(\Theta)\cos(\tilde{\varphi}) \\
 &\quad + \sin(\xi_{in})\sin(\tilde{\varphi})\cos(\Theta)\cos(\tilde{\varphi}))^2
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

Da davon ausgegangen wird, dass die Übergangsdipolmomente um die Kolumnenachse keine Vorzugsrichtung aufweisen, die Kolumnen keine Vorzugsrichtung auf dem Substrat besitzen (in-plane powder) und die Proben mit unpolarisiertem Licht angeregt werden, beträgt die Anregungseffizienz in Abhängigkeit vom Winkel des Anregungslasers zur Probennormalen ξ_{in} und des Neigungswinkels Θ

$$\begin{aligned}
 I_{in}(\xi_{in}, \Theta) &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi (\vec{p} \cdot \vec{E}_{in})^2 d\varphi d\tilde{\varphi} d\tilde{\varphi} \\
 I_{in}(\xi_{in}, \Theta) &= \frac{1}{16} + \frac{1}{16}\cos^2(\xi_{in}) + \frac{1}{8}\sin^2(\xi_{in}) + \frac{1}{16}\cos^2(\Theta) \\
 &\quad + \frac{1}{16}\cos^2(\Theta)\cos^2(\xi_{in}) + \frac{1}{8}\cos^2(\xi_{in})\sin^2(\Theta) \\
 &\quad + \frac{1}{8}\sin^2(\Theta) + \frac{1}{8}\sin^2(\xi_{in})\cos^2(\Theta).
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

Emmissionseffizienz: Die Berechnung der Emissionseffizienz verläuft analog zur Anregungseffizienz. Es ändert sich jedoch der Winkel ξ_{in} zu ξ_{out} , bei dem es sich um den Winkel der Probennormalen zum Detektor handelt. Außerdem wird nicht mehr von unpolarisiertem Licht ausgegangen, da das emittierte Licht vor dem Detektor zunächst durch einen Polarisator gelangen muss. Somit lässt sich zwischen den beiden Polarisationen TE ($\tilde{\varphi} = 90^\circ$) und TM ($\tilde{\varphi} = 0^\circ$) unterscheiden.

$$\begin{aligned} I_{out, TE}(\Theta) &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\vec{p} \cdot \vec{E}_{out})^2 d\varphi d\tilde{\varphi} \\ I_{out, TE}(\Theta) &= \frac{1}{8} + \frac{1}{8} \cos^2(\Theta) + \frac{1}{4} \sin^2(\Theta) \end{aligned} \quad (5.11)$$

Die Emissionseffizienz des TE polarisierten Lichts ist nur vom Neigungswinkel Θ abhängig. Die Emissionseffizienz des TM polarisierten Lichts ist im Gegensatz dazu mit

$$\begin{aligned} I_{out, TM}(\xi_{out}, \Theta) &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\vec{p} \cdot \vec{E}_{out})^2 d\varphi d\tilde{\varphi} \\ I_{out, TM}(\xi_{out}, \Theta) &= \frac{1}{8} \cos^2(\xi_{out}) + \frac{1}{4} \sin^2(\xi_{out}) + \frac{1}{8} \cos^2(\xi_{out}) \cos^2(\Theta) \\ &\quad + \frac{1}{4} \cos^2(\xi_{out}) \sin^2(\Theta) + \frac{1}{4} \sin^2(\xi_{out}) \cos^2(\Theta) \end{aligned} \quad (5.12)$$

nicht nur vom Neigungswinkel, sondern auch vom Winkel des Detektors zur Probennormalen ξ_{out} abhängig (siehe Abb. 5.36 (a)).

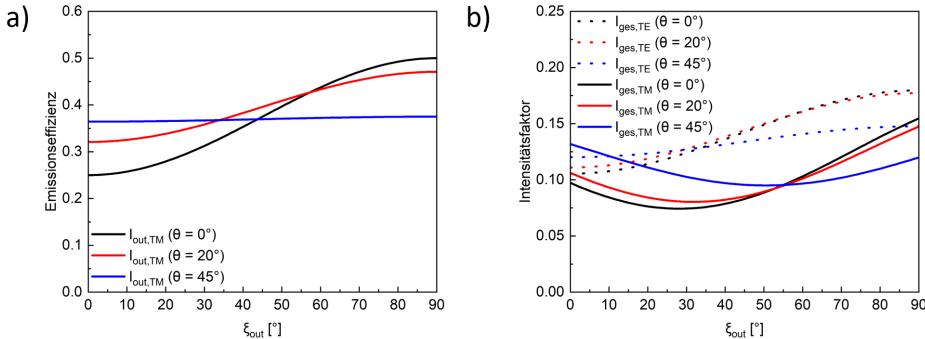


Abbildung 5.36.: (a) Emissionseffizienz bei einer TM-Polarisation, einem Neigungswinkel von 0° (schwarz), 20° (rot), 45° (blau) und planarer Orientierung der Kolumnen in Abhängigkeit zum Winkel ξ_{out} . (b) Intensitätsfaktor bei einer TE- (gepunktete Linie) und TM- (durchgezogene Linie) Polarisation bei einem Neigungswinkel von 0° (schwarz), 20° (rot), 45° (blau) und planarer Orientierung der Kolumnen in Abhängigkeit zum Winkel ξ_{out} .

Intensitätsfaktor: Durch Multiplikation der Anregungseffizienz und der Emissionseffizienz kann anschließend ein Intensitätsfaktor erhalten werden. Dieser hängt bei einem bekannten Winkel des Anregungslights zur Probennormalen ($\xi_{in} = 44^\circ$) und einem bekannten Winkel des Detektors zur Probennormalen ξ_{out} nur noch vom Neigungswinkel Θ ab.

Durch die Verwendung des Intensitätsfaktors für die Simulation der theoretischen Intensitäten in Abhängigkeit vom Neigungswinkel kann dieser, wie in Abb. 5.37 zu sehen ist, ebenfalls über die winkelabhängige Photolumineszenz-Messung bestimmt werden.

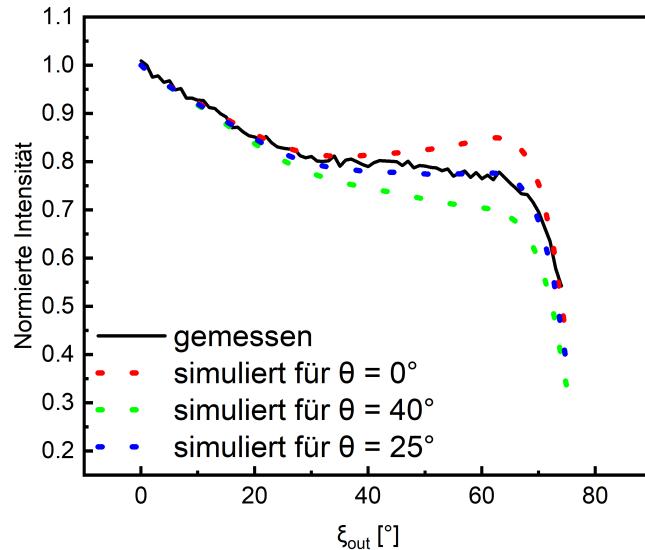


Abbildung 5.37.: Gemessene Intensität in Abhängigkeit vom Winkel ξ_{out} des Detektors zur Probennormalen (schwarz). Simulierte Intensitäten für die Neigungswinkel $\Theta = 0^\circ$ (rot), $\Theta = 40^\circ$ (grün) und $\Theta = 25^\circ$ (blau) für die Probe mit einer PTCTE-Aufdampfrate von $1,0 \text{ \AA/s}$ und einer Aluminium-Aufdampfrate von 50 \AA/s .

5.2.5. Theoretische Berechnung des Neigungswinkels für eine homöotrope Orientierung

Der Neigungswinkel kann auch für den hypothetischen Fall einer homöotropen Orientierung durch winkelabhängige Photolumineszenz bestimmt werden. Es wird jedoch vorausgesetzt, dass die Säulen senkrecht zur Substratoberfläche stehen.

Anregungseffizienz für homöotrope Orientierung: Für die Berechnung der Anregungseffizienz müssen in diesem Fall andere Annahmen getroffen werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Kolumnen senkrecht zum Substrat stehen. Die Moleküle sind um den Winkel Θ zur Kolumnenachse geneigt. Die Übergangsdiopolmomente sind gleichmäßig senkrecht zur Kolumnenachse verteilt.

(a) Eingestrahltes elektrisches Feld im lokalen Koordinatensystem ($\tilde{z} \equiv$ Ausbreitungsrichtung): Das eingestrahlte elektrische Feld berechnet sich wie nach Gl. 5.6.

(b) Richtung des Übergangsdiopolmoments in einem lokalen Koordinatensystem ($\tilde{z} \equiv$ Kolumnenachse): Da auch hier die Moleküle um den Winkel Θ zur lokalen \tilde{z} -Achse verkippt sind, werden diese zunächst um den Winkel Θ um die \tilde{y} -Achse gekippt.

$$M_2 = \begin{pmatrix} \cos(\Theta) & 0 & \sin(\Theta) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\Theta) & 0 & \cos(\Theta) \end{pmatrix} \quad (5.13)$$

$$\tilde{\vec{p}} = p_0 \cdot \begin{pmatrix} \sin(\tilde{\varphi}) \\ \cos(\tilde{\varphi}) \\ 0 \end{pmatrix} \cdot M_2 = \begin{pmatrix} \cos(\Theta)\sin(\tilde{\varphi}) \\ \sin(\tilde{\varphi}) \\ -\sin(\Theta)\cos(\tilde{\varphi}) \end{pmatrix}$$

Die Transformation dieses lokalen Koordinatensystems in das Laborkoordinatensystem erfolgt durch die Drehung um den Winkel φ um die z -Achse.

$$M_3 = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & -\sin(\varphi) & 0 \\ \sin(\varphi) & \cos(\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.14)$$

$$\vec{p} = M_3 \cdot \tilde{\vec{p}} = \begin{pmatrix} \cos(\varphi)\cos(\Theta)\cos(\tilde{\varphi}) - \sin(\varphi)\cos(\tilde{\varphi}) \\ \sin(\varphi)\cos(\Theta)\cos(\tilde{\varphi}) + \cos(\varphi)\sin(\tilde{\varphi}) \\ -\sin(\Theta)\cos(\tilde{\varphi}) \end{pmatrix}$$

Somit kann die I_{in} über das Skalarprodukt des eingestrahlten elektrischen Feldes \vec{E}_{in} und der Richtung des Übergangsdiopolmoments \vec{p} bestimmt werden.

$$\begin{aligned}
 I_{in} \propto (\vec{p} \cdot \vec{E}_{in})^2 = & (\cos(\xi_{in}) \cos(\tilde{\varphi}) \cos(\varphi) \cos(\Theta) \cos(\tilde{\varphi}) - \cos(\xi_{in}) \cos(\tilde{\varphi}) \sin(\varphi) \sin(\tilde{\varphi}) \\
 & + \sin(\tilde{\varphi}) \sin(\varphi) \cos(\Theta) \cos(\tilde{\varphi}) + \sin(\tilde{\varphi}) \cos(\varphi) \sin(\tilde{\varphi}) \\
 & - \sin(\xi_{in}) \cos(\tilde{\varphi}) \sin(\Theta) \cos(\tilde{\varphi}))^2
 \end{aligned} \tag{5.15}$$

Auch im homöotropen Fall wird davon ausgegangen, dass die Übergangsdipolmomente um die Kolumnenachse keine Vorzugsrichtung besitzen, die Kolumnen keine Vorzugsrichtung auf dem Substrat aufweisen und die Proben mit unpolarisiertem Licht angeregt werden. Somit beträgt die Anregungseffizienz in Abhängigkeit vom Winkel des Anregungslasers zur Probennormalen ξ_{in} und des Neigungswinkels Θ

$$\begin{aligned}
 I_{in}(\xi_{in}, \Theta) &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi (\vec{p} \cdot \vec{E}_{in})^2 d\varphi d\tilde{\varphi} d\tilde{\varphi} \\
 I_{in}(\xi_{in}, \Theta) &= \frac{1}{8} + \frac{1}{8} \cos^2(\Theta) \cos^2(\xi_{in}) + \frac{1}{8} \cos^2(\xi_{in}) \\
 &+ \frac{1}{8} \cos^2(\Theta) + \frac{1}{2} \sin^2(\Theta) \sin^2(\xi_{in}).
 \end{aligned} \tag{5.16}$$

Emmissionseffizienz im Fall homöotroper Orientierung: Die Berechnung der Emmissionseffizienz verläuft bei der homöotropen Orientierung ebenfalls analog zur Anregungseffizienz. Auch hier ändert sich aber der Winkel ξ_{in} zu ξ_{out} , bei dem es sich um den Winkel der Probennormalen zum Detektor handelt. Außerdem wird auch hier nicht mehr von unpolarisiertem Licht ausgegangen, da das emittierte Licht vor dem Detektor zunächst durch einen Polarisator gelangen muss. Es lässt sich somit zwischen den beiden Polarisierungen TE ($\tilde{\varphi} = 90^\circ$) und TM ($\tilde{\varphi} = 0^\circ$) unterscheiden.

$$\begin{aligned}
 I_{out, TE}(\Theta) &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\vec{p} \cdot \vec{E}_{out})^2 d\varphi d\tilde{\varphi} \\
 I_{out, TE}(\Theta) &= \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \cos^2(\Theta)
 \end{aligned} \tag{5.17}$$

Die Emmissionseffizienz des TE polarisierten Lichts ist auch bei einer homöotropen Orientierung nur vom Neigungswinkel Θ abhängig. Die Emmissionseffizienz des TM polarisierten Lichts ist im Gegensatz dazu mit

$$\begin{aligned}
 I_{out, TM}(\xi_{out}, \Theta) &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\vec{p} \cdot \vec{E}_{out})^2 d\varphi d\tilde{\varphi} \\
 I_{out, TM}(\xi_{out}, \Theta) &= \frac{1}{4} \cos^2(\xi_{out}) \cos^2(\Theta) + \frac{1}{4} \cos^2(\xi_{out}) + \frac{1}{2} \sin^2(\xi_{out}) \sin^2(\Theta)
 \end{aligned} \tag{5.18}$$

ebenfalls nicht nur vom Neigungswinkel, sondern auch vom Winkel des Detektors zur Probennormalen ξ_{out} abhängig.

Intensitätsfaktor im Fall homöotroper Orientierung: Der vom Neigungswinkel abhängige Intensitätsfaktor kann durch die Multiplikation der Anregungseffizienz und der Emissionseffizienz erhalten werden, da auch in diesem Fall die Winkel des Anregungslights zur Probennormalen ($\xi_{in} = 44^\circ$) und der Winkel des Detektors zur Probennormalen ξ_{out} nur noch vom Neigungswinkel Θ abhängig sind.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde zunächst untersucht, wie gut sich Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic tetraethyl ester (PTCTE) als flüssigkristallines Emitter-Material eignet. Dazu wurden die Photolumineszenz und die Elektrolumineszenz des PTCTE untersucht. Die Moleküle zeigten dabei eine bevorzugte horizontale Ausrichtung des Übergangsdipolmoments und eine reine Excimer-Emission, jedoch auch eine relativ niedrige Quantenausbeute der Photolumineszenz. Durch die Dotierung von PTCTE in verschiedene Wirtsmaterialien wurde die Quantenausbeute der Photolumineszenz erhöht und aufgrund der unterdrückten molekularen Clusterbildung die Emission aus dem Singulett-Zustand beobachtet. Zusätzlich scheint es so, als ob eine effiziente Unterdrückung der Excimer-Emission wichtig ist, um eine hohe Quantenausbeute der Photolumineszenz zu erreichen. Nachdem die Dotierung des PTCTE in ein Wirtsmaterial eine sichtbare Verbesserung der Effizienz gezeigt hat, wurde das PTCTE in Wirts-Gast-Systeme eingebaut, welche dem neusten Stand der Technik entsprechend auch dotierte leitende sowie zusätzliche ladungsträgerblockierende Schichten enthielten. Dadurch hatten sich die elektrische Effizienz und die strahlenden Übergänge, im Vergleich zu einfachen Doppelschicht-OLED, verbessert. Unter Verwendung eines Co-Wirts aus TCTA:TPBi wurde auch eine maximale externe Quantenausbeute von 0,89 % gemessen. Ein Vergleich mit den hergestellten OLEDs, welche auf dem phosphoreszierenden Emittermaterial $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ beruhen, zeigte zwar eine deutlich schlechtere externe Quantenausbeute des PTCTE. Die erreichten Leuchtdichten waren dennoch auf einem ähnlichen Niveau. Zukünftige Untersuchungen sollten sich auf die Verbesserung der OLED-Leistung mit TPBi als Wirtsmaterial konzentrieren, da hierfür die höchste Quantenausbeute der Photolumineszenz der untersuchten Wirtsmaterialien gemessen wurde. Für diese OLEDs mit einem TPBi-Wirt sollten jedoch andere elektronenblockierende Materialien getestet werden, um die Locheinjektion in die Emitterschicht zu optimieren. Durch passendere Energieniveaus der elektronenblockierenden Schicht sollte es zu einer ausgeglichenen Ladungsbilanz kommen, welche die Rekombination innerhalb der Emitterschicht verbessert. Dadurch sollte es möglich sein, die externe Quantenausbeute noch einmal deutlich zu erhöhen. Aufgrund des breiten Emissionsspektrums besitzt PTCTE auch ein großes Potenzial für die Herstellung einfacher weißer OLEDs mit guter Farbwiedergabe, auch ohne die Verwendung zusätzlicher Emitter.

Die Untersuchung der Orientierung des reinen PTCTE mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) hat gezeigt, dass sich durch die Verwendung des thermischen Ver-

dampfens im Vakuum (TVD) eine bessere einheitliche Orientierung erreichen lässt, als durch das Aufschleudern. Es hat sich allerdings auch herausgestellt, dass trotz der dicht gepackten Moleküle nach dem Aufdampfen auch unter einer Aluminiumschicht eine Umstrukturierung der Moleküle stattfinden kann. Zusätzlich hat sich ergeben, dass auch das Aufdampfen der Aluminiumschicht schon dafür sorgen kann, dass es zu einer Umstrukturierung der Moleküle kommt. Dennoch wird dieser Vorgang durch die aufgedampfte Aluminiumschicht etwas unterdrückt, wenn die Probe anschließend bei hohen Temperaturen behandelt wird.

Der Zusammenhang der Orientierung von PTCTE mit der Effizienz der hergestellten OLEDs, die diese Verbindung als Emitter-Material enthalten, hat gezeigt, dass die beste Leuchtdichte bei einer niedrigen Aufdampfrate vom PTCTE von $0,2 \text{ \AA/s}$ erreicht wurde, was mit einem niedrigen Anisotropiefaktor zusammenfällt. Letzterer deutet auf eine Ausrichtung der Übergangsdipolmomente parallel zum Substrat hin, was eine effiziente Auskopplung des emittierten Lichts begünstigt. Eine niedrige Aufdampfrate korrelierte bei den Untersuchungen jedoch auch mit einer höheren Schleusenspannung. Die Röntgenweitwinkelstreuung unter streifendem Einfall (GIWAXS) zeigt, dass es bei dem Aufdampfprozess des PTCTE zur Bildung von zwei koexistierenden Phasen kommen kann, von denen eine (α -Phase) aus früheren Studien an Einkristallen bekannt ist,⁵ während die zweite Phase (β -Phase) bisher nicht beobachtet wurde. Die Gitterkonstanten a , b und c der α -Phase sind im Wesentlichen unabhängig von der PTCTE-Aufdampfrate. Die Winkel der Elementarzelle der β -Phase hängen jedoch von der PTCTE-Aufdampfrate ab. Untersuchungen der Elementarzelle der β -Phase zeigen auch, dass die Verteilung der Azimutwinkel der Moleküle innerhalb der Säulen breiter ist als bei der α -Phase, was mit einem größeren Säulenabstand einhergeht. Darüber hinaus ist der Neigungswinkel Θ tendenziell größer als in der α -Phase. Aufdampfraten von $> 1 \text{ \AA/s}$ fördern die Bildung der β -Phase. Zusammenfassend lässt sich die bei den optoelektronischen Messungen beobachtete bessere Effizienz bei einer niedrigen Aufdampfrate von $0,2 \text{ \AA/s}$ durch das Zusammentreffen eines großen Anteils der α -Phase und eines kleinen Anisotropiefaktors a erklären, das heißt durch eine Ausrichtung der Übergangsdipolmomente, die die Lichtextraktion erleichtert. Im Gegensatz dazu könnten die Koexistenz zweier Phasen und der große Anteil der β -Phase, der bei hohen Aufdampfraten des PTCTE auftritt, die Gesamteffizienz der OLED in einem Maße beeinträchtigen, das den potenziellen Vorteil eines niedrigen Anisotropiefaktors überwiegt. Dieses Auftreten der β -Phase von PTCTE sollte vermieden werden, wenn eine hohe Effizienz der OLEDs mit PTCTE angestrebt wird. Die Ergebnisse deuten auch darauf hin, dass eine langsame Aufdampfrate der organischen Schicht für diesen Zweck von Vorteil ist.

Die Untersuchung der Emitterschicht (EML) ist für die Herstellung effizienter OLEDs besonders wichtig. Die Verwendung des Anisotropiefaktors als Maßeinheit ist für die Untersuchung der Übergangsdipolmomente zwar ein guter Anhaltspunkt, die genaue

6. Zusammenfassung und Ausblick

Orientierung der flüssigkristallinen Moleküle innerhalb einer Kolumnen konnte dadurch jedoch nicht gemessen werden. Erst durch die Untersuchung der Probe mittels GIWAXS war eine genaue Untersuchung der Struktur und der Orientierung möglich. Dennoch konnte zumindest der Neigungswinkel Θ durch die winkelabhängige Photolumineszenz-Messung für eine Orientierung der Kolumnen parallel zum Substrat bestimmt werden. Eine Ausrichtung der Kolumnen senkrecht zum Substrat (homöotrope Orientierung) wurde in den hier durchgeführten Experimenten nicht beobachtet. Auch für diesen Fall homöotroper Orientierung wurde aber ein theoretischer Ansatz zur Interpretation der Winkelabhängigkeit der Photolumineszenz bei einer homöotropen Orientierung hergeleitet.

Teil II.

Anhang

7. Python-Code zur Berechnung der Leuchtdichte und der externen Quantenausbeute

```
1 ##########
2 ### Skript zur Berechnung der EQE, LE, CE der OLEDs #####
3 #########
4
5 from os import listdir
6 import math
7 import numpy as np
8 import scipy
9
10 #####
11 ###Daten###
12 #####
13
14 ## Eingabe der Daten
15 print('Eingabe der Parameter der OLED und der Messung:')
16 area = float(input('Aktive Flaeche der OLED [mm2]: ')) # mm2; Aktive
   Flaeche der OLED
17 distance = float(input('Distanz zwischen der OLED und der Photodiode [
   mm]: ')) # mm; Distanz zwischen der OLED und der Photodiode
18
19 ## Daten und Konstanten
20 PDarea = 0.00000121 # m2; Flaeche der Photodiode
21 PDres = 1e6 # Ohm; Widerstand des Transimpedanzverstaerkers zum
   umwandeln des Photostroms zur Photospannung
22 Km = 683 # lm/W; Maximalwert des photochemischen
   Strahlungsaequivalents
23 h=6.62606896e-34 # Js
24 c=299792458 # m/s
25 e=1.602176462e-19 # As
26
27 #####
28 ###Eingabe der Messdaten ###
29 #####
30
31
```

```

32 ## Auslesen von V(lambda), sensitivitaet der Photodiode, und der CIE
33 Normkurven
34 wavelength=np.loadtxt("/Users/David/Desktop/norm/Basic_data.txt")[:,0]
35 # Ordner mit den Basic_data und normCurves Daten
36 Vlambda=np.loadtxt("/Users/David/Desktop/norm/Basic_data.txt")[:,1] #
37 # Ordner mit den Basic_data und normCurves Daten
38 PDsens=np.loadtxt("/Users/David/Desktop/norm/Basic_data.txt")[:,2] #
39 # Ordner mit den Basic_data und normCurves Daten
40 XCIE=np.loadtxt("/Users/David/Desktop/norm/NormCurves_400-800.txt")[:,2] #
41 # Ordner mit den Basic_data und normCurves Daten
42 YCIE=np.loadtxt("/Users/David/Desktop/norm/NormCurves_400-800.txt")[:,3] #
43 # Ordner mit den Basic_data und normCurves Daten
44 ZCIE=np.loadtxt("/Users/David/Desktop/norm/NormCurves_400-800.txt")[:,4] #
45 # Ordner mit den Basic_data und normCurves Daten
46
47 data=listdir('/Users/David/Desktop/data') # Listet alle Files im
48 Ordner data # Ordner mit den IVL und EL-Spektrum Daten
49 def testivl(IVL):
50     return (IVL.endswith('.txt'))
51 IVLfiles=filter(testivl, data) # Zeigt nur die IVL Daten im Ordner
52 data
53 IVLfiles=list(IVLfiles) # Wandelt die Daten in eine Liste
54 IVLfiles.sort() # Sortiert die Daten
55
56 ## Schleife fuer die IVL Daten
57 for diode in IVLfiles:
58     f = diode.split ('.txt')[0] # Name fuer jeden Pixel
59     g = diode.split ('P')[0]
60     ## Auslesen der IVL Daten und Spektren
61     voltage=np.loadtxt('/Users/David/Desktop/data/'+f+'.txt',skiprows
62     =2)[:,0] # Gemessene Spannung der OLED # Ordner mit den IVL und
63     # EL-Spektrum Daten
64     current=np.loadtxt('/Users/David/Desktop/data/'+f+'.txt',skiprows
65     =2)[:,1] # Gemessene Stromstaerke der OLED # Ordner mit den IVL
66     # und EL-Spektrum Daten
67     PDvoltage=abs(np.loadtxt('/Users/David/Desktop/data/'+f+'.txt',
68     skiprows=2)[:,2]) # Gemessene absolute Photospannung # Ordner
69     mit den IVL und EL-Spektrum Daten
70     specwl=np.loadtxt('/Users/David/Desktop/data/'+g+'_spec.asc')[:,0]
71     # Wellenlaenge des Spektrums # Ordner mit den IVL und EL-
72     # Spektrum Daten
73     rawspec=np.loadtxt('/Users/David/Desktop/data/'+g+'_spec.asc")
74    [:,1] # Intensitaet des Spektrums # Ordner mit den IVL und EL-
75     # Spektrum Daten
76
77 ######
78 ### Berechnungen ###
79 #####
80
81
82     ## Geometrische Berechnungen

```

```

63 PDradius = math.sqrt(PDarea / math.pi) # Berechnet den Radius der
64 Photodiode
65 sqsinalpha = PDradius**2 / ((distance*1e-3)**2 + PDradius**2) #
66 Berechnet das sin^2 des Öffnungswinkels zwischen der OLED und
67 der Photodiode / Detektiertes Licht der Photodiode bei einem
68 Lambertstrahler
69
70 ## Berechnung der Stromdichte
71 currentdensity=current*1e3/(area*1e-2) # Stromdichte in mA/cm2
72 abscurrentdensity=abs(currentdensity) # Absolute Stromdichte
73
74 ## Interpolation des EL-Spektrums und Bereinigung des Hintergrunds
75 background=sum(rawspec[750:800])/50 # Berechnet den Hintergrund
76 aus dem Durchschnitt der ersten 50 Werte des Spektrums
77 rawspecback=rawspec-background # Subtrahiert den Hintergrund vom
78 gemessenen Spektrum
79 spec=scipy.interp(wavelength, specwl, rawspecback) # Interpolation
80 des Spektrums im Wellenlängenbereich der Normkurven
81
82 ## Lambda(maximum) und CIE Koordinaten
83 for i, j in enumerate(rawspec):
84     if j == max(rawspec):
85         lambdamax=specwl[i]
86
87 X=sum(spec*XCIE)
88 Y=sum(spec*YCIE)
89 Z=sum(spec*ZCIE)
90 CIE=[0]*2
91 CIE[0]=X/(X+Y+Z)
92 CIE[1]=Y/(X+Y+Z)
93 CIEformatted = ('%+.2f, %.2f') % tuple(CIE)
94
95 ## Externe Quantenausbeute
96 Eavg = h*c/e*np.sum(spec*PDsens/wavelength)/np.sum(spec)*1e9 #
97 Berechnung der durchschnittlichen Quantenausbeute des Detektors
98 EQE = np.zeros(PDvoltage.shape)
99 for v in range(len(PDvoltage)):
100     if PDvoltage[v] > 0.0005: # Die externe Quantenausbeute wird
101         nur berechnet, wenn die Photodiode vernünftige Messwerte
102         liefert
103         EQE[v] = 100*PDvoltage[v]/PDres/sqsinalpha/current[v]/Eavg
104         # Berechnung der externen Quantenausbeute in %
105
106 ## Leuchtdichte
107 Rph=np.sum(spec*PDsens/wavelength)/np.sum(Vlambda*spec/wavelength)
108 # A/lm; Spektrale Empfindlichkeit
109 Lum = np.zeros(PDvoltage.shape)
110 for v in range(len(PDvoltage)):
111     if PDvoltage[v] > 0.0005: # Die Leuchtdichte wird nur
112         berechnet, wenn die Photodiode vernünftige Messwerte
113         liefert

```

7. Python-Code zur Berechnung der Leuchtdichte und der externen Quantenausbeute

7. Python-Code zur Berechnung der Leuchtdichte und der externen Quantenausbeute

```

137
138     t', header='\n'.join([eff01,eff02,eff03,eff04,eff05,eff06,eff13,
139     eff14]), comments='')

140 ## Daten vom Spektrum mit den normierten und
141     hintergrundbereinigten Spektren

142 dataspec = np.stack((specwl,rawspecback/max(rawspecback)))  # Konvergiert die Arrays in ein einzelnes Array

143 spec01 = 'Calculation programme:          OLED-Efficiency-Calculator
144     # Kopfzeilen
145 spec02 = 'OLED active area:      + str(area) + ' mm2
146 spec03 = 'Maximum intensity at:    + str(lambdamax) + ' nm'
147 spec04 = 'CIE coordinates:        + str(CIEformatted)
148 spec13 = 'Wavelength      Spectrum'
149 spec14 = 'nm      a.u.'

150 np.savetxt('/Users/David/Desktop/data/Spec_'+f+'.txt', dataspec.T,
151     fmt='%.2f %.4f', delimiter='\t', header='\n'.join([spec01,
152     spec02,spec03,spec04,spec13,spec14]), comments='')


```

8. Matlab-Code zur Berechnung des Anisotropiefaktors und des Neigungswinkels

```

1 %Angabe der Variablen
2
3 schichtdicke=input('Wie groß ist die Schichtdicke? [nm]'); %Angabe
4 wellenlaenge=input('Welche Wellenlänge? [nm]'); %Angabe
5 brechungsindex=input('Wie groß ist der Brechungsindex?'); %Angabe
6 des Brechungsindex
7
8 %Import der Messdaten
9 emicorrw %Funktion zum umwandeln von .txt zu .dat
10 emicorrh %Funktion zum umwandeln von .txt zu .dat
11 demov %Funktion zum einladen der .dat Datein zu einer Matrix
12 demoh %Funktion zum einladen der .dat Datein zu einer Matrix
13
14 load h.dat %Lädt die h-Matrix in den Workspace
15 load v.dat %Lädt die v-Matrix in den Workspace
16
17
18 %Berechnung der simulierten Intensitäten
19
20
21 %Winkel
22 WinkelTrans1=0:1:43; %Winkel von
23 0-43
24 WinkelTrans2=45:1:74; %Winkel von
25 45-74
26 WinkelTrans=[WinkelTrans1,WinkelTrans2];
27 Winkel=transpose(WinkelTrans); %
28 Winkel2Trans=0:1:74;
29 Winkel2=transpose(Winkel2Trans);
30 Theta=Winkel2.*pi/180; %Winkel f
31 für die internen Berechnungen [rad]

```

```

29 Thetakath=asin(brechungsindex/(1.2207+7.0973i).*sin(Theta)); %Winkel
  von Al [rad]
30 ThetaGlas=asin(brechungsindex/1.51.*sin(Theta)); %Winkel
  vom Glas [rad]
31 ThetaGlas2=ThetaGlas.*180/pi; %Winkel
  zum Auftragen der Werte
32 SchichtTrans=0:1*10^-9:schichtdicke*10^-9;
33 Schicht=transpose(SchichtTrans);
34
35
36 %Wellenvektoren
37 k=2*pi*brechungsindex./(wellenlaenge*10^(-9)); %
  Wellenvektor vom Emitter
38 kzmitter=k.*cos(Theta); %
  Wellenvektor vom Emitter (Winkel)
39 kzkath=2*pi*(1.2207+7.0973i)./(wellenlaenge*10^-9).*cos(Thetakath); %
  Wellenvektor vom Kathode / Gallinstan
40 kzGlas=2*pi*1.51./(wellenlaenge*10^(-9)).*cos(ThetaGlas); %
  Wellenvektor vom Glas
41
42
43
44 %Fressnelkoeffizienten für die Reflexion
45 rpostTE=(kzmitter-kzGlas)./(kzmitter+kzGlas); %TE
  in Glasrichtung
46 rnegTE=(kzmitter-kzkath)./(kzmitter+kzkath); %TE
  in Kathodenrichtung
47
48 rpostTM=((kzmitter./brechungsindex^2)-(kzGlas./1.5^2))./((kzmitter./
  brechungsindex^2)+(kzGlas./1.5^2)); %TM in
  Glasrichtung
49 rnegTM=((kzmitter/brechungsindex^2)-(kzkath/(1.2207+7.0973i)^2))./(
  kzmitter/brechungsindex^2)+(kzkath/(1.2207+7.0973i)^2)); %TM in
  Luft
50
51
52
53 %Transmissionskoeffizienten
54 tpostTE=1+rpostTE; %
  Transmssionskoeffizient TE in Glasrichtung
55 tnegTE=1+rnegTE; %
  Transmssionskoeffizient TE in Kathodenrichtung
56
57 tpostTM=1+rpostTM; %
  Transmssionskoeffizient TM in Glasrichtung
58 tnegTM=1+rnegTM; %
  Transmssionskoeffizient TM in Kathodenrichtung
59
60 %Energetische Transmissionskoeffizienten

```

8. Matlab-Code zur Berechnung des Anisotropiefaktors und des Neigungswinkels

```
62 TPos=abs(tposTE).^2.* (kzGlas./kzmitter); %TE
63
64 TMpos=abs(tposTM).^2.* (brechungsindex/1.5)^2.* (kzGlas./kzmitter); %TM
65
66
67
68 %Reflexionskoeffizienten auf die Schichtdicke bezogen
69 schichtdickef=@(x)1*x;
70 anegTE=@(x) rnegTE.*exp(2i.*kzmitter.*(schichtdicke*10^-9-x));
    %Reflexionskoeffizient TE in Kathodenrichtung bis zur Totalreflexion
71 aposTE=@(x) rposTE.*exp(2i.*kzmitter.*x);
    %Reflexionskoeffizient TE in Glasrichtung bis zur Totalreflexion
72 aTE=@(x) anegTE(x).*aposTE(x);
    %Reflexionskoeffizient TE Gesamt bis zur Totalreflexion
73 athermTE=@(x)(abs(1+anegTE(x))).^2./((abs(1-aTE(x))).^2);
    %Reflexionstherm TE für das Integral in KTE bis zur Totalreflexion
74
75
76 aposTM=@(x)rpostM.*exp(2i.*kzmitter.*x);
    %Reflexionskoeffizient TM in Kathodenrichtung
77 anegTM=@(x)rnegTM.*exp(2i.*kzmitter.*(schichtdicke*10^-9-x));
    %Reflexionskoeffizient TM in Glasrichtung
78 aTM=@(x)aposTM(x).*anegTM(x);
    %Reflexionskoeffizient TM Gesamt
79 athermTMh=@(x)(abs(1-anegTM(x))).^2./((abs(1-aTM(x))).^2);
    %Reflexionstherm TMh für das Integral in KTMh
80 athermTMv=@(x)(abs(1+anegTM(x))).^2./((abs(1-aTM(x))).^2);
    %Reflexionstherm TMv für das Integral in KTMv
81
82
83 %Gemessene Werte
84
85 vgemesen=v(v(:,1) > wellenlaenge-2 & v(:,1) < wellenlaenge+2,2:end);
    %Intensitäten bei vertikaler Polarisatorstellung der maximalen
    %Wellenlänge +-2
86 hgemesen=h(h(:,1) > wellenlaenge-2 & h(:,1) < wellenlaenge+2,2:end);
    %Intensitäten bei horizontaler Polarisatorstellung der maximalen
    %Wellenlänge +-2
87 vgemesen1=sum(vgemesen);
    %Sumieren der Intensitäten
88 vgemesen2=vgemesen1./vgemesen1(1,1);
    %Normieren der Intensitäten
89 hgemesen1=sum(hgemesen);
    %Sumieren der Intensitäten
90 hgemesen2=hgemesen1./hgemesen1(1,1);
    %Normieren der Intensitäten
91 vhgmessen=vgemesen1+0.9446.*hgemesen1;
    %Addition der Intensitäten beider Polarisierungen mit Rücksichtnahme
    %auf die Detektorempfindlichkeit
```

8. Matlab-Code zur Berechnung des Anisotropiefaktors und des Neigungswinkels

```
92 vhgemessen2=vhgemessen./vhgemessen(2:2);  
93 %Normieren der Intensitäten  
94 vhg = pchip(Winkel,vhgemessen2,real(ThetaGlas2));  
95 %Fit für die Funktion der Intensität beider Polarisationen  
96  
97 vhg1=vhg(1:56);  
98 %/->gemessene Intensität zum fitten des Parameters a  
99 %Funktion der  
100 %Intensität beider Polarisationen bis zur Totalreflexion  
101 vg = pchip(Winkel,vgemessen2,real(ThetaGlas2));  
102 %%Fit für die  
103 %Funktion der Intensität bei vertikaler Polarisation  
104  
105  
106 % Simulation der Intensitäten  
107 KTE=(3/16.*1./sqrt(1-sin(Theta).^2).*integral(athermTE,0,schichtdicke  
108 *10^-9,'Arrayvalued',true).*TEpos); %Intensität TE  
109 KTEnorm=KTE./KTE(1:1);  
110  
111 %Normierung der Intensität TE  
112 faktor=vg./KTEnorm;  
113 %Berechnung des Faktors c  
114  
115 KTEr=KTEnorm(1:56).*faktor(1:56);  
116 %Simulierte Intensität bei TE-  
117 %polarisation gewichtet mit dem Faktor c  
118  
119 KTMh=3/16.*sqrt(1-sin(Theta).^2).*integral(athermTMh,0,schichtdicke  
120 *10^-9,'Arrayvalued',true).*TMpos;  
121 %Intensität TMh  
122 KTMv=3/8.*sin(Theta).^2./sqrt(1-sin(Theta).^2).*integral(athermTMv,0,  
123 schichtdicke*10^-9,'Arrayvalued',true).*TMpos;  
124 %Intensität TMv  
125  
126 KTM=2./3.*KTMh(1:56).*faktor(1:56)+1./3.*KTMv(1:56).*faktor(1:56);  
127 %Intensität TM  
128 KTMnorm=KTM./KTM(1:1);  
129 %Normierung der Intensität TM  
130 KTMr=KTMnorm(1:56);  
131 %Normierte Intensität TM bis zur Totalreflexion  
132  
133 Kb=(bestx.*KTMv)+(1-bestx).*(KTE+KTMh); %Intensität mit dem besten  
134 %Anisotropiefaktor  
135 Krb=Kb.*faktor;  
136 %Intensität mit dem besten  
137 %Anisotropiefaktor gewichtet mit dem Faktor c  
138 Knormb=Krb(1:57)./Krb(1:1);  
139 %Normierte Intensität mit dem  
140 %besten Anisotropiefaktor
```

```

125 %Anpassung des Anisotropiefaktors mit der Methode der kleinsten
126 %quadrat
127 fun = @(x)sseval(x,KTMy,KTE,KTMy,faktor,vhg1);
128 x0 = rand(1,1);
129 bestx = fminsearchbnd(fun,x0,0,1);
130
131
132 function sse = sseval(x,KTMy,KTE,KTMy,faktor,vhg1)
133 a=x;
134 sse=sum((vhg1-((a.*KTMy(1:57))+(1-a).*(KTE(1:57)+KTMy(1:57))).*faktor
135 (1:57)./((1-a).*(KTE(1:1)+KTMy(1:1)))).^2);
136
137
138
139
140 %Funktionen für den Import der Messdaten
141
142 %Umwandlung von .txt zu .dat von 0 bis 74 von v
143
144 function emicorr
145 % zieht von Dateien XYZv.txt Untergrund ab
146 % und speichert Ergebnisse in den Dateien XYZv.dat
147
148 % Vorlage fuer Nummer XYZ in Dateiname (00v.txt, 02v.txt etc. => bla
149 % = '00',
150 % 000v.txt, 002v.txt etc. => bla='000'):
151 bla = '00';
152
153 fnamelength = length(bla);
154 nr = 0:1:43; %array mit den Nummern (hier: 0,1,2,...,43)
155 nr2 = 45:1:74; %array mit den Nummern (hier: 45,35,...,74)
156 N = length(nr); %Anzahl der Nummern (= Anzahl der Dateien 0-43)
157 M=length(nr2); %Anzahl der Nummern (= Anzahl der Dateien 45-74)
158
159 for k = 1:N
160
161 % Nummer nr(k) wird in Text verwandelt, evtl. mit führenden Nullen
162 % (entsprechend der Vorlage):
163 str = int2str(nr(k));
164 bla((fnamelength-length(str)+1):fnamelength) = str;
165
166 % Datei wird geoeffnet, ausgelesen und wieder zugemacht:
167 fid = fopen([bla 'v.txt']);
168 s = textscan(fid,'%f %f');
169 fclose(fid);
170
171 % Der dateinhalt wird in array umgewandelt:

```

```

172 d = [s{:,:}];  

173  

174 % Untergrund wird abgezogen  

175 % (hier Mittelwert der y-Werte d(50,2) bis d(925,2))  

176 d(:,2) = d(:,2)-mean(d(50:925,2));  

177  

178 % Ergebnis in Datei speichern:  

179 save([bla 'v.dat'], 'd', '-ASCII');  

180  

181  

182 end  

183 for k = 1:M  

184  

185 % Nummer nr(k) wird in Text verwandelt, evtl. mit führenden Nullen  

186 % (entsprechend der Vorlage):  

187 str = int2str(nr2(k));  

188 bla((fnamlength-length(str)+1):fnamlength) = str;  

189  

190 % Datei wird geoeffnet, ausgelesen und wieder zugemacht:  

191 fid = fopen([bla 'v.txt']);  

192 s = textscan(fid, '%f %f');  

193 fclose(fid);  

194  

195 % Der dateiinhalt wird in array umgewandelt:  

196 d = [s{:,:}];  

197  

198 % Untergrund wird abgezogen  

199 % (hier Mittelwert der y-Werte d(50,2) bis d(925,2))  

200 d(:,2) = d(:,2)-mean(d(50:925,2));  

201  

202 % Ergebnis in Datei speichern:  

203 save([bla 'v.dat'], 'd', '-ASCII');  

204  

205 end  

206 end  

207  

208 %Umwandlung von .txt zu .dat von 0 bis 74 von h  

209  

210 function emicorrh  

211 % zieht von Dateien XYZv.txt Untergrund ab  

212 % und speichert Ergebnisse in den Dateien XYZv.dat  

213  

214 % Vorlage fuer Nummer XYZ in Dateiname (00h.txt, 02h.txt etc. => bla  

215 % = '00', 000h.txt, 002h.txt etc. => bla='000'):  

216 bla = '00';  

217  

218 fnamlength = length(bla);  

219 nr = 0:1:43; %array mit den Nummern (hier: 0,1,2,...,43)  

220 nr2 = 45:1:74; %array mit den Nummern (hier: 45,35,...,74)

```

```

221 N = length(nr); %Anzahl der Nummern (= Anzahl der Dateien 0-43)
222 M=length(nr2); %Anzahl der Nummern (= Anzahl der Dateien 45-74)
223
224
225 for k = 1:N
226
227 % Nummer nr(k) wird in Text verwandelt, evtl. mit führenden Nullen
228 % (entsprechend der Vorlage):
229 str = int2str(nr(k));
230 bla((fnamlength-length(str)+1):fnamlength) = str;
231
232 % Datei wird geoeffnet, ausgelesen und wieder zugemacht:
233 fid = fopen([bla 'h.txt']);
234 s = textscan(fid, '%f %f');
235 fclose(fid);
236
237 % Der dateiinhalt wird in array umgewandelt:
238 d = [s{:, :}];
239
240 % Untergrund wird abgezogen
241 % (hier Mittelwert der y-Werte d(50,2) bis d(925,2))
242 d(:,2) = d(:,2)-mean(d(50:925,2));
243
244 % Ergebnis in Datei speichern:
245 save([bla 'h.dat'], 'd', '-ASCII');
246
247
248 end
249 for k = 1:M
250
251 % Nummer nr(k) wird in Text verwandelt, evtl. mit führenden Nullen
252 % (entsprechend der Vorlage):
253 str = int2str(nr2(k));
254 bla((fnamlength-length(str)+1):fnamlength) = str;
255
256 % Datei wird geoeffnet, ausgelesen und wieder zugemacht:
257 fid = fopen([bla 'h.txt']);
258 s = textscan(fid, '%f %f');
259 fclose(fid);
260
261 % Der dateiinhalt wird in array umgewandelt:
262 d = [s{:, :}];
263
264 % Untergrund wird abgezogen
265 % (hier Mittelwert der y-Werte d(50,2) bis d(925,2))
266 d(:,2) = d(:,2)-mean(d(50:925,2));
267
268 % Ergebnis in Datei speichern:
269 save([bla 'h.dat'], 'd', '-ASCII');
270

```

```

271
272 end
273 end
274
275 %Zusammenfassung der v.dat in eine Matrix
276
277 function demov
278 % fasst y-Werte der Dateien XYv.dat spaltenweise zu einer Matrix
279 % zusammen,
280 % in die erste Spalte der Matrix kommen die x-Werte.
281
282 % Vorlage fuer die nummer im Dateinamen:
283 % XYv.dat => bla='00', XYZv.dat => bla='000', etc.
284 bla = '00';
285
286 fnamlength = length(bla);
287 nr = 0:1:43; % Array mit den Nummern (hier 0,1,2,...,43)
288 nr2 = 45:1:74; %Array mit den Nummern (hier 45,35,...,74)
289 N = length(nr); %Anzahl Nummern (= Anzahl Dateien)
290 M = length(nr2); %Anzahl Nummern (= Anzahl Dateien)
291 ma = zeros(2048,N+M+1,'double'); % 2048 x (N+M+1)-Matrix, zunächst mit
292 %lauter Nullen
293
294 for k = 1:N
295
296 % Nummer nr(k) wird in Text umgewandelt
297 % (evtl. mit führenden Nullen, entsprechend der Vorlage):
298 str = int2str(nr(k));
299 bla((fnamlength-length(str)+1):fnamlength) = str;
300
301 %Datei wird goeffnet, ausgelesen und wieder geschlossen
302 fid = fopen([bla 'v.txt']);
303 s = textscan(fid,'%f %f');
304 fclose(fid);
305
306 %Dateiinhalt wird in array umgewandelt:
307 d = [s{:,:}];
308
309 % y-Werte der k-ten Datei werden in die (k+1)te Spalte der Matrix
310 % geschrieben:
311 ma(:,k+1)=d(:,2);
312 end
313
314 for l = 1:M
315
316 % Nummer nr2(l) wird in Text umgewandelt
317 % (evtl. mit führenden Nullen, entsprechend der Vorlage):
318 str = int2str(nr2(l));
319 bla((fnamlength-length(str)+1):fnamlength) = str;

```

```

319 %Datei wird goeffnet, ausgelesen und wieder geschlossen
320 fid = fopen([bla 'v.txt']);
321 s = textscan(fid, '%f %f');
322 fclose(fid);
323
324 %Dateiinhalt wird in array umgewandelt:
325 d = [s{:, :}];
326
327 % y-Werte der k+l-ten Datei werden in die (k+l+1)te Spalte der
328 % Matrix
329 % geschrieben:
330 ma(:, k+l+1) = d(:, 2);
331 end
332
333 % x-Werte in die 1. Spalte der Matrix:
334 ma(:, 1) = d(:, 1);
335
336 % Matrix speichern als v.dat:
337 save('v.dat', 'ma', '-ASCII');
338
339 end
340 %Zusammenfassung der h.dat in eine Matrix
341
342 function demoh
343 % fasst y-Werte der Dateien XYv.dat spaltenweise zu einer Matrix
344 % zusammen,
345 % in die erste Spalte der Matrix kommen die x-Werte.
346
347 % Vorlage fuer die nummer im Dateinamen:
348 % XYh.dat => bla='00', XYZh.dat => bla='000', etc.
349 bla = '00';
350
351 fnamlength = length(bla);
352 nr = 0:1:43; % Array mit den Nummern (hier 0,1,2,...,43)
353 nr2 = 45:1:74; %Array mit den Nummern (hier 45,35,...,74)
354 N = length(nr); %Anzahl Nummern (= Anzahl Dateien)
355 M = length(nr2); %Anzahl Nummern (= ANzahl Dateien)
356 ma = zeros(2048, N+M+1, 'double'); % 2048 x (N+M+1)-Matrix, zunächst mit
357 % lauter Nullen
358
359 for k = 1:N
360
361 % Nummer nr(k) wird in Text umgewandelt
362 % (evtl. mit führenden Nullen, entsprechend der Vorlage):
363 str = int2str(nr(k));
364 bla((fnamlength-length(str)+1):fnamlength) = str;
365
366 %Datei wird goeffnet, ausgelesen und wieder geschlossen
367 fid = fopen([bla 'h.txt']);

```

```

366 s = textscan(fid, '%f %f');
367 fclose(fid);
368
369 %Dateiinhalt wird in array umgewandelt:
370 d = [s{:},:];
371
372 % y-Werte der k-ten Datei werden in die (k+1)te Spalte der Matrix
373 % geschrieben:
374 ma(:,k+1)=d(:,2);
375 end
376
377 for l = 1:M
378
379 % Nummer nr2(l) wird in Text umgewandelt
380 % (evtl. mit führenden Nullen, entsprechend der Vorlage):
381 str = int2str(nr2(l));
382 bla((fnamength-length(str)+1):fnamength) = str;
383
384 %Datei wird goeffnet, ausgelesen und wieder geschlossen
385 fid = fopen([bla 'h.txt']);
386 s = textscan(fid, '%f %f');
387 fclose(fid);
388
389 %Dateiinhalt wird in array umgewandelt:
390 d = [s{:},:];
391
392 % y-Werte der k+l-ten Datei werden in die (k+l+1)te Spalte der
393 % Matrix
394 % geschrieben:
395 ma(:,k+l+1)=d(:,2);
396 end
397
398 % x-Werte in die 1. Spalte der Matrix:
399 ma(:,1) = d(:,1);
400
401 % Matrix speichern als v.dat:
402 save('h.dat','ma',' -ASCII');
403 end

```

Teil des Matlab-Codes zur Berechnung des Neigungswinkels: Wird für die Zeilen 103-136 aus dem vorherigen Matlab-Code eingesetzt.

```

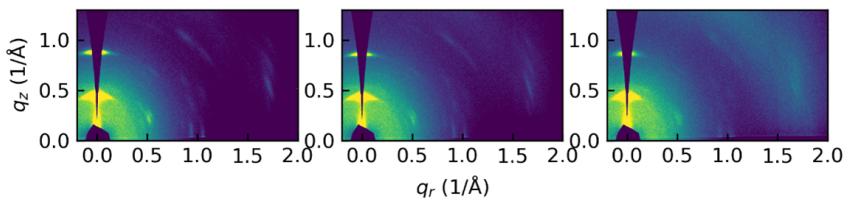
117 KTER=KTEnorm(1:56).*faktor(1:56); %Simulierte Intensität bei TE-
118 %polarisation gewichtet mit dem Faktor c
119
120
121 KTMh=3/16.*sqrt(1-sin(Theta).^2).*integral(athermTMh,0,schichtdicke
122 *10^-9,'Arrayvalued',true).*TMpos; %Intensität TMh
122 KTMv=3/8.*sin(Theta).^2./sqrt(1-sin(Theta).^2).*integral(athermTMv,0,
123 schichtdicke*10^-9,'Arrayvalued',true).*TMpos; %Intensität TMv
124
125 KTM=2./3.*KTMh(1:56).*faktor(1:56)+1./3.*KTMv(1:56).*faktor(1:56); %%
126 %Intensität TM
126 KTMnorm=KTM./KTM(1:1); %%
127 KTMr=KTMnorm(1:56); %%
127 %Normierte Intensität TM bis zur Totalreflexion
128
129
130 Kb=(((IgespTM(135,bestx,ThetaGlas2(1:56))+IgespTM(44,bestx,ThetaGlas2
130 (1:56)))./2)./((IgespTE(44,bestx)+IgespTE(135,bestx))./2).*KTMr+(((
130 IgespTE(44,bestx)+IgespTE(135,bestx))./2)./((IgespTE(44,bestx)+
130 IgespTE(135,bestx))./2)).*KTER; %Intensität mit dem besten
130 %Neigungswinkel
131 Knormb=Kb(1:56)./Kb(1:1); %Normierte Intensität mit dem besten
131 %Neigungswinkel
132
133
134 %Anpassung des Neigungswinkels mit der Methode der kleinsten
134 %quadrat
135 fun = @(x)sseval(x,KTMr,KTER,ThetaGlas2,IgespTM,IgespTE,vhg1,faktor);
136 x0 = rand(1,1);
137 bestx = fminsearchbnd(fun,x0,0,90);
138
139
140 function sse = sseval(x,KTMr,KTER,ThetaGlas2,IgespTM,IgespTE,vhg1,
140 faktor)
141 d=x;
142 sse=sum((vhg1-(((IgespTM(135,d,ThetaGlas2(1:56))+IgespTM(44,d,
142 ThetaGlas2(1:56)))./2)./((IgespTE(44,d)+IgespTE(135,d))./2).*KTMr
142 +((IgespTE(44,d)+IgespTE(135,d))./2)./((IgespTE(44,d)+IgespTE(135,d
142 ))./2)).*faktor(1:56).*KTER./(((IgespTE(44,d)+IgespTE(135,d))./2).*%
142 faktor(1:56))./(((IgespTE(44,d)+IgespTE(135,d))./2).*faktor(1:56)).*%
142 KTER(1:1)).^2);
143
144 end

```

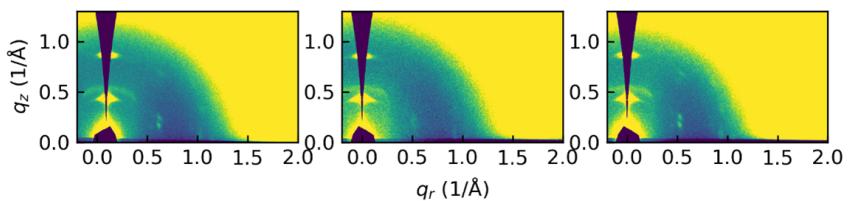
9. Abbildungen

9.1. GIWAXS-Diffraktogramme

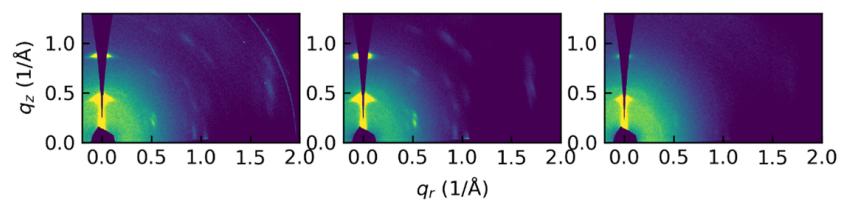
Substrate: glass / PTCTE deposition rate: 0.3 Å/s / Aluminium deposition rate: none



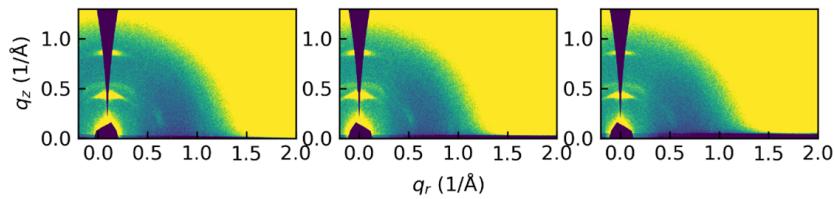
Substrate: glass / PTCTE deposition rate: 0.3 Å/s / Aluminium deposition rate: 5 Å/s



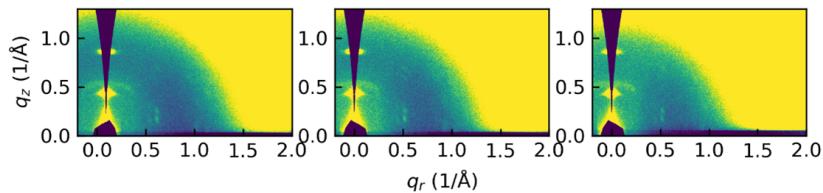
Substrate: glass / PTCTE deposition rate: 0.95 Å/s / Aluminium deposition rate: none



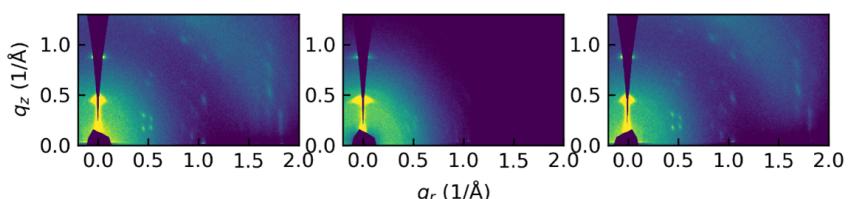
Substrate: glass / PTCTE deposition rate: 0.95 Å/s / Aluminium deposition rate: 5 Å/s



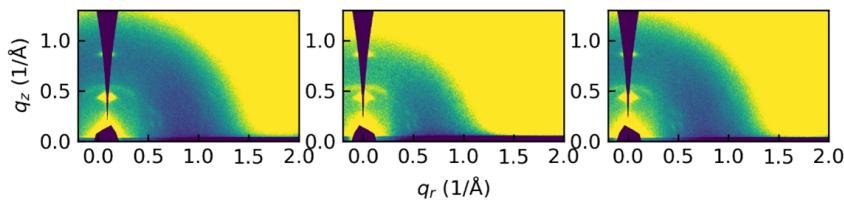
Substrate: glass / PTCTE deposition rate: 0.95 Å/s / Aluminium deposition rate: 50 Å/s



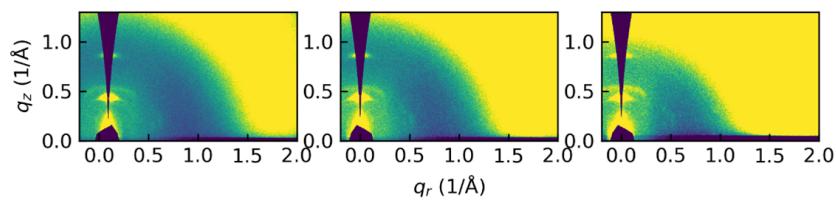
Substrate: glass / PTCTE deposition rate: 1.2 Å/s / Aluminium deposition rate: none



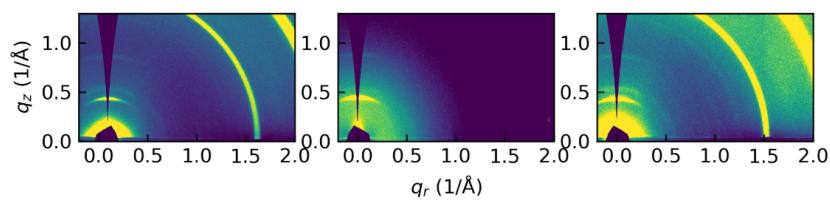
Substrate: glass / PTCTE deposition rate: 1.2 Å/s / Aluminium deposition rate: 5 Å/s



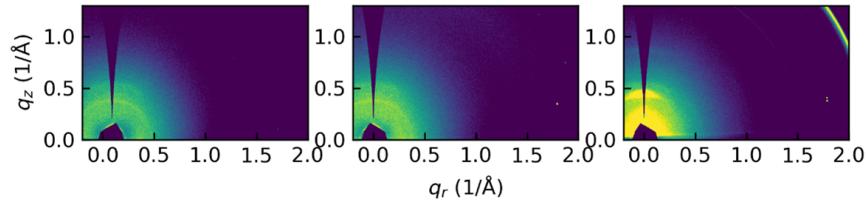
Substrate: glass / PTCTE deposition rate: 1.2 Å/s / Aluminium deposition rate: 50 Å/s



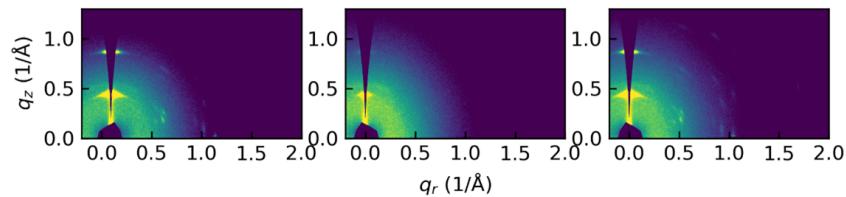
Substrate: ITO / PTCTE deposition rate: 0.3 Å/s / Aluminium deposition rate: none



Substrate: ITO / PTCTE deposition rate: 0.3 Å/s / Aluminium deposition rate: 5 Å/s



Substrate: Si / PTCTE deposition rate: 0.3 Å/s / Aluminium deposition rate: none



Substrate: Si / PTCTE deposition rate: 0.3 Å/s / Aluminium deposition rate: 5 Å/s

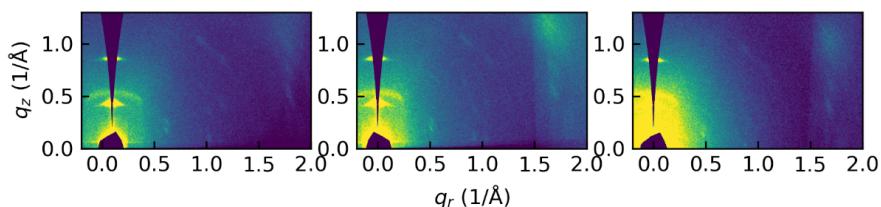


Abbildung 9.1.: GIWAXS-Diffraktogramme

9.2. TCTA als Elektronenblockierschicht

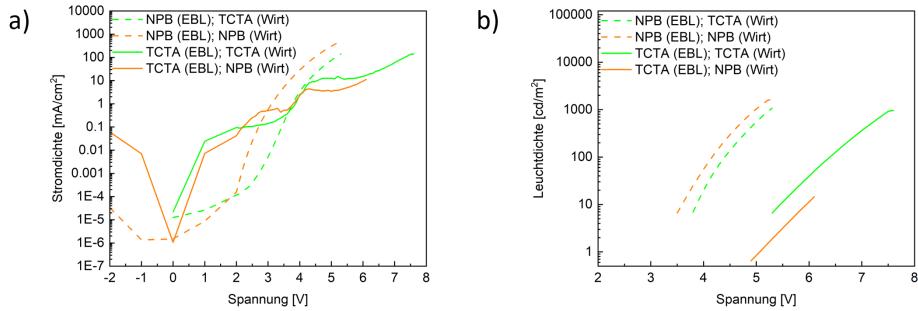


Abbildung 9.2.: Stromdichte (a) und Leuchtdichte (b) der OLEDs mit TCTA (durchgezogene Linie) und NPB (gestrichelte Linie) als Elektronenblockierschicht.

Abkürzungsverzeichnis

DET	Dexter-Energietransfer
EBL	Elektronenblockierschicht
EL	Elektrolumineszenz
E_g	Bandlücke
EIL	Elektroneninjektionsschicht
EML	Emitterschicht
ETL	Elektronentransportschicht
FQY	Fluoreszenz-Quantenausbeute
FRET	Förster- oder Fluoreszenz-Resonanzenergietransfer
FWHM	Halbwertsbreite
GIWAXS	Weitwinkelstreuung unter streifendem Einfall
HBL	Lochblockierschicht
HIL	Lochinjektionsschicht
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
HRXRD	hochauflösende Röntgendiffraktometrie
HTL	Lochtransportschicht
ITO	Indium-Zinn-Oxid
LC	Flüssigkristall
LCD	Flüssigkristall-Display
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
OLED	organische Leuchtdiode
PL	Photolumineszenz
PLQY	Quantenausbeute der Photolumineszenz
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
QCM	Quarzkristall-Mikrowaage
SC	Rotationsbeschichtung

Abkürzungsverzeichnis

TE	transversal elektrisch
TM	transversal magnetisch
TVD	thermischen Verdampfens im Vakuum

Variablen und Konstanten

η_c	Anteil an in Blickrichtung ausgekoppelter Photonen
η_{ext}	externe Quantenausbeute
η_{int}	Interne Quantenausbeute
η_{LA}	Lichtausbeute
η_{PD}	Durchschnittliche Quantenausbeute des Detektors
η_{SE}	Stromeffizienz
ϕ_e	Strahlungsleistung
ϕ_v	Lichtstrom
ξ_{in}	Winkel vom Anregungslaser zur Oberflächennormalen
ξ_{out}	Winkel vom Detektor zur Oberflächennormalen
a	Anisotropiefaktor
A_{PD}	Fläche der Photodiode
A_{Pixel}	Fläche der Pixel
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
d	Gitterebenenabstand
d_{ITO}	ITO Schichtdicke
d_{Pixel}	Abstand der Pixel zur Photodiode
d_{PTCTE}	PTCTE Schichtdicke
d_{QCM}	Schichtdicke am Schwingquarz
d_s	Schichtdicke am Substrat
e	Ladung der Elektronen
E_F	Fermienergie
E_{Spek}	Spektrale Empfindlichkeit
F	gesamte Leistung des Dipolmoments
f_k	Korrekturfaktor der Schichtdicke
G	reziproker Gittervektor

h	Planksches Wirkungsquantum
I_{in}	Anregungseffizienz
I_{out, TE}	Emissionseffizienz (TE)
I_{out, TM}	Emissionseffizienz (TM)
I_{PD}(λ)	Kalibrierkurve der Photodiode
I_{Pixel}(λ)	EL-Spektrum des Pixels
i_{Pixel}	Stromstärke durch Pixel
I_V	Lichtstärke
j_{sclc}	Raumladungslimitierende Stromdichte
j_{el}	Elektrische Stromdichte
k_{in}	eingehender Wellenvektor
k_{out}	ausgehender Wellenvektor
K_m	Maximalwert des photochemischen Strahlungsäquivalent
L_V	Leuchtdichte
n_e	Brechungsindex des Emitters
P	Elektrische Leistung
q	Streuvektor
R_{PD}	Widerstand des Tranzimpedanzverstärkers
r_{PD}	Radius der Photodiode
T_g	Glasübergangstemperatur
U_{TFL}	Grenzwert der Fallenlimitierung
U_{th}	Schleusenspannung
V(λ)	Hellempfindlichkeitskurve
v	Aufdampfrate
V₀	Volumen der Einheitszelle
V_{PD}	Photospannung

Verwendete Chemikalien

B3PYMPM	4,6-Bis(3,5-di(pyridin-3-yl)phenyl)-2-methylpyrimidine
BAlq	Bis(8-hydroxy-2-methylquinoline)-(4-phenylphenoxy)aluminum
BPhen	4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin
F6-TCNNQ	2,2'-(1,3,4,5,7,8-Hexafluoro-2,6-naphthalenediylidene)bis-propanedinitrile
Ir(MDQ)₂(acac)	Bis(2-methyldibenzo[f,h]quinoxaline)(acetylacetone)iridium(III)
NPB	N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)-poly(styrolsulfonat)
PTCTE	Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic tetraethyl ester
Spiro-TTB	2,2',7,7'-Tetrakis(N,N'-di-p-methylphenylamino)-9,9'-spirobifluorene
TCTA	Tris-(4-carbozyl-9-ylphenyl)amine
TPBi	2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)

Publikationen, Vorträge und Posterpräsentationen

Liste veröffentlichter Publikationen

-Keum, C.; Becker, D.; Archer, E.; Bock, H.; Kitzerow, H.; Gather, M. C.; Murawski, C. *Organic Light-Emitting Diodes Based on a Columnar Liquid-Crystalline Perylene Emitter*; *Adv. Optical Mater.* 2020, 8 (17), 2000414. DOI: 10.1002/adom.202000414.

-David Becker, Patrick Meier, Andreas Kuhlmann, Christian Sternemann, Harald Bock, Hans-Georg Steinrück, and Heinz-Siegfried Kitzerow. *Influence of the deposition rate on the alignment and performance of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic tetraethyl ester in an organic light emitting diode*; *ACS Applied Electronic Materials*, 2024. DOI: 10.1021/acsaelm.3c01586

Liste gehaltener Vorträge

-Becker, D. Meier, P.; Kuhlmann, A.; Steinrück, H. G.; Sternemann, C.; Kitzerow , *Phase composition of perylene 3,4,9,10 tetracarbonyl tetraethyl ester and its influence on the optoelectronic properties*; 49 th German Liquid Crystal Conference (Stuttgart), 2023

-Becker, D.; Keum, C.; Murawski, C.; Gather, M. C.; Bock, H Kitzerow H.; *Influence of the annealing conditions and the host materials on a columnar liquid crystal based OLED*; 47 th German Liquid Crystal Conference (online/Magdeburg), 2021 (short-talk)

Liste gehaltener Posterpräsentationen

- Becker, D.; Keum, C.; Murawski, C.; Gather, M. C.; Bock, H.; Kitzrow, H.; *Electroluminescence of a Columnar LC Studied in Different Organic Light Emitting Diode Structures*; 46 th German Liquid Crystal Conference (Paderborn), 2019
- Becker, D.; Meier, P.; Kitzrow, H.; *Influence of evaporation rates on the alignment of perylene 3,4,9,10 tetracarbonyl tetraethyl ester*; 48 th German Liquid Crystal Conference (Würzburg), 2022
- Becker, D.; Meier, P.; Bock, H.; Kitzrow, H.; *Orientation of perylene 3,4,9,10 tetracarbonyl tetraethyl ester influenced by the evaporation rates*; 28 th International Liquid Crystal Conference (Lissabon), 2022

Abbildungsverzeichnis

2.1. Einfluss der Anzahl an konjugierten Doppelbindungen auf die Energiedifferenz $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$. Durch eine erhöhte Anzahl an konjugierten Doppelbindungen wird die Differenz ΔE kleiner, bis die einzelnen Elektronen-Orbitale zu Bändern werden. Dann geht ΔE in eine Bandlücke über.	6
2.2. Wechselwirkungsradius der drei Arten von Excitonen. (a) Frenkel Exciton mit einem molekularen Radius. (b) Mott-Wannier Exciton mit einem sehr großen Radius über mehrere Moleküle hinweg. (c) Charge-Transfer Exciton mit einem Wechselwirkungsradius von einem oder zwei Molekülen.	7
2.3. Energieniveaus eines einzelnen Moleküls in der Gasphase (links), als Kristall (Mitte) und als amorpher Feststoff (rechts). Der Energieunterschied zwischen der Bandlücke E_g des Kristalls und des einzelnen Moleküls wird durch die Polarisationsenergien P_e und P_h kompensiert. A_g und A_c bzw. I_c und I_g sind die Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien des Moleküls in der Gasphase bzw. als Kristall.	8
2.4. Schematische Darstellung vom (a) Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) und (b) Dexter-Energietransfer (DET). Beim FRET sind nur Übergänge vom Singulett-Zustand erlaubt. Im Gegensatz dazu kann der Übergang beim Dexter-Energietransfer auch aus dem Triplett-Zustand erfolgen.	10
2.5. Energieniveaus eines organischen Moleküls. Auf der linken Seite zeigen die nach oben laufenden Pfeile die Übergänge vom Grundzustand in die angeregten Singulett-Zustände und die nach unten laufenden Pfeile den Übergang vom zweiten angeregten Zustand auf den ersten durch die innere Konversion bzw. vom ersten angeregten Zustand auf den Grundzustand. Auf der rechten Seite sind die Übergänge vom Grundzustand auf die angeregten Triplett-Zustände und umgekehrt zu sehen. Die waagerechten Pfeile zeigen das Intersystem-Crossing vom Triplett-Zustand in den Singulett-Zustand bzw. vom Singulett-Zustand in den Triplett-Zustand. Die Übergänge mit den unterbrochenen Pfeilen sind strahlungslos.	12
2.6. (a) Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) (Alq3). (b) N,N'-Bis-(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin (TPD).	13

2.7. (a) Flüssigkristall-Display mit an- und ausgeschalteten Pixeln. (b) Organische Leuchtdiode mit drei angeschalteten Pixeln.	15
2.8. Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer OLED. Elektronen werden in das LUMO der Elektronentransportschicht injiziert. Diese wandern in Richtung der Kathode durch die Lochblockierschicht in die Emissionsschicht. Gleichzeitig werden die Löcher in die Lochtransportschicht injiziert und wandern durch die Elektronenblockierschicht in die Emissionsschicht. In der Emissionsschicht rekombinieren die Elektronen mit den Löchern unter Aussenden von Energie in der Form von Photonen.	16
2.9. Doppelt logarithmische Auftragung der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (a) ohne Fallen, (b) mit flachen Fallen und mit (c) tiefen Fallen. Bei jedem Verlauf ist zunächst der ohmsche Bereich mit $j \propto U$ (1) zu sehen. Ohne Fallen (a) tritt ab der Schwellenspannung der childsche Bereich mit $j \propto U^2$ (4) auf. Flache Fallen (b) zeigen jedoch zuvor einen Bereich mit $j \propto U^{1-2}$ (2) gefolgt vom Bereich von $j \propto U^{2-8}$ (3), welcher auch bei tiefen Fallen (c) vorhanden ist. Die rote gestrichelte Linie zeigt den theoretischen Verlauf des childchen Bereichs ohne Fallen an.	19
2.10. Darstellung der Energieniveaus von (a) flachen ($\Delta E_{trap} < kT$) und (b) tiefen Fallen ($\Delta E_{trap} > kT$). Die Ladungsträger werden zunächst im Energieniveau der Fallen eingefangen. Bei flachen Fallen können diese jedoch durch thermische Anregung wieder auf das Energieniveau der Molekülorbitale angehoben werden.	20
3.1. Strukturformel des verwendeten Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic tetraethyl ester (PTCTE).	23
3.2. Strukturformel des verwendeten Bis(2-methyldibenzo[f,h]quinoxaline)(acetylacetone)iridium(II) ($\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$).	23
3.3. Strukturformel der verwendeten Wirtsmaterialien (a) N,N'-Di(1-naphtyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB), (b) Tris-(4-carboxyl-9-ylphenyl)amine (TCTA), (c) 2,2',2"--(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) (TPBi) und (d) 4,6-Bis(3,5-di(pyridin-3-yl)phenyl)-2-methylpyrimidine (B3PYMPM).	24
3.4. Strukturformel der verwendeten Lochtransporter (a) 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N'-di-p-methylphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-TTB), (b) 2,2'-(1,3,4,5,7,8-Hexafluoro-2,6-naphthalenediylidene)bis-propanedinitrile (F6-TCNNQ), (c) Poly(3,4-ethylendioxythiophen)-poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS).	25
3.5. Strukturformel des verwendeten 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin (BPhen) als Elektronentransporter.	26
3.6. Strukturformel des verwendeten Bis(8-hydroxy-2-methylquinoline)-(4-phenylphenoxy)aluminum als Lochblockierschicht.	27

<p>3.7. (a) Der genutzte Spin-Coater der Firma SCS. (b) Schematische Darstellung des Verfahrens der Rotationsbeschichtung. Die Lösung der aufzutragenden Substanz wird auf das zu beschichtende Substrat getropft. Durch die Rotation des Substrats kann sich ein dünner Film der Lösung auf dem Substrat verteilen.</p> <p>3.8. (a) Schematischer Aufbau einer Aufdampfanlage. Die zu verdampfende Substanz wird innerhalb eines Keramiktiegels unter Vakuum durch einen Heizdraht so weit erhitzt, bis sie verdampft und auf dem Substrat auskristallisiert. (b) Foto der Vakuumkammer der genutzten Aufdampfanlage Classic 500. Zu sehen sind die vier Keramiktiegel für organische Substanzen, der Widerstandsverdampfer für Metalle und der Schutter, um unerwünschtes Aufdampfen vom Material zu verhindern.</p> <p>3.9. Plasmareiniger PDC-32G der Firma HARRICK.</p> <p>3.10. (a) Unbehandeltes ITO-Substrat. (b) Substrat mit ITO-Streifen als Anode. (c) Substrat nach dem Aufschleudern des PEDOT:PSS. (d) Substrat nach dem Bedampfen mit PTCTE. e) Substrat nach dem Bedampfen mit Aluminium. Die einzelnen Pixel der OLED liegen an den Stellen, an denen die Anode und Kathode überlappen.</p> <p>3.11. Das Fluoreszenzspektrometer QM 2000-4, bestehend aus der Anregungseinheit mit Monochromator, der Probenkammer und der Detektoreinheit (links). Externe Spannungsquelle: Keithley 2612A SYSTEM SourceMeter (rechts).</p> <p>3.12. Die Messbrücke HP 4145 A Semiconductor Parameter Analyzer (links). Angeschlossene OLED mit der kalibrierten Photodiode (rechts).</p> <p>3.13. Schematische Darstellung eines Lambert-Strahlers. Die Intensität fällt mit dem Cosinus des Ausstrahlungswinkels Θ gegen die Flächennormale ab.</p> <p>4.1. Kubisch-primitive Elementarzelle (grau) mit den Gittervektoren \vec{a}_1, \vec{a}_2 und \vec{a}_3 (blau). Im kubischen System gilt dabei $\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3$. Die Gitterebene (111) (rot) mit den Schnittpunkten an den Gittervektoren $\vec{a}_1 = 1$, $\vec{a}_2 = 1$ und $\vec{a}_3 = 1$.</p> <p>4.2. Schematische Darstellung der Bragg-Gleichung. Die Röntgenstrahlung trifft auf die Gitterebene unter dem Einfallswinkel Θ. Unter der Bragg-Bedingung, dass $2d_{hkl} \sin(\Theta)$ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist, kommt es zu einer konstruktiven Interferenz.</p> <p>4.3. Schematische Darstellung der Ewald-Kugel mit den Wellenvektoren k_{in} und k_{out} und dem reziproken Gittervektor G.</p>	<p>28</p> <p>31</p> <p>32</p> <p>33</p> <p>35</p> <p>36</p> <p>37</p> <p>40</p> <p>41</p> <p>42</p>
---	---

4.4. Schematische Darstellung der Beziehungen zwischen dem Einfallswinkel Ω des Wellenvektors k_{in} zur Probe, dem Einfallswinkel Θ des Wellenvektors k_{in} zur Gitterebene und dem Austrittswinkel 2Θ des Wellenvektors k_{out} zur Probennormalen.	43
4.5. Aufbau des genutzten PXRDs. Die Pfeile zeigen schematisch die Wellenvektoren k_{in} und k_{out}	44
4.6. Schematische Darstellung der Drehachsen φ , Ψ und ω zur Probe und den Ein- und Austrittswinkeln der Wellenvektoren k_{in} und k_{out}	45
4.7. Probenbehälter mit Anschlüssen zum Spülen mit Stickstoff und einer Kapton-Folie auf der Rückseite (links). Versuchsaufbau am DELTA in Dortmund (rechts).	46
4.8. (a) Wellenvektor k mit dem Winkel α_i zur z -Achse. (b) Schematische Darstellung der Polarisationsrichtungen transversal elektrisch und transversal magnetisch mit dem Vektor des elektrischen Felds.	48
4.9. Emissionsintensitäten der Übergangsdipolmomente bei den Polarisatoren TE und TM und einer Orientierung zur Probennormalen (horizontal h , vertikal v) in Abhängigkeit zum Winkel ξ_{out}	52
4.10. Aufbau für die winkelabhängige Lumineszenz-Spektroskopie.	53
5.1. Anisotropiefaktoren a des reinen PTCTE auf einem Glassubstrat nach dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen.	55
5.2. Externe Quantenausbeute der OLEDs mit NPB (a, b) oder Spiro-TTB (c, d) als Lochtransportschicht und Aluminium (a, c) oder Aluminium und LiF (b, d) als Kathode. Die PTCTE Schichtdicken variieren zwischen 50 nm und 110 nm.	56
5.3. Stromdichte j_{el} (durchgezogene Linie) und Leuchtdichte L_V (gestrichelte Linie) der OLEDs mit NPB (a, b) oder Spiro-TTB (c, d) als Lochtransportschicht und Aluminium (a, c) oder Aluminium und LiF (b, d) als Kathode. Die PTCTE Schichtdicken variieren zwischen 50 nm und 110 nm.	57
5.4. Stromdichte j_{el} (durchgezogene Linie) und Leuchtdichte L_V (gestrichelte Linie) und die externe Quantenausbeute der OLEDs mit NPB (a, b) oder Spiro-TTB (c, d) als Lochtransportschicht vor und nach dem Tempern bei 120 °C und 160 °C.	58
5.5. EL-Spektren der OLEDs mit (a) NPB oder (b) Spiro-TTB als HTL mit Schichtdicken zwischen 50 nm und 110 nm.	59
5.6. Normierte PL-Spektren vom PTCTE dotiert mit 2 wt% in die Wirtsmaterialien (a) und Co-Wirtsmaterialien (b). Die Anregungswellenlänge beträgt $\lambda_{exc} = 300$ nm.	61

5.7. (a) Schichtaufbau der hergestellten OLED nach dem neuesten Stand der Technik. Als ETL wurde eine 60 nm dicke und mit Cs dotierte Schicht BPhen und als HTL eine 60 nm dicke und mit F6-TCNNQ dotierte Schicht Spiro-TTB verwendet. (b-d) HOMO und LUMO Energien der verwendeten Materialien.	62
5.8. Stromdichte j_{el} (durchgezogene Linie) und Leuchtdichte L_V (gestrichelte Linie) und die externe Quantenausbeute der OLEDs PTCTE, eingebettet in Wirts- (a, b) oder Co-Wirtsmaterialien (c, d).	63
5.9. Normierte EL-Spektren (durchgezogene Linien) vom PTCTE dotiert mit 2 wt% in die Wirtsmaterialien (a) und Co-Wirtsmaterialien (b). Die gepunkteten Linien spiegeln die PL-Spektren wieder.	65
5.10. Normierte EL-Spektren der OLED mit NPB als Wirtsmaterial bei unterschiedlichen angelegten Spannungen.	65
5.11. (a) Stromdichte j_{el} (durchgezogene Linie) und Leuchtdichte L_V (gestrichelte Linie) und (b) externe Quantenausbeute der OLEDs mit PTCTE eingebettet in TPBi als Wirts- (blau) oder TCTA:TPBi als Co-Wirtsmaterial (lila) und der OLEDs mit $Ir(MDQ)_2(acac)$ mit NPB (orange) oder TCTA (grün) als Wirtsmaterial.	66
5.12. Normiertes Pulver-Diffraktogramm vom PTCTE ohne Aluminium (rote Linie) und vom PTCTE mit einer 10 nm dicken Aluminiumschicht (schwarze gestrichelte Linie).	68
5.13. Normiertes Pulver-Diffraktogramm vom PTCTE ohne (a) und mit Aluminiumschicht (b) vor (rot) und nach (blau) dem Tempern bei 244 °C für 4 h.	69
5.14. Normiertes Pulver-Diffraktogramm von aufgeschleudertem PTCTE (a) ohne und (b) mit Aluminiumschicht vor (rot) und nach (blau) dem Tempern bei 244 °C für 4 h.	71
5.15. Normiertes Pulver-Diffraktogramm vom reinen PTCTE. Die Messung wurde in 10 °C Schritten ab 120 °C für bis 240 °C wiederholt.	72
5.16. Normiertes Pulver-Diffraktogramm von reinem PTCTE. Die Probe wurde um $\varphi = 90^\circ$ gedreht und anschließend erneut gemessen.	73
5.17. Normierte Intensitäten in Abhängigkeit von 2Θ . Der Winkel ω wurde von 8,7° bis 16,7° in 0,5°-Schritten verändert.	74
5.18. (a) Substrattemperatur während des Aufdampfprozesses von Aluminium mit einer Aufdampfrate von 0,5 nm (blau), 1,0 nm (grün) und 5,0 nm/s (rot). (b) Maximale Substrattemperatur bei verschiedenen Aluminium-Aufdampfraten.	75

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

5.19. Doppelt logarithmisch aufgetragene Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von OLEDs mit einer PTCTE-Aufdampfrate von (a) 0,3 Å/s, (b) 1,0 Å/s und (c) 2,0 Å/s mit einer Aluminium-Aufdampfrate von 1,0 nm/s (schwarz), 5,0 nm/s (rot) und 10,0 nm/s (blau). (d) Beispiel für die Bestimmung der Schleusenspannung und des Grenzwertes der Fallenlimitierung aus den Schnittpunkten der angelegten Geraden bei einer PTCTE-Aufdampfrate von 2 Å/s und einer Aluminium-Aufdampfrate von 5 nm/s.	76
5.20. (a) Schleusenspannung und (b) Grenzwert der Fallenlimitierung in Abhängigkeit von der PTCTE-Aufdampfrate mit Aluminium-Aufdampfraten von 1,0 nm/s (schwarz), 5,0 nm/s (rot) und 10,0 nm/s (blau).	77
5.21. (a) Maximal erreichte Leuchtdichte L_{max} und (b) maximale externe Quantenausbeute η_{ext} in Abhängigkeit von der PTCTE-Aufdampfrate, jeweils mit einer Aluminium-Aufdampfrate von 1 nm/s und 5 nm/s.	78
5.22. Gemessene Intensität in Abhängigkeit vom Winkel ξ_{out} des Detektors zur Probennormalen (schwarz). Simulierte Intensitäten für die Anisotropiefaktoren $a = 0$ (rot), $a = 0,33$ (grün) und $a = 0,180$ (blau) für die Probe mit einer PTCTE-Aufdampfrate von 2 Å/s und einer Aluminium-Aufdampfrate von 1 Å/s.	79
5.23. (a) Anisotropiefaktoren der PTCTE-Schichten ohne Aluminium (Quadrat) und mit dazugehöriger aufgedampfter Aluminiumschicht (Dreieck). Die Aluminium-Aufdampfrate beträgt 1 nm/s (schwarz) und 5 nm/s (rot). (b) Schleusenspannung der OLEDs mit einer PTCTE-Aufdampfrate von 0,2 Å/s (Dreieck nach unten), 1,0 Å/s (Dreieck nach rechts) und 2,0 Å/s (Dreieck nach oben) mit einer Aluminium-Aufdampfrate von 1 nm/s (schwarz) und 5 nm/s (rot).	80
5.24. Proben für die GIWAXS-Messung mit den Glas-, ITO- und Siliziumsubstraten mit Aluminium (a, c, e). Proben für die GIWAXS-Messung mit den Glas-, ITO- und Siliziumsubstraten und dem reinen PTCTE (b, d, f).	81
5.25. GIWAXS-Diffraktogramm der reinen PTCTE-Schicht auf einem Glassubstrat, das bei 1,0 Å/s aufgedampft wurde. Die gelben Markierungen beziehen sich auf die Positionen der potenziellen Reflexe, die von den zehn intensivsten Reflexen des Einkristallbeugungsmusters erwartet werden. ⁵ Die roten Markierungen zeigen die in dieser Arbeit verfeinerten Reflexe, die nahe an den Positionen der Einkristallstruktur (" α -Phase" des aufgedampften PTCTE) liegen. Die blauen Markierungen zeigen zusätzliche Reflexe, die nicht in der Einkristallstruktur vorkommen (" β -Phase" des aufgedampften PTCTE).	82
5.26. (a) Trikline Elementarzelle mit den dazugehörigen Winkeln α , β und γ . (b) Bekannte Elementarzelle der Einkristallphase vom PTCTE. ⁵	83

5.27. (a) Molekulare Anordnung innerhalb einer Kolumnen im Einkristall (α -Phase). Der Direktor \vec{n} bildet einen Neigungswinkel Θ mit der Kolumnenachse \vec{z} . Die Längsachsen der Moleküle \vec{m}_i innerhalb einer Kolumnen können unterschiedliche Azimutwinkel φ zur Achse \vec{x} des Bezugskoordinatensystems aufweisen. (b) Seitenansicht einer Kolumnen zur besseren Veranschaulichung der molekularen Orientierung. Der Direktor \vec{n} der Moleküle ist für alle Moleküle in dieselbe Richtung geneigt. Somit sind alle Molekülebenen innerhalb der Kolumnen parallel zueinander.	84
5.28. Elementarzelle der PTCTE α - (a) und β -Phase (b). Im Vergleich zur PTCTE-Molekülrotation der α -Phase (rot) führt der größere Rotationswinkel der β -Phase (grün) zu einer weniger dichten Packung der Säulen und damit zu einem erhöhten \vec{b} -Vektor.	85
5.29. (a, b) Gitterkonstanten a , b , und c der reinen PTCTE-Schichten. Die ausgefüllten Symbole zeigen die Gitterkonstanten a (rot), b (schwarz) und c (blau) für die α -Phase und die entsprechenden hohlen Symbole die der β -Phase. (c, d) Elementarzellwinkel α (rot), β (schwarz) und γ (blau) von (c) der α -Phase (durchgezogene Symbole) bzw. (d) der β -Phase von PTCTE (hohle Symbole); die durchgezogenen Linien in (d) sind Orientierungshilfen für das Auge. Die farbkodierte gepunkteten Linien stellen die jeweiligen Gitterkonstanten und Winkel der Elementarzelle der Einkristallmessung ⁵ dar.	86
5.30. Gitterkonstanten a , b , und c der PTCTE-Schichten mit zusätzlicher Aluminiumschicht. Die ausgefüllten Symbole zeigen die Gitterkonstanten a (rot), b (schwarz) und c (blau) für die α -Phase und die entsprechenden hohlen Symbole die der β -Phase.	87
5.31. (a, b) Substratabhängigkeit der Gitterkonstanten a (rot), b (schwarz) und c (blau) von (a) dem reinen PTCTE und (b) einer PTCTE-Schicht mit einer zusätzlichen Aluminiumschicht. (c, d) Substratabhängigkeit der Winkel der Elementarzelle α (rot), β (schwarz) und γ (blau) von (c) dem reinen PTCTE und (d) einer PTCTE-Schicht mit einer zusätzlichen Aluminiumschicht. Die α -Phase ist durch ausgefüllte Symbole dargestellt, die β -Phase durch hohle Symbole.	88
5.32. (a) GIWAXS-Diffraktogramm der reinen PTCTE-Schicht auf einem Glassubstrat. Das weiße Rechteck zeigt die integrierte Fläche der (010)-Beugungsspeaks. (b) Integrierte Intensität von zwei Proben mit einer PTCTE-Aufdampfrate von 1,0 Å/s (blau) bzw. 1,2 Å/s (rot). (c) Verhältnis der β - und α -Phase in Abhängigkeit von der PTCTE-Aufdampfrate.	90

5.33. Intensitätsverhältnis der (010)-Reflexe für Proben mit einer PTCTE-Aufdampfrate unter 1 Å/s (links) und über 1 Å/s (rechts). Die normierten Intensitäten der beiden Reflexe in jedem farbigen Rechteck sind darunter dargestellt.	91
5.34. (a) Neigungswinkel Θ in Abhängigkeit von der PTCTE-Aufdampfrate für die α -Phase (gefüllte Symbole) und die β -Phase (hohle Symbole). (b) Verhältnis der β -Phase zur α -Phase in Abhängigkeit von der PTCTE-Aufdampfrate.	92
5.35. Schematische Abbildung des Laborkoordinatensystems mit den Achsen x , y und z . ξ_{in} und ξ_{out} liegen in der x -, z -Ebene. Die Kolumnenachsen sind um den Winkel φ ohne Vorzugsorientierung in der x -, y -Ebene angeordnet.	93
5.36. (a) Emissionseffizienz bei einer TM-Polarisation, einem Neigungswinkel von 0° (schwarz), 20° (rot), 45° (blau) und planarer Orientierung der Kolumnen in Abhängigkeit zum Winkel ξ_{out} . (b) Intensitätsfaktor bei einer TE- (gepunktete Linie) und TM- (durchgezogene Linie) Polarisation bei einem Neigungswinkel von 0° (schwarz), 20° (rot), 45° (blau) und planarer Orientierung der Kolumnen in Abhängigkeit zum Winkel ξ_{out}	96
5.37. Gemessene Intensität in Abhängigkeit vom Winkel ξ_{out} des Detektors zur Probennormalen (schwarz). Simulierte Intensitäten für die Neigungswinkel $\Theta = 0^\circ$ (rot), $\Theta = 40^\circ$ (grün) und $\Theta = 25^\circ$ (blau) für die Probe mit einer PTCTE-Aufdampfrate von 1,0 Å/s und einer Aluminium-Aufdampfrate von 50 Å/s.	97
9.1. GIWAXS-Diffraktogramme	xxi
9.2. Stromdichte (a) und Leuchtdichte (b) der OLEDs mit TCTA (durchgezogene Linie) und NPB (gestrichelte Linie) als Elektronenblockierschicht.	xxii

Tabellenverzeichnis

3.1. Eigenschaften der Emitter-Materialien.	24
3.2. Eigenschaften der Wirtsmaterialien.	25
3.3. Eigenschaften der Transport-Materialien.	26
3.4. Eigenschaften der Ladungsblocker.	27
5.1. PLQY ($\lambda_{exc} = 298$ nm) und der Anisotropiefaktor a von reinem PTCTE sowie von PTCTE, welches in verschiedene Wirtsmaterialien mit 2 wt% dotiert wurde.	60
5.2. Nummerierung der hergestellten OLEDs mit ihrer zugehörigen EBL, EML und HBL.	62
5.3. Vergleich des Kolumnen- und Molekülabstands vom aufgedampften PTCTE mit Einkristallmessungen. ⁵	69
5.4. Verhältnisse der integrierten Intensitäten der beiden Phasen nach dem Temperi der reinen PTCTE-Probe und der PTCTE-Probe mit zusätzlicher Aluminiumschicht.	70
5.5. Verhältnisse der beiden Phasen nach dem Temperi der aufgeschleuderten reinen PTCTE Probe und der PTCTE Probe mit zusätzlicher Aluminiumschicht.	71
5.6. Optoelektronische Eigenschaften der OLEDs mit flüssigkristallinem PTCTE als Emitter.	80

Literaturverzeichnis

- [1] Hai-Wei Chen, Jiun-Haw Lee, Bo-Yen Lin, Stanley Chen, and Shin-Tson Wu. Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: present status and future perspectives. *Light, science & applications*, 7:17168, 2018.
- [2] Bernard Geffroy, Philippe Le Roy, and Christophe Prat. Organic light-emitting diode (oled) technology: materials, devices and display technologies. *Polymer International*, 55(6):572–582, 2006.
- [3] Franky So, Junji Kido, and Paul Burrows. Organic light-emitting devices for solid-state lighting. *MRS Bulletin*, 33(7):663–669, 2008.
- [4] S. Benning, H.-S. Kitzerow, H. Bock, M.-F. Achard. Fluorescent columnar liquid crystalline 3,4,9,10-tetra-(n-alkoxycarbonyl)-perylenes. *Liquid Crystals*, (27):901–906, 2000.
- [5] Isabelle Seguy, Pascale Jolinat, Pierre Destruel, Robert Mamy, Hassan Allouchi, Christian Courseille, Michel Cotrait, and Harald Bock. Crystal and electronic structure of a fluorescent columnar liquid crystalline electron transport material. *ChemPhysChem*, 2(7):448–452, 2001.
- [6] Bilal R. Kaafarani. Discotic liquid crystals for opto-electronic applications. *Chemistry of Materials*, 23(3):378–396, 2011.
- [7] Masahiro Funahashi. Development of liquid-crystalline semiconductors with high carrier mobilities and their application to thin-film transistors. *Polymer Journal*, 41(6):459–469, 2009.
- [8] Iris Wurzbach, Christian Rothe, Kirsten Bruchlos, Sabine Ludwigs, and Frank Giesselmann. Shear alignment and 2d charge transport of tilted smectic liquid crystalline phases – xrd and fet studies. *J. Mater. Chem. C*, 7(9):2615–2624, 2019.
- [9] Hiroaki Iino, Akira Ohno, and Jun-Ichi Hanna. Hole mobility and lifetime in a smectic liquid crystalline photoconductor of a 2-phenylnaphthalene derivative. *The Journal of chemical physics*, 123(24):244701, 2005.

- [10] Mathew P. Aldred, Amanda J. Eastwood, Stephen M. Kelly, Panos Vlachos, Adam E. A. Contoret, Simon R. Farrar, Bassam Mansoor, Mary O'Neill, and W. Chung Tsoi. Light-emitting fluorene photoreactive liquid crystals for organic electroluminescence. *Chemistry of Materials*, 16(24):4928–4936, 2004.
- [11] Wojciech Pisula, Matthias Zorn, Ji Young Chang, Klaus Müllen, and Rudolf Zentel. Liquid crystalline ordering and charge transport in semiconducting materials. *Macromolecular Rapid Communications*, 30(14):1179–1202, 2009.
- [12] K. S. Whitehead, M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Jandke, and P. Strohriegl. Highly polarized blue electroluminescence from homogeneously aligned films of poly(9,9-dioctylfluorene). *Applied Physics Letters*, 76(20):2946–2948, 2000.
- [13] G. Lüssem and J. H. Wendorff. Liquid crystalline materials for light-emitting diodes. *Polymers for Advanced Technologies*, 9(7):443–460, 1998.
- [14] M. P. Aldred, A. E. A. Contoret, S. R. Farrar, S. M. Kelly, D. Mathieson, M. O'Neill, W. C. Tsoi, and P. Vlachos. A full-color electroluminescent device and patterned photoalignment using light-emitting liquid crystals. *Advanced Materials*, 17(11):1368–1372, 2005.
- [15] Juliana Eccher, Wojciech Zajaczkowski, Gregório C. Faria, Harald Bock, Heinz von Seggern, Wojciech Pisula, and Ivan H. Bechtold. Thermal evaporation versus spin-coating: Electrical performance in columnar liquid crystal oleds. *ACS applied materials & interfaces*, 7(30):16374–16381, 2015.
- [16] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbachi, H. Ringsdorf, and D. Haarer. Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid crystal. *Nature*, 371(6493):141–143, 1994.
- [17] Xinliang Feng, Valentina Marcon, Wojciech Pisula, Michael Ryan Hansen, James Kirkpatrick, Ferdinand Grozema, Denis Andrienko, Kurt Kremer, and Klaus Müllen. Towards high charge-carrier mobilities by rational design of the shape and periphery of discotics. *Nature Materials*, 8(5):421–426, 2009.
- [18] M. Schober, M. Anderson, M. Thomschke, J. Widmer, M. Furno, R. Scholz, B. Lüssem, and K. Leo. Quantitative description of charge-carrier transport in a white organic light-emitting diode. *Physical Review B*, 84(16), 2011.
- [19] Michael Flämmich, Malte C. Gather, Norbert Danz, Dirk Michaelis, Andreas H. Bräuer, Klaus Meerholz, and Andreas Tünnermann. Orientation of emissive dipoles in oleds: Quantitative in situ analysis. *Organic Electronics*, 11(6):1039–1046, 2010.

- [20] Mauro Furno, Rico Meerheim, Simone Hofmann, Björn Lüssem, and Karl Leo. Efficiency and rate of spontaneous emission in organic electroluminescent devices. *Physical Review B*, 85(11), 2012.
- [21] Mauro Furno, Rico Meerheim, Michael Thomschke, Simone Hofmann, Björn Lüssem, and Karl Leo. Outcoupling efficiency in small-molecule oleds: from theory to experiment. In Klaus P. Streubel, Heonsu Jeon, Li-Wei Tu, and Norbert Linder, editors, *Light-Emitting Diodes: Materials, Devices, and Applications for Solid State Lighting XIV*, SPIE Proceedings, page 761716. SPIE, 2010.
- [22] Kristiaan A. Neyts. Simulation of light emission from thin-film microcavities. *Journal of the Optical Society of America A*, 15(4):962, 1998.
- [23] Sam-Shajing Sun. *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*. Chapman and Hall/CRC, Baton Rouge, 2nd ed. edition, 2016.
- [24] Erwin Riedel and Christoph Janiak. *Anorganische Chemie: Mit DVD*. de Gruyter, Berlin, 7. aufl. edition, 2007.
- [25] Wolfgang Brüttig, editor. *Physics of organic semiconductors*. Wiley-VCH-Verl., Weinheim, 1. ed., 2. reprint edition, 2008.
- [26] Robert M. Metzger. *Unimolecular and Supramolecular Electronics I*, volume 312. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012.
- [27] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant. Organic thin film transistors for large area electronics. *Advanced Materials*, 14(2):99–117, 2002.
- [28] J. Kalinowski. Excimers and exciplexes in organic electroluminescence. *Materials Science-Poland*, 27(3):735–756, 2009.
- [29] Rainer Waser, editor. *Nanoelectronics and information technology: Advanced electronic materials and novel devices*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [30] Hartmut Yersin, Andreas F. Rausch, Rafał Czerwieniec, Thomas Hofbeck, and Tobias Fischer. The triplet state of organo-transition metal compounds. triplet harvesting and singlet harvesting for efficient oleds. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(21-22):2622–2652, 2011.
- [31] Isabelle Seguy, Pierre Destruel, and Harald Bock. An all-columnar bilayer light-emitting diode. *Synthetic Metals*, 111-112:15–18, 2000.
- [32] Thomas Hassheider, Stephan A. Benning, Heinz-Siegfried Kitzerow, Marie-France Achard, and Harald Bock. Farblich abstimmbare elektrolumineszenz kolumnarer flüssigkristalliner arencarbonsäurealkylester. *Angewandte Chemie*, 113(11):2119–2122, 2001.

- [33] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, and J. D. MacKenzie. Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics. *Science (New York, N.Y.)*, 293(5532):1119–1122, 2001.
- [34] Yo Shimizu, Kazuma Oikawa, Ken-ichi Nakayama, and Daniel Guillon. Mesophase semiconductors in field effect transistors. *Journal of Materials Chemistry*, 17(40):4223, 2007.
- [35] M. Funahashi, F. Zhang, and N. Tamaoki. High ambipolar mobility in a highly ordered smectic phase of a dialkylphenylterthiophene derivative that can be applied to solution-processed organic field-effect transistors. *Advanced Materials*, 19(3):353–358, 2007.
- [36] Jae-Jun Kim, Jaeho Lee, Sung-Pyo Yang, Ha Gon Kim, Hee-Seok Kweon, Seung-hyup Yoo, and Ki-Hun Jeong. Biologically inspired organic light-emitting diodes. *Nano letters*, 16(5):2994–3000, 2016.
- [37] Takao Someya, Tsuyoshi Sekitani, Shingo Iba, Yusaku Kato, Hiroshi Kawaguchi, and Takayasu Sakurai. A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(27):9966–9970, 2004.
- [38] T. Riedl, T. Rabe, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, B. Nehls, T. Farrell, and U. Scherf. Tunable organic thin-film laser pumped by an inorganic violet diode laser. *Applied Physics Letters*, 88(24), 2006.
- [39] Caroline Murawski and Malte C. Gather. Emerging biomedical applications of organic light-emitting diodes. *Advanced Optical Materials*, 9(14), 2021.
- [40] C. W. Tang and S. A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(12):913–915, 1987.
- [41] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347(6293):539–541, 1990.
- [42] Jian Liang, Feng-Shuo Zu, Lei Ding, Mei-Feng Xu, Xiao-Bo Shi, Zhao-Kui Wang, and Liang-Sheng Liao. Aqueous solution-processed m00 3 thick films as hole injection and short-circuit barrier layer in large-area organic light-emitting devices. *Applied Physics Express*, 7(11):111601, 2014.
- [43] J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, and K. Leo. Low voltage organic light emitting diodes featuring doped phthalocyanine as hole transport material. *Applied Physics Letters*, 73(6):729–731, 1998.

- [44] R. Schlaf, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, G. Jabbour, B. Kippelen, N. Peyghambarian, and N. R. Armstrong. Photoemission spectroscopy of lif coated al and pt electrodes. *Journal of Applied Physics*, 84(12):6729–6736, 1998.
- [45] S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, M. M. Morrell, Y. Kawabe, B. Kippelen, N. Peyghambarian, M.-F. Nabor, R. Schlaf, E. A. Mash, and N. R. Armstrong. Bright blue organic light-emitting diode with improved color purity using a lif/al cathode. *Journal of Applied Physics*, 84(4):2324–2327, 1998.
- [46] L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason. Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an al/lif electrode. *Applied Physics Letters*, 70(2):152–154, 1997.
- [47] Hisao Ishii, Kiyoshi Sugiyama, Eisuke Ito, and Kazuhiko Seki. Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces. *Advanced Materials*, 11(8):605–625, 1999.
- [48] G. E. Jabbour, Y. Kawabe, S. E. Shaheen, J. F. Wang, M. M. Morrell, B. Kippelen, and N. Peyghambarian. Highly efficient and bright organic electroluminescent devices with an aluminum cathode. *Applied Physics Letters*, 71(13):1762–1764, 1997.
- [49] M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou, J.S Huang, M. Hofmann, A. Werner, and J. Blochwitz-Nimoth. Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes. *Organic Electronics*, 4(2-3):89–103, 2003.
- [50] Jingsong Huang, Martin Pfeiffer, Ansgar Werner, Jan Blochwitz, Karl Leo, and Shiyong Liu. Low-voltage organic electroluminescent devices using pin structures. *Applied Physics Letters*, 80(1):139–141, 2002.
- [51] O. Kasdorf. *Mesogene organische Halbleiter: Untersuchungen zur Morphologie, Dotierung und Einbettung in Mikroresonatoren*. Dissertation, Universität Paderborn, 2012.
- [52] J. Vollbrecht. *Mesogene, spektroskopische und elektronische Eigenschaften erweiterter Perylen-Derivate*. Dissertation, Universität Paderborn, 2016.
- [53] S. R. Forrest, D.D.C. Bradley, and M. E. Thompson. Measuring the efficiency of organic light-emitting devices. *Advanced Materials*, 15(13):1043–1048, 2003.
- [54] Thomas Hassheider, Stephan A. Benning, Marcus W. Lauhof, Reinhold Oesterhaus, Sonia Alibert-Fouet, Harald Bock, John W. Goodby, Mark D. Watson, Klaus Müllen, and Heinz-Siegfried Kitzerow. Electroluminescence and photovoltaic effects using columnar mesogenic compounds. In Liang-Chy Chien, editor, *Liquid*

- Crystal Materials, Devices, and Applications IX*, SPIE Proceedings, page 167. SPIE, 2003.
- [55] T. Haßheider, S. A. Benning, M. W. Lauhof, H.-S. Kitzerow, H. Bock, M. D. Watson, and K. Müllen. Organic heterojunction photovoltaic cells made of discotic, mesogenic materials. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 413(1):461–472, 2004.
- [56] Olga Kasdorf, Joachim Vollbrecht, Benjamin Ohms, Ulrich Hilleringmann, Harald Bock, and Heinz-S. Kitzerow. Enhanced organic light-emitting diode based on a columnar liquid crystal by integration in a microresonator. *International Journal of Energy Research*, 38(4):452–458, 2014.
- [57] Ossila. Spin coating: Complete guide to theory and techniques, 30.11.2023.
- [58] Joginder Singh Galsin. *Solid state physics: An introduction to theory*. Academic Press, London and San Diego and Cambridge and Oxford, 2019.
- [59] Jacques Cazaux. *Understanding solid state physics: Problems and solutions*. Pan Stanford Publishing, an imprint of Pan Stanford, Singapore, first edition edition, 2016.
- [60] Siegfried Hunklinger. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, München, 2., verbeserte auflage edition, 2009.
- [61] Rudolf Gross and Achim Marx. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, München, 2012.
- [62] Bernard D. Cullity and Bernard Dennis Cullity. *Elements of x-ray diffraction*. Addison-Wesley series in metallurgy and materials. Addison-Wesley, Reading, Mass., 2. ed. edition, 1978.
- [63] ZhiLi Dong. *Fundamentals of crystallography, powder X-ray diffraction, and transmission electron microscopy for materials scientists*. Advances in materials science and engineering. CRC Press, Boca Raton and London and New York, first edition edition, 2022.
- [64] Helmut Vogel. *Gerthsen Physik*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg and s.l., 19. auflage edition, 1997.
- [65] *Handbook of deposition technologies for films and coatings: Science, applications and technology*. William Andrew, Norwich, N.Y and Oxford, 3. ed. edition, 2009.
- [66] Julian A. Steele, Eduardo Solano, David Hardy, Damara Dayton, Dylan Ladd, Keith White, Peng Chen, Jingwei Hou, Haowei Huang, Rafikul Ali Saha, Lianzhou Wang, Feng Gao, Johan Hofkens, Maarten B. J. Roeffaers, Dmitry Chernyshov,

- and Michael F. Toney. How to giwaxs: Grazing incidence wide angle x-ray scattering applied to metal halide perovskite thin films. *Advanced Energy Materials*, 2023.
- [67] Tobias D. Schmidt, Daniel S. Setz, Michael Flämmich, Jörg Frischeisen, Dirk Michaelis, Benjamin C. Krummacher, Norbert Danz, and Wolfgang Brütting. Evidence for non-isotropic emitter orientation in a red phosphorescent organic light-emitting diode and its implications for determining the emitter's radiative quantum efficiency. *Applied Physics Letters*, 99(16):163302, 2011.
- [68] Wolfgang Brütting, Jörg Frischeisen, Tobias D. Schmidt, Bert J. Scholz, and Christian Mayr. Device efficiency of organic light-emitting diodes: Progress by improved light outcoupling. *physica status solidi (a)*, 210(1):44–65, 2013.
- [69] Philipp Liehm, Caroline Murawski, Mauro Furno, Björn Lüssem, Karl Leo, and Malte C. Gather. Comparing the emissive dipole orientation of two similar phosphorescent green emitter molecules in highly efficient organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 101(25):253304, 2012.
- [70] A. Graf, P. Liehm, C. Murawski, S. Hofmann, K. Leo, and M. C. Gather. Correlating the transition dipole moment orientation of phosphorescent emitter molecules in oleds with basic material properties. *J. Mater. Chem. C*, 2(48):10298–10304, 2014.
- [71] Joachim Vollbrecht, Christian Wiebeler, Adam Neuba, Harald Bock, Stefan Schumacher, and Heinz Kitzerow. Bay-extended, distorted perylene esters showing visible luminescence after ultraviolet excitation: Photophysical and electrochemical analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(14):7839–7848, 2016.
- [72] Changmin Keum, David Becker, Emily Archer, Harald Bock, Heinz Kitzerow, Malte C. Gather, and Caroline Murawski. Organic light-emitting diodes based on a columnar liquid-crystalline perylene emitter. *Advanced Optical Materials*, 8(17):2000414, 2020.
- [73] Joachim Vollbrecht, Simon Blazy, Philipp Dierks, Samuel Peurifoy, Harald Bock, and Heinz Kitzerow. Electroluminescent and optoelectronic properties of oleds with bay-extended, distorted perylene esters as emitter materials. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 18(15):2024–2032, 2017.
- [74] Takeshi Komino, Hiroyuki Tanaka, and Chihaya Adachi. Selectively controlled orientational order in linear-shaped thermally activated delayed fluorescent dopants. *Chemistry of Materials*, 26(12):3665–3671, 2014.

- [75] Shakeel S. Dalal, Diane M. Walters, Ivan Lyubimov, Juan J. de Pablo, and M. D. Ediger. Tunable molecular orientation and elevated thermal stability of vapor-deposited organic semiconductors. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(14):4227–4232, 2015.
- [76] T. P. I. Saragi, T. Fuhrmann-Lieker, and J. Salbeck. Comparison of charge–carrier transport in thin films of spiro–linked compounds and their corresponding parent compounds. *Advanced Functional Materials*, 16(7):966–974, 2006.
- [77] S. A. van Slyke, C. H. Chen, and C. W. Tang. Organic electroluminescent devices with improved stability. *Applied Physics Letters*, 69(15):2160–2162, 1996.
- [78] Young-Seo Park, Sunghun Lee, Kwon-Hyeon Kim, Sei-Yong Kim, Jeong-Hwan Lee, and Jang-Joo Kim. Exciplex–forming co–host for organic light–emitting diodes with ultimate efficiency. *Advanced Functional Materials*, 23(39):4914–4920, 2013.
- [79] Kwon-Hyeon Kim, Sunghun Lee, Chang-Ki Moon, Sei-Yong Kim, Young-Seo Park, Jeong-Hwan Lee, Jin Woo Lee, June Huh, Youngmin You, and Jang-Joo Kim. Phosphorescent dye-based supramolecules for high-efficiency organic light-emitting diodes. *Nature Communications*, 5(1):4769, 2014.
- [80] Xu Wang, Run Wang, Dianli Zhou, and Junsheng Yu. Study of organic light-emitting diodes with exciplex and non-exciplex forming interfaces consisting of an ultrathin rubrene layer. *Synthetic Metals*, 214:50–55, 2016.
- [81] So-Ra Park, Dong Heon Shin, Sang-Mi Park, and Min Chul Suh. Benzoquinoline-based fluoranthene derivatives as electron transport materials for solution-processed red phosphorescent organic light-emitting diodes. *RSC Advances*, 7(45):28520–28526, 2017.
- [82] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo. Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers. *Chemical reviews*, 107(4):1233–1271, 2007.
- [83] B. Lüssem, M. Riede, and K. Leo. Doping of organic semiconductors. *physica status solidi (a)*, 210(1):9–43, 2013.
- [84] Yanan Li, Liang Zhou, Rongzhen Cui, Yunlong Jiang, Xuesen Zhao, Weiqiang Liu, Qi Zhu, Yingjie Cui, and Hongjie Zhang. High performance red organic electroluminescent devices based on a trivalent iridium complex with stepwise energy levels. *RSC Advances*, 6(75):71282–71286, 2016.
- [85] Shengfan Wu, Sihua Li, Qi Sun, Chenchao Huang, and Man-Keung Fung. Highly efficient white organic light-emitting diodes with ultrathin emissive layers and a spacer-free structure. *Scientific reports*, 6:25821, 2016.

- [86] Ting Xu, Ye-Xin Zhang, Bo Wang, Chen-Chao Huang, Imran Murtaza, Hong Meng, and Liang-Sheng Liao. Highly simplified reddish orange phosphorescent organic light-emitting diodes incorporating a novel carrier- and exciton-confining spiro-exciplex-forming host for reduced efficiency roll-off. *ACS applied materials & interfaces*, 9(3):2701–2710, 2017.
- [87] Camille Bishop, Ankit Gujral, Michael F. Toney, Lian Yu, and Mark D. Ediger. Vapor-deposited glass structure determined by deposition rate-substrate temperature superposition principle. *The journal of physical chemistry letters*, 10(13):3536–3542, 2019.
- [88] Camille Bishop, Zhenxuan Chen, Michael F. Toney, Harald Bock, Lian Yu, and M. D. Ediger. Using deposition rate and substrate temperature to manipulate liquid crystal-like order in a vapor-deposited hexagonal columnar glass. *The journal of physical chemistry. B*, 125(10):2761–2770, 2021.
- [89] Eric Grelet and Harald Bock. Control of the orientation of thin open supported columnar liquid crystal films by the kinetics of growth. *Europhysics Letters (EPL)*, 73(5):712–718, 2006.
- [90] Eric Grelet, Sébastien Dardel, Harald Bock, Michel Goldmann, Emmanuelle Lacaize, and Frédéric Nallet. Morphology of open films of discotic hexagonal columnar liquid crystals as probed by grazing incidence x-ray diffraction. *The European physical journal. E, Soft matter*, 31(4):343–349, 2010.
- [91] GitHub. Github - tgdane/pygix: A python library for reduction of 2-dimensional grazing-incidence and fibre diffraction data, 04.07.2023.
- [92] Giannis Ashiotis, Aurore Deschildre, Zubair Nawaz, Jonathan P. Wright, Dimitrios Karkoulis, Frédéric Emmanuel Picca, and Jérôme Kieffer. The fast azimuthal integration python library: pyfai. *Journal of Applied Crystallography*, 48(Pt 2):510–519, 2015.
- [93] Koichi Momma and Fujio Izumi. Vesta : a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 41(3):653–658, 2008.
- [94] Victoria Savikhin, Hans-Georg Steinrück, Ru-Ze Liang, Brian A. Collins, Stefan D. Oosterhout, Pierre M. Beaujuge, and Michael F. Toney. Giwaxs-siirkit : scattering intensity, indexing and refraction calculation toolkit for grazing-incidence wide-angle x-ray scattering of organic materials. *Journal of Applied Crystallography*, 53(4):1108–1129, 2020.
- [95] Manuel Peter Kainz, Lukas Legenstein, Valentin Holzer, Sebastian Hofer, Martin Kaltenegger, Roland Resel, and Josef Simbrunner. Gidind: an automated indexing

LITERATURVERZEICHNIS

software for grazing-incidence x-ray diffraction data. *Journal of Applied Crystallography*, 54(Pt 4):1256–1267, 2021.