

**Elektrooptische Charakterisierung dünner Schichten
mesogener, organischer Halbleiter**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

Von Diplom-Chemiker

Thomas Haßheider

Paderborn 2002

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 1998 bis Oktober 2002 im Fachgebiet Physikalische Chemie der Universität Paderborn im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.-S. Kitzerow.

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

Die Arbeit wurde eingereicht am: 23.10.2002
Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.2002

Herrn Prof. Dr. Kitzerow danke ich für die interessante Aufgabenstellung, seine intensive Betreuung sowie zahlreiche Ratschläge, die oft einen wichtigen Anstoß zu neuen, interessanten Überlegungen gegeben haben.

Des weiteren danke ich Herrn Dr. Bock vom *Centre Recherche Paul Pascal*, Bordeaux dafür, dass er mir die meisten der in dieser Arbeit untersuchten, organischen Verbindungen zur Verfügung gestellt hat.

Danken möchte ich ebenfalls dem Leiter der Elektronikwerkstatt Herrn Oesterhaus, der mir durch intensive Beratung und zahlreiche Tipps beim Aufbau der Messanlagen zur Seite gestanden hat und der durch sein persönliches Engagement manche teure Reparatur überflüssig gemacht hat.

Außerdem möchte ich dem Team der mechanischen Werkstatt des Fachbereiches danken. Hier wurden mit hoher Präzision viele Spezialteile angefertigt.

Nicht zuletzt: ohne die große Unterstützung der vielen Kolleginnen und Kollegen, von denen ich im Folgenden nur einige wenige aufzähle, wäre die Durchführung dieser Arbeit unmöglich gewesen.

- Thorsten Röder, der als Labornachbar viele Fragestellungen mitdiskutiert hat: wir haben zusammen wohl das „Expertenteam“ für Hochvakuumtechnik gebildet.
- Stephan Benning, auf dessen Messungen der Photolumineszenz ich in dieser Arbeit zurückgreifen konnte und mit dem ich viele Fragestellungen aus diesem Bereich diskutiert habe.
- Andreas Hoischen und Jochen Strauß, die mir bei der Programmierung der Software für die Messgeräteansteuerung behilflich waren.
- Thomas Witte, der mich kurzfristig in den Umgang mit der Modeling-Software „Spartan-Pro“ eingewiesen hat.
- Ralf Schweins danke ich für seine stete Bereitschaft, in den verschiedensten Bereichen behilflich zu sein.
- Frau Isabella Koralewicz danke ich für die Bearbeitung verschiedener Verwaltungsaufgaben.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Aufbau und Funktionsweise von organischen Leuchtdioden und Solarzellen	5
2.1 Organische Halbleiter	5
2.2 Organische Leuchtdioden	7
2.2.1 Häufig verwendete Materialien	10
2.2.1.1 Elektrodenmaterialien	10
2.2.1.2 Organische Materialien	11
2.2.2 Ladungsträgerinjektion	14
2.2.3 Ladungsträgertransport	21
2.2.4 Ladungsträgerrekombination	30
2.2.4.1 Zusammentreffen von Elektronen und Löchern	31
2.2.4.2 Strahlender Zerfall von Frenkel-Excitonen	33
2.3 Organische photovoltaische Elemente	36
2.3.1 Silizium-basierte Solarzellen	36
2.3.2 Organische Dünnschicht-Solarzellen	37
2.4 Photometrische Messgrößen	43
3. Verfahren zur Herstellung organischer Halbleiterbauteile	47
3.1 Substrate	48
3.2 Spin-Coating	51
3.3 Thermisches Bedampfen im Hochvakuum	53
3.4 Kontaktierung	55
4. Charakterisierungsverfahren	56
4.1 Bestimmung der Austrittsarbeiten der organischen Substanzen	56
4.1.1 UV-Photoelektronenspektroskopie	56
4.1.2 Cyclische Voltammetrie	59
4.2 Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien	62
4.3 Messung der EL-Spektren und Leuchtdichten	64
4.4 Messung von Photostromspektren und externer Quantenausbeute	64
5. Verwendete Substanzen	67

6. Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse	74
6.1 Strom-Spannung-Kennlinien	74
6.1.1 Perylen-tetraalkylester	75
6.1.2 Perylen-diimide	80
6.1.3 Tetralon-Cyclotrimere	83
6.1.4 Pyren-tetraalkylester	83
6.1.5 Triphenylen-alkylester	85
6.1.6 Hexabenzocoronene	86
6.1.7 Mehrschichtsysteme	87
6.1.8 Zusammenfassung	91
6.2 Elektrolumineszenz	94
6.2.1 Perylen-tetraalkylester	94
6.2.2 Perylen-diimide	101
6.2.3 Tetralon-Cyclotrimere	103
6.2.4 Pyren-tetraalkylester	104
6.2.5 Triphenylen-alkylester	106
6.2.6 Hexabenzocoronene	107
6.2.7 Systeme mit mehreren Emitterschichten	107
6.2.8 Vergleich der Farben der untersuchten OLEDs	109
6.3 Organische photovoltaische Elemente	110
6.3.1 Untersuchte Systeme	110
6.3.2 Strom-Spannungs-Kennlinien	111
6.3.3 Photostromspektren	116
6.3.4 Externe Quantenausbeute	121
6.3.5 Vergleichende Zusammenfassung	123
7. Zusammenfassung und Ausblick	125
8. Anhang	A - 1
A: Verwendete Abkürzungen	A - 1
B: Physikalische Größen und Konstanten	A - 2
C: Fotos von Anlagen und Bauteilen	A - 3
D: Strom-Spannungs-Kennlinien und Energiediagramme	A - 5
E: Veröffentlichungen im Rahmen der Arbeit	A - 11
9. Literatur	L - 1

1. Einleitung und Zielsetzung

Ein stetig wachsender Bedarf an Informationstechnologie, Mobilität, Flexibilität und vor allem Energie verlangt nach innovativen Möglichkeiten der Datenverarbeitung und -visualisierung, sowie der Energiegewinnung und -einsparung. Weitere Notwendigkeit zur Entwicklung neuer Technologien ergibt sich außerdem aus den begrenzten Ressourcen fossiler Primärenergieträger und Rohstoffliferanten.

Die steigende Zahl der verkauften tragbaren Computer zeigt, dass sich im Bereich der sehr flachen Farbd Displays ein großer, noch wachsender Markt eröffnet hat [1]. Hier werden sich mittel- bis langfristig energiesparende Produkte durchsetzen, die sich heute noch in der Entwicklung befinden.

Vor diesem Hintergrund bewegt sich seit einigen Jahren die intensive Forschung auf dem Gebiet der Flachdisplays und Solarzellen mit organischen Halbleitermaterialien. Seit kurzem starten namhafte Firmen und Konzerne, mit viel finanziellem und personellem Aufwand, die ersten Applikationen von organischen Leuchtdioden in Nischenbereichen wie Car-HiFi und Haushaltskleingeräte.

Organische Leuchtdioden

Bereits 1964 veröffentlichten Helfrich und Schneider die Beobachtung der Lichtemission bei der Ladungsträgerrekombination [2]. Jedoch wurden neben den seit den 1970er Jahren bekannten und etablierten anorganischen Leuchtdioden erst von 1987 an, ausgehend von einem von C. W. Tang und S. A. van Slyke veröffentlichten, grundlegenden Artikel, auch organische Leuchtdioden (OLEDs) interessant [3]. Mittlerweile beschäftigen sich eine Vielzahl von Arbeitsgruppen an Hochschulen und in der Industrie mit der Thematik [4, 5], so dass die Effizienzen von OLEDs bereits drastisch gesteigert werden konnten. Abbildung 1.1 zeigt einen Vergleich dieser Effizienzen mit denen anderer Lichtquellen.

Gegenüber den anorganischen LEDs versprechen die OLEDs vor allem den Vorteil, dass mit ihrer Hilfe vergleichsweise preiswert, großflächige Displays aufgebaut werden können. Hier bieten vor allem Herstellungsverfahren wie das Aufschleudern (spin-coating) oder das Tintenstrahldrucken (ink-jet-printing) viel versprechende Möglichkeiten. Daneben werden auch aufwendigere Verfahren intensiv erforscht, denen das Prinzip des thermischen Verdampfens von organischen Molekülen zu Grunde liegt. OLED-Displays werden daher mittelfristig als eine ernst zu nehmende Konkurrenz zu den bereits am Markt etablierten LCD-Flachbildschirmen (üblicherweise unter der Bezeichnung TFT-

Flachbildschirme im Handel) angesehen [6]. Bereits heute sind eine Vielzahl von Produkten und Verfahren im Zusammenhang mit organischer Elektrolumineszenz zum Patent angemeldet [7, 8, 9].

OLEDs bestehen gegenüber LCDs vor allem dadurch, dass das Licht emittierende und das Kontrast gebende Verfahren nicht voneinander getrennt sind. Dies führt, neben dem Wegfall der Hintergrundbeleuchtung und der damit verbundenen Energieersparnis, zu einer wesentlich geringeren Blickwinkelabhängigkeit des Displays.

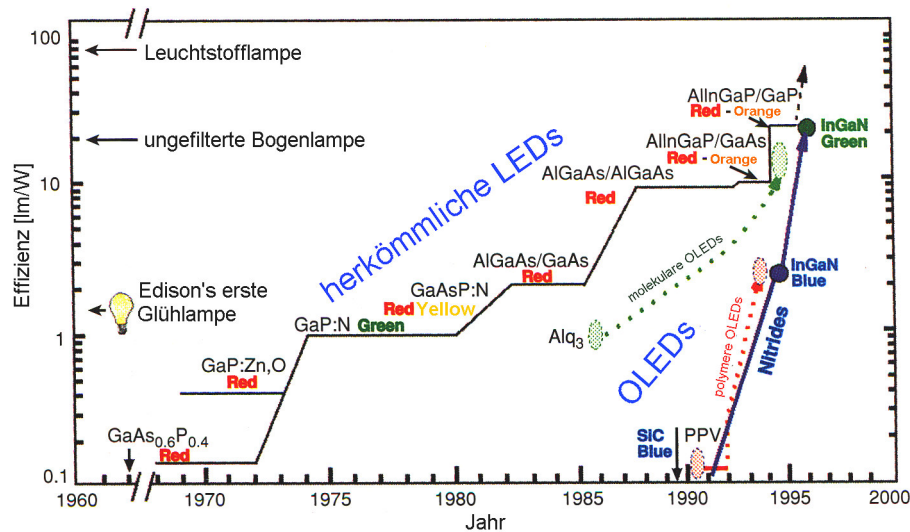


Abbildung 1.1: Anstieg der Effizienzen von Leuchtdioden im Verlauf der vergangenen 4 Jahrzehnte [5].

Organische Solarzellen

Als eine partielle Alternative zu fossilen Energieträgern wird schon seit langer Zeit die Stromerzeugung aus Solarzellen genutzt. Bislang konnte sich diese Technologie, abgesehen von speziellen Einsatznischen, jedoch nicht in der wünschenswerten Breite durchsetzen. Als Grund hierfür ist vor allem die aufwendige und energieintensive Herstellung klassischer, Silizium-basierter Solarzellen zu sehen, die häufig am Ende ihrer Lebensdauer eine negative Ökobilanz aufweisen.

Neue Arten von Solarzellen mit organischen Substanzen versprechen eine kostengünstige und energiesparende Herstellung großflächiger Bauteile. Auch solche Solarzellen, die für sichtbares Licht semitransparent sind, könnten trotz eines geringeren Wirkungsgrades an großen Glasfassaden zum Einsatz kommen, da sie elektrischen Strom praktisch als Nebeneffekt produzieren. Die Effizienzen organischer Solarzellen, deren Entwicklung noch am Anfang steht, sind jedoch bislang bei weitem noch nicht hoch genug, um eine großtechnische Produktion sinnvoll erscheinen zu lassen.

Mesogene Materialien

Flüssigkristalline Phasen (Mesophasen) nehmen - wie der Name schon beinhaltet - eine Übergangsstellung zwischen dem flüssigen und dem kristallinen festen Aggregatzustand ein. Mesogene Substanzen, die solche Phasen ausbilden können, sind fluid, weisen jedoch eine Orientierungsfernordnung der Moleküle auf, die man sonst nur von Kristallen kennt. Innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches entsteht diese Fernordnung spontan und führt im Idealfall zur Ausbildung makroskopischer, einheitlich orientierter Domänen.

Flüssigkristalle haben im Laufe der letzten Jahrzehnte im Wesentlichen durch die Einführung der Flüssigkristall-Anzeigen (*engl.*: liquid crystal display, LCD) und hier vor allem der sogenannten TN-Zelle (twisted nematic cell) große Bedeutung im Bereich elektronischer Geräte erlangt. Die Orientierung der Moleküle auf strukturierten Substraten führt hier makroskopisch zu einer optischen Anisotropie. Damit lässt sich auf der Fläche einer transparenten Elektrode ein bildgebender Kontrast zwischen dem feldfreien und dem elektrisch angesteuerten Zustand des Displays erzeugen.

Erst seit wesentlich kürzerer Zeit sind diskotische Flüssigkristalle bekannt, die aus scheibchenförmigen Molekülen bestehen. Letztere können kolumnare Phasen ausbilden, in denen sie sich zu Säulen aus übereinander gestapelten Scheibchen orientieren. Einige diskotische Substanzen zeichnen sich dadurch aus, dass sie als eindimensionale Leiter für elektrischen Strom wirken können [11]. Aufgrund der oben beschriebenen Selbstorganisation besitzen sie bemerkenswert hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten, welche zwischen denen amorpher organischer Schichten und denen von organischen Einkristallen liegt. Hieraus ergeben sich viel versprechende Anwendungsmöglichkeiten in den Bereichen Mikroelektronik und Displaytechnologie. In einigen Arbeitsgruppen wurde bereits mit Erfolg versucht, mit Hilfe kolumnarer Flüssigkristalle OLEDs zu konstruieren [12, 13, 14].

Zielsetzung

Mit dieser Arbeit wurde das Ziel verfolgt, mesogene Substanzen ausgehend von den Grundsystemen Perylen, Pyren, Triphenylen und Hexabenzocoronon als Materialien für organische Leuchtdioden und Solarzellen zu testen und Erkenntnisse über deren prinzipielle Eignung und Wirkungsweise zu erlangen. Überschneidungen mit den Forschungsthemen anderer Gruppen, die an OLEDs mit Flüssigkristallen arbeiten, wurden dabei vermieden, indem nur

diskotische Moleküle zum Einsatz gekommen sind. Bislang stand bei der Erforschung der Elektrolumineszenz (EL) von Flüssigkristallen zumeist das Ziel im Vordergrund, polarisierte EL zu erzeugen. Dies versucht man jedoch, im Unterschied zu den hier verwendeten Substanzen, mit kalamitischen (stäbchenförmigen) Molekülen zu erreichen.

Die untersuchten Verbindungen sollten aufgrund ihrer Substituenten vorwiegend Elektronen transportieren können. Bislang untersuchte diskotische Verbindungen zeichneten sich hingegen in der Regel dadurch aus, dass sie gute Leiter für Defektelektronen (Löcher) waren.

Die wesentliche Infrastruktur zur Herstellung und Charakterisierung dieser Bauteile musste zunächst im Arbeitskreis etabliert werden. Hierfür wurde die Möglichkeit geschaffen, organische Substanzen sowie Metalle im Hochvakuum thermisch zu verdampfen. Hierbei sind, aufgrund der wesentlich kleineren hergestellten Schichtdicken, erheblich höhere Anforderungen bezüglich der Reinheit von Proben und der Reproduzierbarkeit von Herstellungsprozessen zu erfüllen, als zum Beispiel bei der Herstellung von LCDs.

Des Weiteren wurden Geräte zur Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien gebaut beziehungsweise angeschafft. Zwecks optischer Charakterisierung der OLEDs wurden Apparaturen zur spektralen Analyse des Elektrolumineszenz-Lichtes sowie der abgestrahlten Leuchtdichten von Flächenstrahlern aufgebaut.

Am Beginn der Arbeit wird ein Überblick über theoretische Modelle gegeben, die den Phänomenen „organische Elektrolumineszenz“ und „organische Photovoltaik“ zu Grunde liegen.

2. Aufbau und Funktionsweise von organischen Leuchtdioden und Solarzellen

2.1 Organische Halbleiter

In der Elektrotechnik und dort vor allem in der Mikroelektronik haben sich anorganische Halbleiter wie Silizium, Germanium und eine Vielzahl von Verbindungen wie GaAs innerhalb der letzten Jahrzehnte fest etabliert und sind sogar zur Grundlage großer Industriezweige geworden.

Den klassischen Halbleiter zeichnet eine schmale Bandlücke zwischen Valenzband und Leitungsband aus. In Analogie hierzu können auch einige organische Verbindungen als Halbleiter angesehen werden. Von größtem Interesse sind hier diejenigen Materialien, welche über ein ausgedehntes System konjugierter Doppelbindungen verfügen. Durch die weitreichend delokalisierten π -Elektronen können sich Ladungsträger (erzeugt durch Hinzufügen oder Entfernen von Elektronen) innerhalb der Moleküle leicht fortbewegen. Durch die aus der Kernverbindungsachse ausladende Geometrie der π -Orbitale kann es an vielen Stellen zu Überlappungen mit den π -Orbitalen benachbarter Moleküle kommen. Hier können Elektronen von einem auf das andere Molekül übergehen, so dass die Materialien eine Leitfähigkeit aufweisen (vgl. Abbildung 2.1).

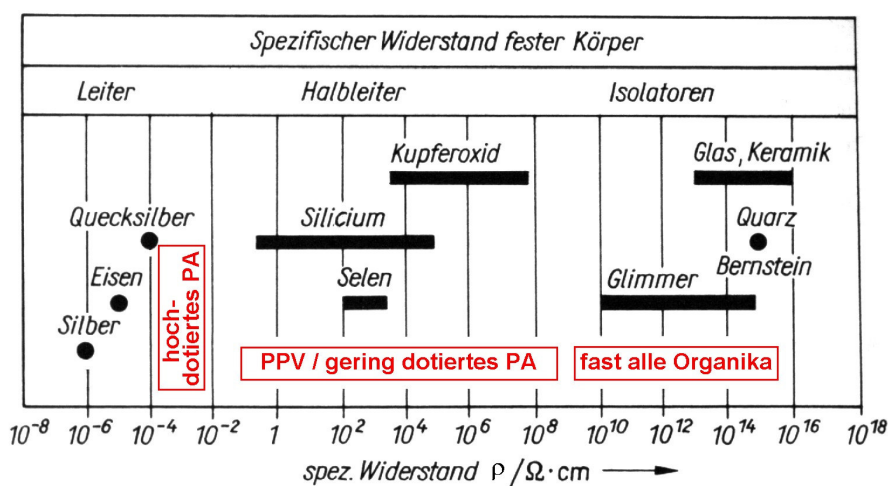


Abbildung 2.1: Einordnung von Materialien nach ihren Leitereigenschaften [15, 16]. In den Kästen sind Beispiele aus dem Bereich der organischen Verbindungen dargestellt (PA: Polyacetylen dotiert z.B. mit Jod; PPV: Poly-[p-phenylenvinyl]).

Vor allem einige konjugierte Polymere sowie kristalline Organika weisen in ihren HOMOs und LUMOs jeweils eine große Verdichtung energetischer

Zustände auf, und sind in der Lage, Ladungen über größere Distanzen sowie über mehrere Moleküle hinweg zu verschieben. Hier lassen sich HOMO und LUMO mit den Bändern in klassischen Halbleitern vergleichen und das Verhalten mit Hilfe des Bändermodells näherungsweise beschreiben. Das HOMO (π -Molekülorbital) ist demnach vergleichbar mit dem Valenzband und das LUMO (π^* -Molekülorbital) mit dem Leitungsband. Die energetische Differenz dieser beiden Orbitale wird im Folgenden, ebenso wie bei klassischen Halbleitern, als Bandlücke E_g bezeichnet.

Als Halbleiter werden solche Verbindungen definiert, deren Bandlücken im Bereich größer Null ($E_g = 0$ eV: Leiter) bis 3 eV liegen ($E_g > 3$ eV: Isolator) [17].

Der Vergleich der organischen Substanzen mit den klassischen Halbleitern ist jedoch unter Vorbehalt anzustellen. So haben insbesondere bei Polymeren oberhalb der Glasübergangstemperatur Bewegungen der Moleküle einen starken Einfluss auf die Übergangswahrscheinlichkeiten von Elektronen zwischen π -Orbitalen, so dass nicht mehr von durchgehenden Bändern mit räumlich unabhängigen Energien ausgegangen werden kann. Außerdem liegen die meisten in Frage kommenden Substanzen als Festkörper im amorphen Zustand vor, oder sind (zumindest geringfügig) verunreinigt. Beides führt zu sogenannten „Fallen“ (*traps*), welche energetische Zustände zwischen HOMO und LUMO darstellen und somit Ladungsträger immobilisieren können.

Die Strukturen einiger typischer organischer Halbleiter werden in Abbildung 2.2 gezeigt. Im Bereich der Anwendungen überwiegen hier zur Zeit die polymeren Verbindungen im Vergleich zu niedermolekularen Spezies aufgrund ihrer größeren Vielseitigkeit.

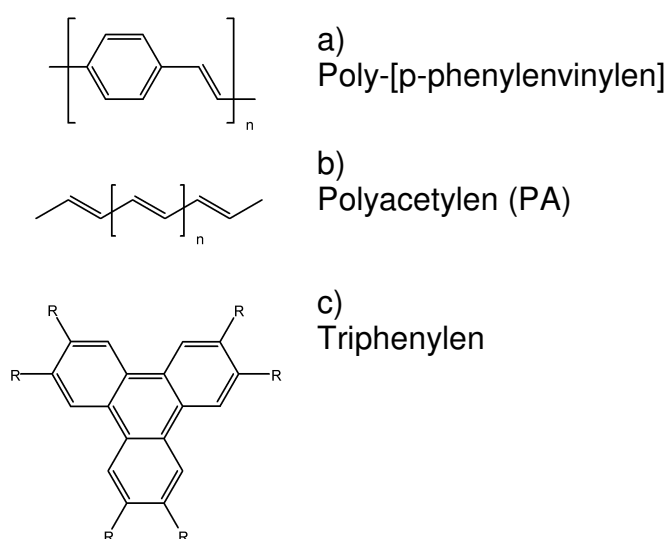


Abbildung 2.2: Beispiele für organische Halbleiter.

Die oben genannten Eigenschaften der organischen Substanzen sind von essenzieller Bedeutung beim Aufbau von lumineszierenden Systemen sowie Solarzellen, da in allen Fällen eine möglichst große Leitfähigkeit (bzw. ein möglichst geringer elektrischer Widerstand) von dünnen organischen Schichten angestrebt wird. Ferner wird durch eine Bandlücke im Energiebereich des sichtbaren Lichtes die Elektron-Loch Rekombination unter Aussendung von Licht (OLEDs) bzw. eine Elektron-Loch-Paar Erzeugung durch Einstrahlung mit Licht (Solarzellen) ermöglicht (*siehe Kapitel 2.2.4 und 2.3*).

2.2 Organische Leuchtdioden

Die einfachste denkbare Struktur für eine organische Leuchtdiode (OLED) besteht aus drei Schichten auf einem transparenten Trägermaterial. Wie in Abbildung 2.3 gezeigt, befindet sich eine organische Schicht (polymer oder niedermolekular) zwischen zwei Elektroden. Da Anode und Kathode zwangsläufig in jeder OLED auftauchen, zählt man bei der Bezeichnung nur die organischen Zwischenschichten, so dass man in diesem einfachsten Fall von einer *einschichtigen OLED* spricht.

Eine der Elektroden, die sich in der Regel als erste Schicht auf dem Träger-substrat befindet, besteht aus einem elektrisch leitfähigen, jedoch im sichtbaren Spektralbereich möglichst transparenten Material. Üblicherweise wird hierfür ein Mischoxid von Indium und Zinn (*indium-tin-oxide*, ITO) verwendet und als Anode geschaltet. Innerhalb aktueller Forschungsprojekte wird allerdings versucht, das ITO durch Substanzen zu ersetzen, die günstigere elektrische und optische Eigenschaften aufweisen. Hierbei spielen vor allem dünne Schichten aus leitfähigen Polymeren eine große Rolle [18, 19, 20].

Nachdem die organische(n) Schicht(en) aufgebracht wurde(n), folgt im Allgemeinen ein Metall mit niedriger Austrittsarbeit (Ionisierungsenergie) (*siehe Kapitel 2.2.1*). Dieses sind vor allem Aluminium, Calcium, Magnesium, etc.

Aus Gründen der einfachen elektrischen Ansteuerung sollen die angelegten Klemmspannungen zum Betrieb der OLEDs möglichst niedrig sein. Daher liegt die Schichtdicke in der Regel unter 100 nm, damit durch die hohe elektrische Feldstärke (bis zu einigen 10^9 V/m) ein genügend großer Stromfluss durch die Bauteile erzwungen wird (im Vergleich zu Metallen handelt es sich praktisch um Isolatoren). Nennenswerte Rauigkeiten der dünnen Schichten müssen unbedingt vermieden werden, da „Spitzen“ oder „Löcher“ schon bei niedrigen Spannungen zu Kurzschlüssen führen können, die das gesamte Bauteil (bzw.

das entsprechende Pixel in einem Display) zerstören. Ein Vergleich soll die extremen Anforderungen an die Oberflächenmorphologie verdeutlichen:

Auf einer Substratfläche von 10 x 10 mm kann eine Rauigkeit von bis zu 5 nm toleriert werden. Dies entspricht einem Verhältnis der Rauigkeit zur Ausdehnung von $5 \cdot 10^{-7}$. Überträgt man dieses Verhältnis auf ein Fußballfeld von üblicherweise 105 m Länge, so müssten hier die Unebenheiten kleiner als etwa 0,05 mm sein.

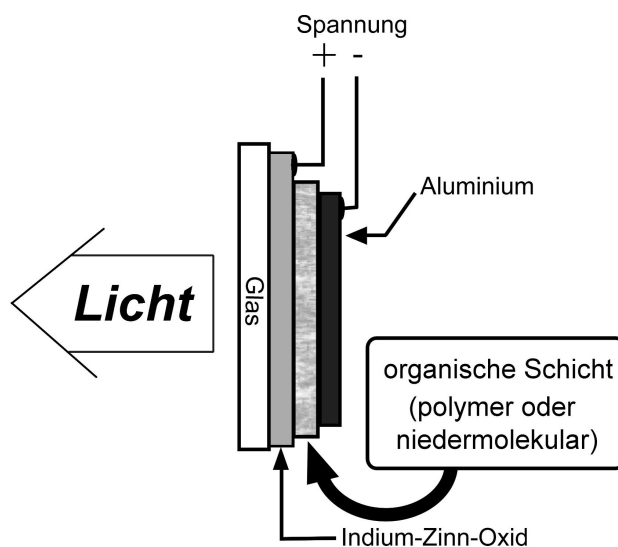


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau einer einschichtigen OLED.

Das Aufbringen der dünnen Schichten (insbesondere der organischen Schichten) ist daher der aufwendigste Arbeitsschritt bei der Herstellung einer OLED.

Handelt es sich um polymere Organika wird in der Regel dem preiswerten „Spin-Coating“ (Aufschleudern) der Vorzug gegeben. Diese Methode ist prinzipiell (sofern löslich) zwar auch für niedermolekulare Verbindungen geeignet, jedoch bietet das technisch anspruchsvollere Verfahren des thermischen Aufdampfens eine bessere Kontrolle und Reproduzierbarkeit der Schichtstrukturen (siehe Kapitel 3).

Legt man an die OLED eine genügend hohe Spannung (Polarität entsprechend Abbildung 2.3) an, so fließt ein Strom. Hierbei werden, wie in Abbildung 2.4 gezeigt, „Löcher“¹ von der Anode in das HOMO und Elektronen vom Kathodenmetall in das LUMO der organischen Schicht injiziert. Bei der Ladungs-

¹ Im Bereich der Halbleiterphysik hat es sich durchgesetzt, von Elektronen und „Löchern“ zu sprechen. Dabei bedeutet „Lochtransport“ nichts anderes, als ein Elektronenfluss in entgegengesetzter Richtung. Für die organischen Verbindungen ist es jedoch nicht gleichbedeutend, ob Ladungen in Form eines zusätzlichen oder eines fehlenden Elektrons im π -Elektronensystem transportiert werden.

trägerinjektion sind energetische Barrieren zu überwinden, die zwischen den Austrittsarbeiten der Elektroden und den Molekülorbitalniveaus bestehen [21]. Diese Injektion kann entweder durch Tunnelung oder durch thermische Aktivierung geschehen (siehe Kapitel 2.2.2).

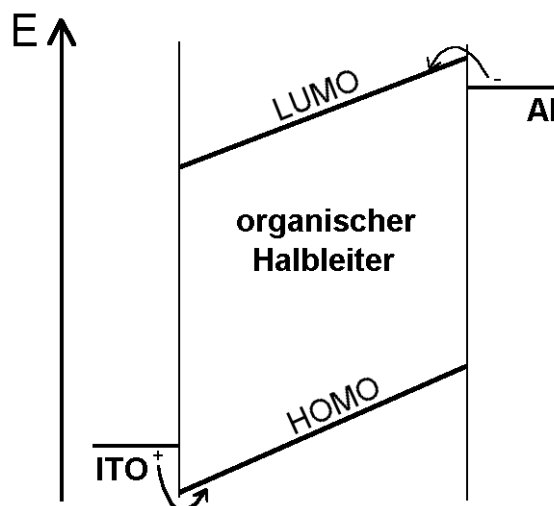


Abbildung 2.4: Energieschema einer einschichtigen OLED bei angelegter Spannung. Ladungen werden, über gewisse Barrieren hinweg, in das HOMO bzw. das LUMO injiziert.

Für den *optimalen* Betrieb einer OLED ist es erforderlich, dass das verwendete Elektrodenmaterial an den organischen Halbleiter angepasst wird, um die energetischen Barrieren möglichst klein zu halten. Hierfür werden in vielen Fällen weitere organische Schichten zwischen dem Elektroden- und dem Emittermaterial aufgebracht, um eine große Barriere in zwei oder mehrere kleinere aufzuteilen [5], für deren Überwindung die thermische Energie ausreicht.

Durch geschickte Wahl der Schichtreihenfolge ist es dann auch möglich, den Ort innerhalb der OLED, an dem Licht emittiert wird, einzugrenzen und damit die Effizienz zu erhöhen (siehe Kapitel 2.2.1 und 2.2.4).

Aufgrund des äußeren elektrischen Feldes bei angelegter Spannung wandern injizierte Löcher und Elektronen im organischen Halbleiter von den jeweiligen Elektroden weg und damit aufeinander zu. Innerhalb der dünnen Schicht können die Ladungsträger zusammentreffen und dort ein Elektron-Loch-Paar (Exciton) bilden, welches einem elektronisch angeregten Molekül entspricht. Dieser Zustand hat nun – ähnlich wie bei optischer Anregung – verschiedene Möglichkeiten, in seinen Grundzustand zu relaxieren. Geschieht dies unter Emission von Licht, spricht man von Elektrolumineszenz (EL). Aufgrund der oben beschriebenen Analogie decken sich in der Regel bei gleichem Material

die Spektren der Elektrolumineszenz und die der Photolumineszenz (PL) (*siehe Kapitel 5.1*). Die Emissionswellenlänge, also die Farbe des emittierten Lichts, ergibt sich aus der Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand und des Grundzustand. Damit ist es vergleichsweise leicht, durch chemische Modifikation das Emittiermaterial dahingehend zu verändern, dass praktisch jede beliebige Farbe erzeugt werden kann. Durch kurzweilig eingestellte Emission kann außerdem, unter Zuhilfenahme effizienter Fluoreszenzfarbstoffe, ein Teil des Primärlichtes in längerwellige Strahlung konvertiert werden, so dass als Resultat Mischfarben wahrgenommen werden [22, 23]. Auf diese Art ist es möglich, OLEDs mit praktisch farbloser also weißer Emission herzustellen (*siehe Kapitel 5.2.4*).

2.2.1 Häufig verwendete Materialien

Entsprechend dem Aufbau der OLEDs sind bei den verwendeten Materialien prinzipiell zwei Gruppen zu unterscheiden – die *Elektrodenmaterialien* und die *organischen Materialien*.

2.2.1.1 Elektrodenmaterialien

An das Anodenmaterial werden, neben guter Leitfähigkeit, im Wesentlichen zwei Anforderungen gestellt: es soll eine solche Austrittsarbeit besitzen, dass die Energiebarriere zum aufgetragenen organischen Material nicht zu groß ist und es soll weitgehend optisch transparent sein. Letztere Anforderung schränkt die Auswahl an möglichen Substanzen drastisch ein, so dass bei der überwiegenden Zahl der Arbeiten auf dem Gebiet der OLEDs als Anode Indium-Zinn-Oxid (ITO) verwendet wird. Da ITO-beschichtete Gläser bereits seit vielen Jahren bei der Herstellung von LCDs und TFT-Flachbildschirmen verwendet werden, bietet die Industrie eine große Palette solcher Produkte mit verschiedenen Eigenschaften vor allem hinsichtlich der Leitfähigkeit, Rauigkeit und Transparenz.

Die Austrittsarbeit ist jedoch vor allem eine Materialeigenschaft des ITO selbst und lässt sich durch Herstellungs- und Oberflächenbehandlungsprozesse nur begrenzt beeinflussen.

Für die Gegenelektrode stehen verschiedene Metalle zur Verfügung, die in der Regel durch thermisches Verdampfen (*vgl. Kapitel 3.3*) aufgebracht werden. Für einfache Experimente sind Aluminium, Magnesium oder deren Legierungen am gängigsten. Bevorzugt werden auch Metalle mit niedrigerer Austrittsarbeit

wie etwa Calcium oder Caesium eingesetzt, wobei diese Elektroden meist wiederum im Hochvakuum mit einem edleren Metall bedampft werden, um das Bauteil gegenüber Sauerstoff und Wasser zu stabilisieren.

2.2.1.2 Organische Materialien

Im Bereich der OLEDs gelten mittlerweile eine Vielzahl von polymeren sowie niedermolekularen Substanzen als gut untersucht. Einen Überblick findet man in [24].

Es ist sinnvoll, das Feld dieser Materialien in die drei Unterbereiche einzuteilen: *emittierende* -, *lochleitende* - und *elektronenleitende Verbindungen*.

Emittierende Verbindungen

Die Wahl des verwendeten emittierenden Materials spielt in erster Linie eine Rolle im Bezug auf die Emissionsfarbe. Durch unterschiedliche Grundgerüste aber auch chemisches Feintuning, insbesondere der polymeren Verbindungen, ist praktisch das komplette sichtbare Spektrum durch OLEDs realisierbar. Abbildung 2.5 zeigt eine Übersicht über verschiedene Materialien, die als Emittier verwendet werden können, mit dem dazugehörigen Wellenlängenbereich der Emission.

Allen voran finden bei den Polymeren Poly[p-phenylenvinyl]-Derivate (**PPV**) und bei den niedermolekularen Substanzen Tris-[8-hydroxychinolin]-Aluminium (**Alq₃**) Verwendung im Bereich quasi-marktreifer Produkte.

Daneben sind noch eine Vielzahl weiterer konjugierter Polymere wie z. B. Poly[p-phenyl] (**PPP**) oder substituierte Poly(3-alkylthiophene) sowie niedermolekulare Verbindungen wie Perylen- oder Coumarinderivate untersucht worden [25, 26].

Lochleitende Verbindungen

Insbesondere um die Injektionsbarriere zwischen der ITO-Schicht und dem organischen Material zu verringern bzw. aufzuspalten, werden häufig so genannte Lochleiter als dünne Schicht zwischen ITO und organischem Halbleiter aufgebracht (*siehe Kapitel 2.2.2*). Bei den Lochleitern handelt es sich ebenfalls um halbleitende Materialien, deren HOMO möglichst nah am Vakuumniveau liegt, so dass die Substanz in der Lage ist, Elektronen aus dem HOMO abzugeben und somit Kationen zu bilden. Diese Voraussetzungen findet man in der Regel bei elektronenreichen Verbindungen mit konjugiertem π -Doppelbindungssystem.

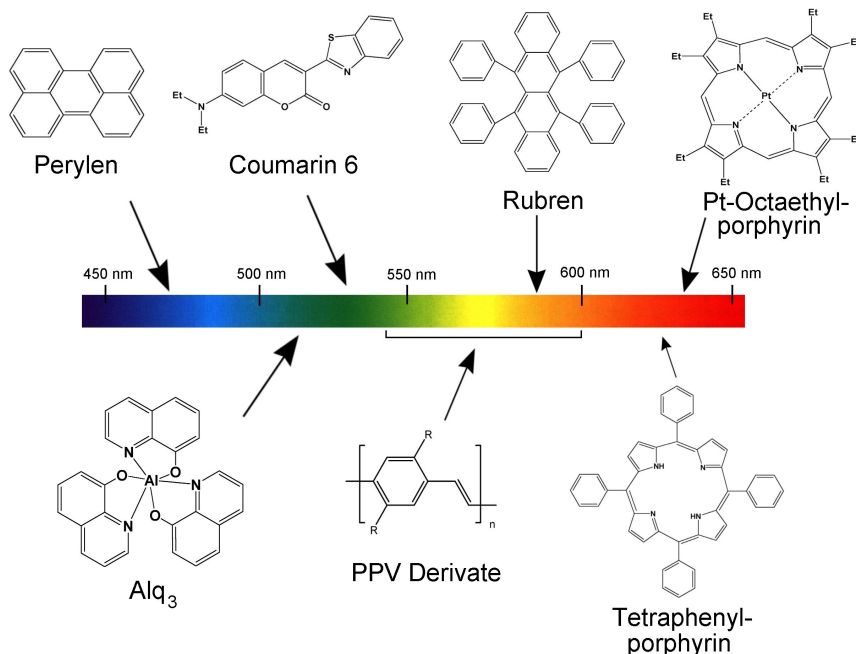


Abbildung 2.5: Emissionsfarben verschiedener organischer Halbleiter beim Einsatz in OLEDs.

Als besonders wirkungsvolle Lochleiter haben sich Strukturen auf Triarylaminbasis erwiesen. Auch sie verfügen über ein ausgedehntes System konjugierter π -Doppelbindungen, welches zu einer vergleichsweise kleinen Bandlücke führt. Wichtige Vertreter dieser Substanzklasse sind **TPD**, **α -NPD**, sowie **m-TDATA**, welche unter anderem in Abbildung 2.6 dargestellt sind.

Bei den Lochleitern handelt es sich um elektronenreiche Verbindungen, die bei Abgabe eines Elektrons die zurückbleibende positive Ladung besonders gut stabilisieren und innerhalb des Moleküls delokalisieren können. Eine weitere Vergrößerung der Elektronendichte durch Einbringung geeigneter Heteroatome oder Substituenten kann diesen Effekt noch verstärken. Daher wirken eine Reihe von Verbindungen, die bereits bei den Emitttern erwähnt wurden (wie z.B. PPV), ebenfalls als Lochleiter.

Darüber hinaus haben einige metallorganische Verbindungen wie Kupfer-Phthalocyanin (Cu-Pc) oder Zink-Phthalocyanin (Zn-Pc) als dünne Schichten zwischen ITO und Lochleiter positiven Einfluss auf die Effizienz der OLEDs. Da dieser Effekt allerdings weniger in guten lochleitenden Eigenschaften als in einer ausgleichenden Wirkung auf die Ladungsträgerdichte besteht [27], muss die Schicht sehr dünn gehalten werden (3-5 nm). Man spricht in diesem Fall von einer *lochinjizierenden* Schicht.

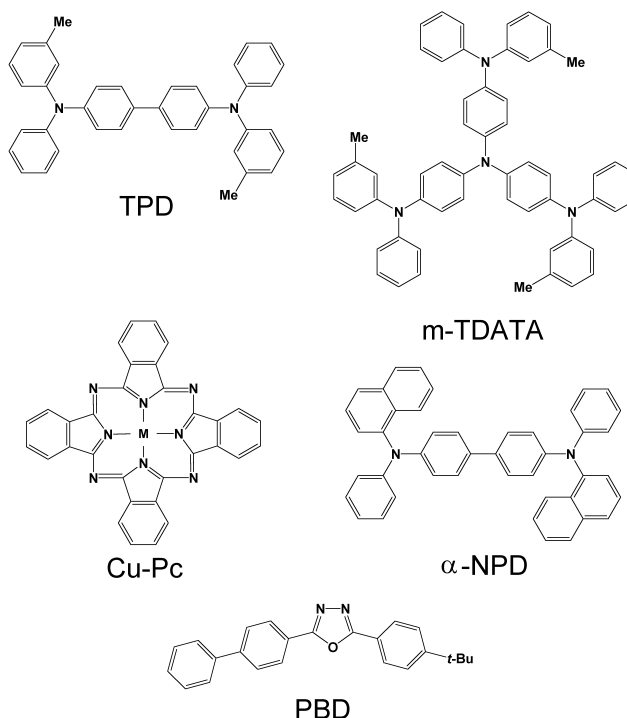


Abbildung 2.6:

Molekülstrukturen wichtiger Lochleiter, Elektronenleiter bzw. injektionsverbessernder Substanzen:

N,N'-Bis-[3-methylphenyl]-*N,N'*-bis[phenyl]benzidin (**TPD**)

4,4',4''-Tris[*N*-3-methylphenyl-*N*-phenyl-amino]triphenylamin (**m-TDATA**)

Metall-Phthalocyanin (**Cu-Pc**, **Zn-Pc**, u. a.)

N,N'-Di[naphthalen-1-yl]-*N,N'*-diphenyl-benzidin (**α-NPD**)

2-(4-Biphenyl)-5-(4-tertbutylphenyl)1,3,4-oxadiazol (**PBD**)

Das Energieschema einer solchen, zweischichtigen OLED ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die vorher größere Energiebarriere bei der Löcherinjektion (vgl. Abbildung 2.3) in kleinere Schritte aufgeteilt wird. Darüber hinaus ist der Elektronenübergang von Alq₃ zum TPD durch eine recht hohe Barriere gehemmt, so dass es an dieser Schichtgrenze auf der Seite des Alq₃ zu einer Akkumulation von Elektronen kommt. Deren Rekombination mit Löchern findet somit fast quantitativ auf der Seite des Alq₃ statt, wodurch eine erhebliche Steigerung der Effizienz der OLED erreicht wird (vgl. Kapitel 2.2.4).

Elektronenleitende Verbindungen

Umgekehrt haben elektronenarme π -Systeme (bei denen das LUMO relativ weit vom Vakuumniveau entfernt liegt) eher elektronenleitenden Charakter, da sie eine zusätzliche negative Ladung gut stabilisieren können.

Neben dem am häufigsten verwendeten Alq_3 sind noch Verbindungen auf Triazol- oder Oxadiazolbasis (z. B. **PBD**, *Abbildung 2.6*) verwendet worden, welche jedoch nicht – wie Alq_3 – elektronenleitende mit guten emittierenden Eigenschaften verbinden [28].

Aufgrund der Substituenten sollten auch die in dieser Arbeit verwendeten Perylen- und Pyrenderivate elektronenleitenden Charakter haben. Gleichzeitig dienen sie allerdings auch als emittierende Substanzen [29].

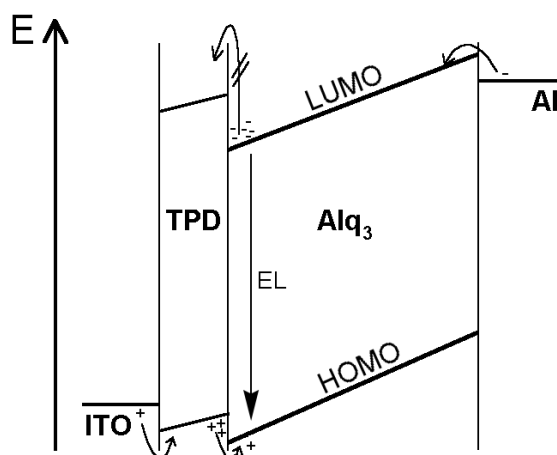


Abbildung 2.7: Aufbau und Energieschema einer zweischichtigen OLED mit TPD als lochleitender Zwischenschicht. Neben der Erniedrigung der Energiebarrieren für die Lochinjektion wird der Elektronenfluss vom Alq_3 zum TPD erschwert.

2.2.2 Ladungsträgerinjektion

Obwohl die Forschung auf dem Gebiet der OLEDs seit mittlerweile über 2 Jahrzehnten betrieben wird, sind viele der physikalischen Grundlagen noch weitgehend unverstanden. Daher wird vielfach versucht, zur Beschreibung grundlegender Prozesse auf klassische Modelle der Halbleiterphysik zurückzugreifen. Da man die organischen Substanzen jedoch nur eingeschränkt mit anorganischen Halbleitern vergleichen kann, zeigen die Ergebnisse solcher Modellbetrachtungen häufig nur bedingte Übereinstimmung mit der Realität.

Im Bereich der Injektion existieren im Wesentlichen drei klassische Modelle, die beschreiben, wie Ladungsträger die Schichtgrenzen und damit verbundene Energiebarrieren überwinden. Diese Modelle werden: *thermionische Injektion*, *Tunnelinjektion* und *thermionische Feldemission* genannt [24].

Thermionische Injektion (Schottky-Kontakt)

Dieses Modell beschreibt die Injektion von Ladungsträgern in Analogie zur Emission von Elektronen ins Vakuum an einer Glühkathode durch das *Richardson-Dushmannsche Gesetz* [15, 30, 31]. Letzteres beschreibt den Verlauf der bei der Injektion (von Elektronen) zu überwindenden Energiebarriere (siehe Abbildung 2.8).

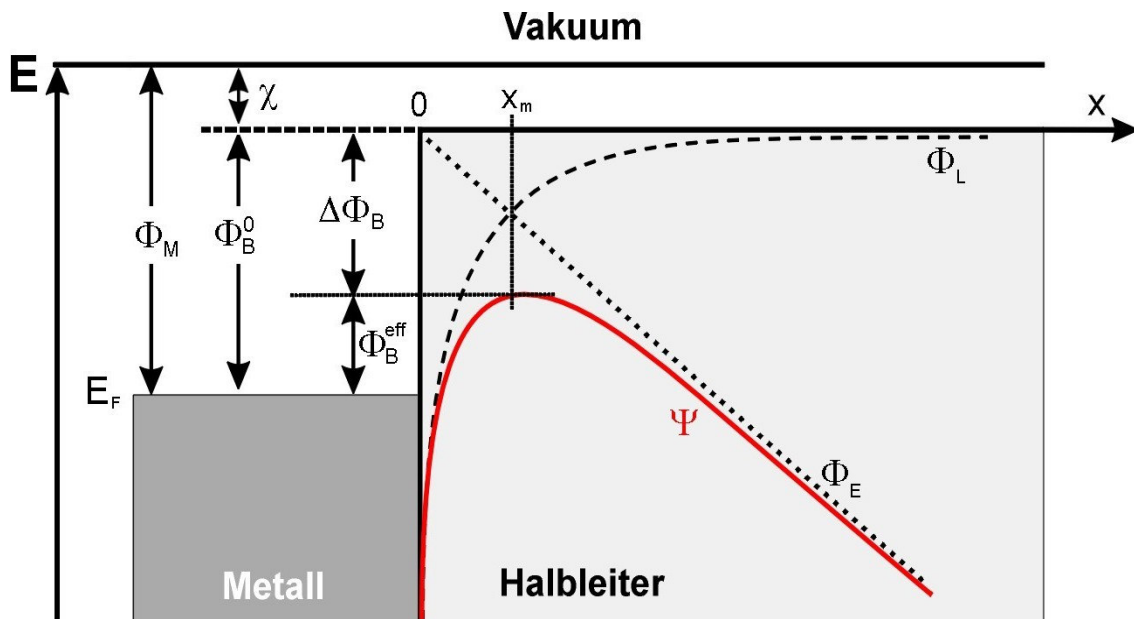


Abbildung 2.8: „Schottky-Effekt“ an einer Metall-Organik-Grenzfläche. Gestrichelte Linie: Bildladungspotential; gepunktete Linie: Potentialverkipfung durch äußeres elektrisches Feld; durchgezogene Kurve: resultierender Potentialverlauf durch die Überlagerung der beiden vorgenannten Kurven.

Der Potentialverlauf mit dem Abstand x zur Grenzschicht ergibt sich dabei als Überlagerung von drei Komponenten:

- 1) Die **Differenz der Austrittsarbeit** des Metalls und des LUMO des organischen Halbleiters. Sie ergibt sich zu

$$\Phi_B^0 = \Phi_M - \chi \quad (2.1)$$

- 2) Das **von außen angelegte, elektrische Feld** wirkt auf das ursprünglich horizontal verlaufende Leitungsband eines Halbleiters derartig, dass dieses gekippt wird und daher mit einer konstanten Steigung verläuft. Diese Steigung ist im Beispiel der Abbildung 2.8 (Punkte) negativ, da das Metall den Minuspol im elektrischen Feld darstellt und der positive Ast

des Koordinatensystems willkürlich in Richtung der organischen Schicht gelegt wurde.

Der Potentialverlauf des Leitungsbandes im elektrischen Feld ist damit gegeben als

$$\Phi_E = -q \cdot E \cdot x. \quad (2.2)$$

Dabei ist q die Ladung eines injizierten Ladungsträgers und E die Feldstärke des von außen angelegten, elektrischen Feldes.

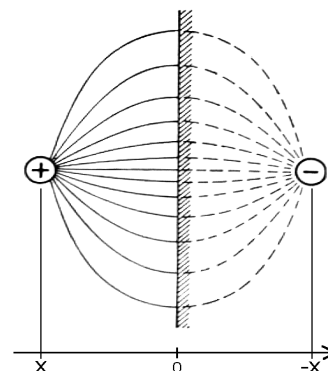
- 3) Ein vom Metall in den organischen Halbleiter injizierter Ladungsträger erzeugt im Metall aufgrund von Influenz eine so genannte **Bildladung**. Diese befindet sich zwar unmittelbar auf der Metalloberfläche, wird vom injizierten Ladungsträger jedoch gewissermaßen als sein eigenes Spiegelbild gesehen [31]. Die Bildladung wirkt auf ihn in Form einer attraktiven Coulomb-Kraft im Abstand $2x$ (siehe *Abbildung 2.9*). Diese Kraft sinkt mit dem Abstand x zur Grenzfläche (wobei $x > 0$). Das hieraus resultierende Potential (dessen Verlauf eine positive Steigung aufweist) berechnet sich folgendermaßen (*gestrichelte Linie in Abbildung 2.8*)

$$\Phi_L = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0 x}. \quad (2.3)$$

ϵ_r ist dabei die Permittivitätszahl des organischen Materials und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante.

Abbildung 2.9:

Ein Ladungsträger erzeugt in der Nähe eines Metalls durch Influenz eine so genannte Bildladung auf der Metalloberfläche, welche so wirkt, als wäre sie im Abstand $-x$ lokalisiert.



Der Verlauf der aus diesen drei Effekten resultierenden Energiebarriere ist die Summe entsprechend der Gleichung

$$\Psi(x) = \Phi_B^0 + \Phi_E + \Phi_L . \quad (2.4a)$$

Es gilt somit

$$\Psi(x) = \Phi_M - \chi - q E x - \frac{q^2}{16 \pi \epsilon_r \epsilon_0 x} . \quad (2.4b)$$

An dem Ort x_m , an dem sich die Potentialkurven des gekippten Leitungsbandes (*Komponente 2*) und des Bildladungspotentials (*Komponente 3*) schneiden, hat das resultierende Gesamtpotential ein Maximum. Hier gilt also

$$\frac{\partial \Psi(x)}{\partial x_m} = 0 = -q \cdot E + \frac{q^2}{16 \pi \epsilon_r \epsilon_0 x_m^2} . \quad (2.5)$$

Daraus ergibt sich nach Differenziation für den Abstand x_m :

$$x_m = \sqrt{\frac{q}{16 \pi \epsilon_r \epsilon_0 E}} . \quad (2.6)$$

Setzt man diesen Abstand in Gleichung 2.4b ein, so erhält man mit Gleichung 2.7 die resultierende Höhe der Barriere Φ_B^{eff} . Aufgrund des Bildladungseffektes ist diese an der Stelle x_m kleiner als die Differenz zwischen den Austrittsarbeiten von Metall und Organik:

$$\Phi_B^{\text{eff}} = \Psi(x_m) = \Phi_B^0 - \beta_{\text{sc}} \sqrt{E} , \quad (2.7)$$

mit

$$\beta_{\text{sc}} = \sqrt{\frac{q^3}{4 \pi \epsilon_r \epsilon_0}} . \quad (2.8)$$

Die Erniedrigung der Energiebarriere um den Betrag $\Delta \Phi_B = \beta_{\text{sc}} \sqrt{E}$ durch die Überlagerung von elektrischem Feld und Bildladungskraft wird *Schottky-Effekt* genannt.

Die Stromdichte, die aus der *thermisch angeregten* Überwindung der Energiebarriere resultiert, berechnet sich über einen Boltzmann-Ansatz zu

$$j = j_0 \cdot e^{\frac{\beta_{\text{sc}} \sqrt{E}}{k_B T}} , \quad (2.9)$$

mit
$$j_0 = A \cdot T^2 \cdot e^{\frac{-\Phi_B^0}{k_B T}} \quad (2.10)$$

und
$$A = \frac{4 \pi q m_{\text{eff}} k_B^2}{h^3} \quad (2.11)$$

(Richardson-Konstante).

Die Größe j_0 beschreibt hierbei die Zustände ohne Berücksichtigung eines äußeren elektrischen Feldes und der Bildladungskraft; das heißt ohne Schottky-Effekt. Für die effektive Elektronenmasse im organischen Halbleiter m_{eff} wird in der Regel näherungsweise die Ruhemasse des freien Elektrons angenommen. h ist die Planck-Konstante. Der Wert für A liegt bei der Elektronenemission von einem Metall ins Vakuum bei $120 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$. Für n-dotierte Halbleiter ist er etwa um den Faktor 2 größer und für p-dotierte etwa um den Faktor 1,4 kleiner [32, 33].

Es ergibt sich damit eine für dieses Modell charakteristische Proportionalität der Stromdichte zu $e^{(\beta_{\text{sc}} \sqrt{E})}$.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit des thermionischen Injektionsmodells besteht darin, dass Ladungsträger, sofern sie ausreichende thermische Energie besitzen, die Potentialschwelle überwinden und sich im Halbleitermaterial, ohne Energieverlust, durch das elektrische Feld weiterbewegen können. Da in den organischen Halbleitermaterialien keine echten Leitungsbänder vorhanden sind, trifft diese Annahme in der Regel nur bedingt zu. Dennoch wurden mit Hilfe des Modells einige experimentelle Strom-Spannungs-Kurven recht erfolgreich interpretiert [34, 35].

Tunnelinjektion

Besitzen die Ladungsträger in der Metallschicht nur eine relativ geringe thermische Energie oder ist die zu überwindende Energiebarriere sehr hoch, ist eine Ladungsträgerinjektion durch thermische Aktivierung eher unwahrscheinlich. Bei Raumtemperatur beträgt der Boltzmann-Faktor (*Gleichung 2.10*) für eine Barriere von nur 0,2 Elektronenvolt ohne äußeres elektrischen Feld lediglich $4 \cdot 10^{-4}$. Es ist daher wahrscheinlicher, dass die Injektion von Ladungsträgern durch Tunnelprozesse erfolgt, die sich quantenmechanisch beschreiben lassen. Mit diesem Mechanismus (allerdings wiederum für die Emission ins Vakuum) haben sich erstmals 1928 Fowler und Nordheim befasst [36].

Vernachlässigt man den Effekt der Schottky-Erniedrigung der Potentialbarriere, lässt sich diese aufgrund des äußeren elektrischen Feldes als verkipptes Leitungsband beschreiben und hat damit eine Dreiecksform (*Abbildung 2.10*).

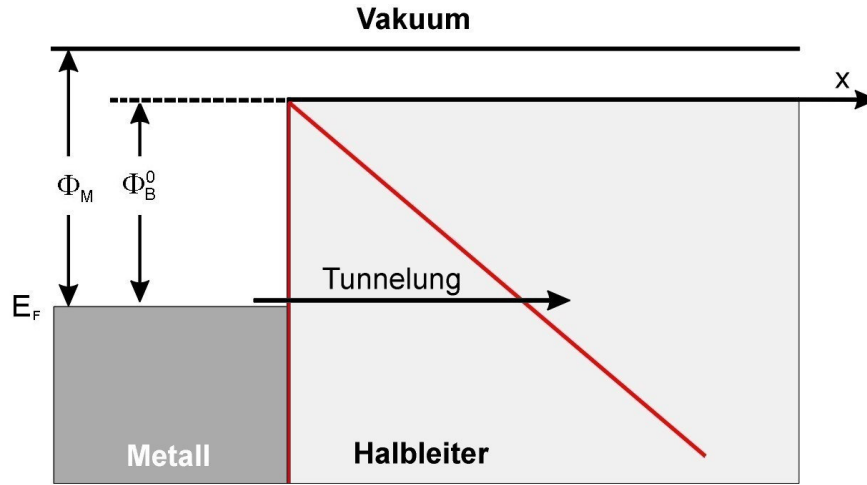


Abbildung 2.10: Tunnelung der Ladungsträger durch die Energiebarriere. Die Form der Barriere (rot) ergibt sich durch die Verkipfung des Leitungsbandes im elektrischen Feld.

Der Stromfluss lässt sich dann mit Hilfe der klassischen *Fowler-Nordheim-Relation* (FN) beschreiben [37]:

$$j_{\text{FN}} = \frac{A \cdot T^2}{\Phi_B^0} \left(\frac{q \cdot E}{\alpha \cdot k_B \cdot T} \right)^2 \cdot \exp \left(- \frac{2 \alpha \cdot \left(\sqrt{\Phi_B^0} \right)^3}{3 q} \cdot \frac{1}{E} \right), \quad (2.12a)$$

mit
$$\alpha = \frac{4 \pi \sqrt{2 m_{\text{eff}}}}{h}. \quad (2.12b)$$

A ist wiederum die Richardson-Konstante (*Gleichung 2.11*).

Definiert man

$$\kappa = \frac{2 \alpha \left(\sqrt{\Phi_B^0} \right)^3}{3 q}, \quad (2.13)$$

so ergibt sich hieraus vereinfacht folgende Abhängigkeit [38]:

$$j_{\text{FN}} \propto E^2 \cdot \exp \left(- \frac{\kappa}{E} \right) \quad \text{oder} \quad \ln \left(\frac{j_{\text{FN}}}{E} \right) \propto 2 - \frac{\kappa}{E}. \quad (2.12c)$$

Eine Auftragung von $\ln(j / E)$ gegen $1 / E$ (*Fowler-Nordheim-Plot*) liefert also eine Gerade, sofern die Stromdichte durch Tunnelinjektion begrenzt wird.

Es fällt auf, dass der Injektionsstrom in diesem Falle nicht von der Temperatur abhängig ist, wohingegen die Abhängigkeit von der Feldstärke wesentlich größer ist als bei der thermionischen Injektion. Der Grund dafür ist, dass die Steigung der Dreiecksbarriere maßgeblich durch die Feldstärke beeinflusst wird.

Die Vernachlässigung des Temperatureinflusses ist für die Beschreibung organischer Systeme jedoch meist ungeeignet: theoretische und gemessene Werte weichen stark voneinander ab. Ziel zahlreicher Arbeiten war es daher, den klassischen FN-Formalismus zu modifizieren, um bessere Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten zu erhalten [15, 30].

Thermionische Feldemission

Aus den Abhängigkeiten der beiden vorgenannten Injektionsmodelle geht hervor, dass thermionische Injektion eher bei hohen Temperaturen stattfindet, wohingegen Tunnelinjektion bei niedrigeren Temperaturen oder höheren Potentialbarrieren überwiegt. Erhöht man die Temperatur von einem relativ niedrigen Ausgangswert, so stellt man fest, dass sich die thermische Energie der Elektronen, die in die organische Schicht injiziert werden, im Mittel zu höheren Werten verschiebt. Bei weiterer Temperaturerhöhung erhält man schließlich als Grenzfall für hohe thermische Energien der Elektronen das Verhalten der thermionischen Injektion.

Die thermionische Feldemission umfasst also einen Übergangsbereich, zwischen den zwei Modellen *reiner Tunnelung* und *rein thermischer* Injektion, welche für sich jeweils nicht in der Lage sind, reale Systeme hinreichend zu beschreiben.

Bei konstanter Temperatur liefern die jeweiligen Ansätze einen Ausdruck $j(E)$ für die Stromdichte in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke. Daraus folgt, dass die entsprechenden Funktionen den Verlauf der Strom-Spannungskurven beschreiben sollten. Diese sind zwar experimentell relativ leicht zugänglich (*siehe Kapitel 4.2*), setzen sich jedoch in der Regel aus deutlich mehr grundlegenden Mechanismen als nur der Ladungsträgerinjektion zusammen [39]. So haben verständlicherweise vor allem auch die Transportprozesse der Ladungsträger innerhalb der organischen Schicht großen Einfluss auf die Stromstärke (*siehe Kapitel 2.2.3*).

Um Experimente durchzuführen, die sich mit den oben genannten Modellen vergleichen lassen, ist es erforderlich, scharfe Randbedingungen bezüglich der

Schichtdicken und der Wahl der Elektroden- sowie Halbleitermaterialien einzuhalten. Es muss gewährleistet sein, dass der Stromfluss Injektions- und nicht transportlimitiert ist. Außerdem darf nur eine Ladungsträgersorte injiziert werden. Da diese Randbedingungen praktisch nur empirisch zu ermitteln sind, beschäftigen sich noch immer eine Reihe von Forschungsarbeiten damit, Ansätze aus den oben genannten Grundmechanismen zu entwickeln, sowie experimentelle Parameter dahingehend zu variieren, dass die Ergebnisse gut korrelieren [40, 41].

2.2.3 Ladungsträgertransport

Anders als durch das Bändermodell im klassischen Halbleiter lässt sich der Ladungstransport in organischen Halbleitern eher als Aneinanderreihung von Reduktions- und Oxidationsprozessen verstehen. Da sich die zu Grunde liegende Physik wesentlich von der im klassischen Fall unterscheidet, lassen sich die Transportverhältnisse in den organischen Materialien mit Hilfe entsprechender Theorien nicht beschreiben.

Zur Betrachtung des Ladungsträgertransportes in organischen Leuchtdioden muss zunächst eine Limitierung des Stromflusses durch *Injektions*prozesse ausgeschlossen werden. Man setzt hierfür voraus, dass eine ideale Kontaktierung der organischen Schicht mit einer (Metall)Elektrode vorliegt [42]. Das bedeutet, dass im Metall überschüssig vorhandene Elektronen¹ (durch die angelegte Spannung) sofort und ohne energetische Beeinflussung in die organische Schicht injiziert werden (man spricht dann von einem *ohmschen Kontakt*, der in der Realität jedoch nur selten vorliegt). Daraus folgt auch, dass pro Zeit viel mehr Elektronen in das organische Material injiziert werden können, als durch dieses – wegen der verhältnismäßig geringen Leitfähigkeit – abtransportiert werden. Aufgrund dessen kommt es im Bereich dicht an der Kathode zu einer Anreicherung von Elektronen, welche durch ihre **Raumladungen** ein elektrisches Feld erzeugen, das dem angelegten Feld entgegenwirkt. Dadurch schirmen sie die Kathode gegenüber dem anodischen Feld ab, so dass weitere Ladungsträgerinjektion solange verhindert wird, bis Elektronen in die Anode abgeflossen sind. Es stellt sich also ein Gleichgewicht zwischen injizierten, wandernden und austretenden Elektronen ein, von dem *Abbildung 2.11* eine schematische „Momentaufnahme“ zeigt.

¹ Im Folgenden werden die Verhältnisse für eine Metallelektrode beschrieben, die als Kathode geschaltet ist, so dass von hier aus Elektronen in das organische Material fließen (*entsprechend Abb. 2.11*). Der Transport von Löchern ausgehend von der Anode verhält sich weitgehend analog.

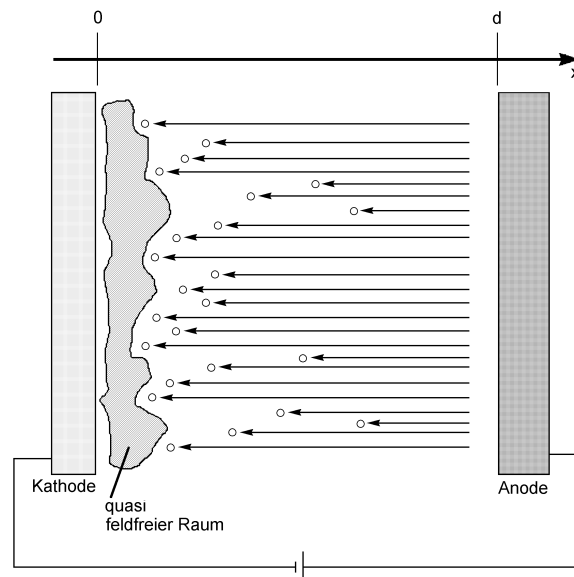


Abbildung 2.11: Ausbildung von Raumladungen durch Elektronen innerhalb der organischen Schicht. Das tatsächliche Feld erstreckt sich zwischen Anode und den vorhandenen Elektronen und erreicht nicht mehr die Kathode. Es resultiert ein quasi feldfreier Raum [31]. Die abgebildeten Pfeile stellen Feldlinien (keine Ladungsträgerbewegungen) dar.

Bei der Betrachtung des stationären Zustandes müssen drei Sorten von Elektronen berücksichtigt werden:

1. injizierte Elektronen
2. im organischen Material bereits ohne Injektion vorhandene (intrinsische) Elektronen
3. in sogenannten Fallen oder Haftstellen (*traps*) immobilisierte Elektronen.

Des weiteren muss vorausgesetzt werden, dass die Anode keine Löcher in den organischen Halbleiter injiziert, sondern lediglich Elektronen aufnimmt, die die organische Schicht durchlaufen haben.

Unter diesen Voraussetzungen resultiert eine gefundene Relation zwischen Stromdichte j und elektrischem Feld E lediglich aus dem Transport der Elektronen durch das organische Material. Aufgrund der oben beschriebenen Verhältnisse ist dieser Strom durch die Raumladung begrenzt (*space charge limited current*, SCLC). Der SCLC ist der für eine Ladungsträgersorte maximal erreichbare Transportstrom in einer OLED. Höhere Stromdichten lassen sich nur erreichen, wenn beide Ladungsträgersorten von den Elektroden injiziert werden und sich so die Raumladungen teilweise gegenseitig kompensieren.

Die raumladungsbegrenzte Stromdichte setzt sich additiv aus den Anteilen Drift und Diffusion zusammen:

$$j_{SCL} = j_{Drift} + j_{Diffusion} . \quad (2.14)$$

Da die Probe in beiden zur x-Achse orthogonalen Raumrichtungen homogen ist, ist eine eindimensionale Betrachtung ausreichend.

Die durch **Drift** hervorgerufene Stromdichte ergibt sich dann zu

$$j_{Drift} = n(x) \cdot \mu \cdot q \cdot E(x) . \quad (2.15)$$

Dabei ist $n(x)$ die Konzentration der freien Elektronen an der Stelle x , μ deren Beweglichkeit im organischen Material, q die Ladung eines Elektrons und $E(x)$ das lokale elektrische Feld an der Stelle x .

Die **diffusionsbedingte** Stromdichte lässt sich allgemein mit folgender Gleichung beschreiben:

$$j_{Diffusion} = D \cdot q \cdot \frac{\partial n(x)}{\partial x} . \quad (2.16)$$

Hierbei ist D der Diffusionskoeffizient für Elektronen, der mit Hilfe der *Einstein-Beziehung* berechnet werden kann:

$$D = \frac{\mu \cdot k_B \cdot T}{q} . \quad (2.17)$$

Der Diffusionsstrom ist nicht vom elektrischen Feld abhängig, wohl aber von der Temperatur sowie vom Konzentrationsgefälle der Elektronen.

Mit Gleichung 2.14 resultiert schließlich die sogenannte *Drift-Diffusions-Gleichung*:

$$j_{SCL} = \mu \left(\underbrace{n(x) \cdot q \cdot E(x)}_{\text{Driftanteil}} - \underbrace{k_B \cdot T \frac{\partial n(x)}{\partial x}}_{\text{Diffusionsanteil}} \right) . \quad (2.18)$$

Da in der Regel bei höheren Spannungen der Driftanteil den Diffusionsanteil deutlich überwiegt, wird letzterer (wie in der SCLC-Theorie üblich) vernachlässigt. Dies gilt bei organischen Dünnschichtbauteilen als zulässig, wenn die angelegte Spannung einige $k_B \cdot T / q$ beträgt [32]. Bei Raumtemperatur ist dies also schon ab etwa 0,1 V gegeben. Der in Gleichung 2.18 eingehende Verlauf

des elektrischen Feldes E in Abhängigkeit vom Ort x hängt von der Dichteverteilung der Elektronen ab, wobei hier sowohl freie (n) als auch „gefangene“ (n_T) Elektronen berücksichtigt werden müssen. Mit Hilfe der *Poisson-Gleichung* lässt sich dann der Feldverlauf $\partial E / \partial x$ wie folgt berechnen:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{q \cdot (n(x) + n_T(x))}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}. \quad (2.19)$$

Übernimmt man die Überlegungen vom einfacheren Bändermodell als Näherung, so lässt sich die Dichte der injizierten, freien Elektronen durch einen *Maxwell-Boltzmann-Ansatz* berechnen und hängt von der Differenz der Energien des Leitungsbandes $E_L(x)$ und des *quasi-Fermi-Niveaus* im Halbleiter E_{qF} ab.

$$n(x) = N_E \cdot e^{\left(\frac{E_L(x) - E_{qF}}{k_B \cdot T} \right)}. \quad (2.20)$$

N_E ist dabei die effektive Zustandsdichte der Elektronen im Leitungsband.

E_{qF} ist die Energie, bei der die Besetzungsdichte mit Elektronen entsprechend der Fermi-Dirac-Statistik gerade $\frac{1}{2}$ ist [31, S. 889ff]. Unter der oben gemachten Voraussetzung eines Ohmschen Kontaktes ist E_{qF} allerdings gleich dem Fermi-Niveau der Metallelektrode E_F .

Die Dichte „gefangener“ Elektronen ergibt sich durch die *Fermi-Dirac-Verteilung* wie folgt:

$$n_T(x) = \frac{N_T}{1 + \frac{1}{g} \cdot \exp\left(\frac{E_T(x) - E_F}{k_B \cdot T} \right)}. \quad (2.22)$$

N_T stellt dabei die Gesamtkonzentration an diskreten Fallenzuständen dar, g ist der Entartungsfaktor der monoenergetischen Fallen am Ort x und $E_T(x)$ ist die räumliche Verteilung der Energie der Fallen.

Gleichung 2.15 ergibt mit Gleichung 2.19 eine Differentialgleichung, mit der sich Stromdichte-Spannungs-Beziehungen $j(U)$ für Festkörper ableiten lassen¹. Da die Ladungsträgerbeweglichkeit μ , welche in Gleichung 2.18 eingeht, vielfach

¹ Als U verwendet man im Allgemeinen die von außen angelegte Spannung. Genau genommen ist dies nicht ganz korrekt, denn durch die Verwendung verschiedener Elektrodenmaterialien (mit verschiedenen Austrittsarbeiten) ist im untersuchten Bauteil ein sogenanntes „*built-in Potential*“ vorhanden, um das die angelegte Spannung bei Berechnungen reduziert werden muss [34].

selbst vom elektrischen Feld abhängt, ist jedoch die Lösung der Differentialgleichung meist sehr kompliziert und häufig nur numerisch möglich. Für einige Sonderfälle und unter Vernachlässigung der Feldabhängigkeit von μ lassen sich jedoch allgemeine Lösungen für $j(U)$ finden.

Transport ohne intrinsische Ladungsträger und Fallen

Enthält das Material, durch das Ladungsträger transportiert werden, keine Fallen, so reduziert sich die Poisson-Gleichung (2.19) zu

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{q \cdot n(x)}{\epsilon_r \epsilon_0} . \quad (2.23)$$

Wegen der Vernachlässigung des Diffusionsanteils wird hier die Stromdichte durch Gleichung 2.15 vollständig beschrieben. Setzt man zur Beschreibung des elektrischen Feldes Gleichung 2.23 ein und integriert unter der Randbedingung, dass $E(x) = \text{const.}$, jedoch in unendlich kleinem Abstand zur Metallelektrode gegen Null geht, erhält man eine Relation, die als *Childsches Gesetz* oder *Mott-Gurney-Gesetz* bekannt ist [24, 41]:

$$j = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3} . \quad (2.24)$$

Dieser Zusammenhang beschreibt Strom-Spannungs-Kennlinien in Festkörpern, wobei das typische Kriterium darin besteht, dass der Stromverlauf proportional zum Quadrat der angelegten Spannung U sowie umgekehrt proportional zur dritten Potenz der Schichtdicke d ist.

Transport mit intrinsischen Ladungsträgern ohne Fallen

Durch thermische Aktivierung oder durch Dotierung bzw. Verunreinigung können Materialien intrinsische Ladungsträger enthalten, die jedoch frei beweglich sind und nicht in energetischen Fallen verweilen. Unter der Voraussetzung, dass das elektrische Feld groß und im räumlichen Verlauf konstant ist, lässt sich auch hier Gleichung 2.15 exakt lösen. Es resultiert wiederum das Childsche Gesetz (2.24). Allerdings gilt dies nur dann, wenn die Zahl der *injizierten* Ladungsträger größer ist als die der *intrinsischen* (dies ist bei hohen Spannungen der Fall). Bei kleineren Spannungen ist die Stromdichte durch den Driftstrom begrenzt (Gleichung 2.15), wobei hier die Dichte der Ladungsträger $n(x)$ im räumlichen Verlauf konstant gleich n_0 ist. Die Strom-Spannungs-Kurve zeigt damit in diesem Bereich einen *ohmschen* Verlauf.

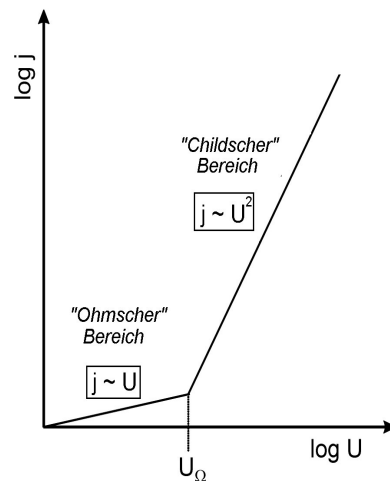
Durch Gleichsetzen des Childschen Gesetzes (2.24) mit Gleichung 2.15 unter Berücksichtigung der konstanten Ladungsträgerdichte, erhält man eine Schwellenspannung U_Ω , bei der die Strom-Spannungs-Kurve vom linearen (ohmschen) in den quadratischen („childschen“) Bereich übergeht [18]:

$$U_\Omega = \frac{8}{9} \frac{q n(x) d^2}{\epsilon_r \epsilon_0} . \quad (2.25)$$

Der typische, theoretische Verlauf einer Strom-Spannungs-Kennlinie unter den Bedingungen, dass intrinsische Ladungsträger, aber keine Fallen vorhanden sind (*trap free space-charge limited current, TFSCLC*), ist schematisch in Abbildung 2.12 dargestellt.

Abbildung 2.12:

Schematischer Verlauf einer Strom-Spannungs-Kurve unter TFSCLC-Bedingungen. U_Ω bezeichnet die Schwellenspannung, bei der der Übergang zwischen dem Ohmschen und dem „Childschen“ Bereich stattfindet.



Transport mit intrinsischen Ladungsträgern und Fallen

Das Vorhandensein von energetischen Fallen, in denen Elektronen eine gewisse Zeit aufgehalten werden, verringert die Zahl der freien Ladungsträger (für den Stromfluss zur Verfügung stehend).

Man kann dabei davon ausgehen, dass nach wie vor das Childsche Gesetz (2.23) Gültigkeit hat, jedoch ein Vorfaktor θ (wobei $\theta \leq 1$) die Stromdichte verringert. Es ergibt sich daher folgender Zusammenhang:

$$j = \frac{9}{8} \theta \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3} . \quad (2.26)$$

Für den Fall energetisch flacher Fallen (d.h. die Energie der Fallen liegt dicht unterhalb des Leitungsbandes) gilt: $\theta = \text{const} (\neq f[E])$.

Liegen die Fallen energetisch deutlich unterhalb des Leitungsbandes ist es jedoch möglich, dass das quasi-Fermi-Niveau (qFN) deren Energie

überschreitet (dies ist bei der Spannung U_{TFL} der Fall), da sich bei Steigerung der angelegten Spannung das qFN auf das Leitungsband zu bewegt. Dabei werden die Fallen komplett gefüllt, so dass von den injizierten Ladungsträgern dann keine mehr eingefangen werden können. Es resultiert ab dieser Stelle für einen gewissen Bereich ein wesentlich größerer Anstieg der Strom-Spannungs-Kurve. Dieser Bereich wird fallenladungs-begrenzter Stromfluss j_{TCLC} genannt. Bei noch höheren Spannungen ist die Besetzungsdichte der Fallen gleich 1 und damit ist auch $\theta = 1$. Es resultiert ein Verlauf, der dem Childschen Gesetz (ohne Fallen) gehorcht [33, S. 383f]. Ein typischer, theoretischer Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie ist in Abbildung 2.13 gezeigt.

Abbildung 2.13:

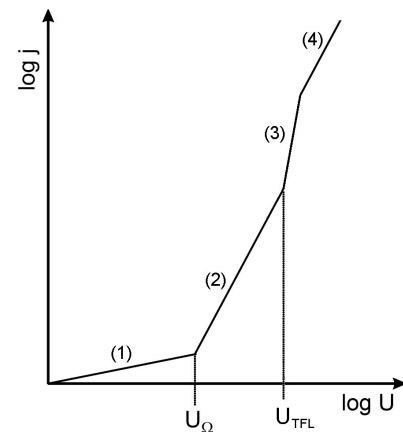
Schematischer Verlauf einer Strom-Spannungs-Kurve beim Transport mit Fallen:

(1) „ohmscher“ Bereich: $j \sim U$.

(2) „childscher“ Bereich, fallenlimitiert: $j \sim U^2$.

(3) Sprunghafter Anstieg des Stroms bei U_{TFL} .

(4) „childscher“ Bereich ohne Fallenlimitierung: $j \sim U^2$.



Die energetische Verteilung der Fallen lässt sich mit Hilfe einer Exponentialfunktion beschreiben:

$$n_t(E) = \frac{N_t}{E_t} \cdot \exp\left(\frac{E - E_L}{E_t}\right). \quad (2.27)$$

Dabei ist N_t die Gesamtdichte vorhandener Fallen, E_t ihre energetische Tiefe und E_L die Energie des Leitungsbandes.

Unter diesen Umständen lässt sich das Differentialgleichungssystem für die fallenladungs-begrenzte Stromdichte lösen [41] und es resultiert:

$$j_{TCLC} = N_C \cdot \mu \cdot q \cdot \left(\frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot l}{N_t \cdot q \cdot (l+1)} \right)^l \cdot \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \cdot \frac{U^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad (2.28)$$

mit

$$l = \frac{E_t}{k_B \cdot T} \quad (2.29)$$

Nach Gleichung 2.28 ergibt sich also eine Abhängigkeit der Stromdichte von der Spannung zu $j_{\text{TCLC}} \sim U^{l+1}$. Damit lassen sich im Prinzip Verläufe der Strom-Spannungs-Kurven erklären, die in der log-log-Auftragung Steigungen, von wesentlich mehr als 2 (entsprechend dem Childschen Gesetz) aufweisen.

Der Poole-Frenkel-Effekt

Vergleichbar mit dem Schottky-Effekt (also der Erniedrigung der Potentialbarriere bei der Injektion von Ladungsträgern) existiert innerhalb des organischen Halbleiters der sogenannte *Poole-Frenkel-Effekt* [43]. Er beschreibt das Phänomen, dass die Energiebarrieren, die Elektronen beim Verlassen von Haftstellen im organischen Material zu überwinden haben, durch das Anlegen eines äußeren Feldes erniedrigt werden. Die Mobilität von Ladungsträgern ist daher in der Regel feldstärkenabhängig. Nimmt man an, dass von Anfang an alle Fallen mit einem „fest sitzenden“ Elektron besetzt sind, so stehen für den Stromfluss umso mehr Ladungsträger zur Verfügung, je größer die Wahrscheinlichkeit ist, dass die Elektronen die Fallen verlassen. Diese Wahrscheinlichkeit steigt mit zunehmender Temperatur und Feldstärke.

Da die Fallen Bereiche im Festkörper sind, die näherungsweise *eine* positive Ladung aufweisen, lässt sich der Potentialverlauf für ein Elektron in der Umgebung einer Falle $\Phi_T(x)$ mit Hilfe eines Coulomb-Potentials (vgl. Gleichung 2.3 und Abbildung 2.14) beschreiben:

$$\Phi_T(x) = -\frac{q^2}{4 \pi \epsilon_r \epsilon_0 x}. \quad (2.30)$$

Die Erniedrigung der Potentialbarriere ergibt sich dann analog zu den Gleichungen 2.7 und 2.8:

$$\Delta\Phi_T = \sqrt{\frac{q^3}{\pi \epsilon_r \epsilon_0}} \cdot \sqrt{E} = \beta_{\text{PF}} \cdot \sqrt{E}. \quad (2.31)$$

Um schließlich die resultierende Stromdichte j zu berechnen, geht man von einer Grundstromdichte j_0 bei kleinem Feld aus, die mit einem feld- und temperaturabhängigen Faktor multipliziert wird:

$$j = j_0 \cdot \exp\left(\frac{\beta_{\text{PF}} \cdot \sqrt{E}}{2 k_B T}\right). \quad (2.32)$$

Eine vergleichbare Beziehung wurde bereits 1972 durch Messungen an dotierten, organischen Halbleitern empirisch aufgestellt [44].

„Hüpfttransport“ (*hopping conduction*)

Unter anderem auf dem Poole-Frenkel-Effekt beruht das Hüpffmodell, bei dem davon ausgegangen wird, dass sich Ladungsträger in lokalisierten Haftstellen befinden und von dort aus über eine energetische Barriere hinweg zur nächsten Haftstelle hüpfen oder durch diese tunneln (siehe Abbildung 2.14). Auf diese Weise ist auch ein Ladungstransport ohne „freie“ Ladungsträger vorstellbar [45].

Insbesondere in amorphen oder polykristallinen organischen Festkörpern ist häufig die Zahl vorhandener Störstellen bzw. Verunreinigungen (welche für die Ladungsträger Fallen darstellen) höher als die gesamte Ladungsträgerdichte, so dass theoretisch alle Ladungsträger in Haftstellen immobilisiert sind. Aufgrund der oben beschriebenen Prozesse ist dennoch Ladungstransport möglich. Entsprechend der Maxwell-Boltzmann-Verteilung bzw. des Poole-Frenkel-Effektes ist die Stromdichte in diesem Fall von der Temperatur (vgl. Gleichung 2.19) sowie der Tiefe der Fallen abhängig (vgl. Gleichung 2.31). Letzteres führt wiederum zu einer Abhängigkeit vom äußeren elektrischen Feld. Das Hüpffmodell findet auch deshalb häufige Anwendung hinsichtlich des Ladungstransportes in organischen Festkörpern, da es das Vorhandensein von Bändern (im klassischen Sinne) nicht voraussetzt [32].

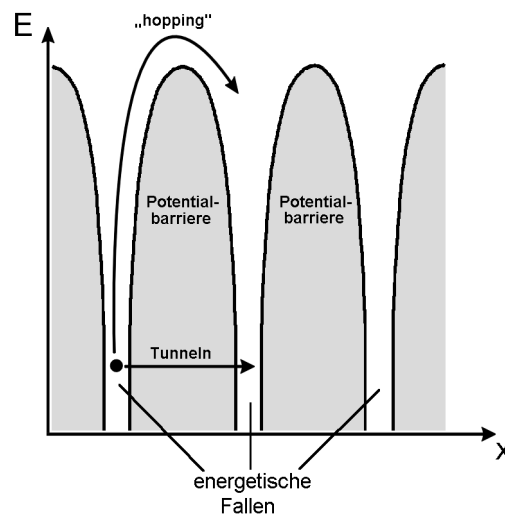


Abbildung 2.14: Beschreibung des Hopping-Modells. Ladungsträger können von einer Haftstelle zu einer anderen „hüpfen“ oder tunneln. Die Abbildung zeigt den feldfreien Fall. Bei angelegtem Feld würden die Potentialbarrieren verkippt und erniedrigt.

Zusammenfassung Transportprozesse

Um anhand der Strom-Spannungs-Kurve experimentell ermitteln zu können, welche der vorgenannten *Transportprozesse* dem Stromfluss in einem organischen Festkörper zugrunde liegen, muss die Begrenzung des Stromes durch Ladungsträger*injektion* zwangsläufig ausgeschlossen werden. Daneben haben noch weitere Einflussgrößen wie z. B. Schichtdicke, Morphologie und Substanzreinheit große Bedeutung und sollten für eindeutige Messungen gut kontrollierbar sein (vgl. Kapitel 2.2.2) [46]. Ein möglichst großer Satz an gemessenen Strom-Spannungs-Kurven sowie die Variation der Schichtdicke können helfen, an gemessene Kurven Modelle anzupassen und damit die zugrunde liegenden Transportprozesse eindeutig zuzuordnen [41, 47, 48, 49].

Eine grundlegende Methode zur Bestimmung von Ladungsträgerbeweglichkeiten aber auch zur Ermittlung von Elementarprozessen, welche zu diesen Beweglichkeiten führen, ist die sogenannte **Time-Of-Flight (TOF)** Methode. Hier wird eine Probe von einigen μm Dicke zum Beispiel mit einer dünnen α -Selen-Schicht, einer darüber liegenden, semitransparenten Metallelektrode (meist Gold) sowie einer Gegenelektrode versehen. Durch einen sehr kurzen Laserpuls werden in der α -Selen-Schicht Ladungsträger erzeugt, die in das organische Material injiziert werden und aufgrund eines äußeren elektrischen Feldes durch die Probe wandern. Aus der Transitzeit t_t lässt sich die Ladungsträgerbeweglichkeit μ jeweils einer Ladungsträgersorte berechnen:

$$\mu = \frac{d}{t_t \cdot E} \quad . \quad (2.33)$$

Die *Kurvenform* des gemessenen, zeitaufgelösten Stromsignals lässt außerdem Aussagen darüber zu, welche Elementarprozesse am Ladungstransport beteiligt sind. Nähere Beschreibungen der Methode und der Ergebnisse findet man in [50, 51, 52, 53].

2.2.4 Ladungsträgerrekombination

Eine wesentliche Größe zur Beschreibung der Effizienz einer OLED ist die Rate der strahlenden Rekombination zwischen Elektronen und Löchern.

Prinzipiell ist hierfür erforderlich, dass ein Elektron, an einem bestimmten Molekül lokalisiert ist. Dort muss ein Loch, das von der Gegenelektrode injiziert wurde ebenfalls „eingefangen“ werden (oder umgekehrt), so dass die beiden

Ladungsträger ein gebundenes Elektron-Loch-Paar (*Frenkel-Exciton*) bilden. Dieses kann sich durch Diffusion eine kurze Distanz (Diffusionslänge bei Alq₃ ca. 10 - 30 nm [54]) vom Ort seiner Entstehung fortbewegen und hat prinzipiell drei Zerfallsmöglichkeiten: 1. Redissoziation, 2. nicht-strahlender (also thermischer) Zerfall, 3. strahlender Zerfall.

Zur theoretischen Beschreibung der Licht emittierenden Rekombination erscheint es also sinnvoll, zwei Elementarprozesse näher zu untersuchen:

- 1) Die **Rekombination** von Elektronen und Löchern zu Frenkel-Excitonen.
- 2) Der **strahlende Zerfall** dieser Frenkel-Excitonen.

2.2.4.1 Zusammentreffen von Elektronen und Löchern

Offensichtlich reicht es zur Beschreibung der Rekombinationswahrscheinlichkeit¹ P_{rec} nicht aus, die Wanderung nur einer Ladungsträgersorte im organischen Festkörper zu betrachten. Wird aber der Stromfluss aus beiden Ladungsträgersorten zusammengesetzt, so gelten die in Kapitel 2.2 und 2.3 beschriebenen Voraussetzungen bezüglich des Raumladungsfeldes nicht mehr. Positive und negative Raumladungen können sich aufheben.

Wesentlich vereinfacht wird die theoretische Betrachtung allerdings dadurch, dass in vielen organischen Materialien die Beweglichkeit der Löcher wesentlich größer ist, als die der Elektronen. Die Löcher stellen also die *Majoritäts-*ladungsträger dar und der von ihnen hervorgerufene Strom bildet im Wesentlichen den Gesamtstromfluss durch die OLED. Dagegen haben die Elektronen als *Minoritäts-*ladungsträger limitierenden Einfluss auf die Rekombinationswahrscheinlichkeit und damit auf die Lichtausbeute.

Ladungsträgerrekombination vom *Langevin*-Typ

Eines der wichtigsten Modelle zur Beschreibung der Ladungsträgerrekombination ist das von *Langevin*. Hierfür müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein [55]. Die wichtigste besteht darin, dass sich die Ladungen bis unterhalb des coulombschen Einfangradius r_c annähern. Hierbei gilt für r_c :

$$r_c = \frac{q^2}{4 \pi \epsilon_r \epsilon_0} \cdot \frac{1}{k_B T} \quad , \quad (2.34)$$

¹ Mit dem Begriff **Rekombination** ist im Folgenden der Einfachheit halber lediglich das Zusammentreffen von Elektronen und Löchern gemeint. Dabei wird zunächst davon ausgegangen, dass *alle* zusammengetroffenen Ladungsträger Excitonen bilden.

so dass bei einem Abstand kleiner r_c die thermische Energie $k_B \cdot T$ nicht mehr ausreicht, um die Ladungsträger wieder voneinander zu trennen.

Unter der Annahme, dass die Einstein Beziehung

$$q \cdot (D_E + D_L) = (\mu_E + \mu_L) \cdot k_B \cdot T \quad (2.35)$$

gilt (was aus Experimenten hervorgeht), wird mit Hilfe der *Smoluchowski-Beziehung*

$$\gamma = 4 \pi R (D_E + D_L) \quad (2.36)$$

eine bimolekulare Rekombinations-Ratenkonstante γ definiert. Dabei sind D_E und D_L die Diffusionskoeffizienten der Elektronen bzw. Löcher. Der Langevin-Typ ist nun dadurch charakterisiert, dass folgende Beziehung gilt:

$$\frac{\gamma}{(\mu_E + \mu_L)} = \frac{q}{\epsilon_r \epsilon_0}, \quad (2.37)$$

wobei für R in Gleichung 2.36 der coulombschen Einfangradius r_c aus Gleichung 2.34 eingesetzt wird [55, 56].

Werden Elektronen in ein organisches Material injiziert, in dem mit einer Dichte n_+ coulombsche Rekombinationszentren (also Löcher) vorhanden sind, so können die Elektronen entweder **rekombinieren** (die Rekombinationsrate beträgt $k_{rek} = \gamma \cdot n_+$) oder die Probe innerhalb einer durchschnittlichen Transitzeit t_t (*siehe Gleichung 2.33*) **durchwandern** und in die Gegenelektrode eintreten. Die Gesamtwahrscheinlichkeit für *Rekombination* P_{rek} beträgt dann

$$P_{rek} = \frac{k_{rek}}{k_{rek} + (t_t)^{-1}} = \left(1 + \frac{\mu_E \cdot E}{\gamma n_+ d} \right)^{-1}. \quad (2.38)$$

In den meisten organischen Halbleitern, vor allem den Polymeren, kann man davon ausgehen, dass der Stromfluss j_{ges} im Wesentlichen von den Löchern als Majoritätsladungsträger hervorgerufen wird. Daraus folgt:

$$j_{ges} \approx j_L = n_+ \mu_L q E. \quad (2.39)$$

Löst man diese Gleichung nach q auf und setzt in Gleichung 2.36 ein, so erhält man für γ :

$$\gamma \approx \frac{j_L \cdot (\mu_E + \mu_L)}{\epsilon_r \epsilon_0 n_+ \mu_L E} = \frac{j_L}{\epsilon_r \epsilon_0 n_+ E} \cdot \frac{(\mu_E + \mu_L)}{\mu_L}. \quad (2.40)$$

Unter der Annahme, dass die Beweglichkeit der Löcher μ_L wesentlich größer ist, als die der Elektronen μ_E (exemplarische Werte für Beweglichkeiten: $\mu_L = 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\mu_E = 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [57]), erhält man für die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Elektronen P_E :

$$P_E \approx \left(1 + \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \mu_E E^2}{j_L d} \right)^{-1} \approx \left(1 + \frac{j_{E,\text{scl}}}{j_L} \right)^{-1} = \frac{j_L}{j_L + j_{E,\text{scl}}} . \quad (2.41)$$

Da der Ausdruck $\epsilon_r \epsilon_0 \mu_E E^2 d^{-1}$ bis auf den Faktor 9/8 dem theoretisch maximalen, raumladungsbegrenzten Strom der Elektronen $j_{E,\text{scl}}$ (*Childsches Gesetz, siehe Kapitel 2.2.3, Gleichung 2.24*) entspricht, kann im rechten Teil der Gleichung 2.41 näherungsweise durch $j_{E,\text{scl}}$ ersetzt werden.

Die Effizienz der Rekombination η_{rek} ergibt sich schließlich aus dem Quotienten der Anzahl der rekombinierten, geteilt durch die Zahl der injizierten Ladungsträger:

$$\eta_{\text{rek}} = \frac{P_E j_E}{(j_E + j_L)} = \frac{j_L j_E}{(j_L + j_{E,\text{scl}}) \cdot (j_L + j_E)} \approx \frac{j_E}{j_L} . \quad (2.42)$$

Das bedeutet (unter der Voraussetzung, dass Löcher in großer Überzahl vorhanden sind), dass praktisch jedes injizierte Elektron rekombiniert, während die injizierten Löcher die Probe größtenteils durchlaufen und so wesentlich zum Gesamtstrom beitragen. Monte Carlo Simulationen haben gezeigt, dass unter diesen Voraussetzungen, unter Einbeziehung realistischer Werte für die Ladungsträgermobilitäten und die -dichten, P_{rek} zwischen 0,6 und 1 liegen sollte. Man erhält immerhin noch 0,3 wenn die Stromdichte durch die Minoritätsladungsträger bestimmt wird [56].

2.2.4.2 Strahlender Zerfall von Frenkel-Excitonen

Ein am Molekül gebundenes Elektron-Loch-Paar (Frenkel-Exciton) zerfällt nur dann unter Emission von Strahlung, wenn erstens keine strahlungslose – also thermische – Relaxation stattfindet und sich zweitens bei der Paarbildung ein *Singulett*-Exciton bildet (aufgrund der Auswahlregeln ist eine strahlende Relaxation eines *Triplett*-Excitons in den energetischen Grundzustand bei geringer Spin-Bahn-Kopplung verboten). Da es sich bei Elektronen um Fermionen handelt, kann ihre Spinquantenzahl jeweils $+1/2$ oder $-1/2$ betragen. Beim Einfang des Elektrons kann also entweder ein Singulett-Zustand (^1S) oder Triplett-Zustand (^3T) des angeregten Moleküls entstehen. Da der Singulett-Zustand nicht und der Triplett-Zustand dreifach entartet sind, ergibt sich für die

Bildung eines Singulett-Excitons eine Wahrscheinlichkeit η_{si} von 0,25. Jedoch zerfällt auch ein Singulett-Exciton nicht zwangsläufig unter Emission von Licht. Es können eine Reihe konkurrierender Prozesse auftreten, die beim Zerfall des Excitons die Emission von Strahlung verhindern (siehe Abbildung 2.15):

- Interne Konversion (*engl.: internal conversion, IC*): Umwandlung der Energie des elektronisch angeregten Zustandes in Vibrationsenergie des Grundzustandes. Anschließend Relaxation in Form von Phononen (Gitterschwingungen) zu thermischer Energie.
- Interkombinationsübergänge (*engl.: intersystem crossing, ISC*): Bildung eines Triplett-Excitons mit anschließender vibratorischer Relaxation oder Möglichkeit zur Phosphoreszenz.
- Redissoziation des Elektron-Loch-Paares: Elektron und Loch können wieder dissoziieren, wenn die Wechselwirkungsenergie des äußeren Feldes die Coulombenergie des Excitons übersteigt.

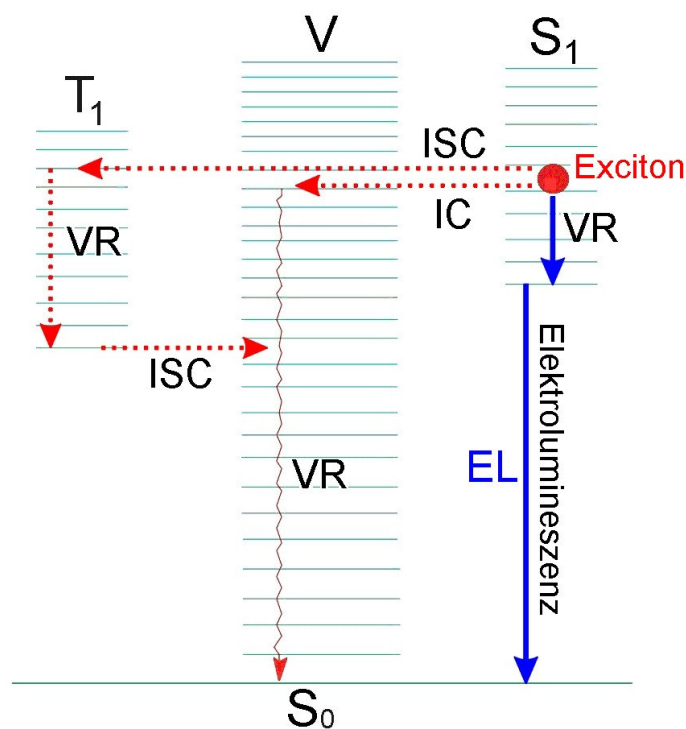


Abbildung 2.15: Vereinfachtes **Jablonski-Diagramm**: schematisch dargestellt sind die Vorgänge der internen Konversion (IC), des Interkombinationsüberganges (ISC), der Vibrationsrelaxation (VR) sowie der Elektrolumineszenz (EL). Die Beschriftungen der Energiezustände bedeuten: S_0 Grundzustand, S_1 elektron. angeregter Singulett-Zustand, T_1 elektron. angeregter Triplett-Zustand, V oszillatorisch angeregter elektronischer Grundzustand

Da die Vorgeschichte des Singulett-Excitons für seinen Zerfall nicht relevant ist, kann die Wahrscheinlichkeit des strahlenden Zerfalls des Excitons P_S in guter Näherung durch die Fluoreszenz-Quantenausbeute bei optischer Anregung beschrieben werden.

Die gesamte, interne Quantenausbeute η_{int} ergibt sich also als Produkt der im Kapitel 2.2.4.1 beschriebenen Effizienz der Rekombination η_{rek} , der Effizienz des strahlenden Zerfalls P_S sowie der Effizienz der Bildung von Singulett-Excitonen:

$$\eta_{\text{int}} = \eta_{\text{rek}} \cdot P_S \cdot \eta_{\text{si}} \quad (2.43)$$

Für die Größe P_S wurde bei Messungen ein Wert von etwa 0,32 gefunden. Unter Verwendung des in Kapitel 2.2.4.1 genannten Beispielwertes für $\eta_{\text{rek}} = 0,3$ und der Bildungswahrscheinlichkeit für Singulett-Excitonen $\eta_{\text{si}} = 0,25$ ergibt sich für die gesamte, interne Quantenausbeute ein Wert von etwa 2,4%. Reale Bauelemente unter Verwendung von Alq_3 erreichen maximale Effizienzen von 1-2% [58].

Von den entstandenen Photonen ist wiederum nur ein gewisser Anteil für den Betrachter sichtbar bzw. für Anwendungen nutzbar. Den Rest der optischen Leistung verliert man durch Absorption innerhalb der organischen Schicht(en) sowie durch Reflexion an der Austrittsebene. Hier tritt auch Totalreflexion auf, so dass ein Teil des Lichtes bis zur Außenkante des Substrates geführt wird [59].

Für den üblichen Aufbau von OLEDs mit planparallelen Elektroden lässt sich der Anteil der Photonen γ , die das Bauteil senkrecht zur Schichtenebene verlassen, folgendermaßen abschätzen [60]:

$$\gamma \approx \frac{1}{2n^2} \quad (2.44)$$

Dabei ist n der Brechungsindex des verwendeten Materials. Mit $n = 1,65$ für Perylen- C_2 [61] ergibt sich allein hierdurch ein Verlust von etwa 82%.

Neben allen Versuchen der OLED-Optimierung seitens der Materialien sowie der Herstellungsprozesse ist es also offensichtlich von ebenso gravierender Bedeutung, den geometrischen Aufbau der Bauteile dahingehend zu verbessern, dass wesentlich mehr Licht ausgekoppelt werden kann. Hier können aber auch „Anleihen“ bei den anorganischen LEDs gemacht werden, bei denen dieser Aspekt bereits wesentlicher Teil aktueller Forschung geworden ist [62, 63].

2.3 Organische photovoltaische Elemente (OPVs)

Mit Hilfe organischer Halbleiter lassen sich nicht nur Leuchtdioden herstellen, sondern seit einiger Zeit wird ebenfalls daran gearbeitet, diesen Prozess umzukehren – also organische Solarzellen herzustellen. Hierbei wird in einem Bauteil durch Einstrahlung mit sichtbarem Licht nutzbare Energie in Form von elektrischem Strom produziert.

Zum Verständnis des zu Grunde liegenden Prinzips ist es sinnvoll, zunächst die Funktion klassischer, anorganischer Solarzellen zu betrachten.

2.3.1 Silizium-basierte Solarzellen

Eine Solarzelle besteht im Wesentlichen aus einem Übergangsbereich zwischen p- und n-dotiertem Halbleitermaterial (*Abbildung 2.16*).

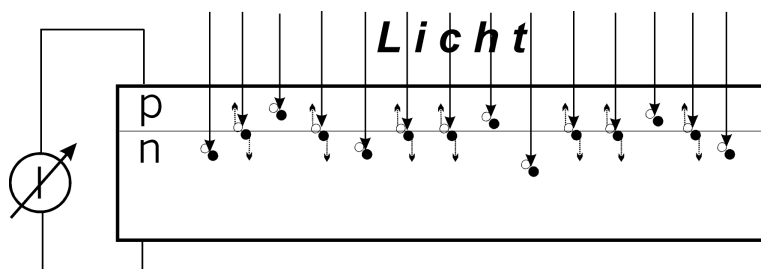


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung einer klassischen Solarzelle. Nur innerhalb des sehr schmalen Grenzbereiches findet eine Separation der Ladungsträger und anschließender Abtransport zu den Elektroden statt.

Die Größen der Bandlücken der dotierten Materialien müssen im Bereich des sichtbaren Lichtes liegen. Bei einer guten Anpassung an das Spektrum des Sonnenlichtes liegen sie bei etwa 1,5 Elektronenvolt.

Bei Einstrahlung mit Licht wird das halbleitende Material photochemisch angeregt – es bilden sich Excitonen. In den meisten Bereichen, innerhalb des Halbleiters, relaxieren diese Excitonen innerhalb kurzer Zeit (überwiegend thermisch).

Durch die unterschiedlichen elektronischen Verhältnisse in den p- und n-dotierten Schichten bildet sich im Grenzbereich ein starkes, intrinsisches Feld

aus. Dieses ist in der Lage, die Ladungen der Excitonen in unmittelbarer Nähe der Grenzschicht entgegen ihrer Coulomb-Wechselwirkung zu trennen. Die p-dotierte Schicht wird also mit freien Elektronen und die n-dotierte Schicht mit freien Löchern angereichert, was zu einer, an den Klemmen abgreifbaren Spannung führt.

2.3.2 Organische Dünnschicht-Solarzellen

Vor allem aufgrund teilweise quantitativer Ausbeuten bei optischer Anregung sind organische Materialien schon seit einiger Zeit für die Herstellung von Solarzellen im Gespräch.

Wie in Kapitel 2.3.1 gezeigt wurde, ist ein intrinsisches elektrisches Feld innerhalb der Solarzelle zwingend erforderlich, um die gebildeten Elektron-Loch-Paare endgültig zu separieren. Dieses Feld kann in OPVs durch die Verwendung verschiedener Elektrodenmaterialien aufgebaut werden.

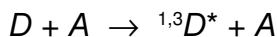
In der Regel verläuft jedoch die Ladungsträgerrekombination wesentlich schneller, als die Separation. Daher zeigen entsprechende Bauteile mit einer dünnen Schicht eines polymeren Halbleiters zwischen verschiedenen Elektrodenmaterialien im Wesentlichen nur Photolumineszenz jedoch keine Photovoltaik.

Erst seit kurzem ist bekannt, dass der Ladungstransfer an organischen Donator(D)/Akzeptor(A)-Grenzflächen extrem schnell verläuft. Alle konkurrierenden Relaxationsprozesse sind etwa 1000-fach langsamer [64]. Nach der photochemischen Anregung entsteht also ein Exciton, dessen Elektron auf ein Akzeptormolekül übergeht, sofern sich ein solches innerhalb der Diffusionslänge befindet. Das built-in-Potential, welches durch die verschiedenen Elektrodenmaterialien hervorgerufen wird, dient schließlich nur noch dazu, den separierten Ladungsträgern eine bevorzugte Diffusionsrichtung zu geben, so dass zum Beispiel an Aluminium Elektronen und an ITO Löcher abgegriffen werden können.

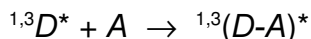
Mit Systemen, die solche Heteroübergänge enthalten, können also photovoltaische Elemente entwickelt werden.

Der elementare Prozess, der zwischen Donator (D) und Akzeptor (A) abläuft, lässt sich in 5 Einzelschritte unterteilen [65] (Dabei sollen die Indizes 1 und 3 zum Ausdruck bringen, dass angeregte Moleküle sowohl im Singulett- als auch im Triplett-Zustand auftreten können.):

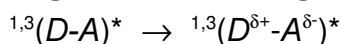
1. **Anregung** von D



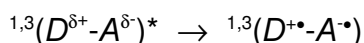
2. **Delokalisierung** der Anregung auf einem D - A -Komplex



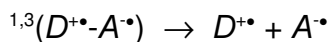
3. **beginnende Ladungsübertragung** (charge transfer)



4. **Radikalbildung**



5. **Separation** der Ladungen



Bei jedem der gezeigten Schritte ist auch eine Relaxation in den Grundzustand unter Freisetzung von Energie in Form von Wärme oder Licht möglich.

Als extrem gute Elektronenakzeptoren sind Fullerene bekannt [65, 66, 67]. So kann z. B. das *Buckminsterfulleren* (C_{60}) aufgrund seines überaus großen, konjugierten π -Bindungssystems die zusätzliche Aufnahme von sechs Elektronen stabilisieren. Die Beimischung von 1% C_{60} zu einer Dünnschicht-Solarzelle mit PPV als Donator erhöht dessen abgreifbaren Photostrom um eine Größenordnung. Neben dem PPV sind auch Systeme mit verschiedenen Phthalocyaninderivaten als Donatoren gut untersucht worden [67, 68, 69, 70] und können ebenso als Standardsysteme im Bereich der OPVs angesehen werden.

Die energetischen Verhältnisse und die ablaufenden Prozesse einer zweischichtigen Solarzelle unter Beleuchtung sind schematisch in Abbildung 2.17 dargestellt. Beispielhaft ist hier der Fall offener Klemmen gezeigt. Unter Kurzschluss-Bedingungen ($E_{F,ITO} = E_{F,Al}$) kippen die energetischen Lagen der HOMOs und LUMOs und sind damit innerhalb der Schicht nicht mehr konstant. Die genauen Verhältnisse unter diesen Bedingungen sind allerdings noch weitestgehend unbekannt [71].

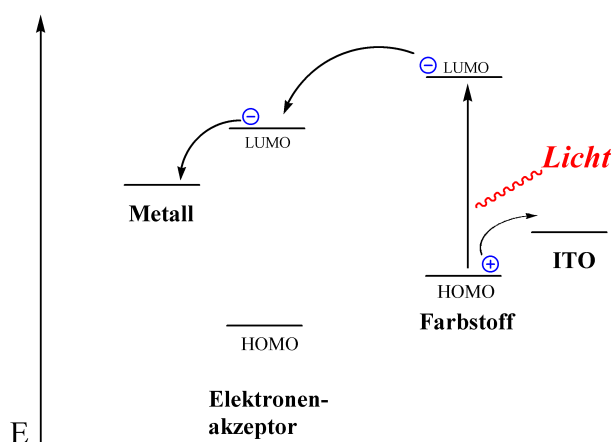


Abbildung 2.17: Energieschema einer zweischichtigen Solarzelle bei offenen Klemmen. Die Pfeile deuten die Übergänge der Ladungsträger bei Lichteinstrahlung an.

Da die Effizienz wesentlich von der Grenzfläche zwischen A und D abhängt, ist ein Aufbau mit zwei aufeinander folgenden Schichten nicht der günstigste (siehe Abbildung 2.18). Vielmehr ist eine Durchmischung von A und D zu bevorzugen, sofern dies möglich ist. Das spin-coating der organischen Schicht aus gemeinsamer Lösung von A und D oder das gleichzeitige Verdampfen im Hochvakuum (Coverdampfen) führt zu einem sich wechselseitig durchdringenden Netzwerk beider Komponenten [72, 73], wobei (je nach Konzentration bzw. Aufdampftrate) z. B. auf alle 1 bis 100 Monomereinheiten eines polymeren Halbleiters ein C₆₀-Molekül kommt. Man spricht hier von einem Bauteil mit Bulk-Heteroübergängen. Dabei ist noch unklar, ob eine Mikrophasenseparation der beiden Komponenten zwingend erforderlich ist.

Der Aufbau von OPVs aus mehreren Schichten (Abbildung 2.18) kann allerdings dann sinnvoll sein, wenn die Leitfähigkeit (zumindest einer) der organischen Komponenten in der Stromrichtung groß ist, die zum Abbau des photovoltaischen Potentials führt. Es kann also notwendig sein, durch mehrschichtigen Aufbau der Solarzelle eine Potentialbarriere aufzubauen, um den Stromfluss durch die äußeren Kontakte (und damit durch einen Verbraucher) zu erzwingen, respektive den durch die organische Schicht zu verhindern.

Da sich die OPVs von den OLEDs zwar in ihrer Funktion, nicht jedoch in ihrem prinzipiellen Aufbau (Abbildung 2.18) unterscheiden, können viele der grundlegenden physikalischen Überlegungen aus dem Bereich der OLEDs übernommen werden. Diese Analogie trifft beispielsweise auf den Transport, die Mobilität sowie die Injektion von Ladungsträgern zu. Es ist lediglich darauf zu achten, dass der Strom in umgekehrter Richtung fließt und dass das äußere

elektrische Feld durch das built-in-Potential der verwendeten Elektroden hervorgerufen wird.

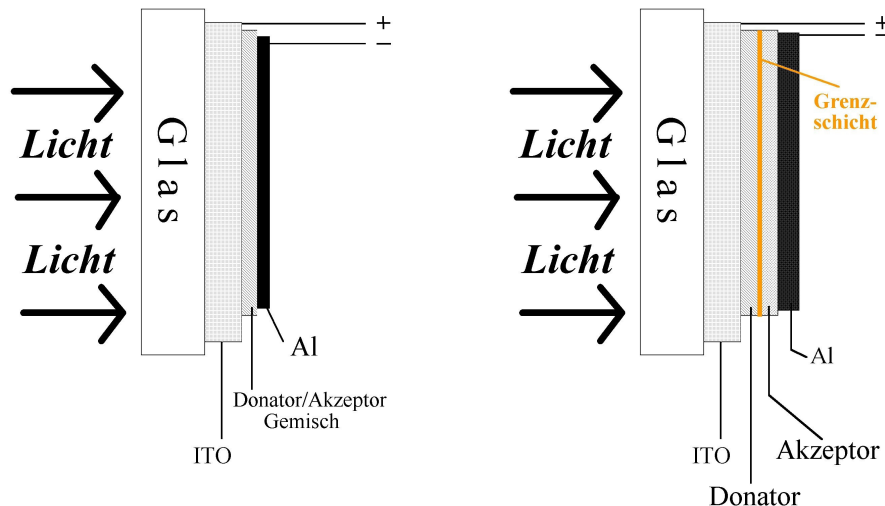


Abbildung 2.18: Schematischer Aufbau von OPVs.
 links: **einschichtig**, Bulk-Heteroübergänge sind statistisch innerhalb der organischen Schicht verteilt.
 rechts: **zweischichtig**, Heteroübergang ist auf die Grenzfläche zwischen den beiden organischen Schichten beschränkt.

Um die elektrischen Verhältnisse in einem OPV besser verstehen zu können, kann das Bauteil durch ein Ersatzschaltbild (*Abbildung 2.19*) modellhaft beschrieben werden [71]. Vor allem die jeweiligen Widerstände sind hier von Bedeutung. Der serielle Widerstand R_s stellt dabei die Summe aller Widerstände dar, die in Reihe mit einem potentiellen Verbraucher geschaltet sind. Dies ist vor allem der Widerstand der dünnen organischen Schicht, der vergleichsweise groß ist. Daneben beinhaltet R_s aber auch Widerstände der Kontaktierung sowie der Zuleitungen. Ein großer R_s hat daher insbesondere reduzierenden Einfluss auf den maximalen Strom, den das OPV liefern kann.

Durch den parallelen Widerstand R_p fließt Strom ab, der zum Abbau der photovoltaischen Spannung führt, ohne dass er von einem Verbraucher genutzt wird. Er ergibt sich vor allem durch die dünne organische Schicht und hier vor allem durch Fehlerstellen, Verunreinigungen und (sofern vorhanden) lokale Kurzschlüsse. Ein kleiner R_p hat also insbesondere reduzierenden Einfluss auf die maximale Spannung des OPV.

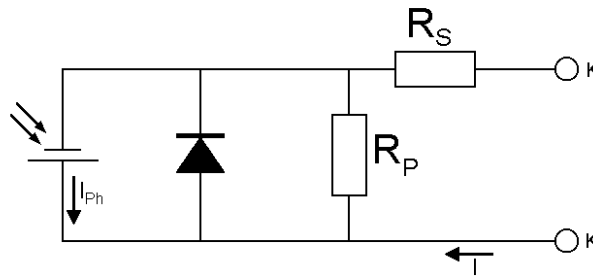


Abbildung 2.19: Ersatzschaltbild einer beleuchteten Solarzelle.
 R_S : serieller Widerstand, R_P : paralleler Widerstand, K: Klemmen

Aus dem Schaltbild wird erkennbar, dass in einer guten Solarzelle der serielle Widerstand möglichst klein sowie der parallele möglichst groß sein muss.

Die Strom-Spannungs-Kurve einer idealen Solarzelle, die sich durch Abbildung 2.19 beschreiben lässt, ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$I = I_{Sp} \cdot \underbrace{\left[\exp\left(\frac{e \cdot (U - I \cdot R_S)}{n \cdot k \cdot T}\right) - 1 \right]}_{\text{Shockley-Gleichung}} + \frac{U - I \cdot R_S}{R_P} - I_{Ph} \quad (2.45)$$

Hierbei ist I_{Sp} der Sperrstrom der Diode, e die Elementarladung, n ein Idealfaktor und I_{Ph} der von der Solarzelle generierte Photostrom.

Der Kennlinienstrom I setzt sich folglich aus drei Anteilen zusammen:

1. Der Stromfluss durch die Diode. Er wird durch die *Shockley-Gleichung* beschrieben.
2. Der Stromfluss durch den Parallelwiderstand. Er ergibt sich nach dem *Ohmschen Gesetz*, wobei U um den Spannungsabfall am Serienwiderstand vermindert wird.
3. Der Photostrom. Er kann als photovoltaische Aktivität unter Beleuchtung angesehen werden.

Aus der Differentialgleichung 2.45 ergeben sich die theoretischen Kennlinien idealer Solarzellen, die sich wesentlich von denen der OLEDs unterscheiden. Für einen beleuchteten sowie einen unbeleuchteten Fall sind theoretische Kennlinien von OPVs in Abbildung 2.20 dargestellt.

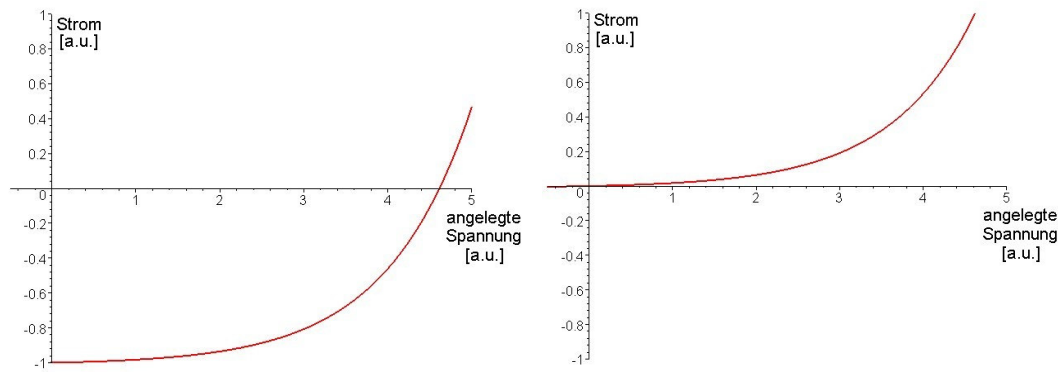


Abbildung 2.20: Theoretischer Verlauf von Strom-Spannungs-Kurven.
links: beleuchtet; rechts: unbeleuchtet.

Man erkennt, dass aufgrund des Photostroms im beleuchteten Fall der Koordinatenursprung nicht durchlaufen wird. Der Stromfluss wird genau dann *Null*, wenn die von außen angelegte Spannung die Photospannung der OPV kompensiert.

In der Kennlinie einer beleuchteten Solarzelle lassen sich charakteristische Punkte und Kennzahlen ermitteln, die dem besseren Vergleich verschiedener Bauteile dienen. Diese sind in Abbildung 2.21 dargestellt.

Das Produkt von Kurzschlussstrom (I_{sc}) [74] und Spannung bei offenen Klemmen (U_{oc}) ergibt eine theoretische Leistung, die das Bauteil charakterisiert, jedoch im Betrieb nicht vollständig genutzt werden kann. Mögliche Betriebsparameter sind alle Punkte auf der Kennlinie. Der optimale Betriebspunkt (Index: „op“) liefert ein Maximum der elektrischen Leistung (graue Fläche). Bei realen Kennlinien kann er gefunden werden, indem das Maximum des Produktes einer (an die Stromkurve) angefitzten Polynomfunktion und der Spannung berechnet wird.

Der relative Anteil dieser maximalen Leistung an der theoretischen Leistung wird Füllfaktor (FF) genannt. Er ist vor allem ein Maß für die Krümmung der Kennlinie.

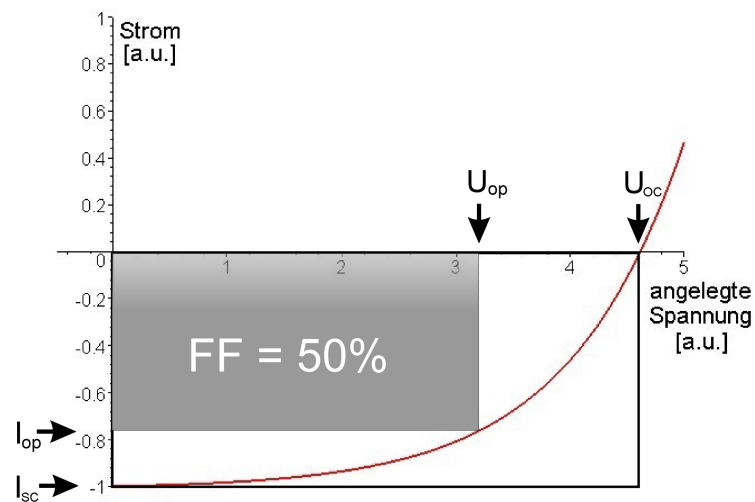


Abbildung 2.21: Kennlinie einer Solarzelle mit charakteristischen Punkten.

2.4 Photometrische Messgrößen

Bei der optischen Charakterisierung von OLEDs stehen prinzipiell zwei verschiedene Bewertungssysteme zur Verfügung. Neben den **radiometrischen (lichttechnischen)** Größen $X_e(\lambda)$, welche auf rein physikalischen Betrachtungen beruhen, existieren die mit der spektralen Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges $V(\lambda)$ bewerteten **photometrischen** Größen X_v . Die beiden Systeme können ineinander konvertiert werden, wobei folgende Beziehung gilt:

$$X_v = K_m \int_{360\text{nm}}^{830\text{nm}} X_e(\lambda) V(\lambda) d\lambda . \quad (2.46)$$

Dabei ist K_m der Maximalwert des Photometrischen Strahlungsäquivalents. Dieser ergibt sich aus der Festlegung der Lichtstärkeinheit Candela (cd) und dem maximalen spektralen Hellempfindlichkeitsgrad (für das sogenannte Tagessehen) $V(\lambda)$ zu $K_m = 683 \text{ lm} / \text{W}$.

Die spektrale Verteilung des Hellempfindlichkeitsgrades des menschlichen Auges ist in Abbildung 2.22 dargestellt. Man erkennt, dass die höchste Sensitivität bei der Wellenlänge 555 nm auftritt [75, 76].

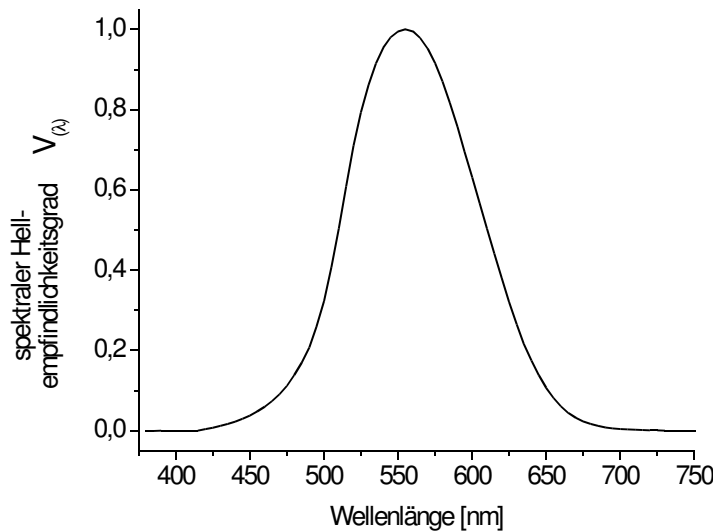


Abbildung 2.22: Spektrale Hellempfindlichkeitsverteilung des menschlichen Auges für Tagessehen nach DIN 5031 (Teil 3).

Als grundlegende photometrische Größe kann die **Lichtmenge** Q angesehen werden, die mit Hilfe von Gleichung 2.46 aus der entsprechenden Strahlungsmenge Q_e berechnet werden kann. Ihre Einheit ist Lumensekunde ($\text{lm} \cdot \text{s}$).

Die pro Zeit t abgestrahlte Lichtmenge Q ergibt den **Lichtstrom** Φ , der die Einheit Lumen (lm) hat.

Die wichtigste Größe zur Charakterisierung von OLEDs ist die **Leuchtdichte** L . Nach ihrer Definition ist sie ein Quotient, in dessen Zähler der Lichtstrom steht, der durch eine Fläche A in einem bestimmten Richtungswinkel ε durchtritt. Im Nenner steht das Produkt aus dem durchstrahlten Raumwinkel Ω und der Projektion der Fläche $A \cdot \cos \varepsilon$ auf eine Ebene senkrecht zur betrachteten Richtung [75]:

$$L = \frac{\Phi}{A \cdot \cos \varepsilon \cdot \Omega}. \quad (2.47)$$

Der Raumwinkel Ω (Einheit: Steradian, sr) ist dabei als Verhältnis der Fläche eines Kugelschalenausschnitts A_Ω zum Quadrat des Radius r der Kugel definiert:

$$\Omega = \frac{A_\Omega}{r^2}. \quad (2.48)$$

Die Leuchtdichte hat die Einheit Lumen pro Raumwinkel und Quadratmeter bzw. Candela pro Quadratmeter ($\text{lm} / \text{sr} \cdot \text{m}^2 = \text{Cd} / \text{m}^2$). Sie lässt sich mit Hilfe kommerzieller Leuchtdichte-Messgeräte direkt bestimmen (vgl. Kapitel 4.3).

Zur Bewertung der Effizienz einer OLED berechnet man üblicherweise die **Lichtausbeute** η_L , die sich als Quotient aus dem Lichtstrom einer Lichtquelle und der elektrischen Leistung ergibt. Die Einheit der Lichtausbeute ist Lumen pro Watt (lm / W).

Solarzellen

Für die in Kapitel 2.3 beschriebenen **Solarzellen** sind zum Vergleich der optischen mit den elektrischen Werten, vor allem die radiometrischen Größen von Bedeutung.

Aus der **Strahlungsmenge** (photometrisches Äquivalent zur Lichtmenge) pro bestrahlter Fläche und Zeit ergibt sich die **Bestrahlungsstärke** (E_e). Ihre Einheit ist Watt pro m^2 oder Joule pro m^2 und Sekunde. Die Bestrahlungsstärke lässt sich ebenfalls mit Hilfe kommerzieller Geräte direkt bestimmen. Aus E_e kann, bei bekannter Wellenlängenverteilung, die Zahl der auftreffenden Photonen berechnet werden.

Farbeindruck

Bei der Charakterisierung von OLEDs spielt neben der Bestimmung photometrischer Größen auch die Emissionsfarbe, die das menschliche Auge wahrnimmt, eine große Rolle. Das Auge ist mit nur drei Farbrezeptoren ausgestattet, die rot- grün- bzw. blauempfindlich sind. Da die Empfindlichkeitskurven (Normspektralwertfunktionen, $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$) der Rezeptoren bekannt sind, lässt sich aus der spektralen Verteilung des emittierten Elektrolumineszenzlichts $[\Sigma(\lambda)]$ der subjektive Farbeindruck des Menschen bewerten. Hierfür werden, entsprechend der Empfehlung der Internationalen Beleuchtungskommission (CIE) von 1931, zunächst drei Farbkoordinaten X, Y, Z berechnet, wobei das gemessene Spektrum mit der Empfindlichkeitskurve jeweils eines Rezeptors gewichtet wird:

$$X \text{ [bzw. } Y, Z] = \int_{360\text{nm}}^{830\text{nm}} \Sigma(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \text{ [bzw. } \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)] d\lambda. \quad (2.49)$$

Durch anschließende Normierung ergibt sich ein System, bei dem zwei Koordinaten (x , y) ausreichen, um den Farbeindruck vollständig zu beschreiben:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}, \quad z = 1 - x - y. \quad (2.50)$$

Im Koordinatensystem von x und y liegt die sogenannte Farbtafel (Abbildung 2.23).

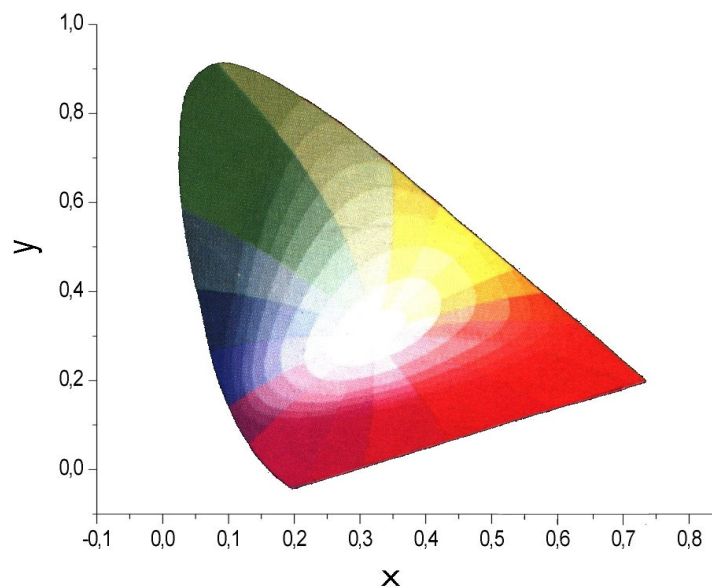


Abbildung 2.23: Farbtafel (Farbdreieck) zur Einordnung der Farbkoordinaten x und y .

Jeder Punkt (x , y) innerhalb dieser Farbtafel stellt einen sogenannten Farbart dar. Die gekrümmte, äußere Begrenzungslinie wird *Spektralfarbenzug* genannt und enthält alle reinen Spektralfarben in voller Sättigung. Auf jeder Verbindungslinie von einer Spektralfarbe zum weiß erscheinenden „Zentrum“ (*Unbuntpunkt*, $x = y = 0,33$) liegt nur diese eine Farbe, wobei die Sättigung von 100% (außen) bis 0% (am Unbuntpunkt) linear fällt.

Mit Hilfe kommerzieller Spektrophotometer kann die gemessene Spektralkurve einer Lichtquelle direkt mit den drei Normspektralwertkurven gewichtet werden, so dass die Farbkoordinaten (x , y) unmittelbar angezeigt werden.

3. Verfahren zur Herstellung organischer Halbleiterbauteile

Da zum Zeitpunkt des Beginns dieser Untersuchungen im Arbeitskreis hinsichtlich Herstellung und Charakterisierung organischer Halbleiterbauelemente weder Erfahrung noch die entsprechende Infrastruktur vorhanden waren, wurden die hierfür nötigen Verfahren erst im Laufe der Zeit etabliert. Dieser Aufbau selbst war wesentlicher Aspekt der vorliegenden Arbeit.

Die Herstellung von OLEDs bzw. Solarzellen lässt sich in drei hauptsächliche Schritte einteilen:

1. Strukturierung und Reinigung der Substrate
2. Aufbringen der dünnen Schichten (Organik sowie Elektrodenmetalle)
3. Kontaktierung

Es zeigte sich, dass unvermeidbare Verunreinigungen sowie Reste an Sauerstoff und Feuchtigkeit einen störenden Einfluss auf die Funktion der Bauteile ausüben. Diese Störungen führen bei den extrem dünnen Schichten von nur einigen 10 Monolagen pro Substanz und den sehr großen angelegten elektrischen Feldern zu rascher Degradation. Um zusätzlichen Eintrag von Sauerstoff und Wasser durch die Umgebungsluft zu vermeiden, wurde eine Handschuhbox vom Typ *Uni-Lab* der Firma *mbraun* angeschafft, worin viele der Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen wurden. Die Box wird mit Stickstoff gespült, welcher jeweils weniger als 1 ppm O₂ und H₂O enthält. Die Degradation konnte hierdurch verzögert, jedoch nicht verhindert werden, was darauf hindeutet, dass bereits beim Herstellungsprozess oder beim Transport zur Handschuhbox (durch die Umgebungsluft) die störenden Stoffe in das Bauteil gelangen. Die Lagerfähigkeit der Bauteile wurde durch Aufbewahrung in der Handschuhbox allerdings erhöht. Ein Foto der Box befindet sich im Anhang C (Bild 6).

Um OLEDs mit akzeptablen Lebensdauern herstellen zu können, müssen Rahmenbedingungen erfüllt werden, wie sie nur in der Halbleiterfertigung der Industrie üblich sind. Hier wird in Rein- oder Reinräumen gearbeitet bzw. die komplette Produktion unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Fertige Bauteile werden schließlich durch Verkapselung vor Luft und Dämpfen geschützt. Diese aufwendigen Verfahren waren hier weder möglich, noch im Rahmen der Zielsetzung dieser Arbeit erforderlich. Es war daher ausreichend, dass die Bauteile in der Regel eine Lebensdauer im Bereich bis zu einer Stunde hatten.

3.1 Substrate

Herstellung

Sowohl für die OLEDs als auch für die Solarzellen wurden Glassubstrate verwendet, welche mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtet waren. Die verwendeten ITO-Schichten sollten eine gute optische Transparenz, eine möglichst große Leitfähigkeit sowie geringe Oberflächenrauigkeit¹ besitzen. Erfahrungsgemäß sind zur Erfüllung dieser Kriterien die ITO-Schichten etwa 30 nm dick.

Für die Herstellung von ITO-Gläsern stehen prinzipiell zwei Methoden zur Verfügung:

1. Das thermische Verdampfen einer Mischung bzw. Legierung aus Indium und Zinn (etwa im Verhältnis 90 : 10) führt zu einer dünnen Metallschicht auf dem Glas. Diese kann bei etwa 400 °C an Luft oder O₂-Atmosphäre innerhalb einiger Stunden quantitativ zu ITO oxidiert werden.
2. ITO kann auch direkt auf das Glassubstrat aufgesputtert² werden, wobei dem Arbeitsgas häufig ein geringer Anteil Sauerstoff beigemischt wird. Auf diese Art wird sichergestellt, dass die entstandene dünne ITO-Schicht vollständig durchoxidiert ist [77].

Mit der Anschaffung einer Sputteranlage und entsprechendem ITO-Target stand zwar die Möglichkeit zur Verfügung, die ITO-beschichteten Gläser selbst herzustellen, jedoch wurde für die Untersuchungen der Bauteile auf einen Bestand von Indium-Zinn-bedampften Glasplatten der Firma *Siemens* zurückgegriffen. Diese wurden nach dem oben zuerst genannten Verfahren oxidiert. Danach erwiesen sie sich, im Vergleich mit selbst hergestellten ITO-Gläsern, hinsichtlich Transparenz, Morphologie und Leitfähigkeit als einheitlicher und besser.

Zuschnitt

Da beim thermischen Aufdampfprozess (*siehe Kapitel 3.3*) mit den hier verwendeten Anlagen nur eine vergleichsweise kleine Fläche homogen (d.h. mit konstanter Schichtdicke) bedampft werden kann, ist es wichtig, mit nicht zu

1 Insbesondere an sehr kleinen „Spitzen“ kann es durch Feldeffekte auch bei niedrigen Spannungen zu *lokal begrenzter*, extrem starker Emission von Ladungsträgern kommen, welche die Bauteile rasch zerstört.

2 Beim Sputterprozess (*engl.*: to sputter = sprudeln, spritzen) werden in einem starken elektrischen Feld Gasteilchen (meist Argon) ionisiert und auf eine Fläche aus dem zu sputternden Material (dem sogenannten „Target“) beschleunigt. Aus diesem schleudern sie durch Stöße mit hinreichender kinetischer Energie Atome oder „Atomcluster“ heraus, welche sich auf dem kühlen Substrat als dünner Film niederschlagen.

großen Substraten zu arbeiten. Mit Hilfe eines Glasschneiders wurden die ITO-beschichteten Glasplatten daher von ihrem Ausgangsmaß (ca. 70 x 100 mm) in quadratische Stücke von 18 mm Kantenlänge zugeschnitten.

Strukturierung

Um beim Aufdampfen der Gegenelektroden direkten Kontakt des Metalls mit der ITO-Schicht (Kurzschluss) zu vermeiden und eine bessere Haftung der später aufzuklebenden Kontakte (vgl. Kapitel 3.4) zu gewährleisten, ist es sinnvoll, auf einem Teil des Substrates das ITO durch Ätzen zu entfernen. Am Beispiel der schematischen Darstellung eines fertigen Bauteils in Abbildung 3.1 wird dies verdeutlicht. Für den Ätzprozess wird der Teil, auf dem das ITO verbleiben soll, durch Aufbringen eines Klebestreifens geschützt. Anschließend wird die freie Fläche mit etwas Zinkstaub bestreut und halb konzentrierte Salzsäure aufgebracht. Durch den entstehenden reaktiven Wasserstoff (*in statu nascendi*) wird das Entfernen des Mischoxids durch Ätzen möglich.

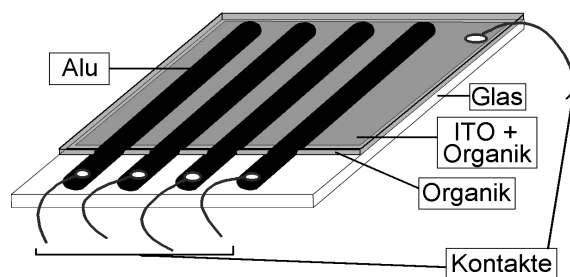


Abbildung 3.1: Schematische Ansicht einer OLED bzw. Solarzelle. Ein Teil der ITO-Schicht wurde entfernt. Vier Aluminiumstreifen bilden die Gegenelektroden, so dass vier unabhängige Elemente mit einer Fläche von jeweils $0,28 \text{ cm}^2$ für Messungen zur Verfügung stehen. Bild 1 im Anhang C zeigt ein entsprechendes Foto eines solchen Bauteils.

Die ITO-Elektrode kann auch auf photolithographischem Wege beliebig strukturiert werden, womit auf einfache Weise der leuchtenden Fläche eine Form gegeben werden kann. In Bild 2 im Anhang C ist exemplarisch ein Foto einer OLED dargestellt, welche das Logo der Universität Paderborn zeigt.

Reinigung

Bei der industriellen Herstellung *hocheffizienter* OLEDs werden die verwendeten Substrate meist einer aufwendigen, mehrstufigen Reinigung unterzogen. Hierbei haben sich folgende Verfahren durchgesetzt:

- In speziellen Anlagen werden die Substrate mit frisch destillierten orga-

nischen Lösungsmitteln wie Chloroform oder Aceton gewaschen. Alternativ oder zusätzlich können die Substrate auch in diese Lösungsmittel (analysenrein) eingetaucht und einer Behandlung mit Ultraschall unterzogen werden. Durch diesen Reinigungsschritt werden vor allem Fette (zum Beispiel vom Hautkontakt) effizient entfernt.

- Um wiederum Restverunreinigungen der o. g. organischen Lösungsmittel oder unlöslicher Organika entfernen zu können, werden die Substrate in moderatem Vakuum in ein Sauerstoffplasma gebracht. Ähnlich wie beim Sputterprozess wird hier Sauerstoff ionisiert und auf das Substrat beschleunigt. Die kinetische Energie der Ionen wird hier allerdings bewusst so klein gehalten, dass kein Material aus der obersten Schicht „gesputtert“ wird. Jedoch sorgen die reaktiven Sauerstoffionen für eine vollständige „Verbrennung“ der organischen Rückstände. Als Nebeneffekt wird durch diese Methode die Oxidation der ITO-Schicht vervollständigt.
- Ebenfalls zur Vervollständigung der Oxidation aber auch zur Befreiung von organischen sowie wasserlöslichen Resten dient die Behandlung der Substrate mit Wasserstoffperoxid-Lösung im Ultraschallbad.

In vielen Fällen besteht die komplette Reinigung der Substrate aus einer Kombination der o. g. Schritte, welche oft empirisch in der jeweiligen Arbeitsgruppe entwickelt wurde.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden die Substrate mit Chloroform (p.a.) im Ultraschallbad gereinigt. Eine anschließende Behandlung mit Sauerstoffplasma brachte keine nennenswerte Verbesserung der Substrateigenschaften, so dass auf diesen Schritt in der Regel verzichtet wurde.

Grundsätzlich (unabhängig von der Art der Herstellung) lässt sich keine absolut planebene ITO-Schicht auf einem Glassubstrat erzeugen. AFM-Messungen verdeutlichen, dass noch immer eine erhebliche Rauigkeit vorhanden ist, die eindeutig auf die ITO-Beschichtung (und nicht auf das wesentlich glattere Glassubstrat) zurückgeht (*siehe Abbildung 3.2*). Für diese Messungen wurde ein Teil der ITO-Beschichtung (wie unter „Strukturierung“ in diesem Kapitel erläutert) entfernt. Diese Restrauigkeit, die sich durch kein probates Verfahren beseitigen lässt, stellt in der Regel ein großes Problem hinsichtlich der Lebensdauer der OLEDs dar.

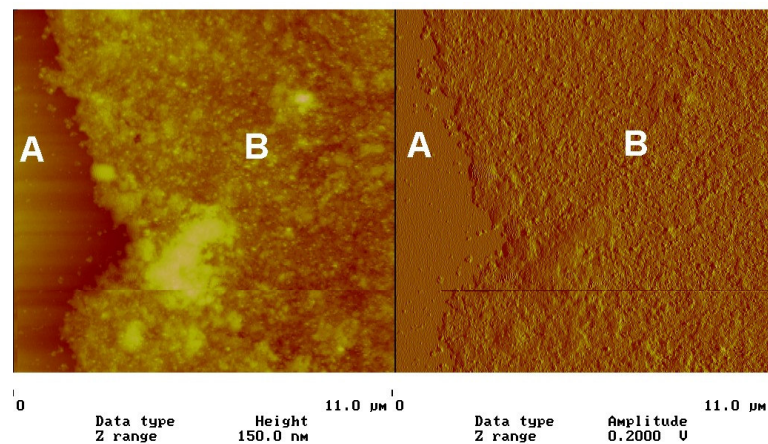


Abbildung 3.2: AFM-Aufnahme eines teilweise ITO-beschichteten Glas-substrates. A: Glassubstrat ohne ITO, B: mit ITO (mittlere Schichtdicke: ca. 35 nm)
 Linke Hälfte: Höhenprofil (je heller umso höher; Maximalhöhe: 150 nm), rechte Hälfte: Fehlersignal der Regelkreis-Elektronik (je heller umso größer die Abweichung).

3.2 Spin-Coating

Wie schon in Kapitel 2.2 erwähnt wurde, besteht der wesentliche und apparativ aufwendigste Schritt bei der Herstellung von OLEDs bzw. organischen Solarzellen (OPVs) in der reproduzierbaren Erzeugung dünner Schichten im Bereich bis 100 nm Dicke.

Ein lange bekanntes – da technisch recht einfaches – Verfahren hierfür stellt das „Spin-Coating“ oder „Aufschleudern“ dar. Das Substrat rotiert hierbei mit bis zu einigen tausend Umdrehungen pro Minute, wobei die organische Substanz in Form einer Lösung zentral aufgebracht wird. Aufgrund der Zentrifugalkraft verläuft das Lösungsmittel rasch bis an die Außenränder des Substrates, so dass im Idealfall (nach dem Trocknen) ein homogener, dünner Film der Substanz zurückbleibt.

Das Verfahren ist vor allem für polymere Substanzen gut geeignet, die in der Regel ausschließlich durch diesen Prozess zu dünnen Schichten verarbeitet werden können. Es ergeben sich allerdings auch einige Einschränkungen, aufgrund derer sich nicht alle Substanzen durch Spin-Coating verarbeiten lassen:

- Die Substanzen müssen in einem geeigneten Lösungsmittel in ausreichender Menge löslich sein.
- Das Lösungsmittel muss das Substrat gut benetzen.

- Nach dem Eintrocknen des Lösungsmittels müssen die Substanzen das Substrat gut benetzen. Hier (sowie beim vorgenannten Punkt) kann eine Vorbehandlung des Substrates – z. B. mit Silanderivaten – hilfreich sein.

Daneben bestehen Probleme dieses Verfahrens vor allem darin, dass die Schichten häufig inhomogen werden (vor allem bei verschmutzten Substraten) und dass, unter Verwendung üblicher organischer Lösungsmittel wie z. B. Chloroform oder Aceton, kaum Schichtdicken unter 50-100 nm zu erreichen sind. Außerdem ist es in der Regel¹ nicht möglich, mit Hilfe dieses Verfahrens mehrere organische Schichten übereinander aufzubringen, da die jeweils oberste Schicht beim Folgeprozess wieder gelöst würde.

Vorteile bestehen allerdings darin, dass durch das Verlaufen der Lösung Unebenheiten auf dem Substrat geglättet werden können. Dies wird anhand der AFM-Aufnahmen in Abbildung 3.3 am Beispiel einer Beschichtung mit TPD (*Kapitel 2.2.1.2, Abbildung 2.6*) deutlich. Das Aufbringen einer ersten Schicht (z. B. einer lochleitenden Substanz) durch Spin-Coating kann also durch den Ausgleich von Oberflächenunebenheiten der ITO-Substrate zur Verbesserung der Stabilität des Bauteils beitragen (*vgl. Kapitel 3.1*).

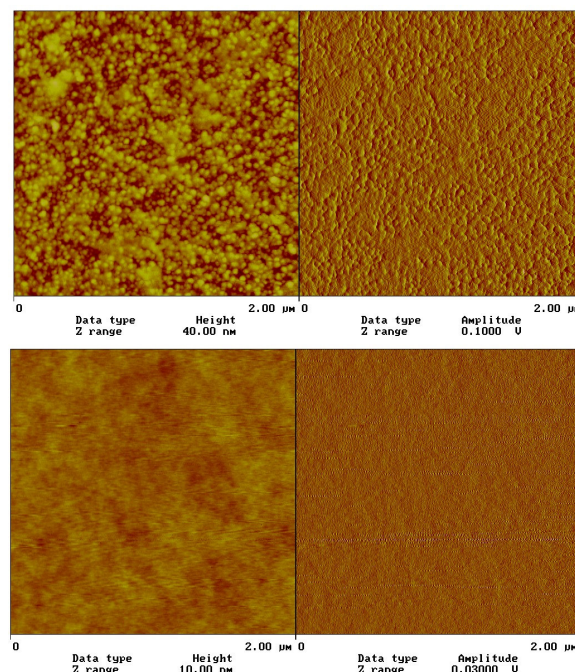


Abbildung 3.3: AFM-Aufnahmen: Substratglättung durch Spin-Coating.
 Oben: ITO-beschichtetes Glassubstrat.
 Unten: gleiches Substrat nach zusätzlicher Beschichtung mit TPD (*vgl. Abbildung 2.6*) durch Spin-Coating.
 Erklärung der Aufnahmen: siehe Abbildung 3.2

¹ Ausnahmen bilden hier lediglich Substanzen, die als Monomere aufgebracht und auf dem Substrat polymerisiert und damit unlöslich gemacht werden.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde ein Spin-Coater *Model P6700* der Firma *Specialty Coating Systems* verwendet. Dieser verfügt über eine Microprozessorsteuerung, welche die Programmierung mehrerer Drehzahlen und Beschleunigungen im zeitlichen Verlauf erlaubt. Bild 3 im Anhang C zeigt dieses Gerät mit rotierendem Teller während der Beschichtung eines Substrates.

Wegen der genannten Nachteile hat sich im Bereich der organischen Halbleiterbauteile mit niedermolekularen Verbindungen das aufwendigere, jedoch wesentlich vielseitigere und besser kontrollierbare Verfahren des thermischen Aufdampfens durchgesetzt, welches im folgenden Kapitel beschrieben wird.

3.3 Thermisches Aufdampfen

Viele niedermolekulare, organische Substanzen lassen sich unter sehr niedrigem Druck unzersetzt verdampfen. Der Dampf breitet sich dann aufgrund von Diffusion im zur Verfügung stehenden Gasraum aus und kondensiert an kühlen Flächen.

Durch die geometrische Form des Gefäßes, aus dem verdampft wird, ist es möglich, der Ausbreitung der Teilchen eine Vorzugsrichtung zu geben. Eine Änderung dieser Richtung wird nur durch Zusammenstöße zwischen Molekülen hervorgerufen, welche im Mittel jedoch erst stattfinden, nachdem die Strecke \bar{l} (mittlere freie Weglänge) zurückgelegt wurde. Diese berechnet sich nach:

$$\bar{l} = \frac{k_B \cdot T}{\pi \cdot \sqrt{2} \cdot d^2 \cdot p} \quad . \quad (3.1)$$

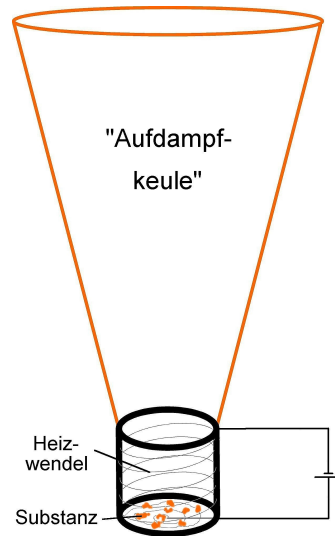
Für typische Aufdampfdrücke von $p = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar (0,01 Pa) und einem angenommenen Moleküldurchmesser von $d = 0,5$ nm ergibt sich eine mittlere freie Weglänge von 37 cm. Diese Länge liegt im Bereich der Größe des Rezipienten¹, so dass von einem weitgehend ungestörten „Flug“ ausgegangen werden kann. Daher entspricht die Flugbahn der aufzudampfenden Moleküle bei Verwendung eines runden Verdampfungsgefäßes einer Art Keule (man spricht auch von einer „Aufdampfkeule“) wie sie in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Substrate, die zentral über dem Gefäß in hinreichendem Abstand befestigt sind, werden daher homogen bedampft.

1 lat.: Rezipient = evakuierbarer Raum, Vakuumkammer

Abbildung 3.4:

Schematische Darstellung des verwendeten Aufdampfgefäßes.

Der Glastopf ist mit einem Widerstandsdraht umwickelt, über den er beheizt wird. Bei Erreichen der Verdampfungstemperatur entweicht die Substanz und breitet sich keulenförmig im Gasraum aus.



Da die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten organischen Substanzen bei Temperaturen im Bereich von etwa 190 °C bis 500 °C in die Gasphase übergehen, konnte aus Glastöpfchen verdampft werden. Diese hatten einen Durchmesser von 10 mm und eine Höhe von etwa 13 mm. Die Verdampfungstemperaturen der Organika konnten mit Hilfe eines Thermoelementes und einem intern kalibrierten Messgerät (Typ *Voltcraft 300 K*) bestimmt werden.

Die Gegenelektroden, die als Streifen aus Aluminium, Magnesium oder Gold durch thermisches Verdampfen aufgebracht wurden, hatten jeweils eine Fläche von 0,28 cm² (siehe Abbildung 3.1 bzw. Bild 1, Anhang C). Dies ist gleichzeitig die Fläche einer OLED bzw. eines OPV. Zum Verdampfen der Metalle waren deutlich höhere Temperaturen erforderlich (über 1000 °C), so dass diese aus Wolframwendeln verdampft wurden.

Zur Erzeugung des Hochvakuums standen zwei Anlagen mit unterschiedlicher Größe und Ausstattung zur Verfügung:

Die Anlage vom Typ *PLS 160* der Firma *Pfeiffer Vakuum*, welche ursprünglich nur für Sputterprozesse ausgelegt war, wurde in Eigenleistung modifiziert, so dass innerhalb des Rezipienten auch thermisch verdampft werden konnte. Hierfür war die Anfertigung eines geeigneten Substrathalters erforderlich, der es ermöglichte, Gläser mit der zu bedampfenden Seite nach unten im Rezipienten „aufzuhängen“. Darüber hinaus wurde eine Heizstromquelle mit Trenntrafo installiert, die einen fein regulierbaren, stabilen Gleichstrom im Bereich von 0 bis 40 A liefert. Die Bilder 5a bis 5c im Anhang C zeigen diese Anlage mit offenem Rezipienten bzw. im Betrieb.

Das Pumpensystem besteht aus einer Turbomolekularpumpe mit einer

vorgeschalteten Drehschieberpumpe zur Erzeugung des Vorvakuums. Dieses System lässt Arbeiten bei Vakuumdrücken bis zu etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mbar zu, was nach eigener Erfahrung gut ausreicht, um organische Substanzen zu verdampfen. Möglicherweise würde jedoch eine deutliche Verringerung des Aufdampfdruckes (bis in den Ultrahochvakuumbereich), und damit der Restgaskonzentration, zu einer Verbesserung der Eigenschaften der hergestellten Bauteile führen [78].

Durch die vergleichsweise geringe Größe des Rezipienten (kugelförmig mit Öffnungsdurchmesser von 160 mm) ist die Verwendbarkeit dieser Anlage eingeschränkt: ein maximaler Abstand zwischen Verdampferquelle und Substrat von etwa 150 mm führt zu einer homogen bedampften Fläche von maximal etwa 40 mm Durchmesser.

Im Verlauf dieser Arbeit wurde eine Hochvakuumanlage vom Typ *Classic 500* der Firma *Pfeiffer Vakuum* angeschafft. Diese Anlage zeichnet sich durch einen wesentlich größeren Rezipienten aus (Quaderförmig mit den ungefähren Maßen HxBxT: 500x400x400 mm). Das Pumpensystem ist zwar mit dem der *PLS 160* identisch, jedoch wesentlich größer ausgelegt, so dass Drücke bis zu etwa $1 \cdot 10^{-7}$ mbar in akzeptabler Zeit erreicht werden können. Die Anlage verfügt über eine werkseitig eingebaute, thermische Verdampferquelle für Metalle. Wiederum in Eigenleistung wurden Verdampferquellen für Organika nachgerüstet. Bild 7 in Anhang C zeigt diese Hochvakuumanlage.

Aufgrund der längeren Verfügbarkeit, günstigerer Um- und Ausbaumöglichkeiten sowie kürzerer Abpumpzeiten wurde für die meisten der durchgeführten Experimente zur Herstellung dünner organischer Schichten allerdings die kleinere Anlage (*PLS 160*) verwendet.

3.4 Kontaktierung

Um die einzelnen OLED- oder OPV-Elemente auf einem Substrat elektrisch zu kontaktieren, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, entmantelte und verzinnte (bzw. versilberte) Kupferdrähte zu verwenden. Diese können mit Hilfe eines speziellen, leitfähigen 2-Komponenten Epoxydklebers (*E-Solder 3021*, Firma *Epoxy Produkte GmbH*) auf die ITO- bzw. Metallfläche geklebt werden. Der Kleber enthält kolloidal verteilte Silberpartikel, die zu weitgehend metallischem Verhalten führen. Darüber hinaus sorgt er für die nötige mechanische Festigkeit der Verbindung zwischen Draht und Substrat. In Bild 1 im Anhang C sind die geklebten Verbindungen zu erkennen. Die Aushärtezeit des Klebers beträgt etwa 2-3 Stunden bei Raumtemperatur bzw. etwa 45-60 Minuten bei 50 °C.

4. Charakterisierungsverfahren

Das folgende Kapitel beschreibt die Verfahren, die im Rahmen dieser Arbeit bei der Charakterisierung der verwendeten Substanzen sowie der hergestellten Bauteile zum Einsatz gekommen sind.

4.1 Bestimmung der Austrittsarbeiten organischer Substanzen

Wie im Kapitel 2.2 erwähnt wurde, ist die Kenntnis der Austrittsarbeiten E_A der verwendeten Substanzen von besonderer Bedeutung. Nur durch das Zusammenwirken geeigneter, aufeinander abgestimmter Substanzen lassen sich OLEDs und OPVs mit hohen Effizienzen herstellen.

Austrittsarbeiten gängiger Substanzen für die OLED-Präparation findet man in der Literatur [79, 42, 81]. Zur elektronischen Charakterisierung *neuer* Verbindungen wurden zwei Verfahren herangezogen: die UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) sowie die cyclische Voltammetrie (CV). Beide Verfahren dienen prinzipiell dazu, die energetischen Lagen der HOMOs zu identifizieren. Die der LUMOs können hieraus dann mit Hilfe der jeweiligen Wellenlänge der Absorption berechnet werden.

Gemessene Werte wurden mit theoretischen verglichen, die nach dem Hartree-Fock-Formalismus abgeschätzt wurden [82].

4.1.1. UV-Photoelektronenspektroskopie

Bei der UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) werden dünne Schichten der zu untersuchenden Substanz im Ultrahochvakuum ($\approx 1 \cdot 10^{-9}$ mbar) durch thermisches Verdampfen auf eine ITO- oder Metallschicht (*siehe Kapitel 3.3*) hergestellt. Die Charakterisierung erfolgt im unmittelbaren Anschluss, um eine Belegung der Oberfläche mit Fremdatomen (aus dem Restgas) zu vermeiden.

Die ITO- oder Metallschicht wird elektrisch mit der Anlage in Kontakt gebracht um eine statische Aufladung zu verhindern. Danach wird die Probe mit UV-Licht einer Helium-Gasentladungslampe bestrahlt. Die Wellenlänge der He I-Linie liegt bei 58,4 nm, was einer Photonenenergie von 21,22 eV entspricht. Dadurch werden Elektronen aus besetzten Orbitalen der Probensubstanz in ein virtuelles Energieniveau oberhalb des Vakuumniveaus angeregt (*siehe Abbildung 4.1*). Bei anschließender Emission der Elektronen ins Vakuum besitzen diese eine

kinetische Energie, die der Differenz zwischen dem virtuellen Niveau und dem Vakuumniveau entspricht. Elektronen aus dem HOMO haben damit die höchste kinetische Energie - solche aus tieferliegenden Orbitalen hingegen eine kleinere. Ein im 45°-Winkel zur Probe angeordneter Detektor (Elektronen-Energieanalysator) dient dazu, die Verteilung der kinetischen Energie der herausgelösten Elektronen zu bestimmen. Zur Beschleunigung dieser Elektronen in Richtung des Detektors kann zwischen ihm und der Probe eine Spannung angelegt werden.

Als Resultate erhält man UPS-Spektren, wie sie in Abbildung 4.1 gezeigt sind. Aus der Differenz der Photonenenergie zu der gemessenen kinetischen Energie lässt sich das Ionisationspotential (IP) berechnen. Weiterführende Informationen zum UPS-Verfahren findet man in [83, 84, 85].

Die UPS-Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden am *Institut für Hochfrequenztechnik der Technischen Universität Braunschweig* mit Hilfe einer dort entwickelten Anlage [83] durchgeführt. Sie dienten zunächst zur Überprüfung, ob das Verfahren geeignet ist, neue Substanzen hinsichtlich ihrer energetischen Konfiguration zu charakterisieren.

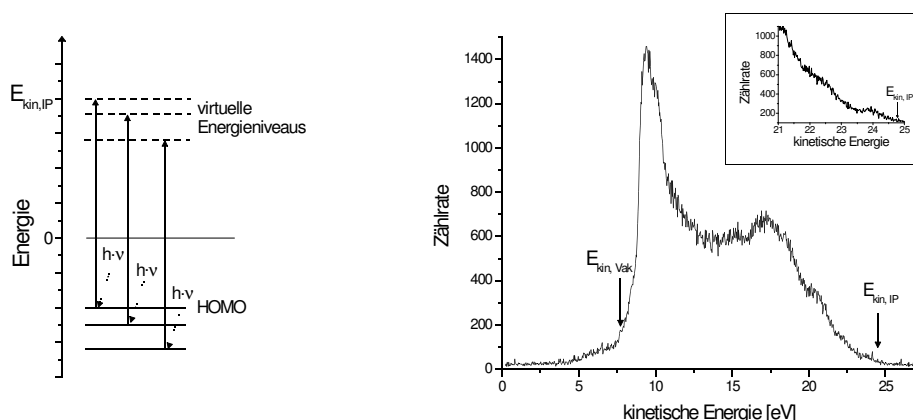


Abbildung 4.1: Prinzip der Elektronen-Anregung (links) und UPS-Spektren von Perylentetraethylester, Perylen- C_2 (rechts).

Der steile Anstieg bei etwa 7,7 eV zeigt das Vakuumenergieniveau $E_{kin,Vak}$, auf welches das gemessene IP bezogen wird. Dieses Signal wird durch solche Elektronen hervorgerufen, die von einem ungebundenen Zustand auf der Substratoberfläche direkt (ohne optisch angeregt zu werden) zum Detektor gelangen. Das Vakuumniveau wird als energetischer Nullpunkt definiert. Am Ausläufer des HOMO-Peaks bei etwa 24,8 eV liegt der Wert der Ionisations-

energie¹ $E_{\text{kin,IP}}$. Zur Berechnung der energetischen Lage des IP gilt dann folgende Gleichung:

$$\text{IP} = -(h \cdot \nu) + E_{\text{kin,IP}} - E_{\text{kin,Vak}} \quad (4.1)$$

Damit erhält man im Falle des Perylen- C_2 einen Wert für IP von -4,12 eV. Da die energetische Lage des HOMO erfahrungsgemäß etwa 0,5 eV dichter am Vakuumenergieniveau liegt [83], ergibt sich hierfür: $E = -3,62$ eV.

Aus Hartree-Fock-Rechnungen sowie aus cyclovoltammetrischen Messungen (*siehe Kapitel 4.1.2*) geht allerdings hervor, dass das HOMO von Perylen- C_2 etwa bei -6,3 eV liegt [82]. Das erreichbare Signal-Rausch-Verhältnis der UPS-Messanlage erlaubt also häufig keine eindeutige Zuordnung des IP-Peaks.

Im Verlauf der durchgeführten Experimente hat sich gezeigt, dass die Handhabung der UPS-Messanlage sowie die Interpretation der Spektren ein großes Maß an Erfahrung erfordern. Daneben ist es notwendig, viele Substrate mit der gleichen Substanz zu bedampfen und zu vermessen, um die erhaltenen Werte durch Vergleich mehrerer Spektren abzusichern.

Da es sich im Rahmen dieser Arbeit um die Untersuchung neuer und in kleinem Maßstab synthetisierter Substanzen handelte, standen Probenmengen, die zur Aufnahme aussagekräftiger Spektren nötig sind (pro Messung etwa 100 mg), nicht zur Verfügung. Die eingesetzte Grafik in Abbildung 4.1 zeigt einen Peak, der mit höchster kinetischer Energie gerade noch erkennbar ist (dies sollte der HOMO-Peak sein). Der daraus berechnete Energiewert legt jedoch die Vermutung nahe, dass der tatsächliche HOMO-Peak nicht mehr aufgelöst wird.

So wurde deutlich, dass das UPS-Verfahren (zumindest mit Hilfe der verwendeten Anlage) nicht geeignet ist, um neue Substanzen, von denen meist nur wenige 100 mg vorhanden sind, zu charakterisieren. Das daraufhin angewendete Verfahren der cyclischen Voltammetrie erwies sich hierfür – innerhalb gewisser Grenzen – als deutlich besser geeignet (*siehe Kapitel 4.1.2*).

4.1.2 Cyclische Voltammetrie

Das prinzipielle Messverfahren der cyclischen Voltammetrie (CV) gehört zu den Standardverfahren der elektrochemischen Analytik und wird aus diesem

¹ Aufgrund der Spannung zwischen Probe und Detektor können die gemessenen Werte der kinetischen Energie größer sein als die Energie des Anregungslichtes.

Grunde nicht im Detail erläutert. Genauere Erklärungen des Verfahrens findet man in der Literatur [86, 87, 88, 89].

Zur Durchführung der Messungen wurde ein klassischer 3-Elektroden-Aufbau verwendet, wobei eine Ag/AgCl-Zelle als Bezugs-, eine Goldscheibe als Messelektrode und ein Platindraht als Gegenelektrode dienten.

Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆) in Form einer 0,1 molaren Lösung in Dichlormethan eingesetzt. Die Konzentrationen der Proben in Dichlormethan lagen zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Als internes Referenzpotential mit bekannter Größe wurden die Redox-Signale von Ferrocen aufgenommen. Dafür wurde den Probenlösungen jeweils so viel Ferrocen zugegeben, dass dessen Konzentration etwa $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L betrug. Hierdurch konnte parallel zu jeder Messung das konstante Redox-Signal des Eisenkerns im Ferrocen (bei 0,4 V) gegen die Normalwasserstoff-Elektrode (vs. NHE) aufgenommen werden. Dieser Wert ist aufgrund der „Sandwich-Struktur“ der metallorganischen Verbindung von äußeren Faktoren wie Temperatur und Konzentration weitestgehend unabhängig. Etwaige Abweichungen des entsprechenden Messwertes von 0,4 V zeigen daher eine (apparativ bedingte) Verschiebung des gesamten Spektrums an, um welche auch die Signale der Probensubstanz bei der Auswertung korrigiert werden müssen.

Mit dem CV-Verfahren können keine Substanzen untersucht werden, die ein höheres Oxidationspotential als etwa 1,6 V vs. NHE haben. Ab diesem Potential beginnt die Oxidation des verwendeten Leitsalzes, welches in der Probenlösung in deutlichem Überschuss vorliegt. Der hieraus resultierende Stromfluss überdeckt dann alle anderen Signale.

Aus den erhaltenen Cyclovoltammogrammen, von denen exemplarisch zwei in Abbildung 4.2 dargestellt sind, lassen sich die energetischen Lagen der HOMOs der untersuchten Substanzen berechnen [18, 90]. Bezogen auf das Vakuumniveau hat die Normalwasserstoff-Elektrode ein Potential von $-4,6 \pm 0,1$ eV. Es ist zu beachten, dass die elektrochemische Skala ein umgekehrtes Vorzeichen gegenüber dem Bezug zum Vakuumniveau hat. Daher lassen sich cyclovoltammetrisch gemessene Spannungen vs. NHE (U_{CV}) wie folgt umrechnen:

$$E_{HOMO} = -(4,6 \pm 0,1) \text{ eV} - U_{CV} \frac{\text{eV}}{\text{V}} \quad , \quad (4.2)$$

wobei E_{HOMO} die Energiedifferenz zum Vakuumniveau ist. Die oben beschriebene Limitierung des CV-Verfahrens bedingt, dass Substanzen mit

tieferen HOMOs als etwa -6,2 eV (entspricht 1,6 eV vs. NHE) nicht untersucht werden können.

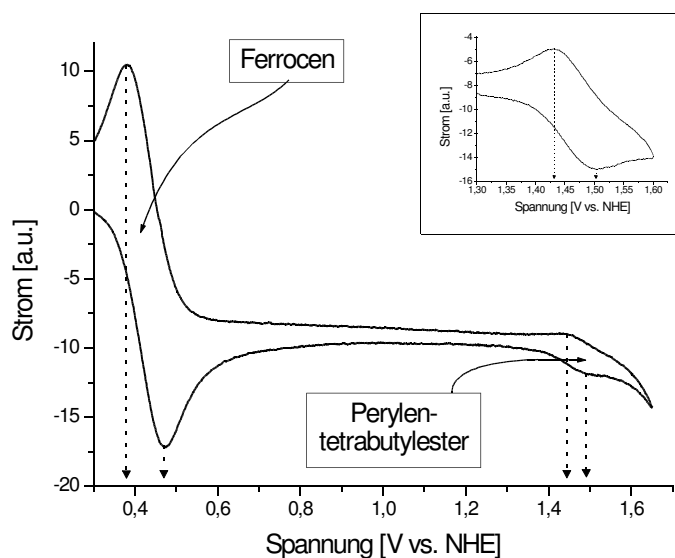


Abbildung 4.2: Typisches Cyclovoltammogramm einer Probensubstanz (und Ferrocen). Aus den jeweiligen Mittelwerten der Oxidations- bzw. Reduktionspeaks ergibt sich die energetische Lage des HOMOs vs. NHE. Zur genaueren Bestimmung dieses Wertes können Start- und Umkehrspannung sowie Auflösung entsprechend gewählt werden (kleines Diagramm).

In Tabelle 4.1 sind die Substanzen zusammengefasst, die zur Herstellung von OLEDs und OPVs zur Verfügung standen¹. Für einige dieser Substanzen konnten mittels CV Werte für E_{HOMO} bestimmt werden. Bei allen anderen Substanzen dienten jeweils die berechneten Werte als Grundlage zur Beurteilung.

¹ Detaillierte Beschreibungen der Substanzen und deren chemische Strukturen sowie physikalische Eigenschaften sind in Kapitel 5 zu finden.

Tabelle 4.1: Messwerte aus cyclovoltammetrischen Untersuchungen (soweit vorhanden) verglichen mit berechneten Werten aus Hartree-Fock-Abschätzungen [82] (die Werte relativ zum Vakuumenergieniveau haben eine Toleranz von $\pm 0,1$ eV).

Die Substanzen (und die verwendeten Abkürzungen) werden in Kapitel 5 beschrieben.

Substanz	Spannung vs. NHE [V]	E_{HOMO} [eV] (aus CV)	E_{LUMO} [eV] (aus CV)	E_{HOMO} [eV] (berechnet)	E_{LUMO} [eV] (berechnet)
Perylen-C ₂	1,45	-6,1	-3,4	-6,1	-3,1
Perylen-C ₃	1,43	-6,0	-3,4	-6,1	-3,1
Perylen-C ₄	1,44	-6,0	-3,3	-6,1	-3,1
Perylen-C ₅	1,42	-6,0	-3,3	-6,1	-3,1
Perylen-C ₆	1,45	-6,1	-3,4	-6,1	-3,1
Perylen-C ₇	1,44	-6,0	-3,3	-6,1	-3,1
Perylen-C ₈	1,43	-6,0	-3,3	-6,1	-3,1
Perylen-C ₉	1,44	-6,0	-3,3	-6,1	-3,1
PIP-4	-	-	-	-6,5	-3,5
PIP-12	-	-	-	-6,5	-3,5
PIP-CN	-	-	-	-6,5	-3,5
PITDO2	-	-	-	-6,5	-3,5
PIN-10	-	-	-	-6,5	-3,5
TCT1	1,2	-5,8	-1,4	-5,7	-1,3
TCT2	1,2	-5,8	-1,4	-5,5	-1,1
TCT3	1,2	-5,8	-1,4	-5,4	-1,1
Pyren-C ₂	-	-	-	-6,6	-3,1
Pyren-C ₆	-	-	-	-6,6	-3,1
Pyren-C ₈	-	-	-	-6,6	-3,1
Triphenylen-C ₂	-	-	-	-6,8	-2,3
Triphenylen-C ₈	-	-	-	-6,8	-2,3
HBC-C ₁₀	¹⁾	¹⁾	¹⁾	-5,4	-2,1
HBC-Ph-C ₁₂	¹⁾	¹⁾	¹⁾	-5,3 ²⁾	-2,6 ²⁾
H ₆ S ₆	1,18	-5,8	-1,8	-5,3	-1,8
TPD	0,92	-5,5	-2,4	-5,4 ²⁾	-2,3 ²⁾

¹⁾ Die vorhandenen Substanzmengen der HBC-Derivate reichten für CV-Untersuchungen nicht aus.

²⁾ Statt berechneter Werte sind Literaturdaten [79, 91] angegeben.

4.2 Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien

Die wichtigste Methode zur Charakterisierung von OLEDs sowie OPVs besteht in der Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien. Um diese Messungen möglichst automatisiert und schnell (Vermeidung der Zersetzung der OLEDs) durchführen zu können, wurde eine 16-Bit AD/DA-Wandlerkarte (Typ *ADA 16-2*, Firma *ELV*) für einen Desktop-Computer angeschafft. Diese Karte liefert Ausgangsspannungen von -2 V bis $+2\text{ V}$ und ist daneben in der Lage, Signale in demselben Spannungsbereich einzulesen und zu digitalisieren.

Passend dazu wurden in der Elektronikwerkstatt jeweils ein Strom- und Spannungs-Verstärker angefertigt. Der Ausgangs-Spannungsverstärker verfügt über einen konstanten Verstärkungsfaktor von 20. Das heißt, die Ausgangsspannung von $\pm 2\text{ V}$ des DA-Wandlers erlaubt es, an die Dioden Spannungen im Bereich von $\pm 40\text{ V}$ anzulegen.

Die gemessenen Ströme werden mit Hilfe eines Operationsverstärkers kompensiert, gemessen und in eine proportionale Spannung übersetzt (Strom-Spannungs-Wandler), die vom AD-Wandler eingelesen werden kann [92]. Der Verstärkungsfaktor des Strom-Spannungs-Wandlers muss manuell eingestellt werden, wobei die folgenden Einstellungen möglich sind: $1 \cdot 10^{-x}\text{ A pro V}$ mit $x = 1$ bis 9.

Eine Schemazeichnung der kompletten Anlage zur Kennlinienmessung ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

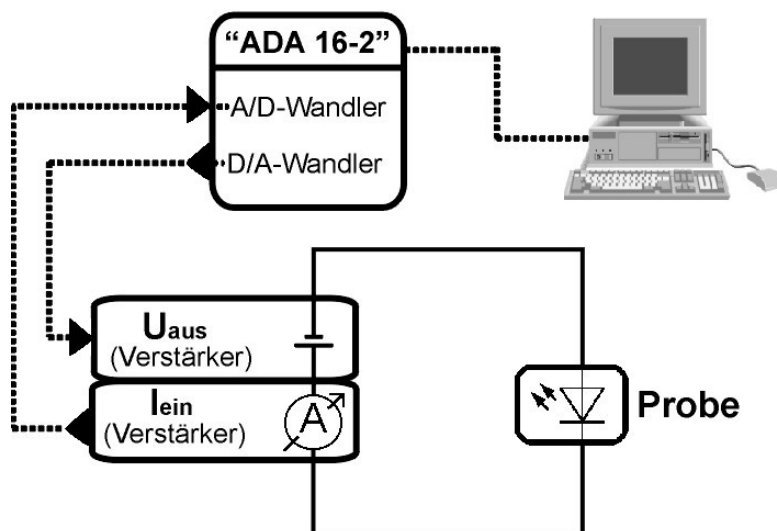


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung und Schaltbild der Anlage zur Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien.

Da bei der größtmöglichen Auflösung der DA/AD-Wandlerkarte (16 Bit) sehr lange Messzeiten resultieren, wurde die verwendete Messgenauigkeit auf 12 Bit beschränkt. Daraus ergibt sich für den Spannungsausgabe-Bereich eine minimale theoretische Schrittweite von $\Delta U = +2 \text{ V} - (-2 \text{ V}) \div 2^{12} \cdot 20 \approx 20 \text{ mV}$. Die Software wurde daher so ausgelegt, dass minimale Schritte von 50 mV möglich sind.

Um neben der Strom-Spannungs-Kennlinie simultan auch die Leuchtdichte (in willkürlichen Einheiten) aufnehmen zu können, wurde ein zweiter Messkanal der Wandler-Karte genutzt, um das vorverstärkte Signal einer (nicht kalibrierten) Silizium-Photodiode einzulesen.

Um zur Charakterisierung von Solarzellen auch im Dunkeln messen zu können, wurde innerhalb der Handschuhbox ein verschließbarer Metallkasten aufgebaut, in dem die Messungen durchgeführt werden. Dieser Messplatz ist in Bild 4 im Anhang C zu sehen.

Die Ansteuerung der Messanlage erfolgt über ein Computerprogramm, das in PASCAL selbst programmiert wurde.

Auf diese Weise konnten die in Kapitel 6.1 diskutierten Kennlinien aufgenommen und elektronisch verarbeitet werden.

Die Berechnung des Quotienten aus (relativer) Leuchtdichte und elektrischer Leistungsdichte (aus gemessener Stromdichte und angelegter Spannung) führt zu einem Relativwert der Effizienz der OLED. Zur Bestimmung der *absoluten* Leuchtdichten standen Messgeräte zur Verfügung, die jedoch nicht in direkter Verbindung mit dieser Anlage betrieben werden konnten (*siehe Kapitel 4.3*).

Im Laufe der Messungen, insbesondere an den organischen Solarzellen, erwies sich als großer Nachteil des Aufbaus, dass der Eingangsverstärker zur Strommessung keinen dynamischen Betrieb zuließ. Das bedeutet, dass der vor der Messung einzustellende Verstärkungsfaktor über den gesamten Messbereich konstant bleibt. Daher ist bei der Aufnahme typischer Diodenkennlinien, welche bei *höheren* Spannungen einen starken Anstieg des Stromes aufweisen, eine relativ kleine Verstärkung einzustellen. Dies hat jedoch zur Folge, dass der Bereich *kleiner* Spannungen (kleiner Ströme) nur mit schlechter Auflösung gemessen wird. Darüber hinaus erwies sich die Anlage aufgrund von Störsignalen unbekannter Herkunft als ungeeignet für Strommessungen im Bereich kleiner als 10^{-5} A .

Höhere Anforderungen erfüllen kommerzielle Parameteranalyser. Ein solcher stand jedoch erst in der Endphase dieser Arbeit eingeschränkt zur Verfügung, so dass mit routinemäßigen Messungen an diesem Gerät erst in Zukunft begonnen werden kann.

4.3 Messung der EL-Spektren und Leuchtdichten

Zur spektralen Charakterisierung des emittierten Elektrolumineszenzlichts und zur Bestimmung der Leuchtdichte standen verschiedene Systeme zur Verfügung.

Instaspec IV

Mit Hilfe des CCD-Spektrometers vom Typ *Instaspec IV (Modell 77134)* der Firma *LOT-Oriel* konnten EL-Spektren mit Auflösungen von 1 nm in sehr kurzer Zeit aufgenommen werden. Das Spektrometer verfügt über eine eingebaute Peltier-Kühlung, die den CCD-Chip bis auf etwa -15°C abkühlen kann, um die Dunkelzählrate zu minimieren. Die Ansteuerung erfolgt mit Hilfe eines Computers, wodurch auch der ASCII-Export der gemessenen Spektren ermöglicht wird. Mit Hilfe eines Computerprogramms [93] können dann aus den aufgenommen Spektren die Farborte des EL-Lichts bestimmt werden.

PR 650

In ähnlicher Weise, jedoch mit einer spektralen Auflösung von 2 nm arbeitet das Spektrophotometer *PR 650* der Firma *Photo Research*. Hierbei ist allerdings auch die direkte Ausgabe des zugehörigen Farbortes (als Koordinaten x und y), sowie der gemessenen Leuchtdichte möglich. Die Empfindlichkeit des *PR 650* ist im Vergleich zum *LOT-Oriel* Gerät deutlich geringer.

LS-110

Zur schnellen und einfachen Bestimmung der Leuchtdichte (auch bei sehr schwach emittierenden Proben) stand ein Leuchtdichtemessgerät vom Typ *LS-110* der Firma *Minolta* zur Verfügung. Mit Hilfe des passenden Vorsatzachromaten *VA 122* können leuchtende Flächen mit weniger als 1,5 mm Durchmesser vermessen werden.

4.4 Messung von Photostromspektren und externer Quantenausbeute

Bei der Charakterisierung von organischen Solarzellen ist es von besonderem Interesse, den erzeugten Strom (Photostrom) in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes zu detektieren. Dieses Verfahren liefert bei OPVs mit mehreren absorbierenden Substanzen Informationen darüber, welche Substanzen an der Erzeugung des Photostroms beteiligt sind [94].

Außerdem lassen sich aus den Spektren Erklärungen bezüglich der Funktionsweise von OPVs ableiten (siehe Kapitel 5.3 und 5.4).

Photostromspektren

Als Grundlage zur Messung der Photostromspektren wurde ein vorhandenes Fluoreszenzspektrometer (Typ QM 2000-4 der Firma Photon Technology Int.) verwendet. Das Gerät ist für die Anregung mit einer leistungsstarken Xenon-Bogenlampe in Verbindung mit einem doppelten Monochromator ausgestattet, was es ermöglicht, die OPVs mit monochromatischem Licht hoher Intensität zu beleuchten.

Zur exakten Detektierung des Photostroms wird das Anregungslicht mit Hilfe eines Choppers gepulst, so dass über einen Lock-in-Verstärker der Photostrom unter Kurzschlussbedingungen direkt gemessen werden kann. Das analoge Ausgangssignal dieses Verstärkers wird auf einen freien Eingang der Mess-elektronik des Spektrometers geschaltet, so dass Photostromspektren computergesteuert aufgenommen werden können. Abbildung 4.4 zeigt eine schematische Darstellung der Anlage. Ein Foto des Probenraumes ist in Bild 8 im Anhang C zu sehen.

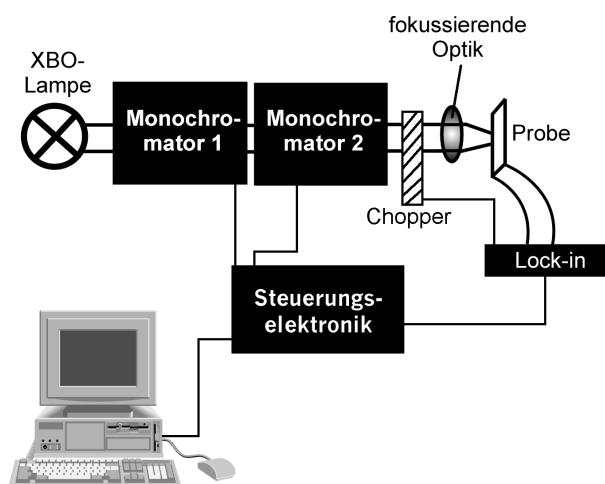


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Anlage zur Messung von Photostromspektren.

Da die Anregungslichtquelle nicht über den gesamten Spektralbereich mit gleicher Intensität abstrahlt, ergeben sich in den aufgenommenen Spektren zum Teil leichte Verschiebungen der Peaks. Eine Korrektur dieses Effektes würde den Messbereich der Anlage allerdings auf Wellenlängen oberhalb von 400 nm beschränken (unterhalb hiervon kann die optische Leistung mit dem vorhandenen Gerät nicht gemessen werden). Da viele Spektren aber auch

gerade im Bereich von 300 bis 400 nm interessante Informationen enthalten, wurde auf eine Korrektur verzichtet.

Externe Quantenausbeute (EQE¹)

Mit dem optischen Leistungsmessgerät von Typ 1815-C der Firma Newport (in Kombination mit dem Detektor Typ 818-SL) ist es möglich, im Bereich von 400 nm bis etwa 800 nm die optische Leistung P_{Opt} (in $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$), mit der die Probe im Spektrometer bestrahlt wird, in Abhängigkeit von der Wellenlänge zu bestimmen.

Über die allgemeine Gleichung

$$E_{\text{Photon}} = h \cdot \frac{c_0}{\lambda} \quad (4.3)$$

kann die Energie *eines* Photons bei der entsprechenden Wellenlänge berechnet werden. Aus

$$N_{\text{Photon}} = \frac{P_{\text{Opt}}}{E_{\text{Photon}} \cdot A_{\text{OPV}}} \quad (4.4)$$

ergibt sich eine Photonenflussdichte (in $\text{Photonen} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), wobei A_{OPV} die aktive Fläche ist. Der Quotient aus der Elektronenflussdichte, welche aus dem gemessenen Photostrom I_{Photo} nach

$$N_{\text{Elektron}} = \frac{I_{\text{Photo}}}{e \cdot A_{\text{OPV}}} \quad (4.5)$$

berechnet wird und der Photonenflussdichte ergibt die externe Quantenausbeute EQE:

$$\text{EQE} = \frac{N_{\text{Elektron}}}{N_{\text{Photon}}} = \frac{I_{\text{Photo}} \cdot h \cdot c_0}{e \cdot P_{\text{Opt}} \cdot \lambda} \quad (4.6)$$

Dabei ist e die elektrische Elementarladung.

Die Werte für EQE werden in der Regel in Prozent angegeben.

¹ Die Größe EQE (engl.: external quantum efficiency) wird analog zu der häufig in der Literatur zu findenden „incident photon to current efficiency“ (IPCE) verwendet [60].

5. Verwendete Substanzen

An dieser Stelle wird ein Überblick über die Substanzen und Substanzklassen gegeben, die in dieser Arbeit verwendet und untersucht wurden. Daneben werden Ergebnisse von Voruntersuchungen (Cyclovoltammetrie, Differentialthermoanalyse [DSC], Kraftfeldmikroskopie [AFM]) präsentiert, soweit die entsprechenden Messungen möglich waren.

Perylen-tetraalkylester (Perylen-C₂ bis Perylen-C₉)

Die Verbindungen wurden am *Centre de Recherche Paul Pascal* in Bordeaux, Arbeitsgruppe *Dr. Bock* synthetisiert [28, 79, 95]. Abbildung 5.1 zeigt die allgemeine chemische Struktur.

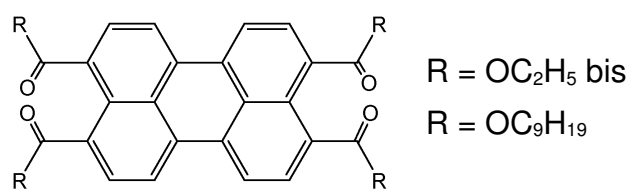


Abbildung 5.1: Chemische Struktur der eingesetzten Perylen-tetraalkylester.

Tabelle 5.1: Energieniveaus und DSC-Daten der Perylen-tetraalkylester.

Derivat	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
E _{HOMO} [eV]	-6,0							
E _{LUMO} [eV]	-3,7							
Phasen- übergänge [95]	? 134 °C ? 150 °C ? 244 °C col 313 °C iso	kr 193 °C col 287 °C iso	kr 161 °C col 242 °C iso	kr 114 °C col 203 °C iso	kr 72 °C col 177 °C iso	kr 63 °C col 152 °C iso	kr 62 °C col 132 °C iso	kr ₁ 44 °C kr ₂ 60 °C col 100 °C iso

Die energetischen Lagen der HOMOs in Tabelle 5.1 stammen aus cyclovoltammetrischen Messungen (*vgl. Kapitel 4.1.2*). Die der LUMOs können aus der spektroskopisch bestimmten Absorptionswellenlänge [96] berechnet werden.

Die Verbindungen dieser Reihe unterscheiden sich in ihrer äußeren Erscheinung kaum voneinander. Sie liegen als orangerotes (fluoreszierendes) Pulver vor, welches in gängigen organischen Lösungsmitteln gut bis sehr gut löslich

ist. Die Fluoreszenz der Lösungen zeigt gegenüber der der Feststoffe eine deutliche Verschiebung in Richtung blau.

Die Substanzen weisen bei Temperaturen ab 60 °C ($R = OC_9H_{19}$) bzw. ab 244 °C ($R = OC_2H_5$) jeweils hexagonal columnare Phasen auf, welche auf den scheibenförmigen (diskotischen) Aufbau der Molekülgerüste zurückzuführen sind.

Sie lassen sich im Hochvakuum bei etwa 240 °C ($p \approx 1 \cdot 10^{-4}$ mbar) thermisch verdampfen. Diese Verdampfungstemperatur ist von der Länge der Alkylketten weitestgehend unabhängig.

Mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie ließen sich, aufgrund der extrem kleinen Schichtdicken, keine Aussagen über eine bevorzugte Orientierung der Moleküle auf den Substraten treffen. Kraftfeldmikroskopische (AFM) Untersuchungen der Schichttopographien deuten allerdings darauf hin, dass möglicherweise durch den Prozess des thermischen Aufdampfens die scheibenförmigen Moleküle überwiegend flach auf dem Substrat liegen. Eine typische AFM-Aufnahme ist in Abbildung 5.2 gezeigt.

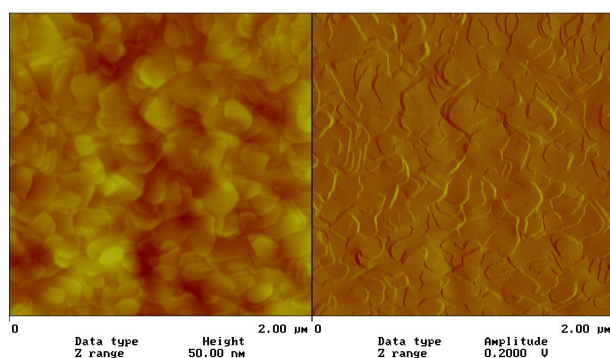


Abbildung 5.2: AFM-Aufnahme einer dünnen Schicht Perylen- C_2 (Schichtdicke: etwa 50 nm). Links: Topographie der Probe, rechts: Fehlersignal der AFM-Regelelektronik.

Durch Behandeln einer dünnen Schicht mit wenig Aceton und anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels kann eine Kristallisation des Perylens herbeigeführt werden. Die AFM-Aufnahme eines Übergangsbereiches zwischen der ursprünglich aufgedampften Schicht und so erzeugtem, polykristallinen Perylen (Abbildung 5.3) zeigt deutlich, dass die Substanz nach dem einfachen Aufdampfen eher amorph vorliegt¹.

¹ Da das Rasterkraftfeldmikroskop als Leihgabe der Firma Digital-Instruments nur für kurze Zeit zur Verfügung stand, konnten unter dieser Fragestellung nur Perylenschichten untersucht werden. Die Morphologien und Kristallisationsneigungen anderer verwendeter Substanzen bleiben im Detail unklar, wobei die Vermutung nahe liegt, dass bei den anderen diskotischen Verbindungen ähnliches Verhalten vorliegt.

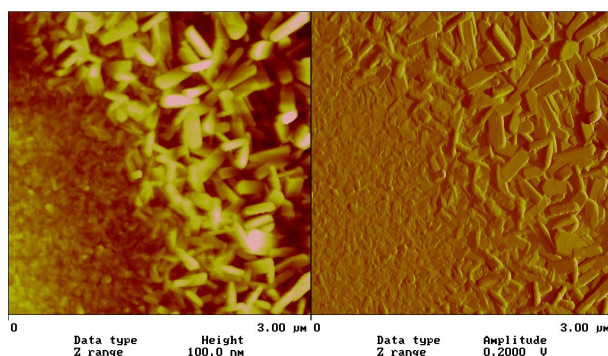


Abbildung 5.3: AFM-Aufnahme des Übergangsbereiches zwischen aufgedampftem und auskristallisiertem Perylen- C_8 . Links: Topographie der Probe, rechts: Fehlersignal der AFM-Regelelektronik.

Perylen-diimide (PIP-4, PIP-12, PIP-CN, PIN-10, PITDO2)

Die Verbindungen wurden an der *University of Hull*, Arbeitsgruppe Prof. Goodby synthetisiert. Abbildung 5.4 zeigt die chemischen Strukturen der Verbindungen.

Tabelle 5.2: Energieniveaus und DSC-Daten der Perylen-diimide.

Derivat	PIP-4	PIP-12	PIP-CN	PIN-10	PITDO2
E_{HOMO} [eV]	-6,5				
E_{LUMO} [eV]	-3,5				
Phasenübergänge	bis 300 °C kein Schmelzpunkt erkennbar	bis 300 °C kein Schmelzpunkt erkennbar	bis 300 °C kein Schmelzpunkt erkennbar	kr \approx 180 °C iso	kr \approx 186 °C iso

Die Werte für die energetischen Lagen der HOMOs und LUMOs in Tabelle 5.2 stammen aus Hartree-Fock-Abschätzungen [82].

Phasenumwandlungstemperaturen wurden im Temperaturbereich bis etwa 300 °C mit Hilfe eines Differential-Kalorimeters vom Typ DSC-2 der Firma Perkin-Elmer, sowie im Polarisationsmikroskop gemessen.

Die Substanzen liegen jeweils als dunkelrotes bis violettes, schwach fluoreszierendes Pulver vor. Sie zeigen bei Untersuchungen im Polarisationsmikroskop keine mesogenen Eigenschaften.

Bei etwa 250 °C lassen sie sich im Hochvakuum ($p \approx 1 \cdot 10^{-4}$ mbar) thermisch verdampfen. Beim Derivat PITDO2 kann man erkennen, dass zunächst ein

farbloser und dann ein farbiger Anteil verdampft wird. Dies deutet darauf hin, dass eine teilweise thermische Zersetzung der Probe stattfindet oder Verunreinigungen enthalten sind.

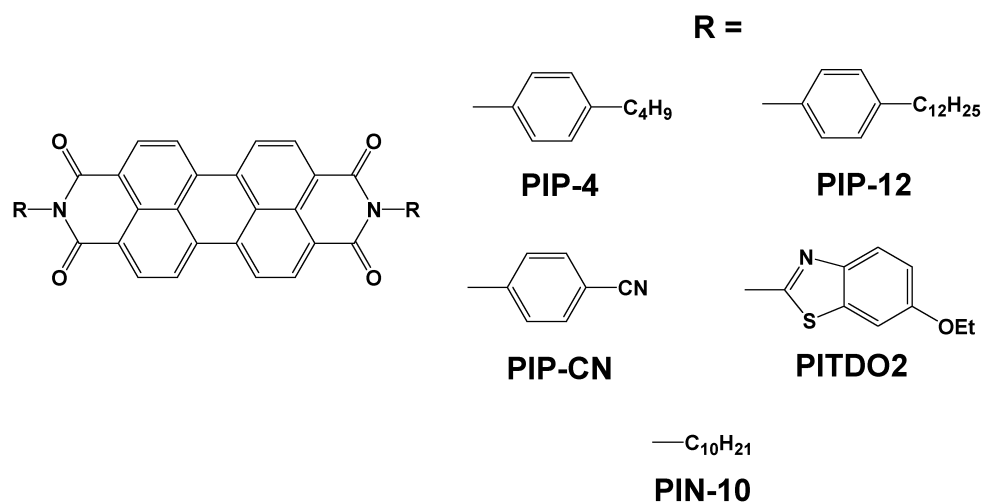


Abbildung 5.4: Chemische Strukturen der verwendeten Perylen-diimide.

Tetralon-Cyclotrimere (TCT1, TCT2, TCT3)

Synthetisiert am *Centre de Recherche Paul Pascal*, Bordeaux, Arbeitsgruppe Dr. Bock. In Abbildung 5.5 ist die allgemeine Struktur der TCTs gezeigt.

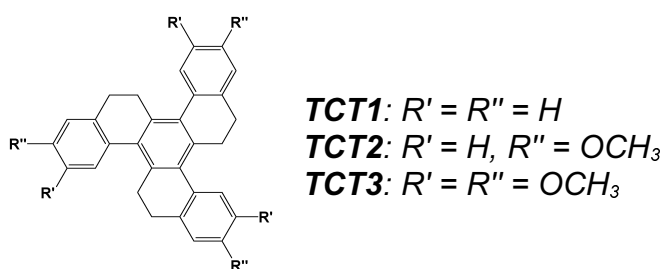


Abbildung 5.5: Chemische Struktur der Tetralon-Cyclotrimere.

Tabelle 5.3: Energieniveaus und DSC-Daten der Tetralon-Cyclotrimere.

Derivat	TCT1	TCT2	TCT3
E_{HOMO} [eV]	-5,8		
E_{LUMO} [eV]	-1,4		
Phasenübergänge	kr 291 °C iso	kr 287 °C iso	kr 318,6 °C iso

Die energetischen Lagen der HOMOs in Tabelle 5.3 stammen aus cyclovoltammetrischen Messungen (vgl. Kapitel 4.1.2). Die LUMO-Energieniveaus wurden aus den Absorptionswellenlängen [96] berechnet.

Die Verbindungen sind farblos und liegen in Pulverform vor. Sie zeigen violettblaue Fluoreszenz. Die beiden Derivate TCT1 und TCT3 zeigen daneben noch deutlich erkennbare, rötlich gelbe Phosphoreszenz.

Im Hochvakuum ($p \approx 1 \cdot 10^{-4}$ mbar) lassen sich die Substanzen bei etwa 270 °C verdampfen.

Pyren-tetraalkylester (Pyren-C₂, Pyren-C₆, Pyren-C₈)

Synthetisiert am *Centre de Recherche Paul Pascal, Bordeaux, Arbeitsgruppe Dr. Bock* [28, 95]. Abbildung 5.6 zeigt die chemische Struktur.

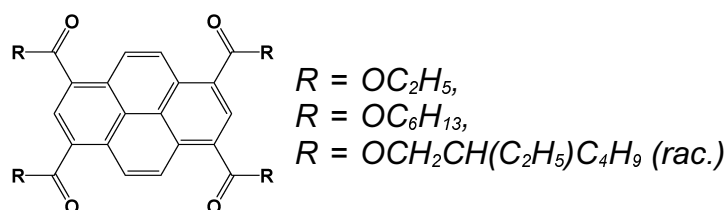


Abbildung 5.6: Chemische Struktur der Pyren-tetraalkylester.

Tabelle 5.4: Energieniveaus und DSC-Daten der Pyren-tetraalkylester.

Derivat	C ₂	C ₆	C ₈
E _{HOMO} [eV]	-6,4		
E _{LUMO} [eV]	-3,2		
Phasenübergänge [95]	kr 190 °C col 204 °C iso	kr 104 °C iso	col 95 °C iso

Die Daten der Energieniveaus in Tabelle 5.4 stammen aus Rechnungen nach dem Hartree-Fock-Formalismus [82].

Die Substanzen liegen jeweils als grünlich gelbes, fluoreszierendes Pulver vor. Die Derivate Pyren-C₂ und Pyren-C₈ weisen columnar hexagonale Phasen auf. Pyren-C₆ ist nicht mesogen [95].

Bei etwa 320 °C lassen sich die Pyren-tetraalkylester im Hochvakuum ($p \approx 1 \cdot 10^{-4}$ mbar) thermisch verdampfen.

Triphenylen-trialkylester (Triphenylen-C₂ und Triphenylen-C₈)

Synthetisiert am *Centre de Recherche Paul Pascal, Bordeaux, Arbeitsgruppe Dr. Bock* [28, 95]. Abbildung 5.7 zeigt die chemische Struktur der Triphenylene.

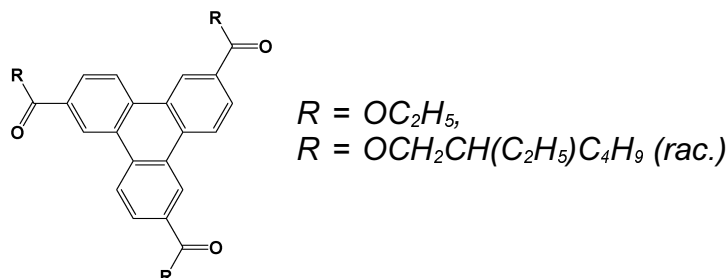


Abbildung 5.7: Chemische Struktur der untersuchten Triphenylene.

Tabelle 5.5: Energieniveaus und DSC-Daten der Triphenylen-trialkylester.

Derivat	Pyren-C ₂	Pyren-C ₈
E _{HOMO} [eV]	-6,8	
E _{LUMO} [eV]	-2,3	
Phasenübergänge [95]	kr 161 °C [col 135 °C] iso	kr 111 °C col 124 iso

Die Daten der Energieniveaus in Tabelle 5.5 stammen aus Berechnungen [82]. Die Triphenylene liegen jeweils als farbloses, bläulich fluoreszierendes Pulver vor. Beide zeigen columnar hexagonale Phasen bei erhöhter Temperatur [95]. Bei etwa 200 °C lassen sie sich im Hochvakuum ($p \approx 1 \cdot 10^{-4}$ mbar) thermisch verdampfen.

Hexa-*peri*-Hexabenzocoronene (HBC-Ph-C₁₂, HBC-C₁₀)

Synthetisiert am *Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, Arbeitsgruppe Prof. Müllen*. Abbildung 5.8 zeigt die chemische Struktur.

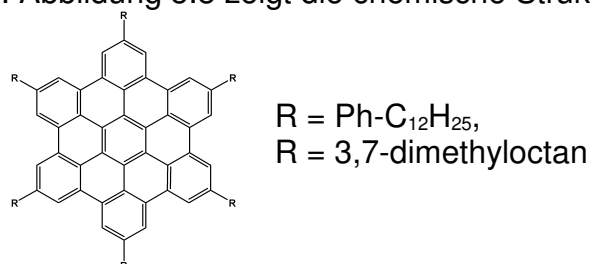


Abbildung 5.8: Chemische Struktur der Hexabenzocoronene-Derivate.

Tabelle 5.6: Energieniveaus und DSC-Daten der Hexabenzocoronene.

Derivat	HBC-C ₁₀	HBC-Ph-C ₁₂
E _{HOMO} [eV]	-5,4	-5,3
E _{LUMO} [eV]	-2,1	-2,6
Phasenübergänge	kr 81 °C col 420 °C iso	D ₁ 18 °C D ₂ 83 °C D ₃

Die Werte für die Umwandlungstemperaturen sowie die energetischen Lagen des Derivates HBC-Ph-C₁₂ in Tabelle 5.6 wurden der Literatur entnommen [91, 97, 98]. Für die Verbindung HBC-C₁₀ wurden die energetischen Lagen berechnet [82].

6. Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

6.1 Strom-Spannungs-Kennlinien

Die dünnen, organischen Filme in Leuchtdioden (OLEDs) oder Solarzellen (OPVs) sollten möglichst kleine Widerstände haben. Damit wird erreicht, dass für die notwendigen Stromdichten in OLEDs die angelegten Spannungen klein sein können. In OPVs wird der Spannungsabfall innerhalb der organischen Schicht begrenzt.

Die Analyse der Strom-Spannungs-Kennlinien einschichtiger Bauteile bietet eine einfache Möglichkeit, Informationen über Leitereigenschaften und Widerstände der als Dünnschichten eingesetzten Materialien zu erhalten. Hier zeigt sich beispielsweise, ob die Schwellenspannungen (die zum Erzielen nennenswerter Stromdichten mindestens angelegt werden müssen) niedrig sind. Daneben kann man erkennen, in welcher Größenordnung die Leitfähigkeiten der dünnen Schichten liegen. Diese Größe ist wichtig, da die Zahl transportierter Ladungsträger die Lichtintensität einer OLED linear beeinflusst (vgl. Kapitel 2.2.4). Daneben folgen in organischen Solarzellen (OPVs) aus kleinen Schichtwiderständen höhere Stromdichten.

Die vorgestellten Messergebnisse stammen aus Einschichtbauteilen mit einer Fläche von $0,28 \text{ cm}^2$, bei denen ITO als Anode und Aluminium als Kathode geschaltet wurde. Sie wurden für alle im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Substanzen durchgeführt und liefern Anhaltspunkte über die prinzipielle Eignung der Substanzen für Halbleiteranwendungen. Allerdings findet man keine *direkte* Beziehung zwischen der aufgenommenen Strom-Spannungs-Kennlinie (deren Form und charakteristische Daten) und den Elektrolumineszenz-Eigenschaften. In diesem Kapitel wird daher zunächst fast ausschließlich auf die gemessenen Kennlinien eingegangen, wogegen die Elektrolumineszenz der Proben (*siehe Kapitel 6.2*) nur begrenzt in die Betrachtungen einbezogen wird.

Die Tatsache, dass innerhalb von homologen Reihen sehr verschiedenartige Kennlinien gefunden werden, lässt darauf schließen, dass letztere in extremer Weise von der Probenreinheit beeinflusst werden. Aufgrund der durchgehend sehr kleinen vorhandenen Substanzmengen wurde jedoch, im Rahmen dieser Arbeit, keine weitere Reinigung der Substanzen durchgeführt.

Die Messungen und deren Ergebnisse werden exemplarisch für den Perylen-tetraalkylester Perylen- C_2 eingehend diskutiert, während für die anderen

Substanzen lediglich wesentliche Eigenschaften bzw. Auffälligkeiten genannt werden.

6.1.1 Perylen-tetraalkylester

Es wurden Bauteile mit dem Schichtaufbau ITO / Perylen-tetraalkylester / Al untersucht, wobei alle vorhandenen Substanzen dieser homologen Reihe in Schichtdicken um 45 nm eingesetzt wurden. Alle Substanzen zeigen Kennlinien mit Diodencharakter. Eine typische Kurve, die an einem solchen Bauteil aufgenommen wurde, ist am Beispiel des Perylen- C_2 in Abbildung 6.1.1 dargestellt. Die Form der abgebildeten Kurve kann auch als Beispiel für alle anderen Substanzen dienen, welche eine ideale Diodenkennlinie aufweisen.

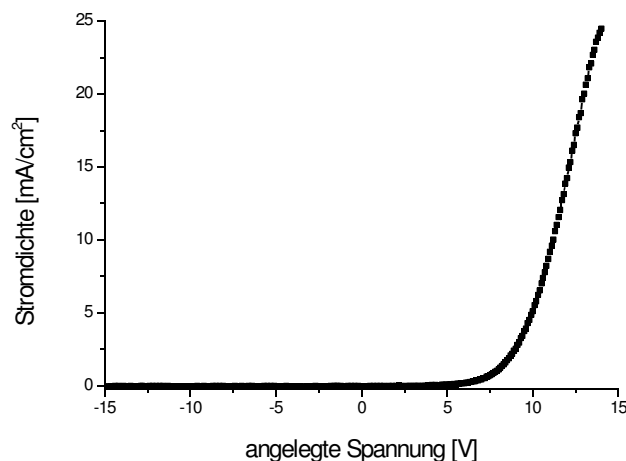


Abbildung 6.1.1: Typische Strom-Spannungs-Kennlinie eines Bauteils mit der Schichtfolge ITO / Perylen-tetraalkylester / Al (hier: Perylen- C_2 , 45 nm).

Man erkennt, dass das Bauteil gleichrichtende Wirkung hat - das heißt, nur bei positiver¹ angelegter Spannung (hier ab etwa +4 V) tritt ein nennenswerter Stromfluss auf. Diese Eigenschaft lässt sich mit Hilfe der energetischen Lagen der Molekülorbitale des Perylen und der Austrittsarbeiten der Elektroden erklären.

In Abbildung 6.1.2 ist das Energieschema für ein entsprechendes Bauteil dargestellt. Wie bereits im Kapitel 4.1.2 diskutiert wurde, unterscheiden sich die

¹ „positiv“ bedeutet, dass ITO als Anode und Aluminium als Kathode geschaltet wird.

homologen Perylenderivate in ihren Energieniveaus praktisch nicht voneinander.

So findet man einen Abstand zwischen der Austrittsarbeit des Aluminium und dem LUMO von 0,8 eV. *Theoretisch* wird also mindestens eine positive angelegte Spannung von 0,8 V benötigt, um es den Elektronen zu ermöglichen, diese Energiebarriere zu überwinden. Wenn das organische Material ein Elektronenleiter ist, können somit die negativen Ladungsträger (nachdem sie in das LUMO injiziert worden sind) durch den Übergang zu einem benachbarten LUMO transportiert werden und schließlich in die ITO-Elektrode abfließen.

Für die *reale* Schwellenspannung sind jedoch noch weitere Effekte maßgebend, so dass sie deutlich oberhalb des theoretischen Minimums liegt (*siehe unten*).

Die Barriere für Lochinjektion vom ITO ins HOMO ist mit 1,4 eV deutlich größer als 0,8 eV. Das bedeutet, dass der Übergang der Löcher vom ITO ins HOMO (was physikalisch dem Austritt eines Elektrons aus dem HOMO der organischen Substanz in die ITO-Elektrode entspricht) energetisch ungünstiger ist, als der Übergang der Elektronen vom Aluminium ins LUMO. Aufgrund der energetischen Differenz dieser Injektionsprozesse kann man daher vermuten, dass der Stromfluss im betrachteten Bauteil vor allem durch Elektronenleitung hervorgerufen wird. Dabei ist zu beachten, dass immer dann, wenn Elektrolumineszenz beobachtet wird, *beide* Ladungsträgersorten in das organische Material injiziert werden, denn nur durch Rekombination von Elektronen und Löchern innerhalb der organischen (Emitter-)Schicht kann EL entstehen. Da die Probe mit Perylen- C_2 Licht emittiert, kann hier allenfalls vermutet werden, dass die Elektronen die Majoritätsladungsträger und die Löcher die Minoritätsladungsträger sind.

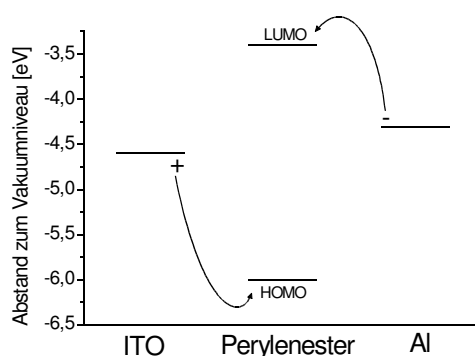


Abbildung 6.1.2: *Energieschema der Bauteile ITO / Perylen-tetraalkylester / Al [79]. Die Pfeile deuten jeweils Ladungsträgerbewegungen an, die für Elektrolumineszenz erforderlich sind.*

Bei umgekehrter (also negativer) Polung des Bauteils, müsste die energetische Barriere zwischen ITO und LUMO überwunden werden. Hier findet man eine Differenz zwischen dem LUMO und der Austrittsarbeit des ITO von 1,1 eV, wohingegen bei positiver Spannung nur 0,8 eV zu überwinden wären. Dieser Unterschied, der durch die verschiedenen Elektrodenmaterialien hervorgerufen wird, führt zum gleichrichtenden Charakter des Bauteils.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der verschiedenen Derivate der homologen Reihe unterscheiden sich im Wesentlichen durch ihre Schwellenspannungen. Damit ist die Spannung gemeint, ab der die Stromdichte stark ansteigt. Die Werte der Schwellenspannung lassen sich (bei Messungen mit hinreichender Auflösung) in der Regel aus der doppelt logarithmischen Auftragung ablesen. Für das oben genannte Beispiel (*Abbildung 6.1.1*) ist eine solche Darstellung in *Abbildung 6.1.3* gezeigt.

Als deutlicher Knick lässt sich in dieser Darstellung der Spannungswert ablesen, ab dem die Stromdichte plötzlich stark ansteigt. Für den Fall des Perylen-C₂ findet man hierfür einen Wert von etwa 4 V.

Dieser Wert stellt, im Gegensatz zur theoretischen Energiebarriere, die Spannung dar, ab der Ladungsträger von den Elektroden *tatsächlich* in die organische Schicht injiziert werden und sich im elektrischen Feld auf die Gegenelektrode zu bewegen.

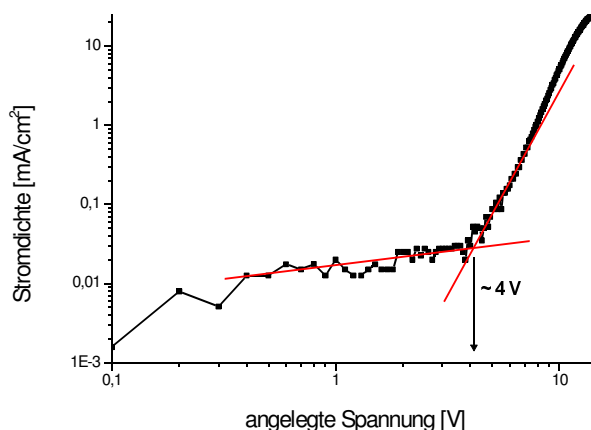


Abbildung 6.1.3: Strom-Spannungs-Kennlinie des Bauteils ITO / Perylentetraalkylester / Al in doppelt logarithmischer Auftragung.

Die Höhe der Schwellenspannung, setzt sich, wie bereits erwähnt, aus verschiedenen Faktoren zusammen. Einen wesentlichen Anteil hat die energetische Barriere zwischen der Austrittsarbeit des Elektrodenmaterials und dem Molekülorbitalniveau der organischen Substanz.

Weitere wichtige Faktoren sind:

- Schichtdicke (vor allem wegen der Feldabschirmung durch intrinsische Ladungsträger)
- Verzerrungen der Energieniveaus durch Schichtgrenzen-Effekte
- Hemmung des Ladungsträgerdurchtritts an den Schichtgrenzen
- Bildung von Aggregatverbindungen an den Kontaktflächen (und damit Veränderung der Energieniveaus)

Da diese Einflüsse und ihr Zusammenwirken für alle Systeme verschieden und in der Regel nicht bekannt sind, existieren keine allgemeinen Theorien zur Beschreibung der Schwellenspannung.

Die gemessene Schwellenspannung zeigt innerhalb der untersuchten homologen Reihe keinen Trend, wie die Zusammenfassung der entsprechenden Werte in Tabelle 6.1 am Ende dieses Kapitels zeigt.

Die Analyse des Verlaufes der Strom-Spannungs-Kurven zeigt, dass sie nicht mit den theoretischen Grundmodellen des Ladungsträgertransportes in organischen Festkörpern wie SCLC oder TCLC (*vgl. Kapitel 2.2.3*) korrelieren. Die Gründe hierfür liegen vor allem in den Vereinfachungen, die für die Modelle vorausgesetzt werden. So wird in den Theorien die Beteiligung von nur einer Ladungsträgersorte am Transport angenommen und es gilt: $\mu = \text{const.}$ Diese Voraussetzungen treffen jedoch auf die meisten realen Systeme nicht zu.

Die gemessenen Diodenkennlinien zeichnen sich dadurch aus, dass sie unterhalb sowie oberhalb der Schwellenspannung jeweils einen weitgehend linearen Verlauf aufweisen. Die Steigung dieser linearen Abschnitte entspricht einer differentiellen Leitfähigkeit Σ . Zur besseren Vergleichbarkeit werden in den linearen Bereichen jeweils die Quotienten aus den Änderungen der Stromdichten und den Änderungen der Feldstärken gebildet. Die Werte sind dann unabhängig von der Schichtdicke. Es gilt also:

$$\Sigma = \frac{\Delta j \cdot d}{\Delta U}, \quad (6.1)$$

wobei j die Stromdichte, d die Schichtdicke und U die angelegte Spannung sind.

Somit lassen sich weitgehend konstante Werte für Σ jeweils unterhalb (u) und oberhalb (o) der Schwellenspannung bestimmen. Für das Beispiel des Einschichtbauelementes mit Perylen- C_2 ergeben sich Leitfähigkeiten (LF) von

$\Sigma_u = 3,13 \cdot 10^{-8} \text{ mA}/(\text{V} \cdot \text{cm})$ bzw. $\Sigma_o = 2,42 \cdot 10^{-5} \text{ mA}/(\text{V} \cdot \text{cm})$.

Die Werte für alle untersuchten Verbindungen sind in der Tabelle 6.1 (am Ende dieses Kapitels) zusammengestellt.

Bei der exemplarischen Betrachtung der Schichtdickenabhängigkeit der Strom-Spannungs-Kurven im Bereich zwischen 41 und 430 nm am Beispiel des Perylen- C_2 -Homologen zeigt sich, dass die Verlaufsform der Kurve im Wesentlichen von der Schichtdicke unabhängig ist und mit der in Abbildung 6.1.1 gezeigten übereinstimmt. Die beobachtete Schwellenspannung steigt jedoch mit wachsender Schichtdicke an. Der Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Schwellenspannung ist in Abbildung 6.1.4 graphisch dargestellt.

Es wird auch hier deutlich, dass der gemessene Schwellenwert nicht ausschließlich durch die energetischen Lagen der beteiligten Substanzen (also nicht durch Materialkonstanten) beschrieben werden kann (was zu einer schichtdickenunabhängigen Schwellenspannung führen würde).

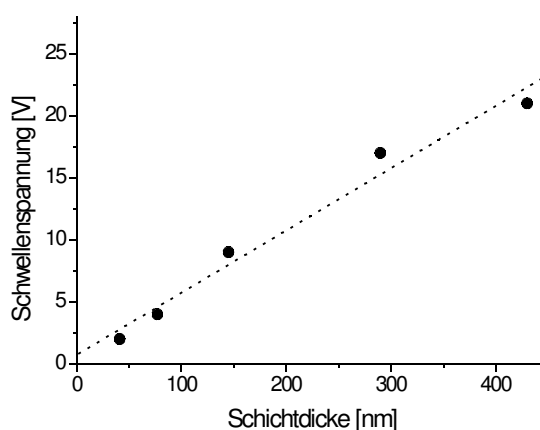


Abbildung 6.1.4: Schichtdickenabhängigkeit der Schwellenspannung im Einschichtsystem mit Perylen- C_2 .

Man erkennt, dass die Werte gut durch eine Gerade angenähert werden können. Es besteht also ein linearer Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Schwellenspannung, wobei auffällt, dass bei der Extrapolation auf eine Schichtdicke von 0 nm noch eine Schwellenspannung von etwa 0,75 V verbleibt. Dieser konstante Teil der Schwellenspannung könnte aus den Übergängen der Ladungsträger durch die energetischen Barrieren der Grenzschichten resultieren. Man kann also bei hinreichend dicken Proben davon ausgehen, dass der größte Teil der angelegten Spannung im Bulk der organischen Schicht abfällt. Lediglich ein deutlich geringerer Teil fällt an der

Grenzschicht ab und ermöglicht die Überwindung der energetischen Barriere.

Abbildung 6.1.5 zeigt die Schichtdickenabhängigkeit der elektrischen Schwellenfeldstärke.

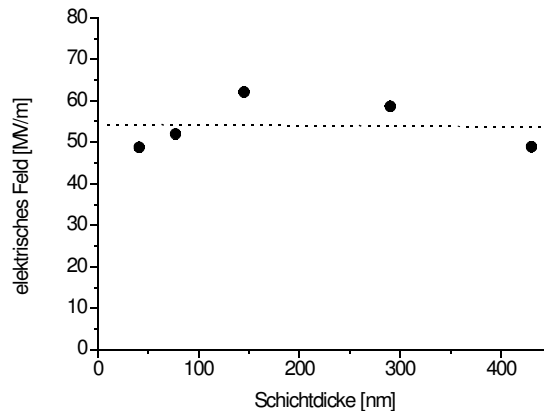


Abbildung 6.1.5: Schichtdickenabhängigkeit des Schwellenwertes des elektrischen Feldes im Einschichtsystem mit Perylen- C_2 .

In allen Fällen liegt die Schwellenfeldstärke bei etwa 50 bis 60 MV/m. Die Tatsache, dass diese Werte nahezu unabhängig von der Schichtdicke sind, weist darauf hin, dass die gemessenen Differenzen der Schwellenspannungen im Wesentlichen durch Bulkeigenschaften (und weniger durch Grenzflächeneigenschaften) hervorgerufen werden. Eine dieser Bulkeigenschaften ist die Zahl der Ladungsträgerfallen, die im besetzten Zustand das elektrische Feld gegenüber den Elektroden abschirmen. Unter der Voraussetzung, dass die Fallendichte eine Materialkonstante ist, wächst deren Zahl linear mit der Schichtdicke an.

Zusammenfassung

Die diskotischen Perylentetraalkylester zeigen als Einschichtbauteile gute Halbleitereigenschaften, mit zum Teil guten Leitfähigkeiten in Durchlassrichtung. Daneben zeichnen sie sich durch intensive Fluoreszenz, vergleichsweise leichte Handhabbarkeit und große Stabilität aus.

Diese Kombination macht sie zu interessanten Verbindungen für die Herstellung organischer Leuchtdioden, Solarzellen und eventuell Feldeffekttransistoren.

6.1.2 Perylen-diimide

Unter Verwendung aller zur Verfügung stehenden Perylen-diimide wurden Einschichtbauteile mit der Schichtfolge ITO / Perylenimid / Al hergestellt und deren Strom-Spannungs-Kennlinien gemessen.

Im Unterschied zu den Perylentetraalkylestern ist hier jedoch auch die *Verlaufsform* der gemessenen Kurven für die jeweiligen Proben verschieden. Die gemessenen Kurven und das Energieschema sind im Anhang unter D.2 dargestellt.

PIP-4

Beim Bauteil mit einer etwa 30 nm dicken Schicht des Derivates PIP-4 findet man eine Schwellenspannung im Bereich um 0,3 V (vgl. Anhang D.2).

Für den Fall negativer Spannungen wird das Bauteil sehr rasch zerstört. Hierfür sind vermutlich durch Oberflächenunebenheiten des ITO hervorgerufene Feldeffekte verantwortlich. Diese führen zu extrem verstärkter Emission von Elektronen aus diesen Unebenheiten in die organische Schicht. Dadurch kann es zu sehr großen Stromdichten kommen, die zur lokalen Aufheizung der Bauteile und damit zu deren Zerstörung führen (vgl. Kapitel 3.1).

Obwohl die energetische Barriere für Elektroneninjektion ebenso groß ist, wie im Falle der Perylentetraalkylester, setzt der Strom bereits kurz oberhalb von 0 V ein.

Der hier beobachtete Kennlinienverlauf zeigt keinen typischen Diodencharakter und könnte durch Verunreinigungen der organischen Substanz oder Bildung von Fehlstellen bei der Bedampfung hervorgerufen werden (hierfür spricht auch die recht große [gemittelte] differentielle LF von $\Sigma = 9,36 \cdot 10^{-5} \text{ mA}/(\text{V} \cdot \text{cm})$).

PIP-12

Die Strom-Spannungs-Kennlinie des Bauteils ITO / PIP-12 / Al (Schichtdicke etwa 45 nm) weist sowohl Diodencharakter als auch eine Schwellenspannung auf. Letztere kann aus der doppelt logarithmischen Auftragung bei 4 V abgelesen werden.

Es fällt auf, dass das Bauteil (im Gegensatz zum Einschichtbauelement mit PIP-4) auch bei negativen Spannungen bis -15 V stabil ist.

Die differentielle LF oberhalb der Schwellenspannung zeigt mit $\Sigma_0 = 5,50 \cdot 10^{-5} \text{ mA}/(\text{V} \cdot \text{cm})$ ebenfalls einen recht hohen Wert.

PIP-CN

Das Einschichtbauelement mit dem Derivat PIP-CN (Schichtdicke etwa 45 nm) zeigt eine Strom-Spannungs-Kennlinie mit einer Schwellenspannung bei 4 V. Im negativen Spannungsbereich lässt sich das Bauteil nicht stabil betreiben.

Die differentielle LF oberhalb der Schwelle beträgt $\Sigma_o = 9,67 \cdot 10^{-5} \text{ mA/(V}\cdot\text{cm)}$ und ist damit vergleichsweise groß. Bei einer Spannung zwischen 14 V und 14,5 V setzt allerdings eine spontane, rasche Zerstörung des Bauteiles ein.

PITDO2

Die Einschichtbauelemente mit PITDO2 zersetzten sich beim Anlegen einer Spannung noch unterhalb von einem Volt. Bis dahin ist ein ohmscher Verlauf der Kennlinie mit einer differentiellen LF von $\Sigma = 5,52 \cdot 10^{-5} \text{ mA/(V}\cdot\text{cm)}$ zu erkennen.

PIN-10

Das Derivat PIN-10 zeigt, im Vergleich zu den vorgenannten Vertretern der Substanzklasse, ein gänzlich anderes Verhalten. Das Einschichtbauteil (Schichtdicke etwa 40 nm) sperrt bei positiver angelegter Spannung im Bereich bis 20 V weitgehend, während im negativen Bereich deutlich früher ein Stromfluss beobachtet werden kann. In der doppelt logarithmischen Auftragung ist bei etwa -8 V ebenso wie bei +10 V eine Schwellenspannung erkennbar.

Die differentielle LF im negativen Spannungsbereich liegt daher auch deutlich höher (mit $\Sigma = 7,31 \cdot 10^{-7} \text{ mA/(V}\cdot\text{cm)}$), als oberhalb von etwa +20 V, wo sie $\Sigma = 1,63 \cdot 10^{-8} \text{ mA/(V}\cdot\text{cm)}$ beträgt.

Die gemessene Kurvenform kann beispielsweise dann resultieren, wenn im Perylenimid nur Elektronen *transportiert* werden, diese aber vom Al schlechter in das organische Material *injiziert* werden als von ITO. Da ITO grundsätzlich kein guter Elektroneninjektor ist, sollten unter diesen Umständen kleine Leitfähigkeiten resultieren. Diese Vermutung wird daher von der Tatsache gestützt, dass hier mit $\Sigma = 7,31 \cdot 10^{-7} \text{ mA/(V}\cdot\text{cm)}$ eine differentielle LF beobachtet wird, die um etwa zwei Größenordnungen kleiner ist, als beispielsweise entsprechende Werte bei den Perylentetraalkylestern.

Zusammenfassung

Vor allem die teilweise großen gemessenen Leitfähigkeiten machen die Perylen-diimide zu potentiellen Verbindungen im Bereich der Herstellung

organischer Halbleiterbauteile (außer PIP-4 und PITDO2), auch wenn nicht immer typischer Diodencharakter beobachtet wird. Die intensiv rote Fluoreszenz ist vor allem für OLED-Anwendungen von großem Interesse. Einschränkend muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass die Vermutung besteht, die Substanzen könnten sich beim Verdampfen zersetzen oder verunreinigt sein.

6.1.3 Tetralon-Cyclotrimere

Mit allen drei zur Verfügung stehenden Tetralon-Cyclotrimeren (TCTs) wurden Einschichtbauteile mit der Schichtfolge ITO / TCT / Al hergestellt. Die jeweiligen Schichtdicken des TCT lagen bei etwa 45 nm.

Die gemessenen Kennlinien zeigen eindeutig, dass alle Bauteile gleichrichtenden Charakter haben. Oberhalb der jeweiligen Schwellenspannungen werden in allen Fällen LF von mehr als $\Sigma = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mA/(V} \cdot \text{cm)}$ gefunden. Die entsprechenden Messkurven und das Energieschema sind im Anhang D.3 dargestellt.

Alle drei Derivate zeigen dieselbe Verlaufsform der Strom-Spannungs-Kennlinien, wobei die Werte für die Schwellenspannungen variieren.

Aus dem Energiediagramm geht eine energetische Barriere für die Elektroneninjektion von 2,9 eV hervor. Dieser sehr hohe Wert lässt vermuten, dass in diesen Bauteilen kaum Elektronen vom Aluminium ins LUMO injiziert werden. Die zu überwindende energetische Barriere für Lochinjektion beträgt hingegen lediglich 1,2 eV.

Zusammenfassung

Die TCT-Derivate lassen sich leicht und stabil verdampfen und zeigen alle sehr gute Halbleitereigenschaften sowie intensive Fluoreszenz. Daher eignen sie sich gut für weitergehende Untersuchungen im Bereich der OLEDs beziehungsweise OPVs.

6.1.4 Pyren-tetraalkylester

Die Kennlinien und das Energieschema der Pyrenderivate sind im Anhang D.4 dargestellt.

Pyren-C₂

Die gemessene Kennlinie des Einschichtbauelementes mit der Schichtfolge ITO / Pyren-C₂ / Al (Schichtdicke Pyren etwa 50 nm) weist weder eindeutigen Diodencharakter noch ohmsches Verhalten auf.

Der Verlauf lässt sich hingegen in guter Näherung durch eine Exponentialfunktion beschreiben. In der doppelt logarithmischen Auftragung wird daher keine eindeutige Schwellenspannung gefunden.

Das Bauteil zeigt keine Sperrichtung und damit keine gleichrichtende Eigenschaft. Bei +10 V und -10 V sind die Beträge der gemessenen Stromdichten gleich. Allerdings ist die Probe bei Anlegen einer positiven Spannung stabiler (Zerstörung bei >23 V) als im Falle einer negativen (Zerstörung bei <10 V).

Für die Injektion von Elektronen besteht eine Barriere von 1,2 eV und für die Lochinjektion von 2,0 eV. Aufgrund dieser energetischen Konfiguration ist die Elektroneninjektion in Einschichtbauteilen mit den Pyrenen günstiger, so dass man vermuten kann, dass die Bauteile eher elektronenleitend sind.

Pyren-C₆

Im Gegensatz zum vorgenannten Pyrenderivat findet man beim Einschichtbauteil mit Pyren-C₆ (45 nm) eine Strom-Spannungs-Kennlinie mit der typischen Form einer Diode. Die Schwellenspannung liegt bei etwa 4 V. Zwar wird bei etwa -3 V auch im negativen Spannungsbereich eine Schwelle gefunden, jedoch erreichen die differentiellen LF dort nicht die Werte, die bei positiver Spannung beobachtet werden.

Pyren-C₈

Die Probe mit der Schichtfolge ITO / Pyren-C₈ (55 nm) / Al zeigt annähernd ohmsches Verhalten. Lediglich bei sehr kleinen Spannungen ($<\pm 0,5$ V) stellt man eine leichte Abweichung fest. Eindeutige Schwellenspannungen sind in der doppelt logarithmischen Auftragung nicht zu erkennen.

Die Mobilität der für den Stromfluss verantwortlichen Ladungsträger ist vermutlich feldabhängig, erreicht jedoch bereits bei kleinen Feldstärken einen Maximalwert, so dass bereits ab Spannungen von ± 2 V ein quasi-ohmscher

Verlauf resultiert. Die differentiellen LF betragen in beiden Spannungsrichtungen ca. $\Sigma = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mA/(V}\cdot\text{cm)}$. Diese ist damit um etwa zwei Größenordnungen höher, als bei Verwendung der beiden anderen Homologen (welche sich untereinander nur etwa um den *Faktor* zwei unterscheiden). Vermutlich ist dies unter anderem darauf zurückzuführen, dass Pyren- C_8 bereits bei Raumtemperatur in columnarer Phase vorliegt, wobei die Orientierung (als Rückschluss aus der hohen Leitfähigkeit) weitgehend homöotrop¹ sein muss.

Der viskose Zustand der organischen Schicht erweist sich jedoch als störend bei der Herstellung und Charakterisierung der Probe: die (feste) Aluminiumelektrode bekommt beim Aufdampfen auf die viskose Schicht leicht Risse und die Probe ist nur bei kleinen Spannungen stabil (vermutlich wegen Wärmeentwicklung durch großen Stromfluss).

Zusammenfassung

Die mesogenen Pyrene lassen sich leicht im Vakuum verdampfen und zu dünnen Schichten verarbeiten. Sie zeigen ausgeprägte Fluoreszenz im grünen Bereich des Farbspektrums. Die Derivate Pyren- C_2 und -C_6 zeichnen sich durch ihre gleichrichtende Wirkung in Einschichtbauteilen aus. Die gemessenen Leitfähigkeiten sind allerdings klein.

6.1.5 Triphenylentrialkylester

Im Anhang unter D.5 sind die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien und das zugehörige Energieschema der Triphenylenderivate dargestellt.

Triphenylen- C_2

Die gemessene Kurve eines Einschichtbauelementes mit Triphenylen- C_2 (etwa 80 nm) zeigt im positiven Spannungsbereich bei allen Messungen einige lokale, Maxima (im Bereich bis 10 V verteilt). Im negativen Bereich ist das Bauteil nicht stabil und wird bereits bei kleiner Spannung zerstört.

Unter Vernachlässigung der oben genannten Schwankungen lässt sich aus der doppelt logarithmischen Auftragung eine Schwellenspannung von etwa 2,7 V ablesen.

¹ Direktorfeld senkrecht zur Substratebene.

Als mögliche Gründe für den „unsauberen“ Kurvenverlauf kommen Verunreinigungen der Probensubstanz bzw. des Substrates ebenso in Frage wie ausgeprägte Korngrenzen, Fehlstellen oder eine große Fallendichte der dünnen Schicht. Die mittlere differentielle LF (oberhalb der Schwellenspannung) von $\Sigma_0 = 6,26 \cdot 10^{-8} \text{ mA/(V}\cdot\text{cm)}$ spricht allerdings gegen eine Verunreinigung, welche in der Regel zu höheren Werten führen würde.

Aus dem Energieschema der Einschichtbauteile mit den Triphenylenen geht eine Barriere zwischen dem LUMO von Triphenylen und der Austrittsarbeit von Aluminium von 2 eV. Für die Lochinjektion ist die Barriere mit 2,2 eV etwa ebenso hoch. Es ist hier also nicht eindeutig erkennbar, welche Ladungsträgersorte bevorzugt injiziert wird.

Triphenylen-C₈

Ein Einschichtbauteil mit einer dünnen Schicht Triphenylen-C₈ (etwa 45 nm) zeigt eine Strom-Spannungs-Kennlinie, welche eine ohmsche Charakteristik über den gesamten Verlauf hat. Die differentielle Leitfähigkeit ist mit $\Sigma = 3,67 \cdot 10^{-7} \text{ mA/(V}\cdot\text{cm)}$ relativ klein.

Daraus, dass keine Diodencharakteristik vorliegt, kann vermutet werden, dass das Triphenylengerüst am Ladungsträgertransport im Sinne eines organischen Halbleitermaterials weitgehend unbeteiligt ist. Möglicherweise verhindern die rigiden Substituenten die hierfür nötige π - π -Überlappung der Ringsysteme. Die gemessene Stromdichte rührt dann eher von vorhandenen Verunreinigungen her.

Zusammenfassung

Aufgrund der leichten Handhabbarkeit, der starken Fluoreszenz im blau-violetten Bereich und der gleichrichtenden Eigenschaft ist zumindest das Triphenylen-C₂ eine interessante Verbindung zur Herstellung organischer Leuchtdioden. Es ist zu vermuten, dass das Triphenylen-C₈ hierfür weniger gut geeignet ist.

6.1.6 Hexabenzocoronene

Unter D.6 sind im Anhang die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinie und das Energieschema dargestellt.

HBC-C₁₀

Ein Einschichtbauelement mit HBC-C₁₀ (45 nm) konnte durch thermisches Verdampfen der organischen Komponente hergestellt werden.

Die Kennlinie zeigt eindeutig gleichrichtenden Charakter. Die Schwellenspannung ist in der doppelt logarithmischen Auftragung bei etwa 9 V zu erkennen. Die differentielle Leitfähigkeit oberhalb von 9 V ist mit $\Sigma_o = 5,46 \cdot 10^{-7} \text{ mA/(V}\cdot\text{cm)}$ jedoch vergleichsweise klein.

Die energetischen Barriere zwischen dem LUMO und der Austrittsarbeit von Aluminium liegt bei 2,2 eV. Für Lochinjektion beträgt die Barriere hingegen nur 0,8 eV. Man kann also davon ausgehen, dass der Stromfluss im Einschichtbauteil durch Lochtransport hervorgerufen wird.

HBC-Ph-C₁₂

Da das Derivat HBC-Ph-C₁₂ nicht thermisch verdampft werden kann, wurde eine 0,7%ige Lösung der Verbindung in Chloroform auf ein Substrat aufgeschleudert und anschließend die Aluminiumelektrode aufgedampft. Die HBC-Schicht ist in einem solchen Bauteil etwa 50 nm dick.

Es fällt auf, dass bei kleinen Spannungen (sowohl im positiven, als auch im negativen Bereich) quasi ein Diodenverhalten vorliegt. Man findet Schwellenspannungen bei -1,2 V und bei +1,9 V. Unterhalb von etwa -2,5 V bzw. oberhalb von 5,5 V zeigt das Bauteil allerdings quasi ohmschen Charakter. Die differentiellen LF betragen im negativen Bereich $\Sigma = 1,18 \cdot 10^{-4} \text{ mA/(V}\cdot\text{cm)}$ bzw. im positiven Bereich $\Sigma = 7,92 \cdot 10^{-5} \text{ mA/(V}\cdot\text{cm)}$ und unterscheiden sich damit kaum.

Das Energieschema zeigt bei positiver Spannung eine energetische Barriere von 1,7 eV für Elektroneninjektion bzw. 0,7 eV für Lochinjektion. Letztere ist also energetisch so stark begünstigt, dass vermutet werden kann, dass in den untersuchten Bauteilen die Lochleitung überwiegt.

Zusammenfassung

Die Hexabenzocoronene zeigen interessante elektronische Eigenschaften und sind als Elektronendonatoren sowie für ihre besondere Neigung zur Selbstorganisation bekannt. Trotz der etwas schwierigeren und weniger flexiblen Verarbeitungsmöglichkeiten sind sie interessante Verbindungen für organische Halbleiterbauteile, insbesondere organische Solarzellen.

6.1.7 Mehrschichtsysteme

Im Rahmen der Untersuchungen zur Elektrolumineszenz wurden mit verschiedenen organischen Substanzen Mehrschichtbauteile hergestellt, welche neben der emittierenden noch eine lochleitende Schicht enthalten. Als Lochleiter wurden hier vor allem TPD (*Abbildung 2.6*) und Baytron-P® (PEDOT dotiert mit PSS, *siehe Abbildung 6.1.6*) verwendet. In Verbindung mit den Perylentetraalkylestern wurde aber auch Cu-Phthalocyanin (*Abbildung 2.6*) untersucht.

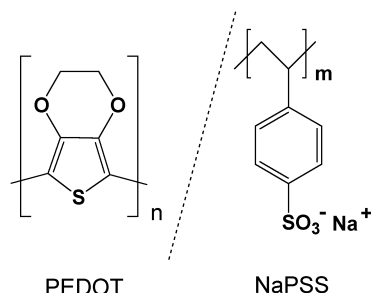


Abbildung 6.1.6: Molekülstruktur von Baytron-P®: Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) (PEDOT) / Natrium-Polystyrylsulfonat (NaPSS).

Perylen-C₂

Die Kombination von **Baytron-P®** mit Perylen-C₂ (Schichtdicken: Baytron-P® etwa 70 nm, Perylen etwa 35 nm) führt zu einem Bauteil, welches bei positiver Spannung typische Diodeneigenschaften aufweist. Bei negativer Spannung hingegen setzt sehr schnell Zerstörung ein. Die Strom-Spannungs-Kennlinie und das Energieschema sind unter D.7 im Anhang dargestellt.

Die Schwellenspannung ist bei 4 bis 5 V zu erkennen. Aus dem entsprechenden Energiediagramm wird deutlich, dass die große Injektionsbarriere für Löcher von 1,5 eV im Einschichtbauteil durch die Verwendung von Baytron-P® als Zwischenschicht in zwei kleinere (0,6 eV und 0,9 eV) aufgeteilt wird. Für jede einzelne dieser Barrieren ist dann die Wahrscheinlichkeit größer, dass die Energie der Ladungsträger bei anliegender Spannung ausreicht, um sie zu überwinden. Daneben bleibt die Barriere für Elektronen mit 1,2 eV unverändert.

Ein Zweischichtbauteil mit **TPD** als Lochleiter zeigt praktisch ideale Diodeneigenschaften. Hierfür wurden beide organischen Substanzen im Hochvakuum mit Schichtdicken von 20 nm (TPD) und 40 nm (Perylen) aufgedampft. Die zugehörige Kennlinie (*vgl. D.8 im Anhang*) entspricht, der Verlaufsform nach,

der des Einschichtbauteils mit Perylen-C₂. Die beobachtete Schwellenspannung liegt jedoch in diesem Fall mit 5,5 V um etwa 1,5 V höher. Allerdings ist auch die differentielle LF etwa um den Faktor 2,5 größer als die des Einschichtbauteils.

Das Energieschema (vgl. D.8 im Anhang) verdeutlicht, dass die Barriere für die Lochinjektion vom ITO in das Perylen durch die TPD-Zwischenschicht aufgeteilt wird. Gleichzeitig wird die Möglichkeit, dass Elektronen vom Perylen zur ITO-Anode gelangen, durch eine zusätzliche Barriere erschwert.

Perylen-C₃, Perylen-C₄ und Perylen-C₅

Für die Proben wurden jeweils 25 nm **TPD** und 35 nm Perylen im Hochvakuum thermisch aufgedampft. Die entsprechenden Messungen sind unter D.9 (Energiediagramm unter D.8) im Anhang dargestellt.

Die Kennlinien der Bauteile mit dem **C₃**- und dem **C₅-Derivat** (und jeweils TPD als Lochleiter) fallen dadurch auf, dass sie praktisch keine Schwellenspannung und damit kein typisches Diodenverhalten zeigen. Ihr Verlauf folgt weitgehend dem ohmschen Gesetz, wobei die differentiellen LF (Mittelwerte) mit $\Sigma = 4,55 \cdot 10^{-8} \text{ mA}/(\text{V} \cdot \text{cm})$ (C₃) bzw. $\Sigma = 7,26 \cdot 10^{-4} \text{ mA}/(\text{V} \cdot \text{cm})$ (C₅) sehr verschieden sind.

Das Bauelement mit der Schichtfolge ITO / TPD / **Perylen-C₄** / Al zeigt hingegen eine typische Diodenkennlinie (ähnlich *Abbildung 6.1.1*). Die differentielle LF oberhalb der Schwellenspannung liegt hier mit $\Sigma_0 = 8,83 \cdot 10^{-5} \text{ mA}/(\text{V} \cdot \text{cm})$ im mittleren Bereich.

Perylenimid PIN-10

Im Gegensatz zum Einschichtbauteil mit PIN-10 (vgl. *Kapitel 6.1.2*) zeigt die Substanz in Verbindung mit **TPD** als Lochleiter eine ideale Diodenkennlinie (siehe D.10 im Anhang). Für die Untersuchung wurde auf eine etwa 50 nm dicke TPD-Schicht 30 nm des Perylenimids thermisch aufgedampft.

Die Schwellenspannung liegt zwischen 1 V und 2 V. Bei höheren Spannungen liegt die differentielle LF bei $\Sigma_0 = 9,15 \cdot 10^{-5} \text{ mA}/(\text{V} \cdot \text{cm})$.

Tetralon-Cyclotrimer TCT2

Die Kennlinien der Zweischichtbauteile mit TCT2 und dem Lochleiter **TPD** bzw. **Baytron-P®** zeigen jeweils deutliche Unterschiede zu der des Einschichtbauelementes (siehe D.11 im Anhang). Für die Herstellung wurden ITO-

Substrate mit etwa 50 nm TPD bzw. 70 nm Baytron-P® durch Spin-Coating beschichtet.

Im Falle des Baytron-P® liegt die Schwellenspannung bei 4 V, wogegen mit TPD als Zwischenschicht erst bei 12 V ein Stromanstieg beobachtet wird (zum Vergleich: das Einschichtbauelement zeigt eine Schwelle bei 7 V).

Die Unterschiedlichkeit der beiden Systeme kann nicht durch die entsprechenden Energiediagramme erklärt werden. Hier spielen offenbar auch andere (Systemspezifische) Eigenschaften eine Rolle.

Pyren-C₂

Das Zweischichtbauteil mit Pyren-C₂ und **Baytron-P®** zeigt im Wesentlichen eine ähnliche Strom-Spannungs-Kennlinie (*siehe D.12 im Anhang*) wie die entsprechende Einschichtprobe. Auch hier findet man einen Exponentialverlauf ohne Schwellenspannung. Allerdings ist die mittlere differentielle LF etwa um den Faktor 2 größer.

Im Falle des Bauteils, bei dem **TPD** als Zwischenschicht verwendet wurde, resultiert eine ideale Diodenkennlinie mit einer Schwellenspannung von 7 V. Die differentielle LF ist deutlich größer als beim Bauteil mit Baytron-P®.

Auch hier findet man in den Energieschemata keine Erklärung für die Unterschiedlichkeit der beiden Systeme.

Triphenylen-C₂

Für das System ITO / **TPD** / Triphenylen-C₂ / Al wurden 50 nm TPD durch Spin-Coating aufgebracht und darauf 45 nm Triphenylen aufgedampft. Das Bauteil zeigt typische Diodencharakteristik (*siehe D.13 im Anhang*), wie sie etwa Abbildung 6.1.1 zeigt. Die gefundene Schwellenspannung liegt bei etwa 4,5 V.

Aus den Lagen der Energieniveaus des Systems geht eine Aufteilung der Barriere für die Lochinjektion hervor. Dies und die glättende Wirkung des TPD auf das Substrat sind vermutlich die Gründe dafür, dass das Zweischichtbauteil die bessere Diodencharakteristik zeigt.

Hexabenzocoronen (HBC-C₁₀)

Das untersuchte System wurde hergestellt, indem auf das ITO-Substrat etwa 50 nm **TPD** durch Spin-Coating und darauf 30 nm HBC-C₁₀ durch thermisches verdampfen aufgebracht wurden. Es zeigt eine typische Diodenkennlinie (*D.14 im Anhang*), die im Vergleich zum Einschichtbauteil mit 7 V eine etwas kleinere Schwellenspannung und mit $\Sigma_0 = 1,20 \cdot 10^{-5} \text{ mA/(V}\cdot\text{cm)}$ eine deutlich größere differentielle LF zeigt.

Triphenylen-C₂ und Perylen-C₂

Mit Hilfe der beiden emittierenden Substanzen wurde ein Dreischichtbauteil hergestellt, wobei auf das ITO Substrat zunächst TPD (etwa 50 nm) aus Lösung aufgeschleudert wurde. Darauf wurden 30 nm Triphenylen-C₂ und 8 nm Perylen-C₂ in getrennten Vakuumprozessen thermisch aufgedampft.

Das System zeigt eine Strom-Spannungs-Kennlinie, mit fast idealem Diodencharakter (*D.15 im Anhang*). Bei der doppelt logarithmischen Auftragung fällt allerdings auf, dass (im Gegensatz zu üblichen Diodenkennlinien) keine Schwellenspannung erkennbar ist. Obwohl also offensichtlich keine Schwelle im eigentlichen Sinne vorliegt, stellt man jedoch einen deutlichen Unterschied in den differentiellen LF unterhalb ($\Sigma_u = 4,07 \cdot 10^{-8} \text{ mA}/(\text{V} \cdot \text{cm})$) und oberhalb ($\Sigma_o = 9,09 \cdot 10^{-5} \text{ mA}/(\text{V} \cdot \text{cm})$) von 10 V fest.

6.1.8 Zusammenfassung

Um die untersuchten Systeme vergleichen zu können, fasst Tabelle 6.1 charakteristische Daten zusammen. Hierbei werden, neben den Schwellenspannungen, die differentiellen Leitfähigkeiten (LF) jeweils unterhalb (u) und oberhalb (o) dieser Schwellenspannung aufgelistet.

Die Spalte „Diodenkennlinie“ gibt an, ob die gemessene Kennlinie typischen Diodencharakter hat.

Tabelle 6.1: Charakteristische Daten der Strom-Spannungs-Kennlinien

Einschichtbauteile

Untersuchtes System	Schwellenspannung [V]	$\Sigma_u \text{ [mA}/(\text{V} \cdot \text{cm})]$	$\Sigma_o \text{ [mA}/(\text{V} \cdot \text{cm})]$	Diodenkennlinie
Perylen-C ₂	4,0	$3,13 \cdot 10^{-8}$	$2,42 \cdot 10^{-5}$	ja
Perylen-C ₃	12,0	$7,55 \cdot 10^{-9}$	$6,11 \cdot 10^{-6}$	ja
Perylen-C ₄	6,0	$1,93 \cdot 10^{-7}$	$3,70 \cdot 10^{-5}$	ja
Perylen-C ₅	5,0	$3,09 \cdot 10^{-10}$	$4,89 \cdot 10^{-6}$	ja
Perylen-C ₆	8,0	$8,31 \cdot 10^{-8}$	$9,31 \cdot 10^{-6}$	ja
Perylen-C ₇	2,0	$3,77 \cdot 10^{-7}$	$3,12 \cdot 10^{-4}$	ja

Untersuchtes System	Schwellen- spannung [V]	Σ_u [mA/(V·cm)]	Σ_o [mA/(V·cm)]	Dioden- kennlinie
Perylen-C ₈	4,5	$1,49 \cdot 10^{-7}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	ja
Perylen-C ₉	4,5	$2,37 \cdot 10^{-8}$	$7,32 \cdot 10^{-6}$	ja
PIP-4	0,3	$9,36 \cdot 10^{-5}$ ¹⁾		nein
PIP-12	4,0	$3,18 \cdot 10^{-7}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$	ja
PIP-CN	4,0	$7,69 \cdot 10^{-8}$	$9,67 \cdot 10^{-5}$	ja
PITDO2	0,0	$5,52 \cdot 10^{-5}$	- ²⁾	nein
PIN-10	10	$5,16 \cdot 10^{-10}$	$1,63 \cdot 10^{-8}$	ja
TCT1	13,7	$8,41 \cdot 10^{-9}$	$2,54 \cdot 10^{-5}$	ja
TCT2	7,0	$7,35 \cdot 10^{-9}$	$3,67 \cdot 10^{-5}$	ja
TCT3	7,7	$3,06 \cdot 10^{-9}$	$9,65 \cdot 10^{-5}$	ja
Pyren-C ₂	0,0	- ³⁾	$2,71 \cdot 10^{-6}$	nein
Pyren-C ₆	4,0	$2,58 \cdot 10^{-10}$	$1,03 \cdot 10^{-6}$	ja
Pyren-C ₈	0,0	$1,31 \cdot 10^{-4}$ ⁴⁾	$1,74 \cdot 10^{-4}$	nein
Triphenylen-C ₂	2,7	$3,61 \cdot 10^{-9}$	$6,26 \cdot 10^{-8}$	ja
Triphenylen-C ₈	0,0	$3,67 \cdot 10^{-7}$	$3,67 \cdot 10^{-7}$	nein
HBC-C ₁₀	9,0	$6,32 \cdot 10^{-10}$	$5,46 \cdot 10^{-7}$	ja
HBC-Ph-C ₁₂	1,9	$6,47 \cdot 10^{-7}$	$7,92 \cdot 10^{-5}$	nein

Mehrschichtbauteile

Untersuchtes System	Schwellen- spannung [V]	Σ_u [mA/(V·cm)]	Σ_o [mA/(V·cm)]	Dioden- kennlinie
Baytron-P® / Perylen-C ₂	4 bis 5	$7,50 \cdot 10^{-10}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	ja
TPD / Perylen-C ₂	5,5	$1,19 \cdot 10^{-7}$	$5,95 \cdot 10^{-5}$	ja
TPD / Perylen-C ₃	0,0	$4,55 \cdot 10^{-8}$	⁵⁾	nein
TPD / Perylen-C ₄	5,0	$1,08 \cdot 10^{-6}$	$8,83 \cdot 10^{-5}$	ja
TPD / Perylen-C ₅	0,0	$7,26 \cdot 10^{-4}$	⁵⁾	nein

Untersuchtes System	Schwellenspannung [V]	Σ_u [mA/(V·cm)]	Σ_o [mA/(V·cm)]	Diodenkennlinie
TPD / PIN-10	1 bis 2	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$9,15 \cdot 10^{-5}$	ja
Baytron-P® / TCT2	4	$3,53 \cdot 10^{-8}$	$1,93 \cdot 10^{-4}$	ja
TPD / TCT2	12	$6,31 \cdot 10^{-9}$	$9,37 \cdot 10^{-5}$	ja
Baytron-P® / Pyren-C ₂	0,0	$3,47 \cdot 10^{-6}$	⁶⁾	nein
TPD / Pyren-C ₂	7,0	$4,86 \cdot 10^{-8}$	$2,84 \cdot 10^{-5}$	ja
TPD / Triphenylen-C ₂	4,5	$2,54 \cdot 10^{-8}$	$5,54 \cdot 10^{-6}$	ja
TPD / HBC-C ₁₀	7,0	$4,09 \cdot 10^{-8}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	ja
TPD / Triphenylen-C ₂ / Perylen-C ₂	um 10 V	$4,07 \cdot 10^{-8}$	$9,09 \cdot 10^{-5}$	ja

¹⁾ Gemittelte differentielle LF über den Messbereich von 0,5 bis 20 V.

²⁾ Keine aussagekräftige Messung möglich.

³⁾ Nur differentielle LF im Bereich um 20 V, da keine Schwelle vorhanden ist.

⁴⁾ Schwellenspannung ist sehr klein, daher werden die differentiellen LF bei negativen (vor) bzw. positiven (nach) Spannungen angegeben.

⁵⁾ Keine Schwelle vorhanden.

⁶⁾ Gemittelte differentielle LF über den Messbereich von 0 bis 16 V.

Es ist anzumerken, dass aus den Messungen der Strom-Spannungs-Kennlinien grundsätzlich keine nach den verschiedenen Ladungsträgersorten differenzierten Informationen erhalten werden können. Sie basieren immer auf einem integralen Stromfluss. Um Aussagen über Elektronen- bzw. Lochleitung der jeweiligen organischen Substanzen treffen zu können, müssen in umfangreichen Messreihen verschiedene Elektrodenkombinationen verwendet werden, die aufgrund der energetischen Barrieren die Injektion jeweils einer Ladungsträgersorte unterdrücken.

Vor allem die unbekannte Aufteilung der Anteile der beiden Ladungsträgersorten am hier gemessenen integralen Stromfluss macht es unmöglich, die Strom-Spannungs-Kennlinien mit Hilfe einfacher, theoretischer Modelle zu beschreiben [41].

6.2 Elektrolumineszenz

Die in Kapitel 6.1 beschriebenen Strom-Spannungs-Kennlinien lassen die Eignung vieler Substanzen zur Herstellung von OLEDs vermuten. Daher wurden mit ihnen ein- und mehrschichtige Dünnschichtbauteile hergestellt und die Elektrolumineszenz (EL) wurde untersucht.

Hierbei zeigte sich, dass nicht mit allen Verbindungen, welche im vorangegangenen Kapitel günstige elektrische Eigenschaften gezeigt haben, Leuchtdioden hergestellt werden konnten. Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse beschränken sich daher auf diejenigen Substanzen, bei denen eine intensive EL beobachtet werden konnte.

Zur Erläuterung der allgemeinen Vorgehensweise bei der OLED-Charakterisierung und der Beurteilung der erhaltenen Messdaten werden die Ergebnisse am folgenden Beispiel des Tetraethylesters Perylen- C_2 besonders ausführlich diskutiert. Daraufhin wird in den weiteren Abschnitten auf die detaillierte Erläuterung analoger Vorgehensweisen verzichtet.

6.2.1 Perylen-tetraalkylester

Obwohl alle Strom-Spannungs-Kennlinien der Homologen der Perylen-tetraalkylester einen ähnlichen Verlauf zeigen, emittieren unter den einschichtbauteilen nur diejenigen mit Perylen- C_2 und Perylen- C_3 Licht. Die C_4 - und C_5 -Homologen können durch einen zweischichtigen Aufbau zu schwacher EL angeregt werden. Alle anderen Derivate zeigen keine EL.

Perylen- C_2

Leuchtdichte

Parallel zum gemessenen Anstieg der Stromdichte (*Kapitel 6.1.1*) tritt im einschichtigen Bauteil Elektrolumineszenz auf. Mit Hilfe des in Kapitel 4.2 beschriebenen Messaufbaus wurde neben der Strom-Spannungs-Kennlinie auch die Lichtintensität der OLED aufgenommen. Abbildung 6.2.1 zeigt beide erhaltenen Kurven in einem Diagramm.

Man erkennt, dass bei der Spannung, bei der der starke Anstieg der Stromdichte beginnt, auch die EL einsetzt. Die leichte Verschiebung der Leuchtdichtekurve resultiert aus der vergleichsweise schwachen Empfindlichkeit der Photodiode und der gewählten Skalierung der Ordinaten.

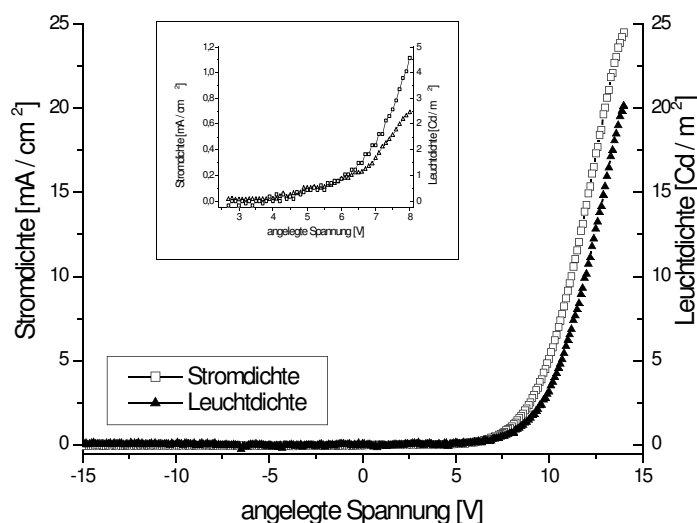


Abbildung 6.2.1: Strom-Spannungs-Kennlinie und Leuchtdichte einer einschichtigen OLED mit Perylen- C_2 . Eingesetztes Diagramm: Bereich der stärksten Krümmung der Kurven.

Um die gemessene relative Leuchtdichte in die absolute Skala einordnen zu können, wird bei der Spannung, bei der die größte Leuchtdichte auftritt, der Absolutwert mit Hilfe eines Leuchtdichtemessgerätes bestimmt. Die Werte bei allen anderen Spannungen können dann linear interpoliert werden. Für den Emitter Perylen- C_2 konnten maximale Leuchtdichten von etwa 100 Cd/m^2 bei 15 V gemessen werden.

Effizienz

Aus aufgenommenen Kennlinien des Einschichtbauteils lässt sich die Effizienz der OLED in $\text{lm}/(\text{W}\cdot\text{sr})$ berechnen. Trägt man diese gegen die Spannung auf, so zeigt sich, wie in Abbildung 6.2.2 dargestellt, ein Maximum. Dieses Phänomen ist typisch für OLEDs.

Da es sich bei der Effizienz mathematisch um den *Quotienten* aus Leuchtdichte und elektrischer Leistung handelt, werden die Werte für kleine Spannungen (und damit Leistungen) häufig extrem groß und sehr empfindlich gegenüber Messfehlern. Dies würde zu einem extrem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis der Kurven führen. Da die Berechnung der Effizienzen physikalisch ohnehin nur oberhalb der Schwellenspannung sinnvoll ist, werden die Werte erst ab höheren Spannungen berechnet und dargestellt (in diesem Beispiel ab 9,5 V).

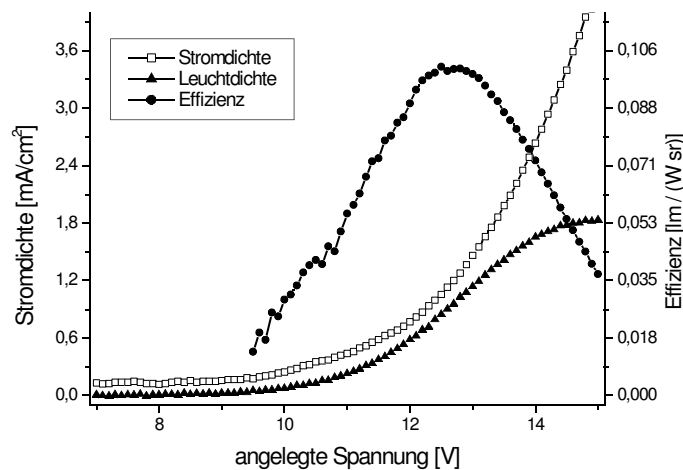


Abbildung 6.2.2: Kennlinien eines Einschichtsystems mit Perylen- C_2 (Schichtdicke: etwa 55 nm).

Man erkennt, dass ein Einschichtbauteil, welches Perylen- C_2 als Emitter enthält, bei einer Betriebsspannung von etwa 12,7 V die größte Effizienz mit etwa 0,1 lm/(W·sr) aufweist¹. Hierbei erreicht das Bauteil eine Leuchtdichte von etwa 50 Cd/m².

Auch für andere (nicht mesogene) Perylenderivate als Emitter werden in der Literatur Maximalwerte für Strom- und Leuchtdichte genannt, die zu ähnlichen Effizienzen führen [99]. An dieser Stelle soll allerdings auch nicht unerwähnt bleiben, dass über andere OLED-Systeme (z.B. mit Polyfluoren) berichtet wurde, die mit einer Effizienz von 0,98 lm/(W·sr) einen fast 10-fach höheren Wert aufweisen [100].

EL-Spektrum

Mit Hilfe der CCD-Spektrometerkamera wurde die spektrale Verteilung der EL bestimmt. Das entsprechende Spektrum ist in Abbildung 6.2.3 dargestellt. Hieraus lassen sich die Koordinaten des zugehörigen Farbortes (vgl. Kapitel 2.4) berechnen. Sie lauten $x = 0,658$ und $y = 0,341$.

Das Maximum der Elektrolumineszenz (609 nm) deckt sich recht gut mit dem der Festkörper-Fluoreszenz (606 nm). Letztere ist im Vergleich zu verdünnten Lösungen deutlich rot-verschoben ($\Delta\lambda = 119$ nm). In diesem Fall wird dies auf eine, durch Anregung hervorgerufene Dimerisierung – also Excimerbildung – im Festkörper zurückgeführt [95]. Solche Excimere müssen demnach auch bei der

¹ Dieser Wert bezieht sich auf das parallel zur Schichtnormalen abgestrahlte Licht. Der Absolutwert (über alle Raumwinkel) in lm/W ist entsprechend höher, da ein großer Teil des Lichtes an den Außenkanten des Glassubstrates austritt.

EL vorliegen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass beim Auftreten der EL dieselben photophysikalischen Prozesse ablaufen, wie bei der Fluoreszenz. Das bedeutet vor allem, dass *Kasha's Regel* auch für den Prozess der Elektrolumineszenz Gültigkeit hat. Diese besagt, dass Fluoreszenzübergänge in komplexen aromatischen Molekülen nur vom energetisch *niedrigsten* elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand auftreten [101].

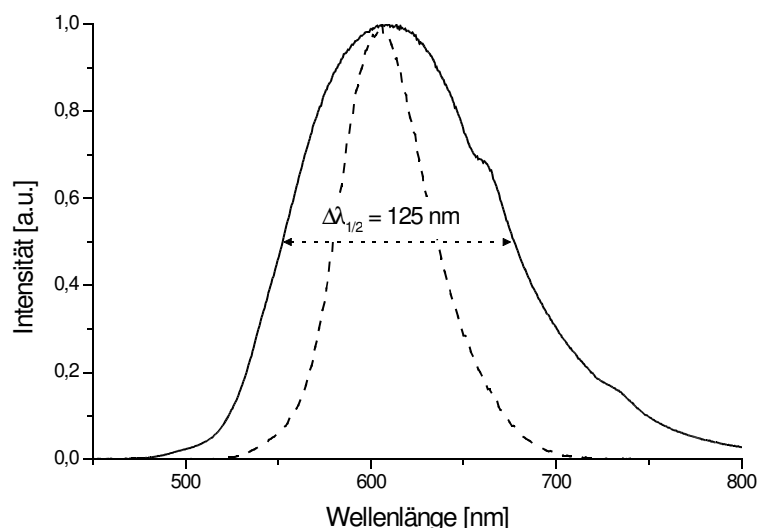
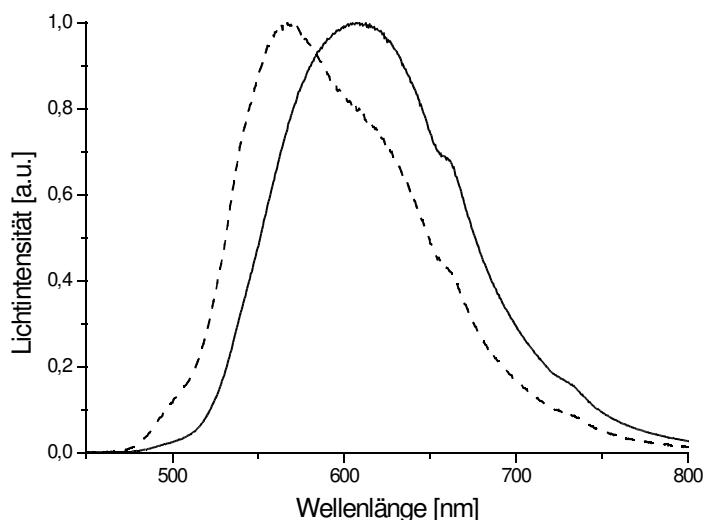


Abbildung 6.2.3: Vergleich des Elektrolumineszenzspektrums (durchgezogene Linie) mit dem Festkörper-Fluoreszenzspektrum (gestrichelte Linie) von Perylen-C₂ (Spektren jeweils normiert).

Wie bei der Elektrolumineszenz organischer Materialien üblich, hat der Emissionspeak mit $\Delta\lambda_{1/2} = 125 \text{ nm}$ eine recht große Halbwertsbreite (nur bei emittierenden, metallorganischen Verbindungen ist $\Delta\lambda_{1/2}$ in der Regel kleiner [102, 103, 104]).

Im Betrieb mit hohen Spannungen (um 20 V) und dementsprechend hohen Strömen, ist die elektrische Leistungsdichte innerhalb der dünnen organischen Schicht sehr groß. Da die Leistung überwiegend thermisch anfällt, erwärmt sich die emittierende Substanz in der Probe schnell bis zum Schmelzpunkt (244 °C). Hierbei ist eine reversible Verschiebung des Emissionsmaximums der EL zu kürzeren Wellenlängen zu beobachten. Abbildung 6.2.4 zeigt den Vergleich zweier EL-Spektren von Perylen-C₂ bei niedrigerer bzw. bei hoher Temperatur. Da die Wärme nur innerhalb der sehr dünnen organischen Schicht frei wird, kann deren Temperatur nicht genau bestimmt werden.



*Abbildung 6.2.4: Blau-Verschiebung der EL bei Erwärmung einer OLED.
Durchgezogene Linie: Raumtemperatur.
Striche: oberhalb des Schmelzpunktes.*

Eine identische Verschiebung der Emission beim Aufheizen der Substanz wird auch im PL-Spektrum beobachtet. In der Schmelze sind also vermutlich die intermolekularen Abstände größer, als im Festkörper, so dass die Excimerbildung erschwert wird und somit die HOMO-LUMO Energiedifferenz größer wird.

Lebensdauer

Am Beispiel des Perylen- C_2 wurde eine Degradationscharakteristik aufgenommen, welche für die, im Rahmen dieser Arbeit hergestellten OLEDs typisch ist. Hierbei wurde mit Hilfe eines Photonenzählmoduls (CCD-Chip) zeitabhängig die Lichtemission bei konstanter Spannung gemessen. Die entsprechende Zerfallskurve ist in Abbildung 6.2.5 dargestellt.

Durch die starke Degradation, insbesondere zu Beginn der Messung, hat sich die Lichtintensität bei 15 V bereits nach 2,5 Minuten halbiert. Bei niedrigeren Spannungen sind die Lebensdauern zwar größer, gehen jedoch über ein bis zwei Stunden nicht hinaus.

In der Literatur werden Mechanismen der Degradation diskutiert, die (von der ITO-Elektrode ausgehend) eine Injektion von Löchern in elektronenleitende organische Schichten für den raschen Zerfall verantwortlich machen. Dementsprechend konnten die Lebensdauern verlängert werden, indem verhindert wurde, dass Löcher bis in die elektronenleitenden Schichten transportiert wurden [105, 106, 107]. Bei dem hier untersuchten Aufbau ist

jedoch eine Lochinjektion in die Perylenschicht unbedingt erforderlich, damit dort die Rekombination stattfinden kann. Man kann daher erwarten, dass OLEDs, die aus mehreren Schichten aufgebaut sind, und bei denen reine loch- und elektronenleitende Schichten räumlich voneinander getrennt sind, insbesondere im Hinblick auf die Lebensdauern wesentlich verbesserte Eigenschaften zeigen.

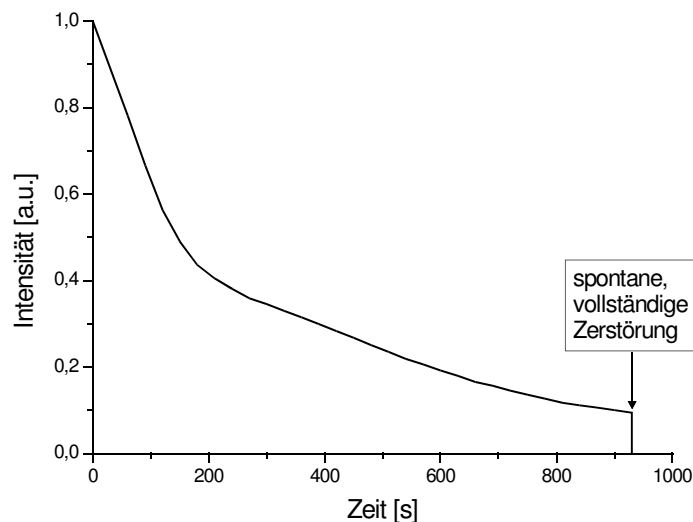


Abbildung 6.2.5: Zerfallskurve eines Einschichtbauteils mit Perylen- C_2 . Die Spannung wurde konstant auf 15 V gehalten.

Mehrschichtbauteile mit Perylen- C_2

Weiterhin wurde untersucht, ob die Herstellung von Mehrschicht-OLEDs, welche neben Perylen- C_2 noch gängige Loch- bzw. Elektronenleiter enthalten, zu grundlegenden Änderungen oder Verbesserungen der Charakteristik der EL führt. Als Lochleiter wurden hierfür TPD, sowie das Polymer Baytron-P® (PEDOT dotiert mit PSS, *Abbildung 6.1.6*) zwischen ITO und Perylen eingesetzt. Baytron-P® gilt ebenfalls als Lochleiter, wobei die hauptsächliche Wirkung jedoch darin besteht, dass Unebenheiten auf der Oberfläche des ITO-Substrates ausgeglichen werden. Die so hergestellten Bauteile entsprechen dem in *Abbildung 2.7* exemplarisch dargestellten Schichtaufbau. Die Lochleiter wurden aus Lösungen zu etwa 50-70 nm dicken Schichten aufgeschleudert, worauf Perylen- C_2 thermisch aufgedampft wurde.

Bei allen zweischichtigen OLEDs tritt so eine leichte *Erhöhung* der Schwellenspannungen (um etwa 1-2V gegenüber einschichtigen OLEDs) auf.

Das Bauteil mit **Baytron-P[®]** als glättende Schicht zeigt ab etwa 5 V EL mit einer Intensität von maximal etwa 90 Cd/m². Diese ist damit kleiner als die von einschichtigen Bauteilen. Aus dem Energieschema (*im Anhang unter D.7*) geht hervor, dass Elektronen, die in das LUMO des Perylen injiziert wurden, keine energetische Barriere beim Übergang in das LUMO von Baytron-P[®] vorfinden. Dagegen müssen Löcher beim Übergang aus dem HOMO von Baytron-P[®] ins HOMO des Perylen eine solche Barriere überwinden. Dies führt dazu, dass Ladungsträgerrekombination überwiegend innerhalb des Baytron-P[®] ohne Lichtemission stattfindet.

Die Zwischenschicht aus Baytron-P[®] führt hier - entgegen den Erwartungen - zu einer raschen Zersetzung des Bauteils, welche bereits bei kleinen Spannungen beginnt.

Relativ langlebige Bauteile ergeben sich jedoch unter Verwendung von **TPD** als Lochleiter. Die Schwellenspannung liegt hier bei etwa 5 V, die maximale Intensität jedoch nur bei 15 Cd/m². Hier geht aus dem Energieschema (*im Anhang unter D.8*) hervor, dass Löcher beim Übergang vom TPD zum Perylen sowie Elektronen beim Übergang vom Perylen zum TPD eine Barriere etwa gleicher Größe vorfinden. Letzterer Prozess läuft jedoch vermutlich leichter ab, so dass Rekombination im Wesentlichen innerhalb des TPD (und damit strahlungslos) stattfindet.

Da in den untersuchten Bauteilen nach wie vor der Perylenester die emittierende Substanz ist, verändern sich die Spektren des EL-Lichtes durch zusätzliche Schichten nicht. Dadurch, dass die aufgeschleuderten Substanzen das ITO-Substrat glätten, wird bei den zweischichtigen OLEDs mit TPD und Baytron-P[®] eine Homogenisierung der Lichtemission beobachtet. Das bedeutet, dass die Intensität des emittierten Lichtes über die gesamte OLED-Fläche annähernd konstant ist, während bei einschichtigen Bauteilen häufig lokal hellere und dunklere Bereiche beobachtet werden.

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Herstellung von Zweischichtbauteilen vor allem zur Verbesserung der Homogenität der Lichtemission führen kann. Insgesamt ist jedoch der einschichtige Aufbau, vor allem wegen des geringeren Herstellungsaufwandes, als wesentlich vorteilhafter anzusehen. Auch der Vergleich mit Literaturdaten von Zweischichtbauteilen mit Perylen-tetraethylester als Emitter und einem Triphenylen-hexaester als Lochleiter [108] zeigt, dass die hier vorgestellte Einschichtbauweise zu wesentlich geringeren Einschaltspannungen und höheren Leuchtdichten führt.

Perylen-C₃

Im *einschichtigen* Aufbau zeigt auch der Tetrapropylester des Perylens Elektrolumineszenz.

Die Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien zeigen hierbei prinzipiell einen ähnlichen Verlauf wie im Falle des Perylen-C₂. Die maximal erreichbare Leuchtdichte liegt mit 50 Cd/m² bei etwa 19 V jedoch um den Faktor 2 unter der des Ethylderivates. Das Effizienzmaximum liegt mit 0,57 lm/(W · sr) bei 16 V, wobei jedoch nur eine Leuchtdichte von 23 Cd/m² gemessen wird.

Der Verlauf des EL-Spektrums ist mit dem in Abbildung 6.2.4 weitgehend identisch, wobei das Maximum in diesem Falle bei 605 nm liegt und damit ebenfalls sehr gut mit dem Festkörper-Fluoreszenzmaximum (602 nm) übereinstimmt.

Die Herstellung *mehrerer Schichten* führt, ebenso wie im Falle des Ethylderivates, nur unter Verwendung von TPD zu einem Bauteil, welches Licht emittiert. Hierbei resultiert zwar eine homogenere Lichtemission, allerdings beträgt die maximal erreichte Leuchtdichte nur noch 32 Cd/m² und das Bauteil wird sehr schnell zerstört.

Perylen-C₄ und -C₅

Als zweischichtige Bauteile mit TPD als Lochleiter können auch die Butyl- und Pentylderivate des Perylens zur Lichtemission gebracht werden. Die schwache EL (bis zu 15 Cd/m²) setzt bei Spannungen zwischen 8 V und 13 V ein.

Die Emissionsmaxima liegen bei 582 nm bzw. 583 nm und entsprechen recht genau denen der Festkörper-Fluoreszenz (586 nm bzw. 587 nm).

Selbst bei Spannungen unter 15 V lassen sich die Bauteile nur einige Minuten betreiben.

Für eingehendere Untersuchungen kommen die C₄- und C₅-Derivate daher nicht in Frage.

6.2.2 Perylen-diimide

Von den fünf zur Verfügung stehenden Perylen-diimiden zeigt lediglich das Derivat **PIN-10** Elektrolumineszenz, wenn es im zweischichtigen Aufbau mit **TPD** als Lochleiter verwendet wird. Abbildung 6.2.7 zeigt die entsprechende Strom-Spannungs-Kennlinie in Kombination mit der Leuchtdichte.

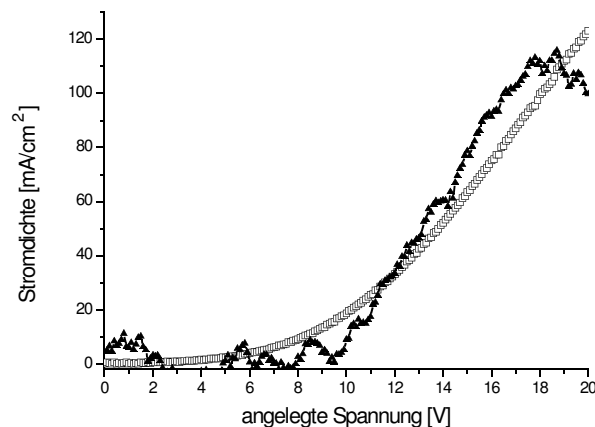


Abbildung 6.2.7: Strom-Spannungs-Kennlinie (Quadrate) und relative Leuchtdichte (Dreiecke) eines Zweischichtbauteils mit der Schichtfolge ITO / TPD (≈ 50 nm) / PIN-10 (30 nm) / Al.

Aufgrund der insgesamt sehr schwachen Elektrolumineszenz (bis etwa 4 Cd/m^2) ist das Leuchtdichtesignal mit starken Schwankungen behaftet, welche die sichere Bestimmung des Effizienzmaximums verhinderten.

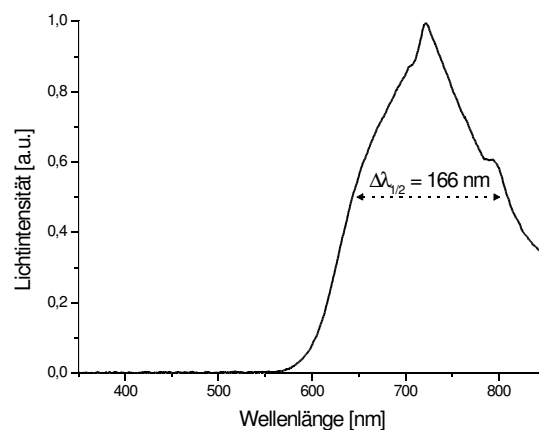


Abbildung 6.2.8: Elektrolumineszenz-Spektrum des Zweischichtbauteils mit PIN-10 als Emmitter und TPD als Lochleiter.

Das von PIN-10 emittierte EL-Licht zeichnet sich durch seine außergewöhnliche große Wellenlänge aus. Wie das EL-Spektrum in Abbildung 6.2.8 zeigt, liegt das Emissionsmaximum bei 723 nm. Der zugehörige Farbort hat die Koordinaten $x = 0,683$ und $y = 0,311$. Diese Tatsache macht das PIN-10 trotz der geringen Leuchtdichte interessant, da bislang nur wenige Verbindungen bekannt sind, die Licht mit einer so großen Wellenlänge emittieren [109].

Auffällig ist die sehr große Halbwertsbreite des Peaks von $\Delta\lambda_{1/2} = 166 \text{ nm}$.

Vermutlich liegt der Emission ebenfalls die Bildung von Eximeren zugrunde, da gegenüber der Photolumineszenz in Lösung eine Rotverschiebung der EL um etwa 100 nm beobachtet wird (vgl. Kapitel 6.2.1).

6.2.3 Tetralon-Cyclotrimere

Ähnlich wie bereits am Beispiel des Perylen- C_2 beschrieben, tritt auch in Einschichtbauteilen mit den TCT-Derivaten bei Anlegen einer positiven Spannung parallel zum Stromanstieg EL auf. Deren Intensität lag jedoch bei allen Homologen unter 10 Cd/m^2 , so dass sie nicht gleichzeitig mit der Strom-Spannungs-Kennlinie gemessen werden konnte.

Abbildung 6.2.9 zeigt die EL-Spektren der drei Verbindungen im Vergleich zu ihren Festkörper-Fluoreszenzspektren.

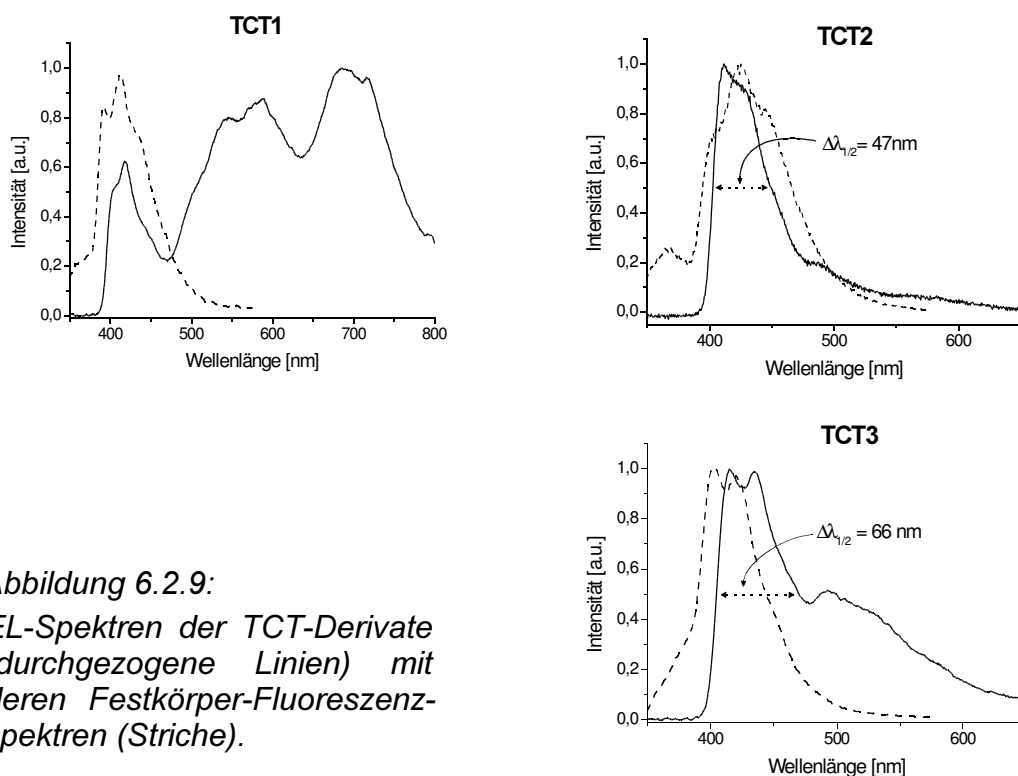


Abbildung 6.2.9:
EL-Spektren der TCT-Derivate (durchgezogene Linien) mit deren Festkörper-Fluoreszenzspektren (Striche).

Während die beiden abgebildeten Spektren im Falle der Derivate TCT2 und TCT3 die typische, weitgehende Deckung zeigen, fällt die Elektrolumineszenz von TCT1 dadurch auf, dass sie stark rot-verschobene Anteile aufweist, deren

Ursache unklar ist. Möglicherweise bilden sich beim thermischen Aufdampfen teilweise neue Verbindungen oder Agglomerate.

Mehrschichtbauteile mit TCT2

Das Derivat TCT2 wurde mit **Baytron-P®** und dem Lochleiter **TPD** kombiniert. Beide Zwischenschichten werden dazu aus Lösungen durch Spin-Coating aufgebracht, so dass etwa 50 nm (TPD) bzw. 70 nm (Baytron-P®) dicke Schichten entstehen. Da TCT2 als Emitter wirkt, sind die EL-Spektren identisch mit den in Abbildung 6.2.9 gezeigten Spektren der Proben mit nur einer organischen Schicht.

Im Falle der TPD-Zwischenschicht tritt ab etwa 13 V EL auf, welche wenig intensiv ($< 10 \text{ Cd/m}^2$), jedoch sehr homogen ist. Offensichtlich wirkt sich die glättende Wirkung des TPD auf die Substratoberfläche positiv aus. Dies führt dazu, dass das Bauteil mit einigen Stunden eine vergleichsweise hohe Lebensdauer aufweist.

Die Zwischenschicht aus Baytron-P® führt dazu, dass die EL bereits bei etwa 7 V einsetzt. Allerdings ist die Struktur der leuchtenden Fläche extrem inhomogen. Die hierdurch erkennbaren großen lokalen Unterschiede in der Stromdichte führen dann auch zu einer sehr schnellen Zerstörung des Bauteils.

Die Energieschemata (*im Anhang unter D.11*) zeigen auch hier, dass aufgrund der energetischen Barrieren vermutlich die Rekombination innerhalb der Baytron-P®- bzw. TPD-Schicht bevorzugt stattfindet (*vgl. Kapitel 6.2.1*).

6.2.4 Pyren-tetraalkylester

Ein einfacher OLED-Aufbau mit Pyren-tetraalkylestern entsprechend Abbildung 2.3 zeigt bei Anlegen einer Spannung keine Elektrolumineszenz. Daher wurden zweischichtige OLEDs mit Pyrenderivaten in Kombination mit TPD und Baytron-P® untersucht.

Hierbei zeigte sich, dass **TPD** als Zwischenschicht in Verbindung mit den Pyrenen ungeeignet ist.

Die Kombination mit **Baytron-P®** führt hingegen mit allen drei Derivaten zur Emission von Licht, wobei die Spannungen, ab denen die EL auftritt, jeweils zwischen 18 V und 20 V liegen.

Dazu wurde Baytron-P® aus einer Lösung zu einer etwa 70 nm dicken Schicht aufgeschleudert. Die Pyrenderivate wurden hierauf thermisch aufgedampft, wobei Schichtdicken von etwa 30 nm hergestellt wurden.

Die Form der Elektrolumineszenzspektren ist für die drei Pyrenderivate sehr ähnlich. Abbildung 6.2.10 zeigt exemplarisch ein solches Spektrum.

Das Bauteil mit Pyren-C₂ zeigt recht helle, gelblich-grüne EL (etwa 80 Cd/m²) mit einem Maximum bei 656 nm und einer Halbwertsbreite von 97 nm. Der Farbort liegt bei $x = 0,388$ und $y = 0,610$. Im Betrieb mit optimaler Effizienz bei 19,5 V zersetzte sich die Probe jedoch innerhalb einiger Sekunden.

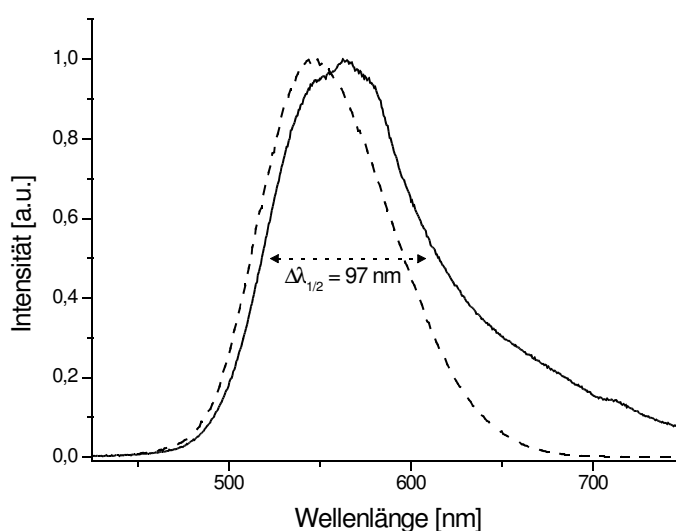


Abbildung 6.2.10: Vergleich des EL-Spektrums (durchgezogene Linie) mit dem Festkörper-Fluoreszenzspektrum (Striche) von Pyren-C₂ (Spektren jeweils normiert).

Mit dem C₆-Derivat tritt erst ab einer sehr hohen Spannung (etwa 20 V) EL auf. Diese ist jedoch recht homogen. Das EL-Spektrum deckt sich weitestgehend mit dem des C₂-Derivates.

Mit über 5 Stunden bei 22 V zeigte dieses System die größte Lebensdauer aller Bauteile, welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

Das C₈-Derivat emittiert in diesem Aufbau nur sehr kurzzeitig gelb-oranges Licht, bevor Zersetzung auftritt. Das Spektrum zeigt hierbei ein Maximum von etwa 615 nm bei einer Halbwertsbreite von 165 nm. Daraus ergibt sich als Farbort: $x = 0,580$ und $y = 0,418$.

6.2.5 Triphenylen-alkylester

Die Triphenylderivate zeigen in einem einschichtigen Aufbau (*entsprechend Abbildung 2.3*) keine Elektrolumineszenz. Daher wurden zweischichtige Bauteile mit TPD und Baytron-P® untersucht. Hierbei erwies sich nur die Kombination von **Triphenylen-C₂** mit **TPD** als erfolgreich.

Dieses Zweischichtbauteil zeigt ab etwa 10 V blaviolette EL mit einer maximalen Intensität von etwa 15 Cd/m². Die berechnete Effizienz verläuft bis zu einer Spannung von 25 V (bei der das Bauteil durch Kurzschluss zerstört wurde) steigend (hier wurden 0,03 lm/(W · sr) erreicht), so dass deren Maximum nicht mehr innerhalb des zum Betrieb möglichen Bereiches liegt.

Abbildung 6.2.11 zeigt das gemessene EL-Spektrum und das Festkörper-Fluoreszenzspektrum von Triphenylen-C₂. Der Peak der EL bei 470 nm hat eine Halbwertsbreite von 67 nm.

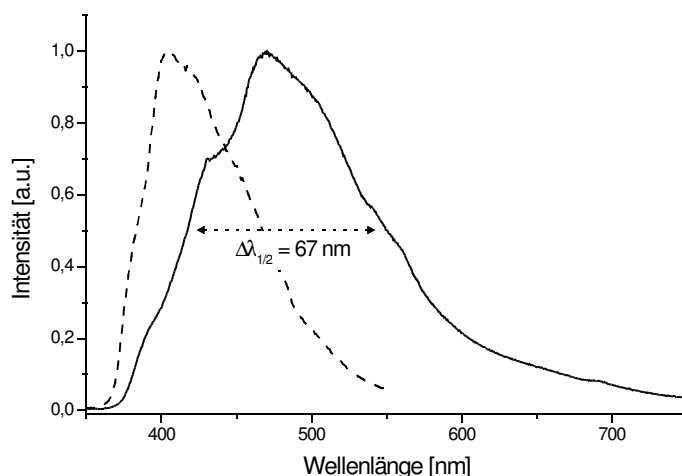


Abbildung 6.2.11: EL-Spektrum von Triphenylen-C₂ in Kombination mit TPD (durchgezogene Linie). Striche: Fluoreszenzspektrum von Triphenylen-C₂ (Spektren jeweils normiert).

Zwischen den Intensitätsmaxima der beiden Spektren besteht eine auffällige Differenz von 66 nm. Der Farbort des EL-Lichtes ist: $x = 0,193$ und $y = 0,253$.

Die Lebensdauer dieses Bauteils liegt bei einer Spannung um 12 V im Bereich von einigen Minuten.

6.2.6 Hexabenzocoronene

Mit der lochleitenden Zwischenschicht **TPD** zeigt HBC-C₁₀ in einem Zweischichtbauteil schwache Elektrolumineszenz (bis zu 3 Cd/m²). Dazu wurde TPD aufgeschleudert und eine etwa 30 nm dicke Schicht des HBC aufgedampft.

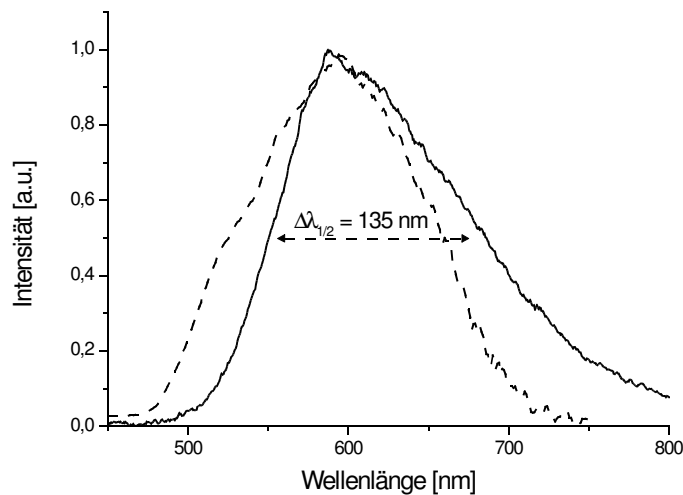


Abbildung 6.2.12: Vergleich des EL-Spektrums (Linie) mit dem Festkörper-Fluoreszenzspektrum (Striche) von HBC-C₁₀.

Das Spektrum der EL, welches in Abbildung 6.2.12 dargestellt ist, zeigt eine breite Bande mit einem Maximum bei 588 nm. Es deckt sich recht gut mit dem ebenfalls dargestellten Festkörper-Fluoreszenzspektrum. Der Farbort der Emission ist $x = 0,565$, $y = 0,434$.

Obwohl die Stromdichte in diesem Bauteil bei höheren Spannungen (>15 V) recht groß ist, bleibt die Intensität der EL äußerst schwach. Die Effizienz ist daher mit etwa $1 \cdot 10^{-3}$ lm/(W · sr) klein.

6.2.7 System mit mehreren Emitterschichten

Um die Emissionsfarbe der OLEDs in einem größeren Bereich zu variieren und vor allem um ein Bauteil mit *farbloser* (also weißer) Elektrolumineszenz herzustellen, wurden zwei der bereits vorgestellten Emitter, (Triphenylen-C₂ und

Perylen-C₂) kombiniert. Hierfür wurden die Substanzen in zwei Vakuumprozessen hintereinander auf ein TPD-beschichtetes Substrat aufgedampft. Die Schichtdicken betrugen 30 nm (Triphenylen-C₂) und 8 nm (Perylen-C₂).

Die Emission, welche ab 14 V beobachtet werden kann, setzt sich als Mischung aus den Emissionsfarben beider Komponenten zusammen. Hieraus ergibt sich ein breites Spektrum mit mehreren Schultern und Maxima. Abbildung 6.2.13 zeigt die EL-Bande dieser mehrschichtigen Probe im Vergleich zu den EL-Spektren der Einzelkomponenten. Die Elektrolumineszenz wird vom menschlichen Auge als weiß mit einem geringen Anteil gelb wahrgenommen. Der Farbort des Lichtes liegt bei $x = 0,368$ und $y = 0,454$. Die maximale Leuchtdichte beträgt etwa 20 Cd/m².

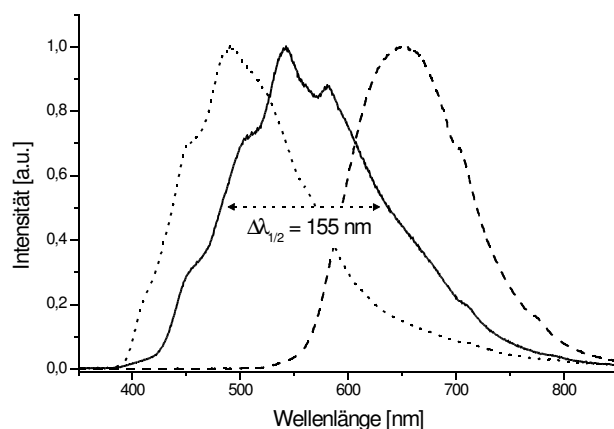


Abbildung 6.2.13: EL-Spektrum einer OLED mit Triphenylen-C₂ und Perylen-C₂ als Emitter (Linie). Zum Vergleich EL-Spektren der Einzelkomponenten: Perylen-C₂ (Striche) und Triphenylen-C₂ (Punkte).

Der zentral im sichtbaren Bereich gelegene intensivste Teil des EL-Spektrums sowie die große Halbwertsbreite des Gesamtpeaks ($\Delta\lambda_{1/2} = 155$ nm) führen zur Wahrnehmung praktisch weißen Lichtes. Die Emission von *absolut* weißem Licht wird technisch meist nicht angestrebt, da eine Beleuchtung von Räumen oder Objekten mit solchem Licht vom Betrachter im Allgemeinen als unangenehm empfunden wird.

6.2.8 Vergleich der Farben der untersuchten OLEDs

Die elektrischen Eigenschaften sowie die EL-Intensitäten der untersuchten OLEDs hängen unter anderem von Herstellungsparametern wie Sauberkeit des Arbeitsplatzes, Vakuumrestdruck, Reinheit von Substanzen, Substratbeschaffenheit u.s.w. ab. Die Emissionsfarben der verwendeten Substanzen hingegen sind im Wesentlichen Materialeigenschaften.

Um zu erkennen, welche Farbbereiche mit den untersuchten Emittoren abgedeckt werden können, wird an dieser Stelle ein vergleichender Überblick über die Emissionsfarben gegeben. In Abbildung 6.2.14 sind daher die Farborte aller vorgenannten Emitter in einem gemeinsamen Farbdreieck eingezeichnet. Zur subjektiven Einordnung dieser Farborte siehe Abbildung 2.17.

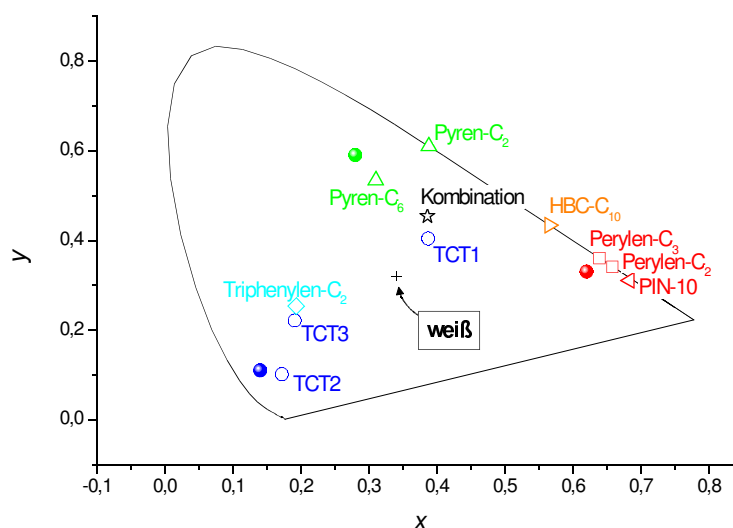


Abbildung 6.2.14: Farborte der Elektrolumineszenz der untersuchten Substanzen. Kombination steht hier für die OLED mit Perylen-C₂ und Triphenylen-C₂ als Emitter. Die drei ausgefüllten Punkte bezeichnen die Farborte der Pixel eines kommerziellen LCD-Farbmonitors der Firma Iiyama [110].

6.3 Organische Photovoltaische Elemente

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird beschrieben, wie die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten organischen photovoltaischen Elemente (OPVs) aufgebaut wurden. Für diese Bauteile wurden grundsätzlich Indium-Zinn-Oxid (ITO)-beschichtete Glassubstrate verwendet.

Danach folgen in den weiteren Abschnitten die Messergebnisse der jeweiligen Untersuchungsmethoden.

6.3.1 Untersuchte Systeme

Zn-Phthalocyanin und Fulleren

Um sicher zu stellen, dass die Untersuchung organischer Solarzellen mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Charakterisierungsmethoden möglich ist, wurde zunächst ein System hergestellt, welches aus der Literatur als Solarzelle bekannt ist [66, 68, 111, 112]. Für dieses Zweischichtsystem wurde auf ein mit ITO beschichtetes Glassubstrat eine 30 nm dicke Zn-Pc-Schicht (*Molekülstruktur siehe Abbildung 2.6*) aufgedampft. Hierauf wurde, ebenfalls durch Verdampfen, eine 20 nm dicke Schicht Buckminsterfulleren (C_{60}) aufgebracht. Die Zelle wurde schließlich durch eine Aluminiumelektrode vervollständigt.

Perylen- C_2 und Hexabenzocoronene (HBCs)

Bereits zuvor erfolgreich als Chromophore und Elektronendonatoren in OPVs eingesetzte Hexabenzocoronene-Derivate (*vgl. Abbildung 5.8*) [91] wurden mit Perylen- C_2 (welches hier vorwiegend als Akzeptor wirkt) zu Solarzellen kombiniert.

Die Möglichkeit, die Schichtreihenfolge der verschiedenen Substanzen zu variieren, war dadurch eingeschränkt, dass HBC-Ph- C_{12} nicht verdampft werden konnte. Es ließ sich nur aus $CHCl_3$ -Lösung als unterste Schicht auf ein Substrat aufschleudern. HBC- C_{10} hingegen konnte nur durch thermisches Verdampfen im Hochvakuum ($p \approx 1 \cdot 10^{-4}$ mbar) bei Temperaturen um 500 °C zu dünnen Schichten verarbeitet werden. Ein Aufschleudern aus Lösung gelang nicht.

Mit dem Derivat HBC- C_{10} wurden daher OPVs mit den Schichtreihenfolgen HBC / Perylen sowie umgekehrt hergestellt, während beim Derivat HBC-Ph- C_{12} ausschließlich die Reihenfolge HBC / Perylen untersucht werden konnte. Die entsprechenden Energiediagramme dieser Bauteile sind in Abbildung 6.3.1

dargestellt, worin exemplarisch die Anregung des Hexabenzocoronens gezeigt wird. Aus der spektralen Untersuchung des Photostroms (vgl. Kapitel 6.3.3) geht allerdings hervor, dass die Anregung des Perylen ebenso zur Ladungsträgererzeugung beitragen kann.

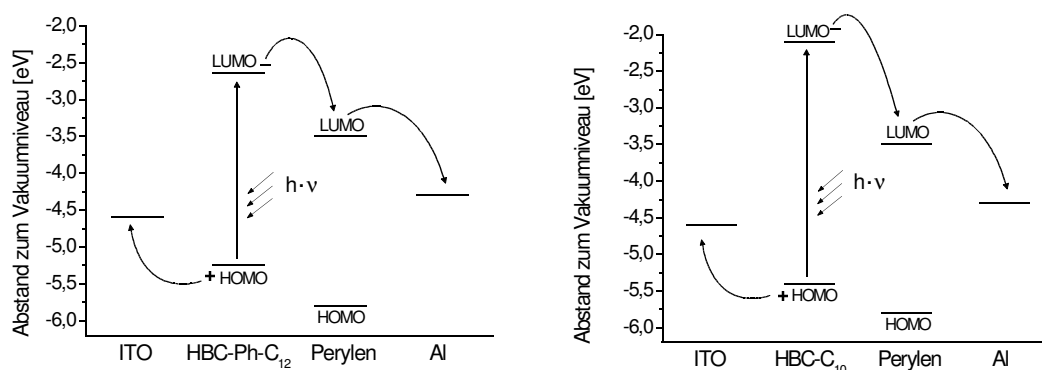


Abbildung 6.3.1: Energieschemata der OPVs mit der Schichtfolge ITO / HBC / Perylen- C_2 / Al. Die Übergänge der Ladungsträger sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Darüber hinaus wurden noch HBC-Ph- C_{12} und Perylen aus gemeinsamer Lösung in $CHCl_3$ aufgeschleudert und so zu einem OPV mit *Bulk-Heteroübergängen* verarbeitet (vgl. Kapitel 2.3.2). Hierdurch sollte die Kontaktfläche zwischen HBC- und Perylenmolekülen, an der die Ladungsträgerseparation stattfindet, deutlich vergrößert werden.

6.3.2 Strom-Spannungs-Kennlinien

Um festzustellen, ob ein Bauteil einen photovoltaischen Effekt aufweist, müssen vergleichende Strom-Spannungs-Kennlinien im beleuchteten sowie unbeleuchteten Zustand aufgenommen werden. Abbildung 6.3.2 zeigt den Idealfall eines solchen Kurvenpaares am Beispiel einer kommerziellen Solarzelle aus einem solarbetriebenen Taschenrechner (Hier werden keine Photostromdichten diskutiert, da die Fläche der Solarzelle nicht bekannt ist).

Es ist deutlich zu erkennen, dass im unbeleuchteten Fall die Kurve durch den Koordinatenursprung verläuft und ab etwa 3 V ein Stromfluss auftritt (Diodencharakteristik).

Im beleuchteten Fall fließt ohne angelegte Spannung, im Kurzschlussbetrieb, ein Photostrom I_{SC} von etwa -2,5 mA. Wird an die Klemmen eine positive Spannung angelegt, welche langsam ansteigt, so wird die Photospannung nach und nach kompensiert und der Strom verringert sich. Bei einer bestimmten Spannung U_{OC} (hier = 3,6 V) kompensiert das angelegte Feld genau das Potential, welches durch die Solarzelle aufgebaut wird, so dass der Strom verschwindet.

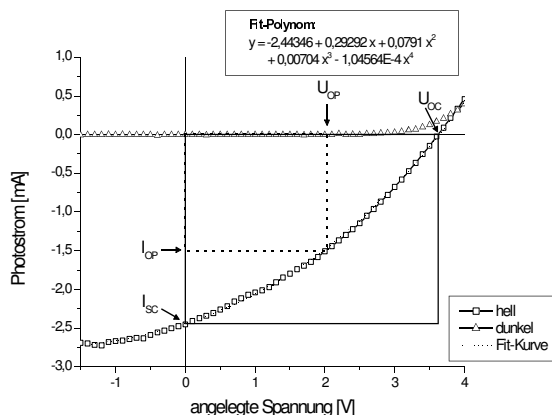


Abbildung 6.3.2: Typische Strom-Spannungs-Kennlinien einer kommerziellen (Si-basierten) Solarzelle mit Fit-Funktion zur Berechnung der Betriebsparameter.

Die Werte für die Spannung bei offenen Klemmen und für den Kurzschlussstrom können aus der aufgenommenen Kurve direkt abgelesen werden: $U_{OC} = 3,6$ V, $I_{SC} = -2,4$ mA.

Die berechnete Fitkurve, die in Abbildung 6.3.2 dargestellt ist, stellt eine mathematische Beschreibung der Strom-Spannungs-Kennlinie im beleuchteten Zustand dar. Mit ihrer Hilfe lassen sich die Betriebsparameter berechnen, bei denen das Produkt aus Strom und Spannung ein Maximum erreicht, bzw. die Solarzelle mit optimaler Leistungsabgabe betrieben werden kann (vgl. Kapitel 2.3.2). Diese sind in Abbildung 6.3.2 durch U_{OP} und I_{OP} gekennzeichnet. Sie liegen hier bei etwa 2,1 V und -1,4 mA, so dass die Solarzelle eine maximale Leistung von etwa 3 mW liefert (Da die aktive Fläche nicht bekannt ist, kann hier nur ein integraler Wert angegeben werden). Der Füllfaktor (vgl. Kapitel 2.3.2) beträgt damit etwa 33%.

Zn-Pc und Fulleren

Auch der oben beschriebene Aufbau mit Zn-Pc als Farbstoff und C_{60} als Elektronenakzeptor zeigt in seiner Strom-Spannungs-Charakteristik einen

photovoltaischen Effekt. In Abbildung 6.3.3 ist das entsprechende Kennlinienpaar abgebildet.

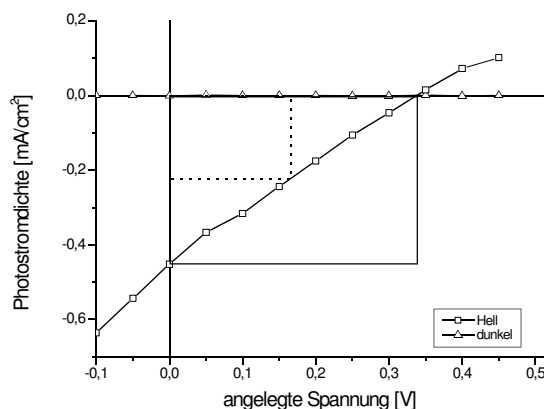


Abbildung 6.3.3: Strom-Spannungs-Kennlinien eines OPV vom Typ ITO / Zn-Pc / C₆₀ / Al.

Es ist zu erkennen, dass ohne äußere Spannung ($U = 0$ V) bei Beleuchtung ein negativer Kurzschlussstrom fließt. Aus den gemessenen bzw. berechneten Werten $U_{OC} = 0,34$ V, $I_{SC} = -0,45$ mA/cm², $U_{OP} = 0,17$ V, und $I_{OP} = -0,22$ mA/cm² ergibt sich eine maximale Leistung im Betrieb von 0,037 mW/cm² und ein Füllfaktor von 24%.

Aufgrund der theoretischen Überlegungen in Kapitel 2.3.2 sollte die Strom-Spannungs-Kennlinie eine positive Krümmung im zweiten Quadranten aufweisen, was zu einem Füllfaktor von >25% führt. Die hier aufgenommene Kennlinie zeigt praktisch keine Krümmung in diesem Bereich. Daher lässt sich das untersuchte System mit der vereinfachenden Theorie offensichtlich nicht beschreiben.

HBC-Ph-C₁₂ und Perylen-C₂

Der Aufbau ITO / HBC-Ph-C₁₂ / Perylen-C₂ / Al zeigt photovoltaischen Charakter. In Abbildung 6.3.4 ist die Kennlinie für den beleuchteten Fall dargestellt. Die Dunkelstrom-Kurve zeigte den typischen Verlauf mit Stromdichten nahe 0 mA/cm², so dass in der Abbildung auf deren Darstellung verzichtet wurde.

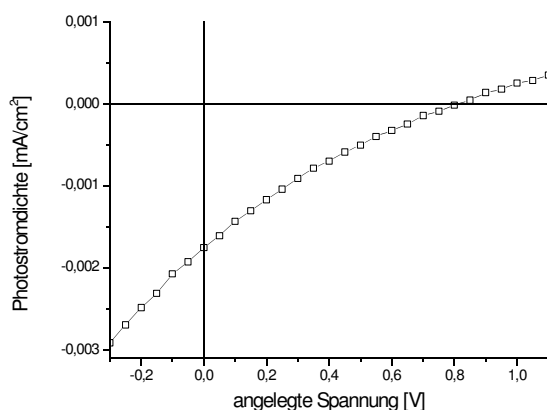


Abbildung 6.3.4: Strom-Spannungs-Kennlinie eines Bauteils mit dem Aufbau ITO / HBC-Ph-C₁₂ / Perylen-C₂ / Al.

Aus der Kurve ergeben sich die charakteristischen Werte für $U_{OC} = 0,80 \text{ V}$, $I_{SC} = -1,76 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die optimalen Betriebsparameter lassen sich aus einer Fit-Funktion berechnen: $U_{OP} = 0,34 \text{ V}$ und $I_{OP} = -0,78 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Hieraus ergibt sich eine Leistung im Betrieb von $0,26 \text{ } \mu\text{W}/\text{cm}^2$ und ein Füllfaktor von 18%.

Bei diesem Bauteil fällt wiederum die ungewöhnliche Krümmung der Strom-Spannungs-Kennlinie im zweiten Quadranten auf, die hier sogar deutlich negativ ist. Hierdurch kommt der sehr kleine Füllfaktor zustande.

Das OPV mit **Bulk-Heteroübergängen**, dessen organische Schicht durch Aufschleudern von HBC-Ph-C₁₂ und Perylen-C₂ aus gemeinsamer Lösung in CHCl_3 hergestellt wurde, zeigt photovoltaische Eigenschaften mit extrem geringer Klemmenspannung: $U_{OC} \approx 0,15 \text{ V}$ und $I_{SC} \approx -0,4 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie ist in diesem Bereich nicht hinreichend genau möglich. Daher kann hier keine Fit-Kurve bestimmt werden, aus der sich die Betriebsdaten berechnen lassen.

HBC-C₁₀ und Perylen-C₂

Photovoltaische Zweischichtelemente mit HBC-C₁₀ und Perylen-C₂ konnten mit beliebiger Schichtreihenfolge hergestellt werden. In diesen Bauteilen wirkt Perylen vorwiegend als Elektronenakzeptor. Da aufgrund der Potentialdifferenz zwischen den äußeren Elektroden die Löcher zur ITO-Elektrode und die Elektronen zur Aluminiumelektrode transportiert werden, sollten Bauteile mit der Schichtreihenfolge ITO / HBC-C₁₀ / Perylen-C₂ / Al deutlich günstigere Eigenschaften aufweisen als OPVs mit umgekehrter Reihenfolge der organischen Schichten.

Dies lässt sich anhand der Strom-Spannungs-Kennlinien deutlich zeigen. Abbildung 6.3.5 zeigt die entsprechenden Kurven im Vergleich zueinander und zum gemessenen Dunkelstrom (welcher für beide OPVs nahezu gleich ist). Man erkennt, dass zwar beide Bauteile Photovoltaik zeigen, jedoch sind die charakteristischen Werte U_{OC} und I_{SC} mit 0,35 V bzw. $-0,35 \mu A/cm^2$ im Falle der ungünstigen Schichtfolge (ITO / Perylen- C_2 / HBC- C_{10} / Al) so klein, dass die Kennlinie nicht mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden kann. Ebenso kann daher keine Fit-Funktion bestimmt werden, aus der die zugehörigen Betriebsparameter berechnet werden können.

Das prinzipielle Auftreten eines photovoltaischen Effektes in diesem Fall lässt sich damit erklären, dass allein durch das „äußere“ elektrische Feld, welches durch die Potentialdifferenz der Elektrodenmaterialien hervorgerufen wird, Ladungsträgerpaare getrennt werden können. Da jedoch die „Unterstützung“ durch das intrinsische Feld (durch den Heteroübergang zwischen den organischen Komponenten) fehlt, sind die Betriebseigenschaften deutlich schlechter.

Das Bauteil mit umgekehrter Reihenfolge der organische Schichten (ITO / HBC- C_{10} / Perylen- C_2 / Al) zeigt hingegen intensivere Photovoltaik. Die charakteristischen Daten sind: $U_{OC} = 0,96$ V und $I_{SC} = -2,68 \mu A/cm^2$. Mit Hilfe einer passenden Fit-Funktion lassen sich die optimalen Betriebsparameter berechnen: $U_{OP} = 0,41$ V und $I_{OP} = -1,21 \mu A/cm^2$. Damit ergibt sich eine Leistungsabgabe im Betrieb von $0,50 \mu W/cm^2$ und ein Füllfaktor von 19%.

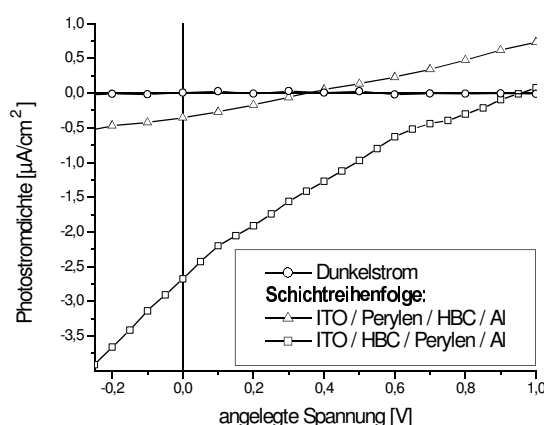


Abbildung 6.3.5: Strom-Spannungs-Kennlinien von OPVs mit HBC- C_{10} und Perylen- C_2 .

Bei Beleuchtung durch eine Xenon-Bogenlampe wurde die Probe mit einer optischen Leistung von 227 mW/cm^2 bestrahlt¹. Bei der oben angegebenen elektrischen Leistung des OPV ergibt sich ein integraler² (externer) Wirkungsgrad von etwa $2,16 \cdot 10^{-4} \%$. Dieser ist für nutzbare Anwendungen deutlich zu klein.

6.3.3 Photostromspektren

Die Photostromspektroskopie bietet eine geeignete Methode zur Bestimmung des Anteiles des Gesamtphotostroms, welcher durch die Anregung einzelner organischer Komponenten bei bestimmten Wellenlängen hervorgerufen wird. Hierbei wird der Kurzschlussstrom eines OPV spektral aufgelöst gemessen. Abbildung 6.3.6 zeigt ein solches Spektrum am Beispiel einer kommerziellen (Si-basierten) Solarzelle.

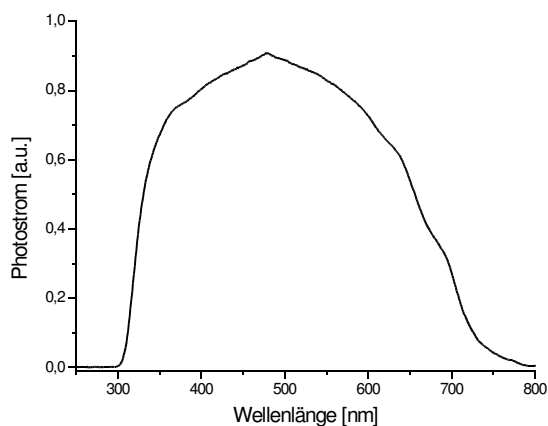


Abbildung 6.3.6: Photostromspektrum einer kommerziellen (Si-basierten) Solarzelle.

Auch wenn das Spektrum im Bereich um 480 nm ein Maximum aufweist, wird deutlich, dass diese Solarzelle über den *gesamten* sichtbaren Spektralbereich

1 Die gesamte, einfallende Strahlungsleistung wurde (nur) bei diesem Experiment im Bereich von 400 nm bis 1100 nm bestimmt.

2 „integral“ bedeutet in diesem Fall (da mit „weißem“ Licht eingestrahlt wurde): über den gesamten spektralen Bereich aufsummiert.

eine hohe Empfindlichkeit zeigt. Durch die Schutzabdeckung aus Glas sinkt der Photostrom unterhalb von 300 nm praktisch auf Null ab.

Da Ladungsträger in **OPVs** allerdings mit Hilfe von organischen Farbstoffen erzeugt werden, ist zu erwarten, dass Photoströme nur in den Absorptionsbereichen dieser Farbstoffe auftreten.

Zn-Pc und Fulleren

Das Photostromspektrum des untersuchten Bauteils mit Zn-Pc und Buckminsterfulleren ist in Abbildung 6.3.7 im Vergleich zu den Absorptionsspektren der verwendeten Substanzen dargestellt.

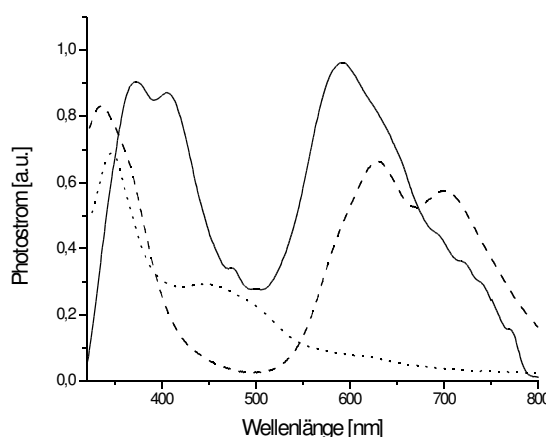


Abbildung 6.3.7: Photostromspektrum eines OPV mit der Schichtfolge ITO / Zn-Pc / C₆₀ / Al (durchgezogene Linie). Zum Vergleich: Absorption von Zn-Pc (Striche), und von C₆₀ (Punkte).

Man erkennt, dass das Photostromspektrum im Wesentlichen der Absorption des Farbstoffes Zn-Pc folgt. Der Photostrompeak um 370 nm weist jedoch gegenüber dem Absorptionspeak eine Verschiebung um etwa 35 nm auf, während das Maximum bei 590 nm eine Verschiebung von etwa -35 nm zeigt. Diese leichten Verschiebungen sind darauf zurückzuführen, dass die Xenon-Bogenlampe, die zur Anregung bei der Aufnahme der Spektren verwendet wird, nicht bei allen Wellenlängen mit gleicher Intensität abstrahlt (vgl. Kapitel 4.4).

HBC-Ph-C₁₂ und Perylen-C₂

Das Photostromspektrum des zweischichtigen OPV mit HBC-Ph-C₁₂ und Perylen-C₂ ist in Abbildung 6.3.8 dargestellt. Der Vergleich mit den Absorptions-

spektren der jeweiligen Komponenten zeigt, dass der Photostrom im Wesentlichen durch die Absorption des Perylen (bei etwa 470 nm) hervorgerufen wird. Dies ist zunächst verwunderlich, da Perylen als Elektronenakzeptor wirken sollte und somit die Elektron-Loch-Paare an angeregten HBC-Molekülen trennen sollte.

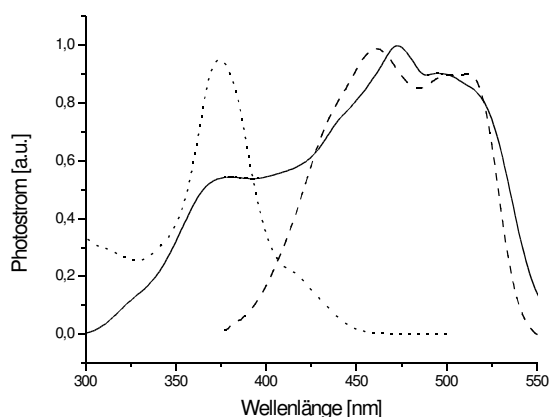


Abbildung 6.3.8: Photostromspektrum eines OPV mit der Schichtfolge: ITO / HBC-Ph-C₁₂ / Perylen-C₂ / Al. Zum Vergleich die Absorptionsspektren der Komponenten. Striche: Perylen-C₂, Punkte: HBC-Ph-C₁₂ (jeweils normiert).

Der Grund für das Auftreten des großen Photostroms im Bereich der Absorption des Perylen liegt im Aufbau des OPV. Es handelt sich bei dem Bauteil um eine zweischichtige Solarzelle mit Heteroübergang. Letzterer befindet sich an der (extrem dünnen) Grenzschicht zwischen HBC und Perylen. Bei Beleuchtung muss das Licht nach dem Glassubstrat und der ITO-Schicht noch den größten Teil der HBC-Schicht durchlaufen, bevor es diese Grenzschicht erreicht. Hierbei findet Absorption durch HBC (im Bereich um 370 nm) statt, die jedoch *nicht* zu einem Photostrom führt.

Erreicht das Licht schließlich den Grenzbereich, so ist dessen Anteil im Bereich um 370 nm erheblich reduziert, so dass kaum noch Anregung des HBC stattfindet.

Zur Überprüfung dieses Phänomens wurde ein OPV mit gleicher Schichtfolge aufgebaut, jedoch wurde als **Gegenelektrode Gold** (statt Aluminium) verwendet. Dünne Goldschichten reflektieren nur einen Teil des sichtbaren Lichts und lassen den Rest hindurch. Auf diese Weise ist es möglich, das OPV durch Einstrahlung von beiden Seiten anzuregen.

Abbildung 6.3.9 zeigt die jeweiligen Spektren im Vergleich. Im Falle der Beleuchtung durch die Goldschicht wurde eine Korrektur um das vom Metallfilm

reflektierte Licht durchgeführt. Danach wurden beide Spektren auf gleiche Peakhöhe normiert, so dass die qualitative Aussage deutlicher erkennbar wird. Die tatsächliche Intensität des Photostroms war bei Beleuchtung durch die Goldelektrode aufgrund der teilweisen Reflexion des Anregungslichtes jedoch um den Faktor 8 schwächer.

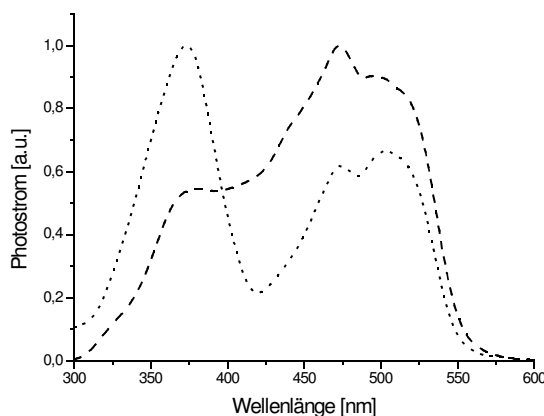


Abbildung 6.3.9: Photostromspektren des Bauteils ITO / HBC-Ph-C₁₂ / Perylen-C₂ / Au im Vergleich. Striche: Beleuchtung durch ITO, Punkte: Beleuchtung durch Gold.

Es ist zu erkennen, dass bei Beleuchtung durch die Goldelektrode der Anteil des Photostroms, der durch Absorption des HBC hervorgerufen wird, deutlich größer ist. In diesem Fall findet also, während das Licht die Bulkschicht des Perylen durchläuft, im Bereich um 470 nm Absorption statt, welche nicht zur Erzeugung des Photostroms beiträgt.

Schließlich zeigt das Bauteil mit Bulk-Heteroübergängen, bei dem **HBC-Ph-C₁₂ und Perylen-C₂ aus gemeinsamer Lösung aufgeschleudert** wurden, ein Photostromspektrum, wie es in Abbildung 6.3.10 dargestellt ist.

Die Erzeugung des Photostroms ist hier weniger von einer der beiden Komponenten dominiert. Dennoch ist zu erkennen, dass der Anteil im Bereich der Absorption des HBC etwas größer ist. Dies kann darin begründet liegen, dass im zu erwartenden Mechanismus HBC als Farbstoff und als Donator für Elektronen und Perylen als Akzeptor wirkt. Möglich ist allerdings auch, dass der wesentlich größere Absorptionskoeffizient des HBC (im Vergleich zum Perylen) zu der erhaltenen Spektrenform führt.

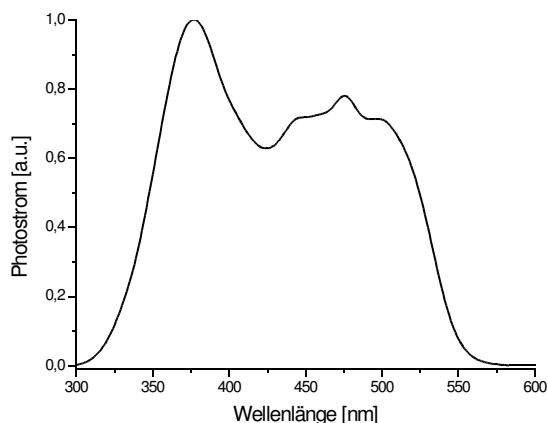


Abbildung 6.3.10: Photostromspektrum eines Bulk-Heteroübergang-Bauteils mit den Schichten ITO / HBC-Ph-C₁₂ : Perylen-C₂ / Al

HBC-C₁₀ und Perylen-C₂

Auch im Falle der Kombination von HBC-C₁₀ und Perylen-C₂ zeigen die Photostromspektren, dass genau dann Strom fließt, wenn Licht der entsprechenden Absorptionswellenlängen der organischen Substanzen (um 370 nm bzw. 470 nm) vorhanden ist.

Zwei untersuchte OPVs mit den Schichtreihenfolgen ITO / HBC-C₁₀ / Perylen-C₂ / Al bzw. ITO / Perylen-C₂ / HBC-C₁₀ / Al verhalten sich ähnlich zueinander wie das (oben beschriebene) Bauteil mit HBC-Ph-C₁₂ und Goldelektrode bei Beleuchtung von verschiedenen Seiten. Auch hier ist der Anteil derjenigen Substanz am Photostrom geringer, deren Schicht zunächst vom Licht komplett durchstrahlt werden muss, bevor dies die Grenzschicht erreicht.

Abbildung 6.3.11 zeigt die Photostromspektren der Bauteile mit beiden Reihenfolgen im Vergleich. Daneben ist exemplarisch das Absorptionsspektrum eines untersuchten Zweischichtbauteils dargestellt (beide Bauteile zeigen identische Absorptionsspektren).

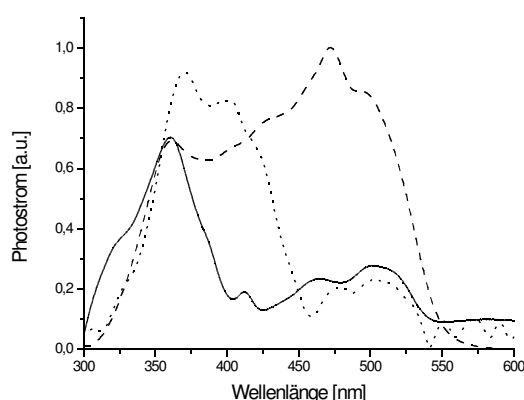


Abbildung 6.3.11: Normierte Photoströmspektren von OPVs: ITO / HBC- C_{10} / Perylen- C_2 / Al (Striche), ITO / Perylen- C_2 / HBC- C_{10} / Al (Punkte). Zum Vergleich: Absorption der Bauteile (durchgezogene Linie).

6.3.4 Externe Quantenausbeute

Zn-Pc und C_{60}

Die spektrale Messung der Externen Quantenausbeute (EQE, IPCE) am Beispiel des OPV mit der Schichtfolge ITO / Zn-Pc / C_{60} / Al ist in Abbildung 6.3.12 dargestellt.

Man erkennt, dass auch das EQE-Spektrum im Wesentlichen der Absorption des Zn-Pc folgt. Dies lässt sich allerdings aufgrund der Einschränkung des Messbereiches (vgl. Kapitel 4.4) nur für Wellenlängen ≥ 400 nm prüfen.

Die Absolutwerte der EQE sind mit bis zu etwa 0,6% wesentlich kleiner als die literaturbekannter Systeme mit bis zu 50% [69]. Allerdings ist dem Verlauf des Spektrums nach damit zu rechnen, dass das absolute Maximum unterhalb von 400 nm und damit außerhalb des Messbereiches liegt.

HBC-Ph- C_{12} und Perylen- C_2

Das EQE-Spektrum des OPV mit der Schichtfolge ITO / HBC-Ph- C_{12} / Perylen- C_2 / Al ist in Abbildung 6.3.13 dargestellt. Es weist mit Absolutwerten für die EQE von bis zu 0,15% eine schlechtere Quantenausbeute auf als das Bauteil mit Zn-Pc / C_{60} . Man erkennt hier jedoch noch deutlicher, dass das absolute Maximum des Spektrums unterhalb von 400 nm liegt.

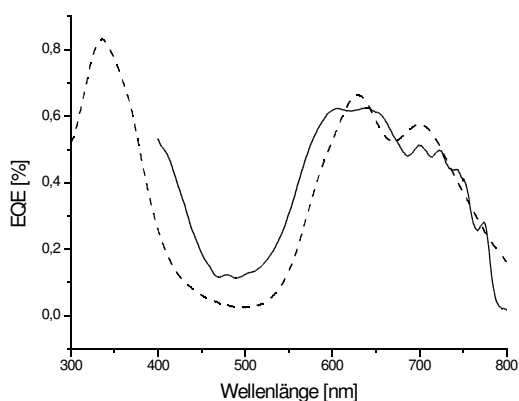


Abbildung 6.3.12: EQE-Spektrum des OPV ITO / Zn-Pc / C₆₀ / Al. Zum Vergleich: Absorption von Zn-Pc (Striche).

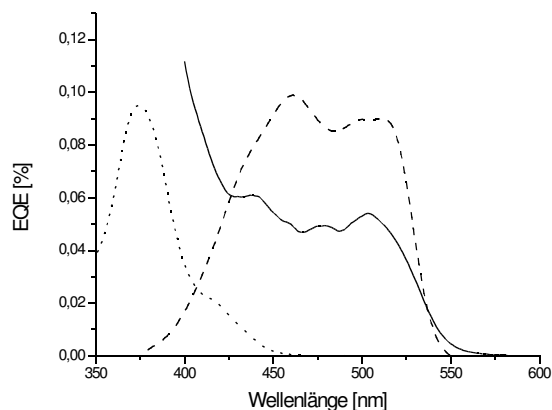


Abbildung 6.3.13: EQE-Spektrum des Bauteils mit der Schichtfolge ITO / HBC-Ph-C₁₂ / Perylen-C₂ / Al. Zum Vergleich die Absorptionen der jeweiligen Substanzen: HBC-Ph-C₁₂ (Punkte), Perylen-C₂ (Striche).

Die rückseitige Beleuchtung durch eine Goldelektrode bringt in diesem Falle neben deutlich schlechteren Absolutwerten keine wesentliche Änderung der Form des EQE-Spektrums mit sich.

HBC-C₁₀ und Perylen-C₂

Auch das EQE-Spektrum des Bauteils ITO / HBC-C₁₀ / Perylen-C₂ / Al, welches in Abbildung 6.3.14 dargestellt ist, hat sein Maximum außerhalb des Messbereiches. Im gemessenen Bereich folgt es weitgehend der Absorption des Perylenderivates.

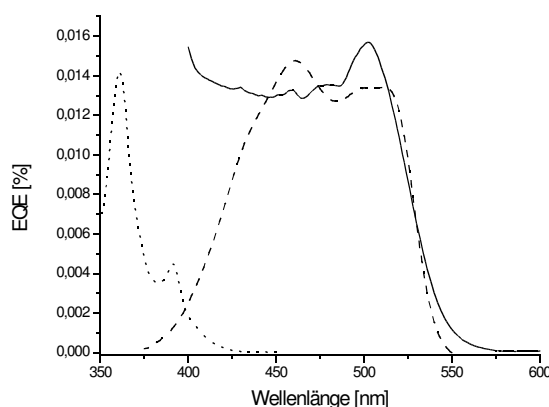


Abbildung 6.3.14: EQE-Spektrum des OPV mit der Schichtfolge ITO / HBC- C_{10} / Perylen- C_2 / Al. Die normierten Absorptionsspektren (Perylen: Striche, HBC: Punkte) dienen zum Vergleich.

Die absoluten Werte liegen mit 0,015 % deutlich unter denen des Bauteils mit HBC-Ph- C_{12} und Perylen- C_2 .

Das EQE-Spektrum des OPV mit der Schichtfolge ITO / Perylen- C_2 / HBC- C_{10} / Al ist hiervon lediglich insofern verschieden, als die Absolutwerte wiederum etwas schlechter sind.

6.3.5 Vergleichende Zusammenfassung

Um die untersuchten Systeme und deren Leistungsfähigkeit als Solarzellen untereinander vergleichen zu können, werden in Tabelle 6.3.1 die entsprechenden Daten für U_{OP} , I_{OP} , P_{OP} sowie EQE zusammengefasst.

Die dort für das System HBC-Ph- C_{12} / Perylen- C_2 aufgeführte Quantenausbeute (EQE) von 0,15 % ist deutlich kleiner als entsprechende Werte (35 %), die für ähnliche Systeme in der Literatur publiziert wurden [91]. Jedoch gibt die Tatsache, dass mit Hilfe organischer photovoltaischer Elemente solch hohe Wirkungsgrade erzeugt werden können, Anlass zur Hoffnung, dass auch die hier untersuchten Systeme durch weitere Verbesserungen deutlich effizienter werden.

Tabelle 6.3.1: Charakteristische Daten der untersuchten OPVs

System	U_{OP} [V]	I_{OP} [mA/cm²]	P_{OP} [mW/cm²]	max. EQE [%]
Zn-Pc / C ₆₀	0,17	-0,22	0,037	0,6
HBC-Ph-C ₁₂ / Perylen-C ₂	0,34	-7,8·10 ⁻⁴	2,6·10 ⁻⁴	0,15
HBC-Ph-C ₁₂ : Perylen-C ₂ (Bulk-Heteroübergang)	<0,15	>-4·10 ⁻⁴	—	0,011
Perylen-C ₂ / HBC-C ₁₀	<0,35	>-3,5·10 ⁻⁴	—	0,015
HBC-C ₁₀ / Perylen-C ₂	0,41	-1,2·10 ⁻³	5·10 ⁻⁴	0,009

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mit den zur Verfügung stehenden, mesogenen Derivaten des Perylens, Pyrens, Tetralons Triphenylens und Hexabenzocoronens organische Leuchtdioden (OLEDs) und Solarzellen (OPVs) hergestellt werden können. Hierfür wurden, unter Verwendung selbst gefertigter Teile, Anlagen entwickelt, die die reproduzierbare Herstellung dünner organischer bzw. metallischer Schichten auf ebenen Substraten ermöglichen. Es wurden thermische Aufdampfprozesse sowie „spin-coating“-Techniken angewendet und optimiert. Auf diese Weise konnten Proben hergestellt werden, die typischerweise aus 3 bis 5 Materialschichten bestanden, die jeweils weniger als 100 nm dick waren.

Die hergestellten OLEDs und OPVs wurden mit Hilfe verschiedener Verfahren elektrisch bzw. optisch charakterisiert. Neben den kommerziell erhältlichen Geräten zur Messung der Elektrolumineszenzspektren sowie der absoluten Leuchtdichten wurden viele der Messanlagen im Rahmen dieser Arbeit so weit entwickelt, dass sie in Zukunft für den geplanten, routinemäßigen Einsatz zur Verfügung stehen.

Die vier umfangreichsten, selbst aufgebauten Messanlagen sind hierbei:

- Strom-Spannungs-Kennlinien Messung von OLEDs
- Spannungsabhängige Lichtintensitätsmessung von OLEDs
- Photostromspektroskopie an Solarzellen
- Messung der Quantenausbeute von Solarzellen

Darüber hinaus wurden verschiedene Methoden vorgestellt, die die elektronische Charakterisierung der verwendeten Materialien ermöglichten. Dies sind Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS), Time-of-flight (TOF) sowie Cyclovoltammetrie (CV). Vor allem die letztgenannte Methode konnte im Rahmen der Arbeit erfolgreich durchgeführt werden und führte zur energetischen Bestimmung der HOMO-Niveaus fast aller verwendeten Substanzen.

Die Ergebnisse zeigen, dass der untersuchte Perylen-tetraethylester die günstigsten Eigenschaften für die Herstellung von OLEDs hat. Im einschichtigen Aufbau mit einer Schichtdicke von 45 nm zeigt dieses Material eine typische Diodenkennlinie, bei der ab einer Spannung von etwa 4 V Elektrolumineszenz erkennbar ist. Das Effizienzmaximum tritt bei 13 V mit etwa 0,1 lm/(W · sr) auf. Die höchste Leuchtdichte wird mit 100 Cd/m² bei einer angelegten Spannung von 15 V und einer Stromdichte von etwa 25 mA/cm² erreicht.

Auch mit den Derivaten des Pyrens, Triphenylens und Tetralons lassen sich Proben herstellen, die im ein- oder zweischichtigen Aufbau Elektrolumineszenz zeigen. Die Eigenschaften dieser Bauteile hinsichtlich der Kombination aus maximaler Leuchtdichte und Effizienz erreichen jedoch nicht die Höchstwerte des Perylen- C_2 . Im Hinblick auf die Lebensdauern der OLEDs zeichnet sich das System [ITO / Baytron-P® / Pyren- C_6 / Al] aus, welches im Experiment erst nach über 5 Stunden Betrieb unter Laboratmosphäre zerstört wurde.

Mit Hilfe der verschiedenen Materialien kann organische Elektrolumineszenz in den drei Grundfarben rot (Perylen-tetraester, Perylenimid), grün (Pyren-tetraester) und blau (Triphenylen-triester, Tetralon-Cyclotrimere) erzeugt werden. Durch geeignete Kombination verschiedener Emitttermaterialien kann eine Mischfarbe erzeugt werden, die den Eindruck „weißer“ Lichtemission vermittelt.

Erste Ergebnisse im Bereich organischer Solarzellen zeigen, dass auch für die Herstellung dieser Bauteile der Perylen-tetraethylester geeignet ist, sofern er mit einem Elektronendonator kombiniert wird. Dafür wurden in diesem Fall Hexa-*peri*-Hexabenzocoronene (HBC) verwendet. Die insgesamt günstigsten Eigenschaften zeigte in den Versuchen der Aufbau [ITO / HBC- C_{10} / Perylen- C_2 / Al], bei dem 3,7-dimethyloctyl-substituiertes HBC verwendet wurde. Im Falle optimaler Betriebsparameter liefert eine solche Solarzelle bei einer Ausgangsspannung von 0,41 V eine Flächenleistung von etwa 5 mW/m². Bei Anregung mit monochromatischem Licht geeigneter Wellenlänge lassen sich mit den untersuchten Systemen maximal externe Quantenausbeuten (EQE) von 0,15 % erreichen. Unter Verwendung von weißem Licht wird ein Wert von $2,2 \cdot 10^{-4}$ % gefunden.

Ausblick

Mit den im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Anlagen zur Herstellung und Charakterisierung von OLEDs und OPVs besteht nunmehr die Möglichkeit, die Eignung neuer Substanzen vergleichsweise schnell und unkompliziert zu testen. Um diese Methoden zu optimieren, sollte jedoch in Zukunft durch ein geeignetes Probentransfersystem der Kontakt der Proben mit Umgebungsluft verhindert werden.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass viele der untersuchten Substanzen, insbesondere die Perylen-tetraethylester, zur Herstellung von OLEDs geeignet

sind, sollte der Aspekt der Mesogenität dieser Substanzen verstärkt in den Vordergrund der Untersuchungen treten. Hier ist vor allem die Orientierung der diskotischen Moleküle nach dem Aufdampfprozess ungeklärt geblieben. Röntgendiffraktometrische Messungen unter Nutzung von Synchrotronstrahlung könnten diesbezüglich neue Aufschlüsse bringen. Die gezielte Beeinflussung der Molekülorientierung, etwa durch Tempern der Schichten oder durch Vorbehandlungen der Substrate, könnte dann ebenfalls untersucht werden. Vor allem die Auswirkungen der Orientierung auf die elektrooptischen Eigenschaften der Bauteile wäre von großem Interesse im Hinblick auf die Frage, ob Flüssigkristalle die besseren organischen Halbleiter (im Vergleich zu konjugierten Polymeren) sind.

Daneben sind allerdings noch eine Reihe weiterer, teilweise grundlegender Vorgänge und Eigenschaften der OLEDs ungeklärt geblieben. So könnte mit intensiven, systematischen Messreihen der Frage nach den vorliegenden Ladungsinjektions- und -transportmechanismen nachgegangen werden. Auf diesem Wege könnte auch eine weitere Optimierung der Strukturen (vor allem hinsichtlich der Schichtdicken) vorgenommen werden.

Durch kombinatorische Testmethoden können beispielsweise Zweischichtsysteme hergestellt werden, auf denen die beiden organischen Substanzen übereinander aufgedampft werden und die Schichtdicken jeweils eine lineare Rampe beschreiben [47]. Die Steigrichtungen dieser beiden Rampen verlaufen dabei orthogonal zueinander. Auf dem Substrat wird schließlich ein Raster von Testpunkten durch Aufbringen von Metallkathoden erzeugt. Die Charakterisierung der einzelnen Punkte liefert schnell eine zuverlässige Aussage darüber, welche Kombination der Schichtdicken der beiden Materialien die günstigste ist. Die Entwicklung einer solchen kombinatorischen Testmethode ist im Rahmen dieser Arbeit weitgehend abgeschlossen worden. Das Verfahren ist jedoch noch nicht zum Einsatz gekommen.

Erste Ergebnisse im Bereich der organischen Solarzellen zeigen, dass auch hier ein Potential vorhanden ist, welches durch nachfolgende Untersuchungen ausgeschöpft werden kann.

Dabei sollte zunächst die Optimierung der Strukturen und hier vor allem der Schichtdicken (z. B. durch die beschriebene kombinatorische Testmethode) im Vordergrund stehen. Auch Einschichtsysteme mit Substanzgemischen (Bulk-Heteroübergänge), welche theoretisch die günstigeren Eigenschaften versprechen, sollten hierbei intensiv untersucht werden. Auf diese Weise wurden bereits Solarzellen mit ähnlichen Verbindungen hergestellt, welche signifikant höhere Effizienzen gezeigt haben [91]. Dabei ist jedoch auch unklar geblieben, welchen Einfluss die Mesogenität in diesem Zusammenhang hat.

8. Anhang

A. Verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
A	Akzeptor
AD	analog → digital
AFM	<i>atomic force microscope</i> , Kraftfeldmikroskop
CCD	<i>charge coupled device</i> , ladungsgekoppeltes Halbleiterbauelement (zur Photonendetektion)
col	hexagonal columnar
CV	Cyclovoltammetrie
D	Donator
DA	digital → analog
EL	Elektrolumineszenz
EQE	externe Quanteneffizienz (auch IPCE)
FN	Fowler-Nordheim-
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
IP	Ionisationspotenzial
IPCE	<i>incident photon to current efficiency</i> , externe Quanteneffizienz (auch EQE)
iso	isotrop flüssig
ITO	<i>indium-tin-oxide</i> , Indium-Zinn-Oxid
kr	kristallin
$\lambda_{1/2}$	Halbwertsbreite (eines spektroskopischen Peaks)
LCD	<i>liquid crystal display</i> , Flüssigkristallanzeige
LED	<i>light emitting diode</i> , Leuchtdiode
LF	Leitfähigkeit
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
NHE	Normalwasserstoffelektrode
OLED	<i>organic light emitting diode</i> , organische Leuchtdiode
OPV	<i>organic photovoltaic element</i> , organische Solarzelle
PL	Photolumineszenz
qFN	quasi-Fermi-Niveau
SCLC	<i>space charge limited current</i> , raumladungsbegrenzter Strom
TCLC	<i>trap charge limited current</i> , fallenladungsbegrenzter Strom
TFSCLC	<i>trap free space charge limited current</i> , fallenfreier raumladungsbegrenzter Strom
TFT	<i>thin film transistor</i> , Dünnschichttransistor-(Flachbildschirm)
TOF	<i>time of flight</i>
UPS	Ultraviolett-Photonenemissionsspektroskopie

B. Physikalische Größen und Konstanten

Zeichen	Bedeutung
A	Richardson Konstante (Materialkonstante)
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ($2,998 \cdot 10^8$ m/s)
γ	Austrittswahrscheinlichkeit für Photonen aus einem Bauteil
D	Diffusionskoeffizient für Ladungsträger
d	Schichtdicke bzw. Moleküldurchmesser
E	elektrische Feldstärke
E_F	Fermi-Energie
E_g	Bandlücke im Halbleitermaterial
e	elektrische Elementarladung ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C)
ϵ_0	elektrische Feldkonstante ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m)
ϵ_r	Permittivitätszahl / Dielektrizitätszahl
g	Entartungsfaktor monoenergetischer Fallen
h	Planck-Konstante ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J s)
η	Effizienz
I	Strom
j	Stromdichte
k_B	Boltzmann-Konstante ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K)
\bar{l}	mittlere freie Weglänge
λ	Wellenlänge
μ	Ladungsträgermobilität
N	Zustandsdichte
n	Ladungsträgerdichte bzw. Brechungsindex
P	Wahrscheinlichkeit bzw. Leistung
p	Druck
Φ	Austrittsarbeit / Energiebarriere bzw. Lichtstrom
q	einfache Ladung eines Ladungsträgers
R	Widerstand
r_C	Coulomb-Einfangradius
Σ	Leitfähigkeit, hier: differentielle Leitfähigkeit
T	Temperatur
t	Zeit
U	Spannung
x	Ortskoordinate innerhalb eines Bauteils
x, y	Farbkoordinaten
χ	Ionisationspotential von organischen Halbleitern
Ψ	Potentialverlauf

C. Fotos von Bauteilen und Anlagen

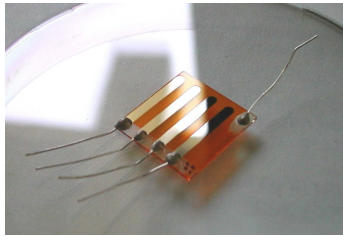


Bild 1:

Typische Bauform einer OLED bzw. eines OPV. Oben sind vier Al-Streifen als Elektroden mit angeklebten Kontakten zu erkennen. Lichtemission (OLED) bzw. Anregung (OPV) erfolgt auf der Unterseite.

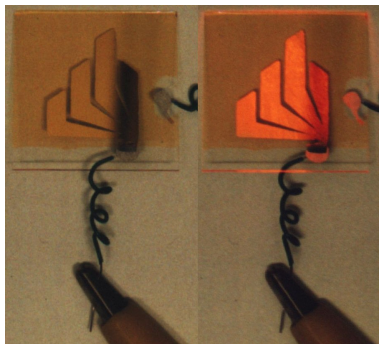


Bild 2:

OLED in Form des Logos der Universität Paderborn.

Links: ausgeschaltet, rechts: eingeschaltet.
(Der dunklere Streifen am rechten Rand der OLED wird durch Schattenwurf bei der Aufnahme hervorgerufen.)



Bild 3:

Spin-Coater Model P6700 im Betrieb beim Beschichten eines Glassubstrates.

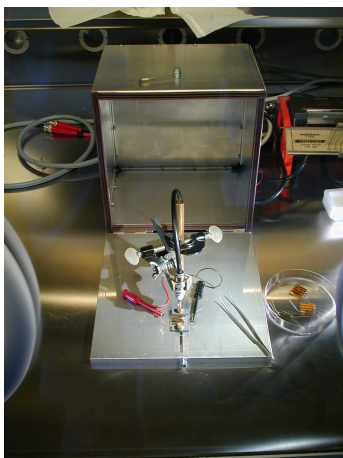
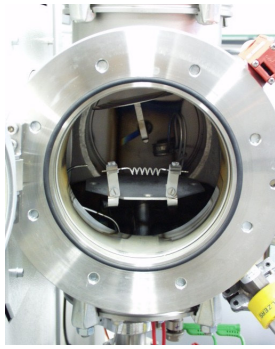
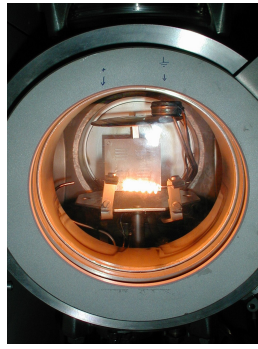


Bild 4:

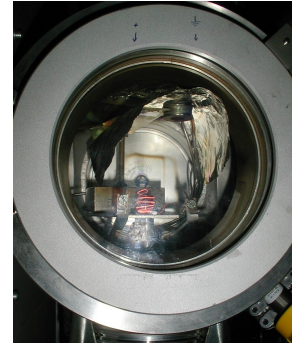
Verschließbarer Metallkasten innerhalb der Handschuhbox zur Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien ohne störenden Einfluss von Umgebungslicht. An der Klemme ist die aufgehängte Photodiode erkennbar.



a)



b)



c)

Bild 5: Hochvakuumanlage des Typs PLS 160:

- a) mit geöffneter Rezipiententür. Vorbereitet zum Aufdampfen von Metall.
- b) im Betrieb beim Aufdampfen von Metall. Die Maske zur Strukturierung der Metallelektroden ist im Hintergrund erkennbar.
- c) im Betrieb beim Aufdampfen von organischem Material. Im oberen Bereich des Rezipienten erkennt man den Substrathalter mit Glassubstrat. Daneben befindet sich der Schwingquarz-Schichtdickenmesser. Mittig im Bild befindet sich die Quelle mit glühendem Heizdraht.

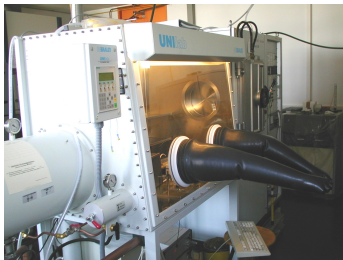


Bild 6:

Handschuhbox zur sauerstoff- und wasserfreien Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien und zur Lagerung von Bauteilen.



Bild 7:

Hochvakuumanlage des Typs Classic 500. Linker Teil: Edelstahltür des Rezipienten, rechter Teil: Steuerung der Anlage und Stromquelle für thermischen Verdampfer.

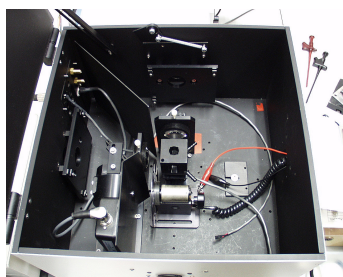
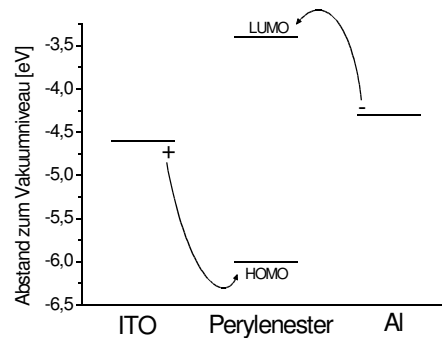
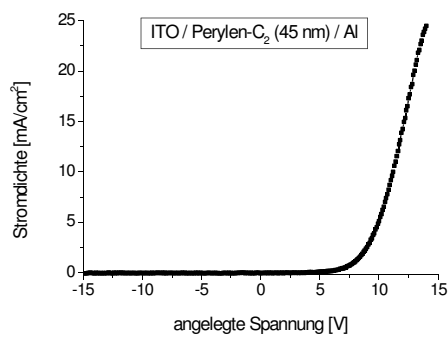


Bild 8:

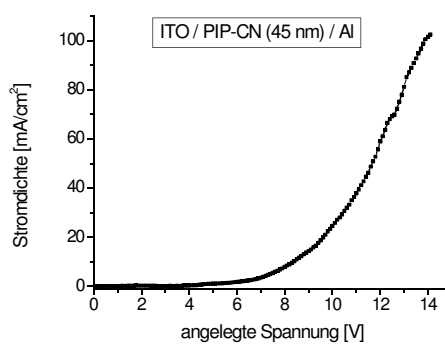
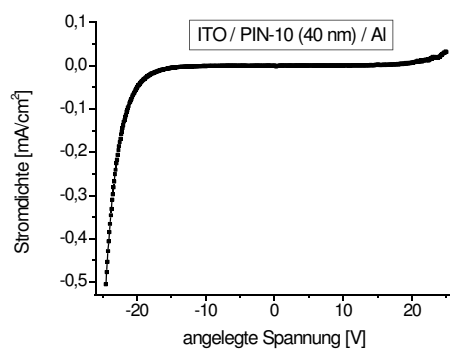
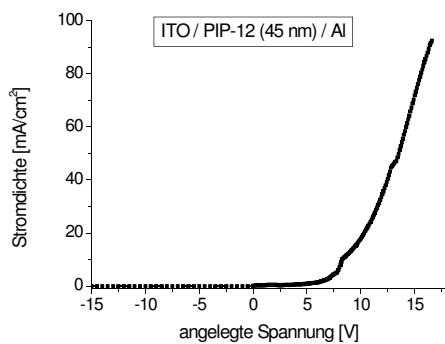
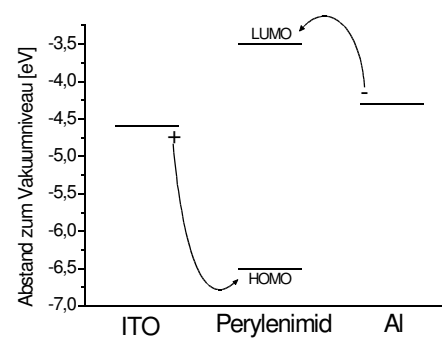
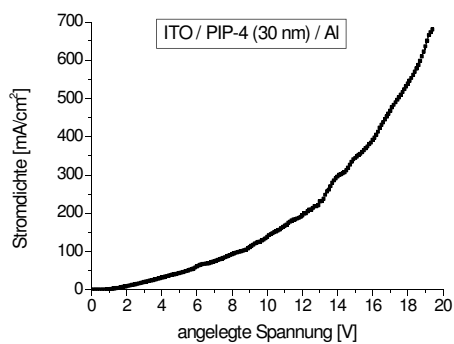
Messraum für Photostromspektroskopie. Strahlengang: von links nach rechts. Die Probe wird am zentralen Metallblock befestigt. Davor ist der Chopper erkennbar. Von rechts werden die Messleitungen hineingeführt.

D. Strom-Spannungs-Kennlinien und Energiediagramme

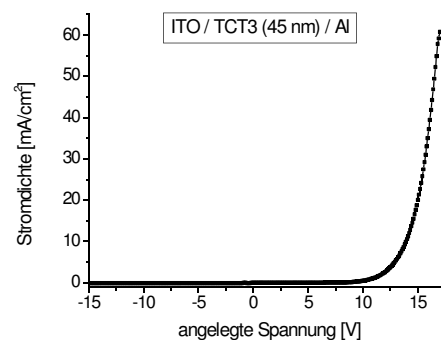
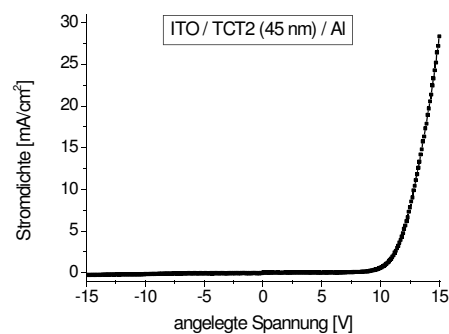
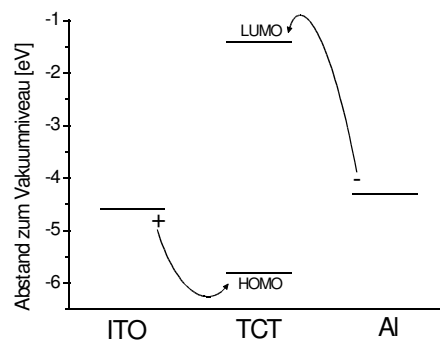
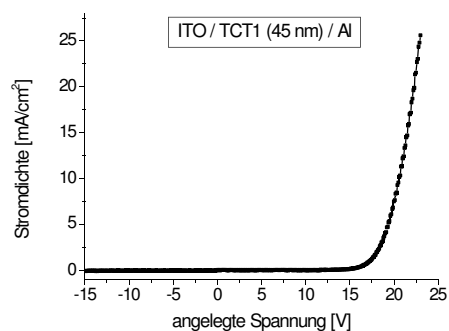
D.1



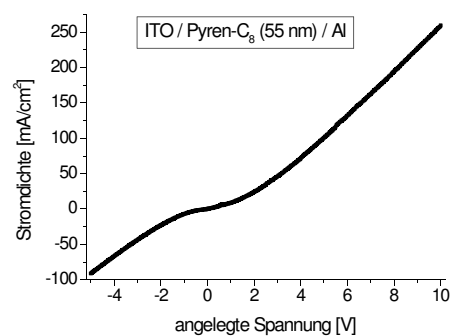
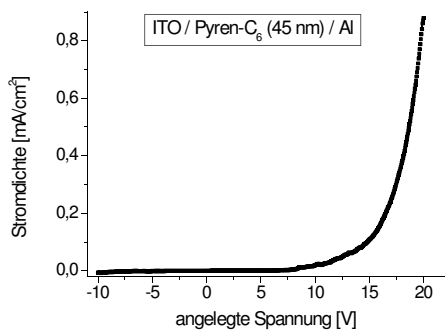
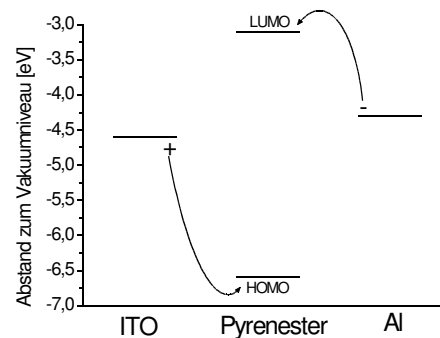
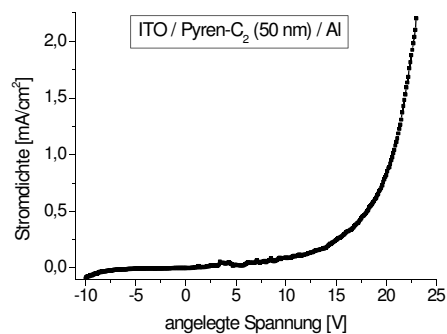
D.2



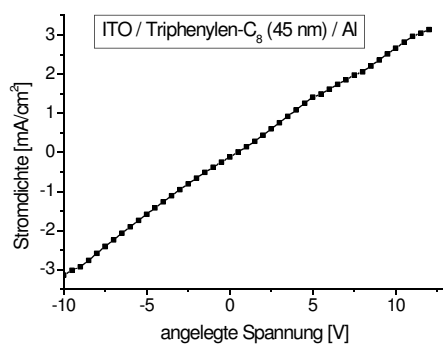
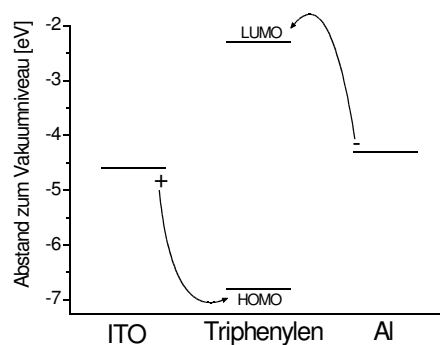
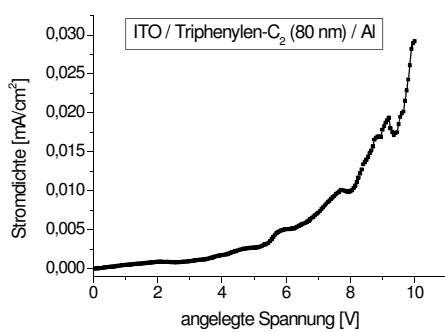
D.3



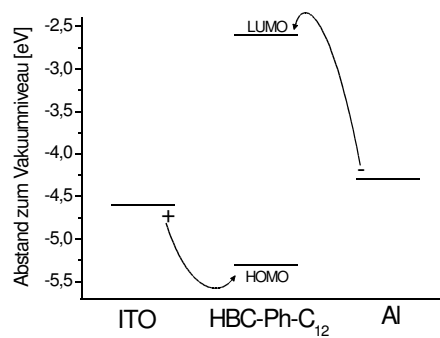
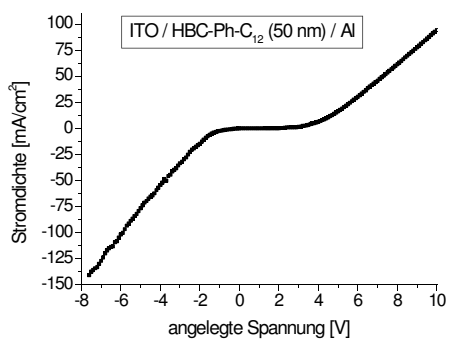
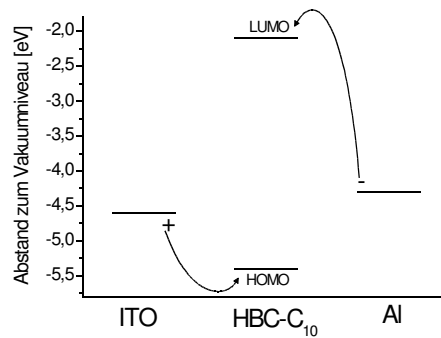
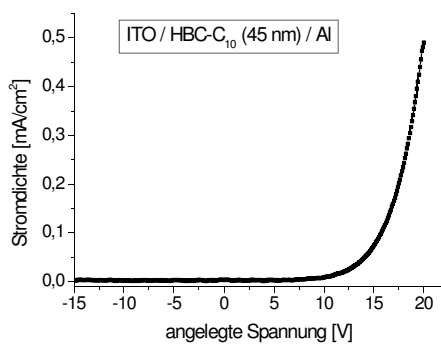
D.4



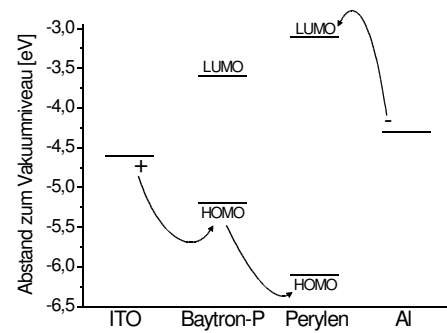
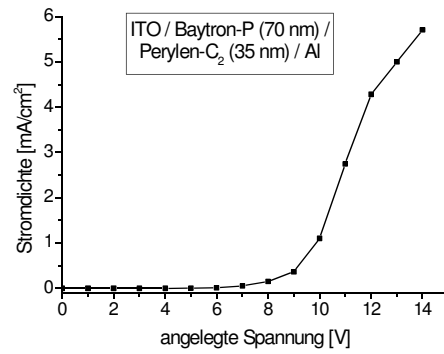
D.5



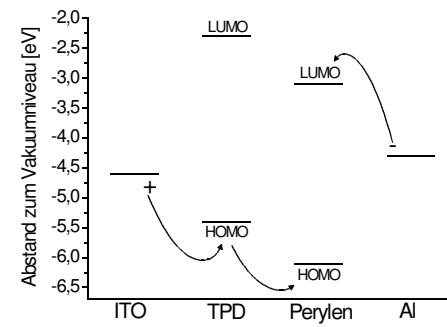
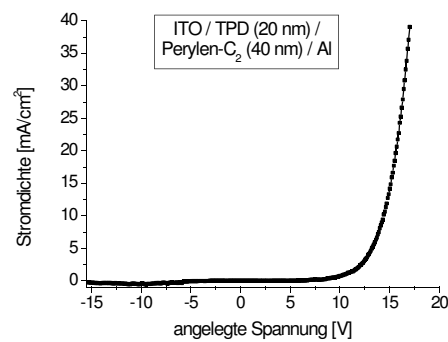
D.6



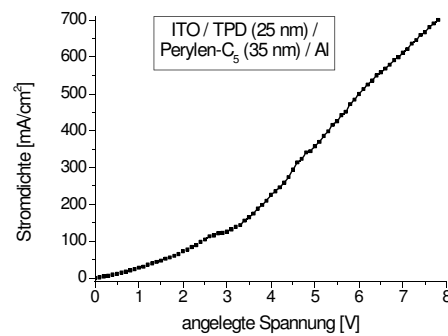
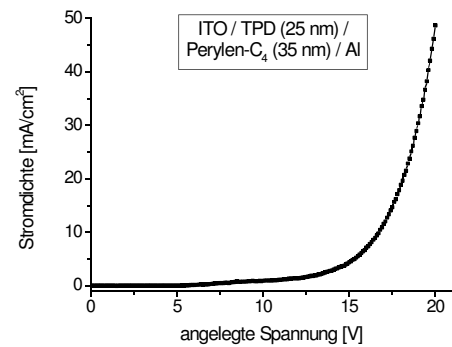
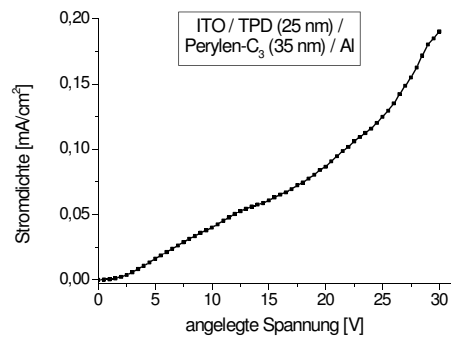
D.7



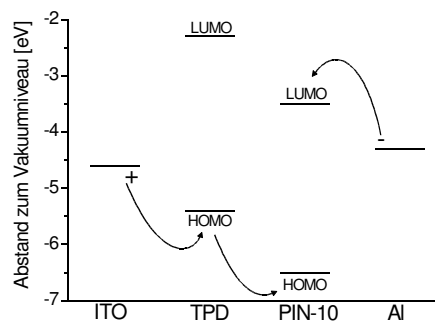
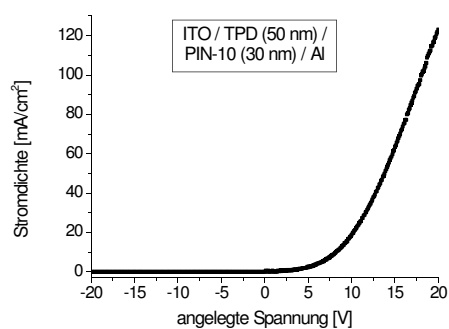
D.8



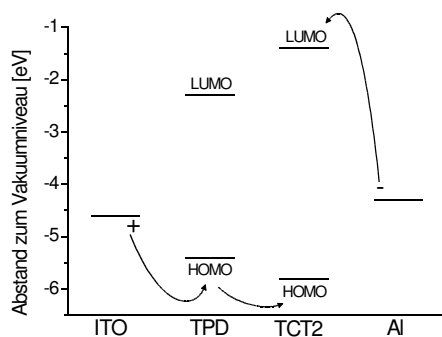
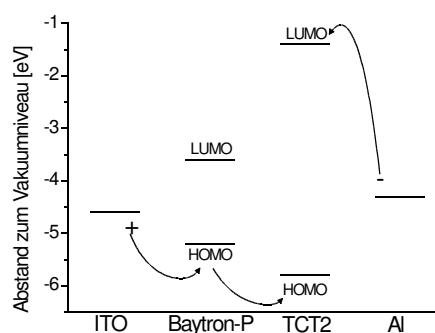
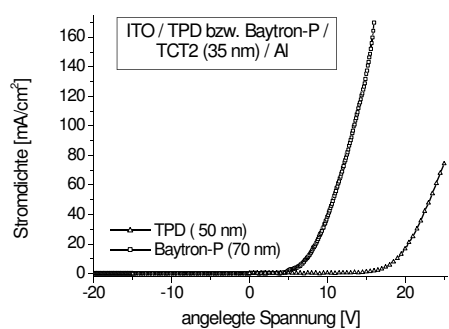
D.9



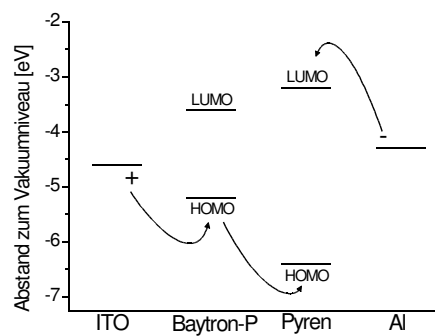
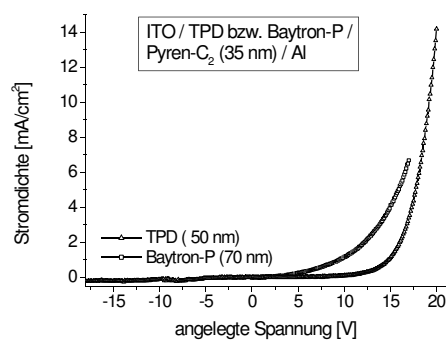
D.10

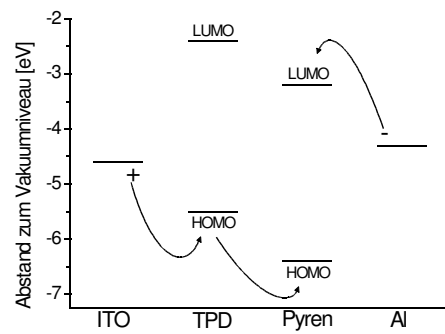


D.11

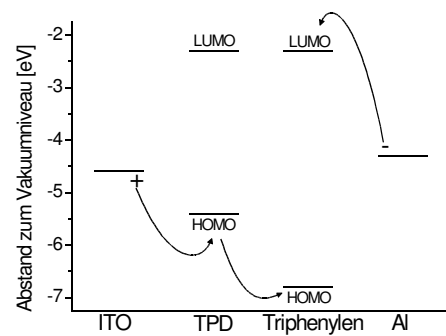
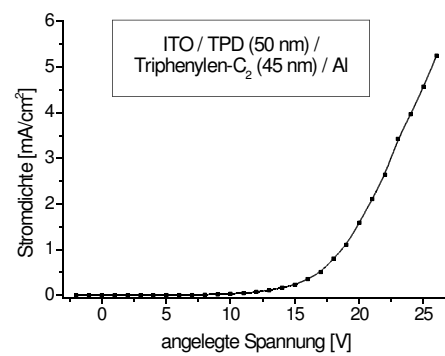


D.12

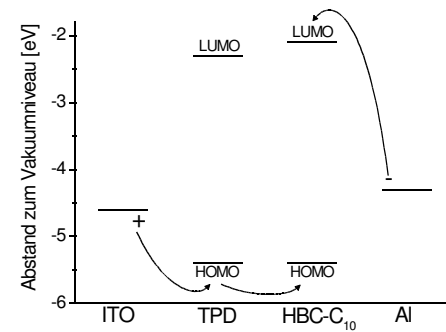
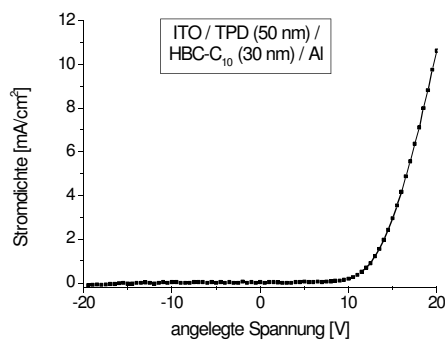




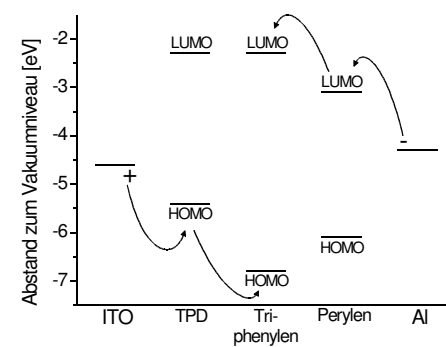
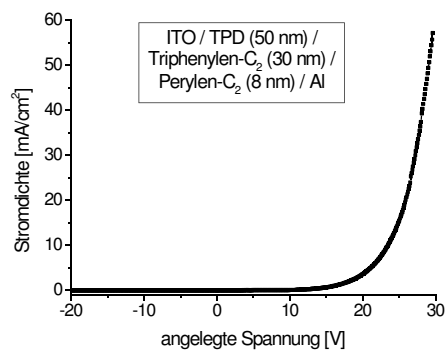
D.13



D.14



D.15



E. Veröffentlichungen im Rahmen der Arbeit

Internationale Fachzeitschriften

Angewandte Chemie, **2001**, 113, No.11, 2119-2122

Hassheider, Benning, Kitzerow, Achard, Bock

„Color-Tuned Electroluminescence from Columnar Liquid Crystalline Alkyl Arenecarboxylates“

Liquid Crystals, **2001**, 28, No.7, 1105-1113

Benning, Hassheider, Keuker-Baumann, Bock, Della Sala, Frauenheim, Kitzerow

„Absorption and luminescence spectra of electroluminescent liquid crystals with triphenylene, pyrene and perylene units“

Molecular Crystals / Liquid Crystals, 07/2002 zur Publikation eingereicht

Haßheider, Benning, Lauhof, Kitzerow

„Organic hetero junction solar-cells made of discotic, mesogenic materials“

Posterpräsentationen

18th International Conference on Liquid Crystals (ILCC)

24. - 28.07.2000, Sendai, Japan

2nd Chemistry and Characterization of Mesophase Materials (CCMM)

17. - 19.09.2000, Bayreuth

6th European Conference on Liquid Crystals (ECLC)

25. - 30.03.2001, Halle (Saale)

30th Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle

20. - 22.03.2002, Freiburg

19th International Conference on Liquid Crystals (ILCC)

30.06. - 05.07.2002, Edinburgh, Großbritannien

Populärwissenschaftliche Artikel

Ergebnisse dieser Arbeit wurden auch in der Paderborner Universitätszeitschrift (PUZ) vorgestellt:

2000, Ausgabe 2, S. 30, „Wo Physik und Chemie voneinander lernen“

2001, Ausgabe 1, S. 26: „Leuchtdiode auf der Basis von Flüssigkristallen“

Die Ausgaben der „PUZ“ können unter folgender Internetadresse eingesehen werden:
<http://hrz.uni-paderborn.de/hochschulmarketing/puz/>

9. Literatur

- [1] Mentley, *The market potential for organic light-emitting diode displays*, Mai 1999, Cambridge Display Technologies (CDT): www.cdtltd.co.uk (Stand: 30.01.2001)
- [2] Helfrich, Schneider, *Physical review Letters*, 1965, **14**, No.7, 229-231
- [3] Tang, vanSlyke, *Applied Physics Letters*, 1987, **51**, No.12, 913-915
- [4] Burroughes, Bradley, Brown, Mackay, Friend, Burns, Holmes, *Nature*, 1990, **347**, 539-541
- [5] Sheats, Andoniadis, Hueschen, Leonard, Miller, Moon, Roitman, Stocking, *Science*, 1996, **273**, 884-888
- [6] Friend, *Bericht von Cambridge Display Technology (CDT)*, Mai 1999, Homepage von Cambridge Display Technologies: www.cdtltd.co.uk, (Stand: 30.01.2001)
- [7] Poetsch, Weber, Derow, *Deutsches Patent*, DE198 09 944, 01.10.1998
- [8] Zyung, Jung, Choi, *US Patent*, US 5 876 786, 02.03.1999
- [9] Okada, Mizutani, Tsuboyama, Takiguchi, Moriyama, *Europäisches Patent*, EP 1 089 596 A2, 04.04.2001
- [10] Forrest, Burrows, Thompson, *Chemistry & Industry*, **1998**, 12, 1022-1026
- [11] Adam, Schuhmacher, Simmerer, Häussling, Siemensmeyer, Etzbach, Ringsdorf, Haarer, *Nature*, 1994, **371**, 141-143
- [12] Christ, Glösen, Greiner, Kettner, Sander, Stümpflen, Tsukruk, Wendorff, *Advanced Materials*, 1997, **9**, No.1, 48-52
- [13] Stapf, Stümpflen, Wendorff, Spohn, Möbius, *Liquid Crystals*, 1997, **23**, No.4, 613-617
- [14] Seguy, Destruel, Bock, *Synthetic Metals*, 2000, **111/112**, 15-18
- [15] Stöbel, *Elektroneninjizierende Kontakte für organische Leuchtdioden (OLEDs)*, Shaker Verlag Aachen, 1999, ISBN: 3-8265-7092-8
- [16] Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, Fachbuchverlag Leipzig/Köln, 14. Auflage, 1994
- [17] Yu, Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin, 1999
- [18] Groß, *Poly(4,4'-dimethoxybithiophen)-Filme als polymere Anoden mit variabler Austrittsarbeit*, Dissertation: Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001
- [19] Gregg, Kim, *Journal of Physical Chemistry*, 1994, **98**, 2412-2417
- [20] Katsusaka, Ohta, Yamamoto, *Posterpräsentation International Liquid Crystal Conference 2000, Sendai*
- [21] Yakovlev, Zolin, *Synthetic Metals*, 1997, **91**, 205-206
- [22] Sander, Stümpflen, Wendorff, Greiner, *Macromolecules*, 1996, **29**, 7705-7708
- [23] Contoret, Farrar, Jackson, Khan, May, O'Neill, Nicholls, Kelly, Richards, Guillon, Wu, Fanahashi, Hanna, Lin, Ko, Sheu, Ogawa, Uchida, Miyashita, Kosugi, *Tagungsband zur International Liquid Crystal Conference 2000, Sendai*, 24D-161-P
- [24] Nalwa, Nguyen, Molinie, Destruel, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Volume 10, Chapter 1, Academic Press, 2001
- [25] Spreitzer, Becker, Kluge, Kreuder, Schenk, Demandt, Schoo, *Advanced Materials*, 1998, **10**, No.16, 1340-1343

- [26] Kraft, Grimsdale, Holmes, *Angewandte Chemie*, 1998, **110**, 416-443
- [27] Aziz, Popovic, Hu, Hor, Xu, *Science*, 1999, **283**, 1900-1902
- [28] Greczmiel, Pösch, Schmidt, Strohriegl, Buchwald, Meier, Schwoerer, *Macromolecular Symposium*, 1996, **102**, 371
- [29] Haßheider, Benning, Kitzerow, Achard, Bock, *Angewandte Chemie*, 2001, **113**, No.11, 2119-2122
- [30] Lenk, Gellert (Hrsg.), *Fachlexikon ABC Physik*, Verlag Harry Deutsch Zürich / Frankfurt aM, Lizenzausgabe, 1974
- [31] Gerthsen, Vogel, *Physik*, Springer-Verlag Berlin / Heidelberg / New York, 17. Auflage, 1993
- [32] Kao, Hwang, *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press Ltd. Oxford, 1981, International Series in the Science of Solid State, Volume 14
- [33] Pope, Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, 2. Auflage, 1999
- [34] Matsumura, Akai, Saito, Kimura, *Journal of Applied Physics*, 1996, **79**, No.1, 264-268
- [35] Adachi, Ohshita, Kunai, Okita, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, **38**, 2148-2149
- [36] Fowler, Nordheim, *Royal Society Proceedings A*, 1928, **119**, 173-181
- [37] Parker, *Journal of Applied Physics*, 1994, **75**, 1656
- [38] Yang, Pei, Heeger, *Synthetic Metals*, 1996, **78**, 263-267
- [39] Hirose, Soukiassian, Kahn, Aristov, Bulovic, Forrest, *Physical Review B*, 1996, **54**, No.19, 13748-13758
- [40] Stöbel, Staudigel, Steuber, Blässing, Simmerer, Winnacker, Neuner, Metzdorf, Johannes, Kowalsky, *Synthetic Metals*, 2000, **111/112**, 19-24
- [41] Brütting, Berleb, Mückl, *Organic Electronics*, 2001, **2**, 1-36
- [42] Park, Lee, Song, Seoul, *Current Applied Physics I*, 2001, 116-120
- [43] Stolka, Yanus, Pai, *Journal of Physical Chemistry B*, 1984, **88**, 4707-4714
- [44] Gill, *Journal of Applied Physics*, 1972, **43**, 5033-5040
- [45] Stolka, Yanus, Pai, *Journal of Physical Chemistry B*, 1984, **88**, 4714-4717
- [46] Burrows, Forrest, *Applied Physics Letters*, 1994, **64**, No.17, 2285-2287
- [47] Schmitz, Thelakkat Schmidt, *Advanced Materials*, 1999, **11**, No.10, 821-826
- [48] Scott, Brock, Slem, Ramos, Milliaras, Carter, Bozano, *Synthetic Metals*, 2000, **111/112**, 289-293
- [49] Kalinowski, Camaioni, Di Marco, Fattori, Giro, *International Journal of Electronics*, 1996, **81**, No.4, 377-400
- [50] Adam, Closs, Frey, Funhoff, Haarer, Ringsdorf, Schuhmacher, Siemensmeyer, *Physical Review Letters*, 1993, **70**, No.4, 457-460
- [51] Bleyl, Erdelen, Etzbach, Paulus, Schmidt, Siemensmeyer, Haarer, *Molecular Crystals / Liquid Crystals Section A*, 1997, **299**, 145-156
- [52] Haarer, Adam Simmerer, Closs, Funhoff, Häussling, Siemensmeyer, *Molecular Crystals / Liquid Crystals*, 1994, **252**, 155-164
- [53] Bleyl, *Eindimensionaler Ladungstransport in thermisch und mechanisch stabilisierten Flüssigkristallen*, Dissertation: Uni Bayreuth, 1998

- [54] Forrest, *Chemical Reviews*, 1997, **97**, No.6, 1793-1896
- [55] Albrecht, Bässler, *Physica Status Solidi (B)*, 1995, **191**, 455-459
- [56] Albrecht, Bässler, *Chemical Physics*, 1995, **159**, 207-214
- [57] Crone, Campbell, Davids, Smith, *Applied Physics Letters*, 1998, **73**, No.21, 3162-3164
- [58] Garbuzov, Bulovic, Burrows, Forrest, *Chemical Physics Letters*, 1996, **249**, 433-437
- [59] Greenham, Friend, Bradley, *Advanced Materials*, 1994, **6**, No.6, 491-494
- [60] Matterson, Salt, Barnes, Samuel, *Synthetic Metals*, 1999, **101**, 250-251
- [61] Hilleringmann, persönliche Mitteilung (ellipsometrische Messung)
- [62] Decker, Fa. Hella Hueck & Co., Vortrag zur Eröffnung des „Kompetenznetzwerkes LED in NRW“, Düsseldorf, 22.11.2001
- [63] Meerholz, Müller, *Advanced Functional Materials*, 2001, **11**, No.4, 251-253
- [64] Brabec, Sariciftci, *Internetpublikation*: www.datenwerk.at/arge_ee/verz/artikel/pv17.html (Stand: 11.01.2000)
- [65] Sariciftci, Smilowitz, Heeger, Wudl, *Science*, 1992, **258**, 1474-1476
- [66] Kessler, *Applied Physics A*, 1998, **67**, 125-133
- [67] Yonehara, Pac, *Thin Solid Films*, 1996, **278**, 108-113
- [68] Rostalski, Meissner, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, **61**, 87-95
- [69] Brabec, Sariciftci, Hummelen, *Advanced Functional Materials*, 2001, **11**, No.1, 15-26
- [70] Pannemann, *Herstellung und Charakterisierung organischer photovoltaischer Dünnschichten*, Diplomarbeit, Physik Universität Oldenburg, 2001
- [71] Winder, *Sensitization of low Bandgap Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells*, Diplomarbeit, Technische Chemie Universität Linz (LIOS), 2001
- [72] Yu, Gao, Hummelen, Wudl, Heeger, *Science*, 1995, **270**, 1789-1791
- [73] Shaheen, Brabec, Sariciftci, Padinger, Fromherz, Hummelen, *Applied Physics Letters*, 2001, **78**, No.6, 841-843
- [74] Brabec, Sariciftci, Cravino, Meissner, Fromherz, Rispen, Sanchez, Hummelen, *Advanced Functional Materials*, 2001, **11**, No.5, 374-380
- [75] *Deutsche Norm*, DIN 5031, Teil 3
- [76] Commission internationale de l'éclairage, *Technical Report of CIE No. 18.2*, Wien, 1983 (ISBN: 92-9034-018-5)
- [77] Zhu, Zhang, Guenther, Jin, *Thin Solid Films*, 2000, **363**, 314-317
- [78] Böhler, Dirr, Johannes, Ammermann, Kowalsky, *Synthetic Metals*, 1997, **91**, 95-97
- [79] Seguy, Destruel, Bock, Jolinat, Mamy, Allouchi, Courseille, Cotrait, *ChemPhysChem*, 2001, No.7, 448-452
- [81] Zhou, Pfeiffer, Blochwitz, Werner, Nollau, Fritz, Leo, *Applied Physics Letters*, 2001, **78**, No. 4, 410-412
- [82] Software: „Spartan Pro“ für Windows
- [83] Schöbel, *UV-Photoelektronenspektroskopie zur Untersuchung von Schichtgrenzen und Kontakten in organischen Leuchtdioden*, Cuvillier Verlag, Göttingen, 1. Auflage, 2001
- [84] Briggs, *Handbook of x-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, Verlag Heyden, London, 1977

- [85] Chkoda, Heske, Sokolowski, Umbach, Steuber, Staudigel, Stöbel, Simmerer, *Synthetic Metals*, 2000, **111/112**, 315-319
- [86] Bard, Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York, 1980
- [87] Hamann, Vielstich, *Elektrochemie*, Verlag Wiley-VCH Weinheim, 3. Auflage, 1998
- [88] Speiser, *Chemie in unserer Zeit*, 1981, **15**, No.2, 62-67
- [89] Heinze, *Angewandte Chemie*, 1984, **96**, No.11, 823-916
- [90] Pommerehne, Vestweber, Guss, Mahrt, Bässler, Porsch, Daub, *Advanced Materials*, 1995, **7**, No.6, 551-554
- [91] Schmidt-Mende, Fechtenkötter, Müllen, Moons, Friend, MacKenzie, *Science*, 2001, **293**, 1119-1122
- [92] Tietze, Schenk, *Halbleiter Schaltungstechnik*, Springer Verlag Berlin, 10. Auflage, 1993, S. 366ff
- [93] Kitzerow, Software für DOS-PC
- [94] Rostalski, Meissner, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, **63**, 37-47
- [95] Benning, Haßheider, Keuker-Baumann, Bock, Della Sala, Frauenheim, Kitzerow, *Liquid Crystals*, 2001, **28**, No.7, 1105-1113
- [96] Benning, persönliche Mitteilung
- [97] van de Craats, Warman, Fechtenkötter, Brand, Harbison, Müllen, *Advanced Materials*, 1999, **11**, No.17, 1469-1472
- [98] Fechtenkötter, Tchegotareva, Watson, Müllen, *Tetrahedron*, 2001, **57**, 3769-3783
- [99] Toguchi, Morioka, Ishikawa, Oda, Hasegawa, *Synthetic Metals*, 2000, **111/112**, 57-61
- [100] Weinfurter, Fulikawa, Tokito, Taga, *Applied Physics Letters*, 2000, **76**, No.18, 2502-2504
- [101] Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience London, 1970
- [102] Zhao, Li, Hong, Liang, Zhao, Peng, Liu, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, **38**, No.1a/b, L46-L48
- [103] McGehee, Bergstedt, Zhang, Saab, O'Regan, Bazan, Srdanov, Heeger, *Advanced Materials*, 1999, **11**, No.16, 1349-1354
- [104] Hu, Matsumura, Wang, Jin, *Japanese Journal of applied physics*, 2000, **39**, 6445-6448
- [105] Popovic, Xie, Hu, Hor, Fork, Anderson, Tripp, *Thin Solid Films*, 2000, **363**, 6-8
- [106] Zou, Yahiro, Tsotsui, *Synthetic Metals*, 1997, **91**, 191-193
- [107] Lin, Jenekhe, Young, Borsenberger, *Applied Physics Letters*, 1996, **70**, No.15, 2052-2054
- [108] Seguy, Jolinat, Destruel, Farenc, Bock, Mamy, Ip, Nguyen, *Journal of Applied Physics*, 2001, **89**, No.10, 5442-5448
- [109] Strohmriegl, persönliche Mitteilung
- [110] Technische Daten zu LCD-Flachbildschirmen, Internet-Homepage der Firma Iiyama: www.iiyama.de (Stand: 23.05.2002)
- [111] Murata, Ito, Takahashi, Hoffman, *Applied Physics Letters*, 1996, **68**, No.3, 427-429
- [112] Tsuzuki, Shirota, Rostalski, Meissner, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, **61**, 1-8