

# **Polarisierte Lumineszenz mesogener Halbleiter**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften  
der Universität Paderborn genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

von Diplom-Chemiker

**Marcus Lauhof**

aus Volkmarsen

Paderborn 2008

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 2001 bis März 2008 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Heinz-Siegfried Kitzerow im Fachgebiet Physikalische Chemie der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn.

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinz-Siegfried Kitzerow
2. Gutachter: Prof. Dr. Claudia Schmidt

Die Arbeit wurde eingereicht am: 25.03.2008

Tag der mündlichen Prüfung: 21.05.2008

Meinen Eltern  
in Dankbarkeit gewidmet

Herrn **Prof. Dr. Kitzerow** danke ich für die interessante Aufgabenstellung, seine intensive Betreuung und die stete Diskussionsbereitschaft. Mein besonderer Dank gilt ihm dafür, dass er mein „Nein“ nicht akzeptiert hat.

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

Des Weiteren möchte ich mich bei folgenden Personen bedanken:

- unseren Kooperationspartnern vom Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg, **Felix Scheliga** und **Prof. Dr. Emma Thorn-Csany**, für die Bereitstellung der Oligo(*p*-Phenylene-Vinylenen),
- Herrn **Prof. Dr. Hilleringmann** für die Bereitstellung des Halbleiter-Analysators,
- **Dr. Stephan Benning** für die enge Zusammenarbeit und die Hilfe bei den Messungen mit dem AFM und dem Fluoreszenz-Spektrometer.
- **Dr. Andreas Hoischen** und Herrn **Oesterhaus** für die Hilfe bei allen elektronischen Angelegenheiten im Allgemeinen und für die Fertigung der Steuerung des drehbaren Probenhalters im Besonderen,
- Den Mitarbeitern der **mechanischen Werkstatt** für die Beratung beim Umbau der Hochvakuum-Verdampfungsanlage und die Fertigung des drehbaren Probenhalters,
- Frau **Koralewicz** für die Unterstützung in allen Verwaltungsdingen,
- Frau **Jünnemann**, Frau **Keuker-Baumann** und Frau **Stehr** für zahlreiche Hilfen,
- allen **Mitarbeiterinnen** und **Mitarbeitern** der Physikalischen Chemie für das hervorragende Arbeitsklima und die freundschaftliche Atmosphäre.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>3</b>
2.1	Lumineszenz .....	3
2.1.1	Definition der Lumineszenz.....	3
2.1.2	Arten der Lumineszenz .....	3
2.1.3	Unterscheidung zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz ....	4
2.2	Aufbau und Funktionsweise einer OLED.....	8
2.2.1	Einschicht-OLEDs.....	8
2.2.2	Mehrschicht-OLEDs.....	11
2.2.3	Phosphoreszierende OLEDs.....	13
2.3	Physikalische Modelle .....	14
2.3.1	Ladungsträgerinjektion.....	14
2.3.2	Ladungsträgertransport.....	20
2.3.3	Ladungsträgerrekombination .....	27
2.3.4	Effizienz einer OLED.....	30
2.4	Häufig verwendete Materialien .....	32
2.4.1	Elektrodenmaterialien .....	32
2.4.2	Emitter .....	33
2.4.3	Ladungsträger injizierende Materialien .....	37
2.4.4	Elektronen- und Lochleiter .....	38
2.5	Flüssigkristalle .....	40

2.6	Polarisierte Elektrolumineszenz.....	43
2.6.1	Ordnungsgrad und Dichroismus .....	43
2.6.2	Orientierungstechniken .....	44
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>49</b>
3.1	Verwendete Substanzen .....	49
3.1.1	Oligo( <i>p</i> -Phenylen-Vinylene) .....	49
3.1.2	MDMO-PPV .....	51
3.2	Herstellung und Charakterisierung der OLEDs .....	52
3.2.1	Substratpräparation .....	52
3.2.2	Spin-Coating .....	53
3.2.3	Thermisches Verdampfen.....	54
3.2.4	Kontaktierung.....	56
3.3	Apparaturen.....	58
3.3.1	Die PTFE-Beschichtungsapparatur.....	58
3.3.2	Das Fluoreszenzspektrometer .....	59
<b>4</b>	<b>Polarisierte Lumineszenz der OPV-Derivate.....</b>	<b>61</b>
4.1	Absorptions- und Fluoreszenzspektren .....	61
4.1.1	Absorption in Lösung .....	61
4.1.2	Fluoreszenz in Lösung.....	63
4.1.3	Vergleich der Absorption und Fluoreszenz in Lösung.....	64
4.1.4	Fluoreszenz fester Proben.....	65
4.1.5	Farborte der Fluoreszenz.....	68

4.2	Orientierungsschichten.....	70
4.3	Polarisierte Fluoreszenz.....	75
4.4	Polarisierte Elektrolumineszenz .....	77
4.4.1	Elektrolumineszenz der OPV-Derivate.....	77
4.4.2	Dichroismus der Elektrolumineszenz.....	80
4.4.3	Bewertung der Dichroismen.....	89
4.4.4	Farborte der Elektrolumineszenz .....	90
4.4.5	Strom-Spannungs-Kennlinien .....	91
<b>5</b>	<b>Umbau der HV-Verdampfungsanlage.....</b>	<b>101</b>
5.1	Die Verdampferquellen.....	102
5.2	Der Probenhalter .....	107
5.3	Anschluss der Glovebox an die HV-Anlage.....	114
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>117</b>
<b>7</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>121</b>
7.1	Normfarbtafel.....	121
7.2	Auflistung der Farborte .....	123
7.3	Abkürzungsverzeichnis.....	124
7.4	Physikalische Größen und Konstanten.....	126
7.5	Veröffentlichungen.....	129
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>131</b>

## 1 Einleitung und Motivation

Obwohl es die ersten Berichte über Elektrolumineszenz in organischen Materialien bereits Mitte des 20. Jahrhunderts gab [1], führten diese nicht direkt zu praktischen Anwendungen, da sehr hohe Spannungen benötigt wurden, um Lichtemission zu erzeugen. Erst seit C. W. Tang und S. A. van Slyke im Jahr 1987 ihren grundlegenden Artikel [2] über organische Elektrolumineszenz (EL) veröffentlichten und Burroughes et al. zum ersten Mal über EL von Polymeren berichteten [3], sind organische Leuchtdioden (OLEDs) zum Gegenstand regen Forschungsinteresses geworden.

Die Möglichkeit, organische Substanzen je nach Bedarf „maßzuschneidern“, eröffnet den OLEDs ein breites Anwendungsspektrum: Neben der Verwendung als Lichtquelle (z. B. großflächige Raumbeleuchtung, Autoscheinwerfer) ist v.a. der Einsatz in Display-Anwendungen sehr Erfolg versprechend. Zurzeit kommen in kommerziellen Produkten bisher hauptsächlich monochrome OLED-Anzeigen zum Einsatz. OLED-Farbdisplays hingegen sind nur in kleinfächigen Formaten wie z. B. in Mobiltelefonen und Digitalkameras erhältlich, obwohl die wichtigsten Geräteparameter wie Helligkeit, Effizienz und Lebensdauer längst bis zur Marktreife verbessert werden konnten [4]. Den unbestreitbaren Vorteilen der OLED-Technologie (geringe Blickwinkelabhängigkeit, hohe Helligkeit und Kontraststärke, keine Hintergrundbeleuchtung notwendig) stehen hohe Ausschussraten bei der Produktion und Probleme bei der Verkapselung der Bauteile und Ansteuerung der Pixel gegenüber. Des Weiteren haben die roten, blauen und grünen Farbpixel eines OLED-Displays unterschiedliche Lebensdauern, was zu einer Verfälschung des Farbeindrucks führt.

Bis die OLEDs den großen Entwicklungsvorsprung ihrer direkten Konkurrenten, den Plasma- und Flüssigkristallbildschirmen (LCDs), aufgeholt haben, besteht daher ein großes Interesse daran, weitere Einsatzmöglichkeiten für organische EL zu finden. Eine solche Möglichkeit eröffnete sich durch den Artikel von Dyreklev et al. [5], in dem zum ersten Mal polarisierte EL von orientierten konjugierten Polymeren präsentiert wurde. Organische Leuchtdioden, die polarisiertes Licht emittieren, könnten als Hintergrundbeleuchtung in LCDs den Einsatz von Polarisatoren und die



damit verbundenen Nachteile (mehr Gewicht, zusätzliche Kosten und Energieineffizienz durch absorptive Verluste) überflüssig machen.

Da eine Orientierung der Halbleiter-Moleküle oder Chromophore zusätzlich zu einer erhöhten Ladungsträgerbeweglichkeit führen kann, gab es seitdem eine Vielzahl von Veröffentlichungen, in denen die EL von orientierten Polymeren, aber auch von kolumnaren und calamitischen Flüssigkristallen untersucht wurde (Kapitel 2).

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine homologe Reihe von oligomeren *p*-(Phenylen-Vinyl)-Derivaten (OPVs) systematisch auf ihre Tauglichkeit als Emitter in polarisierten OLEDs zu untersuchen. Diese speziellen OPV-Derivate haben einen flüssigkristallinen Charakter und sollten folglich für die Herstellung hochorientierter Emitterschichten geeignet sein.

Der zweite Teil dieser Arbeit widmet sich der Dokumentation der Umbaumaßnahmen der Anlage zum Verdampfen organischer Substanzen im Hochvakuum. Ziel des Umbaus war es einerseits, die Homogenität und Reproduzierbarkeit der hergestellten organischen Schichten zu erhöhen. Zum anderen wurde die Möglichkeit zur Koverdampfung, z. B. zum Zwecke der Dotierung organischer Leiterschichten, sowie zum Erstellen von Filmen mit systematisch eingestellten Schichtdickengradienten eröffnet. Letzteres gestattet einen kombinatorischen Ansatz zur Optimierung der Herstellungsparameter der organischen Leuchtdioden. Der Umbau beinhaltet auch den Anschluss einer Glovebox an die Hochvakuumanlage, wodurch der gesamte OLED-Fertigungsprozess unter Ausschluss von Luftsauerstoff ermöglicht wird.

## Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Photolumineszenz

#### 2.1.1 Definition der Lumineszenz [6]

Unter Lumineszenz versteht man die Emission von elektromagnetischer Strahlung, die beim Übergang von einem elektronisch angeregten Zustand in einen Zustand niedrigerer Energie entsteht. Sie ist von der Temperaturstrahlung abzugrenzen, da die vom System gespeicherte potenzielle Energie – ohne den Umweg über die Wärmeschwingungen der Atome – ganz oder teilweise in Form von Strahlung abgegeben wird. Eine weitere Abgrenzung der Lumineszenz gegenüber anderen Leuchteffekten, die keine Temperaturstrahlung sind, ist über die Zeitkonstante der Lumineszenz zu treffen: Da die Lumineszenz das Durchlaufen angeregter Zustände beinhaltet und da die Lebensdauer solcher Zustände mindestens  $10^{-9}$  s beträgt, kann die Emission frühestens  $10^{-9}$  s nach der Anregung erfolgen. Bei anderen Leuchterscheinungen wie der Lichtstreuung oder dem Tscherenkow-Effekt (dem Leuchten von Dielektrika beim Durchgang von geladenen Teilchen mit einer höheren Geschwindigkeit als der Phasengeschwindigkeit des Lichts in diesem Medium) ist die Verzögerung nicht zu beobachten. Die Zeitkonstante bei diesen Vorgängen liegt im Bereich der Schwingungsdauer einer Lichtwelle, d. h. bei ca.  $10^{-14}$  s.

#### 2.1.2 Arten der Lumineszenz

Im Allgemeinen unterscheidet man verschiedene Arten der Lumineszenz anhand der Art der vorausgegangenen Anregung. Da eine Vielzahl von Anregungsmöglichkeiten und damit verbundenen Lumineszenz-Arten existiert, werden im Folgenden nur die wichtigsten Vertreter aufgelistet:

Bei der *Chemolumineszenz* erfolgt die Lumineszenz als Folge einer chemischen Reaktion, welche die Energie für die Anregung bereitstellt. Das wohl bekannteste Beispiel einer Chemolumineszenz-Reaktion ist die Oxidation von Luminol mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Eisen- oder Mangan-Ionen. Als *Biolumineszenz* wird der Spezialfall der Chemolumineszenz in lebenden Organismen

bezeichnet. Hier ist v. a. die durch das Enzym Luciferase katalysierte Oxidation von Luciferin zu nennen, die für das Leuchten von Leuchtkäfern (Glühwürmchen, Lampyridae) verantwortlich ist.

Mit *Tribolumineszenz* werden die Leuchterscheinungen bezeichnet, die bei mechanischer Beanspruchung, z. B. bei Reibung oder Zerschlagen, von Kristallen entstehen.

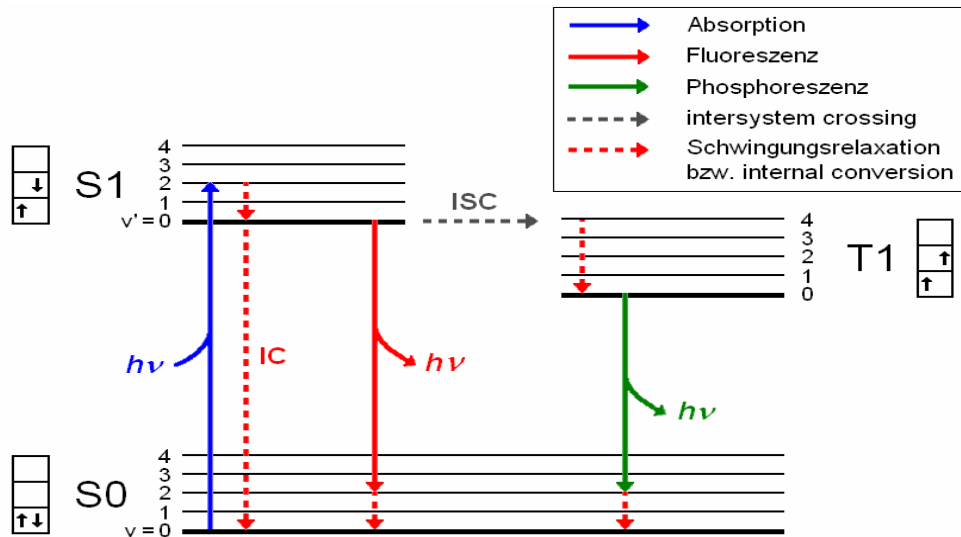
Bei der *Elektrolumineszenz* rekombinieren Elektronen und Defektelektronen in einem Emittermaterial, die unter Anlegung eines äußeren elektrischen Feldes injiziert wurden, unter Lichtemission. Sie stellt das grundlegende Konzept hinter den organischen Leuchtdioden dar und wird in Abschnitt 2.2 näher betrachtet.

Unter dem Oberbegriff *Photolumineszenz* werden üblicherweise die *Fluoreszenz* und die *Phosphoreszenz* zusammengefasst. In beiden Fällen erfolgt die Anregung in ein höheres elektronisches Niveau durch die Absorption eines geeigneten Lichtquants. Auf die Photolumineszenz wird im folgenden Abschnitt genauer eingegangen.

### **2.1.3 Unterscheidung zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz**

Zur Unterscheidung zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz wird phänomenologisch die Dauer des Leuchtens nach Abschluss der Anregung herangezogen: Man spricht von Fluoreszenz, wenn das Leuchten schnell abklingt und von Phosphoreszenz, wenn ein länger andauerndes Nachleuchten auftritt.

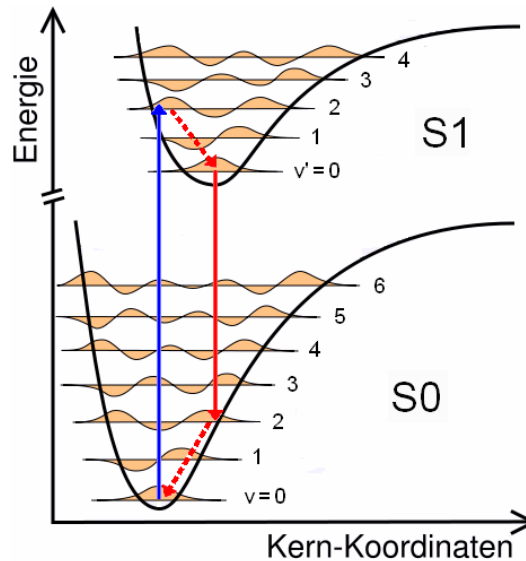
Einen genaueren Einblick in die photophysikalischen Vorgänge, die bei der Photolumineszenz eine Rolle spielen, kann das Jablonski-Diagramm (Abb. 2.1) bieten.



**Abbildung 2.1** Jablonski-Diagramm: durchgezogene Pfeile repräsentieren strahlende Übergänge unter Aufnahme oder Abgabe eines Photons, gestrichelte Pfeile bezeichnen nichtstrahlende Übergänge.

Die Anregung vom elektronischen Grundzustand S0 in den elektronisch angeregten Singulett-Zustand S1<sup>1</sup> erfolgt durch Absorption eines Lichtquants geeigneter Wellenlänge. Sie erfolgt dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht in den Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustandes, sondern in ein höheres Schwingungsniveau. Ein derartiger Übergang zwischen Schwingungszuständen verschiedener elektronischer Niveaus wird *vibronischer* Übergang genannt. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann das Franck-Condon-Prinzip (siehe Abb. 2.2) liefern. Es kann davon ausgegangen werden, dass der elektronische Übergang derart schnell erfolgt ( $10^{-15}$  s), dass sich der Kernabstand während der Anregung nicht ändert. Dies ist laut Born-Oppenheimer-Näherung zulässig, da die Masse und somit die Trägheit der Kerne viel größer ist als die der Elektronen. Erfolgt eine Anregung in ein höheres elektronisches Niveau S1, dann ist der Übergang in den Schwingungszustand des angeregten elektronischen Zustands am wahrscheinlichsten, dessen Schwingungswellenfunktion der Wellenfunktion des Schwingungsgrundzustands von S0 am meisten ähnelt.

<sup>1</sup> Übergänge in höhere Schwingungsniveaus sollen in dieser vereinfachten Betrachtung nicht berücksichtigt werden.



**Abbildung 2.2** Franck-Condon-Prinzip (Abb. ähnlich 7)

Ein Maß für die Ähnlichkeit zweier Schwingungswellenfunktionen ist ihr Überlappungsintegral:

$$S_{v',v} = \int \Psi_{v'}^*(R) \Psi_v(R) d\tau \quad (2.1).$$

Dabei sind  $\Psi_{v'}$  und  $\Psi_v$  die Schwingungswellenfunktionen des elektronisch angeregten und des elektronischen Grundzustands.  $R$  steht für die Koordinaten der Kerne und ändert sich während des elektronischen Übergangs  $S_0 \rightarrow S_1$  aufgrund dessen Schnelligkeit nicht. Die Intensität des Übergangs ist proportional zum Quadrat  $S_{v',v}^2$  des Überlappungsintegrals.

Das elektronisch angeregte Molekül relaxiert rasch ( $10^{-13}$  s) unter der Abgabe von Wärme, z. B. durch Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen, in den Schwingungsgrundzustand des Niveaus. Von hier aus kann es seine Energie über eine Reihe konkurrierender Prozesse abgeben, um schließlich wieder in den energetischen Grundzustand zu gelangen.

Fällt es direkt unter der Emission eines Photons in das elektronische Grundniveau  $S_0$  zurück, so spricht man von Fluoreszenz. Dabei ist, entsprechend dem Franck-Condon-Prinzip, wiederum der Übergang des Elektrons in einen angeregten Schwingungszustand am wahrscheinlichsten. Anschließend relaxiert das Molekül in einem weiteren Schritt in den Ausgangszustand.

Alternativ kann die Energie des elektronisch angeregten Zustands in Schwingungsenergie des Grundzustands umgewandelt werden. Anschließend relaxiert das System in Form von Phononen (Gitterschwingungen) zu thermischer Energie. Dieser Übergang wird interne Konversion (engl.: internal conversion (IC)) genannt.

Eine andere Möglichkeit der Relaxation angeregter Moleküle ist ein Interkombinations-Übergang (engl.: intersystem crossing (ISC)) in den Triplett-Zustand T1, der strahlungslos und unter Spinumkehr erfolgt. Das System befindet sich nun in einem metastabilen Zustand, da der strahlende Übergang zwischen T1 und S0 spinverboten ist. Erst nach einem weiteren Interkombinations-Prozess kann das Elektron unter Aussendung eines Photons in den Grundzustand zurückkehren. Dieser Vorgang wird Phosphoreszenz genannt. Da die Übergangswahrscheinlichkeit T1→S0 relativ gering ist, wird die Energie aus dem metastabilen T1-Niveau nur langsam abgegeben. Dies erklärt das typische Nachleuchten der Phosphoreszenz.

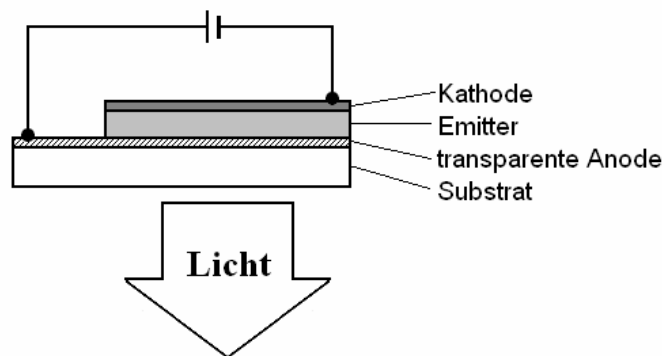
Während die oben beschriebene Form der Phosphoreszenz zumeist bei organischen Materialien auftritt, gibt es noch eine weitere Art der Phosphoreszenz, die insbesondere bei bestimmten kristallinen Lumineszenzstoffen beobachtet wird (z. B. bei Zinksulfid oder bei Alkalihalogeniden) [6]:

Nach erfolgter Anregung in ein höheres elektronisches Niveau kann es passieren, dass sich das angeregte Elektron als freies Elektron von seinem ursprünglichen Ort entfernt und von einer Elektronenhaftstelle (Falle) vorübergehend eingefangen wird. Dabei handelt es sich oft um Störstellen im Kristallgitter, die eine positive Überschussladung aufweisen und somit eine Potenzialmulde für das Elektron darstellen. Damit das Elektron diese Mulde wieder verlassen und mit einem Defektelektron rekombinieren kann, muss ihm Energie zugeführt werden. Da dies meistens durch thermische Energie geschieht, wird diese Art der Phosphoreszenz auch als *Thermolumineszenz* oder besser *thermisch stimulierte Lumineszenz* bezeichnet. Dieses Prinzip wurde früher z. B. in phosphoreszierenden Ziffernblättern von Uhren angewendet, wobei ein radioaktives Präparat (meist Thorium- oder Uranverbindungen) als permanente Anregungsquelle für einen Phosphoreszenz-leuchtstoff (z. B. kupferaktiviertes Zinksulfid) diente.

## 2.2 Aufbau und Funktionsweise einer OLED

### 2.2.1 Einschicht-OLEDs [8]

Bei der Elektrolumineszenz werden durch Anlegen einer Spannung Elektronen und Defektelektronen (Löcher) in ein halbleitendes Material injiziert, wo sie unter der Emission von Licht rekombinieren. Im einfachsten denkbaren Aufbau einer organischen Leuchtdiode, der Einschicht-OLED (Abb. 2.3), befindet sich eine halbleitende Emitterschicht zwischen einer metallischen Kathode und einer transparenten Anode.



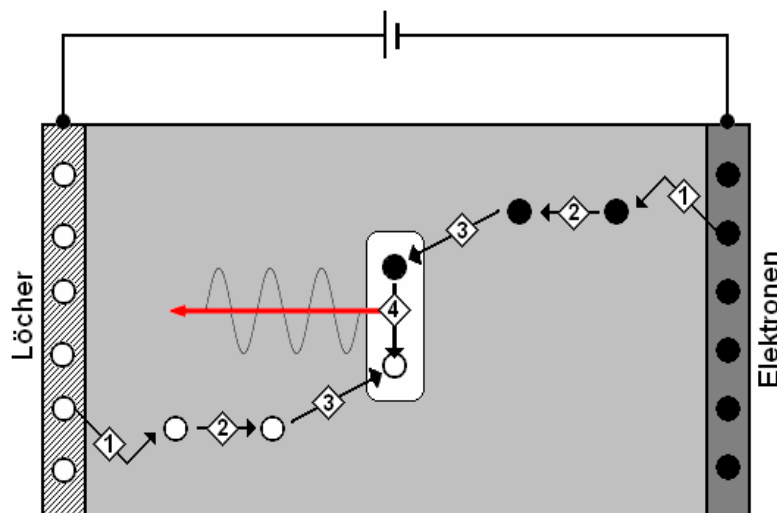
**Abbildung 2.3** Schematische Darstellung einer Einschicht-OLED

Der gesamte Vorgang der Lichtemission in einer organischen Leuchtdiode lässt sich in vier aufeinanderfolgende Schritte zerlegen (Abb. 2.4):

1) *Ladungsträgerinjektion*: Die Ladungsträger, Elektronen und Löcher, werden an den jeweiligen Elektroden in das organische Material injiziert. Dabei müssen die Elektronen die Energiebarriere  $\Phi$  überwinden, deren Höhe im Wesentlichen durch die Differenz der Austrittsarbeit der Kathode und der Lage des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) des organischen Materials bestimmt werden. Im Falle der Löcher wird die Höhe der Barriere  $\Phi_+$  dementsprechend durch die Austrittsarbeit der Anode und die Lage des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) bestimmt. Um die Injektion effizienter zu gestalten, ist es daher notwendig, ein Kathodenmaterial mit geringer Austrittsarbeit und ein Anodenmaterial mit hoher Austrittsarbeit zu wählen. In Kapitel 2.3.1 wird genauer auf einige Modelle der Ladungsträgerinjektion in OLEDs eingegangen.

2) *Ladungsträgertransport*: Die injizierten Ladungsträger werden nun vom angelegten elektrischen Feld zur gegenüberliegenden Elektrode transportiert. Da die Elektronen und Löcher in einem gegebenen organischen Material meist unterschiedliche Ladungsträgerbeweglichkeiten  $\mu$  bzw.  $\mu_+$  besitzen, besteht die Gefahr, dass die beweglicheren Ladungsträger die komplette organische Schicht durchqueren und in die Gegenelektrode eintreten, ohne vorher zu rekombinieren.

3) *Rekombination und Exzitonen-Bildung*: Wenn sich ein Elektron und ein Loch in ausreichend geringem Abstand passieren, so dass ihre gegenseitige Coulombsche Wechselwirkung nicht länger zu vernachlässigen ist, rekombinieren die Ladungsträger und bilden ein Elektron-Loch-Paar, ein so genanntes Exziton (Kapitel 2.3.3). Exzitonen haben in den meisten organischen Materialien eine Lebenszeit von einigen Nanosekunden. In dieser Zeit können sie eine Strecke  $d_{\text{Ex}}$ , die Exzitonendiffusionslänge, zurücklegen. Sie beträgt für die meisten organischen Materialien 5-30 nm. Da die Grenzflächen zwischen den organischen Schichten und den Elektroden viele Störstellen enthalten, die als Zentrum für einen unerwünschten nichtstrahlenden Exzitonenzерfall dienen können, sollte der Abstand zwischen den Elektroden und der Rekombinationszone größer als  $d_{\text{Ex}}$  sein.



**Abbildung 2.4** Schematische Darstellung der vier an der Lichterzeugung in einer OLED beteiligten Schritte: 1) Ladungsträgerinjektion, 2) Ladungsträgertransport, 3) Rekombination und Exzitonenbildung, 4) Elektrolumineszenz



4) *Elektrolumineszenz*: Das neu gebildete Exziton hat die Möglichkeit, entweder einen Singulett- oder einen Triplett-Zustand einzunehmen. Da eine strahlende Relaxation eines Triplett-Exzitons in den Singulett-Grundzustand spinverboten ist, tragen üblicherweise nur Singulett-Exzitonen zur Lichterzeugung bei<sup>1</sup>. Die Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Singulett-Exzitons beträgt allerdings nur 25%, da der Singulett-Zustand nicht, der Triplett-Zustand aber dreifach entartet ist. Des Weiteren kann ein Singulett-Exziton durch konkurrierende (nichtstrahlende und daher unerwünschte) Prozesse zerfallen:

- **Interne Konversion (internal conversion)**: Das Exziton relaxiert strahlungslos unter Spinerhalt in den Grundzustand. Die Energie wird in Form von Wärme abgegeben.
- **Interkombinations-Übergänge (intersystem crossing)**: Das Exziton wechselt unter Spinumkehr in einen Triplett-Zustand, von wo aus es entweder unter Phosphoreszenz oder unter Abgabe von Wärme relaxieren kann.
- **Redissoziation**: Das Elektron-Loch-Paar kann wieder dissoziieren, wenn die Wechselwirkungsenergie des elektrischen Feldes die Coulomb-Energie des Exzitons übersteigt.

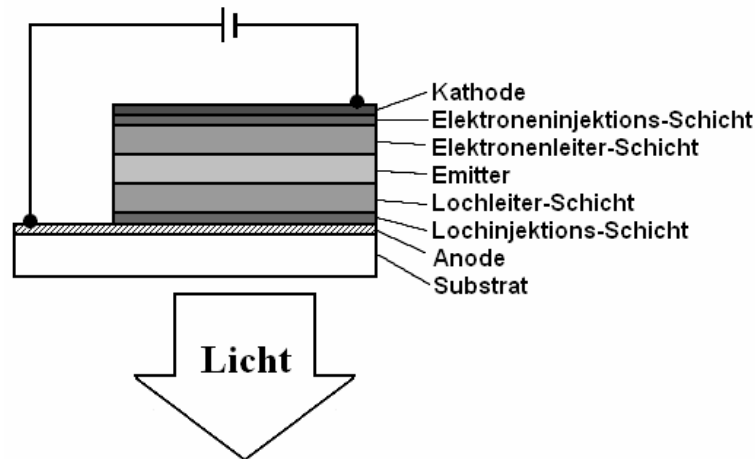
Um eine effiziente Lichtausbeute zu erhalten, sollten alle diese Möglichkeiten minimiert werden.

---

<sup>1</sup> Eine Ausnahme bilden die phosphoreszierenden OLEDs, bei denen auch Triplett-Exzitonen zur Elektrolumineszenz beitragen (Kapitel 2.2.3).

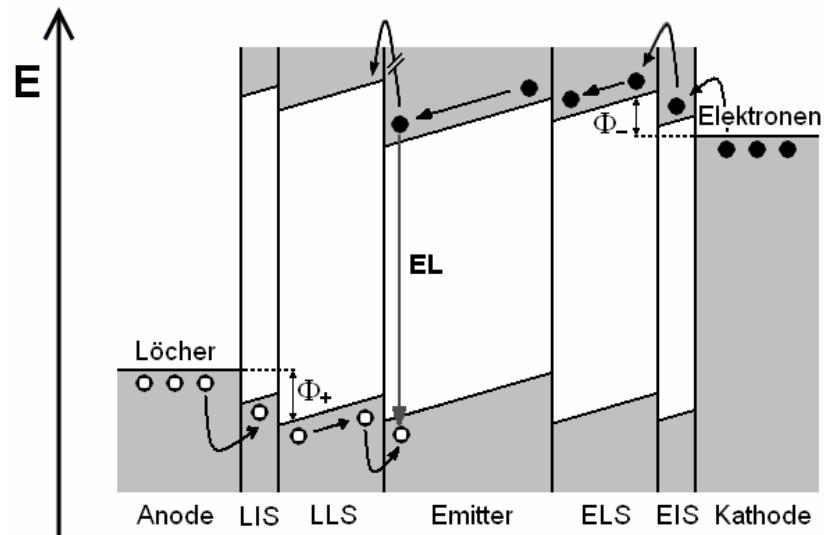
### 2.2.2 Mehrschicht-OLEDs [8]

In der Praxis ist es unmöglich, jeden einzelnen Teilschritt der Lichterzeugung zu optimieren, wenn man den einfachen Aufbau einer Einschicht-OLED (Abb. 2.3) wählt. Stattdessen enthält eine moderne OLED eine oder mehrere weitere organische Schichten, wodurch sich die einzelnen Teilschritte gezielt optimieren lassen. Ein Beispiel für einen derartigen Mehrschichtaufbau ist in Abbildung 2.5 dargestellt:



**Abbildung 2.5** Schematische Darstellung einer Mehrschicht-OLED

Das Aufbringen einer dünnen Loch- bzw. Elektroneninjektions-Schicht auf die Anode bzw. Kathode kann die Effizienz der Ladungsträgerinjektion deutlich verbessern. Dabei erfolgt die Materialwahl für die injizierende Schicht anhand der energetischen Lage ihrer Grenzorbitale: Das höchste besetzte Molekülorbital der Lochinjektions-Schicht sollte energetisch zwischen dem HOMO der angrenzenden organischen Schicht und dem Fermi-Niveau der Anode liegen. Dementsprechend muss sich das HOMO der Elektroneninjektions-Schicht zwischen dem Fermi-Niveau der Kathode und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital der Kathode befinden. In beiden Fällen wird erreicht, dass die Energiebarrieren bei der Ladungsträgerinjektion  $\Phi_+$  und  $\Phi_-$  in kleinere Teilschritte aufgeteilt werden.



**Abbildung 2.6** Vereinfachtes Bänderdiagramm einer Mehrschicht-OLED (EL: Elektrolumineszenz, LIS: Lochinjektions-Schicht, LLS: Lochleiter-Schicht, ELS: Elektronenleiter-Schicht, EIS: Elektroneninjektions-Schicht)

Nachdem die Ladungsträger in die OLED injiziert wurden, müssen sie zum Ort der Rekombination transportiert werden. Da es nahezu unmöglich ist, ein Emittermaterial zu finden, das ausreichend hohe Beweglichkeiten für beide Ladungsträgersorten besitzt, werden einer OLED oft noch Transportschichten hinzugefügt. Typisch für lochleitende Materialien ist die hohe energetische Lage des HOMOs, was eine leichte Oxidation dieser Verbindungen ermöglicht. Auf Grund ihres großen elektronenreichen aromatischen  $\pi$ -Elektronensystems können sie positive Ladungen zudem gut stabilisieren. Als Elektronenleiter werden Verbindungen genutzt, die durch die relativ niedrige Lage ihres LUMOs leicht reduziert werden können und dadurch einen guten Elektronentransport gewährleisten.

Durch eine geschickte Wahl der Materialien sollten die Elektronen beim Übergang vom Emitter in den Lochleiter eine hohe Energiebarriere zu überwinden haben (Abb. 2.6), so dass es an dieser Schichtgrenze zu einer Akkumulation von Elektronen auf der Seite der emittierenden Schicht kommt. Dies ist von Vorteil, da dann die Rekombination mit den Löchern fast vollständig im Emittermaterial stattfindet. Dieser Effekt kann durch den Einbau einer zusätzlichen Blockadeschicht verstärkt werden. Sie wird direkt neben der Emitterschicht platziert und blockiert gezielt den Übergang einer Ladungsträgersorte vom Emitter in die dahinter liegende Schicht.

### 2.2.3 Phosphoreszierende OLEDs [4, 9]

Anorganische Leuchtdioden sind bekannt dafür, dass sie eine interne Quantenausbeute von nahezu 100% besitzen. Elektronen und Löcher können sich als freie Ladungsträger im Valenz- und Leitungsband bewegen und bei ihrer Rekombination findet keine zwischenzeitliche Bildung eines Exzitons statt. In organischen Filmen spielen Exzitonen im Gegensatz dazu bei der Elektrolumineszenz eine zentrale Rolle. Bei auf Fluoreszenz basierenden OLEDs ist die interne Quantenausbeute von vorne herein auf 25% begrenzt, da statistisch gesehen nur jedes vierte gebildete Exziton ein Singulett-Exziton ist, das unter Emission von Licht zerfallen kann.

Die Verwendung von Phosphoreszenzfarbstoffen als Emittmaterialien ermöglicht es, auch die Triplett-Exzitonen für die Elektrolumineszenz nutzbar zu machen. Dabei handelt es sich um niedermolekulare Organometall-Komplexe mit schweren Übergangsmetallen als Zentralatom. Bei diesen Verbindungen wird der Interkombinations-Übergang  $T1 \rightarrow S0$  durch die mit dem schweren Zentralatom einhergehende starke Spin-Bahn-Kopplung intensiviert. Mit diesen phosphoreszierenden organischen Leuchtdioden (PHOLEDs) sind interne Quantenausbeuten nahe 100% denkbar.

Beispielsweise konnte in einem System, in dem das grün elektrophosphoreszierende Iridium(III)-bis(2-phenylpyridin)(acetylacetonat)  $((Ppy)_2Ir(Acac))$  (Abb. 2.15) in einer lochleitenden Matrix eingebettet wurde, eine interne Quantenausbeute von ca. 87% gemessen werden [10]. Neben einer Vielzahl von Iridium-Komplexen werden auch Phosphoreszenzfarbstoffe mit Platin als Zentralatom häufig verwendet [11]. Während weiß leuchtende OLEDs meist drei verschiedene Emittoren enthalten, wurde von einem phosphoreszierenden Platin-Komplex berichtet, bei dem gleichzeitig vom Monomer und aus aggregierten Zuständen emittiert wird und so weißes Licht mit hoher Effizienz entsteht [12].

## 2.3 Physikalische Modelle

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, lassen sich die physikalischen Vorgänge, die zur Elektrolumineszenz führen, in die Teilschritte Ladungsträgerinjektion, Ladungsträgertransport und Rekombination zerlegen. Im Folgenden werden diese Teilschritte genauer betrachtet und es werden Modelle zur ihrer mathematischen Beschreibung vorgestellt.

### 2.3.1 Ladungsträgerinjektion [8]

Die Elektronen<sup>1</sup> werden durch eine Energiebarriere, die so genannte Schottky-Barriere, am Übertritt von der Metall-Elektrode in das halbleitende Material gehindert.

Die Höhe der Schottky-Barriere  $\Phi_B$  am Ort des Metall-Halbleiter-Kontaktes ( $x = 0$ ) ergibt sich im idealisierten Fall, in dem keine Änderungen der Elektronenstruktur durch die Metall-Halbleiter-Verbindung auftreten, durch die Differenz der Austrittsarbeit des Metalls  $\Phi_M$  und der Lage des LUMOs des organischen Halbleiters  $\chi$ :

$$\Phi_B = \Phi_M - \chi \quad (2.2).$$

Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes wird das im feldlosen Zustand horizontale LUMO des organischen Halbleiters verkippt. Die Verkipfung ist dabei von der elektrischen Feldstärke  $E$  abhängig. Der ortsabhängige Beitrag des elektrischen Feldes zum Verlauf der Potenzialbarriere  $\Phi_E$  berechnet sich folgendermaßen:

$$\Phi_E(x) = -e \cdot E \cdot x \quad (2.3),$$

wobei  $e$  die Elementarladung des Elektrons ist.

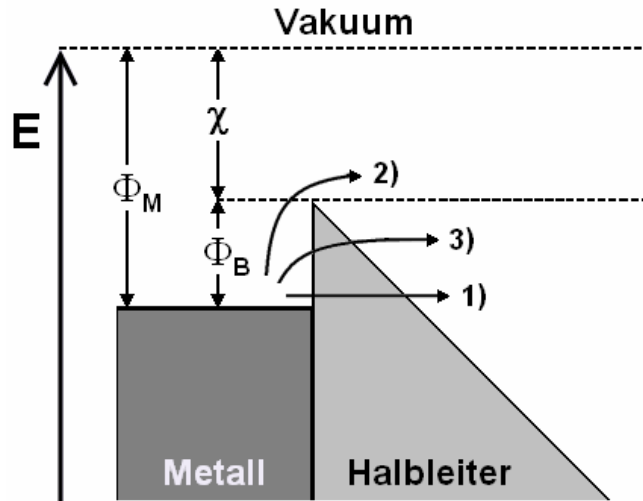
Somit ergibt sich aus der Summe von  $\Phi_B$  und  $\Phi_E$  der typische dreiecksförmige Verlauf der Potenzialbarriere  $\Psi(x)$ .

---

<sup>1</sup> Zur Vereinfachung werden im Folgenden nur die Vorgänge an der Kathode betrachtet, d. h. die Injektion von Elektronen in das LUMO des organischen Halbleiters.

$$\Psi(x) = \Phi_B + \Phi_E(x) = \Phi_M - \chi - e \cdot E \cdot x \quad (2.4).$$

Für die Überwindung dieser Barriere stehen den Elektronen in Abhängigkeit von ihrer Energie, die durch die Temperatur des Systems bestimmt wird, drei verschiedene Injektionsmechanismen zur Verfügung: die Feldemission (direktes Tunneln), die thermionische Emission und die thermionische Feldemission.



**Abbildung 2.7** Verschiedene Mechanismen zur Überwindung der Schottky-Barriere: 1) Feldemission, 2) thermionische Emission, 3) thermionische Feldemission

### Feldemission:

Bei niedrigen Temperaturen oder einer hohen Potenzialbarriere ist eine thermische Überwindung der Schottky-Barriere sehr unwahrscheinlich. Stattdessen müssen die Elektronen vom Fermi-Niveau des Metalls durch die Barriere tunneln, vorausgesetzt, diese ist dünn genug.

Die Feldemission wurde erstmals 1928 von Fowler und Nordheim am Beispiel der Elektronen-Emission von einer Glühkathode ins Vakuum theoretisch beschrieben [13]. Unter Annahme einer dreieckigen Potenzialbarriere lässt sich die Stromdichte  $j$  folgendermaßen beschreiben:

$$j = \frac{A \cdot T^2}{\Phi_B} \left( \frac{e \cdot E}{\alpha \cdot k_B \cdot T} \right)^2 \cdot \exp \left( \frac{2 \alpha \cdot \Phi_B^{3/2}}{3 e \cdot E} \right) \quad (2.5).$$

Dabei ist die Richardson-Konstante  $A$  definiert als

$$A = \frac{4\pi \cdot e \cdot m_{\text{eff}} \cdot k_B^2}{h^3} \quad (2.6).$$

Als effektive Masse des Elektrons  $m_{\text{eff}}$  im organischen Halbleiter kann hierbei näherungsweise die Ruhemasse des Elektrons angenommen werden.

Die Konstante  $\alpha$  ist gegeben durch

$$\alpha = \frac{4\pi \cdot \sqrt{2m_{\text{eff}}}}{h} \quad (2.7).$$

Definiert man

$$\kappa = \frac{2\alpha \cdot \Phi_B^{3/2}}{3e} \quad (2.8),$$

so kann man aus Gleichung 2.5 folgende einfache Abhängigkeit ableiten:

$$j \propto E^2 \cdot \exp\left(-\frac{\kappa}{E}\right) \quad (2.9).$$

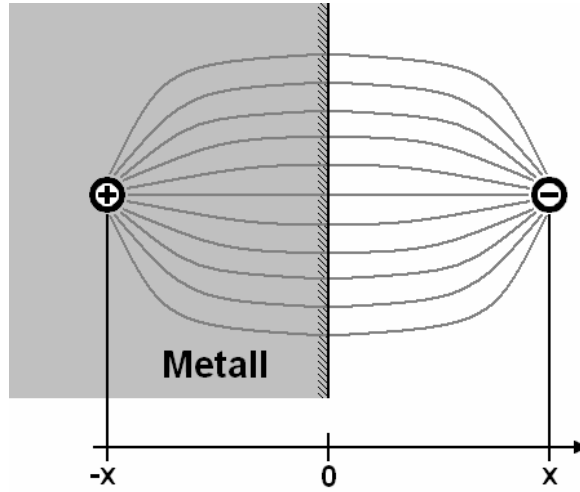
Sofern ein realer Injektionsprozess sich ausschließlich auf direktes Tunneln zurückführen lässt, sollte eine Auftragung von  $\ln(j / E^2)$  gegen  $1 / E$  (Fowler-Nordheim-Plot) eine Gerade ergeben, aus deren Steigung sich die Injektionsbarriere  $\Phi_B$  ermitteln lässt.

### Thermionische Emission

Dieser Injektionsmechanismus, auch Richardson-Schottky-Injektion genannt, kommt bei hohen Temperaturen zum Tragen, bei denen die thermische Energie der Elektronen größer ist als die Energiebarriere zwischen Metall und Halbleiter. Da es notwendig ist, die genaue Höhe der von den Elektronen zu überwindenden Barriere zu kennen, ist die vereinfachende Annahme eines Dreieckspotenzials nicht mehr ausreichend. Um den Potenzialverlauf exakter wiederzugeben, muss der Beitrag des Bildladungs-Effektes berücksichtigt werden:

Ein in den Halbleiter injiziertes Elektron, das sich im Abstand  $x$  von der metallischen Elektrode befindet, erzeugt an der Metalloberfläche durch Influenz eine so genannte Bildladung oder Spiegelladung. Diese kann formal wie eine Punktladung mit

umgekehrten Vorzeichen behandelt werden, die einen Abstand von  $-x$  zur Metalloberfläche einnimmt.



**Abbildung 2.8** Ein Elektron erzeugt durch Influenz eine Bildladung

Zwischen den ungleichnamigen Ladungen wirkt eine attraktive Coulomb-Kraft, die mit zunehmendem Abstand des Elektrons von der Metalloberfläche abnimmt. Für den hieraus resultierenden Beitrag zum Potenzialverlauf gilt:

$$\Phi_I = -\frac{e^2}{16\pi \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot x} \quad (2.10).$$

$\varepsilon_r$  ist dabei die Permittivitätszahl des organischen Materials und  $\varepsilon_0$  die elektrische Feldkonstante.

Zusammen mit dem bereits in Gleichung 2.4 beschriebenen Potenzialverlauf für das Dreieckspotenzial ergibt sich folgendes Gesamtpotenzial:

$$\Psi(x) = \Phi_B + \Phi_E(x) + \Phi_I(x) = \Phi_M - \chi - e \cdot E \cdot x - \frac{e^2}{16\pi \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot x} \quad (2.11).$$

Durch die unterschiedlichen Vorzeichen der einzelnen Potenzialbeiträge durchläuft der Potenzialverlauf ein Maximum beim Abstand  $x_m$  von der Elektrodenoberfläche:

$$x_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot E}} \quad (2.12).$$

Der Wert des Potenzialverlaufs an dieser Stelle stellt somit die effektive Energiebarriere  $\Phi_B^{\text{eff}}$  für die thermionische Injektion von Ladungsträgern dar. Die

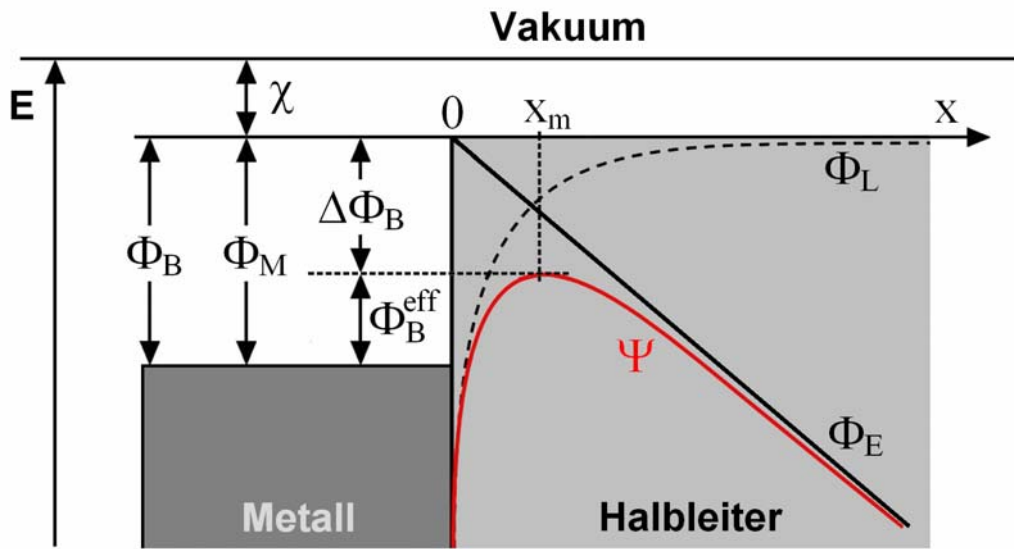


idealisierte Schottky-Energiebarriere wurde durch den Beitrag der Bildladungskraft um  $\Delta\Phi_B$  vermindert:

$$\Phi_B^{\text{eff}} = \Psi(x_m) = \Phi_B - \Delta\Phi_B = \Phi_B - \beta_{\text{SC}} \sqrt{E} \quad (2.13),$$

mit 
$$\beta_{\text{SC}} = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0}} \quad (2.14).$$

Die Potenzialerniedrigung um  $\Delta\Phi_B$  wird Schottky-Effekt genannt.



**Abbildung 2.9** Schematische Darstellung des Schottky-Effekts; Durchgezogene Linie: Potenzialverkipfung durch das von außen angelegte Feld; gestrichelte Linie: Bildladungspotenzial; rote Linie: resultierendes Gesamtpotenzial durch die Überlagerung der beiden vorgenannten Kurven (Abbildung aus [14])

Die Stromdichte im Falle der thermionischen Injektion lässt sich mit Hilfe eines Boltzmann-Ansatzes folgendermaßen berechnen:

$$j = j_0 \cdot \exp\left(\frac{\beta_{\text{SC}} \cdot \sqrt{E}}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.15).$$

Der Faktor  $j_0$  stellt dabei die Stromdichte ohne Berücksichtigung des Schottky-Effekts dar (d.h. ohne den Potenzialbeitrag der Bildladung) und wird durch die Richard-Dushman-Gleichung beschrieben:

$$j_0 = A \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-\Phi_B}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.16),$$

wobei es sich bei  $A$  wiederum um die Richardson-Konstante (Gleichung 2.6) handelt. Gleichung 2.15 gibt die für die thermionische Injektion charakteristische Proportionalität der Stromdichte zu dem Ausdruck  $\exp(\beta_{sc} \sqrt{E})$  wieder.

### Thermionische Feldemission

Die thermionische Feldemission ist im Temperaturbereich zwischen der Feldemission und der thermionischen Injektion angesiedelt. Bei diesem Modell wird davon ausgegangen, dass die Elektronen ausgehend von einem Energieniveau, das zwischen der Fermienergie des Metalls und dem Maximum der Potenzialbarriere liegt, von der Elektrode in den Halbleiter tunneln. Im Vergleich zur Feldemission ist hier die zu überwindende Energiebarriere dünner (vgl. Abb. 2.7), was zu höheren Tunnelwahrscheinlichkeiten und somit höhern Stromdichten führt.

Für alle drei beschriebenen Injektionsmechanismen bleibt festzuhalten, dass sie ursprünglich zur Beschreibung der Ladungsträgerinjektion in anorganische Halbleiter entwickelt wurden und nur sehr bedingt auf organische Halbleiter übertragbar sind. Dies ist dadurch zu erklären, dass sich in organischen Halbleitern kaum eine ideale Schottky-Barriere realisieren lässt, die aber Grundlage für die oben genannten Modelle wäre. An der Grenzfläche zwischen dem organischen Material und der metallischen Elektrode kann es zu einer Vielzahl von Effekten kommen, die einen Einfluss auf die Potenzialbarriere haben:

- Organische Halbleiter sind oft relativ ungeordnet und besitzen viel mehr Defektstellen als es bei den anorganischen Kristallen der Fall ist.
- Im Kontaktbereich von Elektrode und organischem Halbleiter kann es zur Ausbildung von Dipolen kommen, z. B. durch Ladungstransfer zwischen dem Metall und den organischen Schichten.
- Die organischen Filme sind oft anfällig gegenüber Reaktionen mit Sauerstoff, Wasser oder den reaktiven Metallen der Elektrode.

### 2.3.2 Ladungsträgertransport [15, 16]

In anorganischen Halbleitern liegen starke kovalente oder ionische intermolekulare Bindungen zwischen den Atomen im Kristallgitter vor. Ladungstransport ist aufgrund der großen Überlappung der Molekülorbitale in der dicht gepackten Struktur leicht möglich. In organischen Halbleitern ist der Ladungstransport erschwert, da hauptsächlich van-der-Waals-Bindungen zwischen den Molekülen vorliegen und die Überlappung der Molekülorbitale vergleichsweise klein ist. Aufgrund dieser stark unterschiedlichen physikalischen Voraussetzungen ist es nicht möglich, das Bändermodell der klassischen Halbleiter auf den Ladungstransport in organischen Halbleitern anzuwenden.

#### Raumladungsbegrenzte Ströme

Die Beschreibung des Stromflusses in OLEDs gestaltet sich äußerst komplex, da er durch Injektionsbarrieren, unterschiedliche Ladungsträgerbeweglichkeiten für Löcher und Elektronen und der Ladungsträgerrekombination beeinflusst wird. Das Problem lässt sich jedoch mit der Theorie der raumladungsbegrenzten Ströme (engl.: space charge limited current (SCLC)) vereinfachen:

Hierbei wird zunächst ein ohmscher Kontakt zwischen Elektrode und organischer Schicht vorausgesetzt, der eine schnelle Injektion der Elektronen<sup>1</sup> ohne energetische Beeinflussung gewährleistet. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit organischer Halbleiter werden die Elektronen schneller in das Material injiziert als sie abtransportiert werden können. Hierdurch reichern sich negative Ladungsträger in der Nähe der Kathode an. Sie erzeugen ein Raumladungsfeld, das dem äußeren elektrischen Feld entgegenwirkt. Dies führt dazu, dass das elektrische Feld am injizierenden Kontakt gegen Null geht. Es bildet sich ein stationäres Gleichgewicht aus, in dem nur so viele Elektronen injiziert werden, wie im gleichen Zeitraum zur Anode abtransportiert werden können. Die resultierende Stromdichte ist also raumladungsbegrenzt und setzt sich aus einem Diffusionsanteil und einem Driftanteil zusammen:

---

<sup>1</sup> Es wird nur ein unipolarer Elektronentransport betrachtet. Der Transport von Löchern verhält sich weitgehend analog, da er einem Elektronentransport in umgekehrter Richtung entspricht.

$$j_{\text{SCLC}} = j_{\text{Diffusion}} + j_{\text{Drift}} \quad (2.17).$$

Da die diffusionsbedingte Stromdichte nur temperatur- und nicht feldabhängig ist, kann der Diffusionsanteil bei ausreichend hohen elektrischen Feldstärken gegenüber dem Driftanteil vernachlässigt werden. Dies tritt ein, wenn die angelegte Spannung größer als einige  $k_B \cdot T / e$  ist [15], was bei Raumtemperatur in organischen Leuchtdioden bereits ab etwa 0,1 V der Fall ist.

Somit entspricht die raumladungsbegrenzte Stromdichte der Driftstromdichte:

$$j_{\text{SCLC}} = j_{\text{Drift}} = n_{\text{inj}}(x) \cdot e \cdot \mu \cdot E(x). \quad (2.18).$$

Dabei ist  $n_{\text{inj}}(x)$  die Dichte der injizierten Elektronen am Ort  $x$ ,  $\mu$  die Ladungsträgermobilität und  $E(x)$  das lokale elektrische Feld am Ort  $x$ .

Der Feldverlauf  $dE(x)/dx$  lässt sich bei einer angelegten Spannung  $U$  durch die Poisson-Gleichung beschreiben:

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{d^2U}{dx^2} = \frac{e \cdot n_{\text{inj}}(x)}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0} \quad (2.19),$$

Setzt man Gleichung 2.18 in Gleichung 2.19 ein und integriert unter den Randbedingungen, dass an der Kathode ( $x = 0$ ) das elektrische Feld gleich Null ist und dass an der Anode ( $x = d$ ) das volle Feld anliegt, so erhält man folgende Beziehung:

$$j_{\text{SCLC}} = \frac{9}{8} \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \mu \cdot \frac{U^2}{d^3} \quad (2.20):$$

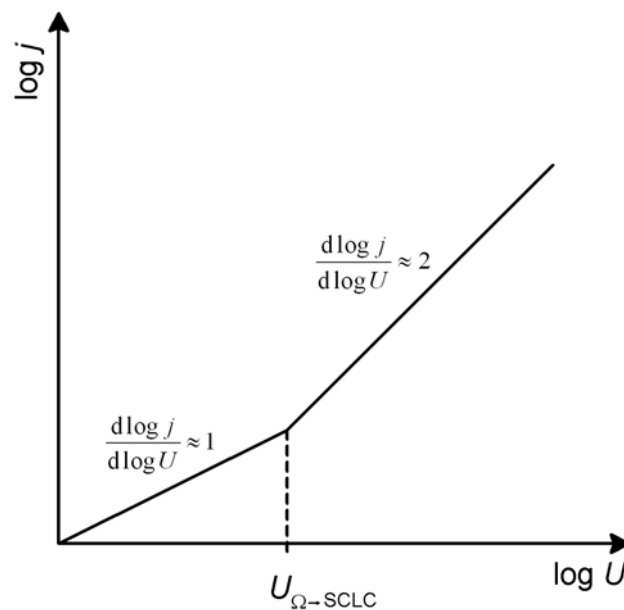
Gleichung 2.20, die auch Childsches Gesetz genannt wird, beschreibt die für raumladungsbegrenzte Ströme charakteristische Proportionalität der Stromdichte zum Quadrat der angelegten Spannung  $U$ .

Aufgrund von thermischer Anregung ist in Halbleitern unabhängig von den injizierten Ladungsträgern immer eine gewisse Dichte freier intrinsischer Ladungsträger  $n_{\text{int}}$  vorhanden. Sie können z. B. durch Dotierung oder thermische Anregung entstehen und tragen ihrerseits zum Ladungstransport bei. Da es zu jedem Ladungsträger einen ungleichnamigen Kompensationsladungsträger gibt, kommt es zu keiner Störung des Ladungsgleichgewichts und somit zu keiner Raumladung.

Die Stromdichte  $j_\Omega$  kann als ohmsch, d. h. proportional zur Spannung, angenommen werden:

$$j_\Omega = e \cdot n_{\text{int}} \cdot \mu \frac{U}{d} \quad (2.21).$$

Trägt man die Stromdichte gegen die angelegte Spannung auf, so überlagern sich  $j_\Omega$  und  $j_{\text{SCLC}}$  über den gesamten Spannungsbereich. Im Bereich kleiner Spannungen, wo nur wenige Elektronen injiziert werden, dominieren die intrinsischen Ladungsträger den Ladungstransport und der Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie ist linear. Ab einer Schwellspannung  $U_{\Omega \rightarrow \text{SCLC}}$  überwiegen die injizierten Ladungsträger die intrinsischen und die Strom-Spannungs-Kurve nimmt einen quadratischen Verlauf an. In einer doppelt-logarithmischen Auftragung (Abb. 2.10) liegt im Bereich  $U < U_{\Omega \rightarrow \text{SCLC}}$  eine Steigung von 1 und im Bereich  $U > U_{\Omega \rightarrow \text{SCLC}}$  eine Steigung von 2 vor.



**Abbildung 2.10** Schematischer Verlauf einer doppelt-logarithmischen Strom-Spannungskennlinie für den Ladungstransport ohne Fallen

In der bisherigen Betrachtung der raumladungsbegrenzten und intrinsischen Ströme wurde das Vorhandensein von Ladungsträgerfallen außer Acht gelassen. Gerade in organischen Halbleitern existiert aber meist eine Vielzahl dieser Haftstellen, die z. B. durch Verunreinigungen oder strukturelle Defekte verursacht werden können. Unter Fallen sind tief liegende Energieniveaus zu verstehen, die freie Ladungsträger „einfangen“ und für eine gewisse Zeit aufhalten können und somit den Ladungstransport stören. Es wird zwischen flachen und tiefen Fallen unterschieden: Die Energie  $E_T$  flacher Fallen liegt dicht unterhalb der Fermi-Energie  $E_F$  ( $E_T < E_F + k_B T$ ), so dass sich gefangene Ladungsträger durch thermische Anregung befreien können. Bei tiefen Fallen ist  $E_T$  jedoch so groß ( $E_T > E_F + k_B T$ ), dass darin befindliche Ladungsträger diese nicht durch thermische Aktivierung wieder verlassen können.

Trifft ein Ladungsträger auf eine flache Falle, so hält diese ihn für eine mittlere Zeit fest, so dass seine Beweglichkeit im zeitlichen Mittel herabgesetzt wird. Die resultierende effektive Ladungsträgerbeweglichkeit ist definiert als:

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{n}{n + n_T} \mu = \theta \cdot \mu \quad (2.22),$$

mit der freien Ladungsträgerdichte  $n$ , der Dichte an gefangenen Ladungsträgern  $n_T$  und dem Verhältnis  $\theta$  von freier Ladungsträgerdichte zur Gesamtladungsträgerdichte. Substituiert man in Gleichung 2.20  $\mu$  durch  $\mu_{\text{eff}}$ , so erhält man folgende Gleichung:

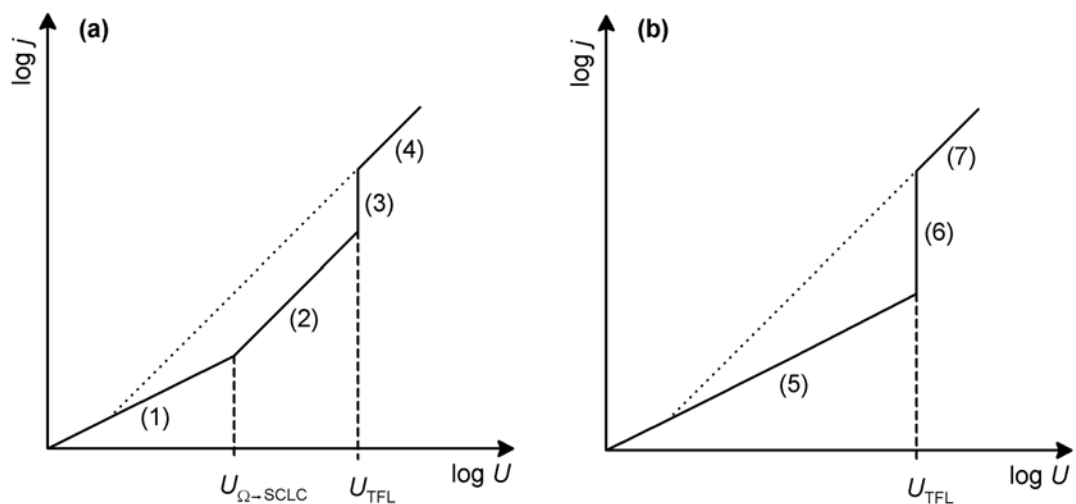
$$j_{\text{SCLC}} = \frac{9}{8} \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \mu_{\text{eff}} \cdot \frac{U^2}{d^3} = \frac{9}{8} \theta \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \mu \cdot \frac{U^2}{d^3} \quad (2.23).$$

Die Stromdichte wird also durch das Vorhandensein von flachen Fallen um den Faktor  $\theta$  vermindert ( $\theta \leq 1$ ) und  $U_{\Omega \rightarrow \text{SCLC}}$  verschiebt sich zu höheren Spannungen.

Durch eine Erhöhung der Spannung auf  $U_{\text{TFL}}$  (engl.: trap filled limit) wird die Ladungsträgerdichte im Halbleiter so weit erhöht, dass das Quasi-Fermi-Niveau die Energie der Fallen überschreitet. Dabei werden die Fallen komplett gefüllt und eine weitere Erhöhung der Spannung resultiert in der Injektion freier Ladungsträger, die nicht mehr eingefangen werden können. In der Strom-Spannungs-Kennlinie

(Abb. 2.11a) äußert sich dies durch einen starken Anstieg des Stromes auf das Niveau, welches dem Childschen Gesetz ohne Fallen entspricht.

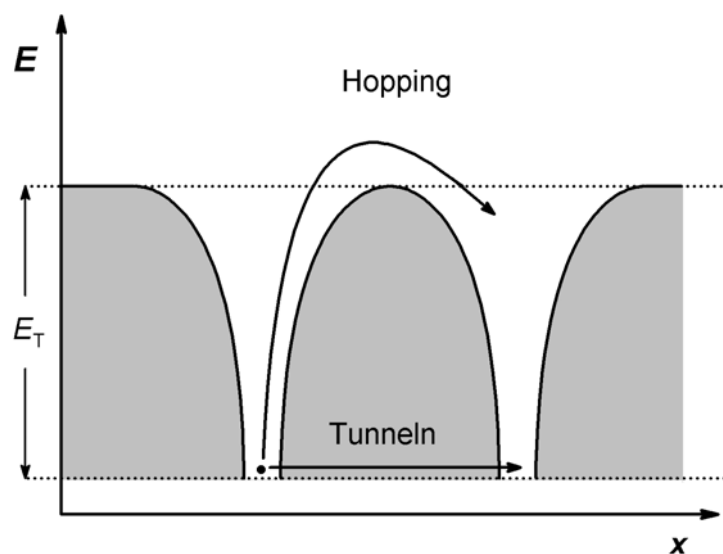
Beim Vorhandensein von tiefen Fallen, die von den darin befindlichen Ladungsträgern durch thermische Aktivierung nicht mehr verlassen werden können, werden alle injizierten Ladungsträger zunächst gefangen und können nicht am Ladungstransport teilnehmen. In diesem Bereich ist die Strom-Spannungs-Kennlinie (Abb. 2.11b) ohmsch. Erst ab einer Spannung  $U_{\text{TFL}}$ , bei der alle Fallen weitgehend aufgefüllt sind, steigt die Kennlinie auf den Wert des fallenfreien raumladungsbegrenzten Stroms an. Eine doppelt-logarithmische Auftragung von  $j$  gegen  $U$  weist somit keine Schwellspannung  $U_{\Omega \rightarrow \text{SCLC}}$  auf.



**Abbildung 2.11** Schematischer Verlauf einer doppelt-logarithmischen Strom-Spannungskennlinie (a) mit flachen Fallen und (b) mit tiefen Fallen: (1),(5): ohmscher Bereich, (2): Gesetz von Child in der Gegenwart flacher Fallen, (3),(6): sprunghafter Anstieg bei  $U_{\text{TFL}}$ , (4),(7): Gesetz von Child ohne Fallenlimitierung. Als Referenz wurde der Verlauf der Kennlinie eines fallenfreien Halbleiters eingezeichnet (gepunktete Linie).

### Hopping-Transport

Insbesondere in amorphen und polykristallinen organischen Materialien ist die Zahl der Fallen derart hoch, dass davon ausgegangen werden kann, dass die meisten Ladungsträger in diesen Haftstellen immobilisiert sind. Vom Transport freier Ladungsträger in einem durchgängigen Leitungsband kann hier also keine Rede sein. Vielmehr findet ein Ladungstransport zwischen den lokalisierten Fallen statt, indem die Ladungsträger die trennende Energiebarriere durch Hüpfen oder Tunneln überwinden (Abb. 2.12).



**Abbildung 2.12** Schematische Darstellung des Hopping-Modells im feldfreien Fall.

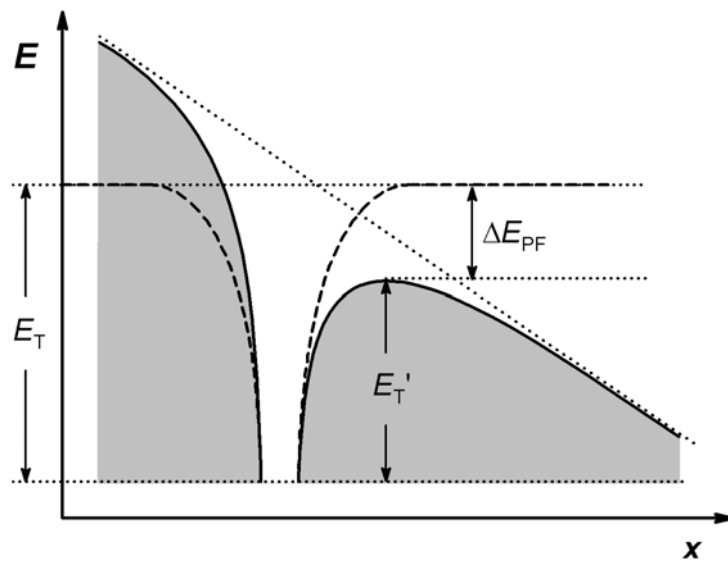
Der Hopping-Transport wird dabei durch den Poole-Frenkel-Effekt (Abb. 2.13) begünstigt, der die Erniedrigung der zu überwindenden Energiebarriere unter dem Einfluss starker elektrischer Felder beschreibt. Analog zur Verkipfung der Bänder im klassischen Halbleiter, erfolgt auch hier eine mehr oder weniger starke Verkipfung der Energiebarriere in Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke.



Die Potenzialbarriere wird in Richtung des elektrischen Feldes um den Betrag

$$\Delta E_{\text{PF}} = \sqrt{\frac{e^3 \cdot E}{\pi \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0}} = \beta_{\text{PF}} \cdot \sqrt{E} \quad (2.24)$$

abgesenkt. Durch die Absenkung der Barriere steigt die Wahrscheinlichkeit für die gefangenen Ladungsträger, sie durch thermische Aktivierung zu überwinden. Die Ladungsträgermobilität ist somit sowohl temperatur- als auch feldabhängig.



**Abbildung 2.13** Schematische Darstellung des Poole-Frenkel-Effekts. Die gestrichelte schwarze Linie gibt den ursprünglichen Potenzialverlauf im feldfreien Fall an.

Für die aus dem Poole-Frenkel-Effekt resultierende Stromdichte gilt folgende Beziehung:

$$j = j_0 \cdot \exp\left(\frac{\beta_{\text{PF}} \cdot \sqrt{E}}{2 k_B \cdot T}\right) \quad (2.25),$$

Dabei ist  $j_0$  eine Grundstromdichte bei kleinem Feld ohne den Einfluss des Poole-Frenkel-Effektes.

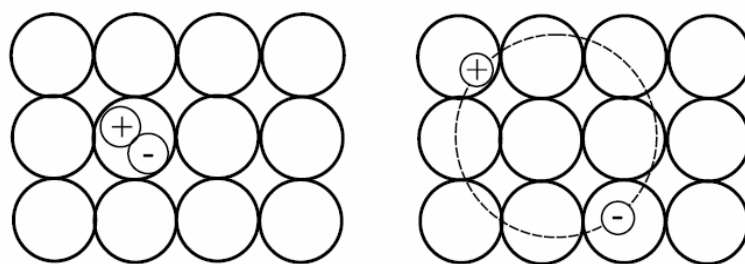
### 2.3.3 Ladungsträgerrekombination

#### Exzitonenbildung

Wenn sich ein Elektron und ein Loch im organischen Halbleiter nahe genug kommen, dass die elektrostatische Anziehungskraft zwischen ihnen ihre thermische Energie überwiegt, bilden die beiden ein Elektron-Loch-Paar. Dieses neutrale Quasiteilchen wird Exziton genannt. Der coulombsche Einfangradius  $r_c$  von Elektron und Loch, der für die Bildung eines Exzitons unterschritten werden muss, berechnet sich folgendermaßen:

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \cdot \frac{1}{k_B \cdot T} \quad (2.26).$$

In den meisten organischen Materialien haben Exzitonen eine Lebensdauer von einigen Nanosekunden, bevor sie zerfallen. Der Zerfall kann dissoziativ, durch eine Trennung in freie Ladungsträger, strahlungsfrei, unter der Bildung von Phononen, oder strahlend, verbunden mit der Emission eines Photons, erfolgen. Fluoreszenzspektren zeigen, dass die Energie der emittierten Strahlung kleiner ist, als der Abstand zwischen HOMO und LUMO des Emittiermoleküls. Die Differenz entspricht gerade der Bindungsenergie des Exzitons. Die Bindungsenergie entspricht der Energie, die notwendig ist, um das Exziton wieder in ein Paar freier Ladungsträger aufzuspalten.



**Abbildung 2.14** Schematische Darstellung von Frenkel-Exzitonen (links) und Mott-Wannier-Exzitonen (rechts) (Abbildung aus [17]).

Je nach Bindungsstärke der Exzitonen wird in zwei Grenzfälle unterschieden: Die stark gebundenen Frenkel- und die schwach gebundenen Mott-Wannier-Exzitonen. Bei Frenkel-Exzitonen ist die coulombsche Wechselwirkung sehr stark (typischerweise in der Größenordnung von 1 eV). Elektron und Loch sind am selben

Kristallbaustein lokalisiert. Mott-Wannier-Exzitonen beschreiben den Grenzfall schwacher Bindungen (typischerweise 0,1 eV) und großer Abstände. Der Bindungsabstand ist groß gegenüber der Gitterkonstante, d. h. Elektron und Loch sind nicht am gleichen Gitterbaustein lokalisiert.

Aufgrund ihrer schwachen Bindung neigen Mott-Wannier-Exzitonen dazu, im elektrischen Feld zu dissoziieren. Daher sind v. a. die Frenkel-Exzitonen für den strahlenden Zerfall in OLEDs verantwortlich.

### Effizienz der Rekombination

Um ein Exziton zu bilden, müssen ein Elektron und ein Loch am selben Molekül „eingefangen“ werden. Es handelt sich hierbei um einen bimolekularen Prozess, der den Vorgängen in einem ionisierten Gas ähnelt. Analog dazu kann die Rekombinationsratenkonstante  $\gamma$  mit der Langevin-Gleichung berechnet werden:

$$\gamma = \frac{e(\mu_- + \mu_+)}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r} \quad (2.27).$$

Dabei sind  $\mu_-$  und  $\mu_+$  die Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher. In vielen organischen Materialien ist die Ladungsträgerbeweglichkeit der Löcher viel größer als die der Elektronen. Der Gesamtstromfluss wird demnach hauptsächlich von den Majoritätsladungsträgern, den Löchern, bestimmt, während die Minoritätsladungsträger, die Elektronen, die Rekombinationswahrscheinlichkeit limitieren.

Ein Elektron, das in eine Schicht der Dicke  $d$  mit einer Dichte  $n_+$  an Rekombinationszentren (also Löchern) injiziert wurde, kann entweder rekombinieren oder es kann die Schicht bis zur Anode durchwandern. Hierbei ist die Rekombinationsrate  $k_{\text{rek}} = \gamma \cdot n_+$  und die Transitrates  $k_t = \mu_- \cdot E/d$ . Die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Elektronen  $P$  beträgt:

$$P = \frac{k_{\text{rek}}}{k_{\text{rek}} + k_t} = \left( 1 + \frac{\mu_- \cdot E}{\gamma \cdot n_+ \cdot d} \right)^{-1} \quad (2.28).$$

Da der Gesamtstromfluss von den Majoritätsladungsträgern dominiert wird, gilt

$$j \approx j_+ = n_+ \cdot \mu_+ \cdot e \cdot E \quad (2.29).$$

Umstellen nach  $e$  und Einsetzen in die Gleichung 2.27 ergibt:

$$\gamma = \frac{j_+(\mu_- + \mu_+)}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot n_+ \cdot \mu_+ \cdot E} = \frac{j_+}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot n_+ \cdot E} \cdot \frac{(\mu_- + \mu_+)}{\mu_+} \quad (2.30).$$

Da  $\mu_- \ll \mu_+$  ist, gilt näherungsweise  $(\mu_- + \mu_+)/\mu_+ \approx 1$ . Somit ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung 2.30 in Gleichung 2.28

$$P = \left(1 + \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \mu_- \cdot E^2}{j_+ \cdot d}\right)^{-1} \approx \left(1 + \frac{j_{-,SCLC}}{j_+ \cdot d}\right)^{-1} = \frac{j_+}{j_+ + j_{-,SCLC}} \quad (2.31).$$

Da der Ausdruck  $\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \mu_- \cdot E^2/d$  dem maximalen raumladungsbegrenzten Strom der Elektronen (Gleichung 2.20) bis auf den Faktor 9/8 entspricht, kann er näherungsweise gleich  $j_{-,SCLC}$  gesetzt werden.

Die Effizienz der Rekombination erhält man schließlich aus dem Quotienten aus der Anzahl der rekombinierten Ladungsträger und der Anzahl der insgesamt injizierten Ladungsträger:

$$\eta_{\text{rek}} = \frac{P \cdot j_-}{j_+ + j_-} = \frac{j_+ \cdot j_-}{(j_+ + j_{-,SCLC}) \cdot (j_+ + j_-)} \approx \frac{j_-}{j_+} \quad (2.32).$$

### 2.3.4 Effizienz einer OLED

#### Interne Quantenausbeute

Die interne Quantenausbeute ist eine wichtige Kenngröße in Hinblick auf die kommerzielle Nutzung von OLEDs, da sie die Effizienz der Umwandlung von elektrischer Energie in Lichtenergie angibt. Sie setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

$$\eta_{\text{int}} = \eta_{\text{rek}} \cdot \eta_{\text{S}} \cdot \eta_{\text{Si}} \quad (2.33).$$

$\eta_{\text{rek}}$  ist hierbei wie oben beschrieben die Rekombinationseffizienz. Ein typischer Wert für  $\eta_{\text{rek}}$  ist 0,3 [18].

Der Term  $\eta_{\text{S}}$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit des strahlenden Zerfalls des Exzitons und kann in guter Näherung durch die Fluoreszenzquantenausbeute bei optischer Anregung beschrieben werden.

$\eta_{\text{Si}}$  gibt den Anteil der Singulett-Exzitonen an der Gesamt-Exzitonenanzahl an. Wie bereits in Kapitel 2.2.1 beschrieben wurde, ist  $\eta_{\text{Si}} = 0,25$ , da dreimal so viele Triplett- wie Singulett-Exzitonen gebildet werden. Vom Spezialfall der PHOLEDs (Kapitel 2.2.3) abgesehen, tragen die Triplett-Exzitonen nicht zur Lichtemission bei.

Für OLEDs mit Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) ( $\text{Alq}_3$ ) (Abb. 2.15) als emittierendem Material wurden Gesamteffizienzen von ein bis zwei Prozent gemessen [19].

### Externe Quantenausbeute

Wenn man die externe Quantenausbeute  $\eta_{\text{ext}}$  für eine organische Leuchtdiode angeben will, so muss man berücksichtigen, dass nur ein Teil der emittierten Strahlung die OLED verlässt und somit für den Betrachter sichtbar bzw. für Anwendungen nutzbar ist. Es ergeben sich z. B. Verluste durch Reabsorption innerhalb der organischen Schichten. Dies tritt vor allem dann auf, wenn sich das Fluoreszenz- und das Absorptionsspektrum des Emitters in großem Maße überschneiden. Ein weiteres Problem ergibt sich dadurch, dass die organischen Filme meist einen Brechungsindex aufweisen, der höher als der des Glassubstrates ist. Daher kommt es an den Grenzflächen Polymer/Glas und Glas/Luft zu Totalreflexion und Wellenleitereffekten. Wenn man von einer geringen Überschneidung von Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum ausgeht, sind die Verluste durch Reabsorption zu vernachlässigen. In diesem Fall lässt sich die externe Quantenausbeute wie folgt abschätzen:

$$\eta_{\text{ext}} = b \cdot \eta_{\text{int}} \quad (2.34),$$

mit 
$$b \approx \frac{1}{2n^2} \quad (2.35).$$

Dabei ist  $b$  die so genannte Auskoppelleffizienz und  $n$  der Brechungsindex der organischen Schicht. Für den Perylentetracarbonsäureethylester (Perylen-C2) beträgt  $n \approx 1,65$ , so dass in diesem Fall 82% des emittierten Lichts verloren gehen [14].

## 2.4 Häufig verwendete Materialien

In diesem Kapitel soll kurz ein Überblick über die wichtigsten Materialien gegeben werden, die nach dem Stand der Literatur üblicherweise zum Bau von OLEDs verwendet werden. Eine ausführlichere Liste ist im „*Handbook of Luminescence, Display Materials and Devices: Organic Light-Emitting Diodes*“ [8] zu finden.

### 2.4.1 Elektrodenmaterialien [8]

#### **Anodenmaterialien:**

Bei der Herstellung einer OLED ist die Verwendung einer transparenten Elektrode notwendig, um dem emittierten Licht eine Möglichkeit zu geben, die Leuchtdiode zu verlassen. Da transparente Materialien stets eine hohe Austrittsarbeit besitzen und sich daher nicht als Kathode eignen, wird vorzugsweise für die Anode ein transparentes Material gewählt. In den allermeisten Fällen wird eine dünne Schicht eines Mischoxids von Indium und Zinn (ITO), bestehend aus ca. 9-10 Mol-% Zinnoxid in Indiumoxid, als Anodenmaterial verwendet. Neben der geforderten Transparenz besitzt ITO eine geeignete Austrittsarbeit, so dass die Energiebarriere für die Ladungsträgerinjektion in das aufgebrachte organische Material nicht zu groß ist. Je nach den besonderen Anforderungen der jeweiligen Anwendung werden auch andere Metalloxide (reines Zinnoxid,  $\text{GaInO}_3$ ,  $\text{ZnInSnO}$ ,  $\text{MoO}_x$ ,  $\text{VO}_x$ ,  $\text{RuO}_x$ ), leitfähige Polymere (z. B. Polyanilin) und halbtransparente Metallschichten als Anodenmaterial herangezogen.

#### **Kathodenmaterialien:**

Um Elektronen effizient in das LUMO der angrenzenden aktiven organischen Schicht injizieren zu können, sollte die Kathode eine möglichst geringe Austrittsarbeit besitzen. Hierzu werden meistens Licht undurchlässige Metallelektroden verwendet, die meist durch Vakuumverdampfung, seltener durch Sputtern, aufgebracht werden. Obwohl Magnesium (3,66 eV) und Aluminium (4,06-4,26 eV) oder deren Legierung eine vergleichsweise große Austrittsarbeit besitzen, werden sie wegen ihrer hohen Stabilität oft in der OLED-Herstellung eingesetzt. Die Verwendung von Metallelektroden mit niedriger Austrittsarbeit, wie z. B. Calcium

(2,87 eV) oder Lithium (2,93 eV), kann zwar zu besseren Leistungsmerkmalen der Leuchtdiode führen, macht aber aufgrund der hohen Reaktivität der Elektrodenmaterialien eine Verkapselung des Bauteils notwendig.

### 2.4.2 Emitter [4, 8]

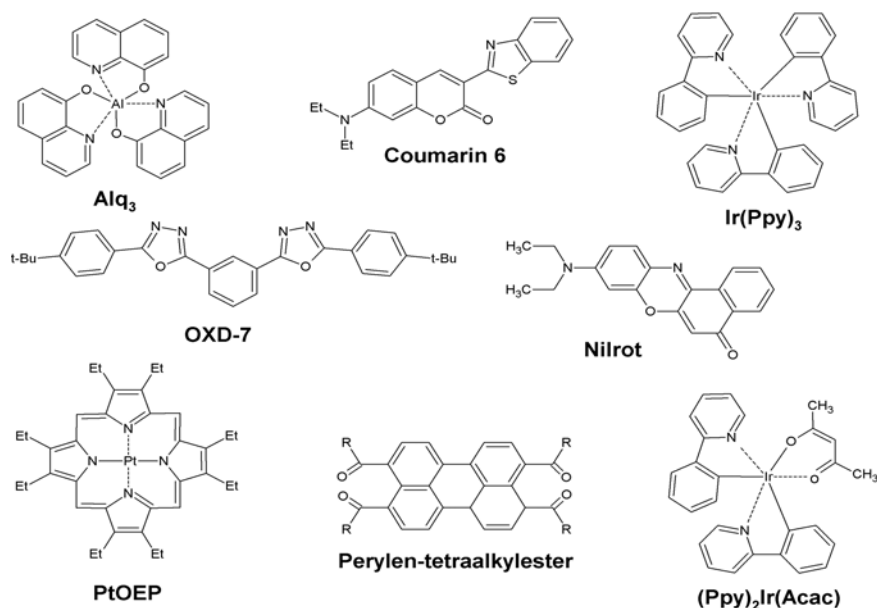
Das wichtigste Kriterium bei der Wahl des Emitttermaterials ist wohl die Emissionsfarbe. Durch die Vielzahl organischer Verbindungen und die Möglichkeiten der gezielten Synthese wurde praktisch das gesamte sichtbare Spektrum für OLEDs erschlossen. Als organische Emitter sind niedermolekulare, oligomere und polymere Verbindungen geeignet. Im Folgenden werden einige der wichtigsten Vertreter der jeweiligen Stoffgruppen vorgestellt und ihre Vor- und Nachteile kurz beleuchtet. Auf dendrimere Emitter [20 - 23] soll in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden.

#### Niedermolekulare Verbindungen:

Einer der Hauptvorteile der niedermolekularen Emitter (Abb. 2.15) ist die Möglichkeit, sie durch thermisches Verdampfen im Vakuum aufzubringen. Diese Technik ermöglicht eine genaue Kontrolle der erzeugten Schichtdicken und bietet zudem die Möglichkeit des Koverdampfens, d. h. des simultanen Aufdampfens einer Schicht aus Matrixmaterial und Dotand.

Der bekannteste Vertreter der niedermolekularen Emitter ist Aluminiumtris(8-hydroxychinolin) ( $\text{Alq}_3$ ), ein Chelatkomplex aus drei Hydroxychinolin-Einheiten und einem zentralen Aluminiumatom. Es emittiert im grünen Spektralbereich bei 519 nm und zeichnet sich durch eine gute Fluoreszenzquantenausbeute von ca. 32% aus [19], eine der höchsten Werte für Vertreter der Chelat-Familie.  $\text{Alq}_3$  lässt sich einfach verdampfen und weist eine gute thermische und morphologische Stabilität auf.





**Abbildung 2.15** Strukturformeln einiger niedermolekularer Emittter

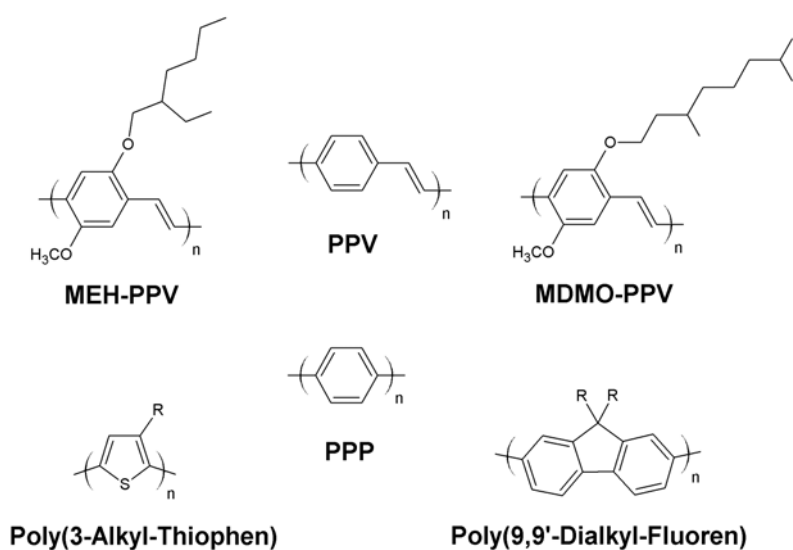
Neben dem Alq<sub>3</sub> wurde eine Vielzahl weiterer niedermolekularer Emittter untersucht, entweder in Form reiner Emitterschichten oder als Dotanden in loch- oder elektronenleitenden Matrixmaterialien. Bei den blauen Emitttern seien beispielhaft Oxadiazol-Derivate wie der gute Elektronenleiter 1,3-Bis[2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-5-yl]benzol (OXD-7) [24] zu nennen. Im grünen Spektralbereich werden z. B. Coumarin 6 [25], das eine Fluoreszenzquantenausbeute von nahezu 1 besitzt, und seine Derivate sowie die hocheffizienten, elektrophoreszierenden Emittter Iridium-tris(2-phenylpyridin) (Ir(Ppy)<sub>3</sub>) [26] und Iridium-bis(2-phenylpyridin)(acetylacetonat) ((ppy)<sub>2</sub>Ir(acac)) [10] eingesetzt. Rote Elektrolumineszenz wird z. B. bei mit Nilrot dotiertem Alq<sub>3</sub> [27] und einigen Perylen- [28] und Porphyrin-Derivaten [29] beobachtet.

### Polymere:

Polymere Emittter (Abb. 2.16) werden meistens ausgehend von einer Lösung auf das Substrat aufgebracht, z. B. durch Aufschleudern. Bei den meisten in OLEDs verwendeten Polymeren handelt es sich um konjugierte Polymere, in denen sich delokalisierte  $\pi$ -Elektronen entlang der Polymerkette bewegen können. Dies führt zu einer Bänderstruktur, die denen klassischer Halbleiter ähnelt. Im letzten Jahrzehnt wurde eine Vielzahl von konjugierten Polymeren auf ihre Verwendbarkeit in OLEDs

untersucht, wobei die Poly(*p*-Phenylene-Vinylene) (PPVs), die Poly(*p*-Phenylene) (PPPs), die Polyfluorene (PFs) und die Polythiophene (PTs) die wichtigsten sind.

Poly(*p*-Phenylene-Vinylene) ist ein unlösliches, nicht schmelzbares Polymer mit grün-gelber Elektrolumineszenz. Es wird in Form eines Precursors in Lösung auf das Substrat aufgebracht und dann durch thermische Umwandlung polymerisiert. Da die thermische Umwandlung negative Auswirkungen auf das Verhalten der späteren OLED haben kann, wurden lösliche Derivate von PPV entwickelt, die Alkyl- oder Alkoxy-Substituenten an ihren aromatischen Ringen tragen, welche die Löslichkeit des Polymers verbessern sollen. Dabei hat sich gezeigt, dass verzweigte Seitenketten zu einer besseren Löslichkeit führen als ihre linearen Gegenstücke. MEH-PPV [30] und MDMO-PPV sind zwei beliebte Beispiele für die löslichen PPV-Derivate. Durch das Einbringen weiterer Substituenten lassen sich die Eigenschaften der PPVs noch zusätzlich maßschneidern. So zeigen PPVs, denen eine Cyano-Gruppe an die Vinylen-Verbindung der Hauptkette angefügt wurde, eine erhöhte Elektronenaffinität [31].



**Abbildung 2.16** Strukturformeln einiger polymerer Emitter

Poly(*p*-Phenylene) ist ein effizienter blauer Emitter mit guter mechanischer und thermischer Stabilität. Genau wie beim PPV ist es in organischen Lösungsmitteln unlöslich und thermisch unschmelzbar. Aus diesem Grund wurden auch beim PPP lösliche Derivate durch das Anhängen von Seitengruppen an die aromatischen Ringe

entwickelt [32]. Verzweigte Alkylketten sind dabei besonders gut geeignet, um die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu steigern.

Die Polyfluorene können als Derivate des PPPs aufgefasst werden. Sie haben den Vorteil, dass sich am Kohlenstoff in der 9-Position leicht Substituenten einbringen lassen, ohne zusätzliche Torsionsspannungen zu erzeugen. Polyfluorene zeigen blaue Elektrolumineszenz und besitzen eine hohe Fluoreszenzeffizienz [33]. Darüber hinaus zeigen sie thermotropes flüssigkristallines Verhalten, was sie für den Einsatz in polarisierten OLEDs interessant macht (Kapitel 2.6).

Unsubstituiertes Polythiophen ist wiederum in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Bei den substituierten PTs dominieren die Poly(3-Alkyl-Thiophene), bei denen eine ausgeprägte Abhängigkeit der Emissionsintensität und –farbe von der Art der Substituenten und der Regiochemie an der Hauptkette festzustellen ist. Hierdurch kann die ursprünglich rote Emission der Polythiophene in den gelben, grünen oder blauen Bereich des sichtbaren Spektrums verschoben werden [34].

### **Oligomere:**

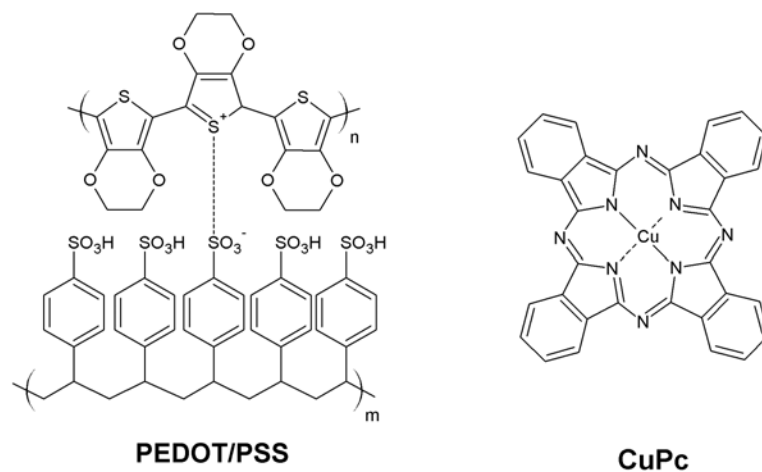
Die Konjugationslänge eines Polymers hat einen großen Einfluss auf seine elektrooptischen Eigenschaften wie Ladungsträgermobilität und Fluoreszenzquantenausbeute. Unglücklicherweise lässt sie sich aber durch das Auftreten von chemischen oder konformativen Defekten nicht präzise kontrollieren. Oligomere, mit einer kleinen, wohl definierten Anzahl an Monomer-Einheiten, können daher eine Alternative auf dem Weg zu Substanzen mit definierter Struktur und vorhersagbaren Eigenschaften darstellen. So sind die Oligomere aller oben genannten Polymerfamilien Gegenstand der Forschung. Ein Nachteil der Oligomere ist es, dass sie wie andere niedermolekulare Substanzen dazu neigen, spontan zu kristallisieren, was sich negativ auf die Schichthomogenität auswirkt. In dieser Arbeit wurden speziell Oligo(*p*-Phenylene-Vinylene) (OPVs) auf ihre Eignung zum Einsatz in polarisierten OLEDs untersucht (Kapitel 4).

### 2.4.3 Ladungsträger injizierende Materialien [4, 8]

Der Injektionsstrom lässt sich durch das Einbringen einer Elektronen injizierenden Schicht zwischen der Elektrode und dem angrenzenden organischen Material erhöhen, indem die bei der Injektion zu überwindende Energiebarriere in kleinere Schritte aufgeteilt wird. Darüber hinaus sind diese Filme sehr nützlich, um Reaktionen zwischen Elektrode und Leitermaterial zu verhindern und um etwaige Rauigkeiten der Elektroden, insbesondere im Fall des ITO, zu glätten und so die Gefahr von Kurzschlüssen in der OLED zu vermindern.

#### Elektronen injizierende Materialien:

Um die Injektion von Elektronen in die OLED zu verbessern, wird in einer Vielzahl von Arbeiten eine dünne Schicht LiF zwischen Kathode und Elektronenleiter eingebracht. Die Fluoride der Erdalkalimetalle  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  und  $\text{MgF}_2$  zeigen schlechtere Injektionseigenschaften als LiF [35]. Durch den Einsatz einer ultradünnen Lithiumcarboxylat-Injektionsschicht bei einem System mit Aluminium als Elektrode und  $\text{Alq}_3$  als Elektronenleiter konnte die Elektroneninjektion im Vergleich zum System  $\text{Al/LiF/Alq}_3$  signifikant verbessert werden [36].



**Abbildung 2.17** Strukturformeln einiger Injektionsschichten

**Löcher injizierende Materialien:**

Auf der Anodenseite eignet sich Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) als Injektionsschicht für eine Vielzahl von verschiedenen Lochleitern. Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl anderer Materialien, basierend z. B. auf Übergangsmetalloxiden [37] oder Polyethylenedioxythiophen/Poly(Styrol Sulfonat) (PEDOT/PSS) [38], auch bekannt als Baytron P, die sich als Lochinjektions-Schichten für bestimmte Systeme bewährt haben.

**2.4.4 Elektronen- und Lochleiter [4, 8]**

Nachdem die Ladungsträger in die Diode injiziert wurden, müssen sie zur Emitter-schicht transportiert werden. Um einen effizienten Ladungstransport zu gewährleisten, muss eine Transportschicht mehrere Kriterien erfüllen: Die Mobilität des zu transportierenden Ladungsträgers muss so hoch wie möglich sein. Dies ist wichtig, weil die Ladungsträgermobilitäten von amorphen organischen Halbleitern im Vergleich zu anorganischen Halbleitern eher gering sind. Der höchste veröffentlichte Wert liegt bei  $\mu = 0,1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  für die Lochmobilität von Hexahexylthiotriphenylen [15]. Darüber hinaus sollte die Lage ihrer Grenzorbitale energetisch auf den Emitter, die Elektrodenmaterialien bzw., wenn vorhanden, die Ladungsträger injizierende Schicht abgestimmt sein. Eine gute thermische Stabilität ist zudem wichtig, um ein schnelles Altern der OLED zu verhindern.

**Elektronenleiter**

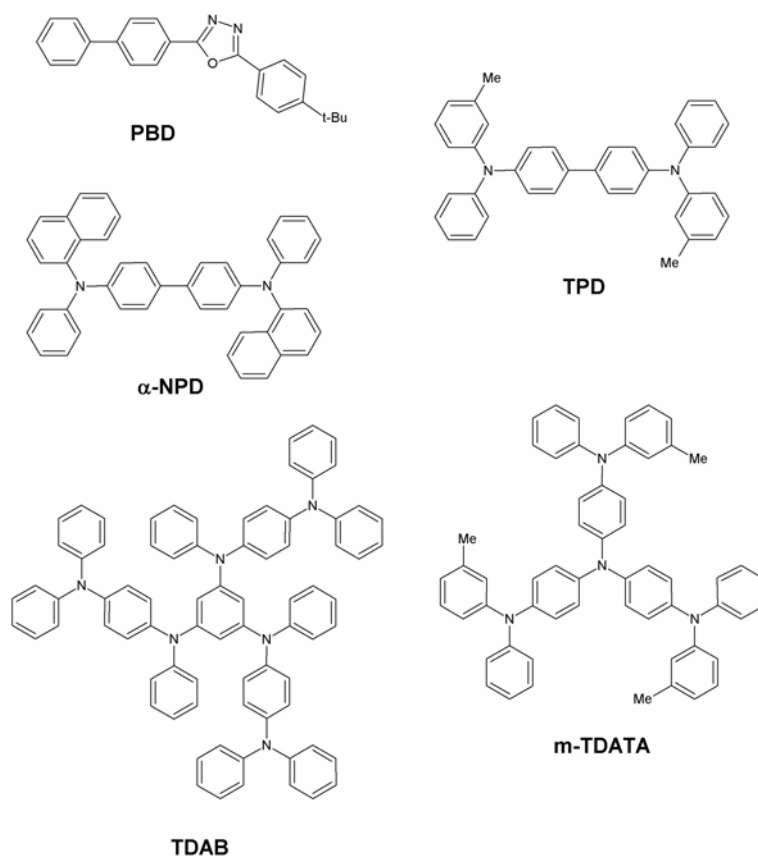
Bei den meisten verwendeten elektronenleitenden Schichten handelt es sich um Oxadiazolderivate oder Chelate:

Das am häufigsten verwendete Oxadiazolderivat sind PBD und OXD-7, deren elektronenziehende Heterozyklen die Bildung stabiler anionischer Radikale ermöglichen und daher für die hervorragenden elektronenleitenden Eigenschaften verantwortlich sind. Ihre niedrigen Glasübergangstemperaturen wirken sich allerdings negativ auf die Stabilität von OLED aus, da die ansteigende Molekularbewegung durch das ohmsche Aufheizen der Schicht die Kristallisation begünstigt. Dies führt zu einer verkürzten Lebensdauer der Leuchtdiode.

Alq<sub>3</sub> ist in OLEDs nicht nur ein beliebter grüner Emitter, sondern wird auch häufig als Elektronenleiter verwendet. Auch andere Chelatkomplex mit Metallen oder seltenen Erden als Zentralatom können als elektronenleitende Schichten eingesetzt werden.

### Lochleiter:

Aromatische Amine sind für ihre hohe Lochmobilität im Vergleich zu anderen organischen Materialien bekannt. Sie haben eine geringe Ionisierungsenergie, so dass sie in der Lage sind, leicht Elektronen abzugeben und stabile kationische Radikale zu bilden. Von allen Aminen kommen die Benzidine (z. B. TPD und  $\alpha$ -NPB) aufgrund ihrer guten elektrochemischen Stabilität am häufigsten in OLEDs zum Einsatz. Unglücklicherweise weisen sie eine niedrige Glasübergangstemperatur auf, was sich, wie bereits beschrieben, negativ auf die Lebensdauer einer Leuchtdiode auswirkt. „Starburst“-Moleküle auf Basis von Triphenylamin (z. B. m-TDATA und TDAPB) weisen hingegen eine bessere thermische und morphologische Stabilität auf.



**Abbildung 2.18** Strukturformeln einiger Elektronen- und Lochleiter

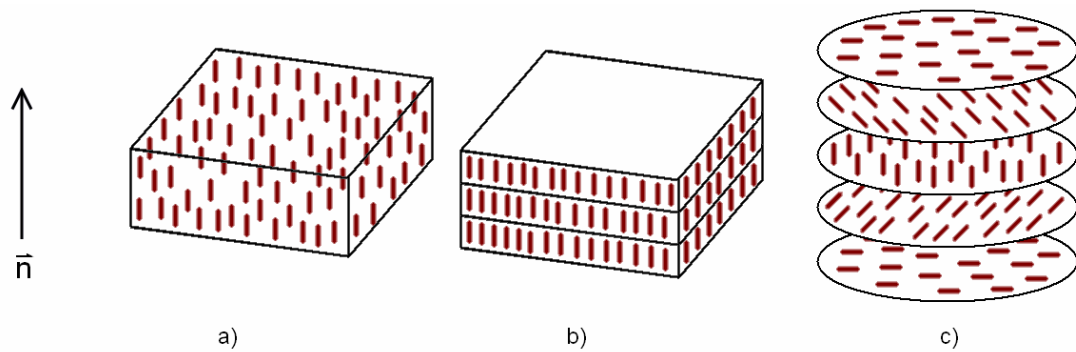
## 2.5 Flüssigkristalle

### Der flüssigkristalline Zustand [39, 40]

Der kristalline Aggregatzustand ist gekennzeichnet durch eine Positionsfernordnung der Moleküle und, im Falle einer Formanisotropie der Kristallbausteine, durch eine zusätzliche Orientierungsfernordnung. Im Gegensatz dazu sind im isotropen flüssigen Zustand die Positionen und Orientierungen der Moleküle annähernd statistisch verteilt. Molekulare Wechselwirkungen bewirken lediglich eine Nahordnung, also ein Ordnungsprinzip, das sich nur über mikroskopische Bereiche erstreckt.

Normalerweise erfolgt der Phasenübergang zwischen dem kristallinen und dem flüssigen Aggregatzustand durch Temperatur- oder Druckänderung direkt. Bei speziellen Substanzen werden aber noch ein oder mehrere zusätzliche Phasen, sogenannte Mesophasen, durchlaufen, die sowohl die anisotropen Eigenschaften eines Kristalls als auch die fluiden Eigenschaften einer Flüssigkeit besitzen. Im Jahre 1888 entdeckte Reinitzer beim Cholesterylbenzoat zum ersten Mal das Auftreten derartiger Phasen, die flüssigkristalline Phasen genannt werden [39].

Flüssigkristalline Phasen zeichnen sich dadurch aus, dass sie wie eine Flüssigkeit fließen können, ihre Moleküle aber gleichzeitig eine Orientierungsfernordnung aufweisen, die durch die Struktur der Moleküle bedingt ist. Man beobachtet flüssigkristalline Phasen bei Substanzen, deren Moleküle eine ausgeprägte Formanisotropie aufweisen, deren Gestalt also deutlich von der Kugelform abweicht. Dies ist z.B. bei stäbchenförmigen Molekülen (kalamitische Flüssigkristalle) und bei flachen scheibchenförmigen Molekülen (diskotische Flüssigkristalle) der Fall. In Abhängigkeit von den vorhandenen Ordnungsprinzipien lassen sich die grundlegenden nematischen, cholesterischen (auch als chiral nematisch bezeichnet) und smektischen Mesophasen unterscheiden. Darüber hinaus gibt es noch viele weitere Mesophasen (chiral smektisch, TGB, blue phase, kolumnar usw.), auf die an dieser Stelle jedoch nicht näher eingegangen wird.

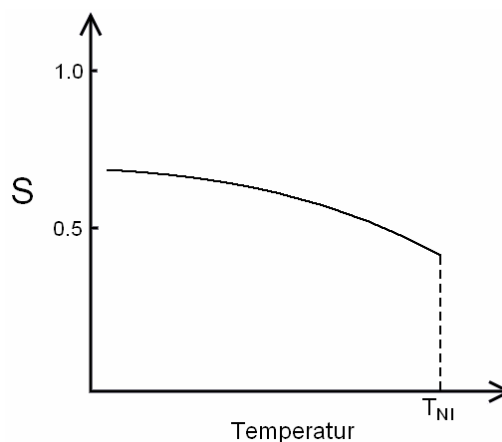


**Abbildung 2.19** Schematische Darstellung der Zustände a) nematisch, b) smektisch A, c) cholesterisch

Bei den nematischen Phasen (N) ist die Orientierungsfernordnung das einzige Ordnungsprinzip. Die Moleküle richten sich entlang einer Vorzugsrichtung aus, die durch den Pseudovektor  $\vec{n}$ , den Direktor, gekennzeichnet wird. Die Güte der Orientierung bzgl. des Direktors wird durch einen Ensemble-Mittelwert, den Ordnungsgrad  $S$ , beschrieben:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \Theta - 1 \rangle \quad (2.36),$$

wobei  $\Theta$  den Winkel zwischen dem Direktor  $\vec{n}$  und der Hauptachse eines Moleküls angibt. Für einen perfekten Kristall ( $\Theta = 0$ ) nimmt der Ordnungsgrad demnach den Wert 1 an, für isotrope Substanzen den Wert 0. In einem nematischen Flüssigkristall liegt der Wert von  $S$  typischerweise zwischen 0,4 und 0,7 und nimmt mit steigender Temperatur ab (Abb. 2.20)



**Abbildung 2.20** Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrads  $S$



Chirale Moleküle bilden anstelle der nematischen Phase die cholesterische Phase ( $N^*$ ) aus, die eng mit der nematischen Phase verwandt ist. Das Direktorfeld  $\vec{h}(\vec{r})$  besitzt allerdings eine helikale Überstruktur aus, die durch quasinematische Ebenen gekennzeichnet ist, deren Direktor sich unterscheidet. Die Helixachse steht dabei senkrecht zum Direktor.

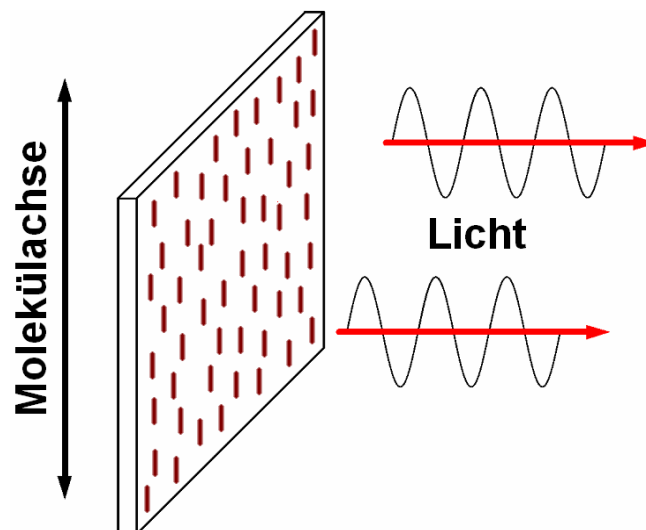
Smektische Phasen (Sm) besitzen zusätzlich zur Orientierungsfernordnung noch eine eindimensionale Positionsfernordnung, d.h. eine Anordnung der Moleküle in Schichten. Smektische Phasen weisen eine ausgeprägte Strukturvielfalt auf. Der einfachste Fall ist die SmA-Phase, bei welcher der Direktor senkrecht zu den Schichtebenen steht und keine Positionsfernordnung innerhalb der Schichten besteht.

Die Ausbildung der Mesophasen hängt in erster Linie von der Temperatur ab, weswegen man die zugehörigen Flüssigkristalle als thermotrop bezeichnet. Im Gegensatz hierzu bestehen die lyotropen Flüssigkristalle aus Mischungen mesogener Substanzen und einem isotropen Lösungsmittel. Das Auftreten ihrer Mesophasen hängt von der Zusammensetzung ab. Ein Beispiel ist ein Tensid-Wasser-Gemisch, wo die Ausbildung einer Mesophase durch den anisotropen Charakter der sich bildenden Micellen bedingt ist. Amphotrope Verbindungen zeigen sowohl thermotropes als auch lyotropes Verhalten.

## 2.6 Polarisierte Elektrolumineszenz

### 2.6.1 Ordnungsgrad und Dichroismus

Um OLEDs konstruieren zu können, die linear polarisiertes<sup>1</sup> Licht emittieren, werden formanisotrope Emittermoleküle benötigt, die sich auf einer Substratoberfläche in hohem Maße orientieren lassen. Eine Ausrichtung der Molekülachsen geht mit einer Orientierung des Übergangsdipolmomentes einher, was wiederum zu einer einheitlichen Schwingungsebene des elektrischen Feldvektors des emittierten Lichts führt.



**Abbildung 2.21** Bei polarisierten OLEDs führt die Orientierung der Moleküle in einer Orientierung des elektrischen Feldvektors des Lichts.

Die Güte der molekularen Orientierung lässt sich durch den Ordnungsgrad  $S$  (Gleichung 2.36) beschreiben. In vielen Fällen ist es aber praktikabler, stattdessen das dichroitische Verhältnis  $D$  der emittierten Strahlung anzugeben:

$$D = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} \quad (2.37),$$

wobei  $I_{\parallel}$  und  $I_{\perp}$  den Fluoreszenzintensitäten entsprechen, die unter Verwendung eines Linearpolarisators gemessen werden, der parallel bzw. senkrecht zur

---

<sup>1</sup>Es gibt auch OLEDs, die zirkular polarisiertes Licht emittieren, aber an dieser Stelle soll ausschließlich auf linear polarisierte OLEDs eingegangen werden.

bevorzugten Polarisationssebene des Lichts angeordnet wurde. Sind die Moleküllängsachse und das Übergangsdipolmoment parallel, wie es z. B. bei calamitischen Flüssigkristallen der Fall ist, so lassen sich das dichroitische Verhältnis und der Ordnungsgrad folgendermaßen ineinander umrechnen [17]:

$$D = \frac{2S + 1}{1 - S} \quad (2.38),$$

bzw. 
$$S = \frac{D - 1}{2 + D} \quad (2.39).$$

Wenn man davon ausgeht, dass für die kommerzielle Nutzung je nach Anwendung dichroitische Verhältnisse von ca. 12 bis 200 benötigt werden, so ergibt sich daraus ein benötigter Ordnungsgrad der Emitttermoleküle von 0,85 bis 0,985 [41]. Bei der Umrechnung von  $D$  in  $S$  mit Hilfe der Gleichungen 2.38 und 2.39 ist darauf zu achten, dass der berechnete Ordnungsgrad nicht direkt die Anordnung der Moleküllängsachsen beschreibt, sondern vielmehr die der Übergangsdipolmomente. Nur in dem Fall, dass die Moleküllängsachse parallel zum Übergangsdipolmoment liegt, gibt das berechnete  $S$  auch exakt die Güte der molekularen Ordnung wider.

### 2.6.2 Orientierungstechniken [41]

Zur Orientierung der Emitttermoleküle steht eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die in der Literatur zu findenden Kombinationen aus Emitttermaterial und Orientierungstechnik sowie die damit erzielten dichroitischen Verhältnisse gegeben werden.

#### Mechanische Behandlung

Polymerfilme können durch mechanische Behandlung, z. B. durch Dehnung der Filme oder Reibung mit einem Tuch, orientiert werden. In der ersten Arbeit über polarisierte OLEDs haben Dyreklev et al. ein Polybithiophen-Derivat auf das zweifache seiner ursprünglichen Länge gedehnt und den so orientierten Film anschließend in die OLED transferiert [5]. Diese Methode ist jedoch problematisch, da der Transferprozess kompliziert ist und den anwendbaren Dehnungsverhältnissen mechanische Grenzen gesetzt sind, was die Güte der Orientierung begrenzt. Außerdem neigen weiche Filme dazu, relativ schnell wieder in ihren unorientierten

Gleichgewichtszustand zu relaxieren. Erfolgsversprechender ist hingegen der Prozess des „Tensile Drawings“, bei dem ein weicher Polymer-Precursor einer konstanten Zugspannung ausgesetzt wird und vor der Relaxation in das harte konjugierte Polymer konvertiert wird [42]. Wu et al. haben orientierte Polymerfilme hergestellt, indem sie Poly(p-phenylenbenzobisoxazol)-Fasern (PBO) teilweise gelöst haben und die Lösung anschließend entlang der Faserachse mechanisch geschert und dann wieder eingedickt wurde [43]. Der in der OLED-Herstellung am häufigsten verwendete Ansatz zur mechanischen Orientierung von Polymeren ist das Reiben der Filme, z. B. mit einem Tuch, das auf eine rotierende Walz gespannt wurde. Diese Technik wird schon lange bei der Herstellung von polymeren Orientierungsschichten für Flüssigkristalle benutzt und es liegt nahe, diese Technik auch zum Orientieren von polymeren Emittierfilmen zu verwenden [44 - 46]. Durch die Anwendung hoher Reibstärken wird der Emittier über die ganze Schichtdicke hinweg (typischerweise ca. 50 nm) orientiert [47] und nicht nur an ihrer Oberfläche. Strohmriegel et al. haben diese Technik verfeinert, indem sie einen PPV-Precursor während der thermischen Konvertierung gerieben haben und somit gute Leuchtstärken ( $100 \text{ cd/m}^2$ ) bei einem dichroitischen Verhältnis von  $D_{\text{EL}} = 12$  erreichen konnten [48].

**Tabelle 2.1** Dichroitische Verhältnisse  $D_{\text{EL}}$  der Elektrolumineszenz für mechanisch orientierte Polymerfilme

Emittier	Orientierungstechnik	$D_{\text{EL}}$	Literatur
Polybithiophen-Derivat	Mechanische Dehnung	2,4	[5]
Freistehende PPV-Filme	Tensile Drawing	8	[42]
Poly(p-phenylenbenzobisoxazol)	Mechanisches Scheren	1,6	[43]
PPV-Derivat	Geriebene Emitterschicht	4.5	[44]
Thiophen-basierte Polymere	Geriebene Emitterschicht	3	[45]
Amphiphile Phenylen-Ethynylen-Polymere und Oligomere	Geriebene Emitterschicht	8	[46]
PPV	Geriebener Polymer-Precursor	12	[48]

### Flüssigkristalline Selbstorganisation

In einer Vielzahl von Arbeiten wird die Fähigkeit von Flüssigkristallen zur Selbstorganisation zur Orientierung der Emitterschichten genutzt. Dabei kann prinzipiell zwischen polymeren und niedermolekularen Flüssigkristallen unterschieden werden:

Die typische Molekülarchitektur elektrolumineszierender Polymere, steife Hauptkette und flexible Seitenketten, ähnelt dem Aufbau flüssigkristalliner Polymere. So wundert es nicht, dass viele substituierte polymere Emitter thermotropes flüssigkristallines Verhalten zeigen. Da diese Substanzen nur sehr kleine einheitlich orientierte Domänen aufweisen, muss der Leuchtdiode eine Orientierungsschicht hinzugefügt werden. Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei diesen Schichten um Polymerfilme (Polyimid oder Polyvinylalkohol), deren Orientierungsrichtung durch Reiben oder Photopolymerisation mit linear polarisiertem Licht (LPP) [49, 50] vorgegeben wird. Einfaches Reiben des Glassubstrates weist nicht die gleiche Effektivität auf [51]. Eine weitere Möglichkeit ist das uniaxiale „Aufschmieren“ der orientierenden Schicht auf das Substrat [52], z. B. durch das Reiben eines erwärmten Polytetrafluorethylen-Stabs (PTFE) in Richtung der gewünschten Orientierung. Ein Problem der herkömmlichen Orientierungsschichten ist, dass sie meist Isolatoren sind. Wird eine derartige Schicht zwischen der Elektrode und dem organischen Material eingebracht, so wird die Ladungsträgerinjektion stark behindert. Aus diesem Grund werden in der OLED-Herstellung oft geriebene Schichten von leitenden Polymeren wie PEDOT als Orientierungsschicht verwendet [53 - 58].

Bei den niedermolekularen Flüssigkristallen werden prinzipiell dieselben Orientierungsschichten verwendet wie bei den polymeren [59, 60]. Eine Besonderheit stellt die Arbeit von Mochizuki et al. dar, in der thermisch aufgedampftes Kupferphthalocyanin als Orientierungsschicht verwendet wurde [61]. Eine weitere interessante Möglichkeit der Orientierung von Emittern bietet sich durch die Einbettung von Fluoreszenzfarbstoffen in einer Flüssigkristallmatrix [62].

**Tabelle 2.2** Dichroitische Verhältnisse  $D_{EL}$  der Elektrolumineszenz der durch flüssigkristalline Selbstorganisation orientierten Systeme

Emitter	Orientierungsschicht	$D_{EL}$	Literatur
Smektisches Hauptkettenpolymer	Geriebenes Polyimid	6.3	[49]
Polymerisierte nematische Flüssigkristalle	Photoorientiertes Copolymer	13	[50]
Flüssigkristallines Seitenkettenpolymer	Geriebenes Glassubstrat	1.6	[51]
Polysilan	Durch Reibung aufgebracht Poly(diethylsilan)	1.6 - 2	[52]
Flüssigkristallines Seitenketten-Polyacrylat	PEDOT	6.1	[53]
Flüssigkristallines Polyfluoren-Derivat	Geriebenes Polyimid mit smektischer Transferschicht	9.7	[54]
Polyfluoren-Copolymer	Geriebenes PEDOT/PSS	11	[55]
PPV-Derivat-Copolymer	Geriebenes PEDOT	3.6	[55]
Polyfluoren-Copolymer	Geriebenes PEDOT	12.6	[56]
Vernetzte flüssigkristalline Diakrylate	Geriebenes PEDOT/PSS	7.0	[57]
Flüssigkristallines Polyfluoren-Derivat	Geriebene Polyimid/Lochleiter-Mischung	15	[58]
Nematisches Oxadiazol-Derivat	Geriebenes PEDOT/PSS	2.8	[59]
Kolumnares Perylen-Derivat	Durch Reibung aufgetragenes PTFE	3.2	[60]
Smektisches Oxadiazol-Derivat	Orientierter Cu-Phthalocyanin-Film	2.4	[61]
Oxadiazol-Derivat in flüssig-kristalliner Matrix	Geriebenes Polyimid	2.97	[62]

### Weitere Methoden

Neben den oben genannten häufig genutzten Orientierungsmethoden der mechanischen Behandlung und der flüssigkristallinen Selbstorganisation gibt es eine Vielzahl weiterer Arbeiten, die sich mit der Orientierung elektrolumineszierender Schichten befassen. An dieser Stelle seien nur zwei davon exemplarisch erwähnt:

Era et al. haben eine dünne Schicht thermisch aufgedampftes *p*-Hexaphenyl (6P) zunächst gerieben und diese dann als Orientierungsschicht für das weitere epitaxische Wachstum von *p*-Hexaphenyl genutzt [63].

Ein extrem hohes dichroitische Verhältnis von über 300 konnten Virgili et al. durch das Einbetten eines elektrolumineszierenden Polymers in eine Mikrokavität erzielen. Durch eine geschickte Auswahl der Resonanzbedingungen wird erreicht, dass nur die gewünschten Lichtmoden die Kavität verlassen können, was zu dieser hohen Güte der Polarisierung führt [64].

**Tabelle 2.3** Dichroitische Verhältnisse  $D_{EL}$  der Elektrolumineszenz

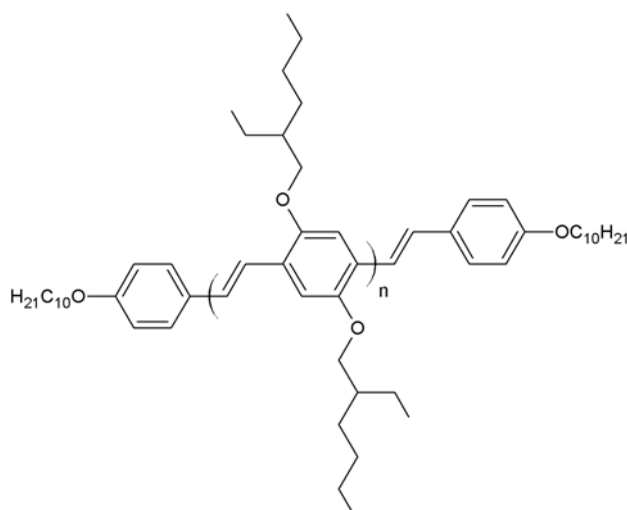
Emitter	Orientierungstechnik	$D_{EL}$	Literatur
<i>p</i> -Hexaphenyl	Epitaxisches Wachstum auf geriebenem <i>p</i> -Hexaphenyl	5	[63]
Konjugiertes Polymer in Mikrokavität	Geriebenes Polyimid	>300	[64]

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Verwendete Substanzen

##### 3.1.1 Oligo(*p*-Phenylene-Vinylene)

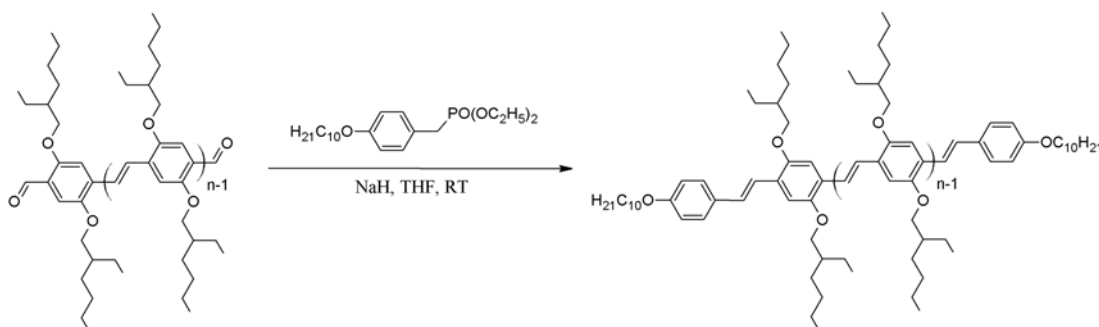
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden di-2,5-[(ethylhexyl)-oxy] substituierte Oligo(*p*-Phenylene-Vinylene) (OPV) mit *p*-(Decyloxy)-Phenyl-Endgruppen (Abb. 3.1) systematisch auf ihre Eignung für den Einsatz als Emitter in polarisierten OLEDs untersucht. Die Hauptkette der OPV-Derivate enthält vier ( $n = 2$ ) bis sieben ( $n = 5$ ) Benzolringe.



**Abbildung 3.1** Strukturformel der verwendeten OPVs ( $n = 2-5$ )

Die OPV-Derivate wurden im Arbeitskreis von Prof. E. Thorn-Csányi am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg synthetisiert. Im ersten Schritt wurden die korrespondierenden OPV-Dialdehyde durch ein kontrolliertes Wachstum der Hauptkette gewonnen, wobei das Kettenwachstum durch aufeinander folgende Kupplungs- und Entschützungs-schritte realisiert wurde. Die monodispersen Dialdehyde werden mit Hilfe der Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion (Abb. 3.2) mit 80%igem Umsatz in das OPV mit den gewünschten Endgruppen umgewandelt.





**Abbildung 3.2** Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion zur Einführung der terminalen *p*-(Decyloxy)-Phenyl-Gruppen ( $n = 2-5$ )

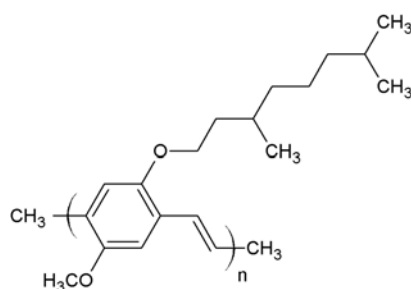
Die OPV-Derivate besitzen aufgrund der Alkoxy-Substituenten eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Das Auftreten von nematischen Phasen (Tab. 3.1) in diesen Verbindungen wurde durch DSC-Messungen (engl.: differential scanning calorimetry) und Polarisationsmikroskopie belegt. In Kontaktpräparaten mit einem typischen calamitischen Flüssigkristall (PCH7) zeigen sie vollständige Mischbarkeit, was darauf hinweist, dass es sich bei der nematischen Phase um eine klassische calamitisch nematische Phase handelt. Mischungen der OPV-Derivate mit Toluol zeigen zudem eine lyotrope nematische Phase, die bei 60 °C stabil und bei Raumtemperatur metastabil ist. Dies könnte eine wichtige Rolle bei der Herstellung von gleichmäßig orientierten Filmen durch Spincoating auf Substrate mit einer Orientierungsschicht spielen.

**Tabelle 3.1** Beobachtete Phasen und Phasenübergangstemperaturen der OPV-Derivate (Cr: kristallin, N: nematisch, is: isotrope Flüssigkeit)

N	Übergangstemperaturen				
2	Cr	87,5 °C	N	73,6 °C	is
3	Cr	95 °C	N	135 °C	is
4	Cr	112 °C	N	184 °C	is
5	Cr	165 °C	N	230 °C	is

### 3.1.2 MDMO-PPV

Das kommerziell erhältliche Poly[2-Methoxy-5-(3',7'-Dimethyl-Octyloxy)-1,4-Phenylenvinyl] (MDMO-PPV) (Firma *Covion/Merk*) enthält ähnliche Monomereinheiten wie die OPV-Derivate und wurde daher als polymere Vergleichssubstanz verwendet. MDMO-PPV ist ein überwiegend lochleitender organischer Halbleiter und besitzt aufgrund seiner flexiblen Seitenketten eine hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.



**Abbildung 3.3** Strukturformel von MDMO-PPV

## 3.2 Herstellung und Charakterisierung der OLEDs

### 3.2.1 Substratpräparation

Im ersten Schritt der OLED-Konstruktion werden kommerziell erhältliche Indium-Zinn-beschichtete Glasplatten bei 400 °C für mindestens vier Stunden in einem Muffelofen gebacken, wodurch eine Oxidation zu Indium-Zinn-Oxid (ITO) erfolgt. Beim späteren thermischen Aufdampfprozess ist es wichtig, dass die Substrate homogen mit den organischen Materialien bedampft werden. Da das verdampfte Material den Aufdampftiegel nicht gleichmäßig in alle Raumrichtung verlässt (vgl. Kapitel 3.2.3), ist es wichtig, nicht zu große Substrate zu verwenden. Für die in der Hochvakuumanlage vom Typ *PLS 160* der Firma *Pfeiffer Vacuum* hergestellten OLEDs wurden die ITO-Platten von ihrem Ausgangsmaß (ca. 70 x 100 mm) in quadratische Rohlinge mit 19 mm Seitenlänge zugeschnitten. Um beim späteren Aufdampfen der Kathode einen direkten Kontakt zwischen dem Metall und dem ITO zu vermeiden und eine bessere Haftung der aufgeklebten Kontakte zu gewährleisten, wird an einer Seite des Substrats das ITO weggeätzt. Hierzu wird der Rohling bis auf einen 5 mm breiten Rand mit Klebefolie abgedeckt. Die freie Fläche wird mit Zinkstaub bestreut und mit halbkonzentrierter Salzsäure betropft. Durch den entstehenden reaktiven Wasserstoff *in statu nascendi* lässt sich das Mischoxid durch Ätzen entfernen.

Die Reinigung der Glassubstrate erfolgt in mehreren Schritten: Um die Reste der Klebefolie zu entfernen, erfolgt zuerst eine Reinigung mit Laborspülmittel im Ultraschallbad. Nach ausgiebigem Spülen mit destilliertem Wasser werden die Gläser abgetrocknet und für eine halbe Stunde mit Dichlormethan in ein Ultraschallbad gegeben. Nachdem die Substrate mit Dichlormethan gespült wurden, werden sie zum Trocknen in den Trockenschrank gelegt. Um letzte organische Verunreinigungen zu beseitigen, werden die ITO-Substrate im letzten Reinigungsschritt für ein bis zwei Stunden in einen Plasmareiniger gelegt. Hierdurch soll auch eine vollständige Oxidierung des ITOs erreicht werden. Je nach Ausgangsmaterial können so ITO-Substrate mit einem Widerstandswert von 175 bis 225  $\Omega$  erhalten werden.

Zum Aufbringen der organischen Schichten auf die gereinigten Substrate stehen zwei unterschiedliche Methoden zur Verfügung: das Aufschleudern aus Lösungen (engl.: spin-coating) und das thermische Verdampfen im Hochvakuum.

### 3.2.2 Spin-Coating

Beim Spin-Coating wird das Substrat mittels Vakuumanasugung auf einem Drehteller (Chuck) fixiert. Das gelöste aufzuschleudernde Material wird im Überschuss auf die Substratoberfläche aufgegeben. Nach Einstellung von Beschleunigung, Rotationsgeschwindigkeit und –zeit wird der Spin-Coater gestartet. Durch die Rotation des Substrats wird die überschüssige Lösung seitlich weggeschleudert. Da die verwendeten Lösungsmittel meist leicht flüchtig sind, verdampfen sie während des Rotationsprozesses und es bleibt ein dünner Film des organischen Materials zurück. Die Dicke des Films ist dabei abhängig vom verwendeten Lösungsmittel, von der Viskosität der Lösung, der Molmasse des organischen Materials sowie der Rotationsgeschwindigkeit und –dauer.

Das Spin-Coating ist vor allem für oligomere und polymere Substanzen gut geeignet, da diese aufgrund ihrer großen molekularen Masse selbst im Hochvakuum noch hohe Sublimationstemperaturen haben und keine ausreichende thermische Stabilität für das Vakuumverdampfen besitzen. Damit sich eine Substanz mittels Spin-Coating verarbeiten lässt, muss sie in ausreichender Menge in einem geeigneten Lösungsmittel löslich sein. Des Weiteren muss eine gute Benutzung des Substrates durch das Lösungsmittel gewährleistet sein.

Nachteile des Spin-Coating-Verfahrens liegen in der im Vergleich zum thermischen Verdampfen meist schlechteren Homogenität der Schichten und der möglichen Verunreinigungen der Schichten durch das Lösungsmittel. Außerdem ist es in der Regel nicht möglich, mit Spin-Coating mehrere organische Schichten übereinander aufzubringen, da bei jedem weiteren Prozessschritt die vorher aufgetragenen Filme wieder angelöst würden.

Der größte Vorteil des Spin-Coatings ist die Verarbeitbarkeit von hochmolekularen Substanzen. Außerdem werden durch das Verlaufen der Lösung beim Aufschleudern Oberflächenunebenheiten auf dem Substrat geglättet, was sich vorteilhaft auf die Leistungsmerkmale von Halbleiter-Bauteilen auswirkt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Spin-Coater *Model P6700* der Firma *Specialty Coating Systems* verwendet, der die Programmierung mehrerer Drehzahlen und Beschleunigungen im zeitlichen Verlauf ermöglicht. Die OPV-Derivate wurden aus einer 0,5 Gewichts-prozentigen *p*-Xylol-Lösung bei 750 Umdrehungen pro Minute aufgeschleudert und anschließend über Nacht bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet.

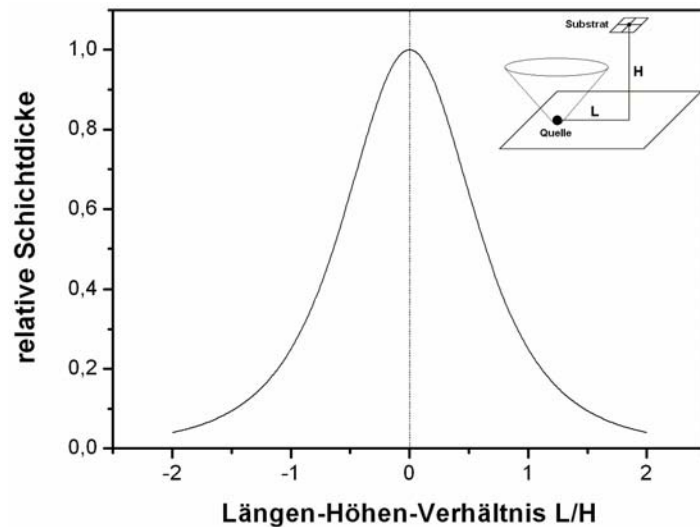
### 3.2.3 Thermisches Verdampfen

Das thermische Verdampfen gehört zu den PVD-Prozessen (engl.: physical vapour deposition), bei denen im Gegensatz zu den CVD-Verfahren (engl.: chemical vapour deposition) die abzuscheidende Schicht direkt durch Kondensation eines Materialdampfes des Ausgangsmaterials gebildet wird.

Das Hochvakuumverdampfen ist besonders für die Herstellung von dünnen Schichten niedermolekularer organischer Substanzen geeignet, da sich viele dieser Stoffe bei sehr niedrigem Druck unzersetzt verdampfen lassen. Der erzeugte Dampf verteilt sich im Rezipienten und kondensiert auf dem der Verdampfungsquelle gegenüberliegenden kühlen Substrat. Dabei verlässt das verdampfte Material die Quelle nicht gleichmäßig und es ergibt sich ein Schichtdickenprofil auf dem Substrat in Abhängigkeit der lateralen Position zur Verdampferquelle. Wenn das Substrat waagrecht über der Aufdampfquelle liegt, lässt sich die Schichtdicke  $d$  durch folgende Gleichung [65] abschätzen:

$$d(L) = \frac{m \cdot H^2}{\pi \cdot \rho (H^2 + L^2)^2} \quad (3.1).$$

Dabei sind  $m$  die Masse und  $\rho$  die Dichte des verdampften Materials.  $H$  ist die Höhe des Substrates über der Quelle und  $L$  der laterale Abstand des Substrates von der Quelle.



**Abbildung 3.5** Schichtdickenprofil für eine Verdampferquelle mit planparallel angeordnetem Substrat in Abhängigkeit des lateralen Abstands

Da die Schichtdicke nur in einem kleinen Bereich um das Maximum herum relativ homogen ist, muss der Abstand zwischen Verdampferquelle und Substrat so gewählt werden, dass die gesamte Länge des Substrats vom diesem Bereich abgedeckt wird. Andererseits sollte das Substrat aber auch nicht zu weit von der Quelle entfernt platziert werden, da ansonsten der Materialverlust zu groß wird.

Beim thermischen Verdampfen ist es wichtig, dass der Prozessdruck so niedrig ist, dass die mittlere freie Weglänge der verdampften Teilchen deutlich größer als der Abstand zwischen Substrat und Verdampferquelle ist. Dadurch werden Zusammenstöße mit den im Vakuum noch vorhandenen Gasteilchen minimiert, was einer Ablenkung des verdampften Materials sowie Verunreinigungen der aufgedampften Schicht vorbeugt. Die mittlere freie Weglänge  $\bar{l}$  eines Gasteilchens berechnet sich folgendermaßen:

$$\bar{l} = \frac{k_B \cdot T}{\pi \cdot \sqrt{2} \cdot r^2 \cdot p} \quad (3.2).$$

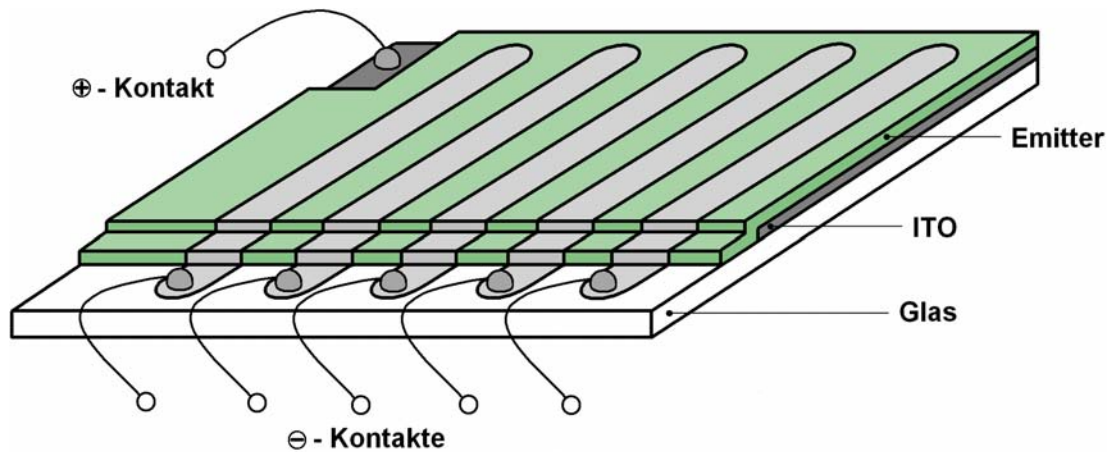
Bei einem angenommenen Moleküldurchmesser von  $r = 0,5 \text{ nm}$  und einem typischen Restdruck von  $p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar} = 0,01 \text{ Pa}$  ergibt sich eine mittlere freie Weglänge von  $37 \text{ cm}$ . Da dies in der Größenordnung der Abmessung des Rezipienten liegt, kann von einem weitgehend störungsfreien Flug ausgegangen werden.

Die elektronenleitenden Alq<sub>3</sub>-Schichten der OPV-basierten OLEDs wurden in der Hochvakuumanlage des Typs *PLS 160* bei einem Restdruck von  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar aufgedampft. Als Verdampferquelle wurde ein mit einem Widerstandsdraht umwickeltes Glastöpfchen verwendet, das einen Durchmesser von 10 mm und eine Höhe von etwa 13 mm besitzt. Die Aufdampfgeschwindigkeit, die von einem neben dem Substrat angebrachten Schwingquarz gemessen wird, kann über die angelegte Spannung am Heizdraht eingestellt werden. Sie sollte nicht zu niedrig gewählt werden, da sonst ein hoher Anteil von Einschlüssen des Restgases in der aufgedampften Schicht möglich ist. Ist die Aufdampftrate zu groß, kann die Schicht eine große Anzahl von Defekten enthalten. Aufdampfgeschwindigkeiten von  $1 - 2 \text{ Å/s}$  haben sich als günstig erwiesen. An einem Substrathalter können  $2 \times 2$  Substrate zentral über der Verdampferquelle in einem Abstand von etwa 15 cm angebracht werden. Bei einer Substratkantenlänge von 1,9 cm liegt am äußersten Rand der Substrate ein Längen-Höhen-Verhältnis von  $|L/H| \approx 0,18$  vor, was einer Schichtdickenabweichung von ca. 6% entspricht (Abb. 3.5). Da die äußersten Kanten der Substrate, wo die Schichtdickenabweichung am größten ist, ohnehin nicht zur Lichterzeugung genutzt werden, sollte bei den gegebenen Abmessungen also eine ausreichende Homogenität der Schichtdicke gewährleistet sein.

### 3.2.4 Kontaktierung

Nachdem alle organischen Schichten auf das Substrat aufgedampft wurden, wird an einer kleinen Stelle am Rand das organische Material weggewischt, um dort später das ITO kontaktieren zu können. Das gleiche geschieht an dem Rand des Substrats, an dem zu Beginn das ITO weggeätzt wurde. Dies dient dazu, um die Haftung der Aluminiumelektroden auf dem Glas zu verbessern.

Die Aluminiumelektrode wird im Hochvakuum aufgedampft. Dazu werden die OLED-Substrate in eine Maske eingespannt, so dass vier Elektrodenstreifen mit einer Fläche von jeweils  $0,28 \text{ cm}^2$  auf dem Substrat abgeschieden werden. Zum Aufbringen der Elektroden wurde hochreiner Aluminiumdraht aus einer Wolframwendel heraus thermisch verdampft.



**Abbildung 3.6** Schematische Abbildung einer OLED

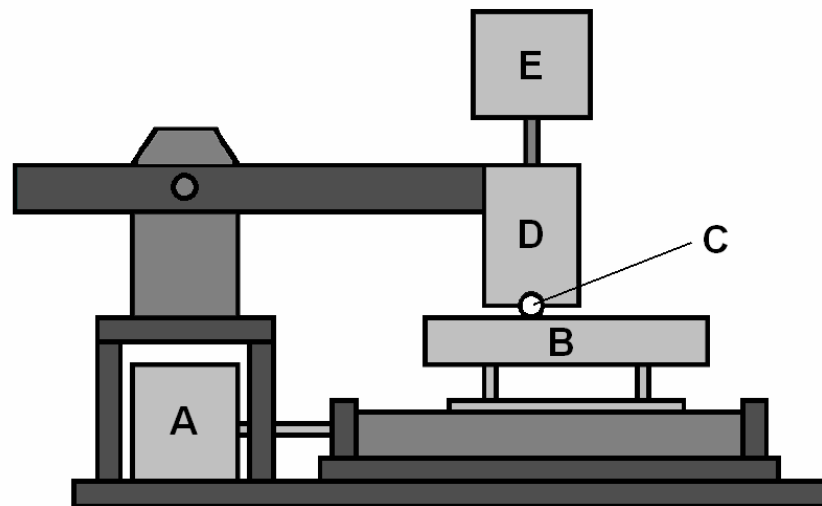
Die elektrische Kontaktierung der Elektroden erfolgte durch das Aufkleben von Drahtstücken mit Hilfe des leitfähigen Zwei-Komponenten-Klebers *E-Solder<sup>®</sup> 3021* der Firma *Epoxy Produkte GmbH*. Nach einer Aushärtungszeit von etwa 60 Minuten bei 50 °C sind die OLEDs fertig und können charakterisiert werden.



### 3.3 Apparaturen

#### 3.3.1 Die PTFE-Beschichtungsapparatur

Zum Aufbringen der PTFE-Orientierungsschichten wurde eine Apparatur gemäß Smith et al. [66] verwendet.



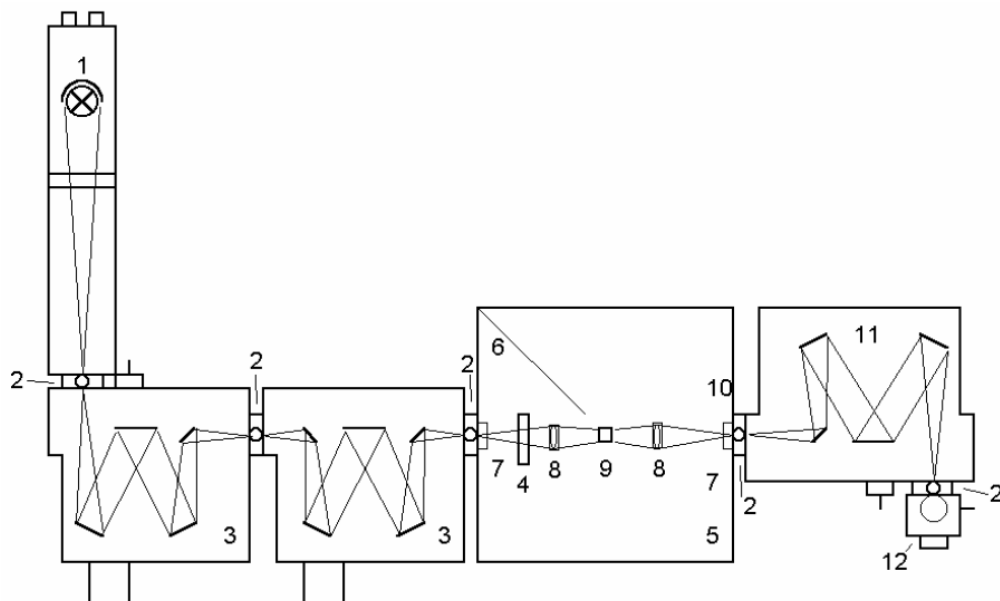
**Abbildung 3.7** PTFE-Beschichtungsapparatur: A) Schrittmotor, B) Heiztisch, C) PTFE-Stab, D) temperierbarer Halter für den PTFE-Stab, E) Messinggewicht (Abbildung aus [17])

Ein zylindrischer PTFE-Stab wird auf das zu beschichtende Substrat gepresst, welches auf einem Heiztisch fixiert ist. Je nach verwendetem Gewicht kann dabei der Anpressdruck variiert werden. Der PTFE-Stab und das Substrat lassen sich unabhängig voneinander temperieren. Der Heiztisch kann über einen Schrittmotor mit verschiedenen Geschwindigkeiten senkrecht zum Stab bewegt werden, so dass das Substrat unter dem PTFE-Stab hergezogen wird. Dabei scheidet sich das PTFE auf der Oberfläche ab. Die Vorzugsrichtung der orientierenden Schicht liegt hierbei parallel zur Bewegungsrichtung des Heiztisches.

Bei der Herstellung der Orientierungsschichten für die OPV-OLEDs wurden sowohl der PTFE-Stab als auch das Substrat auf 250 °C erwärmt. Die Reibgeschwindigkeit lag bei 1 mm/s.

### 3.3.2 Das Fluoreszenzspektrometer

Zur Messung der Fluoreszenzspektren wurde das Fluoreszenzspektrometer *QM 2000-4* von *PTI-New Jersey* verwendet. Aufgrund der modularen Bauweise des Spektrometers lassen sich Anregungseinheit, Probe und Detektor neben der klassischen 90°-Anordnung, bei der die Fluoreszenz senkrecht zur Anregungsrichtung gemessen wird, auch in einer 180°-Anordnung (Abb. 3.8) gruppieren. Dieser Aufbau wurde zur Messung der Fluoreszenzspektren dünner organischer Schichten genutzt, um das dichroitische Verhältnis für Lichtausbreitung senkrecht zum Substrat zu bestimmen. Einer der Vorteile des 180°-Aufbaus ist, dass man gezielt die Fluoreszenz bestimmter Bereiche auf der Substratoberfläche bestimmen kann, um beispielsweise die Homogenität der Orientierung zu überprüfen. Dies wäre bei dem notwendigen streifenden Einfall des Anregungslichts in einer 90°-Anordnung nicht möglich.



**Abbildung 3.8** Schematischer Aufbau des Fluoreszenzspektrometers in 180°-Anordnung: 1) Xe-Lampe, 2) Spalt, 3) Anregungsmo-  
nochromator, 4) Korrektur-  
einheit des Anregungslichts, 5) Probenkammer, 6) Blende zum Schutz vor Streulicht, 7) Filterhalter, 8) Sammellinse, 9) Probe, 10) Shutter, 11) Emissionsmo-  
nochromator, 12) Photomultiplier (Abbildung aus [17])

Um zu verhindern, dass bei der 180°-Anordnung Anregungslicht in den Detektor gelangt, ist es notwendig, Farbfilter geeigneter Kantenwellenlänge hinter der Probe in den Strahlengang einzusetzen. Da die Kantenfilter selbst fluoreszieren, ist darauf

zu achten, dass bei möglichst kleinen Wellenlängen angeregt wird, um eine Überlappung der Fluoreszenzspektren des Filters und der Probe zu vermeiden.

Für die Bestimmung des dichroitischen Verhältnisses wurde ein Glan-Thompson-Polarisator verwendet. Bei polarisationsabhängigen Messungen ist es wichtig, dass sowohl vor als auch nach der Probe Depolarisatoren in den Strahlengang eingesetzt werden. Da das Anregungslicht durch die Gittermonochromatoren bereits teilweise polarisiert wird, würde ohne Verwendung eines Depolarisators der Polarisationszustand des Fluoreszenzlichts verfälscht wiedergegeben. Die unterschiedliche Empfindlichkeit des Detektors für verschiedene Polarisationszustände macht auch eine Depolarisation der polarisierten Fluoreszenz notwendig.

Um die geringere Empfindlichkeit des Photomultipliers im roten Spektralbereich zu kompensieren, die zu einer Verzerrung der gemessenen Spektren führen würde, lassen sich die Messdaten mit Hilfe der Auswertungssoftware *Felix* mit einem wellenlängenabhängigen Korrekturfaktor multiplizieren.

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Detektors, dem großzügig dimensionierten Probenraum und dem Vorhandensein einer geeigneten Auswertungssoftware wurde das Fluoreszenzspektrometer auch zur Messung der Elektrolumineszenzspektren verwendet. Da in diesem Fall nur das emittierte Licht der OLEDs gemessen werden soll, wurde die Xe-Lampe des Spektrometers nicht eingeschaltet.

## 4 Polarisierte Lumineszenz der OPV-Derivate

In diesem Kapitel werden die Untersuchungsergebnisse über die polarisierten Leuchtdioden präsentiert, die ein oligomeres *p*-Phenylene-Vinylene als emittierende Substanz enthalten. Für die Charakterisierung einer polarisierten OLED sind die spektrale Lage und das dichroitische Verhältnis der Photolumineszenz (Fluoreszenz) und Elektrolumineszenz sowie die Schwellspannung und die Effizienz der OLED von großer Wichtigkeit. Durch die Verwendung einer homologen Reihe von Oligomeren als Emittermaterial kann der Einfluss der Kettenlänge auf die charakteristischen Kenngrößen der Leuchtdiode untersucht werden.

### 4.1 Absorptions- und Fluoreszenzspektren

#### 4.1.1 Absorption in Lösung

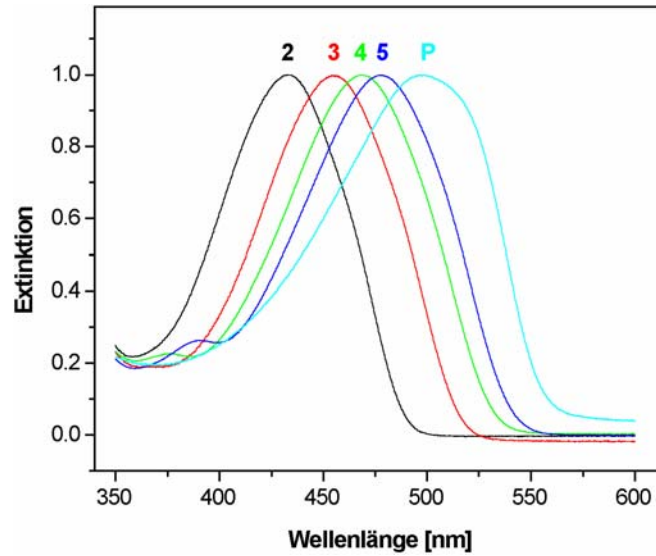
Die Absorptionmessungen erfolgten mit einem UV/VIS/NIR-Spektrometer vom Typ *Lambda 19DM* des Herstellers *Perkin Elmer*. Es handelt sich um ein Zweistrahlgerät, bei dem die Intensitätsspektren für die Probe und die Interferenz gleichzeitig aufgenommen werden. Als Referenz wurde bei den folgenden Messungen das reine Lösungsmittel (*p*-Xylol) verwendet.

In Abbildung 4.1 sind die Absorptionsspektren von verdünnten Lösungen der OPV-Derivate<sup>1</sup> ( $n = 2-5$ ) und des MDMO-PPVs in *p*-Xylol zusammengefasst.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich das Absorptionsmaximum mit zunehmender Kettenlänge der Substanzen zu größeren Wellenlängen hin verschiebt. Dies lässt sich erklären, wenn man die Phenylene-Vinylene vereinfachend mit dem quantenmechanischen Modells des Teilchens im Kasten beschreibt. Dabei wird davon ausgegangen, dass die potentielle Energie der  $\pi$ -Elektronen innerhalb des konjugierten Bereichs des Moleküls konstant ist und dass sie an den Rändern des Konjugationsbereichs unendlich steil ansteigt.

---

<sup>1</sup> Im Folgenden werden die Oligo(*p*-Phenylene-Vinylene) der Einfachheit halber als Dimer ( $n = 2$ ), Trimer ( $n = 3$ ), Tetramer ( $n = 4$ ) und Pentamer ( $n = 5$ ) bezeichnet.



**Abbildung 4.1** Absorptionsspektren in *p*-Xylol-Lösung: 2: Dimer, 3: Trimer, 4: Tetramer, 5: Pentamer, P: MDMO-PPV.

Unter diesen idealisierten Bedingungen lässt sich die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten elektronischen Niveau  $m$  folgendermaßen berechnen:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8 m_{\text{eff}} L^2} (m_{\text{LUMO}}^2 - m_{\text{HOMO}}^2) \quad (4.1),$$

wobei  $L$  der Länge des konjugierten Bereiches entspricht. Wie man Abbildung 3.1 entnehmen kann, besitzt ein OPV mit  $n$  (Phenylen-Vinyl)-Bausteinen  $8n + 14$   $\pi$ -Elektronen. Ist  $Z$  die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen, dann sind im Grundzustand  $Z/2$  elektronische Niveaus mit je zwei Elektronen besetzt. Es sind also  $m_{\text{HOMO}} = 4n + 7$ ,  $m_{\text{LUMO}} = 4n + 8$  und  $m_{\text{LUMO}}^2 - m_{\text{HOMO}}^2 = 8n + 15$ . Mit  $\Delta E = hc/\lambda$  ergibt sich nach Umstellen

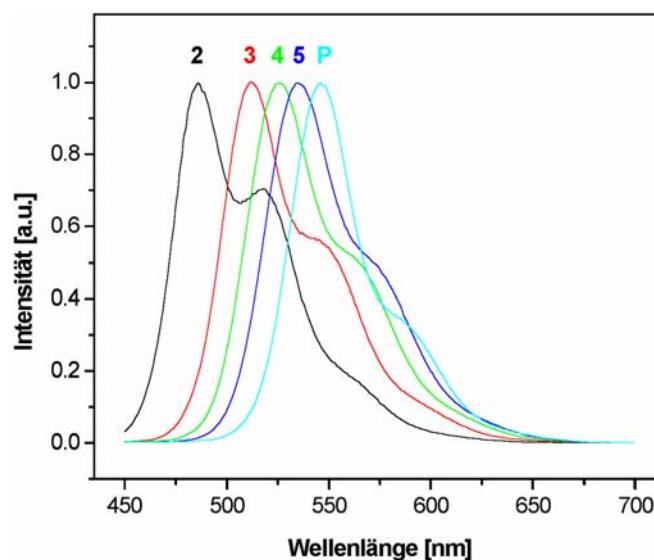
$$L = \sqrt{\frac{h \lambda (8n + 15)}{8 m_{\text{eff}} c}} \quad (4.2),$$

wobei  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist. Setzt man für  $\lambda$  die experimentell ermittelten Wellenlängen des langwelligsten Absorptionsmaximums der verschiedenen OPV-Derivate (Tab. 4.1) ein, erhält man Werte für die effektive Konjugationslänge (ECL) der Oligomer-Moleküle, welche die Ausdehnung des Bereiches ungestörter Konjugation wiedergibt. Die effektive Konjugationslänge des Pentamers beträgt

2,824 nm, die des Tetramers 2,586 nm, die des Trimers 2,320 nm und die des Dimers 2,018 nm. Die Werte liegen deutlich unter der tatsächlichen Länge der konjugierten Molekülbereiche (vgl. Abb. 3.1), die z. B. für das Pentamer ca. 4,4 nm beträgt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen z. B. durch eine Rotation des Moleküls um Einfachbindungen gestört und die effektive Konjugationslänge dadurch herabgesetzt wird. Die mit Hilfe des Modells des Teilchens im Kasten ermittelten Werte der effektiven Konjugationslängen geben jedoch qualitativ wieder, dass sich der konjugierte Bereich mit dem Hinzufügen weiterer Oligomer-Einheiten sukzessive verlängert und sich dadurch die Absorptionsmaxima der OPV-Derivate zu größeren Wellenlängen verschieben.

#### 4.1.2 Fluoreszenz in Lösung

Die Maxima der Photolumineszenzspektren der OPV-Derivate in verdünnten *p*-Xylol-Lösungen (Abb. 4.2) zeigen die gleiche Verschiebung der Maxima zu größeren Wellenlängen bei wachsender Oligomerkettenlänge wie bei der Absorption. Der Stokes-Shift, d. h. die Wellenlängendifferenz zwischen den Absorptions- und Fluoreszenzmaxima, beträgt 50 – 60 nm (vgl. Tab. 4.1).



**Abbildung 4.2** Fluoreszenzspektren in *p*-Xylol-Lösung: 2: Dimer, 3: Trimer, 4: Tetramer, 5: Pentamer, P: MDMO-PPV.

Die Farbe des emittierten Fluoreszenzlichts variiert von grün ( $n = 2$ ) zu orangerot ( $n = 5$ ). Im Vergleich dazu zeigt das polymere MDMO-PPV eine rote

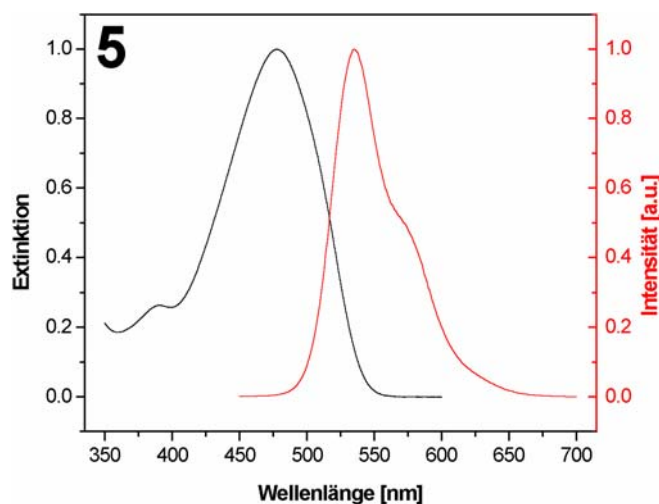
Photolumineszenz. Die spektrale Lage aller Absorptions- und Fluoreszenzmaxima in Lösung ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst:

**Tabelle 4.1** Lage der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima der Oligo(*p*-Phenylene-Vinylene) ( $n = 2-5$ ) und von MDMO-PPV in *p*-Xylol-Lösung

	Absorption	Fluoreszenz
Dimer	433 nm	487 nm
Trimer	455 nm	515 nm
Tetramer	469 nm	528 nm
Pentamer	478 nm	538 nm
MDMO-PPV	498 nm	549 nm

#### 4.1.3 Vergleich der Absorption und Fluoreszenz in Lösung

In Abbildung 4.3 wurden beispielhaft das Absorptions- und das Fluoreszenzspektrum des Pentamers in Lösung gegenübergestellt:



**Abbildung 4.3** Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot) des OPV-Pentamers<sup>1</sup> in *p*-Xylol

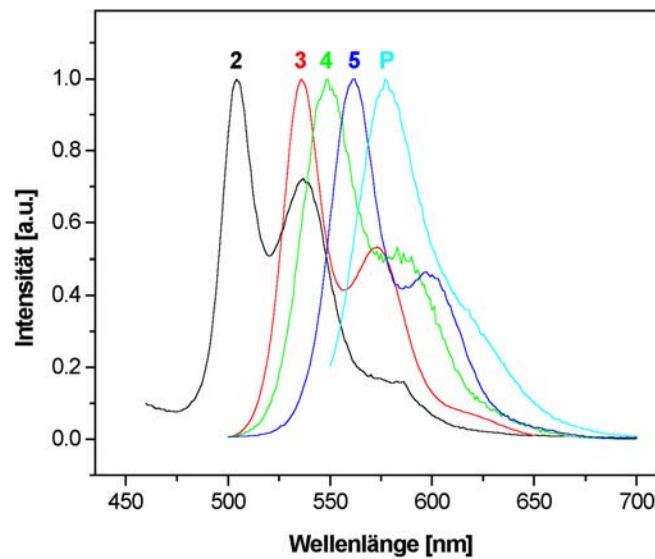
<sup>1</sup> Zur besseren Übersicht wird in allen folgenden Diagrammen das jeweils beschriebene OPV durch die entsprechende Anzahl der Oligomerbausteinen (hier  $n = 5$ ) in der linken oberen Ecke gekennzeichnet.

Das Fluoreszenzspektrum ist gegenüber dem Absorptionsspektrum rotverschoben. Dies lässt sich durch das Franck-Condon-Prinzip erklären: Während die Absorption vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands  $S_0$  in einen angeregten Schwingungszustand des elektronisch angeregten Niveaus  $S_1$  erfolgt, fällt das Elektron bei der Fluoreszenz vom Schwingungsgrundzustand von  $S_1$  in einen angeregten Schwingungszustand von  $S_0$  zurück (vgl. Abb. 2.2). Die Energiedifferenz des Fluoreszenzübergangs ist demnach betragsmäßig kleiner als die der Absorption. Betrachtet man zwei Banden A und B in einem Absorptionsspektrum, wobei A energetisch höher liegen soll als B, dann würde die zugehörige Bande A' im Fluoreszenzspektrum energetisch tiefer liegen als B'. Hierdurch verhalten sich Absorptions- und Fluoreszenzspektren oft wie Bild und Spiegelbild. Im Falle der untersuchten OPV-Derivate ist dies nur teilweise der Fall: In den Fluoreszenzspektren taucht, im Gegensatz zu den Absorptionsspektren, eine Schulter rechts des Maximums und im Falle des Dimers sogar ein zweites lokales Maximum auf. Da das Absorptionsspektrum die Schwingungsniveaus des angeregten Zustands widerspiegelt und das Fluoreszenzspektrum die des elektronischen Grundzustands, deutet eine Abweichung zwischen den beiden darauf hin, dass sich die Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten Zustands von denen des Grundzustands unterscheiden. Dies kann z. B. auf eine unterschiedliche Geometrie des angeregten Zustands zurückzuführen sein.

#### 4.1.4 Fluoreszenz fester Proben

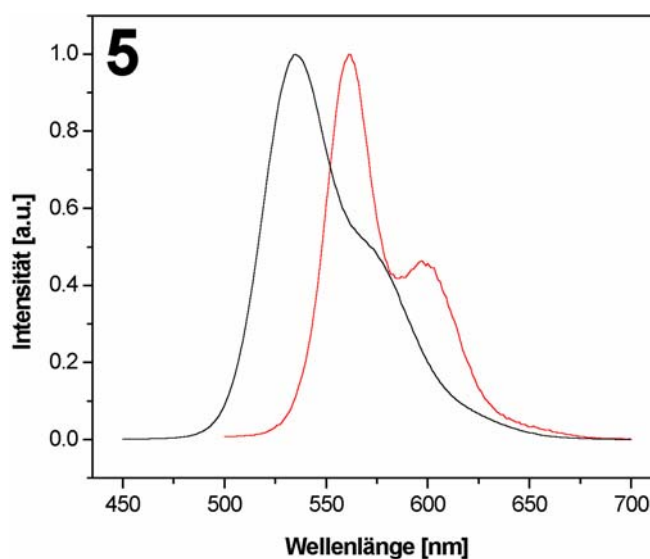
Zur Aufnahme der Feststofffluoreszenzspektren wurden dünne Filme der OPV-Derivate und von MDMO-PPV auf Glassubstrate aufgeschleudert. Die Prozessparameter (Lösungsmittel, Konzentration, Rotationsgeschwindigkeit und -dauer) entsprachen dabei denen bei der Herstellung der organischen Leuchtdioden (Kapitel 4.3), so dass davon ausgegangen werden kann, dass die erzielten Schichtdicken in beiden Fällen identisch sind. Die spektrale Lage der Maxima der Feststofffluoreszenz ist in Tabelle 4.2 zusammengefasst.





**Abbildung 4.4** Fluoreszenzspektren von dünnen organischen Filmen: 2: Dimer, 3: Trimer, 4: Tetramer, 5: Pentamer, P: MDMO-PPV.

Die Fluoreszenzspektren der Fluorophore (Abb. 4.4) weisen bei wachsender Kettenlänge erwartungsgemäß eine Verschiebung der Maxima zu höheren Wellenlängen auf. Vergleicht man das Feststofffluoreszenzspektrum eines Oligomers mit dem jeweiligen Fluoreszenzspektrum in Lösung, so weist das Spektrum des Feststoffs eine Rotverschiebung des Maximums auf (Abb. 4.5). Ein Grund hierfür kann in der Überlappung des Fluoreszenzspektrums mit dem Absorptionsspektrum (Abb. 4.4) liegen: Da nur der kurzwellige Teil der Fluoreszenz mit der Absorption überlappt, findet nur in diesem Wellenlängenbereich eine Reabsorption des Fluoreszenzlichts durch andere Fluorophormoleküle statt. Dieser Effekt spielt in Feststoffen im Vergleich zu verdünnten Lösungen eine größere Rolle, da hier die Konzentration des Fluorophors und somit die Wahrscheinlichkeit der Reabsorption ungleich größer ist. Die selektive Löschung des kurzwelligen Fluoreszenzlichts hat eine Deformation des Fluoreszenzspektrums und eine Verschiebung des Maximums zu größeren Wellenlängen zur Folge.



**Abbildung 4.5** Fluoreszenzspektren einer *p*-Xylol-Lösung (schwarz) und eines dünnen Films (rot) des OPV-Pentamers.

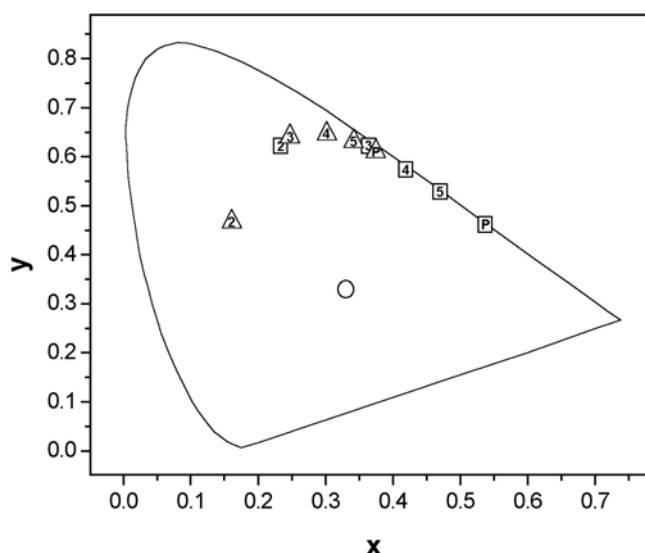
Ein weiterer Erklärungsansatz für die Rotverschiebung ist der solvatochrome Effekt, der den Einfluss des Lösungsmittels auf die Fluoreszenzfarbe beschreibt. Sind die Polaritäten des elektronischen Grundzustands und der angeregten Zustände eines Fluorophors unterschiedlich, so wirkt sich die Polarität des Lösungsmittels unterschiedlich stark stabilisierend (oder destabilisierend) auf sie aus. Dies hat eine Veränderung der Bandlücke und somit auch eine Verschiebung des Fluoreszenzmaximums zur Folge. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Fluoreszenz gelöster Proben wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht untersucht.

**Tabelle 4.2** Lage der Fluoreszenzmaxima von dünnen Filmen der Oligo(*p*-Phenylene-Vinylene) ( $n = 2-5$ ) und von MDMO-PPV

	Fluoreszenz
Dimer	504 nm
Trimer	536 nm
Tetramer	548 nm
Pentamer	562 nm
MDMO-PPV	577 nm

#### 4.1.5 Farborte der Fluoreszenz

In Abbildung 4.6 sind die Farborte der Feststofffluoreszenz und der Fluoreszenz von verdünnten *p*-Xylol-Lösungen der OPV-Derivate und von MDMO-PPV als Koordinaten in der Normfarbtafel (vgl. Kapitel 7.1) dargestellt:



**Abbildung 4.6** Farborte der Fluoreszenz der OPV-Derivate (2-5) und von MDMO-PPV (P): ○ Unbuntpunkt, △ Fluoreszenz in *p*-Xylol, □ Fluoreszenz des Feststoffes.

Es ist zu erkennen, dass die Anzahl der Oligomer-Einheiten einen erheblichen Einfluss sowohl auf den Farbort der Fluoreszenz der Feststoffe als auch auf den Farbort der Fluoreszenz in Lösung hat. Die Fluoreszenzfarben der Lösungen variieren von grün (Dimer) über grün-gelb (Trimer), gelb (Tetramer) und orange (Pentamer) bis hin zu rot-orange (MDMO-PPV). Bei den Feststoffen ist die Fluoreszenz gegenüber den Lösungen rotverschoben. Die Emissionsfarben erstrecken sich von grün-gelb (Dimer) über gelb-orange (Trimer), orange (Tetramer) und orange-rot (Pentamer) bis hin zu rot (MDMO-PPV). Betrachtet man die Fluoreszenz des MDMO-PPV als Grenzwert für die Fluoreszenz immer länger werdender Oligomere, so wird deutlich, dass eine Verlängerung der OPV-Derivate über das Pentamer hinaus keine große Änderung des Farborts zur Folge hätte, da die Farborte des Pentamers und des MDMO-PPV bereits relativ nah beieinander liegen.

Bemerkenswert ist auch, dass die Farborte der Feststofffluoreszenz (mit Ausnahme des Dimers) nah am Rand der Kurve liegen, welche die Spektralfarben mit größter Sättigung beschreibt. Es bleibt festzuhalten, dass die Verschiedenheit der Fluoreszenzfarben der OPV-Derivate in Abhängigkeit der Kettenlänge ein guter Ausgangspunkt ist, um daraus OLEDs mit unterschiedlichen Emissionsfarben zu konstruieren. Die Lage der Farborte der Elektrolumineszenz sind in Kapitel 4.4.2 zu finden.

## 4.2 Orientierungsschichten

Um organische Leuchtdioden zu erhalten, die linear polarisiertes Licht aussenden, müssen sich die formanisotropen Emittermoleküle entlang einer Vorzugsrichtung orientieren. Da das Pentamer die größte Formanisotropie der untersuchten flüssigkristallinen OPV-Derivate besitzt und daher bei ihm die größten dichroitischen Verhältnisse zu erwarten sind, wurde es als Testsubstanz für verschiedene Orientierungsschichten ausgewählt. Die hierbei verwendeten Schichtdicken entsprachen denen bei der Fertigung der polarisierten OLEDs, so dass eine Vergleichbarkeit der dichroitischen Verhältnisse gegeben ist.

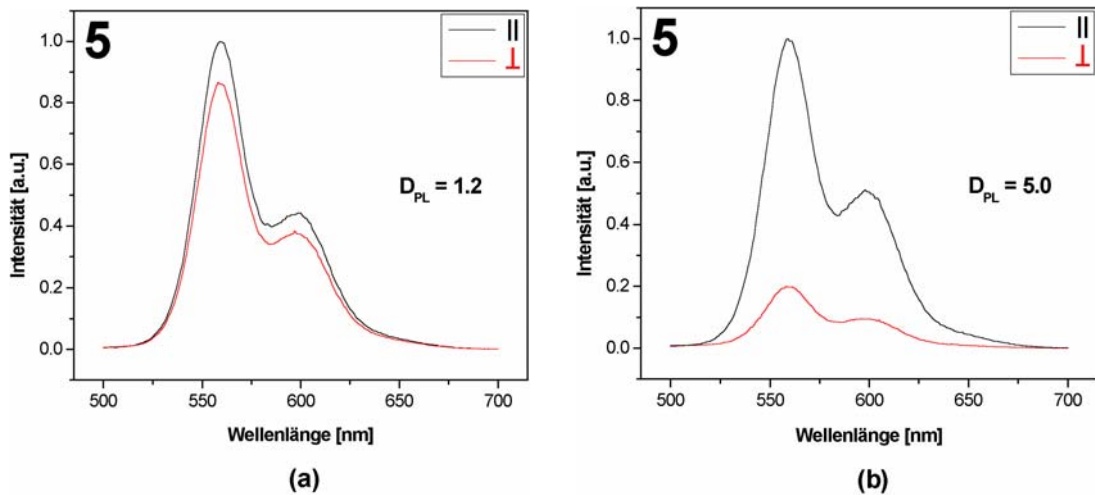
Als Maß für die Güte der Orientierung wurde der Dichroismus der Fluoreszenz gewählt, da die hierfür notwendigen Proben wesentlich einfacher und reproduzierbarer herzustellen sind als vollständige OLEDs und erwartet wurde, dass ein hoher Photolumineszenz-Dichroismus mit einem hohem Elektrolumineszenz-Dichroismus verbunden ist (vgl. Kapitel 4.4.2).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Polyimid (PI), Polyvinylalkohol (PVA) und Polytetrafluorethylen (PTFE) auf ihre Eignung zur Orientierung der Oligo(*p*-Phenylene-Vinylene) getestet.

### **Polyimid:**

Der Polyimidfilm wurde aus einer Cyclopentan-Lösung, die 3 % eines PI-Precursors enthält, mit 2500 RPM auf ein Glassubstrat aufgeschleudert und anschließend bei 240 °C im Trockenofen ausgebacken. Danach wurde die Oberfläche 100 Mal mit einem Tuch in einer Richtung gerieben, welche die spätere Vorzugsrichtung für die Pentamer-Moleküle vorgibt. Anschließend wurde das Pentamer, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, aufgeschleudert. Die PI-Schicht wird dabei nicht beschädigt, da sie in ausgebackenem Zustand unlöslich in *p*-Xylol ist.

Die Fluoreszenzspektren wurden unter Verwendung eines Linearpolarisators vor dem Detektor aufgenommen, dessen Durchlassrichtung für die Bestimmung des dichroitischen Verhältnisses einmal parallel und einmal senkrecht zur Vorzugsrichtung der Moleküle eingestellt wurde.



**Abbildung 4.7** Fluoreszenzspektren eines Pentamer-Films auf einer PI-Orientierungsschicht (a) vor und (b) nach dem Tempern; schwarze Linie: Polarisator parallel zur Orientierungsrichtung, rote Linie: Polarisator senkrecht zur Orientierungsrichtung.

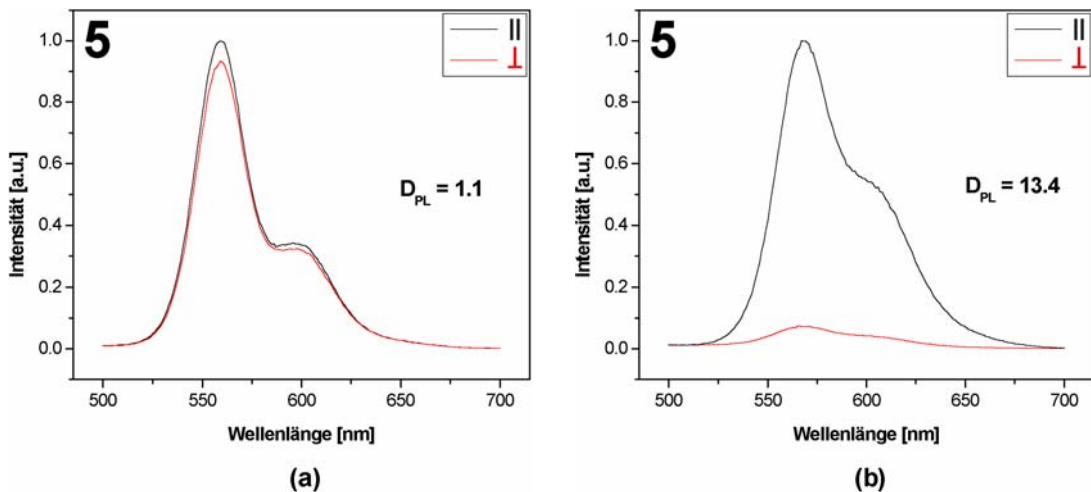
Abbildung 4.7a zeigt die Fluoreszenzspektren des Pentamers mit PI-Orientierungsschicht bei paralleler bzw. senkrechter Polarisatorstellung. Aus den jeweiligen Intensitäten im Fluoreszenzmaximum ergibt sich ein dichroitisches Verhältnis von  $D_{PL} = 1,2$ , was einer nahezu unpolarisierten Emission entspricht.

Zur Verbesserung des dichroitischen Verhältnisses wurde die Probe unter Argon-Atmosphäre auf 170 °C erwärmt und dann mit einer Geschwindigkeit von 2 °C/min langsam wieder abgekühlt. Die Tempertemperatur wurde derart gewählt, dass sie knapp oberhalb des Phasenübergangs  $Cr \rightarrow N$  des Pentamers liegt. Damit soll erreicht werden, dass sich die Moleküle, solange sie sich in der nematischen Phase befinden, entlang der Reibrichtung der PI-Schicht orientieren können. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur sollte dann die erzielte molekulare Ordnung erhalten bleiben. Die Fluoreszenzmessung nach dem Tempern (Abb. 4.7b) ergab ein dichroitisches Verhältnis von  $D_{PL} = 5,0$ . Dies stellt zwar eine Verbesserung dar, ist aber im Hinblick auf mögliche technische Anwendungen (vgl. Kapitel 2.6.1) immer noch nicht ausreichend.

### Polyvinylalkohol:

Die PVA-Schicht wurde mit 2000 RPM aus einer 0,3 %igen EtOH/H<sub>2</sub>O-Lösung (1:1) aufgeschleudert. Anders als beim PI ist sie auch ohne weiteres Ausbacken im Trockenofen gegenüber *p*-Xylol unlöslich. Vor dem Aufbringen des Pentamers wurde die PVA-Oberfläche ebenfalls 100 Mal längs der späteren Vorzugsrichtung gerieben.

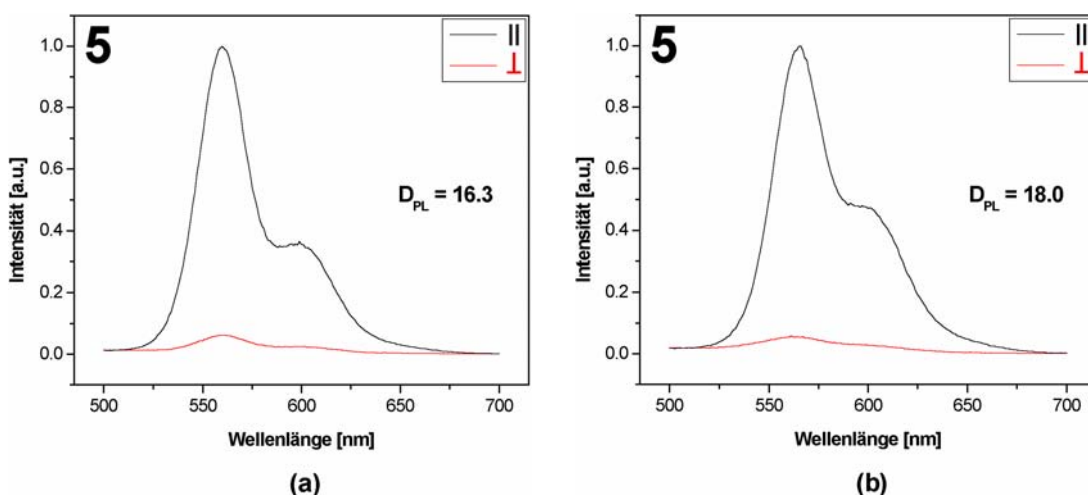
Die Fluoreszenzspektren der ungetemperten Probe (Abb. 4.8a) weisen wiederum nahezu keine polarisierte Fluoreszenz auf ( $D_{PL} = 1,1$ ). Durch eine Temperung der Probe nach oben beschriebener Vorgehensweise konnte das dichroitische Verhältnis der Photolumineszenz auf  $D_{PL} = 13,4$  verbessert werden.



**Abbildung 4.8** Fluoreszenzspektren eines Pentamer-Films auf einer PVA-Orientierungsschicht (a) vor und (b) nach dem Tempern; schwarze Linie: Polarisator parallel zur Orientierungsrichtung, rote Linie: Polarisator senkrecht zur Orientierungsrichtung.

### Polytetrafluorethylen:

Die PTFE-Orientierungsschicht wurde gemäß der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Methode von Smith et al. aufgebracht. Die Orientierungsrichtung wurde bereits durch die Reibrichtung des PTFE-Stabes vorgegeben, so dass es nicht notwendig ist, die Schicht zusätzlich zu reiben. Da PTFE ebenfalls unlöslich in *p*-Xylol ist, kann das Pentamer wie gewohnt aufgeschleudert werden.



**Abbildung 4.9** Fluoreszenzspektren eines Pentamer-Films auf einer PTFE-Orientierungsschicht (a) vor und (b) nach dem Tempern; schwarze Linie: Polarisator parallel zur Orientierungsrichtung, rote Linie: Polarisator senkrecht zur Orientierungsrichtung.

Die Fluoreszenzmessungen an der ungetemperten Probe (Abb. 4.9a) zeigen, dass die Verwendung von PTFE als Orientierungsschicht bereits ohne zusätzliche thermische Behandlung zu einem dichroitischen Verhältnis von  $D_{PL} = 16,3$  führt. Durch Tempern konnte der Photolumineszenz-Dichroismus sogar auf  $D_{PL} = 18,0$  erhöht werden.

In Tabelle 4.3 wurden die erzielten dichroitischen Verhältnisse der Photolumineszenz aller verwendeten Orientierungsschichten für den getemperten und den ungetemperten Fall noch einmal zusammengefasst.

**Tabelle 4.3** Dichroitische Verhältnisse der Fluoreszenz des OPV-Pentamers für verschiedene Orientierungsschichten vor und nach dem Tempern

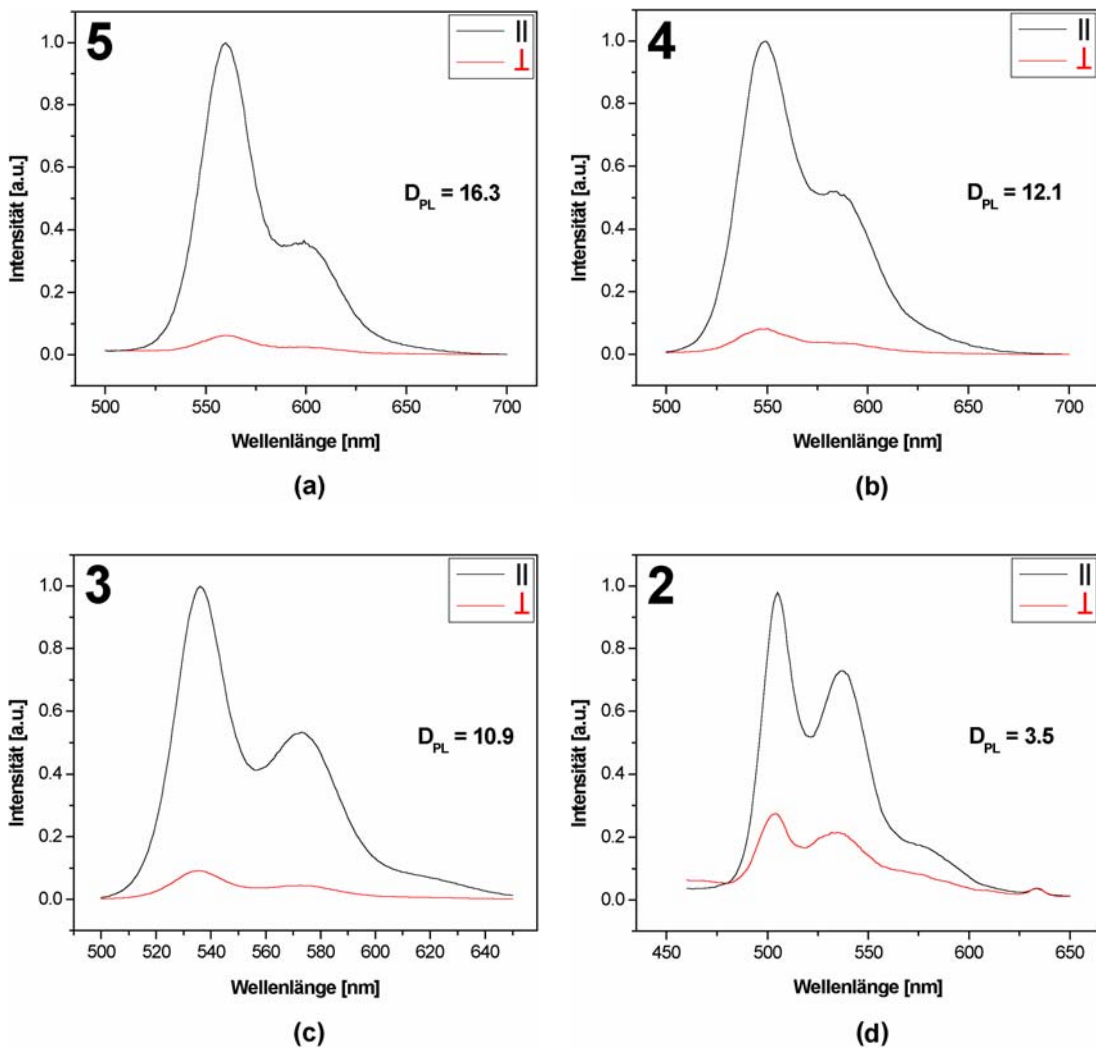
	ungetempert	Getempert
PI	1,2	5,0
PVA	1,1	13,4
PTFE	16,3	18,0



Die besten Ergebnisse ließen sich unter Verwendung einer PTFE-Orientierungsschicht erzielen. Hier ist das dichroitische Verhältnis selbst ohne Tempern besser als bei den getemperten Proben der anderen Polymere. Unglücklicherweise ließen sich die getemperten Proben aller drei Orientierungsmaterialien nicht wie gewünscht zu polarisierten OLEDs weiterverarbeiten: Die thermisch behandelten Leuchtdioden wiesen gar keine (PI, PVA) oder eine gegenüber ihren ungetemperten Pendanten deutlich verschlechterte (PTFE) Elektrolumineszenz auf. Ein Vergleich der Fluoreszenzspektren der ungetemperten und der getemperten Probe zeigt, dass sich durch die thermische Behandlung Form und spektrale Lage des Spektrums verändern. So ist beispielsweise das Fluoreszenzmaximum des getemperten Pentamers mit PTFE-Orientierungsschicht um 6 nm rotverschoben. Dies weist auf chemische oder morphologische Veränderungen innerhalb der Pentamerschicht hin. Vom PPV ist bekannt, dass sich beim Aufheizen auf Temperaturen größer als 225-260 °C Defekte ausbilden, was zu einer Verminderung der Lumineszenz führt [67]. Da die OPV-Derivate während des Temperns auf Temperaturen in einer ähnlichen Größenordnung erhitzt wurden, ist es nicht unwahrscheinlich, dass hier ähnliche Effekte zum Tragen kommen. Auch eine teilweise thermische Zersetzung der OPV-Derivate ist nicht auszuschließen. Ein Tempern des Pentamers bei niedrigeren Temperaturen, bei denen der Phasenübergang in die nematische Phase nicht erreicht wird, führte nicht zu einer vergleichbaren Erhöhung des dichroitischen Verhältnisses. Da bei der Verwendung von PTFE auch ohne Tempern ein nur geringfügig schlechteres dichroitisches Verhältnis als im getemperten Fall erzielt werden konnte, wurde es bei allen folgenden Lumineszenz-Experimenten als Orientierungsschicht verwendet. Auf ein Tempern der Proben wurde generell verzichtet.

### 4.3 Polarisierte Fluoreszenz

Die Abbildung 4.10 zeigt die Fluoreszenzspektren bei paralleler und senkrechter Polarisatoreinstellung bezüglich der Orientierungsrichtung und die daraus resultierenden dichroitischen Verhältnisse der Photolumineszenz für alle untersuchten OPV-Derivate.



**Abbildung 4.10** Fluoreszenzspektren (a) eines Pentamer-, (b) eines Tetramer-, (c) eines Trimer- und (d) eines Dimer-Films auf einer PTFE-Orientierungsschicht; schwarze Linie: Polarisator parallel zur Orientierungsrichtung, rote Linie: Polarisator senkrecht zur Orientierungsrichtung.

Wie zu erwarten war, ist das dichroitische Verhältnis beim Pentamer am größten ( $D_{\text{PL},5} = 16,3$ ) und wird mit abnehmender Anzahl an Oligomereinheiten immer kleiner ( $D_{\text{PL},4} = 12,1$ ,  $D_{\text{PL},3} = 10,9$ ), bis es beim Dimer den kleinsten Wert ( $D_{\text{PL},2} = 3,5$ ) erreicht. Dies lässt sich mit dem abnehmenden Grad an Formanisotropie mit sinkender Kettenlänge der Oligomere erklären, was die Orientierung des Emitters durch die Orientierungsschicht in zunehmendem Maße ineffektiver macht. Bemerkenswert ist der starke Abfall des dichroitischen Verhältnisses beim Dimer im Vergleich zu den anderen Oligomeren. Obwohl der starre konjugierte Bereich der Hauptkette, der für die Formanisotropie verantwortlich ist, beim Übergang vom Trimer zum Dimer nur um ca. 25 % verkürzt wird, vermindert sich das dichroitische Verhältnis gleichzeitig um ca. 68 %.

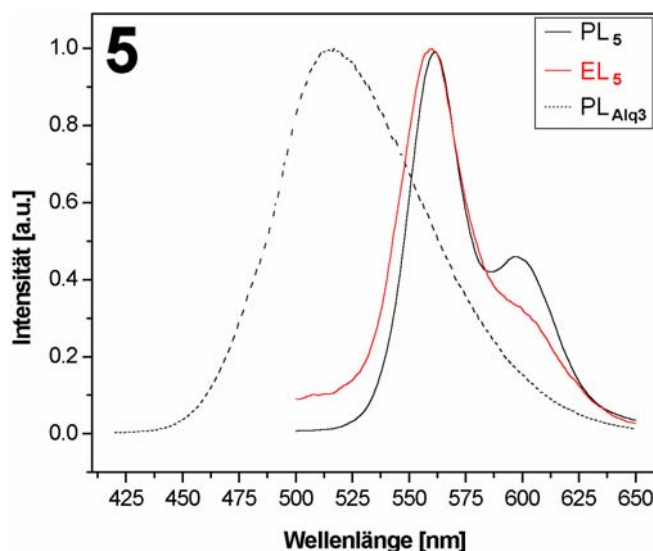
Unter der Annahme, dass bei den OPV-Derivaten das Übergangsdipolmoment parallel zur Moleküllängsachse liegt, lässt sich aus den dichroitischen Verhältnissen der Fluoreszenz mit Hilfe von Gleichung 2.39 der Ordnungsgrad  $S$  für die molekulare Anordnung der verschiedenen OPV-Derivate berechnen. Er beträgt  $S_5 = 0,84$  für das Pentamer,  $S_4 = 0,79$  für das Tetramer,  $S_3 = 0,77$  für das Trimer und  $S_2 = 0,45$  für das Dimer.

## 4.4 Polarisierte Elektrolumineszenz

Die in Kapitel 4.2 beschriebene dichroitische Photolumineszenz der Oligo(*p*-Phenylen-Vinylene) und deren bekannte Halbleiter- und Emitter-Eigenschaften geben Grund zur Annahme, dass sich die OPV-Derivate auch zur Erzeugung polarisierter Elektrolumineszenz eignen. Da keine funktionstüchtige OLED mit MDMO-PPV als Emitter konstruiert werden konnte, kann es im Rahmen der Elektrolumineszenz nicht als polymeres Vergleichsmaterial für die OPV-Derivate herangezogen werden.

### 4.4.1 Elektrolumineszenz der OPV-Derivate

Zur Konstruktion von OLEDs, die linear polarisiertes Licht emittieren, wurden mit ITO-Elektroden beschichtete Glassubstrate mit einer PTFE-Orientierungsschicht versehen. Als Emittermaterialien dienten die OPV-Derivate verschiedener Kettenlänge. Zusätzlich wurde noch eine ca. 25 nm dicke Alq<sub>3</sub>-Schicht als Elektronenleiter aufgebracht. Den Abschluss der Schichtabfolge bildet eine Gegenelektrode aus Aluminium.



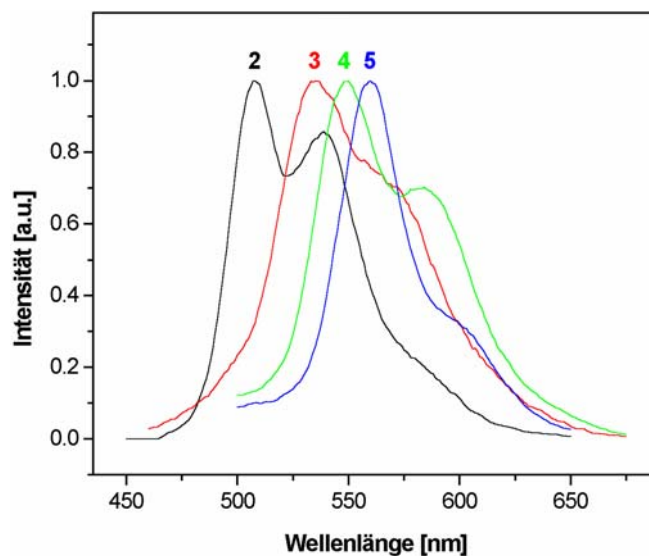
**Abbildung 4.11** Die Photolumineszenzspektren eines Pentamer- (schwarz) und eines Alq<sub>3</sub>-Films (gestrichelt) sowie das Elektrolumineszenzspektrum (rot) einer OLED mit dem Pentamer als emittierende Schicht.

Da  $\text{Alq}_3$ , das selber als Emitter in organischen Leuchtdioden verwendet wird, als elektronenleitende Schicht in den polarisierten OLEDs dient, muss untersucht werden, ob es einen Anteil am emittierten Licht hat. Dies wäre unvorteilhaft, da die  $\text{Alq}_3$ -Schicht im Gegensatz zur ebenfalls emittierenden OPV-Schicht keine Orientierung besitzt und sich somit das dichroitische Verhältnis der Elektrolumineszenz verschlechtern würde. In Abbildung 4.11 wurden die Photolumineszenzspektren von  $\text{Alq}_3$  und dem Pentamer, sowie das Elektrolumineszenzspektrum des Pentamers übereinander gelegt. Da die spektrale Lage des Feststofffluoreszenzspektrums eines  $\text{Alq}_3$ -Films von seiner Schichtdicke abhängt, wurde das Spektrum an einer 25 nm Schicht gemessen, was der Schichtdicke des  $\text{Alq}_3$  in den OLEDs entspricht. Die gute Übereinstimmung von Form und Lage des Photo- und des Elektrolumineszenz-spektrums des Pentamers zeigt, dass der überwiegende Teil des emittierten Lichts vermutlich vom Pentamer stammt. Lediglich im kurzwelligen Bereich des Elektrolumineszenzspektrums der Pentamer-OLED ist die Intensität gegenüber der Photolumineszenz erhöht. Da in diesem Bereich gerade das Fluoreszenzmaximum des  $\text{Alq}_3$  liegt, weist dies auf eine geringfügige Beteiligung des  $\text{Alq}_3$  an der Emission hin. Dieser Anteil dürfte jedoch so gering sein, dass es nicht notwendig ist, eine zusätzliche Blockadeschicht zwischen Emitter und Elektronenleiter einzufügen, die eine Elektrolumineszenz des  $\text{Alq}_3$  verhindern würde, indem sie den Übertritt der Löcher in die  $\text{Alq}_3$ -Schicht erschwert.

Unpolarisierte OPV-OLEDs ohne PTFE-Orientierungsschicht zeigen Lebensdauern im Bereich von einigen zehn Minuten. Die Lebensdauer ist dabei als der Zeitraum definiert, in dem die emittierte Leuchtdichte auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes abgesunken ist. Ein Grund für die im Vergleich mit kommerziell erhältlichen Leuchtdioden sehr kurzen Lebensdauern ist v. a. die fehlende Abschirmung der OPV-OLEDs gegenüber der Raumluft während ihrer Untersuchung, da der Kontakt mit Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit erheblich zur Zerstörung der organischen Leuchtdiode beitragen. Dies wirkt sich umso stärker aus, je höher die angelegte Spannung an der Leuchtdiode ist. Beim Einfügen einer PTFE-Orientierungsschicht beim Übergang zu polarisierter Elektrolumineszenz sinkt die Lebensdauer der OPV-OLEDs auf ungefähr eine Minute (Kapitel 4.4.2). Dies ist wohl dadurch zu erklären, dass durch die isolierende PTFE-Schicht höhere Spannungen notwendig sind, um

vergleichbare Leuchtdichten zu erreichen, was sich, wie oben beschrieben, negativ auf die Lebensdauer der Leuchtdiode auswirkt. Eine Verbesserung der Lebensdauern könnte durch eine Abkapselung der Leuchtdiode erreicht werden. Idealerweise sollte dies geschehen, bevor das Bauteil in Kontakt mit der Raumluft kommt, d. h. bevor es das Vakuum oder eine Schutzgas-Atmosphäre verlässt. Da dies vor dem Umbau der Hochvakuum-Anlage (Kapitel 5) nicht möglich war und das Augenmerk zudem mehr auf der Überprüfung der prinzipiellen Tauglichkeit der OPV-Derivate für den Einsatz in polarisierten OLEDs als auf der Entwicklung eines kommerziell konkurrenzfähigen Produkts lag, wurden im Rahmen dieser Arbeit keine Experimente zur Abkapselung durchgeführt.

Wie schon bei den Absorptions- und Fluoreszenzspektren der OPV-Derivate beobachtet werden konnte, verschiebt sich auch bei der Elektrolumineszenz das Emissionsmaximum mit zunehmender OPV-Kettenlänge in den rotwelligen Bereich (Abb. 4.12).

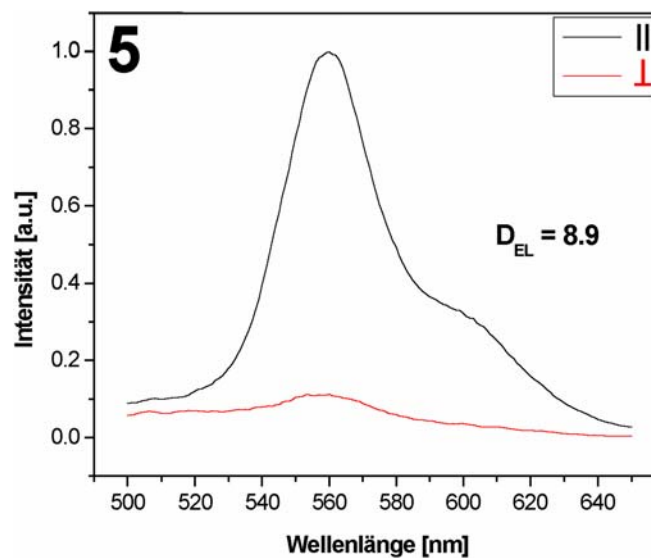


**Abbildung 4.12** Elektrolumineszenzspektren von OLEDs mit folgendem Aufbau: ITO/PTFE/OPV ( $n = 2-5$ )/ Alq<sub>3</sub>/Al.

#### 4.4.2 Dichroismus der Elektrolumineszenz

##### Pentamer:

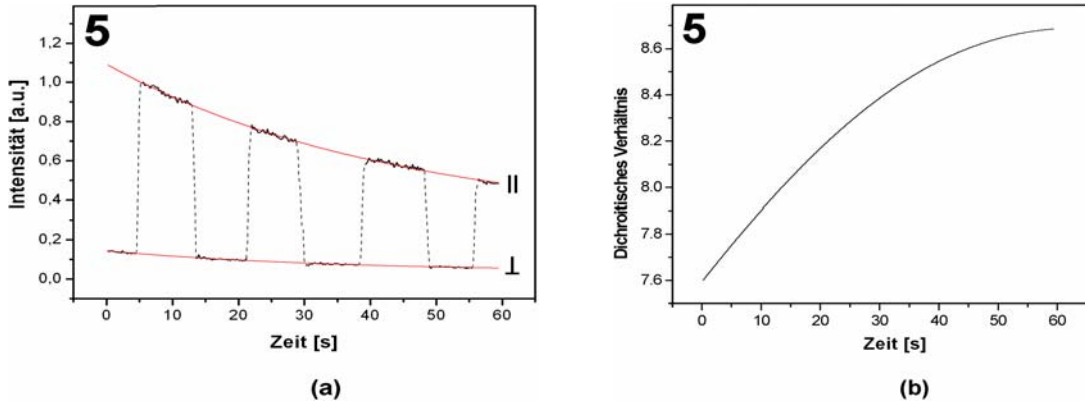
Die Auswertung der Elektrolumineszenzspektren einer Pentamer-OLED bei paralleler und senkrechter Polarisatorstellung ergeben ein dichroitisches Verhältnis der Elektrolumineszenz von  $D_{EL} = 8,9$ . Dieser Wert ist jedoch mit Vorsicht zu genießen, da aufgrund der kurzen Lebenszeiten die Leuchtdichte bei gegebener Spannung schon während einer Messung abnimmt, was die ermittelten dichroitischen Verhältnisse verfälschen kann. Nimmt man z. B. das Elektrolumineszenzspektrum für die senkrechte Polarisatorstellung nach dem für den parallelen Polarisator auf, so erhält man für die Intensität im Elektrolumineszenzmaximum einen zu kleinen Wert. Dies resultiert dann in einem zu großen dichroitischen Verhältnis. Bei umgekehrter Messreihenfolge erhält man dementsprechend zu kleine Werte für  $D_{EL}$ .



**Abbildung 4.13** Elektrolumineszenzspektren einer OLED mit dem Pentamer als emittierende Schicht; schwarze Linie: Polarisator parallel zur Orientierungsrichtung, rote Linie: Polarisator senkrecht zur Orientierungsrichtung.

Um diesen Fehler zu vermeiden, wurden zeitabhängige Elektrolumineszenzmessungen im Emissionsmaximum durchgeführt, in deren Verlauf immer wieder zwischen paralleler und senkrechter Polarisatorstellung hin- und hergeschaltet wurde. Diese Vorgehensweise führt zu Sprüngen in der gemessenen Elektrolumineszenz-

intensität (Abb. 4.14a), an denen das dichroitische Verhältnis der Emission zum Zeitpunkt des Umschaltens des Polarisators bestimmt werden kann.



**Abbildung 4.14** (a) Zeitabhängiges Elektrolumineszenzspektrum einer Pentamer-OLED bei wechselnder Polarisatorstellung. Die roten Kurven geben die Ausgleichfunktionen für den Intensitätsverlauf bei parallelem (oben) und senkrechtem (unten) Polarisator an. (b) Dichroitisches Verhältnis als Funktion der Zeit.

Vergleicht man die bei den verschiedenen Sprüngen ermittelten dichroitischen Verhältnisse untereinander, so stellt man fest, dass sich der Dichroismus der Elektrolumineszenz im Verlauf der Messung ändert. Um dies genauer zu untersuchen, wurde an die Messwerte bei paralleler und senkrechter Polarisatorstellung jeweils eine Exponentialfunktion der Form  $I(t) = a + b \cdot \exp(-t/t_0)$  angefitet. Die ermittelten Ausgleichfunktionen

$$I_{\parallel}(t) = 0,281 + 0,812 \cdot \exp\left(-\frac{t}{43,5}\right) \quad (4.3)$$

und

$$I_{\perp}(t) = 0,0366 + 0,107 \cdot \exp\left(-\frac{t}{35,0}\right) \quad (4.4)$$

geben die tatsächlichen Kurvenverläufe gut wieder. Mit Hilfe von  $I_{\parallel}(t)$  und  $I_{\perp}(t)$  lässt sich nun das dichroitische Verhältnis  $D(t) = I_{\parallel}(t)/I_{\perp}(t)$  in Abhängigkeit von der Zeit bestimmen (Abb. 4.14b):  $D$  steigt im Verlauf der Messung monoton an und scheint für große  $t$  gegen einen Grenzwert  $D_{\text{EL}} \approx 8,7$  zu streben. Theoretisch ließe sich der Grenzwert auch durch eine Extrapolation von  $I_{\parallel}(t)$  und  $I_{\perp}(t)$  auf  $t \rightarrow \infty$



berechnen. Dies ist aber nicht zulässig, da nicht sichergestellt ist, dass die Ausgleichsfunktionen den Kurvenverlauf auch über den aufgezeichneten Messwertebereich hinaus mit ausreichender Genauigkeit wiedergeben. Einen Beitrag für den Anstieg des dichroitischen Verhältnisses könnten Tempereffekte liefern, da die Pentamer-Schicht einen nicht zu vernachlässigenden elektrischen Widerstand besitzt und somit durch die elektrische Verlustleistung aufgeheizt wird.

Aus  $I_{\parallel}(t)$  lässt sich auch die Lebensdauer  $t_L$  der Pentamer-OLED mit Hilfe der folgenden Gleichungen bestimmen:

$$I_{\parallel}(t_L) = 0,5 \cdot I_{\parallel}(0) \quad (4.5)$$

$$a + b \cdot \exp\left(-\frac{t_L}{t_0}\right) = 0,5 \left[ a + b \cdot \exp\left(-\frac{0}{t_0}\right) \right] \quad (4.6)$$

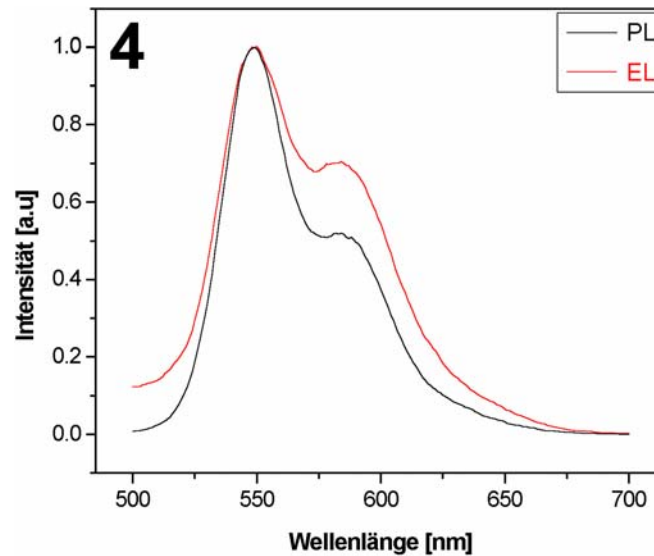
$$t_L = -t_0 \cdot \ln\left[0,5 \left(1 - \frac{a}{b}\right)\right] \quad (4.7)$$

Durch Einsetzen der Fit-Parameter aus der Gleichung 4.3 ergibt sich für eine Pentamer-OLED eine Lebensdauer von  $t_L = 48,6$  s.

### **Tetramer:**

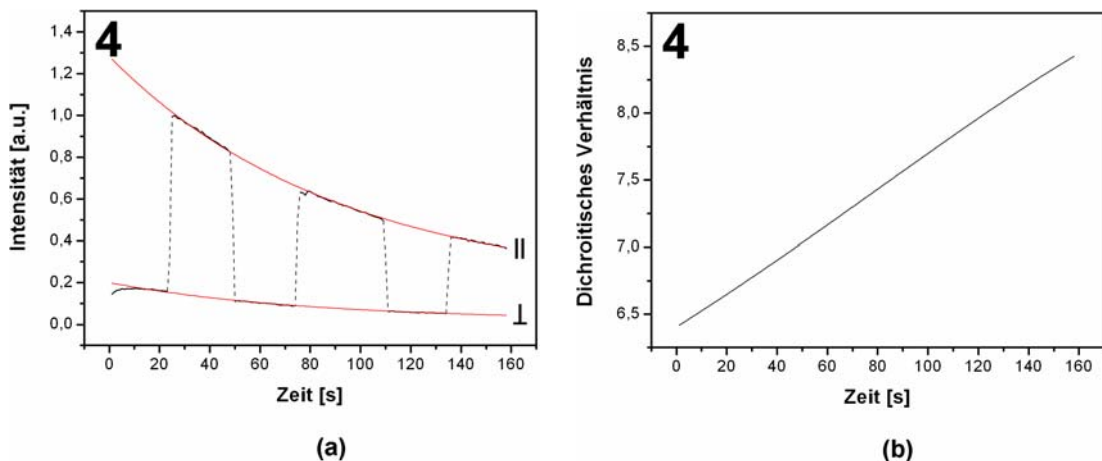
Der Vergleich des Photolumineszenzspektrums des Tetramers und des Elektrolumineszenzspektrums einer Tetramer-OLED (Abb. 4.15) gibt berechtigten Anlass für die Vermutung, dass die Elektrolumineszenz hauptsächlich vom Tetramer und nur zu geringen Teilen vom  $\text{Alq}_3$  stammt. Die erhöhte Intensität des Nebenmaximums relativ zum Hauptmaximum bei der Elektrolumineszenz lässt sich nicht auf eine Beteiligung des  $\text{Alq}_3$  zurückführen, da seine Fluoreszenzintensität im betroffenen Wellenlängenbereich sehr gering ist.

Generell ist zu sagen, dass die Form der OPV-Lumineszenzspektren in gewissem Maße von der Dicke und Morphologie der aufgeschleuderten Schicht abhängt. Da zwei unabhängig voneinander hergestellte Proben nie vollständig identisch sind, können kleine Unterschiede in der Form der Spektren durchaus auf Abweichungen in der Beschaffenheit der Schichten zurückzuführen sein.



**Abbildung 4.15** Fluoreszenzspektrum (schwarz) eines Tetramer-Films und Elektrolumineszenzspektrum (rot) einer OLED mit dem Tetramer als emittierende Schicht.

Der zeitliche Verlauf der Elektrolumineszenzintensitäten bei paralleler und senkrechter Polarisatorstellung ist in Abbildung 4.16a zu sehen. Zu Beginn der Messung ist ein kleiner Anstieg von  $I_{\perp}$  zu beobachten, bevor die Intensität dann kontinuierlich sinkt.



**Abbildung 4.16** (a) Zeitabhängiges Elektrolumineszenzspektrum einer Tetramer-OLED bei wechselnder Polarisatorstellung. Die roten Kurven geben die Ausgleichsfunktionen für den Intensitätsverlauf bei paralleler (oben) und senkrechter (unten) Polarisatorstellung an. (b) Dichroitisches Verhältnis als Funktion der Zeit.

Diese kurze „Anlaufphase“, die sich nicht nur beim Tetramer sondern gelegentlich auch bei den anderen OPV-Derivate beobachten lässt, wurde bei der Erstellung der Fit-Funktion  $I_{\perp}(t)$  nicht berücksichtigt, da diese ja nur die zeitliche Abnahme der Leuchtdichte durch die zunehmende Zerstörung der OLED wiedergeben soll. Die Ausgleichfunktionen  $I_{\parallel}(t)$  und  $I_{\perp}(t)$  für eine Tetramer-OLED lauten:

$$I_{\parallel} = 0,173 + 1,11 \cdot \exp\left(-\frac{t}{90,9}\right) \quad (4.8),$$

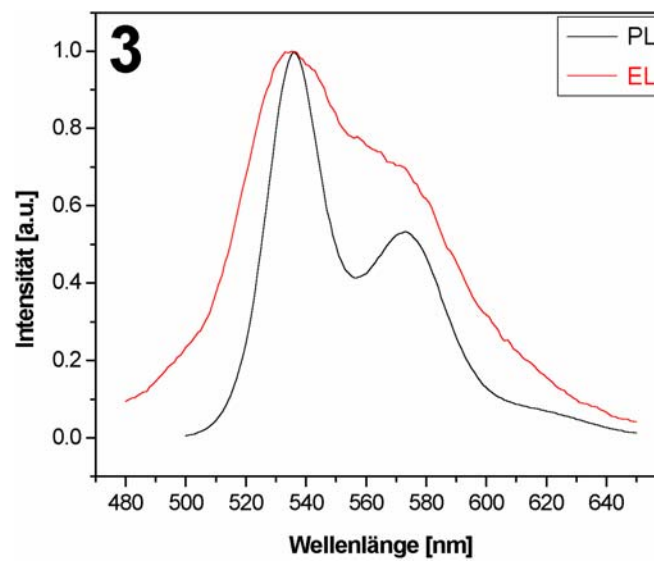
$$I_{\perp} = 0,0187 + 0,182 \cdot \exp\left(-\frac{t}{79,6}\right) \quad (4.9).$$

Aus den Gleichungen 4.8 und 4.9 lässt sich der Verlauf des dichroistischen Verhältnisses in Abhängigkeit von der Zeit berechnen (Abb. 4.16b).  $D_{\text{EL}}$  zeigt im Verlauf der Messung einen beinahe linearen Anstieg. Es ist nicht erkennbar, ob es gegen einen Grenzwert strebt und ggf. gegen welchen. Extrapoliert man  $D(t) = I_{\parallel}(t)/I_{\perp}(t)$  auf  $t \rightarrow \infty$ , so kommt man auf einen theoretischen Grenzwert von  $D_{\text{EL}} = 9,3$ . Dies ist aber wie bereits oben erwähnt wenig sinnvoll, da nicht sicher ist, ob  $D(t)$  den zeitlichen Verlauf des dichroistischen Verhältnisses auch über den Messzeitraum hinaus hinreichend gut beschreibt. Auch im Falle des Tetramers sind Tempereffekte eine mögliche Erklärung für den Anstieg des Dichroismus.

Mit den Fit-Parametern aus Gleichung 4.8 lässt sich unter Zuhilfenahme von Gleichung 4.7 wiederum die Lebensdauer der untersuchten Tetramer-OLED berechnen:  $t_L = 78,4$  s.

### Trimer:

Die spektrale Lage der Elektrolumineszenz stimmt auch beim Trimer gut mit der Photolumineszenz überein. Allerdings ist zu sagen, dass die Emissionsbande der Elektrolumineszenz deutlich breiter ist als bei der Photolumineszenz. Des Weiteren ist das gut ausgeprägte zweite lokale Maximum der Photolumineszenz bei der Elektrolumineszenz nur noch als Schulter zu erkennen. Da die Fluoreszenzbande mit abnehmender Kettenlänge der OPV-Derivate in immer stärkeren Maße mit der des



**Abbildung 4.17** Fluoreszenzspektrum (schwarz) eines Trimer-Films und Elektrolumineszenzspektrum (rot) einer OLED mit dem Trimer als emittierende Schicht.

$\text{Alq}_3$  überlappt, fällt es zunehmend schwerer, den Anteil des  $\text{Alq}_3$  an der Elektrolumineszenz allein über den Vergleich der Photo- und Elektrolumineszenz abzuschätzen. Zuverlässigere Informationen darüber könnten eine Bestimmung der Grenzorbitale von  $\text{Alq}_3$  und den OPV-Derivate und eine Betrachtung der daraus resultierenden Injektionsbarrieren liefern. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt.

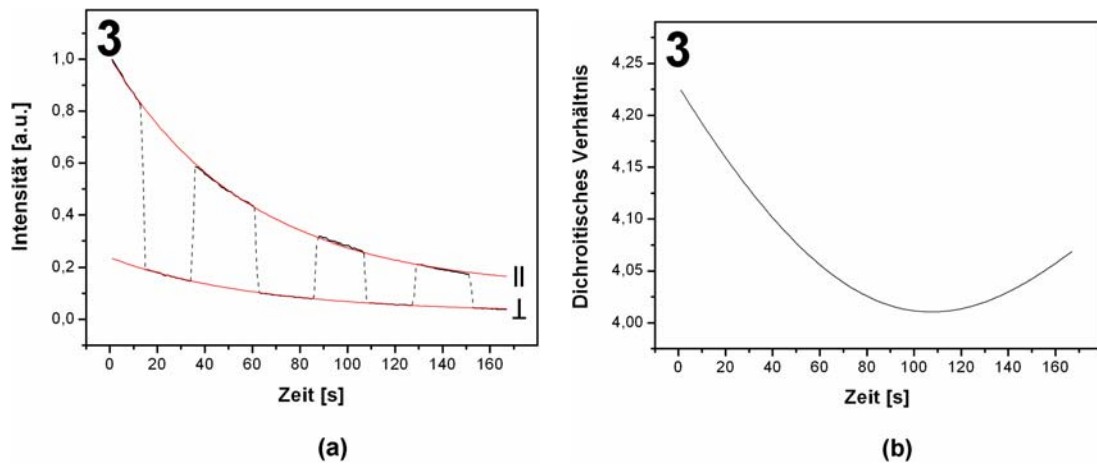
Abbildung 4.18a zeigt die zeitliche Entwicklung der Elektrolumineszenzintensitäten einer Trimer-OLED und die dazugehörigen Ausgleichsfunktionen. Die Ausgleichsgeraden für die Intensität bei parallelem und senkrechtem Polarisator lauten:

$$I_{\parallel} = 0,114 + 0,894 \cdot \exp\left(-\frac{t}{58,4}\right) \quad (4.10),$$

$$I_{\perp} = 0,0262 + 0,212 \cdot \exp\left(-\frac{t}{62,2}\right) \quad (4.11).$$

Der aus den Gleichungen 4.10 und 4.11 resultierende Verlauf des dichroitischen Verhältnisses in Abhängigkeit von der Zeit (Abb. 4.18b) durchläuft ein Minimum. Betrachtet man die Werte von  $D_{\text{EL}}$ , die während der Messzeit durchlaufen werden, so

stellt man fest, dass die zeitlichen Veränderungen des dichroitischen Verhältnisses im Vergleich zum Pentamer und Tetramer klein sind.



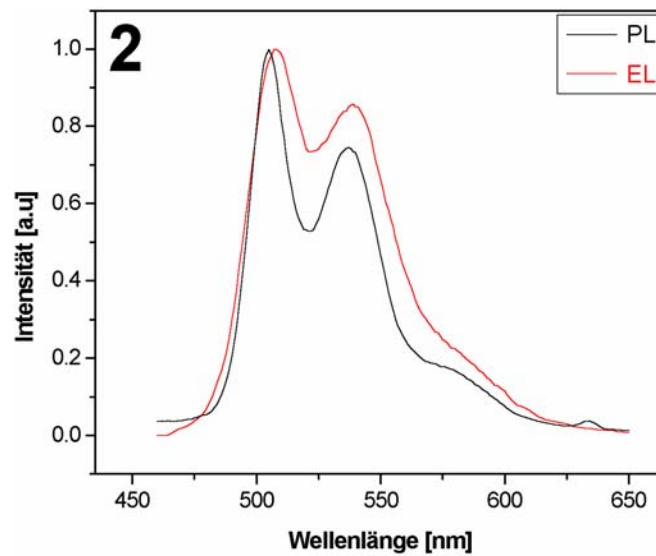
**Abbildung 4.18** (a) Zeitabhängiges Elektrolumineszenzspektrum einer OLED mit dem Trimer als Emitter bei wechselnder Polarisatorstellung. Die roten Kurven geben die Ausgleichfunktionen für den Intensitätsverlauf bei paralleler (oben) und senkrechter (unten) Polarisatorstellung an. (b) Dichroitisches Verhältnis als Funktion der Zeit.

Da sich  $D_{EL}(t)$  aus dem Quotienten zweier Fit-Funktionen berechnet, deren Wiedergabe der realen Verhältnisse stets mit einem gewissen Fehler behaftet ist, sollte dem genauen Verlauf von  $D_{EL}(t)$  angesichts der kleinen absoluten Änderungen des dichroitischen Verhältnisses nicht allzu viel Gewicht beigemessen werden. Die Erkenntnis, die man dennoch daraus gewinnen kann, ist, dass das dichroitische Verhältnis der Elektrolumineszenz einer Trimer-OLED mehr oder weniger konstant ist. Anders als beim Pentamer und Tetramer spielen Tempereffekte hier offensichtlich keine Rolle. Ein Grund hierfür könnte darin zu finden sein, dass das im Vergleich zum Tetramer und Pentamer kürzere Trimer während des Spin-Coating-Prozesses eine höhere Beweglichkeit im Lösungsmittel besitzt und sich dadurch schneller entlang der Vorzugsrichtung der Orientierungsschicht ausrichtet, bevor das Lösungsmittel verdunstet ist.

Die berechnete Lebensdauer der Tetramer-OLED beträgt  $t_L = 48,5$  s.

**Dimer:**

Das Elektrolumineszenzspektrum einer Dimer-OLED deckt sich relativ gut mit der Photolumineszenz des Dimers (Abb. 4.19). Da die Maxima der Photolumineszenzbanden vom Dimer und von Alq<sub>3</sub> fast genau übereinander liegen, ist es beinahe unmöglich, ohne Kenntnis der Energiebarriere für die Injektion der Löcher in das Alq<sub>3</sub> eine Aussage über die Beteiligung des Alq<sub>3</sub> an der Elektrolumineszenz zu machen.



**Abbildung 4.19** Fluoreszenzspektrum (schwarz) eines Dimer-Films und Elektrolumineszenzspektrum (rot) einer OLED mit dem Dimer als emittierende Schicht.

Bei der Auswahl der Ausgleichfunktionen an die Elektrolumineszenzintensität bei parallelem und senkrechten Polarisator (Abb. 4.20a) liefert eine exponentielle Abnahme erster Ordnung nur unzureichende Ergebnisse. Eine deutlich bessere Korrelation konnte hingegen mit einer exponentiellen Abnahme zweiter Ordnung der Form  $I(t) = a + b_1 \cdot \exp(-t/t_{0,1}) + b_2 \cdot \exp(-t/t_{0,2})$  erzielt werden:

$$I_{\parallel} = 0,00545 + 0,512 \cdot \exp\left(-\frac{t}{41,5}\right) + 0,497 \cdot \exp\left(-\frac{t}{163,6}\right) \quad (4.12),$$

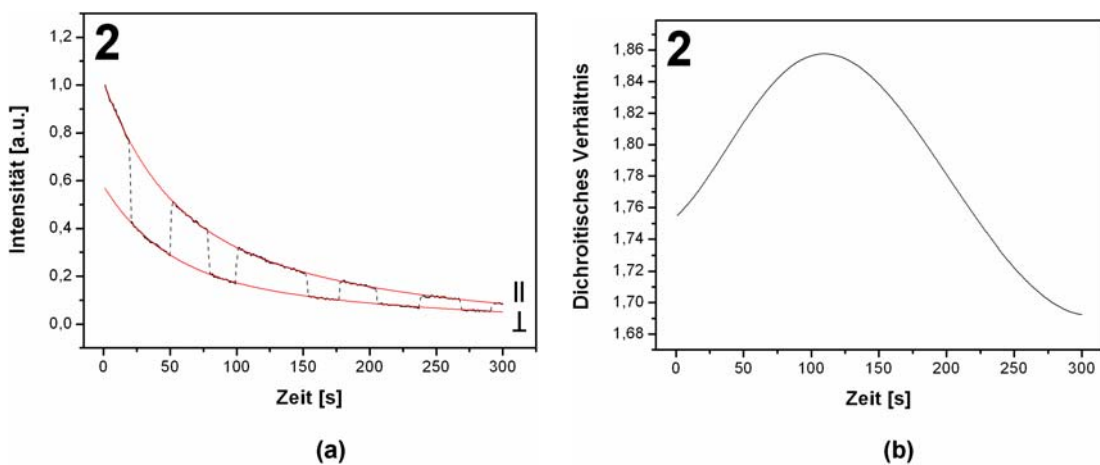
$$I_{\perp} = -0,0358 + 0,224 \cdot \exp\left(-\frac{t}{311,8}\right) + 0,390 \cdot \exp\left(-\frac{t}{46,9}\right) \quad (4.13).$$

Aus den Gleichung 4.12 und 4.13 ergibt sich der in Abbildung 4.20b dargestellte zeitliche Verlauf von  $D_{EL}(t)$ . Wie auch schon beim Trimer schwanken die Werte für das dichroitische Verhältnis nur geringfügig, so dass man auch hier der exakten Form von  $D_{EL}(t)$  keine allzu große Bedeutung beizumessen ist und von einem mehr oder weniger konstanten dichroitischen Verhältnis im vermessenen Zeitintervall ausgehen sollte.

Zur Berechnung der Lebensdauer der Dimer-OLED setzt man Gleichung 4.12 in Gleichung 4.5 ein. Die sich ergebene Gleichung

$$0,512 \cdot \exp\left(-\frac{t_L}{41,5}\right) + 0,497 \cdot \exp\left(-\frac{t_L}{163,6}\right) = 0,502 \quad (4.14)$$

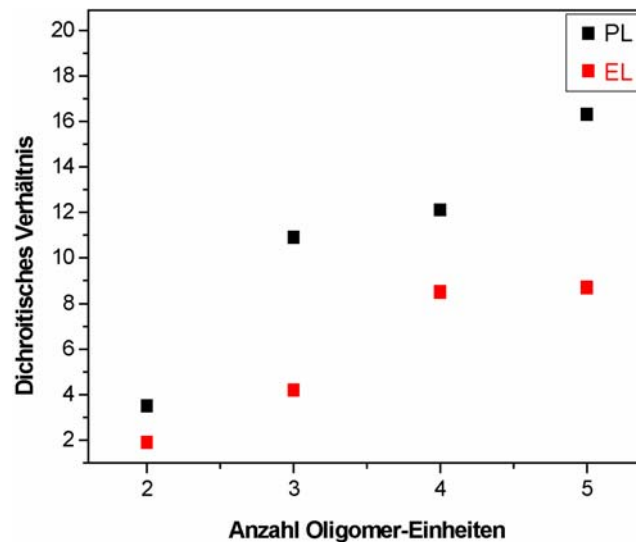
lässt sich nicht ohne weiteres nach  $t_L$  auflösen. Mit Hilfe des Computerprogramms *Maple 7.0* kann das Ergebnis aber numerisch angenähert werden. Auf diese Weise erhält man eine Lebensdauer für die Dimer-OLED von  $t_L = 53,1$  s.



**Abbildung 4.20** (a) Zeitabhängiges Elektrolumineszenzspektrum einer OLED mit dem Dimer als Emmitter bei wechselnder Polarisatorstellung. Die roten Kurven geben die Ausgleichsfunktionen für den Intensitätsverlauf bei paralleler (oben) und senkrechter (unten) Polarisatorstellung an. (b) Dichroitisches Verhältnis als Funktion der Zeit.

### 4.3 Bewertung der dichroitischen Verhältnisse:

Die bei den OLED der verschiedenen Oligo(*p*-Phenylene-Vinylene) erzielten dichroitischen Verhältnisse der Photo- und Elektrolumineszenz wurden in Abbildung 4.21 gegen die Anzahl der Oligomer-Einheiten aufgetragen und in Tabelle 4.4 (zusammen mit den gemessenen Lebensdauern) gegenübergestellt.



**Abbildung 4.21** Auftragung des dichroitischen Verhältnisses der Photolumineszenz (schwarz) und Elektrolumineszenz<sup>1</sup> (rot) in Abhängigkeit von der Anzahl der oligomeren Einheiten des Emitters.

Es ist auffällig, dass bei allen untersuchten OPV-Derivaten deutlich geringere Werte für  $D_{EL}$  als für  $D_{PL}$  beobachtet wurden. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits für die polarisierten OLEDs des flüssigkristallinen Perylentetracarbonsäureesters PeC26 ( $D_{PL} \approx 4,4$ ,  $D_{EL} \approx 2$ ) gefunden. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen. So erzielten beispielsweise Jandke et al. [48] für eine polarisierte OLED mit orientiertem PPV die dichroitischen Verhältnisse  $D_{PL} \approx 18$  und  $D_{EL} \approx 12$ , gemessen im Emissionsmaximum bei 511 nm.

<sup>1</sup> Da der Dichroismus der Elektrolumineszenz zeitabhängig ist, wurden in Abbildung 4.21 und Tabelle 4.4 jeweils die höchsten Werte für  $D_{EL}$  berücksichtigt.

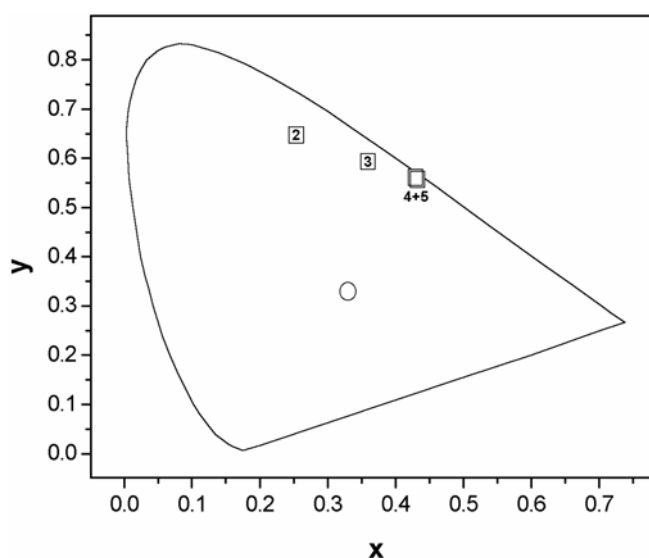


**Tabelle 4.4** Dichroitische Verhältnisse der Photo- und Elektrolumineszenz der verschiedenen Oligo(*p*-Phenylene-Vinylene)

	$D_{\text{PL}}$	$D_{\text{EL}}$	$t_{\text{L}}$
Dimer	3,5	1,9	53,1 s
Trimer	10,9	4,2	48,5 s
Tetramer	12,1	8,5	78,4 s
Pentamer	16,3	8,7	48,6 s

#### 4.4.4 Farborte der Elektrolumineszenz

Das Dimer zeigt grün-gelbe, das Trimer gelb-orange und das Tetramer sowie das Pentamer eine orange Elektrolumineszenz. Eine Einordnung der Emissionsfarben in den Normfarbraum ergibt, dass der Farbort der Pentamer-Elektrolumineszenz fast deckungsgleich mit dem des Tetramers ist, während die Farborte ihrer Feststofffluoreszenz deutlich voneinander getrennt liegen. In Tabelle 7.1 im Anhang findet sich eine vollständige Auflistung der Farborte der Fluoreszenz in Lösung, der Feststofffluoreszenz und der Elektrolumineszenz aller vermessenen Oligo(*p*-Phenylene-Vinylene).



**Abbildung 4.22** Farborte der Elektrolumineszenz der OPV-Derivate ( $n = 2-5$ ):

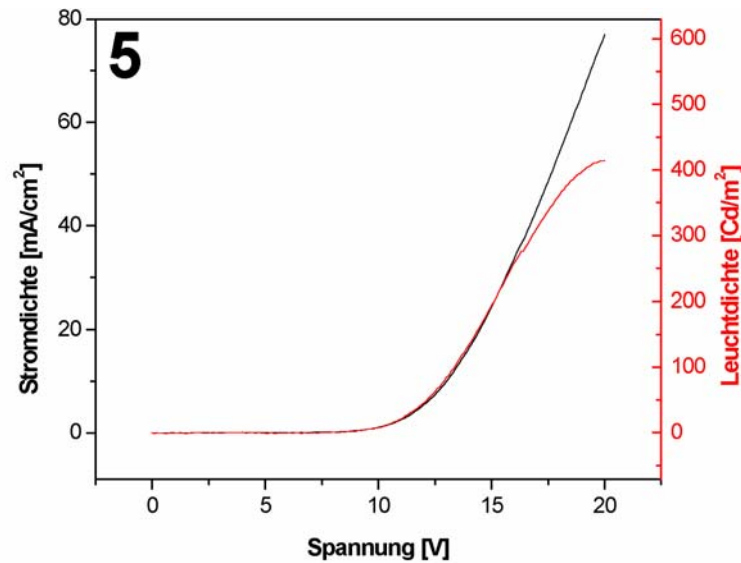
○ Unbuntpunkt, □ Elektrolumineszenz polarisierter OPV-OLEDs

#### 4.4.5 Strom-Spannungs-Kennlinien

Alle Strom-Spannungskennlinien im folgenden Abschnitt wurden mit einer Messbrücke des Typs *4154 A Semiconductor Parameter Analyzer* der Firma *Hewlett-Packard* aufgezeichnet. Parallel dazu wurde die Leuchtdichte über eine (nicht kalibrierte) Photodiode erfasst, die über einen Messsignalverstärker ebenfalls an die Messbrücke angeschlossen war. Da die Photodiode nur relative Leuchtdichten messen kann, wurden die Absolutwerte der Leuchtdichte bei gegebener Spannung mit einem Leuchtdichtemessgerät vom Typ *LS-110* der Firma *Minolta* erfasst. Mit Hilfe der erhaltenen Leuchtdichte-Spannungs-Wertepaare konnte die spannungsabhängigen Messwerte der Photodiode kalibriert werden. Zu dieser Vorgehensweise ist zu sagen, dass sie mit einem beträchtlichen Fehler behaftet ist, da die OPV-OLEDs meist keine homogene Leuchtdichte über die gesamte Elektrodenfläche besaßen. Da die Lebensdauer der OPV-OLEDs bei den angelegten Spannungen relativ kurz ist, blieb keine Zeit zur Vermessung von ausreichend vielen Punkten der Elektrodenfläche, um einen repräsentativen Mittelwert der Leuchtdichte zu erhalten. Stattdessen wurden die Stellen zur Vermessung herangezogen, die subjektiv die größte Leuchtdichte besaßen. Da die Absolutwerte der Leuchtdichte auch in die Berechnung der Effizienzen der OLEDs einfließen, spiegeln die Effizienzen keinen Mittelwert über die gesamte Elektrodenfläche wider, sondern sind vielmehr als die maximale Effizienz der untersuchten OLED zu verstehen.

##### **Pentamer:**

Die Abbildung 4.23 zeigt die Strom- und die Leuchtdichte einer Pentamer-OLED in Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Strom- und Leuchtdichte sind bis zu einer angelegten Spannung von etwa 15 V zueinander proportional. Danach zeigt die Leuchtdichte eine geringere Steigung als die Stromdichte und scheint sogar bei etwa 20 V ein Maximum zu durchlaufen. Diese Abweichung der Leuchtdichte gegenüber der Stromdichte lässt sich durch die fortschreitende Zerstörung der Leuchtdiode bei hohen angelegten Spannungen erklären, die den Anstieg der Leuchtdichte durch die wachsende elektrische Leistung vermindert und schließlich sogar überkompensiert.

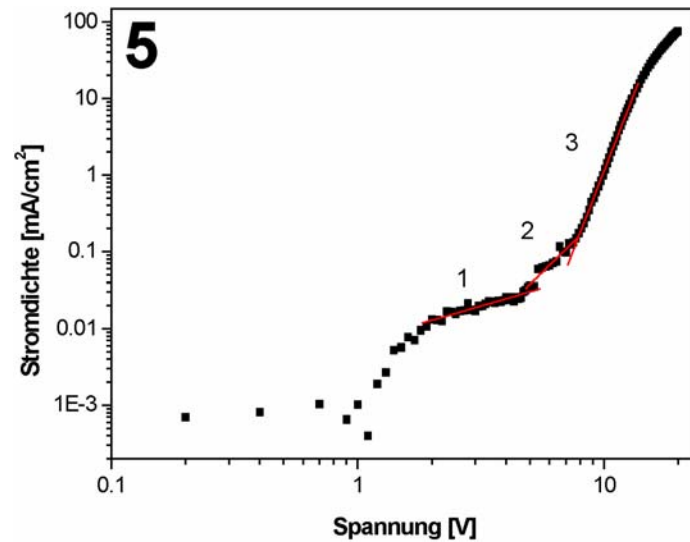


**Abbildung 4.23** Stromdichte (schwarz) und Leuchtdichte (rot) einer Pentamer-OLED mit PTFE-Orientierungsschicht in Abhängigkeit von der angelegten Spannung

Die Effizienz der OLED, welche dem Quotienten aus Lichtleistung und elektrischer Leistung entspricht, ist abhängig von der angelegten Spannung. Im Folgenden werden die Effizienzen stets für die Spannung maximaler Leuchtdichte angegeben. Die Effizienz einer Pentamer-OLED bei 20 V wird folgendermaßen berechnet:

$$\eta_{20V} = \frac{415 \text{ Cd/m}^2}{770 \text{ A/m}^2 \cdot 20V} = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ Cd/W} \quad (4.15).$$

Neben der Effizienz ist die Schwellspannung eine weitere wichtige Kenngröße, die sich aus den Strom-Spannungs-Kennlinien einer Leuchtdiode ableiten lässt. Die Schwellspannung, auch Durchlassspannung, einer Diode gibt die kleinste Spannung an, bei der in Durchlassrichtung ein signifikanter Stromfluss stattfindet. Da die Stromdichte und die Leuchtdichte (zumindest bei kleinen Spannung) zueinander proportional sind, beginnt die Leuchtdiode erst ab der Schwellspannung Licht zu emittieren. Zur Ermittlung der Schwellspannung wird die Strom-Spannungs-Kennlinie in doppelt-logarithmischer Auftragung dargestellt. Durch diese Auftragung lässt sich die Kennlinie in lineare Bereiche mit unterschiedlicher Steigung zerlegen, die sich mit Hilfe der Theorie der raumladungsbegrenzten Ströme (Kapitel 2.3.2) interpretieren lassen.



**Abbildung 4.24** Doppelt-logarithmische Strom-Spannungs-Kennlinie einer Pentamer-OLED mit PTFE-Orientierungsschicht (schwarz). Die roten Geraden zeigen die Ausgleichsgeraden der jeweiligen Kurvenabschnitte.

Betrachtet man den zweiten Abschnitt als Übergang zwischen den Abschnitten 1 und 3, so ähnelt die Kennlinie dem Fall eines Ladungstransportes beim Vorhandensein tiefer Fallen: Alle injizierten Ladungsträger werden bei niedrigen Spannungen in den Fallen gefangen und können diese nicht mehr verlassen. Die Strom-Spannungs-Kennlinie verhält sich im Bereich 1 wie ein ohmscher Widerstand. Bei Erreichen der Spannung  $U_{\text{TFL}}$  sind alle Fallen mit Ladungsträgern gefüllt und die Stromdichte steigt bei weiterer Erhöhung der Spannung stärker an (Bereich 3) bis das Niveau eines raumladungsbegrenzten Stroms ohne Fallenlimitierung entspricht. Zu dieser Interpretation der Messwerte würden die Steigungen der jeweiligen Bereiche, die in Tabelle 4.5 zusammengefasst sind, gut passen: Die Steigung von Bereich 1 stimmt relativ gut mit dem Idealwert für ohmsches Verhalten  $d \log j / d \log U \approx 1$  überein. Auch der starke Anstieg von Abschnitt 3 entspricht dem Modell ganz gut. Das Abknicken der Kennlinie hinter dem dritten Kurvenabschnitt würde dann dem Übergang zu einem raumladungsbegrenzten Strom ohne Fallenlimitierung entsprechen. Es könnte aber auch genauso gut ein Resultat der Zerstörung der Leuchtdiode sein, die, wie aus der Leuchtdiode-Spannungskennlinie abzulesen ist, in diesem Spannungsbereich einsetzt.

**Tabelle 4.5** Fit-Parameter der Ausgleichgeraden der doppelt-logarithmischen Strom-Spannungs-Kennlinie einer Pentamer-OLED mit PTFE-Orientierungsschicht. Es gilt:  $\log I = b \cdot \log U + a$ .

Abschnitt	$B$	$A$	$R$
1	0,934	-2,166	0,950
2	3,122	-3,600	0,962
3	8,281	-8,281	0,999

Die Schwellspannung  $U_S$  lässt sich aus dem Schnittpunkt der Ausgleichgeraden der Kurvenabschnitte 1 und 3 berechnen:

$$a_1 + b_1 \cdot \log U_S = a_2 + b_2 \cdot \log U_S \quad (4.16),$$

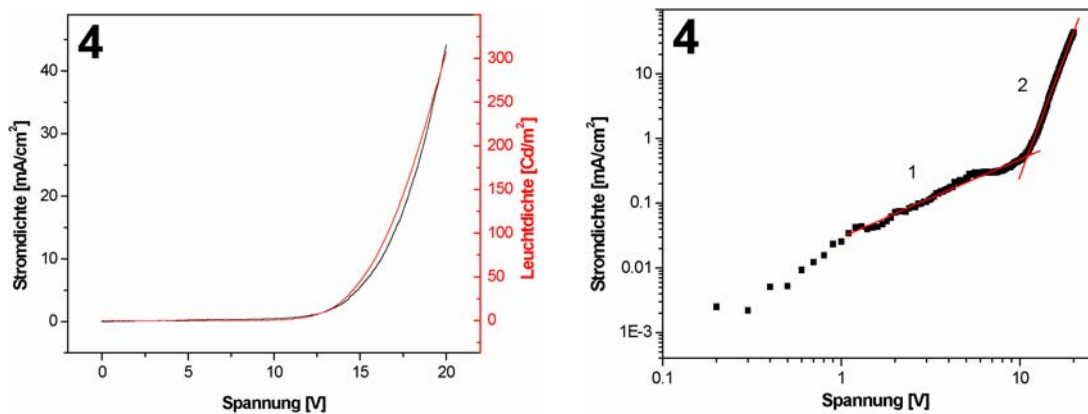
$$U_S = 10^{\frac{a_1 - a_2}{b_2 - b_1}} \quad (4.17).$$

Man erhält so für die Pentamer-OLED eine Schwellspannung von  $U_S = 6,8$  V. Diese Schwellspannung entspräche im betrachteten Modell der Spannung  $U_{TFL}$ , was größenordnungsmäßig gut zu den in der Literatur [68, 69] zu findenden Werten für  $U_{TFL}$  passt.

Prinzipiell sollte man mit der Interpretation der Messwerte durch das Modell der raumladungsbegrenzten Ströme vorsichtig sein, da bei diesem einige Vereinfachungen gemacht wurden, die auf die Realität nicht unbedingt zutreffen. So wird z. B. von einem idealen ohmschen Kontakt und dem Vorhandensein von nur einer Ladungsträgersorte ausgegangen, was sicher nicht auf unsere OLED zutrifft. Man sollte daher auf eine genaue Festlegung der Schwellspannung verzichten und sie nur auf den Bereich zwischen den Schnittpunkt der Ausgleichgeraden 1 und 2 (4,5 V) bzw. 2 und 3 (8,1 V) beschränken.

### Tetramer:

Die Auftragung der Strom- und Lichtdichte einer Tetramer-OLED (Abb. 4.25) zeigt den erwarteten Verlauf:  $j(U)$  und  $L(U)$  sind zueinander proportional. Anders als beim Pentamer bricht hier die Leuchtdichte auch nicht gegenüber der Stromdichte ein. Man kann also davon ausgehen, dass die vermessene Leuchtdiode bei den angelegten Spannungen im Zeitfenster der Messung (ca. 3 s) mehr oder weniger zerstörungsfrei geblieben ist.



**Abbildung 4.25** Links: Stromdichte (schwarz) und Leuchtdichte (rot) einer Tetramer-OLED mit PTFE-Orientierungsschicht in Abhängigkeit von der angelegten Spannung; Rechts: Doppelt-logarithmische Strom-Spannungs-Kennlinie einer Tetramer-OLED mit PTFE-Orientierungsschicht (schwarz). Die roten Geraden zeigen die Ausgleichgeraden der jeweiligen Kurvenabschnitte.

Die Effizienz wurde für die Spannung mit der größten Leuchtdichte bestimmt, also bei 20 V. Vermutlich hätte man bei noch größeren angelegten Spannungen höhere Leuchtdichten erzielen können, aber da die Leuchtdioden noch für andere Experimente benötigt wurden, sollte ein Durchbrennen vermieden werden. Daher wurde auf das Anlegen höherer Spannungen verzichtet. Die Effizienz bei 20 V beträgt:

$$\eta_{20V} = \frac{308 \text{ Cd/m}^2}{440 \text{ A/m}^2 \cdot 20V} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ Cd/W} \quad (4.18).$$

**Tabelle 4.6** Fit-Parameter der Ausgleichgeraden der doppelt-logarithmischen Strom-Spannungs-Kennlinie einer Tetramer-OLED mit PTFE-Orientierungsschicht. Es gilt:  $\log I = b \cdot \log U + a$ .

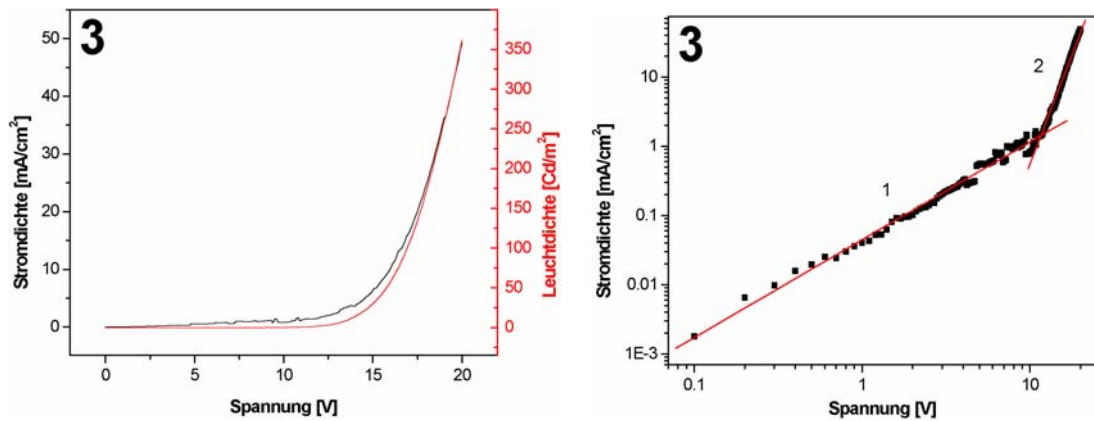
Abschnitt	$B$	$a$	R
1	1,197	-1,518	0,987
2	7,432	-8,001	0,998

Die doppelt-logarithmische Auftragung der Strom-Spannungskennlinie der Tetramer-OLED liefert ein ähnliches Bild wie beim Pentamer. Der Kurvenabschnitt 1 besitzt eine Steigung von  $d \log j / d \log U \approx 1,2$ , was dem idealem Wert für den ohmschen Bereich recht nahe kommt. Der Übergang zum zweiten Abschnitt ist mit einem sprunghaften Anstieg der Steigung verbunden, was wiederum als ein Überschreiten des *trap filled limits* gedeutet werden kann. Anders als beim Pentamer knickt die Kurve bei gegen Ende der Messung nicht ab. Dies könnte bedeuten, dass der Bereich, in dem die Strom-Spannungskennlinie dem Childschen Gesetz ohne Fallenlimitierung gehorcht, mit den angelegten Spannungen nicht erreicht wurde. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass das Abknicken beim Pentamer tatsächlich auf die einsetzende Zerstörung der OLED zurückzuführen war, welche beim Tetramer (bei den angelegten Spannungen) ausblieb.

Aus dem Schnittpunkt der Ausgleichgeraden 1 und 2 ergibt sich nach Gleichung 4.17 eine Schwellspannung von 11,0 V.

### Trimer:

Auch das Trimer zeigt eine weitgehende Proportionalität der Stromdichte und der Leuchtdichte in Abhängigkeit von der angelegten Spannung (Abb. 4.26). Auch hier sind im Spannungsbereich bis 20 V keine Anzeichen einer Zerstörung der Leuchtdiode zu erkennen.



**Abbildung 4.26** Links: Stromdichte (schwarz) und Leuchtdichte (rot) einer Trimer-OLED mit PTFE-Orientierungsschicht in Abhängigkeit von der angelegten Spannung; Rechts: Doppelt-logarithmische Strom-Spannungs-Kennlinie einer Tetramer-OLED mit PTFE-Orientierungsschicht (schwarz). Die roten Geraden zeigen die Ausgleichgeraden der jeweiligen Kurvenabschnitte.

Die Effizienz der Trimer-OLED bei 20 V beträgt:

$$\eta_{20V} = \frac{362 \text{ Cd/m}^2}{490 \text{ A/m}^2 \cdot 20V} = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ Cd/W} \quad (4.19).$$

Die doppeltlogarithmische Strom-Spannungs-Kennlinie lässt sich wiederum in zwei Bereiche unterschiedlicher Steigung zerlegen. Die Steigung der Ausgleichgeraden vom ersten Abschnitt liegt bei  $d \log j / d \log U \approx 1,4$  was zwischen den theoretischen Werten für ohmsches Verhalten und für das Childsches Gesetz liegt. Es ist nicht möglich, die experimentellen Werte dem einen oder anderen Modell zuzuordnen. Die Schwellspannung lässt sich aber dennoch aus den Ausgleichgeraden ermitteln. Sie beträgt 11,6 V.

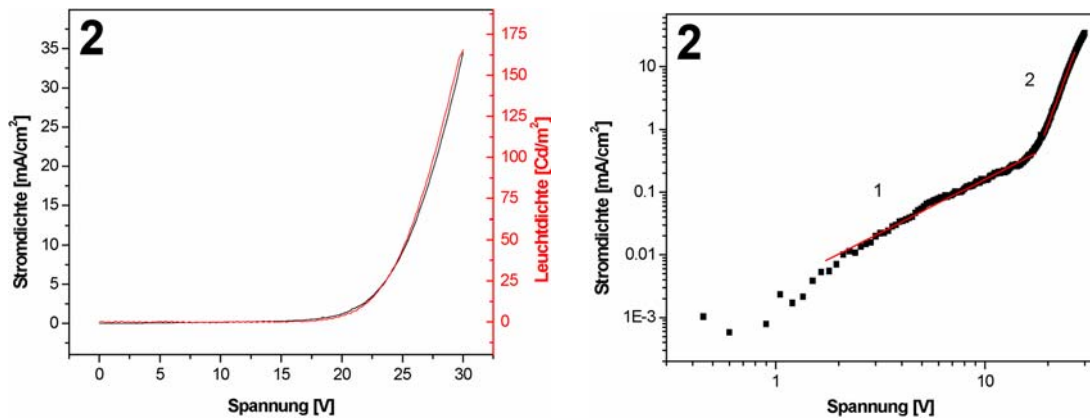
**Tabelle 4.7** Fit-Parameter der Ausgleichgeraden der doppelt-logarithmischen Strom-Spannungs-Kennlinie einer Trimer-OLED mit PTFE-Orientierungsschicht. Es gilt:  $\log I = b \cdot \log U + a$ .

Abschnitt	$b$	$a$	R
1	1,411	-1,344	0,991
2	6,284	-6,528	0,992



**Dimer:**

Die Kennlinien aus Abbildung 4.27 zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die der anderen Oligo(*p*-Phenylen-Vinylene). Da die Dimer-OLED bei 20 V nur wenig Licht emittierte, wurde die Spannung bis auf 30 V erhöht. Auch bei dieser hohen Spannung ist noch kein Abfallen der Leuchtdichte gegenüber der Stromdichte zu beobachten.



**Abbildung 4.27** Links: Stromdichte (schwarz) und Leuchtdichte (rot) einer Dimer-OLED mit PTFE-Orientierungsschicht in Abhängigkeit von der angelegten Spannung; Rechts: Doppelt-logarithmische Strom-Spannungs-Kennlinie einer Dimer-OLED mit PTFE-Orientierungsschicht (schwarz). Die roten Geraden zeigen die Ausgleichsgeraden der jeweiligen Kurvenabschnitte.

Um die Effizienzen untereinander vergleichen zu können, wird sie beim Dimer nicht nur für die Spannung der höchsten Leuchtdichte, sondern auch für 20 V angegeben:

$$\eta_{20V} = \frac{3,6 \text{ Cd/m}^2}{12 \text{ A/m}^2 \cdot 20V} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ Cd/W} \quad (4.20),$$

$$\eta_{30V} = \frac{106 \text{ Cd/m}^2}{340 \text{ A/m}^2 \cdot 30V} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ Cd/W} \quad (4.21).$$

Während die Effizienzen der OLEDs der anderen drei OPV-Derivate relativ nah beieinander liegen, liegt das Dimer zwar in der gleichen Größenordnung, fällt aber ein wenig gegenüber den anderen ab.

**Tabelle 4.8** Fit-Parameter der Ausgleichgeraden der doppelt-logarithmischen Strom-Spannungs-Kennlinie einer Dimer-OLED mit PTFE-Orientierungsschicht. Es gilt  $\log I = b \cdot \log U + a$ .

Abschnitt	$b$	$a$	R
1	1,702	-2,494	0,995
2	8,986	-11,604	0,992

Zur doppelt-logarithmischen Strom-Spannungskennlinie der Dimer-OLED ist zu sagen, dass sich der erste Kurvenabschnitt mit einer Steigung von etwa 1,7 noch ein etwas weiter vom Wert des ohmschen Verhaltens entfernt. Die Schwellspannung der Dimer-OLED beträgt 17,8 V.

In Tabelle 4.9 sind die Schwellspannungen und Effizienzen bei 20 V der verschiedenen OPV-OLEDs zusammengefasst. Während bei den Schwellspannungen eine Tendenz zu erkennen ist, nämlich eine Abnahme der Schwellspannung bei länger werdenden Ketten, so ist das Bild bei den Effizienzen zu uneinheitlich, um einen Trend erkennen zu können.

**Tabelle 4.9** Schwellspannungen und Effizienzen bei 20 V von OLEDs der verschiedenen Oligo(*p*-Phenylene-Vinylene)

	$U_{\text{Schwell}}$ [V]	$\eta_{20\text{V}}$ [Cd/W]
Dimer	17,8	0,015
Trimer	11,6	0,037
Tetramer	11,0	0,035
Pentamer	6,8	0,027



## 5 Umbau der HV-Verdampfungsanlage

In diesem Kapitel soll der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Umbau der Hochvakuum-Verdampfungsanlage vom Typ *Classic 500* der Firma *Pfeiffer Vacuum* dokumentiert werden. Während die dünnen Filme für die organischen Halbleiterbauelemente bisher fast ausschließlich in der kleineren HV-Anlage vom Typ *PLS 160* hergestellt wurden, sind mit der Umstellung des Herstellungsprozesses auf die *Classic 500* einige Vorteile verbunden: Durch den wesentlich größeren Rezipienten und den geringeren Restdruck (ca.  $10^{-7}$  mbar) wird ein größerer Abstand zwischen Verdampferquelle und Substrat ermöglicht, wodurch die Verwendung von größeren Substraten ohne eine Beeinträchtigung der Homogenität der aufgedampften Schichten ermöglicht wird. Dies ist vor allem in Hinblick auf den geplanten kombinatorischen Ansatz zur Optimierung der Herstellungsparameter der organischen Leuchtdioden wichtig.

Im Zuge des Umbaus wurden neue Verdampferquellen installiert (Kapitel 5.1), die eine höhere Qualität der aufgedampften organischen Schichten gewährleisten sollen. Durch den größeren Innenraum der *Classic 500* im Vergleich zur *PLS 160* konnten mehrere Quellen eingebaut werden, was die Möglichkeit zum Koverdampfen, d. h. dem gleichzeitigen Verdampfen zweier Substanzen, und zum Aufdampfen mehrerer Schichten ohne zwischenzeitliches Belüften zwecks Wiederbefüllen der Quelle eröffnet.

Neben den Verdampferquellen umfasste der Umbau die Konstruktion und Montage eines Probenhalters für die OLED-Substrate, der einen kombinatorischen Ansatz zur Schichtdickenoptimierung ermöglichen soll. Näheres hierzu ist in Kapitel 5.2 zu finden.

## 5.1 Die Verdampferquellen

Abbildung 5.1 zeigt den Rezipienten der Hochvakuumanlage *Classic 500* nach dem Umbau. Die hervorgehobenen Bereiche zeigen die Verdampferquellen für organische Materialien (A), den Metallverdampfer (B), den Probenhalter (C) und den Shutter (D).

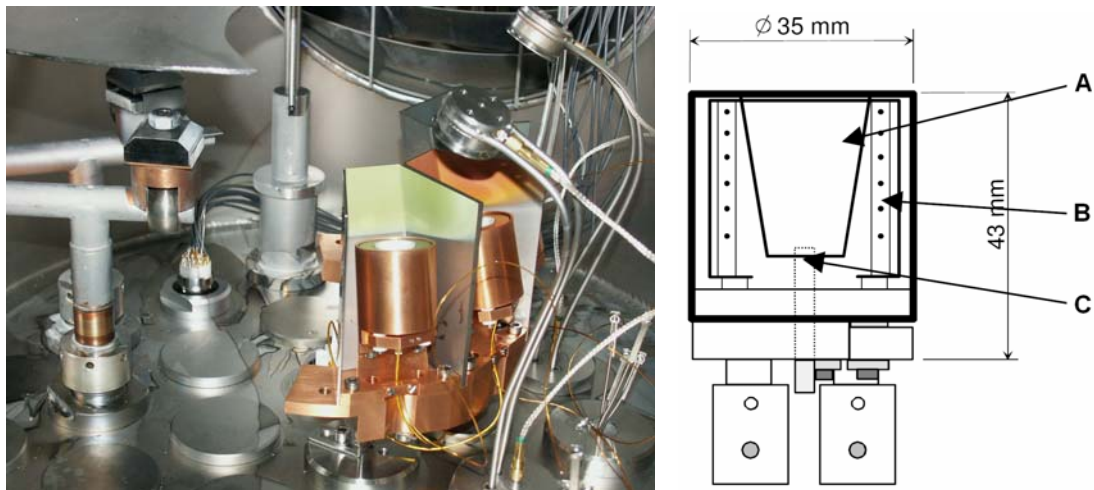


**Abbildung 5.1** Rezipient der HV-Anlage *Classic 500*; A: Verdampferquellen für organische Substanzen, B: Metallverdampfer, C: Probenhalter, D: Shutter.

Bei den neu installierten Verdampferquellen für organische Materialien handelt es sich um vier Quellen des Typs *DE-FR/2.2* der Firma *CreaPhys*. Sie bestehen im Wesentlichen aus einem Kupfergehäuse, einem Verdampfungstiegel, einem Widerstandsheizter und einem Thermoelement (Abb. 5.2). Der Verdampfungstiegel besitzt eine konische Form und ist aus Bornitrid gefertigt. Je nach zu verdampfendem Material können auch Tiegel aus Aluminiumoxid, Aluminiumnitrid, Graphit oder Quarz verwendet werden. Der Widerstandsheizter besteht aus einem spiralförmig gewickelten Wolframdraht in einer Keramikummantelung. Es lassen sich Temperaturen bis ca. 600 °C anlegen. Die Temperaturregelung erfolgt dabei über ein Thermoelement, welches Kontakt zum Boden des Verdampfungstiegels hat. Da die vier Verdampferquellen nicht direkt unter dem Substrat sondern lateral versetzt halbkreisförmig angebracht sind, sind sie um ca. 10° verkippt, um eine gleichmäßige Bedampfung des Substrats von allen Quellen zu gewährleisten.

Die Verdampferquellen sind von Schutzblechen umgeben, die sowohl eine übermäßige Verschmutzung des Rezipienten als auch eine gegenseitige Kontaminierung verhindern sollen. Auf Abbildung 5.2 kann man an der vorderen Quelle gut die am Schutzblech abgeschiedene grünliche organische Substanz ( $\text{Alq}_3$ ) erkennen, die sich ansonsten im Rezipienten verteilt hätte. Zwei Schwingquarz-Schichtdickenmesser sind so positioniert, dass sie jeweils zwei Verdampferquellen „sehen“ können, von den anderen beiden Quellen aber nicht bedampft werden. Der vordere Schichtdickenmesser überwacht dabei die Quellen 1 und 2, der hintere die Quellen 3 und 4. Soll nun aus zwei Quellen gleichzeitig aufgedampft werden (z. B. beim Koverdampfen zum Zwecke der Dotierung organischer Filme), muss man darauf achten, dass es sich dabei zwei zu verschiedenen Schichtdickenmessern gehörige Quellen handelt: Die Kombinationen 1/3 und 2/4 wären beispielsweise zulässig, 1/2 und 3/4 hingegen nicht.

Über den Quellen und den Schichtdickenmessern befindet sich ein Shutter, der solange zwischen den Quellen und dem Substrat verbleibt, bis die gewünschten Aufdampfraten eingestellt worden sind. Wird der Shutter dann geöffnet, schwingt er über dem benachbarten Metallverdampfer in Position, um eine Verschmutzung desselben durch das organische Material zu verhindern.



**Abbildung 5.2** Links: Die Verdampferquellen des Typs *DE-FR/2.2* der Firma *CreaPhys* (rechts) mit Schutzblechen; über jeweils zwei Quellen befindet sich ein Schichtdickenmesser. Rechts: Schematische Skizze einer Verdampferquelle; A: Verdampfungstiegel, B: Wolfram-Heizdraht mit Keramikfassung, C: Thermoelement.

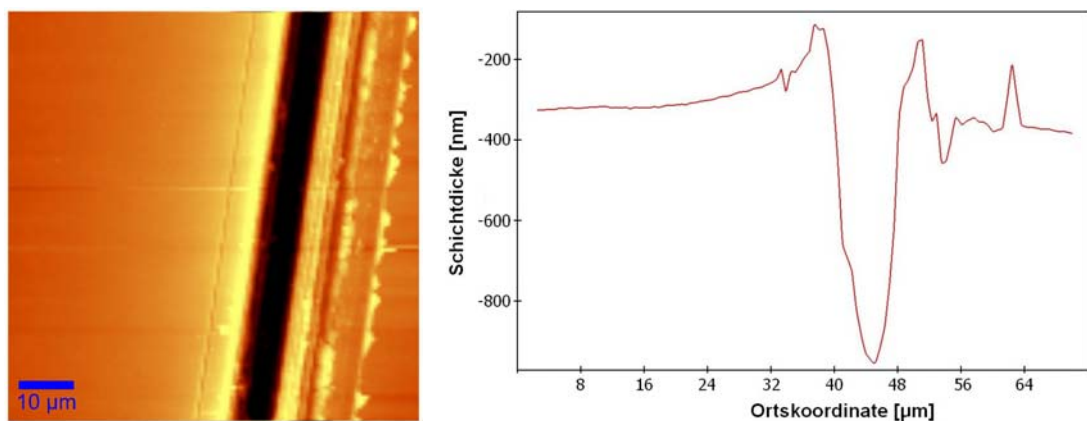
Die Kupfergehäuse der Quellen sind auf einem Kupferring montiert und stehen zu diesem in thermischen Kontakt. Da der Ring über eine Wasserkühlung verfügt, ist eine aktive Kühlung der Quellen möglich. Dies ist für eine schnelle und präzise Temperatureinstellung an den Verdampferquellen wichtig. Im Moment ist aus Gründen der Platzersparnis nur eine Hälfte des Kupferrings montiert. Bei Bedarf kann noch die zweite Hälfte eingebaut werden, wodurch dann Platz für bis zu acht Verdampferquellen wäre. In diesem Fall müsste allerdings eine andere Position für den Metallverdampfer gefunden werden.

Abbildung 5.3 zeigt die Steuerung der Verdampferquellen. Es handelt sich dabei um ein Gerät des Typs *CU 203* der Firma *CreaPhys*, mit der sich zwei Verdampferquellen gleichzeitig ansteuern lassen. Die Aufdampfrate lässt sich dabei über die eingestellte Temperatur kontrollieren. Während des Heizvorgangs lassen sich am Gerät die Zieltemperatur, die aktuelle Temperatur sowie der angelegte Heizstrom ablesen. Im rot markierten Bereich unterhalb der Steuereinheit sind in der Abbildung zwei Knöpfe zu erkennen, mit denen man die anzusteuernenden Quellen auswählen kann. Dabei sind die Quellen-Kombinationen 1/3 und 2/4 möglich.



**Abbildung 5.3** Steuereinheit *CU 203* zur Ansteuerung zweier Verdampferquellen; Die unteren Displays zeigen die gewünschte (hier 150 °C) und die aktuelle Temperatur (20 °C) an. An den oberen Displays ist beim Aufheizen der aktuelle Heizstrom abzulesen. Im rot markierten Bereich sind die Knöpfe zur Auswahl der anzusteuernenden Quellen zu sehen.

Da sich die Schichtdickenmesser nicht in unmittelbarer Nähe des Substrates befinden, müssen die Schichtdickenmesser kalibriert werden, um eine korrekte Schichtdickenmessung zu erhalten. Dazu muss zunächst die Schichtdicke einer aufgedampften Schicht mit einer geeigneten Messmethode bestimmt werden. Aus dem Quotienten aus der am Schichtdickenmesser abgelesenen und der tatsächlichen Schichtdicke ergibt sich dann der Kalibrierungsfaktor für die gegebene Aufdampfgeometrie. In Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, die Schichtdicken aufgedampfter Filme mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (AFM) zu ermitteln. Dazu wurde mit einem Skalpell ein Kratzer in die organische Schicht geritzt, dessen Tiefe im AFM vermessen wurde. Obwohl sich der Kratzer im AFM gut abbilden lässt (Abb. 5.4), ist diese Methode dennoch nicht für eine genaue Schichtdickenbestimmung geeignet, da durch das Kratzen auch immer das Glassubstrat mit angeritzt wurde und die gemessene Dicke der organischen Schicht dadurch größer als in Wirklichkeit ist.



**Abbildung 5.4** AFM-Messung an einer dünnen Alq<sub>3</sub>-Schicht: Links: Topografie-Aufnahme; Rechts: Querschnitt senkrecht zum Kratzer.

Um das Anritzen des Substrates zu vermeiden, wurde versucht, eine vermessbare Kante zu erzeugen, indem man eine Rasierklinge das Substrat aufklebt und sie nach dem Aufdampfen vorsichtig entfernt. Obwohl sich die Schneide der Rasierklinge während des Aufdampfprozesses dicht über der Substratoberfläche befand, zeigte eine anschließende AFM-Messung, dass man mit dieser Methode keinen steilen Sprung in der Schichtdicke erhält, sondern vielmehr einen kontinuierlichen Übergang, der sich schlecht auswerten lässt. Auch das Abschaben der Schicht mit einer Rasierklinge oder einem Teppichmesser führte zu keiner auswertbaren Kante.

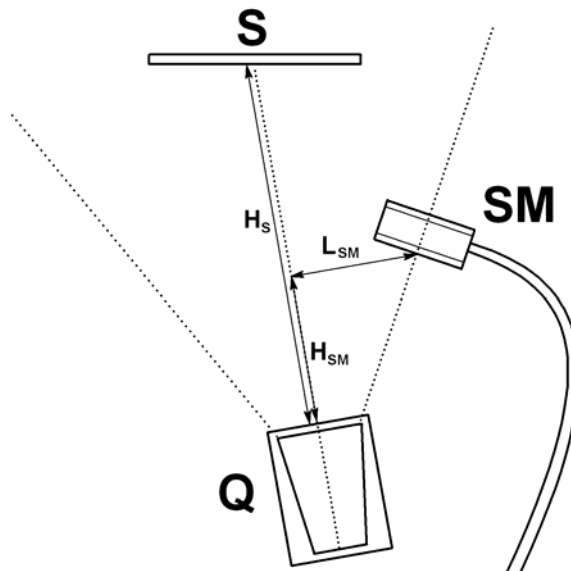


Weitere Experimente zur Schichtdickenmessung konnten leider nicht durchgeführt werden, da ein technischer Defekt an der Turbopumpensteuerung die Herstellung weiterer organischer Filme verhinderte.

Solange keine zuverlässige Methode zur Schichtdickenbestimmung im Arbeitskreis etabliert wurde, lässt sich der Kalibrierungsfaktor  $f_K$  für die Schichtdickenmesser jedoch mit Hilfe von Gleichung 3.1 abschätzen. Dazu stellt man die Gleichung sowohl für die Schichtdicke  $d_{SM}$  an der Position des Schichtdickenmessers als auch für die Schichtdicke  $d_S$  an der Position des Substrates auf. Durch Dividieren der beiden Gleichungen erhält man

$$f_K \approx \frac{d_S}{d_{SM}} = \frac{H_S (H_{SM}^2 + L_{SM}^2)^2}{H_{SM} (H_S^2 + L_S^2)^2} \quad (5.1).$$

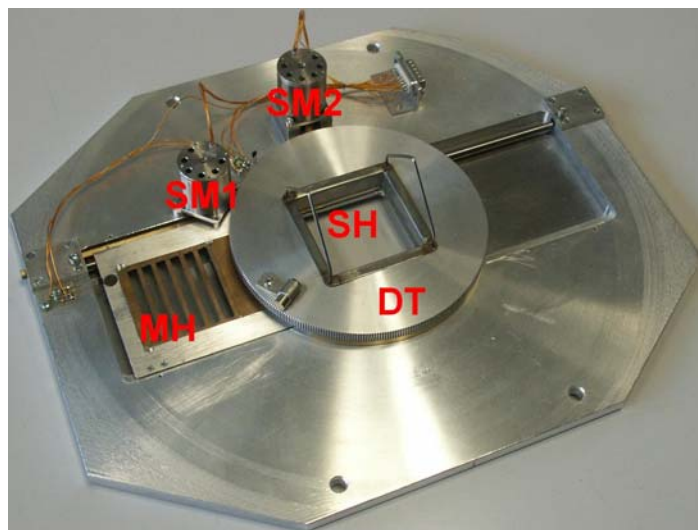
Unter Berücksichtigung der Neigung der Verdampferquellen (Abb. 5.5) lassen sich in der HV-Anlage folgende Werte abmessen:  $H_S = 290$  mm,  $L_S = 0$  mm,  $H_{SM} = 70$  mm,  $L_{SM} = 40$  mm. Somit ergibt sich für die vorliegende Aufdampfgeometrie ein Kalibrierungsfaktor von  $f_K \approx 0,103$ . Die aufgedampfte Schichtdicke am Substrat entspricht also ca. 10 % der am Schichtdickenmesser gemessenen Schichtdicke.



**Abbildung 5.5** Schematische Skizze der Aufdampfgeometrie; Q: Verdampferquelle, S: Substrat, SM: Schichtdickenmesser.

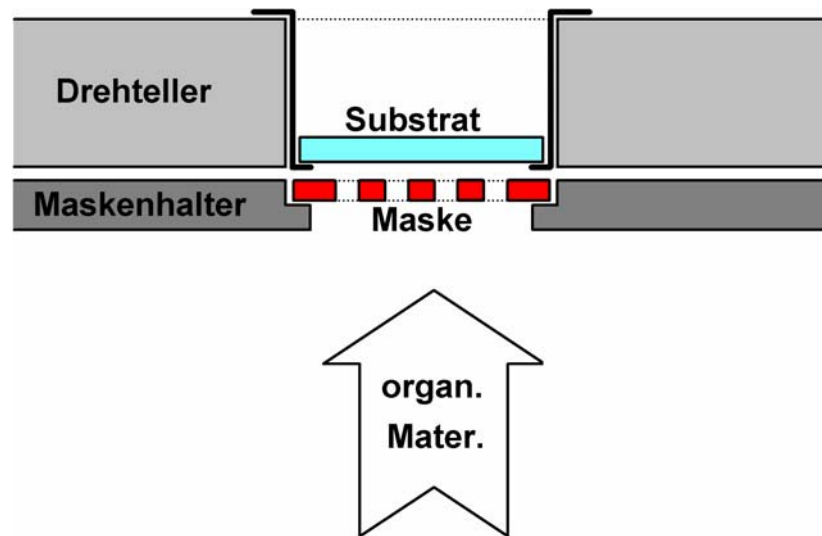
## 5.2 Der Probenhalter

Die Konstruktion eines speziellen Probenhalters für die OLED-Substrate ist schon alleine deshalb notwendig, um eine feste räumliche Anordnung zwischen Verdampferquelle, Schichtdickenmesser und Substrat zu gewährleisten. Dies ist für die Reproduzierbarkeit der aufgedampften Filme unerlässlich. Die größeren Abmessungen des Rezipienten der *Classic 500* im Vergleich zur kleineren *PLS 160* bieten die Möglichkeit eines größeren Abstands zwischen Verdampferquelle und Substrat, was die Verwendung von größeren Substraten ermöglicht. Beim vom Hersteller der Quellen angegebenen idealen Abstand von 25 cm und der Verwendung eines rechteckigen Substrats mit einer Kantenlänge von 6 cm ergibt sich an den äußersten Kanten des Substrats unter Berücksichtigung der Neigung der Verdampferquelle ein Längen-Höhen-Verhältnis von  $L/H \approx 0,15$ . Dies führt zu einer maximalen Schichtdickenabweichung von ca. 4 %, was einem besseren Wert im Vergleich zur *PLS 160* entspricht. Hinzu kommt, dass gerade an den Kanten des Substrats, wo die Abweichungen der Schichtdicke am größten sind, keine Gegenelektroden aufgedampft werden. Diese Bereiche werden somit nicht zur Lichterzeugung genutzt. Eine ausreichende Homogenität der Schichtdicke ist für die gegebene Aufdampfgeometrie gewährleistet.



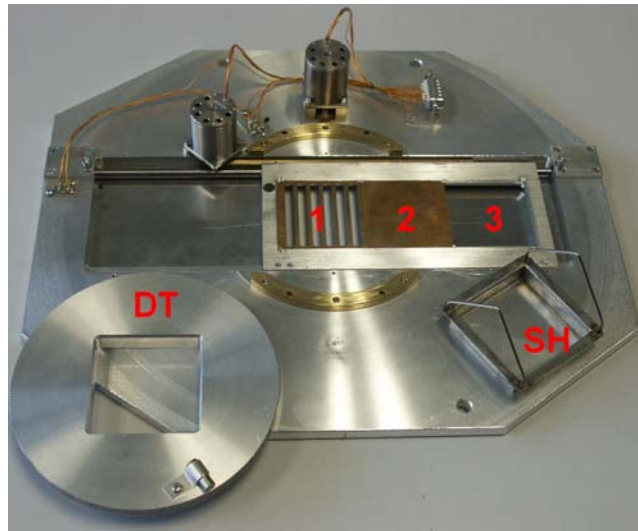
**Abbildung 5.6** Aufsicht auf Probenhalter für OLED-Substrate von oben; MS: Maskenhalter, SH: Substrathalter, DT: Drehteller, SM1: Schrittmotor für Maskenhalter, SM2: Schrittmotor für Drehteller.

In Abbildung 5.6 ist der selbst konstruierte Probenhalter von oben (d.h. von der den Quellen abgewandten Seite) zu sehen. Das OLED-Substrat liegt in einem herausnehmbaren Substrathalter (SH), der wiederum in einem beweglichen Drehteller (DT) steckt.



**Abbildung 5.7** Schematische Darstellung des Substrathalter und des Maskenhalters.

Der Probenhalter wurde im Hinblick auf einen kombinatorischen Ansatz zur Optimierung der Schichtdicken der organischen Filme in den organischen Leuchtdioden konstruiert. Um die optimalen Schichtdicken von organischen Filmen zu ermitteln, ist es wünschenswert, einen definierten Schichtdickengradienten über die gesamte Substratlänge einzustellen. Ordnet man nun die Elektroden der Leuchtdiode so an, dass sich die OLED-Parameter (z. B. Schwellspannung, Leuchtdichte oder Effizienz) ortsabhängig vermessen lassen, dann kann man durch Ermittlung der Position mit den vorteilhaftesten Parametern auch die zugehörige ideale Schichtdicke bestimmen. Auf eine geeignete Elektrodenanordnung wird im späteren Verlauf dieses Kapitels noch genauer eingegangen.



**Abbildung 5.8** Aufsicht auf den Probenhalter mit heruntergenommenem Drehteller (DT) und herausgenommenem Substrathalter (SH). Position 1 des Maskenhalters ist mit einer Maske für das Aufdampfen einer Aluminium-Elektrode bestückt. Position 2 enthält eine massive Maske ohne Löcher und Position 3 ist leer.

Zur Herstellung des Schichtdickengradienten wird bei dem selbst konstruierten Probenhalter ein beweglicher Maskenhalter verwendet, der Platz für drei verschiedene Aufdampfmasken bietet. Bestückt man nun z. B. die Position 2 des Maskenhalters mit einer massiven Maske ohne Löcher und lässt die Position 3 frei (Abb. 5.8), so erhält man ein lineares Schichtdickenprofil indem man während eines Aufdampfprozesses bei gleich bleibender Aufdampfrate den Maskenhalter mit konstanter Geschwindigkeit von Position 3 nach Position 2 fährt. Die Schichtdicke an der Substratposition  $x$  lässt sich dann folgendermaßen berechnen:

$$d(x) = d_0 + \frac{u}{v} \cdot x \quad (5.2),$$

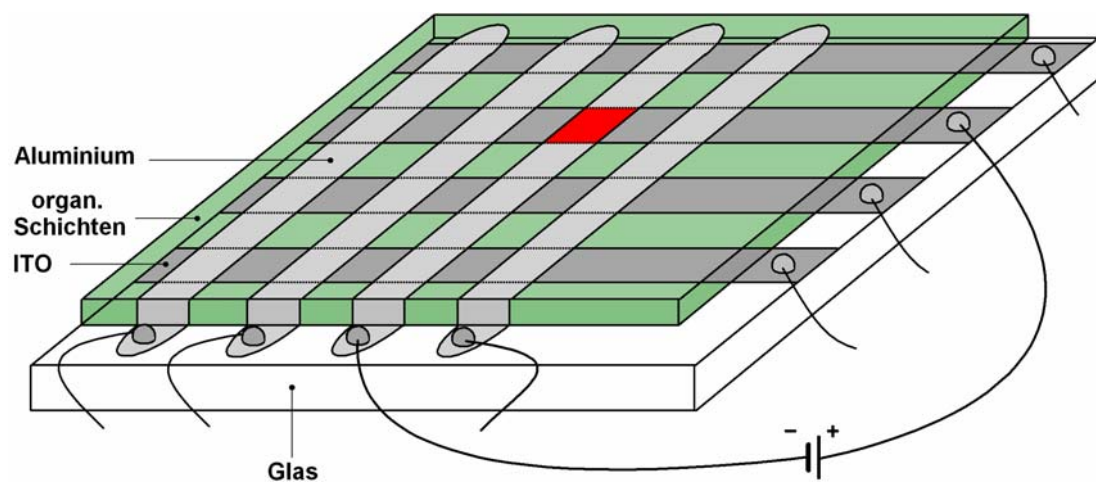
wobei  $u$  der Aufdampfrate und  $v$  der Maskenhalter-Fahrgeschwindigkeit entspricht. Die Anfangsschichtdicke  $d_0$  ist die Schichtdicke zu dem Zeitpunkt  $t_0$ , an dem sich der Maskenhalter in Bewegung setzt. Sie berechnet sich nach  $d_0 = u \cdot t_0$ . An der Schrittmotorsteuerung des Maskenhalters lassen sich Fahrgeschwindigkeiten von 0,1 bis 5 mm/s einstellen.

**Kombinatorischer Ansatz zur Schichtdickenoptimierung:**

Durch die Verwendung eines Schrittmotor gesteuerten Drehtellers bietet sich die Möglichkeit der gleichzeitigen Schichtdickenoptimierung zweier organischer Filme: Nachdem der erste Film mit einem Schichtdickengradienten aufgedampft wurde, wird der Drehteller (und damit auch die im Substrathalter liegende Probe) um 90° gedreht. Nun kann die zweite Schicht, ebenfalls in Form eines Schichtdickengradienten, aufgebracht werden. Durch die beiden senkrecht aufeinander stehenden Schichtdickengradienten erhält man auf der Substratoberfläche eine Vielzahl verschiedener Schichtdickenkombinationen, aus denen mit Hilfe der im Folgenden beschriebenen Elektrodenanordnung nun leicht die ideale Kombination ermittelt werden kann.

Im ersten Schritt muss das ITO auf dem Glassubstrat derart strukturiert werden, dass man anstelle einer flächigen Schicht voneinander getrennte Elektrodenstreifen erhält. Dazu wird auf das gereinigte Substrat unter Gelblicht ein Positiv-Fotolack der Marke *Positiv 20* des Herstellers *Kontakt Chemie* aus ca. 20 cm Abstand aufgesprüht. Zum Aushärten des Lackes wird das Substrat nun für 30 Minuten im Trockenofen bei 70 °C gebacken. Bevor man den ausgebackenen Fotolack nun für ca. 5 Minuten mit UV-Licht beleuchtet, platziert man eine lichtdichte Maske auf dem Substrat, die jene Bereiche bedeckt, an denen sich später die ITO-Streifen befinden sollen. Die beleuchteten Stellen des Fotolacks, also die Bereiche zwischen den Elektroden, lassen sich nun mit Natronlauge (10g Ätznatron auf 1 Liter Wasser) entfernen. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass das Substrat nicht zu lange in der alkalischen Entwicklerlösung liegt, da ansonsten auch die nicht belichteten Lackbereiche angeätzt werden, was später zu unregelmäßigen Elektrodenflächen führt. Nachdem man das Substrat mit destilliertem Wasser abgespült hat, kann nun das ITO wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben mit Zinkpulver und Salzsäure weggeätzt werden. Die vom Fotolack geschützten Stellen bleiben dabei unversehrt. Nach dem Ätzen müssen die ITO-Elektrodenstreifen noch vom restlichen Fotolack entschichtet werden. Dies erfolgt am besten mit Aceton bei Raumtemperatur. Bevor nun die organischen Schichten aufgedampft werden können, muss das Substrat noch gründlich gereinigt werden (vgl. Kapitel 3.2.1).

Zur Schichtdickenoptimierung der organischen Filme werden nun wie oben beschrieben nacheinander zwei organische Schichten aufgedampft, die ein senkrecht aufeinander stehendes Schichtdickenprofil besitzen. Danach wird der Maskenschieber auf Position 1 gefahren, wodurch eine Maske für die Aluminium-Gegenelektrode unterhalb des Substrates positioniert wird. Beim Aufdampfen des Aluminiums aus dem Metallverdampfer (vgl. Abb. 5.1) ist darauf zu achten, dass der Drehteller relativ zur Maske so positioniert ist, dass die Anoden- und Kathodenstreifen nach dem Bedampfungsprozess senkrecht aufeinander stehen. Zur Kontaktierung der Elektrodenstreifen werden wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben Drähte mit leitfähigem Zwei-Komponenten-Kleber an die Ränder der Elektrodenstreifen angeklebt.



**Abbildung 5.9** Schematische Darstellung der Elektrodenanordnung für die kombinatorische Schichtdickenoptimierung. Mit Hilfe einer Matrix aus gekreuzten Elektrodenstreifen kann die ideale Schichtdickenkombination zweier organischer Filme mit senkrecht aufeinander stehendem Schichtdickengradienten ermittelt werden.

Durch die gekreuzten Elektrodenstreifen erhält man eine Matrix aus OLED-Bildpunkten, die sich unabhängig voneinander durch das Anlegen einer Spannung an je einen Anoden- und einen Kathodenstreifen ansteuern lassen. Wie in Abbildung 5.9 schematisch dargestellt ist, leuchtet die Stelle auf dem Substrat auf, an der sich die beiden kontaktierten Elektrodenstreifen kreuzen. Jeder dieser Bildpunkte, denen eine auf dem Substrat einzigartige Kombination der Schichtdicken der beiden organischen Filme zugrunde liegt, kann nun in Hinblick auf eine gewünschte Kenngröße

charakterisiert werden. Die Ermittlung des Bildpunktes mit dem besten Ergebnis liefert somit auch die vorteilhafteste Schichtdickenkombination für die untersuchte Kenngröße.

Der kombinatorische Ansatz zur Schichtdickenoptimierung bietet den großen Vorteil, dass sich eine Vielzahl von Schichtdickenkombinationen mit einem Aufdampfprozess herstellen und später charakterisieren lässt. Bei der Verwendung von 6 x 6 cm großen Substraten lassen sich beispielsweise ohne Probleme jeweils sechs ITO- und Aluminiumstreifen aufbringen, ohne dass die einzelnen Bildpunkte zu klein werden. Auf diese Weise erhält man auf einen Schlag 36 unterschiedliche Schichtdickenkombinationen. Mit der herkömmlichen Herstellungstechnik wären dafür 36 OLEDs notwendig gewesen.

Ein Problem ergibt sich daraus, dass es immer wieder vorkommt, dass einzelne OLED-Bildpunkte von Anfang an defekt sind, weil es z. B. durch eine an dieser Stelle besonders ausgeprägte ITO-Rauhigkeit zu einem Kurzschluss kommt. Da, anders als bei den herkömmlichen OLEDs, jede Schichtdickenkombination nur einmal auf dem Substrat vorkommt, würde dies zu einer unvollständigen Charakterisierung führen. Um dem entgegenzuwirken, sollte man stets mehrere Substrate mit identischen Prozessparametern anfertigen, was auch in Hinblick auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wichtig ist. Obwohl der Arbeitsaufwand der kombinatorischen Technik dadurch wieder steigt, ist der Zeitgewinn im Vergleich zur bisher verwendeten OLED-Herstellung immer noch immens.

Zur Dokumentation des kombinatorischen Ansatzes zur Schichtdickenoptimierung wurde im Rahmen dieser Arbeit eine OLED mit dem Aufbau ITO/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al gefertigt. Das Alq<sub>3</sub> übernimmt dabei die Funktion des Emitters und des Elektronenleiters während das TPD als Lochleiter fungiert. Mit Hilfe des Maskenhalters wurden bei beiden organischen Schichten wie oben beschrieben ein linearer Schichtdickengradient von 20 bis 140 nm eingestellt. Unglücklicherweise wurde bei der Strukturierung der ITO-Elektroden der Fotolack ungleichmäßig aufgesprüht, was dazu führte, dass das Substrat lange in der NaOH-Entwicklerlösung liegen musste, damit auch die dicken Stellen des belichteten Lacks entfernt werden konnten. Dadurch wurde aber leider auch der Fotolack an den unbeschichteten Stellen beschädigt, was beim späteren Ätzen zu extrem ungleichmäßigen ITO-

Elektrodenflächen führte. Die Charakterisierung der fertigen OLED hinsichtlich der Schwellspannung ergab aus diesem Grund keine auswertbaren Ergebnisse. Weitere Messreihen konnten im Rahmen dieser Arbeit aufgrund des technischen Defektes an der Turbopumpe leider nicht durchgeführt werden.



### 5.3 Anschluss der Glovebox an die HV-Anlage

Die Herstellung organischer Leuchtdioden findet idealerweise unter Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit statt, da der Kontakt der organischen Filme mit beidem in erheblichem Maße zur Zerstörung der OLED beiträgt. Ein erster Schritt in diese Richtung wurde im Rahmen des beschriebenen Umbaus der HV-Anlage durch den Einbau mehrerer Verdampferquellen vollzogen, da eine zwischenzeitliche Belüftung des Rezipienten zur Bestückung der Verdampferquellen nicht mehr nötig ist. Durch die Verwendung des beweglichen Maskenhalters können zudem die Aluminiumelektroden aufgedampft werden, ohne dass wie bisher die Maske manuell vor der Probe positioniert werden muss. Im Moment ist es allerdings so, dass die OLED nach dem Aufdampfen der organischen Filme beim Herausnehmen aus der HV-Anlage in Kontakt mit der Raumluft gerät, bevor sie in einer Glovebox unter Schutzgas charakterisiert wird.

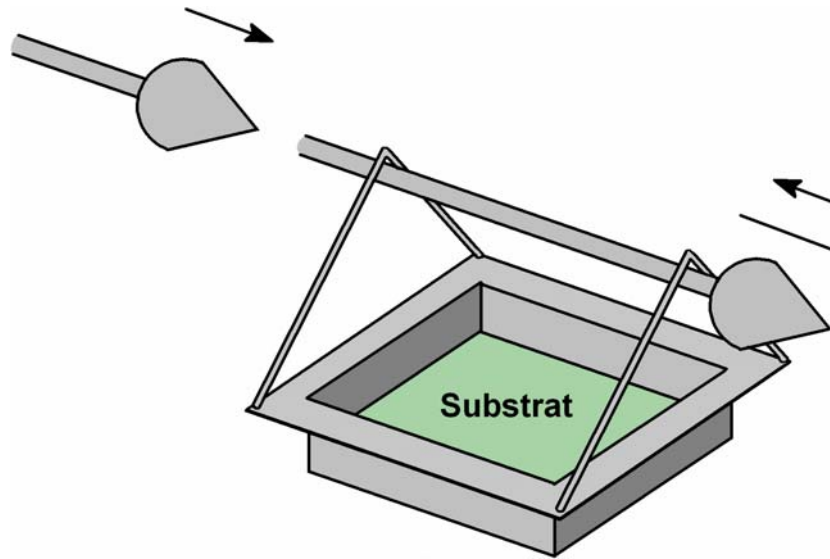


**Abbildung 5.10** Links: Blick auf die Glovebox-Schleusentür zur HV-Anlage;  
Rechts: Verbindung zwischen Glovebox und HV-Anlage.

Um dies zu vermeiden, ist es geplant, das bedampfte Substrat direkt über eine Schleuse von der HV-Anlage in die Glovebox zu verfrachten. Zu diesem Zweck wurde in einer Außenwand der Glovebox ein zusätzlicher Flansch mit Schleusentür installiert, der mit dem korrespondierenden Flansch am HV-Rezipienten verbunden werden kann (Abb. 5.10). Am Glovebox-seitigen Flansch befindet sich ein Manometer, an dem kontrolliert werden kann, ob ein Vakuum am Rezipienten anliegt. In diesem Fall darf die Schleusentür in der Glovebox auf keinen Fall

geöffnet werden, da der Druck in der Glovebox ansonsten stark abfallen würde, wofür sie jedoch nicht ausgelegt ist.

Während der Zustand der Glovebox und die HV-Anlage soweit ist, dass sie jederzeit miteinander verbunden werden können, fehlt noch ein Mechanismus, mit dem ein fertig bedampftes Substrat aus dem Rezipienten in die Glovebox befördert werden kann.



**Abbildung 5.11** Schematische Darstellung des Durchreichemechanismus zum Transport der bedampften Substrate von der HV-Anlage in die Glovebox.

Dies soll durch einen langen Stab mit einer kegelförmigen Spitze realisiert werden, der bei belüftetem Rezipienten von der Glovebox in die HV-Anlage geschoben und in die dafür vorgesehenen dreieckigen Bügel des Substrathalters einhaken soll (Abb. 5.11). Mit Hilfe des Stabes kann der Substrathalter dann aus dem Drehteller herausgehoben und in die Glovebox gezogen werden. Durch die dreieckige Form der beiden Bügel ist gewährleistet, dass der Substrathalter nicht umkippen und das Substrat herausfallen kann. Problematisch könnte hingegen sein, dass man beim Hantieren mit dem Stab von der Glovebox aus nicht in den Rezipienten blicken kann und somit den Substrathalter leicht verfehlen könnte. Um dem entgegen zu wirken, könnte man in der Glovebox an geeigneter Stelle einen Spiegel und eine Lampe anbringen, die eine ausreichende Sicht auf den Substrathalter gewährleisten sollten. Zusätzlich könnte man auch eine Führungsschiene innerhalb der Flansche anbringen, die den Stab automatisch in die richtige Position zum „Einfädeln“ bringt.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine homologe Reihe von di-2,5-[(ethylhexyl)-oxy] substituierten Oligo(*p*-Phenylen-Vinylenen) mit *p*-(Decyloxyl)-Phenyl-Endgruppen absorptions- und fluoreszenzspektroskopisch untersucht. Wie erwartet zeigte sich mit wachsender Kettenlänge der OPV-Derivate eine zunehmende Rotverschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima. Die Fluoreszenzfarben der gelösten OPV-Derivate variieren von grün (Dimer) über grün-gelb (Trimer), gelb (Tetramer) und orange (Pentamer) bis hin zu rot-orange (MDMO-PPV). Die Feststofffluoreszenz ist demgegenüber rotverschoben.

Verschiedene polymere Orientierungsschichten wurden auf ihre Tauglichkeit zur Orientierung der OPV-Derivate untersucht. Als Maß für die Güte der Orientierung wurde hierbei der Fluoreszenzdichroismus gewählt. Es stellte sich heraus, dass sich mit PTFE-Orientierungsschichten die besten Ergebnisse erzielen lassen. Für das Pentamer konnte so ein dichroitisches Verhältnis von  $D_{PL} = 16,3$  erreicht werden. Für die anderen Oligomere wurde mit abnehmender Kettenlänge ein immer kleinerer Fluoreszenzdichroismus gemessen: Das dichroitische Verhältnis betrug  $D_{PL} = 12,1$  für das Tetramer,  $D_{PL} = 10,9$  für das Trimer und  $D_{PL} = 3,5$  für das Dimer. Durch eine Temperung der auf die verschiedenen Orientierungsschichten aufgetragenen OPV-Filme ließ sich das dichroitische Verhältnis noch verbessern. Bei der späteren Untersuchung der Elektrolumineszenz der OPV-Derivate stellte sich jedoch heraus, dass sich die thermische Behandlung negativ auf die Funktionstüchtigkeit der hergestellten organischen Leuchtdioden auswirkt. Aus diesem Grund wurde auf ein Tempern der Filme verzichtet.

Unter Verwendung einer PTFE-Orientierungsschicht konnten polarisierte OLEDs hergestellt werden, in denen die verschiedenen OPV-Derivate als Emmitter und Alq<sub>3</sub> als Elektronenleiter fungierten. Die besten Ergebnisse wurden dabei für die Pentamer-OLED erzielt: Bei einer angelegten Spannung von 20 V konnte bei einer Effizienz von  $2,7 \cdot 10^{-2}$  Cd/W eine Leuchtdichte von ca. 400 Cd/m<sup>2</sup> gemessen werden. Die Emissionsfarben der OPV-OLEDs variierten von grün-gelb (Dimer) bis orange (Pentamer). Die Untersuchung der Elektrolumineszenzdichroismen ergab dichroitische Verhältnisse von  $D_{EL} = 8,7$  für das Pentamer,  $D_{EL} = 8,5$  für das Tetramer,  $D_{EL} = 4,2$  für das Trimer und  $D_{EL} = 1,9$  für das Dimer.

Neben den Elektrolumineszenz-Messungen wurden die OPV-OLEDs auch hinsichtlich ihrer Strom-Spannungskennlinien charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass die Schwellspannung der Leuchtdioden mit wachsender Kettenlänge abnimmt. Bei den Effizienzen ließ sich keine systematische Abhängigkeit von der Kettenlänge erkennen.

Insgesamt gesehen lässt sich feststellen, dass polarisierte organische Leuchtdioden mit Oligo(*p*-Phenylen-Vinyl)-Derivaten als Emitter und einer PTFE-Orientierungsschicht vielversprechende Eigenschaften aufweisen. Sie verbinden die hohen dichroitischen Verhältnisse, die man von polymeren Emittlern kennt, mit dem Vorteil einer einheitlichen Kettenlänge und dadurch gut vorhersagbaren Materialeigenschaften. Durch die Abhängigkeit einer Vielzahl wichtiger OLED-Parameter (z. B. Emissionsfarbe, dichroitisches Verhältnis und Schwellspannung) von der Anzahl an Oligomerbausteinen besteht die Möglichkeit, durch Auswahl eines bestimmten Oligomers gezielt Einfluss auf die Eigenschaften der Leuchtdiode zu nehmen. Zusätzliche Möglichkeiten zur Optimierung der OLEDs bieten sich z. B. durch das Einführen weiterer organischer Injektions-, Leiter- und Blockadeschichten sowie durch eine Abkapselung der Bauteile gegenüber der Raumluft.

Weiteres Verbesserungspotenzial eröffnet sich durch den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Umbau der Hochvakuum-Verdampfungsanlage. Die Installation von vier hochqualitativen Verdampferquellen gewährleistet eine bessere Homogenität und Reinheit der aufgedampften organischen Filme. Zusätzlich erlaubt der neue Verdampfungsaufbau das Koverdampfen zweier Materialien, wodurch die Dotierung organischer Filme ermöglicht wird. So ließe sich z. B. durch das Dotieren mit Elektronendonatoren die Elektronenleitfähigkeit organischer Schichten erhöhen.

Des Weiteren bietet der neu konstruierte Probenhalter die Möglichkeit eines kombinatorischen Ansatzes zur Schichtdickenoptimierung von Zweischichtsystemen, durch den sich mit geringem experimentellen Aufwand die günstigste Schichtdickenkombination ermitteln lässt. Da noch keine Messreihen mit dem neuen Probenhalter durchgeführt werden konnten, besteht an dieser Stelle noch weiterer Forschungsbedarf.

Ebenfalls nicht abgeschlossen ist die Verbindung zwischen der HV-Anlage und der Glovebox, die gewährleisten soll, dass die gesamte OLED-Fertigung und -Charakterisierung unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit stattfindet. Während die dafür notwendige Schleuse einsatzbereit ist, fehlt es noch an einem Transportsystem, mit dem die bedampften OLED-Substrate aus dem Rezipienten der Verdampfungsanlage in die Glovebox befördert werden können. Wie solch ein Transportsystem aussehen könnte, wurde in dieser Arbeit aufgezeigt.

Obwohl die Charakterisierung der verwendeten OPV-Derivate mehr oder weniger abgeschlossen ist, wäre es gerade in Hinblick auf die neuen apparativen Möglichkeiten interessant, andere Oligomere auf ihre Eignung als Emitter in polarisierten OLEDs zu untersuchen. Ein Augenmerk könnte beispielsweise auf der Untersuchung von Oligo(*p*-Phenylene-Vinylenen) mit anderen Substituenten liegen, um den Einfluss der Substituenten auf die OLED-Eigenschaften zu klären.



## 7 Anhang

### 7.1 Normfarbtafel

Die Farberfassung im menschlichen Auge erfolgt mit Hilfe von drei verschiedenen Sorten von Farbrezeptoren (Zapfen), deren Empfindlichkeitsmaxima in unterschiedlichen Bereichen des sichtbaren Spektrums des Lichts liegen. Man unterscheidet den *S-Typ* (engl.: short wavelength receptor bzw. Blaurezeptor), den *M-Typ* (engl.: medium wavelength receptor bzw. Grünrezeptor) und den *L-Typ* (engl.: long wavelength receptor bzw. Rotrezeptor). Die spektrale Empfindlichkeit der Farbrezeptoren wird von den so genannten Normalspektralfunktionen  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  und  $\bar{z}(\lambda)$  beschrieben, die von der internationalen Beleuchtungskommission *CIE* (franz.: Commission International de l'Éclairage) festgelegt wurden. Will man von einem Lumineszenzspektrum  $I(\lambda)$  auf die subjektive Farbwahrnehmung des Menschen schließen, so ist dies mit Hilfe der Farbkoordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  möglich, die der Reizantwort der drei Zapfensorten auf das Lumineszenzspektrum entsprechen. Die Farbkoordinaten erhält man, indem man das Spektrum mit der jeweiligen Normalspektralfunktion wichtet.

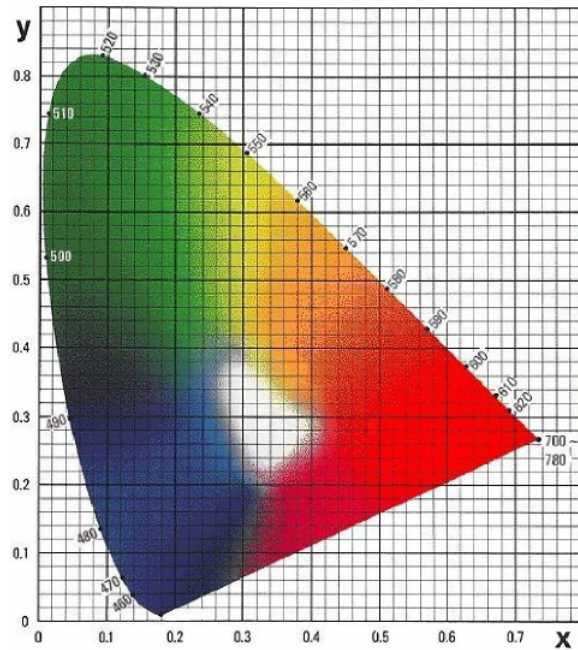
$$X = \int_{360 \text{ nm}}^{830 \text{ nm}} I(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (7.1).$$

Die anderen beiden Farbkoordinaten lassen sich in analoger Weise berechnen. Durch eine anschließende Normierung reichen die zwei Koordinaten  $x$  und  $y$  zur vollständigen Beschreibung des Farbeindrucks aus:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}, \quad z = 1 - x - y \quad (7.2)$$

Im Koordinatensystem von  $x$  und  $y$  liegt die sogenannte Normfarbtafel (Abb. 7.1).





**Abbildung 7.1** Normfarbtafel nach der CIE-Norm

Jedem Punkt innerhalb des Farbdreiecks entspricht ein sogenannter Farbort. Auf dem hufeisenförmigen Rand des Farbdreiecks liegen die reinen Spektralfarben mit einer vollen Farbsättigung. Der Weiß- oder Unbuntpunkt ( $x = y = 0,33$ ) kennzeichnet die Sinneswahrnehmung von weißem Licht. Entlang einer Verbindungslinie von einer Spektralfarbe zum Unbuntpunkt variiert die Farbsättigung von 100% bis 0%.

## 7.2 Auflistung der Farborte

**Tabelle 7.1** Auflistung der gemessenen Farborte der OPV-Derivate bzw. der OLEDs mit den jeweiligen OPV-Derivaten als emittierende Schicht

	Fluoreszenz in Lsg.		Feststofffluoreszenz		Elektrolumineszenz	
	x	y	x	y	x	y
Dimer	0,161	0,467	0,233	0,622	0,254	0,647
Trimer	0,247	0,641	0,364	0,622	0,360	0,593
Tetramer	0,302	0,647	0,419	0,574	0,432	0,557
Pentamer	0,342	0,631	0,470	0,529	0,430	0,561

### 7.3 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AFM	Rasterkraftmikroskop (engl.: atomic force microscop)
Alq <sub>3</sub>	Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)
CIE	Internationale Beleuchtungskommission (franz.: Commission International de l' Eclairage)
CVD	engl.: chemical vapour deposition
EL	Elektrolumineszenz
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: highest occupied molecular orbital)
HV	Hochvakuum
IC	interne Konversion (engl.: internal conversion)
ISC	Interkombinations-Übergang (engl.: intersystem crossing)
ITO	Indiumzinnoxid (engl.: indium tin oxide)
LCD	Flüssigkristallbildschirm (engl.: liquid crystal display)
LPP	Photopolymerisation mit linear polarisiertem Licht (engl.: linear photopolymerization)
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: lowest unoccupied molecular orbital)
MDMO-PPV	Poly[2-Methoxy-5-(3',7'-Dimethyl-Octyloxy)-1,4-Phenylenvinyl]
OLED	Organische Leuchtdiode (engl.: organic light-emitting diode)
OPV	Oligo( <i>p</i> -Phenyl-Vinyl)
PEDOT/PSS	Polyethyldioxythiophen/Poly(Styrol Sulfonat)
PHOLED	phosphorisierende organische Leuchtdiode (engl.: phosphorescent organic light-emitting diode)
PF	Polyfluoren

Abkürzung	Bedeutung
PI	Polyimid
PL	Photolumineszenz
PPP	Poly( <i>p</i> -Phenylen)
PPV	Poly( <i>p</i> -Phenylen-Vinylen)
PT	Polythiophen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVA	Polyvinylalkohol
PVD	engl.: physical vapour deposition
SCLC	raumladungsbegrenzter Strom (engl.: space charge limited current)
TFL	Grenzwert der Fallenlimitierung (engl.: trap filled limit)
TPD	N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-di-amin

## 7.4 Physikalische Größen und Konstanten

Zeichen	Bedeutung
$\chi$	LUMO des Halbleiters
$\varepsilon_0$	elektrische Feldkonstante (8,854 As/Vm)
$\varepsilon_r$	Permittivitätszahl
$\Phi_{-}$ bzw. $\Phi_{+}$	Höhe der Injektionsbarriere für Elektronen bzw. Löcher
$\Phi_B$	Höhe der Schottky-Barriere
$\Delta\Phi_B$	Schottky-Effekt
$\Phi_E$	Beitrag des elektrischen Felds zur Potentialbarriere
$\Phi_I$	Beitrag der Bildladung zur Potentialbarriere
$\Phi_M$	Austrittsarbeit des Elektrodenmaterials
$\gamma$	Rekombinationsratenkonstante
$\eta_{20\text{ V}}$	Effizienz einer OLED bei einer angelegten Spannung von 20 V
$\eta_{\text{ext}}$ bzw. $\eta_{\text{int}}$	externe bzw. interne Quantenausbeute
$\eta_{\text{rek}}$	Effizienz der Elektronenrekombination
$\eta_s$	Wahrscheinlichkeit des strahlenden Zerfalls
$\eta_{\text{Si}}$	Anteil der Singulett-Exzitonen an der Gesamt-Exzitonzahl
$\mu_{-}$ bzw. $\mu_{+}$	Ladungsträgermobilität der Elektronen bzw. Löcher
$\theta$	Verhältnis von freier Ladungsträgerdichte zur Gesamtladungsträgerdichte
$\rho$	Dichte
$\psi$	Potentialverlauf
$\Psi_v$	Schwingungswellenfunktion
$A$	Richardson-Konstante
$c$	Vakuumlichtgeschwindigkeit (2,998 m/s)

Zeichen	Bedeutung
$d$	Schichtdicke
$D_{\text{EL bzw. PL}}$	Dichroitisches Verhältnis der Elektro- bzw. Photolumineszenz
$d_{\text{Ex}}$	Exzitonendiffusionslänge
$e$	elektrische Elementarladung ( $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ )
$E$	Betrag der elektrischen Feldstärke
$E_{\text{F}}$	Fermi-Energie
$E_{\text{T}}$	Energie, die notwendig ist, um eine Falle zu verlassen
$\Delta E_{\text{PF}}$	Poole-Frenkel-Effekt
$f_{\text{K}}$	Kalibrierungsfaktor für die Schichtdickenmesser
$h$	Planck-Konstante ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J/s}$ )
$H$	Höhe des Substrats über der Verdampferquelle
$I$	Lumineszenz-Intensität
$j$	Stromdichte
$k_{\text{B}}$	Boltzmann-Konstante ( $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ )
$k_{\text{rek bzw. t}}$	Rekombinationsrate bzw. Transitkonstante
$\bar{l}$	mittlere freie Weglänge
$L$	lateraler Abstand des Substrats von der Verdampferquelle
$m$	Masse
$m_{\text{eff}}$	effektive Masse des Elektrons ( $9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ )
$n$	Brechungsindex
$n$	Ladungsträgerdichte
$U$	Spannung
$U_{\text{S}}$	Schwellspannung einer OLED
$U_{\text{TFL}}$	Spannung am <i>trap filled limit</i>

Zeichen	Bedeutung
$p$	Druck
$P$	Rekombinationswahrscheinlichkeit der Elektronen
$r$	Moleküldurchmesser
$R$	Kernkoordinate
$r_c$	coulombscher Einfangradius
$S$	Ordnungsgrad
$S_{v',v}$	Überlappungsintegral zweier Schwingungswellenfunktionen
$T$	Temperatur
$t_L$	Lebensdauer einer OLED
$u$	Aufdampftrate
$v$	Fahrgeschwindigkeit des Maskenhalters
$x$	Ortskoordinate
$x, y, z$	Farbkoordinaten

## 7.5 Veröffentlichungen

### Posterbeiträge:

„Photovoltaic Devices from a Perylenetetraalkylester combined with Hexabenzocoronenes“, T. Haßheider, M. W. Lauhof, S. A. Benning, H.-S. Kitzerow, H. Bock, M. Watson, K. Müllen, 30. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, 21.03.2002.

„Multilayer OLED based on Derivatives of Perylene“, S. A. Benning, M. W. Lauhof, H. Langhals, H. Bock, H.-S. Kitzerow, Symposium Organic Optoelectronics and Photonics, DPG-Tagung 2005, Berlin, 09.03.2005.

„Polarized Emission of PPV-Oligomers“, M. W. Lauhof, S. A. Benning, F. Scheliga, E. Thorn-Csányi, H.-S. Kitzerow, 33. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Paderborn, 17.03.2005.

### Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften:

„Electroluminescence and Photovoltaic Effects using Columnar Mesogenic Compounds“, T. Haßheider, S. A. Benning, M. W. Lauhof, R. Oesterhaus, H. Bock, W. Goodby, K. Müllen, H.-S. Kitzerow, *Proceedings of SPIE*, 2003, **5003**, 167-174.

„Organic Heterojunction Photovoltaic Cells made of Discotic Mesogenic Materials“, T. Haßheider, S. A. Benning, M. W. Lauhof, H.-S. Kitzerow, H. Bock, M. D. Watson, K. Müllen, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2005, **413**, 2597-2608.

„Dichroic Photo- and Electroluminescence of Oligo *p*-(phenylene vinylene) Derivatives“, M. W. Lauhof, S. A. Benning, H.-S. Kitzerow, V. Vill, F. Scheliga, E. Thorn-Csányi, *Synthetic Metals*, 2007, **157**, 222-227.

### Vorträge:

„Dichroic Luminescence of Oligo *p*-(phenylene vinylene) Derivatives“, 34. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg, 29.03.2006.





## 8 Literaturverzeichnis

- [1] A. Bernadose, M. Comte, P. Vouaux, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 1954, **50**, 913ff.
- [2] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Applied Physics Letters*, 1987, **51**, 913-915.
- [3] J. H. Borroughes, D. C. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature*, 1990, **347**, 539ff.
- [4] Z. H. Kafafi, *Organic Electroluminescence*, Taylor & Francis, 2005.
- [5] P. Dyreklev, M. Berggren, O. Inganäs, M. R. Andersson, O. Wennerström, T. Hjertberg, *Advanced Materials*, 1995, **7**, 43ff.
- [6] F. Fischer, H.-E. Gumlich, E. Krautz, H. Lange, N. Riehl, A. Scharmann, A. Schmillen, H. Vogel, *Einführung in die Lumineszenz*, Verlag Karl Thiemig KG, München, 1971.
- [7] <http://de.wikipedia.org/wiki/Franck-Condon-Prinzip>, Stand: 5.10.2007.
- [8] H. S. Nalwa, L. S. Rohwer, *Handbook of Luminescence, Display Materials, and Devices, Volume 1: Organic Light-Emitting Diodes*, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, 2003.
- [9] P. A. Tipler, *Physik*, Spektrum, Heidelberg, 1994.
- [10] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Journal of Applied Physics*, 2001, **90**, 5048-5051.
- [11] M. A. Baldo, D. F. O'Brian, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature*, 1998, **395**, 151-154.
- [12] V. Adamovich, J. Brooks, A. Tamayo, A. M. Alexander, P. I. Djurvich, B. W. D'Andrade, C. Adachi, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *New Journal of Chemistry*, 2002, **26**, 1171-1178.
- [13] R. H. Fowler, L. Nordheim, *Proceedings of the Royal Society A*, 1928, **119**, 173-181.
- [14] T. Hassheider, *Elektrooptische Charakterisierung dünner Schichten meso-gener, organischer Halbleiter*, Dissertation, Paderborn, 2002.
- [15] K. C. Kao, W. Hwang, *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press, Oxford, 1981.
- [16] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, New York, 1999.

- [17] S. A. Benning, *Lumineszenz mesogener Halbleiter*, Dissertation, Paderborn, 2004.
- [18] U. Albrecht, H. Bässler, *Chemical Physics*, 1995, **199**, 207-214.
- [19] D. Z. Garbuzov, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, *Chemical Physics Letters*, 1996, **249**, 433ff.
- [20] J. N. G. Pillow, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, M. Halim, *Synthetic Metals*, 1999, **102**, 1468-1469.
- [21] J. Bettenhausen, G. Greczmiel, M. Jandke, P. Strohrigel, *Synthetic Metals*, 1997, **91**, 223-228.
- [22] X. T. Tao, Y. D. Zhang, T. Wada, H. Sasabe, H. Suzuki, T. Watanabe, S. Miyata, *Advanced Materials*, 1998, **10**, 226-230.
- [23] S. Fomine, E. Rivera, L. Fomina, A. Ortiz, T. Ogawa, *Polymer*, 1998, **39**, 3551-3558.
- [24] Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1992, **31**, 1812-1816.
- [25] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, C. H. Chen, *Journal of Applied Physics*, 1989, **65**, 3610-3616.
- [26] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Applied Physics Letters*, 1999, **75**, 4-6.
- [27] P. Jolinat, R. Clergereaux, J. Farenc, P. Destruel, *Journal of Physics D*, 1998, **31**, 1257-1262.
- [28] I. Seguy, R. Mamy, P. Destruel, P. Jolinat, H. Bock, *Applied Surface Science*, 2001, **174**, 310-315.
- [29] S. Blumstengel, F. Meinardi, R. Tubino, M. Gurioli, M. Jandke, P. Strohrigel, *Journal of Chemical Physics*, 2001, **115**, 3249-3255.
- [30] D. Braun, A. J. Heeger, *Applied Physics Letters*, 1991, **58**, 1982-1984.
- [31] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature*, 1993, **365**, 628-630.
- [32] M. Hamaguchi, H. Sawada, J. Kyokane, K. Yoshino, *Chemistry Letters*, 1992, **21**, 527ff.
- [33] A. W. Grice, D. D. C. Bradley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, W. W. Wu, *Applied Physics Letters*, 1998, **73**, 629-631.
- [34] R. E. Gill, G. G. Malliaras, J. Wildeman, G. Hadziioannou, *Advanced Materials*, 1994, **6**, 132-135.

- [35] H. Fujikawa, T. Mori, K. Noda, M. Ishii, S. Tokito, Y. Taga, *Journal of Luminescence*, 2000, **87-89**, 1177-1179.
- [36] C. Ganzorig, M. Fujihira, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, **38**, L1348-L1350.
- [37] S. Tokito, K. Noda, Y. Taga, *Journal of Physics D*, 1996, **29**, 2750-2753.
- [38] A. Elschner, F. Bruder, H. W. Heuer, F. Jonas, A. Karbach, S. Kirchmeyer, S. Thurm, R. Wehrmann, *Synthetic Metals*, 2000, **111**, 139-143.
- [39] F. Reinitzer, *Monatshefte für Chemie*, 1888, **9**, 421ff.
- [40] H. Stegemeyer, *Liquid Crystals*, Steinkopff, Darmstadt, 1994.
- [41] M. Grell, D. C. Bradley, *Advanced Materials*, 1999, **11**, 895-905.
- [42] U. Lemmer, D. Vacar, D. Moses, A. J. Heeger, T. Ohnishi, T. Noguchi, *Applied Physics Letters*, 1996, **68**, 3007-3009.
- [43] C. C. Wu, P. Y. Tsay, H. Y. Cheng, S. J. Bai, *Journal of Applied Physics*, 2004, **95**, 417-423.
- [44] M. Hamaguchi, K. Yoshino, *Applied Physics Letters*, 1995, **67**, 3381-3383.
- [45] A. Bolognesi, C. Botta, M. Martinelli, *Synthetic Metals*, 2001, **121**, 1279-1280.
- [46] E. Arias, T. Maillou, I. Moggio, D. Guillon, J. Le Moigne, B. Geffroy, *Synthetic Metals*, 2002, **127**, 229-231.
- [47] N. A. J. M. van Aerle, M. Barmantlo, R. W. J. Hollering, *Journal of Applied Physics*, 1993, **74**, 3111-3120.
- [48] M. Jandke, P. Strohrigel, J. Gmeiner, W. Brütting, M. Schworer, *Advanced Materials*, 1999, **11**, 1518-1521.
- [49] K.-U. W. Clauswitz, F. Geffarth, A. Greiner, G. Lüssem, J. H. Wendorff, *Synthetic Metals*, 2000, **111-112**, 169-171.
- [50] M. P. Aldred, A. E. A. Contoret, S. R. Farrar, S. M. Kelly, D. Mathieson, M. O'Neill, W. C. Tsoi, P. Vlachos, *Advanced Materials*, 2005, **17**, 1368-1372.
- [51] M. Kawamoto, H. Mochizuki, A. Shishido, O. Tsutsumi, T. Ikeda, B. Lee, Y. Shirota, *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 4887-4893.
- [52] Y. Ichino, N. Takada, N. Tanigaki, A. Kaito, M. Yoshida, S. Yokokawa, H. Sakurai, *Thin Solid Films*, 2000, **376**, 220-224.
- [53] S.-W. Chang, A.-K. Li, C.-W. Liao, C.-S. Hsu, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2002, **41**, 1374-1378.

- [54] N. Godbert, P. L. Burn, J. P. J. Markham, D. W. Samuel, *Applied Physics Letters*, 2003, **83**, 5347-5349.
- [55] A. Gadisa, E. Perzon, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Applied Physics Letters*, 2007, **90**, 113510.
- [56] Y.-H. Yao, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Polymer*, 2006, **47**, 8297-8308.
- [57] Y.-H. Yao, L.-R. Kung, S.-W. Chang, C.-S. Hsu, *Liquid Crystals*, 2006, **33**, 33-39.
- [58] H.-G. Nothofer, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, U. Scherf, D. Lupo, A. Yasuda, W. Knoll, *Polymer Preprints*, 1999, **40**, 1198-1199.
- [59] M. Kawamoto, H. Mochizuki, T. Ikeda, *Journal of Applied Physics*, 2003, **94**, 6442-6446.
- [60] S. A. Benning, R. Oesterhaus, H.-S. Kitzerow, *Liquid Crystals*, 2004, 201-205.
- [61] H. Mochizuki, T. Kubota, M. Kawamoto, T. Ikeda, *Thin Solid Films*, 2003, **438-439**, 294-300.
- [62] H. Mochizuki, T. Kubota, M. Kawamoto, T. Ikeda, *Thin Solid Films*, 2003, **438-439**, 294-300.
- [63] M. Era, T. Tsutsui, S. Saito, *Applied Physics Letters*, 1995, **67**, 2436-2438.
- [64] T. Virgili, D. G. Lidzey, M. Grell, S. Walker, A. Asimakis, D. D. C. Bradley, *Chemical Physics Letters*, 2001, **341**, 219-224.
- [65] Im Arbeitskreis verwendete Aufdampfanleitung
- [66] J. C. Wittmann, P. Smith, *Nature*, 1991, **352**, 414-417.
- [67] S. F. Alvarado, W. Riess, P. F. Seidler, P. Strohrriegel, *Physical Reviews B*, 1997, **56**, 1269-1278.
- [68] V.M. Silva, L. Pereira, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, **352**, 5429-5436.
- [69] P. Andersson, N. D. Robinson, M. Berggren, *Synthetic Metals*, 2005, **150**, 217-221.