

---

# Ladungsträger- und Anregungsdynamik in halbleitenden Polymerschichten mit eingemischten Emittern und Ladungsträgerfallen

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
"doctor rerum naturalium"  
(Dr. rer. nat.)  
in der Wissenschaftsdisziplin "Experimentalphysik"

eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Potsdam

von  
Frank Jaiser

Potsdam, im Juni 2006

Mit oder ohne Religion  
können sich gute Menschen anständig verhalten  
und schlechte Menschen Böses tun;  
doch damit gute Menschen Böses tun, dafür braucht es Religion.

*Steven Weinberg*

# Kurzfassung

Leuchtdioden stellen eine Möglichkeit zur Erzeugung von Licht durch die Rekombination von Ladungsträgern in Halbleitern dar. Als Halbleiter können dabei anorganische Kristalle oder organische dünne Schichten zum Einsatz kommen. Diese Arbeit beschäftigt sich mit Leuchtdioden auf der Basis von Polymeren, bei denen die aktive Schicht aus mehreren Komponenten zusammengesetzt ist. Die einzelnen Bestandteile der LEDs stehen miteinander in Wechselwirkungen, die sowohl positive als auch negative Auswirkungen auf die Funktion der Dioden haben können.

Ziel der Arbeit ist es, den Einfluss niedermolekularer Substanzen auf die Eigenschaften polymerer Leuchtdioden näher zu untersuchen und mit physikalischen Modellen zu beschreiben. Der Fokus wird dabei auf die Emissionseigenschaften und den Ladungstransport gelegt.

Zunächst wird der Ladungstransport in – nur scheinbar einkomponentigen – Polyfluorenenfilmen näher untersucht. Dieses Polymer vereint zwar gute Ladungstransport- und sehr gute Lumineszenzeigenschaften, ist jedoch auf Grund seiner großen Bandlücke und einem exponierten Kohlenstoffatom in der Molekülstruktur anfällig für oxidative Defekte. Die Defekte bilden eine zweite Komponente in der Kette, die als schwach emittierende Elektronenfalle wirkt und sowohl Effizienz als auch Emissionsfarbe der Dioden negativ beeinflusst. In umfangreichen Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Zugabe von Lochfallen beide negativen Auswirkungen reduzieren kann: Die ungewollte grüne Emission wird (relativ) unterdrückt und die Effizienz wird deutlich verbessert. Dieses zunächst überraschende Ergebnis wird in dieser Arbeit mit Hilfe eines Ratenmodells für die Besetzung der verschiedenen Fallenzustände erklärt. Das Modell erklärt auf Basis der geänderten Ladungsträgerkonzentrationen insbesondere, warum die Zugabe von Lochfallen bei vergleichbarer Stromdichte zu einer leichten Reduktion der unerwünschten Emission der Ketoeinheiten, vor allem aber zu einer deutlichen Zunahme der Hauptkettenemission führt. Außerdem kann zweifelsfrei nachgewiesen werden, dass diese Verbesserung der Hauptemission nicht aus Rekombination auf den Lochfallen stammt. Da sich Defekte in der Hauptkette während der Synthese nur schwer verhindern lassen, steht mit der hier erklärten Dotierung mit Lochfallen ein zweiter, einfacher Weg zur Verfügung, die blaue Polyfluorenenemission zu stabilisieren.

Der Einfang von Ladungsträgern durch emittierende Elektronenfallen wird im zweiten Teil der Arbeit mit Hilfe von dendronisierten Perylendiimiden detailliert untersucht. Hier wurden Polyphenylendrimere mit dem Farbstoff als Kern verwendet. Die Dendronhülle bildet dabei ein nichtkonjugiertes System, das den Farbstoffkern von seiner Umgebung isoliert. Werden die Dendrimere in eine polymere Matrix eingebettet, kann somit der Abstand zwischen den ladungstransportierenden Polymerbestandteilen und den emittierenden Farbstoffen definiert eingestellt werden. Es zeigt sich, dass die gemessene Effizienz des Förstertransfers der Exzitonen von der Matrix zum Farbstoffkern stark von der Dicke der Dendronhülle abhängt. Außerdem fällt die Transfereffizienz recht niedrig aus, auch wenn der Donator-Akzeptor-Abstand kleiner als der Förstertransferradius ist. Das bestehende Modell für den Förstertransfer wird für die Anwendung in dünnen Filmen erweitert. Nach dieser Korrektur stimmt das berechnete Abstandsverhalten gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Dagegen erscheint die Abnahme des Ladungsträgereinfangs mit zunehmender Isolation der Moleküle in der Messung schwächer als theoretische Überlegungen vermuten lassen. Eine Erklärung für dieses Verhalten liegt möglicherweise in der Struktur der verwendeten Polymermatrix, einer Mischung des Polymers PVK mit dem Molekül PBD. Der angeregte Zustand der Matrix ist ein Exzimer zwischen beiden Bestandteilen. Dagegen verläuft der Ladungstransport getrennt über die beiden Materialien: Während Löcher vor allem über das PVK transportiert werden, findet der Elektronentransport vorrangig über PBD statt. Das relativ kleine PBD-Molekül kann dabei in die Dendrimershülle eindringen. Da der Farbstoff vor allem eine Elektronenfalle bildet, senkt dieses teilweise Eindringen den wahren Abstand zwischen Matrix und Falle, so dass eine schwächere Abhängigkeit von der Dendrimergeneration gefunden wird als die Theorie vermuten lässt.

Auch in diesem System wird gezeigt, dass die Ladungsträgerbalance ein wichtiger Parameter für das Emissionsverhalten von mehrkomponentigen Systemen ist. In dem hier untersuchten System, bei dem der Farbstoff eine Falle für Elektronen bildet, variiert die Intensität der Farbstoffemission (relativ zur Emission der Matrix) signifikant mit der Lochdichte: Nimmt diese zu, so sinkt der Anteil der Farbstoffemission an der Gesamtemission. Auch hier ist die Ursache, dass bei steigender Lochdichte nicht alle Ladungsträger auf dem Farbstoff rekombinieren können, so dass die „überzähligen“ Ladungsträger auf der Matrix – trotz geringerer Effizienz – rekombinieren.

Bei allen Ratenmodellen spielt die Kinetik des Einfangs von Ladungsträgern in Fallenzustände eine zentrale Rolle. Einfang- und Entleerungskoeffizient sowie Rekombinationskoeffizienten sind jedoch oft nicht bekannt und nur schwer zugänglich. Im dritten Teil der Arbeit wird eine Methode zur Bestimmung dieser Parameter entwickelt. Durch die gepulste Bestrahlung photoleitender Mischsysteme und die Auswertung des Photostromes in verschiedenen Zeitdomänen können alle relevanten Parameter des Ladungsträgereinfangs bestimmt werden. Durch die Variation der Fallenkonzentration gelingt es, die Kinetik verschiedener gleichzeitig vorhandener Fallen zu separieren. Überraschenderweise ist der Einfangkoeffizient kleiner als nach der einfachen Diffusionstheorie erwartet, auch der Rekombinationskoeffizient liegt unterhalb des von der Langevin-Theorie vorausgesagten Wertes. Offensichtlich führt die starke energetische Unordnung in den mehrkomponentigen Schichten zu deutlichen Abweichungen von den etablierten Modellen.

Die Wechselwirkung zwischen phosphoreszenten Emittlern und nichtstrahlenden Ladungsträgerfallen werden im letzten Teil der Arbeit detailliert untersucht. Die Effizienz grün emittierender Elektrophosphoreszenzdioden kann durch die Zugabe des Lochtransporters TPD zur PVK:PBD-Matrix deutlich verbessert werden. Gleichzeitig kommt es nachweislich zu einem Transfer der Triplettexzitonen vom Farbstoff zum Lochtransporter. TPD fungiert dabei nicht als Löscher, sondern als „Triplett-Reservoir“, auf Grund der sehr langen Triplettlebensdauer findet mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Rücktransfer auf den Farbstoff statt. Experimente mit angelegten Gleichspannungsfeldern zeigen, dass dieser Reservoireffekt nicht durch Exziplexbildung verursacht wird. Messungen an Filmen mit zusätzlich eingemischten roten Phosphoreszenzemittlern legen dabei nahe, dass die Triplettexzitonen nur wenig zwischen den TPD-Molekülen diffundieren.

Ähnliche Prozesse spielen auch in blau emittierenden Phosphoreszenz-Leuchtdioden eine Rolle. Hier wird eine starke Abhängigkeit der Diodeneffizienz von der Wahl des Elektronentransporters gefunden. Bei Verwendung von PBD sinkt die Emissionseffizienz deutlich, was auf einen effizienten Tripletttransfer vom blauen Farbstoff zurückzuführen ist. Da die Triplettenergie von PBD unter der des Emitters liegt, ist der Rücktransfer kinetisch stark behindert. Werden die Schichten Luftsauerstoff ausgesetzt, verstärkt sich der Effekt entsprechend: Durch die Löschung des PBD-Triplettzustandes sinkt auch die Emissionsintensität des Triplettemitters. Sowohl spektrale Veränderungen als auch Messungen bei angelegtem elektrischen Feld legen dabei nahe, dass es zumindest teilweise zu einer Exziplexbildung kommt. Der Wechsel zu einem Oxadiazol mit einer Triplettenergie, die mit der des Farbstoffes vergleichbar ist, kann zwar den Transfer zum Elektronentransporter nicht verhindern. Jedoch wird der Rücktransfer erleichtert, was sich durch eine deutliche Verbesserung der Effizienz ausdrückt. Im Abklingverhalten ergibt sich dann ein ähnliches Bild wie im System von grünen Farbstoff und TPD.

# Abstract

## Charge and Excitation Dynamics in Semiconducting Polymer Layers Doped with Emitters and Charge Carrier Traps

Light-emitting diodes produce light from the recombination of charge carriers in semiconducting materials. Possible semiconductors are inorganic crystals or organic thin films. Here, light-emitting diodes based on polymers will be discussed. The active layers are blends of multiple materials. These components interact with each other resulting in positive as well as negative effects on the device performance.

In this work, the influence of low molecular weight materials on the properties of polymer light-emitting diodes will be investigated and described using physical models. The focus lies on the emission properties and charge carrier transport.

At first, the charge transport in polyfluorene films is investigated. Although polyfluorene combines good charge transport and luminescence, it is susceptible to oxidation due to its large band gap and an exposed carbon atom in the molecular structure. The resulting keto defects form a second component in the films that acts as a trap for electrons. It is weakly emitting and impairs efficiency as well as color of the diodes. Extensive investigations have shown that the addition of hole traps can reduce both negative effects: The unwanted green emission gets (relatively) suppressed and the efficiency is increased considerably. Here, this surprising result is explained by a rate model describing the population of the different trap states. The slight reduction of green emission which is accompanied by a strong increase of the blue main chain emission at comparable current densities is explained on the basis of the changed charge carrier concentrations. It is shown that the improved main emission is not due to emission from hole traps. The introduction of defects is difficult to avoid during synthesis. Doping with hole traps, whose effect is explained here, is a simple and effective way to stabilize the blue emission of polyfluorene.

In the second part, the trapping of charge carriers by emitting electron traps is investigated. Dendrimers with a perylene diimide core and polyphenylene dendrons were used as dopant for a PVK:PBD matrix. The dendrons form a non-conjugated, insulating shell that separates the center dye from its surrounding. By embedding different generations of these dendrimers into a polymer matrix, the distance between charge-transporting matrix components and the emissive dye can be changed in a well-defined manner. It is shown that the efficiency of Förster transfer of excitons from matrix to dye depends strongly on the thickness of the dendron shell. In addition, the transfer efficiency is quite small even if this thickness is smaller than the Förster radius. The existing model for the Förster transfer between isolated donor and acceptor molecules is adapted to satisfy the conditions found in thin films. Using this extended model, the calculated distance dependence matches the measured values. In contrast, the trapping of charges with increasing isolation of the dyes seems to decrease slower than expected from theoretical considerations. One possible explanation can be found in the structure of the matrix used, a blend of the polymer PVK with the small molecule PBD. The lowest excited state of this matrix is an excimer formed by both components. The charge transport on the other hand proceeds independently over the two materials: While PVK transports holes, electrons are transported mainly by PBD. The relatively small PBD molecules can partially penetrate the dendrimer shell. The perylene dye forms an electron trap, hence the penetration of PBD into the dendrimer shell reduces the true distance between matrix and trap. This results in the observed weak generation dependence of charge trapping.

This system shows once again the importance of charge carrier balance for the emission properties in multicomponent systems. Here, the dye forms an electron trap and the dye emission in relation to matrix emission varies significantly with hole density. Increasing the density of holes in the system reduces the dye contribution to the overall emission. This can be justified by the fact that not all charge

carriers can recombine on the dyes with increasing hole density. The “surplus” holes will recombine on the matrix.

All rate models strongly depend on the trapping kinetics of charges into trap states. However, trapping, detrapping and recombination coefficients are often unknown and difficult to measure. In the third part of this work, a method to obtain these parameters is developed. Pulsed illumination of photoconductive blend systems and measurement of the photocurrent at different time scales allows the determination of all parameters that are relevant for the trapping of charges. By variation of trap densities, the kinetics of different traps present in the system can be separated. Surprisingly, the trapping coefficient is smaller than expected from simple diffusion theory. Also, the recombination coefficient is smaller than predicted by Langevin theory. Apparently, the strong energetic disorder in multicomponent systems leads to significant deviations from established models.

In the last part, interactions between phosphorescent emitters and non-radiative charge carrier traps are investigated. The efficiency of green emitting electrophosphorescent diodes can be improved considerably by incorporating TPD in the PVK:PBD matrix. At the same time, a transfer of triplet excitons from the dye to TPD is observed. TPD does not quench the dye emission but acts as a “triplet reservoir”. Due to the long life time of triplets on TPD, the probability of back transfer to the dye is high. Applying electrical fields does not change the decay characteristics. This excludes exciplex formation as cause for the reservoir effect. Measurements on films with additional red phosphorescent dyes indicate that there is only little triplet exciton diffusion among TPD molecules.

Similar processes occur in blue emitting phosphorescent light-emitting diodes. In these devices, the efficiency strongly depends on the choice of the electron transporting material. Utilization of PBD reduces the emission efficiency strongly due to efficient excitation transfer from the dye to PBD. Since the triplet energy of PBD is below that of the blue dye, the back transfer is suppressed. Exposing the layers to air further increases the effect because the triplets on PBD get quenched by oxygen. Slight spectral changes as well as measurements under applied electrical fields indicate at least a partial formation of exciplexes. Replacing PBD by an oxadiazole with triplet energy comparable to that of the blue dye can not avoid excitation transfer to the electron transporter. However, the improved back transfer results in a significantly increased efficiency. The decay characteristics show a behaviour similar to the system of green dye and TPD.

# Inhalt

Kurzfassung .....	iii
Abstract .....	v
Inhalt .....	vii
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Physikalische Grundlagen .....</b>	<b>5</b>
2.1 $\pi$ -konjugierte Systeme .....	5
2.2 Photophysik konjugierter Systeme .....	7
2.2.1 Grundlegende Prozesse in isolierten Molekülen .....	7
2.2.2 Intermolekulare Anregungen .....	11
2.2.3 Anregungstransfer .....	11
2.3 Elektrolumineszenz .....	13
2.3.1 Elektroden und inneres Feld .....	14
2.3.2 Ladungsträgerinjektion und -transport .....	16
2.3.3 Ladungsträgerrekombination .....	16
2.3.4 Ladungsträgerdynamik in Mehrkomponentensystemen .....	17
2.3.5 Effizienz von Leuchtdioden .....	18
2.4 Exkurs: Farbe .....	20
<b>3 Materialien und verwendete Messmethoden .....</b>	<b>23</b>
3.1 Verwendete Materialien .....	23
3.1.1 Polyfluoren .....	23
3.1.2 Poly(N-vinylkarbazol) und Oxadiazole .....	24
3.1.3 Phosphoreszenzfarbstoffe .....	25
3.2 Probenpräparation .....	26
3.2.1 Methoden zur Filmherstellung .....	26
3.2.2 Probenherstellung durch Aufschleudern .....	27
3.3 Untersuchungsmethoden .....	28
3.3.1 Absorption und Fluoreszenz .....	28
3.3.2 Stationäre Elektrolumineszenz .....	29
3.3.3 Transiente Photoleitfähigkeit .....	29
3.3.4 Transiente Phosphoreszenz .....	30
<b>4 Einfluss von Lochfallen auf die Emission von Polyfluoren .....</b>	<b>31</b>
4.1 Fluorenon als Elektronenfalle .....	31
4.2 Unterdrückung der Emission aus Keto-Defekten: Experimentelle Daten .....	32
4.3 Ratenmodell zur Erklärung der Befunde .....	35
<b>5 Energie- und Ladungstransfer in dendrimer-dotiertem PVK .....</b>	<b>41</b>
5.1 Einführung .....	41
5.2 Photolumineszenz: Förstertransfer .....	42
5.3 Elektrolumineszenz: Zusätzlicher Ladungsträgereinfang .....	45
<b>6 Ladungsträgerdynamik in PVK-Mischsystemen .....</b>	<b>51</b>
6.1 Einführung .....	51
6.2 Theorie der Photostromdynamik .....	52
6.3 Bestimmung der Parameter aus den Transienten .....	55
6.4 Überprüfung der Parameter .....	62
<b>7 Transiente Phosphoreszenz .....</b>	<b>65</b>
7.1 Einführung .....	65
7.2 Abklingverhalten .....	65
7.3 Grüne und rote Farbstoffe .....	67

7.4	Blauer Phosphoreszenzfarbstoff .....	80
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>84</b>
<b>9</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>I</b>
9.1	Abbildungen und Tabellen .....	I
9.2	Glossar.....	VI
9.3	Verwendete Symbole .....	VIII
9.4	Zum Weinberg-Zitat .....	XI
<b>10</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>XII</b>
<b>11</b>	<b>Publikationen und Konferenzbeiträge .....</b>	<b>XVII</b>
11.1	Publikationen .....	XVII
11.2	Konferenzbeiträge .....	XVII
	<b>Danksagung .....</b>	<b>XVIII</b>
	<b>Erklärung .....</b>	<b>XIX</b>

# 1 Einleitung

Polymere sind aus dem täglichen Leben kaum mehr wegzudenken. Ihre vielseitige Verwendbarkeit führte zu einer weiten Verbreitung in vielen Anwendungsgebieten. Die mannigfaltigen Eigenschaften von Kunststoffen resultieren aus den vielen Kombinations- und Reaktionsmöglichkeiten der organischen Chemie. Die Eigenschaften der Materialien werden dabei zumindest teilweise während der Synthese festgelegt. Polymere sind langkettige Moleküle, die aus immer gleichen Wiederholeinheiten aufgebaut sind. Eine wichtige Methode zur Kontrolle der Eigenschaften ist das Anbringen von sogenannten „funktionellen Gruppen“ an der Polymerkette, oft als Seitenkette oder an den Kettenenden. Zu den herausragenden Eigenschaften vieler Polymere gehören die mechanische Flexibilität der daraus hergestellten Produkte sowie die niedrige Dichte.

Die meisten heute verwendeten Polymere sind Nichtleiter. Gerade diese Eigenschaft begründet ihren Einsatz als Isolatoren in vielen elektrischen Geräten. Seit etwa 30 Jahren ist jedoch bekannt, dass Polymere auch die elektrischen Eigenschaften eines Halbleiters oder (durch Dotierung) sogar eines Leiters aufweisen können.[1] Für elektrische Leitfähigkeit ist das Vorhandensein von frei beweglichen Ladungsträgern erforderlich. Die Ladungsträger werden durch die Dotierung oder durch Injektion zur Verfügung gestellt. Auf den einzelnen Polymerketten erfolgt die Bewegung der Ladungen entlang des Systems konjugierter Doppelbindungen. In den beteiligten ungesättigten Kohlenwasserstoffen liegen die Kohlenstoffatome in  $sp^2$ - oder  $sp$ -Hybridisierung vor. Die Hybridorbitale bilden starke  $\sigma$ -Bindungen, die verbleibenden p-Orbitale formen schwächere  $\pi$ -Bindungen. Die so erzeugten Molekülorbitale sind bis zu einem bestimmten, dem sogenannten HOMO (*highest occupied molecular orbital*), komplett mit Elektronen besetzt, nach einer Energielücke ohne erlaubte Zustände folgt entsprechend das niedrigste unbesetzte Orbital, genannt LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). Die Kombination von HOMO, Energielücke und LUMO erinnert stark an die Struktur aus Valenzband, Bandlücke und Leitungsband der anorganischen Halbleiter und kann in erster Näherung auch genauso behandelt werden: Elektronen können durch Zufuhr von Energie, die mindestens der Lücke zwischen HOMO und LUMO entspricht, vom HOMO ins LUMO angeregt werden, so dass freie Elektronen im LUMO und Defektelektronen oder „Löcher“ im HOMO zur Verfügung stehen, die in einem elektrischen Feld entlang des konjugierten Systems oder durch Sprünge zwischen benachbarten Polymerketten bewegt werden können. Diese Beschreibung ist stark vereinfacht, der Ladungsträgertransport findet tatsächlich über an- und kationische Zustände statt. Sie soll an dieser Stelle jedoch ausreichen. Eine wichtige Erkenntnis ist, dass auf diesem Weg die mechanische Vielseitigkeit der Polymere mit der elektronischen Variabilität der Halbleiter verbunden werden kann. Dabei ist von besonderem Vorteil, dass in polymeren Halbleitern die elektronischen Eigenschaften im Wesentlichen während der Synthese festgelegt werden und daher bereits auf dieser Stufe gezielt eingestellt werden können. Abbildung 1.1 ist dazu beispielhaft die Bandlücken von Polymeren auf der Basis verschiedener Wiederholeinheiten dargestellt. Im Gegensatz dazu bildet sich die energetische halbleitende Struktur bei anorganischen Halbleiter erst bei der Kristallisation der Atome. Die Eigenschaften anorganischer Kristalle werden daher stark durch die Perfektion der Kristalle bestimmt. Damit wird insbesondere die Herstellung anorganischer flexibler Elektronikbauteile deutlich erschwert, während sie für Polymere problemlos möglich ist. Dabei ist auch die sehr gute Kompatibilität polymerer Halbleiter mit organischen Trägermaterialien von Interesse. Diese ist für Anorganika oftmals nicht gegeben, da für die Deposition oder Dotierung dieser Materialien oft Hochtemperaturprozesse notwendig sind.

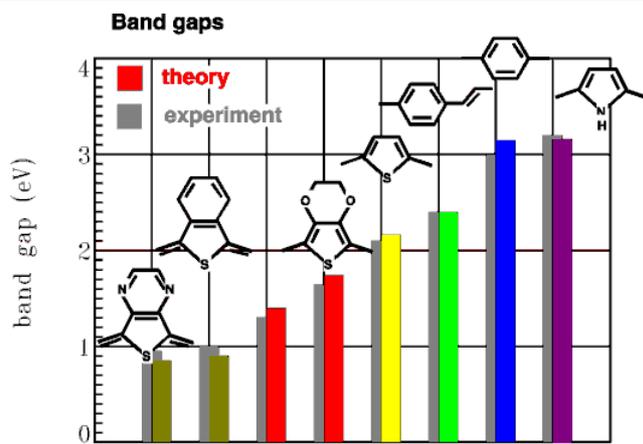


Abbildung 1.1: Vergleich der Bandlücken von Polymeren aus verschiedenen Wiederhol-einheiten.[2]

Die derzeit am intensivsten erforschten Anwendungen der organischen Elektronik sind Leuchtdioden (Umwandlung von elektrischem Strom in Licht), Solarzellen (die umgekehrte Umwandlung von Licht in elektrischen Strom) und Feldeffekttransistoren (das Schalten von elektrischen Strömen mit elektrischen Feldern). Die organische Elektronik wird nochmals nach der Verwendung von polymeren und niedermolekularen Materialien unterteilt. Von polymerer Elektronik ist dabei die Rede, wenn ein Polymer als aktives Material oder auch als Matrix fungiert, wobei auch niedermolekulare Materialien enthalten sein können. Entscheidendes Merkmal ist die Möglichkeit der Verarbeitung aus Lösungen. In dieser Arbeit soll es um Untersuchungen an polymeren Leuchtdioden (LEDs) gehen. Einen Überblick über die Entwicklung polymerer Solarzellen und Feldeffekttransistoren geben beispielsweise [3] und [4].

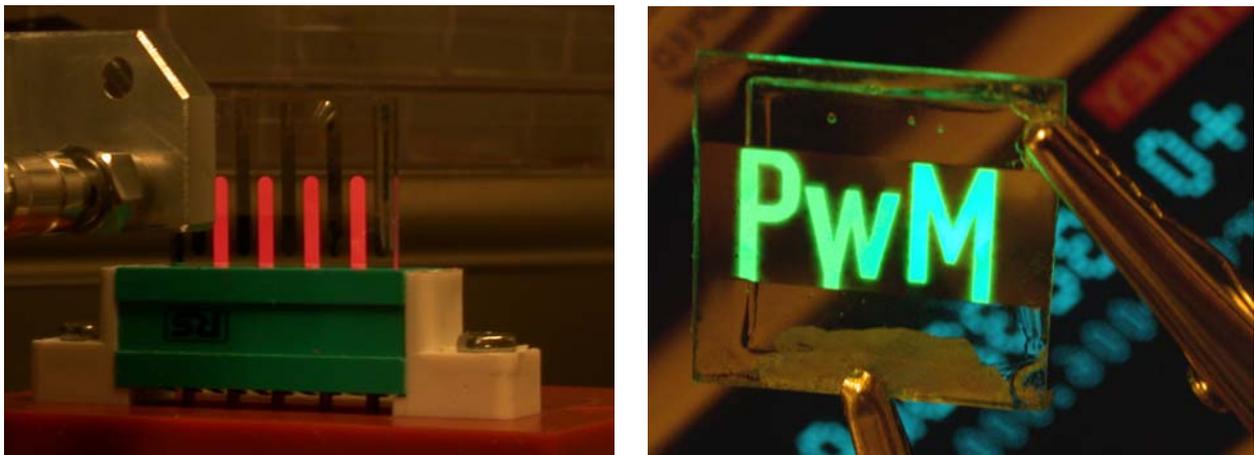


Abbildung 1.2: Zwei Beispiele für polymere Multikomponenten-LEDs. Links ist eine fluoreszente Leuchtdiode der Art, wie sie in Kapitel 5 untersucht wurden, im Messaufbau zu sehen. Auch strukturierte Elektroden sind herstellbar, wie das rechte Beispiel einer phosphoreszenten LED mit  $\text{Ir}(\text{mppy})_3$  als Emittler zeigt.

Der erste Bericht über Elektrolumineszenz stammt aus dem Jahr 1963.[5] Sie wurde an relativ dicken Anthrazenkristallen bei hohen Spannungen beobachtet und war offenbar zunächst ein kommerziell nicht weiter interessanter Effekt. Die erste effiziente Dünnschicht-LED aus niedermolekularen Materialien stammt aus dem Jahr 1987.[6] Im Jahr 1990 wurde schließlich Elektrolumineszenz an dünnen Polymerfilmen gezeigt, nur ein Jahr später auch an Filmen aus löslichen Polymeren.[7,8] Damit wurde eine rasante Entwicklung begründet, die nur 15 Jahre später schon ihren spürbaren Eingang in kommerzielle Produkte gefunden hat. Abbildung 1.2 zeigt zwei Beispiele von LEDs, die in dieser Arbeit untersucht wurden, in Abbildung 1.3 ist die Entwicklung der Effizienz verschiedener LED-Typen zusammengefasst. Kleine ein- und vollfarbige Anzeigen finden sich heute in etlichen Geräten wie z.B.

Autoradios, Digitalkameras und MP3-Playern, wo bisher aufgedampfte Schichten kleiner Moleküle verwendet werden. Displays basierend auf Polymeren sind zur Zeit nur in Elektroschirmen eingesetzt, wobei ein Derivat des bekannten Poly(paraphenylenvinyl) als aktives Material zum Einsatz kommt. Dabei handelt es sich um die Polymerklasse, bei der auch die erste polymere Elektrolumineszenz gefunden wurde. Seitdem wurde auch eine Vielzahl konjugierter Moleküle und Polymere untersucht und auf ihre Anwendung in der Elektrolumineszenz optimiert. Zum Einsatz kommen dabei auch verstärkt Mischsysteme aus kleinen Molekülen und Polymeren. Auf diesem Weg können die Vorteile beider Materialklassen vereint werden: Die einfache Prozessierbarkeit der Polymere mit den wohldefinierten Eigenschaften der kleinen Moleküle. Die niedermolekularen Verbindungen können dabei verschiedene Funktionen erfüllen. Zum Einen können sie als schmalbandige Emittoren fungieren, deren reine Farben für Anzeigeelemente von Bedeutung sind. Auf der anderen Seite kommen nichtemittierende Moleküle zur Anwendung, um den Transport der Ladungsträger in den Leuchtdioden gezielt zu beeinflussen. Beides kann die Effizienz der Leuchtdioden signifikant verbessern, aber auch zu neuen Verlustprozessen wie einer nichtstrahlenden Relaxation der Anregung führen.[9]

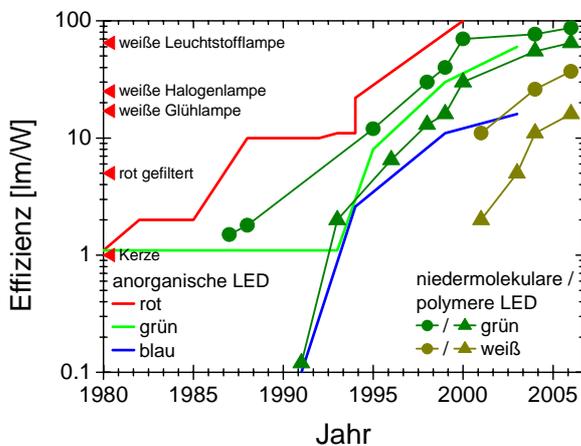


Abbildung 1.3: Entwicklung der Effizienz von Leuchtdioden. Die Grafik basiert auf Daten aus verschiedenen Quellen, u.a. einem ähnlichen Diagramm des Hewlett-Packard Solid State Technology Lab und einer Grafik von Merck Organic Lighting Technologies. Die letzten Werte organischer LEDs stammen aus [10-13].

Ziel der Arbeit ist es, den Einfluss niedermolekularer Substanzen auf die Eigenschaften polymerer Leuchtdioden näher zu untersuchen und mit physikalischen Modellen zu beschreiben. Der Fokus wird dabei auf die Emissionseigenschaften und den Ladungstransport gelegt. Die Auswahl der untersuchten Materialien ist dabei zum Teil an Fragestellungen, die sich im Rahmen eines vierjährigen vom BMBF geförderten Projektes (zusammen mit der Firma Schott und anderen Industrie- und Hochschulpartnern) orientiert.

So werden in Kapitel 4 blau emittierende LEDs auf Basis von Polyfluoren untersucht. Dabei bildet das Polymer den Hauptbestandteil und gleichzeitig den Emittor. Polyfluoren neigt zur Degradation, es bildet sich ein emissiver Defekt im grünen Spektralbereich. Diese Sekundäremission kann durch die Beimischung von nichtemittierenden Lochfallen unterdrückt werden. Auf der Basis von experimentellen Daten und einem Modell für die Besetzung der verschiedenen Komponenten wird gezeigt, dass die Zugabe von Lochfallen zur Ausbildung eines Raumladungsfeldes führt. Dieses ermöglicht die Injektion zusätzlicher Elektronen, die eine verstärkte Rekombination auf ungestörten Polyfluorenssegmenten zur Folge haben.

Ein System, bei dem das Polymer nicht selbst als aktiver Emittor dient, wird in Kapitel 5 vorgestellt. Hier erfolgt die Emission aus den Kernen von in die PVK-Matrix eindotierten Dendrimern. Die Hülle der Dendrimere führt zu einer räumlichen Trennung des Ladungstransportes über die Matrix und der Emission der Farbstoffkerne. Dadurch wird der Energietransfer von der Matrix zum Farbstoff unterdrückt, während der Ladungstransfer schwächer als erwartet verringert wird. Dieser Effekt lässt sich mit der Natur der Matrix erklären, die ihrerseits eine Mischung der Polymers PVK mit dem

niedermolekularen PBD ist. Der angeregte Matrixzustand ist ein Exziplekt, der relativ unbeweglich ist. Dagegen erfolgt der Ladungstransport getrennt über die Matrixbestandteile. Elektronen werden vom PBD auf den Farbstoff übertragen, wobei die recht kleinen PBD-Moleküle in die Dendrimerhülle eindringen können.

Die Ergebnisse von Kapitel 4 und 5 zeigen, dass der Ladungsträgereinfang in strahlende oder nichtstrahlende Fallen von großer Bedeutung für die Funktion von organischen Leuchtdioden ist. Kapitel 6 stellt Experimente zur Dynamik des Ladungsträgereinfangs in Lochfallen mittels Messungen der zeitaufgelösten Photoleitfähigkeit vor. Dabei werden mit PVK als Matrix und TPD als Lochfalle Materialien verwendet, die auch in organischen Leuchtdioden eingesetzt werden. Es zeigt sich, dass TPD eine Falle bildet, die sehr schnell mit Ladungsträgern gefüllt wird. Sie ist etwas tiefer als die intrinsisch im PVK vorhandenen flachen Fallenzustände. Auch wenn im untersuchten System keine emittierenden Substanzen zum Einsatz kommen, haben die Ergebnisse doch Bedeutung für organische LEDs: verwendete Farbstoffe sind zum Teil Fallenzustände mit einer ähnlichen energetischen Struktur wie TPD. Auch hier ist demnach von einem sehr schnellen Einfang der Ladungsträger auszugehen, was im Umkehrschluss eine geringe Eindringtiefe der Ladungsträger in die aktive Schicht zur Folge hat.

Im Kapitel 7 werden mit Hilfe von Messungen der transienten Phosphoreszenz die Wechselwirkungen zwischen Polymermatrix, phosphoreszierenden Emittieren und Ladungstransportmolekülen untersucht. Der kritische Parameter für die Dynamik der Emission ist dabei die Triplettenergie des Emitters im Vergleich zu der der beteiligten Ladungstransportkomponenten. Sind Triplettenergie der Ladungstransportmoleküle und des Phosphoreszenzfarbstoffs ungefähr gleich, beobachtet man zwar ein verlangsamtes Abklingverhalten, aber keine Löschung der Phosphoreszenz. Dieses Phänomen wird als Reservoir-effekt bezeichnet. Ist die Triplettenergie des Farbstoffes dagegen höher, wird der Rücktransfer auf den Farbstoff erschwert und die Phosphoreszenz wird signifikant gelöscht. Auch der Einfluss der Elektroden metallischen Elektroden auf das Phosphoreszenz-Abklingverhalten wird kurz diskutiert.

Zusammengefasst zeigen die Untersuchungen in dieser Arbeit, dass in multikomponentigen Leuchtdioden viele Möglichkeiten existieren, Ladungstransport oder Emission und damit letztlich die Effizienz durch die gezielte Variation der Energie und Konzentration der Ladungstransport- und emittierenden Komponenten zu beeinflussen. Dabei kann jede beigefügte Substanz beide Vorgänge beeinflussen: Ladungstransportmoleküle, die üblicherweise Energieniveaus aufweisen, die sich von der Matrix unterscheiden, können auch Akzeptoren für den Energietransfer vom Emitter sein, genauso wie Farbstoffe gleichzeitig Fallenzustände bilden können. In dieser Arbeit wurde versucht, diese Korrelation an einigen Modellsystemen zu quantifizieren und durch einfache Modelle zu beschreiben.

## 2 Physikalische Grundlagen

### 2.1 $\pi$ -konjugierte Systeme

Die organische Chemie ist sehr vielseitig und bietet eine Vielzahl von Materialien, die sich grob in zwei Klassen einteilen lassen: niedermolekulare, „kleine“ Moleküle und Polymere. Kleine Moleküle sind dabei sowohl in Struktur als auch im Molekulargewicht definiert, im Allgemeinen gibt es keine Wiederholung von Grundeinheiten. Im Gegensatz dazu werden Polymere durch die Aneinanderreihung stets gleicher Wiederholeinheiten in großer Zahl gebildet. Zwar sind diese Grundeinheiten wiederum in Struktur und Gewicht definiert, allerdings ist die Anzahl der Wiederholeinheiten in einer Polymerkette nicht fest, so dass sich im Polymer eine Kettenlängenverteilung ergibt. Damit einher geht auch eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Variation der Materialeigenschaften.

In der organischen Elektronik werden beide Materialklassen eingesetzt. Kleine Moleküle bilden als Festkörper häufig Kristalle. Für definierte elektronische Eigenschaften ist es dann notwendig, möglichst große und reine Einkristalle zu bilden. Die Materialien sind durch ihre Neigung zur Kristallisation häufig nicht löslich oder würden bei Prozessierung aus Lösung polykristalline Filme mit schlechten Eigenschaften bilden. Diese Substanzen werden deshalb durch thermisches Verdampfen im Vakuum als dünne Filme auf Substrate abgeschieden. Dies eröffnet die Möglichkeit, problemlos mehrere verschiedene Substanzen in Schichten übereinander aufzutragen, die notwendige Vakuumtechnologie ist jedoch recht aufwendig.

Polymere würden durch die thermische Belastung beim Aufdampfen zerfallen. Andererseits sind Polymere meist in organischen Lösungsmitteln löslich. Die Viskosität der Lösungen ist relativ hoch, kann jedoch über einen weiten Bereich über die Konzentration kontrolliert werden. Damit stehen viele Möglichkeiten der Lösungsprozessierung offen, z.B. Aufschleudern, InkJet-Drucken sowie alle im großen Maßstab angewendeten Druckverfahren wie Hoch-, Tief- und Siebdruck. Vor allem die Druckmethoden eröffnen die Möglichkeit, die Substanzen ohne die Verwendung aufwendiger Schattensmasken strukturiert auf ein Substrat aufzutragen. Eine Strukturierung der Emitterschicht ist z.B. für die Herstellung von Aktivmatrix-Anzeigen wichtig, für die rote, grüne und blaue Emitter kontrolliert nebeneinander platziert werden müssen.

In der organischen Elektronik werden als aktive Komponenten sogenannte konjugierte Moleküle und Polymere eingesetzt. Bei diesen liegt der Kohlenstoff in  $sp_2$ , seltener in  $sp$ -Hybridisierung vor. Die Hybridorbitale bilden rotationssymmetrische  $\sigma$ -Bindungen zu den Nachbaratomen aus. Die verbleibenden, einfach besetzten  $p$ -Orbitale stehen senkrecht zu diesen Bindungsachsen. Ihr Überlapp führt zu einem idealerweise über das ganze Molekül erstreckten  $\pi$ -Molekülorbital wie in der oberen Kette von Abbildung 2.1. Alle benachbarten Kohlenstoffatome haben den Abstand  $a$ , der auch gleichzeitig die Länge der Wiederholeinheit ist. Entsprechend ist der Überlapp der  $p$ -Orbitale überall gleich groß. Demnach sollten  $\pi$ -konjugierte Systeme ideale Leiter sein, denn das Molekülorbital wäre mit einem Elektron pro Wiederholeinheit halb gefüllt, die Elektronen über die gesamte Kette delokalisiert. Allerdings existiert ein solches eindimensionales System nicht: Eine eindimensionale Kette kann durch Dimerisierung ihre Energie absenken, der Prozess wird Peierls-Übergang genannt.[14] Eine Möglichkeit für eine solche Dimerisierung ist, dass die Atomkerne immer paarweise etwas dichter zusammenrücken, dargestellt in der unteren Kette von Abbildung 2.1. Die  $p$ -Orbitale überlappen dabei abwechselnd etwas stärker und etwas schwächer, die Länge der Wiederholeinheit verdoppelt sich auf  $2a$ . Pro Wiederholeinheit stehen zwei  $\pi$ -Elektronen zur Verfügung, was zu einem vollbesetzten Band führt, das durch eine Bandlücke vom nächsten, komplett unbesetzten Band getrennt ist – die typische Halbleiter-Bandstruktur. In Strukturformeln wird dies oftmals durch abwechselnde Einfach- und Doppelbindungen dargestellt. Dieser Wechsel wird als Konjugation bezeichnet, was wiederum zur

Bezeichnung der gesamten Materialklasse verwendet wird. In Polymeren können die konjugierten Elemente dabei sowohl in der Hauptkette als auch in Seitenketten vertreten sein.

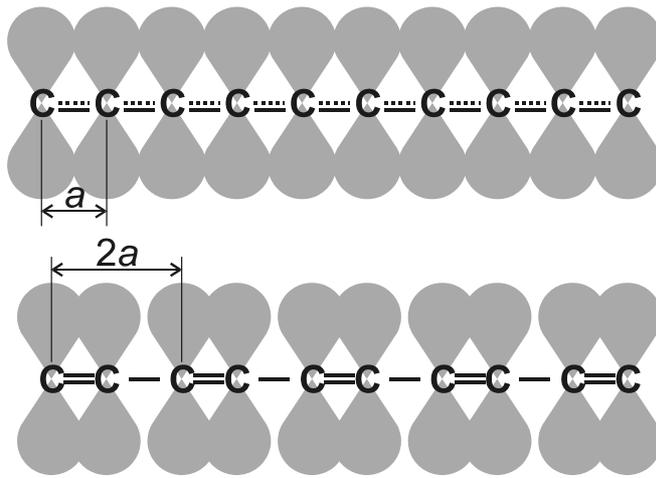


Abbildung 2.1: Darstellung der Dimerisierung beim Peierls-Übergang. Die obere Kette stellt den Fall ohne Dimerisierung dar, in dem die  $\pi$ -Elektronen über die gesamte Kette delokalisiert sind. In der unteren Kette ist die Dimerisierung erfolgt. Die C-Atomorbitale, die  $\sigma$ -Bindungen bilden, sind genauso wie die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Es bleibt zu beachten, dass Polymere nicht beliebig steif sind. So kann es zu Knicken und Verdrehungen der Hauptkette kommen. An solchen physikalischen Defekten wird die Konjugation unterbrochen, so dass die Polymerkette in konjugierte Teilabschnitte unterschiedlicher Länge zerfällt. Da die konjugierten Segmente die optischen Eigenschaften bestimmen, werden sie Chromophore genannt, ihre Eigenschaften variieren mit der Länge des Segments. Auch konjugierte Seitenketten sind demzufolge Chromophore, aber auf Grund ihrer genauer definierten Größe mit weniger gestreuten Eigenschaften. Der Name Chromophor selbst stammt von den meist sehr intensiv gefärbten niedermolekularen organischen Farbstoffen. Die Eigenschaften einzelner Chromophore können mit etablierten Methoden der Molekülphysik beschrieben werden.

Die Herstellung von Lösungen steht auch für Mischsysteme auf Polymerbasis zur Verfügung. Das sind Systeme, bei denen einem Polymer weitere Polymere oder auch kleine Moleküle zugegeben werden. Kleine Moleküle neigen in reinen Lösungen dazu, zu aggregieren oder bei der Filmbildung zu kristallisieren. Als Dotierung in einer Polymermatrix wird jedoch oft nur eine geringe Konzentration benötigt, das Polymer ist für den Ladungstransport und die mechanische Stabilität des Films verantwortlich.

Eine eigene Klasse kleiner Moleküle bilden Dendrimere. In Abbildung 2.2 ist der prinzipielle Aufbau skizziert. Sie bestehen aus einem Moleküllkern, an den verzweigte Seitengruppen gebunden werden. Diese Seitengruppen können in mehreren „Schichten“ wiederholt angebunden werden, die Anzahl der Schichten nennt man „Generation“ des Dendrimers. Vorteil dieser Methode ist, dass man Moleküle mit hohem Molekulargewicht aufbauen kann, die trotzdem eine sehr definierte Struktur haben (und nicht wie z.B. bei Polymeren eine Kettenlängenvariation aufweisen). Außerdem lassen sich Eigenschaften leichter modifizieren, da im Dendrimer verschiedene Molekülbereiche für verschiedene Aufgaben maßgeschneidert werden können.[15] So ist bei Dendrimern für Lumineszenzanwendungen häufig der Moleküllkern für das optische Verhalten verantwortlich, die Dendronen sorgen für die räumliche Trennung der Moleküllkerne voneinander, und an der „Außenhülle“ befindliche Alkylketten sorgen für eine gute Löslichkeit der Moleküle. Dendrimere sind im Allgemeinen dreidimensionale Strukturen, der Kern ist in allen Raumrichtungen von Dendronen umgeben.

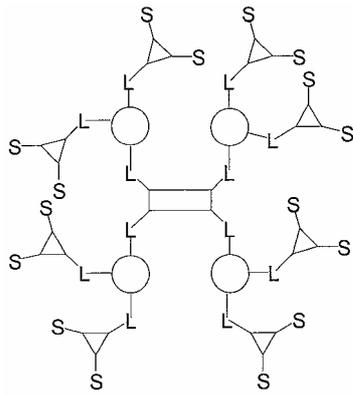


Abbildung 2.2: Schematische Struktur eines Dendrimers zweiter Generation. Das Rechteck stellt den Farbstoffkern dar. Die erste Dendrongeneration ist durch Kreise, die zweite durch Dreiecke gekennzeichnet. Sie sind durch Verbindungsgruppen  $L$  miteinander verknüpft, an der Oberfläche sitzen Oberflächengruppen  $S$ . Aus [16].

## 2.2 Photophysik konjugierter Systeme

### 2.2.1 Grundlegende Prozesse in isolierten Molekülen

Zu den wichtigsten Methoden zur Untersuchung der Eigenschaften von Molekülen und Polymeren zählen die Messung von stationären Absorptionsspektren sowie von Anregungs- und Emissionsspektren in Photolumineszenz. Dabei wird das Messsignal über Zeiträume von (wenigstens) Millisekunden integriert, eine zeitliche Auflösung findet nicht statt. Entsprechend handelt es sich um Methoden, die die Gleichgewichtseigenschaften der untersuchten Materialien charakterisieren.

Bei der Aufnahme von Absorptionsspektren, auch UV-Vis-Spektren genannt, wird die Lichtintensität eines Referenzstrahles mit der durch die Probe abgeschwächten Intensität spektral aufgelöst verglichen. Aus den Intensitäten von Referenz- und Probenstrahl kann die Absorption bei Zugrundelegen des Lambert-Beerschen Absorptionsgesetzes

$$(1) \quad I(x) = I_0 \exp\{-\alpha cx\}$$

bestimmt werden: Die Intensität  $I(x)$  nach der Probe der Dicke  $x$  ergibt sich aus der Ausgangsintensität  $I_0$  (bzw. der Referenzintensität) und sinkt exponentiell mit steigender molarer Extinktion  $\alpha$ , molarer Konzentration  $c$  und Probendicke. Die Formel gilt so für Lösungen, im Fall von einkomponentigen Filmen ist die Angabe einer molaren Konzentration nicht sinnvoll. Entsprechend wird der gesamte Exponent zur sogenannten Extinktion bzw. optischen Dichte zusammengefasst. Die in dieser Arbeit gezeigten Spektren stellen jeweils die dekadische Extinktion (Absorbanz) dar, da diese in der Literatur weiter verbreitet ist. Ist die Extinktion in Abhängigkeit von der Schichtdicke bekannt, kann aus Absorptionsspektren auch die Schichtdicke von Filmen bestimmt werden.

Die Struktur von Absorptions- und Emissionsspektren lässt sich für einzelne Chromophore mit Hilfe des Jablonski-Diagrammes beschreiben. Es ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Befindet sich das Molekül im Grundzustand, ist nur das unterste elektronische Niveau ohne Schwingungsanregung besetzt. Grund dafür ist, dass für die Anregung von Molekülschwingungen einige 100 meV notwendig sind, bei Raumtemperatur aber nur eine mittlere thermische Energie von 25 meV zur Verfügung steht. Da sich in diesem Grundzustand die Elektronen im selben Niveau befinden, müssen sie nach der Pauli-Regel einen entgegengesetzten Spin aufweisen. Der Gesamtspin ist damit Null, es handelt sich um einen Singulettzustand, der mit  $S_{0,0}$  bezeichnet wird.

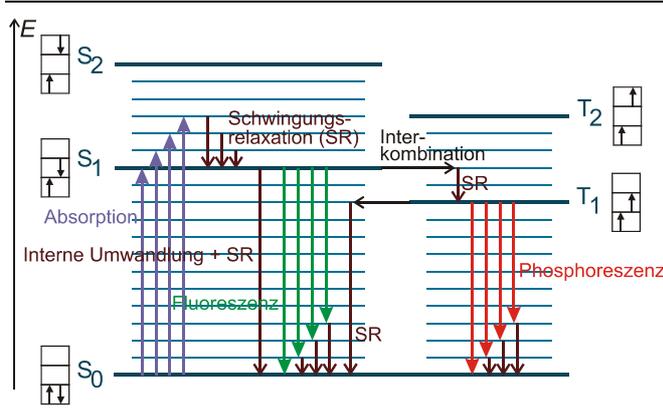


Abbildung 2.3: Schematisches Jablonski-Diagramm. Es sind elektronische Singulett- und Triplettzustände mit den dazugehörigen Schwingungsniveaus gezeichnet. Die Pfeile kennzeichnen mögliche Übergänge (siehe Text). In den Boxen ist die Verteilung der Elektronen nach dem Pauli-Schema dargestellt.

Photonen entsprechender Energie können nun zu elektronischen Anregungen führen. Bei den hier betrachteten Materialien sind dafür Photonenenergien von einigen Elektronenvolt notwendig, also im sichtbaren und nahen UV-Bereich. Da der Elektronenspin sich dabei nicht ändert, bleibt man im Singulettssystem. Zusätzlich zur rein elektronischen Anregung werden auch Molekülschwingungen angeregt, es erfolgt also ein Übergang  $S_{0,0} - S_{n,v}$ , wobei  $n$  das elektronische und  $v$  das Schwingungsniveau des Endzustandes kennzeichnen. Die angeregten Molekülschwingungen relaxieren sehr schnell strahlungslos, indem sie Energie in die Translation, Rotation und Schwingung von Nachbarmolekülen übertragen, bis das Schwingungsgrundniveau des ersten elektronisch angeregten Zustandes  $S_{1,0}$  erreicht ist. Jetzt sind mehrere Desaktivierungsprozesse möglich: Zum einen kann es zu interner Konversion kommen, dem Wechsel aus dem Schwingungsgrundniveau der ersten elektronisch angeregten Zustandes in ein hoch angeregtes Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes. Dieser Übergang erfolgt isoenergetisch, die Schwingungsenergie des Moleküls wird anschließend über Schwingungsrelaxation an die Umgebung abgegeben. Eine weitere, im Allgemeinen die gewünschte, Desaktivierung ist die Fluoreszenz, der strahlende Übergang  $S_{1,0} - S_{0,v}$  unter Aussendung von Photonen. Wird dabei nicht der Schwingungsgrundzustand erreicht, erfolgt danach Schwingungsrelaxation. In Abbildung 2.3 wird deutlich, dass die Fluoreszenzenergien maximal so groß wie die kleinste Absorptionsenergie sein können. Im Allgemeinen bildet die Fluoreszenz ein Spiegelbild zur Absorption, wo bei die Spiegelung im Idealfall am 0-0-Übergang erfolgt. (Die Übergänge werden dabei nach den beteiligten Schwingungsniveaus bezeichnet.) In der Realität liegt der 0-0-Übergang der Fluoreszenz jedoch leicht rotverschoben zum 0-0-Übergang der Absorption. Diese Verschiebung wird Stokesverschiebung genannt und ist zum Teil darauf zurückzuführen, dass die Energie des angeregten Zustandes vor der Reemission z.B. durch Polarisierung der Umgebung leicht abgesenkt wird.

Ändert sich der Spin des Elektrons im  $S_{1,0}$ -Zustand, kommt es zur isoenergetischen Interkombination (*intersystem crossing*), dem Wechsel aus dem Singulett- ins Triplettssystem der Molekülanregungen. Hier sind die Spins der Elektronen ungepaart, als Resultat ergibt sich ein nicht verschwindender Gesamtspin. Nach dem Wechsel ins Triplettssystem kommt es zunächst wieder zur Schwingungsrelaxation, bis der Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Triplettzustandes  $T_{1,0}$  erreicht wird. Um von hier aus mittels Phosphoreszenz  $T_{1,0} - S_{0,v}$  strahlend zu relaxieren, ist wiederum eine Änderung des Elektronenspins notwendig. Da der Übergang wieder in verschiedene Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes führt, weisen Phosphoreszenz- und Fluoreszenzspektrum einer Substanz dieselbe Bandenstruktur auf.

Die Bezeichnung „Triplet“ deutet an, dass dieser Zustand im Normalfall dreifach entartet ist. Wirkt ein Magnetfeld auf die Probe, so wird die Entartung aufgehoben, die Phosphoreszenzlinie spaltet abhängig von der Stärke des Magnetfeldes in ein Linientriplett auf. Grund ist die Wechselwirkung von Magnetfeld und Elektronenspin. In Abbildung 2.4 sind die vier möglichen Kombinationsmöglichkeiten der Elektronenspins schematisch zusammengestellt. Während die Einzelspins in den ersten drei Fällen parallel zueinander liegen, sind sie im vierten Fall antiparallel ausgerichtet. Nur diese Konfiguration ist auch im Grundzustand, also wenn sich beide Elektronen im selben Orbital befinden, möglich; sie

entspricht dem Singulettzustand. In diesem Fall verschwindet der Gesamtspin  $M_S = m_{S,1} + m_{S,2}$ . In den drei anderen Fällen bleibt ein resultierender Spin zurück. Dieser Spin trägt in klassischer Betrachtungsweise ein magnetisches Moment

$$(2) \quad \mu_z = -g_e \frac{e\hbar}{2m_e} M_{S,z}$$

mit dem Landé-Faktor  $g_e$ . In einem äußeren Magnetfeld  $B_z$  hat ein solches magnetisches Moment die Energie

$$(3) \quad W = -\mu_z B_z = g_e \frac{e\hbar}{2m_e} M_{S,z} \cdot B_z.$$

Entsprechend steigt im äußeren Magnetfeld die Energie des ersten Zustandes ( $M_z = +1$ ) in Abbildung 2.4, während die des zweiten Zustandes ( $M_z = -1$ ) sinkt. Die Energie des dritten (und vierten) Zustandes mit  $M_z = 0$  wird nicht beeinflusst.

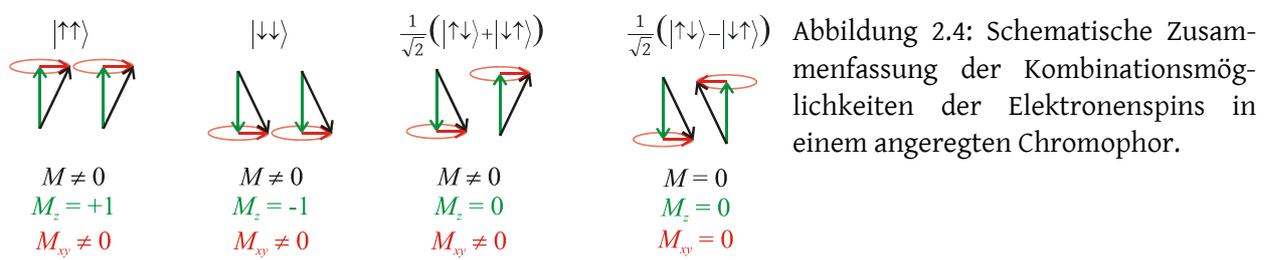


Abbildung 2.4: Schematische Zusammenfassung der Kombinationsmöglichkeiten der Elektronenspins in einem angeregten Chromophor.

Für die Deaktivierung angeregter Triplettzustände zurück zum Singulett-Grundzustand ist eine Änderung des Spins eines der beiden Elektronen notwendig, da der Grundzustand der allermeisten Substanzen ein Singulettzustand ist. Eine Ausnahme bildet hier Sauerstoff.[17] Die Spinänderung kann nicht durch Photonen ausgelöst werden. Allerdings treten im Chromophor magnetische Momente nicht nur durch den Elektronenspin auf, sondern auch durch die Bewegung des Elektrons im Orbital, also durch das Bahnmoment  $l$ . Diese Bahnbewegung erzeugt in Abhängigkeit von der Kernladungszahl  $Z$  und dem Bahnradius  $r$  ein Magnetfeld

$$(4) \quad B_l = \frac{Ze\mu_0}{4\pi r^3 m_e} l.$$

Auch dieses Magnetfeld beeinflusst die Energie des magnetischen Momentes des Elektronenspins,

$$(5) \quad W = -\mu_s B_l = \frac{Ze^2 \mu_0 \hbar}{8\pi r^3 m_e^2} m_s l.$$

Dabei ist

$$(6) \quad r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2}{Ze^2 m_e}$$

der Orbitalradius. Die Energie der Wechselwirkung zwischen Spin- und Bahndrehmoment des Elektrons ist also proportional zu  $\frac{Z^4}{n^6}$ . Hier steht  $n$  für die Hauptquantenzahl des Orbitals. Bei hoher Kernladung ist in niedrigen Orbitalen diese Spin-Bahn-Kopplung also besonders stark. Entsprechend besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass sich der Spin des Elektrons bei einem Wechsel des Orbitals (Anregungszustandes) ändert. Somit wird die Intensität der Phosphoreszenz deutlich erhöht. Da eine hohe Kernladungszahl immer mit einer großen Atommasse verbunden ist, wird Phosphoreszenz durch Spin-Bahn-Kopplung häufig als Schweratomeffekt bezeichnet.

Da in den meisten Polymeren und kleinen organischen Molekülen keine schweren Atome vorhanden sind, ist Phosphoreszenz sehr ineffizient. Sie kann aber bei tiefen Temperaturen beobachtet werden, bei denen die nichtstrahlenden Prozesse unterdrückt werden. Der wichtigste nichtstrahlende Prozess

ist eine erneute Interkombination, also eine Rückkehr ins Singulettssystem. Die Energie des  $T_{1,0}$ -Zustandes ist auf Grund der Austauschwechselwirkung niedriger als die des  $S_{1,0}$ -Zustandes: Die Gesamtwellenfunktion beider Elektronen muss antisymmetrisch sein. Da der Spinanteil im  $T_{1,0}$ -Zustand symmetrisch ist, muss der Ortsanteil antisymmetrisch sein, was insbesondere eine verschwindende Wahrscheinlichkeit für den Aufenthalt am gleichen Ort bedeutet. Die beiden das Triplet bildenden Elektronen sind damit im Mittel weiter voneinander entfernt als es im Singulettzustand (mit antisymmetrischen Spin- und damit symmetrischen Ortsanteil) der Fall wäre, so dass die Coulombabstoßung geringer ausfällt. Die geringere Energie hat zur Folge, dass die Interkombination in ein Schwingungsniveau der elektronischen Grundzustandes erfolgt, die Energie wird anschließend über Schwingungsrelaxation an die Umgebung abgegeben.

Mit dem Jablonski-Diagramm lassen sich keine Aussagen zur Übergangswahrscheinlichkeit, also der Intensität der jeweiligen Absorptions- bzw. Emissionslinien treffen. Hierfür muss das Übergangsdipolmoment und damit der Überlapp der Gesamtwellenfunktionen im Anfangs- und Endzustand des Übergangs betrachtet werden. Das Überlappungsintegral lässt sich in einen elektronischen und einen vibronischen Anteil zerlegen. Der vibronische Anteil hängt nur vom Abstand der Atomrümpfe ab; sein Quadrat wird Franck-Condon-Faktor genannt und bestimmt die Stärke des Übergangs. In Abbildung 2.5 ist das Prinzip schematisch dargestellt: Die elektronischen Übergänge finden senkrecht statt, da sie viel schneller ablaufen als die Atomrümpfe reagieren können (Franck-Condon-Prinzip). Auf Grund der Schwingungsrelaxation beginnen die Übergänge im Schwingungsgrundzustand des jeweiligen elektronischen Niveaus, am wahrscheinlichsten sind Übergänge, bei denen eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Endzustand erreicht wird.

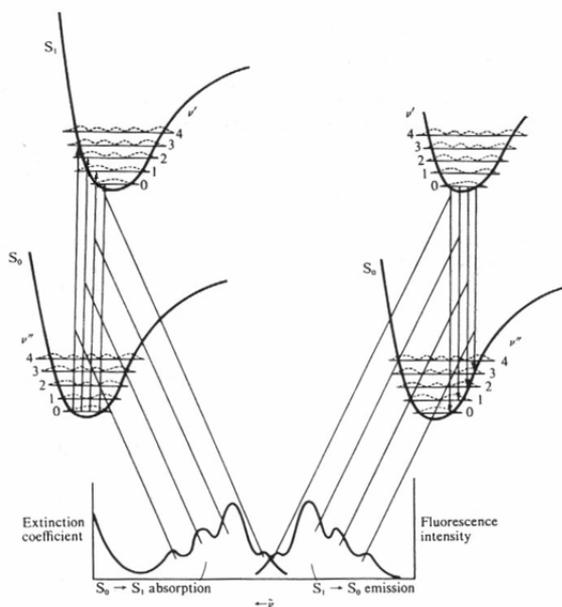


Abbildung 2.5: Vereinfachte Darstellung der Potentialkurven von Grund- und angeregtem Zustand mit Schwingungsniveaus und den jeweiligen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen. Die Abbildung wurde leicht korrigiert aus [18] übernommen.

Der angeregte Zustand eines Chromophors besteht aus einem Exziton, einem gebundenen Elektron-Loch-Paar. In anorganischen Kristallen wird zwischen stark gebundenen Frenkel-Exzitonen, deren Bindungsradius vergleichbar mit der Gitterkonstante ist, und Wannier-Exzitonen unterschieden. Bei letzteren ist der Bindungsradius, also der mittlere Abstand zwischen Elektron und Loch, um mindestens eine Größenordnung größer als die Wiederholeinheit im Kristall. Die Exzitonen können als wasserstoffähnliches Quasiteilchen aufgefasst werden und besitzen eine Bindungsenergie, die der Ionisierungsenergie des Wasserstoffes

$$(7) \quad W = -\frac{e^4 m_{eff}}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 \hbar^2}$$

entspricht. Die notwendigen Modifikationen drücken sich in der Verwendung der effektiven Masse  $m_{eff}$  des Elektrons sowie der relativen Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  aus, da der Kristall als homogenes Dielektrikum,

in dem sich das Exziton befindet, aufgefasst werden kann. Die weiteren Größen sind wie beim Wasserstoffatom die Elementarladung  $e$ , Vakuumdielektrizitätskonstante  $\epsilon_0$  und Plancksches Wirkungsquantum  $2\pi\hbar$ . [18,19]

Auch in ungeordneten organischen Medien treten Exzitonen auf. Grund ist die wegen der niedrigen Dielektrizitätszahl relativ große Coulomb-Bindungsenergie der gebildeten Elektron-Loch-Paare, die im Bereich einiger Zehntel Elektronenvolt liegt. [20-23] Die stark gebundenen Exzitonen sind damit mit Frenkel-Exzitonen vergleichbar, Elektron und Loch befinden sich dabei auf demselben Chromophor. Schwächer gebundene, über mehrere Moleküle verteilte Exzitonen sind als *charge-transfer*-Zustände schon zu den intermolekularen Anregungen zu zählen.

## 2.2.2 Intermolekulare Anregungen

Die Beschreibungen aus Kapitel 2.2.1 gelten so nur für isolierte Chromophore. Das können Moleküle in der Gasphase oder in verdünnten Lösungen sein. Bei höheren Konzentrationen, also geringen Abständen zwischen den Molekülen, werden diese sich gegenseitig beeinflussen. Zu Wechselwirkungen kann es zwischen gleichartigen sowie unterschiedlichen Molekülen kommen. Auch Polymere bilden immer „Ketten von Chromophoren“, die je nach Länge des Segmentes unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. [24,25]

Eine Anregung kann dazu führen, dass einer der beteiligten Ladungsträger auf ein benachbartes Molekül übertragen wird, ohne dass das Exziton aufgebrochen wird. Wegen des stattfindenden Ladungstransfers wird der so geformte Zustand auch *charge transfer exciton* oder CT-Exziton genannt. CT-Exzitonen werden vor allem in Mischsystemen aus zwei verschiedenen Substanzen gefunden. [18,19] Der Abstand zwischen Elektron und Loch ist ein- oder zweimal so groß wie die Abstände zwischen den Molekülen, CT-Exzitonen bilden damit eine Zwischenstufe zwischen Frenkel- und Wannier-Exzitonen. Zustände mit *charge-transfer*-Charakter können auch in Molekülkomplexen auftreten, wie sie in dieser Arbeit zum Beispiel als Phosphoreszenzfarbstoffe zu finden sind.

In Lösungen und dünnen Filmen kann es im angeregten Zustand auch zur Bildung von Exzimeren oder Exziplezen kommen. Dabei handelt es sich um angeregte Zustände, die über zwei Moleküle verteilt sind. Sind die beiden Moleküle gleichartig, so spricht man von Exzimeren (von *excited state dimer*), bei unterschiedlichen Molekülen wird der Zustand Exziplez (von *excited state complex*) genannt. Die Bildung findet statt, wenn das angeregte Molekül durch Dimerisierung bzw. Komplexbildung seine Energie verringern kann. Der Zerfall des Zustandes findet dann bei niedrigeren Energien statt als für das Exziton bei isolierten Molekülen beobachtet werden. Da Exzimeren und Exziplezen keinen gebundenen Grundzustand aufweisen, ist die Emission breitbandig und unstrukturiert. [19,26] Der angeregte Zustand ist über zwei (oder mehr [27]) Moleküle verteilt. Dabei ist es nicht möglich, Elektron und Loch jeweils getrennt einem der beteiligten Moleküle zuzuordnen, es wird ein gemeinsamer Zustand gebildet.

Ein Material, in dem intermolekulare Anregungen stark ausgeprägt sind, ist Poly(*N*-vinylkarbazol) (PVK). In reinen Filmen wird Exzimeremission bei etwa 410 nm beobachtet. [28,29] Die Zugabe von Oxadiazolen zur Verbesserung des Elektronentransports (siehe Kapitel 3.1.2) führt zur Ausbildung von PVK-Oxadiazol-Exziplezen, deren Emission weiter rotverschoben ist. [30] Dieses gut charakterisierte Material kann damit als Beispiel für die wechselseitige Beeinflussung von elektronischen und optischen Eigenschaften dienen.

## 2.2.3 Anregungstransfer

Ist der Abstand zwischen Molekülen gering, so kann die Anregungsenergie zwischen ihnen transferiert werden. Dafür kommen mehrere Prozesse in Frage.

Zwischen gleichartigen Molekülen können Exzitonen ohne Energieverlust transferiert werden. Der Prozess läuft bei Raumtemperatur stochastisch als Diffusion zwischen benachbarten Molekülen ab. Auf Grund der hohen Bindungsenergie ist die Diffusionslänge jedoch gering. Sie beträgt ca. 10 nm.[31-33]

Die Anregungsenergie kann auch zwischen unterschiedlichen Molekülen transferiert werden. Liegt die Energie des Zielzustandes dabei unter der des Ausgangszustandes, so findet der Transfer freiwillig statt, ansonsten muss er aktiviert werden. Wenn der energetische Unterschied im Bereich der thermischen Energie liegt, so kann er trotzdem sehr effizient sein. Zur Beschreibung des Anregungstransfers werden vor allem zwei Prozesse verwendet: Förster- und Dextertransfer. Für effizienten Förstertransfer ist ein spektraler Überlapp der Donatoremission mit der Akzeptorabsorption notwendig. Bildlich gesprochen emittiert der Donator ein Photon, das vom Akzeptor sofort absorbiert wird, so dass sich der ursprünglich angeregte Donator nach dem Transfer im Grundzustand befindet und der Akzeptor angeregt wurde. Das ausgetauschte Photon ist jedoch ein „virtuelles Photon“, das nicht real existiert. Der Förstertransfer ist eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung und als solche recht langreichweitig. Die Förstertransfertrate zwischen isolierten Donatoren und Akzeptoren ist als

$$(8) \quad k_F = \frac{1}{\tau} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6$$

gegeben, wobei  $\tau$  die Lebensdauer des ungestörten Donators,  $R$  der Donator-Akzeptor-Abstand und  $R_0$  der Försterradius ist.[34,35] Der Försterradius ist dabei der Donator-Akzeptor-Abstand, bei dem der Anregungstransfer vom Donator zum Akzeptor und die ungestörte Fluoreszenz des Donators gleich wahrscheinlich werden. Der Försterradius

$$(9) \quad R_0^6 = \frac{9000 \ln 10}{128 \pi^5} \frac{\kappa^2 \varphi_{\text{host}}}{N_A n^4} J$$

kann aus der Photolumineszenzeffizienz des Donators  $\varphi_{\text{host}}$ , dem Brechungsindex  $n$  des Mediums und dem spektralen Überlapp

$$(10) \quad J = \int i_E(\tilde{\nu}) \alpha(\tilde{\nu}) \frac{d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^4}$$

zwischen normierter Donatoremission  $i_E(\tilde{\nu})$  und dekadischer Akzeptorextinktion  $\alpha(\tilde{\nu})$  berechnet werden,  $\tilde{\nu}$  ist dabei die Wellenzahl. Die relative Lage und Orientierung der Dipole zueinander wird über den Faktor  $\kappa$  berücksichtigt. In dünnen Filmen ist zu beachten, dass die Donatoren und Akzeptoren nicht isoliert sind, um jeden Donator befindet sich eine große Anzahl von Akzeptoren. Die Transfertrate muss dann durch Integration über das Filmvolumen bestimmt werden. Die notwendigen Beziehungen werden in Kapitel 5.2 hergeleitet.

Eine zweite Möglichkeit der Übertragung von Anregungsenergie von einem Molekül auf ein benachbartes ist der Dextertransfer. Dabei handelt es sich nicht um eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung, sondern um den Austausch von Elektronen. Der Spin des so übertragenen Exzitons bleibt dabei erhalten. Für den Transfer ist ein Überlapp der beteiligten Molekülorbitale von Donator und Akzeptor notwendig. Dieser Überlapp nimmt exponentiell mit dem Abstand ab, für die Transfertrate gilt

$$(11) \quad k_D = \hbar P^2 J \exp\left\{-\frac{2R}{L}\right\}$$

mit der Konstanten  $P$ , dem spektralen Überlapp  $J$  aus (10) sowie dem Bohrradius  $L$ .[36] Der Bohrradius beschreibt dabei den Überlapp der Orbitale von Donator und Akzeptor. Auf Grund seiner kurzen Reichweite wird der Dextertransfer in fluoreszenten Systemen oft vom Förstertransfer überlagert. Von Bedeutung ist er beim Transfer von Triplettexzitonen. Diese können nicht per Förstertransfer übertragen werden, da zumindest die (gedachte) Absorption des Akzeptors im Singulettssystem stattfindet. Beim Dextertransfer bleibt dagegen der Gesamtspin des Exzitons erhalten.

Eine weitere Möglichkeit des Anregungstransfers ist die Paarvernichtung von Exzitonen. Sie tritt bei genügend hohen Exzitondichten sowohl bei Singulett- als auch bei Triplett-Exzitonen auf. Auf Grund der allgemein kurzen Zerfallsdauer von Singulett-Exzitonen ist sie dort jedoch von untergeordneter Bedeutung, eine größere Rolle spielt sie bei Triplett-Exzitonen. Hier führt die Wechselwirkung zweier Triplett-Exzitonen immer dazu, dass eines der Moleküle in den elektronischen Singulett-Grundzustand übergeht. Es kommt also immer zum Verlust eines Exzitons, also von mindestens 50% der Anregungsenergie. Die dabei freiwerdende Energie wird auf das andere Exziton übertragen, so dass ein hoch angeregtes Singulett- oder Triplett-Exziton entsteht. Dieses relaxiert schnell in den ersten angeregten Zustand, wo es entweder als verzögerte Fluoreszenz oder Phosphoreszenz zerfällt.[18,19,37]

## 2.3 Elektrolumineszenz

Die hier verwendeten Polymere sind Halbleiter. Klassische (anorganische) Halbleiter sind in ihren elektronischen Eigenschaften dadurch gekennzeichnet, dass sie (bei  $T = 0\text{ K}$ ) ein voll besetztes Valenzband und ein leeres Leitungsband besitzen. Die Bandlücke, in der sich keine erlaubten Zustände befinden, beträgt wenige Elektronenvolt. Werden Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband angeregt, so sind sie dort frei beweglich, da viele Zustände gleicher Energie zum Transport zur Verfügung stehen. Im Valenzband hinterlassen die angeregten Elektronen freie Plätze, Defektelektronen oder Löcher genannt. Auch im Valenzband können sich die verbleibenden Elektronen über die frei gewordenen Zustände bewegen. Es ist üblich, diese Bewegung als die Bewegung des Loches, also eines Quasiteilchens mit der effektiven Masse des fehlenden Elektrons und positiver Ladung zu beschreiben.

Während niedermolekulare organische Halbleiter häufig in kristalliner Form vorliegen und so, wenn auch schmale, Bänder ausbilden, sind Polymere zumeist ungeordnete Materialien. Hier bilden sich nie Bänder, da eine Grundvoraussetzung, die periodische Kristallstruktur, nicht gegeben ist. Trotzdem zeigen sie viele charakteristische Eigenschaften von kristallinen Halbleitern, so dass sie oft mit denselben Begriffen beschrieben werden.

Die elektronische Struktur einzelner organischer Moleküle lässt sich in Form von Molekülorbitalen berechnen. Eine Methode ist die der linearen Kombination der Atomorbitale zu Molekülorbitalen (LCAO-MO). Die paarweise Besetzung der Molekülorbitale führt zu einem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO, *highest occupied molecular orbital*), das vollständig gefüllt ist. Das nächsthöhere, unbesetzte Molekülorbital (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*) liegt bei halbleitenden Polymeren (und Molekülen) einige Elektronenvolt höher. HOMO und LUMO werden im Allgemeinen mit dem bindenden  $\pi$ - und dem antibindenden  $\pi^*$ -Orbital gleichgesetzt. Die Kombination von HOMO, LUMO und der Lücke zwischen beiden erinnert stark an Valenzband, Leitungsband und Bandlücke anorganischer Halbleiter. Und tatsächlich lassen sich ähnliche Effekte beobachten: Die Substanzen absorbieren Licht einer Wellenlänge, die der „Bandlücke“ zwischen HOMO und LUMO abzüglich der Exzitonbindungsenergie entspricht. Diese Bindungsenergie ist wegen der niedrigen Dielektrizitätszahlen (etwa 3,5) organischer Halbleiter größer als in anorganischen Halbleitern und beträgt einige Zehntel Elektronenvolt. Durch Energiezufuhr z.B. durch ein externes elektrisches Feld können die Exzitonen jedoch in frei bewegliche Ladungsträger getrennt werden, so dass ein Photostrom fließt. Umgekehrt gelingt auch die Injektion von Ladungsträgern in die Molekülorbitale. Deren Rekombination über den Zwischenschritt der Exzitonbildung führt zu Emission von Photonen der entsprechenden Energie. Hier ist die hohe Exzitonbindungsenergie sogar von Vorteil, da so die strahlende Rekombination verstärkt wird. Unter Verwendung von nur einem Ladungsträgertyp lassen sich Feldeffekttransistoren konstruieren, die allerdings im Gegensatz zu ihren anorganischen Pendanten nicht in Inversion, sondern in Anreicherung betrieben werden.

Diese einfache Betrachtung vernachlässigt allerdings, dass Ladungstransport nicht über angeregte Moleküle, sondern über geladene anionische bzw. kationische Zustände stattfindet. Damit sind die Transportzustände für Elektronen und Löcher nicht LUMO und HOMO neutraler Moleküle, sondern die

entsprechenden Orbitale der geladenen Molekülonen. Ein Maß für die entsprechenden Energien sind das Ionisationspotential bzw. die Elektronenaffinität neutraler Moleküle. Die Gleichsetzung mit HOMO und LUMO ist zwar unsauber, hat sich im allgemeinen Sprachgebrauch aber durchgesetzt.

Um einen makroskopischen Transport zu gewährleisten, ist es notwendig, dass die Ladungsträger von Chromophor zu Chromophor transportiert werden. Im Fall anorganischer Halbleiter ist dies durch die Bänder gewährleistet, die es in amorphen Polymeren explizit nicht gibt. Hinzu kommt noch, dass Polymere als Kette von Chromophoren unterschiedlicher Länge aufzufassen sind. Nach dem einfachen Modell des Teilchens in einem Kastenpotential ergibt sich, dass die Energie der erlaubten Zustände mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. Für den Ladungsträgertransport zwischen den Chromophoren müssen die entsprechenden Molekülorbitale überlappen. Der Transport ist nicht mehr bandartig, sondern ein Hüpfprozess der Ladungsträger in einem System mit räumlicher und energetischer Unordnung.[38] Der Unterschied zum Bandtransport wird vor allem in temperaturabhängigen Messungen deutlich, die in dieser Arbeit jedoch nicht diskutiert werden sollen. Aus diesem Grund kann der Transport (vereinfacht) als bandartiger Transport mit geringer Ladungsträgerbeweglichkeit angesehen werden.

Elektrolumineszenz in organischen Materialien wurde erstmals im Jahr 1963 von Pope *et al.* in Anthrazen-Einkristallen berichtet.[5] An die mikrometerdicken Kristalle musste eine hohe Spannung von 400 V angelegt werden, die Emissionsintensität war gering. In den folgenden zwanzig Jahren entwickelte sich das Forschungsgebiet langsam. 1987 schließlich stellten Tang und VanSlyke bei Eastman Kodak eine organische Dünnschicht-Leuchtdiode vor.[6] Die Diode bestand aus zwei Schichten kleiner organischer Moleküle, die über Indium-Zinn-Oxid (ITO) als Anode und eine Magnesium-Silber-Legierung als Kathode kontaktiert wurden. Als Emitter und Elektronentransporter diente  $\text{Alq}_3$ , das bis heute als ein „Arbeitspferd“ der niedermolekularen organischen LEDs bezeichnet werden kann. Die Autoren beobachteten grüne Emission, die bei einer Spannung von 2,5 V einsetzte und unter 10 V eine Leuchtdichte von  $100 \text{ cd/m}^2$  erreichte. Der verwendete Aufbau – Glassträger, ITO als transparente Anode, eine oder mehrere niedermolekulare bzw. polymere Schichten und metallische Kathode – ist bis heute prinzipiell unverändert. Er ist in Abbildung 2.6 skizziert. Auch polymere Leuchtdioden, wie sie 1990 erstmals präsentiert wurden,[7] folgen diesem Aufbau. Entsprechend sind auch die in dieser Arbeit hergestellten Leuchtdioden strukturiert.

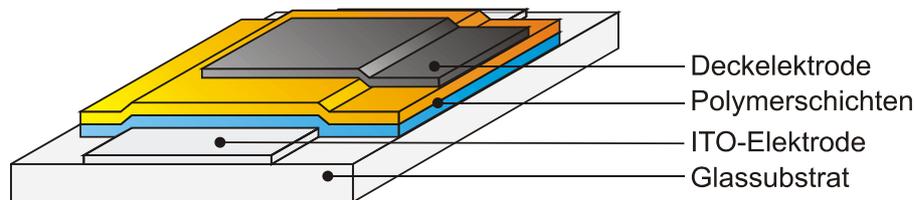
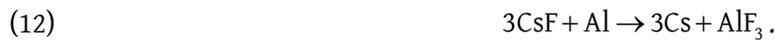


Abbildung 2.6: Aufbau einer organischen Dünnschicht-Leuchtdiode. Das Glassubstrat dient als Träger, prinzipiell wären auch andere transparente Materialien verwendbar. Indium-Zinn-Oxid (ITO) dient auf Grund seiner hohen Austrittsarbeit als Anode, außerdem ist es transparent und dient der Lichtauskopplung. Die verschiedenen Polymerschichten, hier sind zwei gezeichnet, können bei Verwendung geeigneter Lösungsmittel übereinander abgeschieden werden. Die Deckelektrode aus einem Metall mit niedriger Austrittsarbeit (z.B. Kalzium) dient als Kathode. Sie wird ggf. von einem weiteren Metall (z.B. Aluminium) gegen Oxidation geschützt. Die ganze Probe kann durch Verkapselung (nicht gezeichnet) gegen Sauerstoff und Wasser isoliert werden.

### 2.3.1 Elektroden und inneres Feld

In Polymeren gibt es üblicherweise keinen p-n-Übergang wie in der anorganischen Elektronik, der die Stromrichtung vorgibt. Der Stromfluss wird durch die Wahl der Elektroden vorgegeben. Die lochinjizierende Anode sollte eine Austrittsarbeit besitzen, die so groß oder größer als die HOMO-

Energie des Materials ist, die elektroneninjizierende Kathode entsprechend eine Austrittsarbeit, die so groß oder kleiner als die LUMO-Energie des Materials ist. Für die Anoden wird allgemein Indium-Zinn-Oxid (ITO, Austrittsarbeit ca. 4,8 eV) als transparente Elektrode zur Lichtauskopplung verwendet. Auch Gold mit einer Austrittsarbeit von 5,1 eV wäre geeignet, ist jedoch nur in dünnen Schichten transparent. Für die Kathode kann Aluminium oder Silber (Austrittsarbeit 4,3 eV) verwendet werden, beide Metalle führen jedoch zu hohen Injektionsbarrieren. Aus diesem Grund wird häufig Kalzium (Austrittsarbeit 2,9 eV) verwendet, das zum Schutz vor Oxidation mit einer Aluminium-Schutzschicht überzogen wird. Noch bessere Ergebnisse werden mit dünnen Schichten von Fluoriden der Alkalimetalle, z.B. CsF, zwischen Polymer und Aluminiumkathode erreicht. Die Fluoride zersetzen sich bei Kontakt mit Aluminium bzw. Kalzium entsprechend der Reaktion



Das freigesetzte Cäsium mit einer Austrittsarbeit von (2,0...2,1) eV dotiert die Polymer-Kathoden-Grenzfläche und verringert so die Injektionsbarriere für Elektronen.[39-42]

Die Lage der Energieniveaus von Anode, Polymer und Kathode ist in Abbildung 2.7 (a) vor dem Kontakt und (b) nach dem Kontakt dargestellt. Nach dem Kontakt gleichen sich die Fermi-niveaus der Elektroden durch Ladungsträgeraustausch an. Im Polymer bildet sich ein internes Feld, das sogenannte *built-in potential*. Injizierte Ladungsträger würden sofort wieder in die Elektroden zurückfließen, es findet also keine Injektion statt. Das innere Feld kann z.B. in Solarzellen genutzt werden, um durch Absorption gebildete Exzitonen in freie Ladungsträger aufzutrennen. Wird die Kathode relativ zur Anode negativ gepolt, so wird das interne Feld kompensiert. In Abbildung 2.7 (c) ist der Fall gezeigt, in dem das äußere Feld das interne Feld gerade ausgleicht. HOMO und LUMO sind wieder flach. Wird das äußere Feld weiter erhöht, neigen sich HOMO und LUMO genau in die entgegengesetzte Richtung (Abbildung 2.7 (d)). Es fließt ein Strom, da nun injizierte Ladungsträger zum gegenüberliegenden Kontakt driften. Wird die Kathode positiv gepolt, so wird das interne Feld verstärkt. Zusammengefasst ergibt dieses Verhalten eine diodenartige Strom-Spannungs-Kennlinie.

Oft liegen die Austrittsarbeiten der verwendeten Elektroden nicht bei den gewünschten Energie, die Anode hat häufig eine zu niedrige und die Kathode eine zu hohe Austrittsarbeit. In diesem Fall kommt es zur Ausbildung von Injektionsbarrieren, die durch entsprechend erhöhte Betriebsspannungen überwunden werden müssen. Sie sind in der Abbildung mit  $\Delta W_h$  und  $\Delta W_e$  für die Injektion von Löchern und Elektronen gekennzeichnet. Die Verwendung von organischen Zwischenschichten kann die Barrieren reduzieren, indem die Ladungsträger stufenweise ins aktive Material injiziert werden.

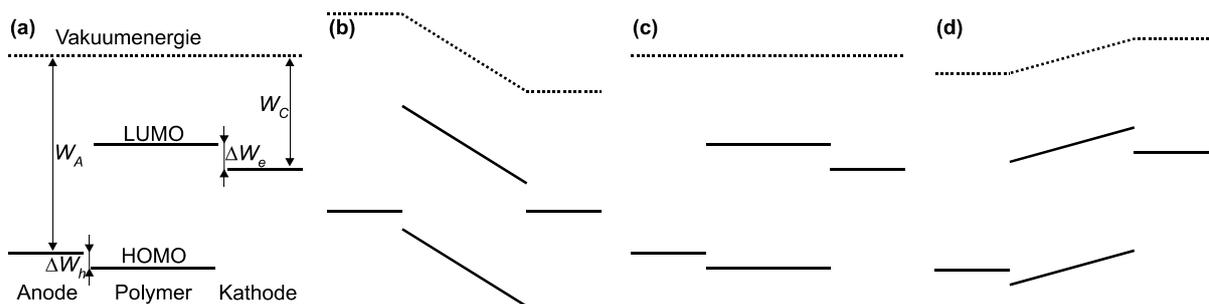


Abbildung 2.7: Energieniveauschemas für organische Leuchtdioden. (a) Situation vor dem Kontakt, die Austrittsarbeiten von Anode und Kathode sind durch  $W_A$  und  $W_C$  gekennzeichnet. (b) Situation im Kontakt ohne äußeres Feld, (c) das äußere Feld entspricht dem internen Feld, (d) das äußere Feld ist größer als das interne. Die Injektionsbarrieren für Löcher und Elektronen sind durch  $\Delta W_h$  und  $\Delta W_e$  gekennzeichnet.

In Leuchtdioden sind folgende Schritte von Bedeutung: Die Injektion der einzelnen Ladungsträger, ihr Transport im Material, die Rekombination der Ladungsträger zu Exzitonen, der Zerfall des Exzitons und die Emission des Photons aus der Probe.

### 2.3.2 Ladungsträgerinjektion und -transport

Injektion und Transport der Ladungsträger können wie oben erwähnt auf Basis des Bandmodells oder genauer auf Basis der Molekülorbitale erklärt werden. Im Bandmodell kann die Injektion als Tunnelvorgang durch eine dreieckige Barriere am Kontakt (Fowler-Nordheim-Tunneln [43]) oder als thermionische Emission der Ladungsträger aus der Elektrode in die Transportzustände (Schottky-Richardson-Injektion) aufgefasst werden. Richtiger wäre die Betrachtung der Injektion von einem Metall in ein energetisch und räumlich ungeordnetes System von Transportzuständen.[38,44] Auf die Injektion soll hier nicht weiter eingegangen werden, wichtig ist nur das naheliegende Ergebnis, dass die Injektion von Ladungsträgern mit steigender Barrierenhöhe erschwert wird.

In organischen Halbleitern stehen nur wenige, durch die thermische Energie bei Raumtemperatur generierte, intrinsische Ladungsträger zur Verfügung, die zu einem ohmschen Verhalten führen würden. Außerdem ist die Beweglichkeit injizierter Ladungsträger auf Grund der nicht existenten bzw. schmalen Bänder sehr gering. Bei geringen Injektionsbarrieren werden so mehr Ladungsträger injiziert als „abtransportiert“ werden können. Das führt dazu, dass die Ladungsträger in Kontaktnähe akkumuliert werden. Es bildet sich ein Raumladungsfeld aus. Das elektrische Feld ist nicht mehr konstant über die gesamte Probendicke. Es gelten jedoch weiterhin die Ladungsträgererhaltung  $j(x) = \text{konstant}$  und das ohmsche Gesetz  $j = ne\mu E$  für den Fall eines reinen Elektronenstroms mit der Stromdichte  $j$ , Ladungsträgerdichte  $n$ , Elementarladung  $e$ , Beweglichkeit  $\mu$ , und dem elektrischen Feld im Halbleiter  $E$ . Die Ladungsträgerdichte folgt aus der Poissongleichung

$$(13) \quad \frac{dE}{dx} = \frac{en}{\epsilon_0 \epsilon_r}.$$

Einsetzen ins ohmsche Gesetz liefert unter Berücksichtigung der Ladungsträgererhaltung und Trennung der Variablen

$$(14) \quad E^2 = \frac{2jx}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu}.$$

Die über dem Halbleiter abfallende Spannung ergibt sich aus

$$(15) \quad U = \int_0^d E dx = \int_0^d \sqrt{\frac{2jx}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu}} dx$$

und damit

$$(16) \quad j = \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{9 U^2}{8 d^3}$$

für den einfachsten Fall ohne Fallenzustände im Halbleiter. Es kommt also zum raumladungsbegrenzten Stromfluss (SCLC, *space-charge limited current*), der Strom hängt quadratisch vom externen Feld ab. In unipolaren Proben kann aus der Kennlinie die Ladungsträgerbeweglichkeit bestimmt werden. Flache Fallen reduzieren die Anstieg, da ins Ohmsche Gesetz nur freie Ladungen eingehen. Für ein diskretes Fallenniveau erhält man

$$(17) \quad j = \theta \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{9 U^2}{8 d^3}$$

mit dem Anteil freier Ladungsträger  $\theta$ . Wenn alle Fallen gefüllt sind, steigt der Strom sprunghaft auf einen höheren Wert. Aus der Sprungspannung kann die Fallendichte bestimmt werden.[18]

### 2.3.3 Ladungsträgerrekombination

Leuchtdioden sind bipolare Bauteile, die freien Elektronen und Löcher rekombinieren zunächst zu Exzitonen, die anschließend strahlend zerfallen können. Die Exzitonbildungsrate ist durch

$$(18) \quad \Gamma = \gamma_R np$$

gegeben. Dabei ist  $n$  die Elektronendichte,  $p$  die Lochdichte und  $\gamma_R$  der Rekombinationskoeffizient. Die Stromdichten für Elektronen und Löcher  $j_e$  und  $j_h$  sind andererseits durch

$$(19) \quad j_e = -en\mu_e E \quad \text{und} \quad j_h = ep\mu_h E$$

gegeben. Hier stehen  $\mu_e$  und  $\mu_h$  für die Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern. Daraus wird deutlich, dass  $\Gamma$  bei vorgegebenem Strom mit sinkender Ladungsträgerbeweglichkeit (Mobilität) zunimmt. Die Energie der gebildeten Exzitonen ist auf Grund der Bindungsenergie (vgl. Kapitel 2.2.1) kleiner als die Differenz der Energien von HOMO und LUMO. Die typische Diffusionslänge von Exzitonen liegt bei 10 nm,[31-33] sie sind also auf wenige Moleküle (bzw. Chromophore) lokalisiert. Für Leuchtdioden aus organischen Materialien ist dies ein großer Vorteil, da dadurch ihre Dissoziation oder Löschung an Defekten unwahrscheinlich ist. Die gebildeten Exzitonen gleichen solchen, die durch Absorption erzeugt wurden, ihr Zerfall kann entsprechend mit denselben Modellen beschrieben werden.

Die rekombinierenden Ladungsträger sind voneinander unabhängig. Auf Grund ihrer geringen Mobilität haben sie auch eine geringe freie Weglänge, so dass der coulombsche Einfangradius

$$(20) \quad r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}$$

deutlich größer als die Streulänge ist. Der Einfangradius ergibt sich einfach aus dem Abstand, bei dem die Coulombenergie der Ladungsträger im gegenseitigen Feld gleich der mittleren thermischen Energie ist. Innerhalb des Einfangradius rekombinieren die Ladungsträger miteinander, da die thermische Energie nicht mehr ausreicht, um sie zu trennen. Die Rekombination der Ladungsträger ist ein zufälliger Prozess: Die Ladungsträger driften auf Grund der Coulomb-Anziehung aufeinander zu. Zur Vereinfachung kann davon ausgegangen werden, dass sich nur ein Ladungsträger, beispielsweise das Loch, im Feld des anderen, stationären Ladungsträgers bewegt. Die relevante Beweglichkeit ist dann die Summe der Einzelbeweglichkeiten von Elektron und Loch. Der Lochstrom, den das Elektron beim Einfangradius anzieht, ist dann

$$(21) \quad j = ep(\mu_e + \mu_h)E = ep(\mu_e + \mu_h) \frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_c^2}$$

Die Kugelfläche, durch die der Strom fließt, ist  $4\pi r_c^2$ , so dass für den gesamten Lochstrom zu einem Elektron

$$(22) \quad i = \frac{e^2 p}{\epsilon_0 \epsilon_r} (\mu_e + \mu_h)$$

gilt. Berücksichtigen der Elektronendichte und vergleichen mit (18) liefert schließlich den Langevin-Rekombinationskoeffizienten

$$(23) \quad \gamma_R = \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} (\mu_e + \mu_h),$$

bei bekannter Mobilität kann also die Rekombinationsrate berechnet werden. Umgekehrt kann aus dem bekannten Rekombinationskoeffizienten auf die Summenmobilität der Ladungsträger geschlossen werden.[18]

### 2.3.4 Ladungsträgerdynamik in Mehrkomponentensystemen

Wie in anorganischen Halbleitern können in organischen Halbleitern durch Dotierung Fallenzustände eingeführt werden. Dazu werden Substanzen verwendet, deren Molekülorbitale höhere oder niedrigere Energien aufweisen als die Matrix. Liegt das Ionisationspotential der eindotierten Substanz bei geringerer Energie als in der Matrix, so handelt es sich um einen Fallenzustand für Löcher.

Substanzen mit höherer Elektronenaffinität als der Matrix bilden Elektronenfallen. Eine Substanz kann dabei bei entsprechender Lage der Niveaus auch Elektronen- und Lochfalle zugleich sein. Je größer der energetische Unterschied der jeweiligen Niveaus, desto „tiefer“ ist die Falle, einmal gefangene Ladungsträger können schwerer wieder befreit werden.

Durch das Vorhandensein von Fallenzuständen wird die Ladungsträgerdynamik in der Polymerschicht beeinflusst. Der Transport findet nicht mehr allein durch Hüpfen zwischen benachbarten Molekülen statt. Hinzu kommt der Einfang von Ladungsträgern in entsprechende Fallenzustände. Die weiteren Prozesse hängen von der Natur der Fallen ab. Bei „reinen“ Fallenzuständen können die Ladungsträger mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit wieder aus der Falle befreit werden, die benötigte Energie wird durch die thermische Energie zur Verfügung gestellt. Während die Ladungsträger gefangen sind, sind sie unbeweglich und können zur Ausbildung von Raumladungsfeldern beitragen. Bei konstanter Stromdichte können damit das Gleichgewicht bzw. die Dichten aller Ladungsträger beeinflusst werden. Auch die in dieser Arbeit eingesetzten niedermolekularen Farbstoffe sind Fallen für mindestens einen Ladungsträgertyp. Damit ist neben den in Kapitel 2.2.3 diskutierten Möglichkeiten des Anregungstransfers auch der Einfang von Ladungsträgern auf dem Farbstoff mit anschließender direkter Exzitonbildung auf dem Farbstoff möglich. Dabei kommt zum Tragen, dass durch die Coulomb-Anziehung auch der Ladungsträgertyp, für den der Farbstoff keine Falle darstellt, auf das Molekül übertragen werden kann. Anschließend kann das gebildete Exziton zerfallen, so dass neben der thermischen Befreiung ein weiterer Mechanismus zum Entleeren der Fallen hinzukommt.

Fallenzustände können die Ladungsträgerdynamik also auf vielfältige Weise beeinflussen. Unter bestimmten Bedingungen lässt sich ihr Einfluss jedoch in einfachen Modellen erfassen. So werden in den Kapiteln 4 und 5 jeweils angepasste Systeme von Rategleichungen aufgestellt, um Aussagen über die Besetzung der Fallenzustände im Gleichgewicht zu gewinnen. Das ist möglich, wenn die Einfang- und Befreiungsraten sowie Rekombinationskoeffizienten als konstant zu betrachten sind. Mit Hilfe der Gleichgewichtsbesetzung kann dann das Emissionsverhalten erklärt werden. In Kapitel 6 wird die Dynamik der Ladungsträger zeitaufgelöst untersucht. Hier dient das Schildkraut-Modell zur Beschreibung der Vorgänge.[45,46] Die Bedingungen, unter denen das Modell anwendbar ist, werden in den jeweiligen Kapiteln separat diskutiert.

### 2.3.5 Effizienz von Leuchtdioden

Elektronen und Löcher sind jeweils Fermionen mit halbzahligen Spin. Die Injektion von Ladungsträgern an den gegenüberliegenden Elektroden kann als unkorreliert angenommen werden. Die Rekombination zu Exzitonen findet vornehmlich auf Grund der Coulomb-Anziehung der Ladungsträger statt, Singulett- und Triplett-Exzitonen sollten sich dabei mit gleicher Wahrscheinlichkeit bilden. Bei der Rekombination zu Exzitonen ergeben sich so eine Kombination mit Gesamtspin  $S=0$  und drei Kombinationen mit  $S=1$ . In Abbildung 2.4 wurden die vier Kombinationsmöglichkeiten bereits skizziert. Nur im Fall von  $S=0$  handelt es sich um ein Singulettexziton, das über Fluoreszenz strahlend zerfallen kann. Die drei anderen Fälle sind Triplettexzitonen, bei denen sich für den strahlenden Zerfall über Phosphoreszenz der Spin ändern muss. Da in Polymeren von einer unkorrelierten Injektion und Rekombination der Ladungsträger auszugehen ist, besitzen alle Exzitonen die gleiche Bildungswahrscheinlichkeit, es bilden sich Singulett- und Triplettexzitonen im Verhältnis 1:3. Bei typischen konjugierten Polymeren ist auf Grund des Fehlens schwerer Atome die Spin-Bahn-Kopplung gering und nur Singulett-Exzitonen zerfallen strahlend. Daher führt nur ein Viertel der injizierten Ladungsträger auch zur Emission von Photonen.

Die gebildeten Exzitonen sind, wie erwähnt, identisch mit solchen, die durch Photoanregung erzeugt werden und zerfallen auch gleichartig. Demzufolge ist die Photolumineszenzeffizienz  $\varphi_{PL}$  der Polymere von Bedeutung für die Effizienz der Leuchtdiode. Auch der Anteil der Ladungsträger  $\varphi_r$ , die überhaupt

zu Exzitonen rekombinieren spielt eine Rolle, so dass sich die gesamte interne Quantenausbeute in Elektrolumineszenz zu

$$(24) \quad \eta_{\text{int,EL}} = \varphi_s \varphi_r \varphi_{\text{PL}}$$

ergibt. Dabei steht  $\varphi_s$  für den Anteil der strahlend zerfallenden Exzitonen, entsprechend  $\frac{1}{4}$  für Fluoreszenzemitter und 1 für Triplettmitter mit hoher Spin-Bahn-Kopplung, bei denen auch gebildete Singulettexzitonen ins Triplettssystem transferiert werden.

Das Verhältnis von 1:3 zwischen Singulett- und Triplettexzitonen wurde für niedermolekulare organische Leuchtdioden bestätigt.[47] In Polymeren können die Elektronen- und Lochwellenfunktion schon vor der Exzitonbildung überlappen, so dass die Bildung von Singulettexzitonen unter Umständen bevorzugt wird.[48-51] Auch wenn dadurch der Anteil von Singulettexzitonen größer als 25% sein kann, stellt die Ausbeutung von Triplettexzitonen für strahlende Übergänge doch einen wichtigen Beitrag zur Effizienzverbesserung dar. In konjugierten Polymeren kommen im Allgemeinen vor allem vergleichsweise leichte Atome mit entsprechend geringer Spin-Bahn-Kopplung vor (siehe Kapitel 2.2.1). Eine effiziente Phosphoreszenz ist damit bei Raumtemperatur nicht möglich. Allerdings zeigen (niedermolekulare) Komplexe mit schweren Atomen wie zum Beispiel Iridium und Platin effiziente Phosphoreszenz, wobei die Farbe und Lebensdauer der Emission durch die Wahl der Liganden beeinflusst werden kann.[52-54] Schon kurz nach der Demonstration der ersten phosphoreszenten Leuchtdiode auf Basis kleiner Moleküle wurden auch elektrophosphoreszente LEDs auf Polymerbasis vorgestellt und seither intensiv erforscht.[55-57]

Nach der Erzeugung eines Photons muss dieses noch aus der Leuchtdiode in die Umgebung transmittiert werden. Hier wirkt sich aus, dass Polymere im Allgemeinen einen Brechungsindex aufweisen, der höher als der des meist als Substrat verwendeten Glases ist. Daher kommt es sowohl an der Polymer-Glas-Grenzfläche als auch an der Glas-Luft-Grenzfläche zu Totalreflexion und Wellenleitereffekten. In erster Näherung ist dann das Verhältnis aus der Zahl nach außen emittierter Photonen zu der Zahl intern erzeugter Photonen, die sogenannte Auskoppelleffizienz, gleich  $\varphi_a = \frac{1}{2n^2}$ . [58] Dabei ist  $n$  der Brechungsindex des Polymerfilms.

Die mehrfache interne Reflexion und Streuung sorgt gleichzeitig dafür, dass organische Leuchtdioden gute Lambertsche Strahler sind. Der Lichtstrom in alle Richtungen ist gleich groß. Das ist für die Anwendung in Anzeigeelementen ein großer Vorteil gegenüber Flüssigkristallen und anorganischen LEDs, da es nicht zu Farbverfälschungen oder einer starken Abnahme der Bildhelligkeit kommt.

Für Anwendungen ist die Leistungseffizienz  $\eta_p$  von Leuchtdioden relevant. Sie ist als die emittierte Lichtleistung pro zugeführter elektrischer Leistung definiert. Für monochromatisches Licht kann sie über

$$(25) \quad \eta_p = \frac{h\nu}{eU} \eta_{\text{ext,EL}}$$

aus der Quanteneffizienz  $\eta_{\text{ext,EL}} = \eta_{\text{int,EL}} \varphi_a$  berechnet werden, wobei  $h\nu$  die Energie der Photonen und  $U$  die angelegte Spannung bedeuten. Organische Leuchtdioden sind jedoch keine monochromatischen Emittoren. Experimentell ist es daher oft einfacher, den Strahlungsfluss  $\Phi_E$  einer LED zu bestimmen und diesen durch die zugeführte elektrische Leistung zu teilen. Der Strahlungsfluss kann aus geeignet kalibrierten Spektren gewonnen werden, so dass sich die Leistungseffizienz zu

$$(26) \quad \eta_p = \frac{\Phi_E}{P_{el}} = \frac{\int \varphi_{E,\lambda} d\lambda}{I \cdot U}$$

mit der spektralen Strahlungsleistungsdichte  $\varphi_{E,\lambda}$  und dem fließenden Strom  $I$  ergibt.

Der Zusammenhang zwischen radiometrischen und photometrischen lichttechnischen Größen wird in Kapitel 2.4 diskutiert, auch auf [59] und [60] sei an dieser Stelle verwiesen. Aus den gemessenen Spektren lässt sich auch zurück auf die Quantenausbeute schließen.

## 2.4 Exkurs: Farbe

Die Farbe einer Lichtquelle kann auf verschiedene Weisen beschrieben werden. Die spektrale Verteilung wird je nach verwendetem Messsystem als „Intensität“ in Intervallen konstanter Wellenlängen- oder Energiebreite gemessen. Im Rahmen dieser Arbeit kommen nur Gittermonochromatoren zum Einsatz, die das einfallende Licht als Funktion seiner Wellenlänge beugen. Damit wird das Licht in Intervalle konstanter Wellenlänge zerlegt. Die Intervallbreite ist durch die Eingangsspalte festgelegt. Bei den Lumineszenzspektrometern ist sie einstellbar und wurde in der Regel zwischen 3 nm und 10 nm spektrale Spaltbreite eingestellt. An den OceanOptics-Spektrometern ist sie fest vorgegeben und beträgt 1 nm.

Eine weitere Variationsmöglichkeit besteht bei der Wahl der Ordinatenachse. Physikalisch wandeln die verwendeten Detektoren (Photomultiplier bzw. CCD) die einfallenden Photonen in eine dazu proportionale Anzahl Elektronen (also einen Strom) um. Dabei ist zu beachten, dass jeder Detektor eine spektrale Empfindlichkeit aufweist, also die Effizienz der Umwandlung von Photonen in Elektronen von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes abhängt. Diese spektrale Empfindlichkeit muss durch Korrekturmessungen berücksichtigt werden. Über die Wahl der Korrekturfunktion kann die Ordinatenachse z.B. auf die spektrale Strahlungsdichte ( $W/sr/nm$ ), spektrale Lichtstärkedichte ( $lm/sr/nm$ ) oder auch die spektrale Photonendichte ( $1/s/sr/nm$ ) skaliert werden. Die hier verwendeten Korrekturfunktionen ergeben Werte, die proportional zur spektralen Strahlungsdichte sind. Dabei handelt es sich um eine radiometrische Größe. Aus ihr kann bei Kenntnis der Messgeometrie auf die elementaren Prozesse in der Leuchtdiode geschlossen werden und beispielsweise die Quantenausbeute berechnet werden.

Für praktischen Anwendungen sind photometrische Größen von Bedeutung, die berücksichtigen, dass das menschliche Auge ebenfalls ein „Messgerät“ für Lichtintensitäten und Farben ist, dass über eine eigene spektrale Empfindlichkeit verfügt. Die maximale Empfindlichkeit liegt im grünen Spektralbereich bei 555 nm, sie beträgt 683 lm/W. Durch Gewichtung der radiometrischen Strahlungsleistungsdichte (gemessen in  $W/nm$ ) mit der wellenlängenabhängigen Empfindlichkeitskurve (dargestellt in Abbildung 2.8) erhält man die photometrischen Lichtstromdichte (gemessen in  $lm/nm$ ). Lichtstrom und andere photometrische Größen wie Lichtstärke (gemessen in der SI-Grundeinheit cd) und Leuchtdichte (Lichtstärke pro Fläche,  $cd/m^2$ ) berücksichtigen, dass das menschliche Auge blaues und rotes Licht schlechter sieht als grünes Licht. Um denselben Helligkeitseindruck im blauen wie im grünen zu erreichen, ist also eine viel höhere radiometrische Strahlungsdichte nötig.

Im Auge befinden sich drei Zapfentypen, die jeweils im blauen, grünen und roten Spektralbereich empfindlich sind. Die (statistisch ermittelten) Empfindlichkeitskurven, welche ebenfalls in Abbildung 2.8 dargestellt sind, bilden die Grundlage für die Beschreibung des Farbeindrucks, den das menschliche Auge wahrnimmt. In dieser Arbeit kommt das System der Farbkoordinaten der *Commission Internationale de l'Eclairage* zum Einsatz, das erstmals im Jahr 1931 aufgestellt wurde und CIE 1931 genannt wird. Es geht vom Farbeindruck eines Objektes aus, das  $2^\circ$  des Blickwinkels eines Beobachters ausfüllt. Um die Farbkoordinaten zu bestimmen, wird die spektrale Strahlungsdichte jeweils mit den Empfindlichkeitskurven gewichtet und integriert. Die erhaltenen Werte  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  werden anschließend normiert, indem jeder Wert durch die Summe aller drei Werte dividiert wird. Man erhält die Farbkoordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$ . Für sie gilt  $x+y+z=1$ , so dass die Angabe der Koordinaten  $(x,y)$  ausreichend ist. Die Information über die Helligkeit des Objektes geht durch die Normierung verloren, da der Farbeindruck für das Auge von der Helligkeit unabhängig ist. Verschiedene spektrale Verteilungen können zu denselben Farbkoordinaten führen, die Beziehung ist nicht eindeutig. Farben, die trotz unterschiedlicher spektraler Zusammensetzung dasselbe Farbempfinden hervorrufen, heißen Metamere.

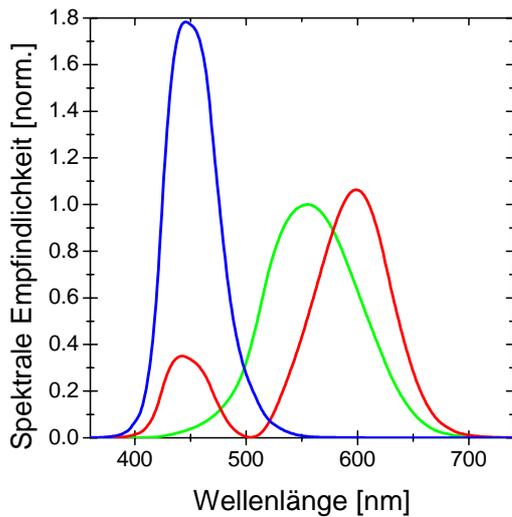


Abbildung 2.8: Spektrale Empfindlichkeitskurven der blau-, grün- und rottempfindlichen Zapfen des menschlichen Auges. Die grüne Kurve entspricht der „allgemeinen“ Empfindlichkeitskurve des helladaptierten menschlichen Auges, die zur Umrechnung zwischen photometrischen und radiometrischen Größen verwendet wird.[59]

Der komplette Farbraum des Standardbeobachters ist in Abbildung 2.9 gezeigt. Reine Spektralfarben liegen auf dem geschwungenen Rand der Kurve. Je breiter die Emission wird, desto mehr rückt sie in Richtung des Weißpunktes bei (0,33;0,33). Durch Mischung zweier Farben kann jeder Farbort auf der Geraden zwischen den Farbkoordinaten der reinen Farben erreicht werden. Bei Verwendung dreier reiner Farben kann entsprechend das aufgespannte Dreieck abgedeckt werden. Genau dieses Prinzip wird seit den 1950er Jahren im Farbfernsehen verwendet, indem je ein roter, grüner und blauer Farbstoff zu unterschiedlich starker Emission angeregt werden. Bei Flüssigkristallbildschirmen wird dagegen zunächst weißes Licht durch Farbfilter in die drei Grundfarben zerlegt und diese dann mit Flüssigkristallen in der Intensität variiert. Bei der Verwendung von Leuchtdioden können direkt einfarbige Emittoren verwendet werden, daher entfallen die effizienzmindernden Farbfilter. Natürlich ist es durch die Mischung dreier Farben, und seien sie noch so rein, nicht möglich, den kompletten Farbraum abzudecken; Anzeigen füllen immer nur einen mehr oder weniger großen Teil des Farbraumes aus.

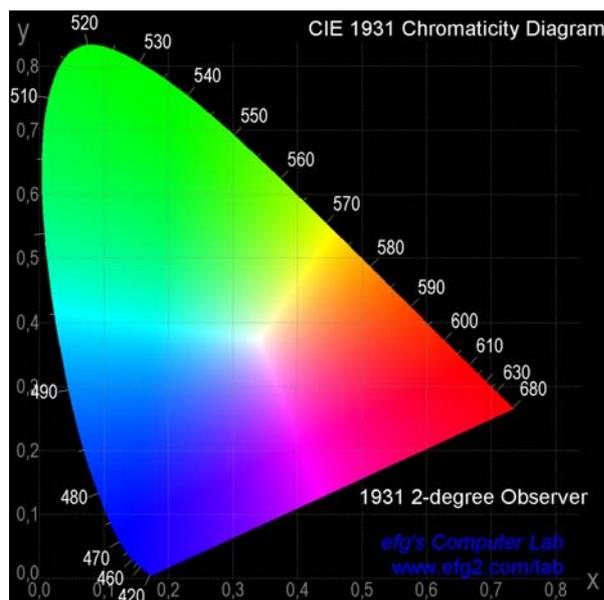


Abbildung 2.9: Farbdigramm des CIE-1931-Standardbeobachters.

Nach dem Mischprinzip ist es ausreichend, für weiße Emission einen „himmelblauen“ und einen „orangenen“ Emittoren im richtigen Verhältnis zu kombinieren, um reines Weiß mit Farbkoordinaten

(0,33;0,33) zu erreichen. Betrachtet man aber das Spektrum, wird sich herausstellen, dass gerade der Spektralbereich, in dem die Augen am empfindlichsten sind, nämlich der grüne, nicht abgedeckt wird. Das hat zur Folge, dass Objekte, die von einer solchen Lichtquelle angestrahlt werden, nicht natürlich aussehen. Hier kommt der *color rendering index* CRI zum Tragen, der ein Maß dafür ist, wie genau die Lichtquelle den Farbeindruck angestrahler Objekte im Vergleich zur Beleuchtung mit Sonnenlicht reproduziert. Sonnenlicht hat dabei als Ideal einen CRI von 100. Weiße Lichtquellen aus nur zwei monochromen Emittieren werden aus den oben genannten Gründen keinen hohen CRI erreichen, dafür sind wiederum drei Emitter notwendig. Die Bezeichnung Emitter ist dabei nicht mit Substanz gleichzusetzen, es können natürlich auch Effekte wie Exzimeremission ausgenutzt werden, wobei ohne eine weitere Substanz eine dritte emittierende Spezies erzeugt wird. Im übrigen haben beispielsweise Leuchtstoffröhren einen recht niedrigen CRI, weshalb dieses Licht durch einen zu großen Blauanteil oft als „kalt“ empfunden wird.

## 3 Materialien und verwendete Messmethoden

### 3.1 Verwendete Materialien

#### 3.1.1 Polyfluoren

Polyfluoren (PF), genauer Poly(9,9-dialkylfluoren), ist ein seit etwa 15 Jahren bekanntes hocheffizientes, blau emittierendes Polymer. Die Grundstruktur einer Wiederholeinheit ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Das Material gehört zur Klasse der *rigid-rod*-Polymere, die Verbrückung der Phenylringe über ein Kohlenstoffatom in 9-Position sorgt für eine planare Wiederholeinheit. Die Emission hat ihr Maximum bei etwa 420 nm, Die Photolumineszenzquantenausbeute in Lösung beträgt knapp 80%.<sup>[61,62]</sup> In dünnen Filmen beträgt sie immer noch 55%.<sup>[63]</sup>

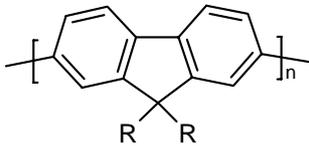


Abbildung 3.1: Strukturformel von Polyfluoren. Die Alkylketten in 9-Position sind durch R abgekürzt.

Es sind verschiedene Seitenketten, hier durch R gekennzeichnet, möglich. Diese dienen zunächst dazu, die Löslichkeit des Polymers in organischen Lösungsmitteln zu verbessern. Da die 9-Position nicht zum konjugierten System gehört, beeinflusst die Länge bzw. Struktur der Seitenketten die elektronischen und optischen Eigenschaften der Hauptkette nicht direkt. Allerdings wirkt sich die Art der Seitenketten auf die Konformation der Hauptketten im festen Zustand aus, was sich ebenfalls durch spektrale Änderungen manifestiert. So führen lange, lineare Seitenketten zur Ausbildung von zwei Phasen, der ungeordneten, glasartigen  $\alpha$ -Phase sowie einer geordneten  $\beta$ -Phase. In der  $\beta$ -Phase planarisieren die Hauptketten, so dass sich eine smektische Struktur ausbildet: Schichten, in denen die Hauptketten nebeneinander „gestapelt“ sind, werden durch Schichten der Seitenketten voneinander getrennt (siehe Abbildung 3.2).<sup>[64,65]</sup> Kürzere, verzweigte Seitenketten dagegen verhindern die Ausbildung solcher Strukturen. Die Hauptketten planarisieren nicht, stattdessen bewirken verzweigte Seitenketten, dass sich die Hauptkette zu einer Helix formt, aus der die Seitengruppen herausragen. Daraus resultiert im Film eine Struktur „haariger Stäbchen“ (*hairy rods*, Abbildung 3.3), deren konjugierte Kerne durch die Alkyl-Seitenketten voneinander isoliert sind.<sup>[66,67]</sup>

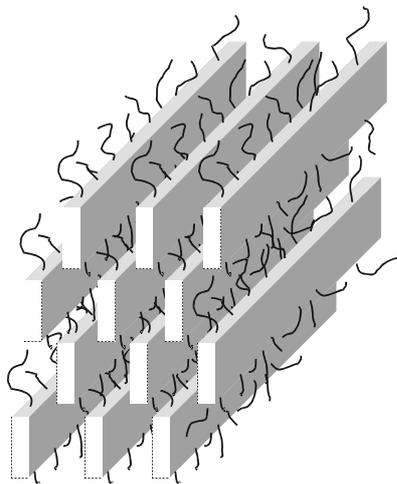


Abbildung 3.2: Packung von Polyfluorenen mit linearen Seitenketten: In der sogenannten  $\beta$ -Phase planarisieren die Hauptketten und bilden Schichten, die durch die Seitenketten voneinander getrennt sind.

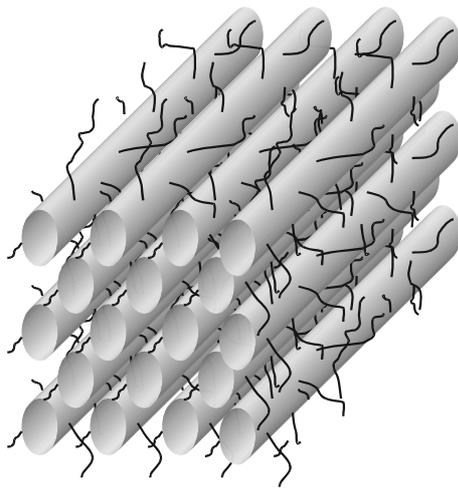


Abbildung 3.3: Packung von Polyfluorenen mit verzweigten Seitenketten: Die Hauptketten bilden Helizes (hier als Zylinder angedeutet), die durch die Seitenketten voneinander getrennt werden.

Eine herausragende Eigenschaft vieler Polyfluorene ist die Ausbildung einer thermotrop-flüssigkristallinen Phase.[68] Daher lassen sie sich auf geeigneten Orientierungsschichten ausrichten. Das kann verwendet werden, um etwa polarisiert emittierende Leuchtdioden oder polarisationsempfindliche Photodetektoren herzustellen.[69-71]

### 3.1.2 Poly(N-vinylkarbazol) und Oxadiazole

Ein Großteil der hier vorgestellten Messungen wurde an Mischsystemen durchgeführt, deren polymere Basis Poly(N-vinylkarbazol) (PVK) bildet. Dieses Polymer besteht aus einer nichtkonjugierten Hauptkette (Polyethen bzw. Polyvinyl) mit Karbazoleinheiten als Seitengruppe. Die Struktur ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die folgende Zusammenfassung der relevanten Eigenschaften gibt gleichzeitig einen Einblick in die vielfältigen Möglichkeiten, wie die Bestandteile von Mischfilmen wechselwirken können.

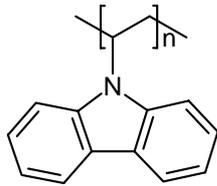


Abbildung 3.4: Strukturformel von Poly(N-vinylkarbazol).

Die Eigenschaften von PVK werden schon seit 1957 erforscht. Zunächst ging es um seine Eigenschaften als Photoleiter, die es für einen Einsatz in Kopiergeräten prädestinieren. Dabei stellte sich heraus, dass die Eigenschaften von PVK durch gezielte Beimischung von niedermolekularen Substanzen, im Fall der Photoleitung durch Trinitrofluorenon (TNF), verbessert werden konnten.[18] Auch in photorefraktiven Systemen wird PVK als Matrix- und Transportpolymer eingesetzt.[72-74]

Als nichtkonjugiertes Polymer weist PVK eine relativ hohe Bandlücke auf. In reinen PVK-Filmen kommt es zur Ausbildung von Exzimeren, die zu einer breiten und unstrukturierten Emission bei etwa 410 nm führen.[28,29] Die hohe Bandlücke ermöglicht die Verwendung von PVK als Matrix für Leuchtdioden mit niedermolekularen Emittern. Da auch die Triplettenergie entsprechend groß ist, können auch phosphoreszente Emittter verwendet werden. Leuchtdioden auf PVK-Basis mit eingemischten niedermolekularen Emittern wurden über das gesamte Spektrum demonstriert.[75-80] Die Triplettenergie von isoliertem PVK liegt wie die von einzelnen Karbazolmonomeren bei 3,0 eV.[81,82] Im Film bilden sich allerdings Triplettexzimeren, deren Energie bei 2,5 eV [28,83] und damit zu niedrig liegt, um auf blaue Triplettmitter transferiert werden zu können. Umgekehrt können Triplettts im blauen Spektralbereich nicht vom Farbstoff, auf dem sie gebildet wurden, auf (reines) PVK transferiert

werden, da Exzimer keinen gebundenen Grundzustand besitzen. Daher können sie nicht direkt, sondern nur über die höherenergetische Monomeranregung gebildet werden.

PVK ist ein guter Lochleiter. In Leuchtdioden sind jedoch auch Elektronen zu transportieren. Dazu werden oft Oxadiazolverbindungen beigemischt. Die Strukturen von zwei Beispielen sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Hier wird zumeist 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD) verwendet. Insbesondere für phosphoreszente Leuchtdioden hat sich eine Mischung von PVK mit 30 m% PBD bewährt.[53,77,79,84-88] In Mischfilmen aus PVK und Oxadiazolen bildet sich ein Exziplezstand, in Elektrolumineszenz wird zusätzlich die Bildung eines Elektroplexes diskutiert.[30] Das Emissionsmaximum des PVK:PBD-Exziplezes liegt bei 425 nm. Da auch Exzipleze keinen gebundenen Grundzustand aufweisen, kann ein auf einem beigemischten Farbstoff gebildetes Exziton nicht zurück auf die Matrix transferiert werden. Das wurde in PVK:PBD-Filmen gezeigt, denen ein Pyrazoloquinolin-Farbstoff beigemischt wurde. Dort bildet der Farbstoff eine tiefe Elektronen Falle in der Matrix, die Exzitonbildung findet direkt auf dem Pyrazoloquinolin statt. So konnte die Emission des Gesamtsystems sogar zu kürzeren Wellenlängen verschoben werden, da es nicht möglich ist, die Anregungsenergie vom Farbstoffmolekül direkt auf einen PVK:PBD-Exziplez zu transferieren.[89]

Bei der Verwendung von phosphoreszenten Farbstoffen ist die Triplettenergie des Elektronentransporters von Bedeutung. Im PBD liegt sie bei 2,46 eV.[90] Diese Energie ist geringer als die blau emittierender Phosphoreszenzfarbstoffe. Dadurch wird ein die Effizienz der Leuchtdiode beeinträchtigender Triplett-Transfer vom Farbstoff auf das PBD ermöglicht. Aus diesem Grund wird alternativ 2,29-(1,3-phenylen)bis(5-(4-(1,1-dimethylethyl)phenyl))-1,3,4-oxadiazol (OXD-7) verwendet, das eine Triplettenergie von 2,7 eV aufweist.[82] Der Einfluss der verschiedenen Oxadiazole auf das Emissionsverhalten eines blauen Phosphoreszenzemitters wird auch in Kapitel 7.4 diskutiert.[9]

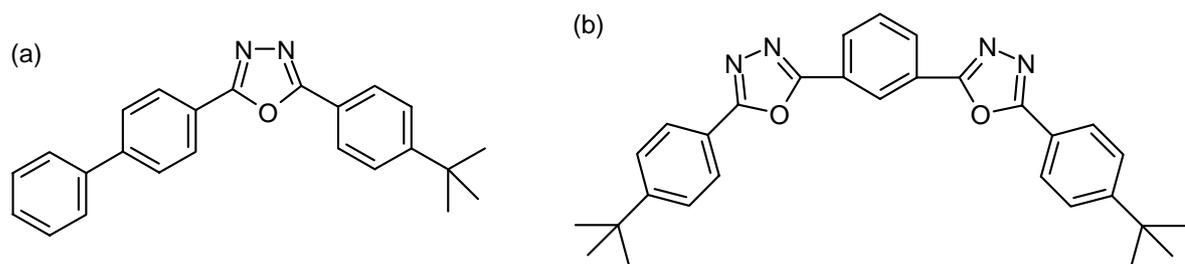


Abbildung 3.5: Zwei Oxadiazolverbindungen, die zur Verbesserung des Elektronentransports zu PVK gegeben werden: (a) 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD), (b) 2,29-(1,3-phenylen)bis(5-(4-(1,1-dimethylethyl)phenyl))-1,3,4-oxadiazol (OXD-7).

### 3.1.3 Phosphoreszenzfarbstoffe

Um die Emission aus Triplettzuständen heraus ausnutzen zu können, werden der polymeren Matrix Phosphoreszenzfarbstoffe beigemischt. Dabei handelt es sich um niedermolekulare Komplexe mit schweren Atomen als Kern und organischen Liganden. In dieser Arbeit werden Iridium-Komplexe verwendet. Sie zeichnen sich durch eine hohe Effizienz, kurze Abklingzeiten und recht gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus. Die Emissionsfarbe kann durch die Wahl der Liganden beeinflusst werden.[77] Dabei verschiebt sich der Ursprung der Emission mit zunehmender Übergangsenergie von einem stärker liganden-zentrierten  $\pi-\pi^*$ -Triplett zu einem *charge-transfer*-Zustand vom Metallion zum Liganden (MLCT-Zustand).[52,54] Die effiziente Interkombination zum Singulett-Grundzustand wird durch die Anwesenheit des Iridiumatoms ermöglicht. Zudem findet eine schnelle Interkombination angeregter Singulettzustände zum niedrigsten Triplett-niveau statt, so dass im Idealfall alle angeregten Zustände zu Phosphoreszenz führen. Nur in diesem Fall kann in Gleichung (24) der Wert 1 für den Anteil strahlend zerfallender Exzitonon angenommen werden. Die verwendeten Farbstoffe für den grünen, roten und blauen Spektralbereich sind in Abbildung 3.6 zusammengefasst.

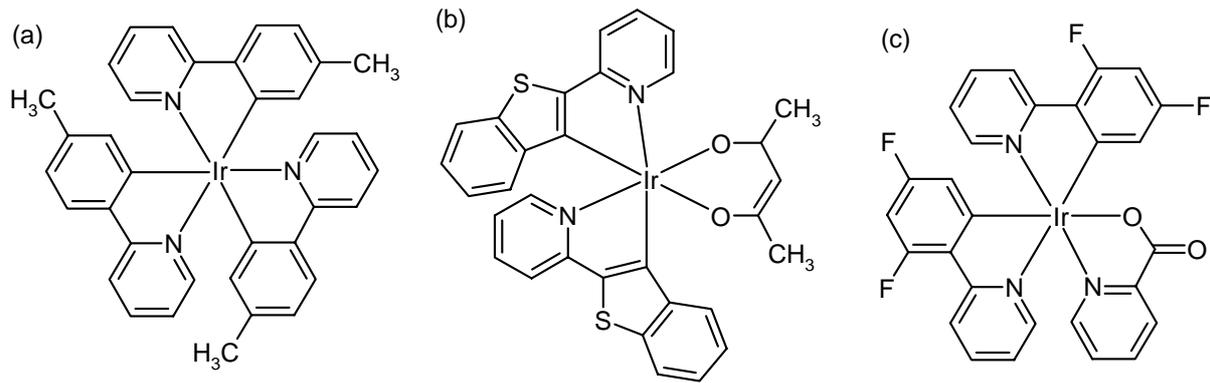


Abbildung 3.6: Die verwendeten Phosphoreszenzfarbstoffe: (a) Iridium(III)tris(2-(4-tolyl)pyridin) ( $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ ,  $\lambda_{\text{max}} \approx 510 \text{ nm}$ ), (b) Iridium(III)bis(2-(2'-benzothienyl)pyridin)acetylacetonat ( $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acac})$ ,  $\lambda_{\text{max}} \approx 630 \text{ nm}$ ) und (c) Iridium(III)bis(2-(4,6-difluorophenyl)pyridin)picolinat ( $\text{FIRPic}$ ,  $\lambda_{\text{max}} \approx 470 \text{ nm}$ ).

## 3.2 Probenpräparation

### 3.2.1 Methoden zur Filmherstellung

Im Labormaßstab ist das Aufschleudern der Polymerlösung auf ein Substrat eine schnelle und einfache Methode der Probenherstellung. Dabei wird üblicherweise eine Lösung des Polymers in einem geeigneten organischen Lösungsmittel mit einer Konzentration von etwa 1 m% auf ein Substrat gegeben und dieses in schnelle (einige tausend Umdrehungen pro Minute) Rotation versetzt. Die Lösung wird gleichmäßig über das Substrat verteilt und zu einem großen Teil vom Substrat heruntergeschleudert, zurück bleibt ein dünner homogener Film des Polymers. Die Filmdicke beträgt etwa 100 nm und kann durch Variation von Lösungskonzentration und Schleudergeschwindigkeit im Bereich von einigen 10 nm bis einigen 100 nm variiert werden. Die Methode führt zu einem „Einfrieren“ eines ungeordneten, glasartigen Zustandes, da das Lösungsmittel sehr schnell entzogen wird. Beim Verwenden von Mischsystemen ist davon auszugehen, dass die verschiedenen Anteile im Film so wie in der Ursprungslösung homogen verteilt sind und es nicht zu einer Phasenseparation kommt.

Die Herstellung von Multischichtsystemen erfordert die Verwendung von sogenannten „orthogonalen“ Lösungsmitteln, also solchen, die die jeweils darunter liegende Schicht nicht wieder auflösen. Eine Möglichkeit ist z.B. die Verwendung von polaren und unpolaren Lösungsmitteln, wobei die Auswahl jedoch dadurch begrenzt wird, dass das aufzutragende Polymer im jeweiligen Lösungsmittel löslich sein muss.

Polymere, die in ihrer Endform nicht löslich sind, können als sogenannte „Precursor“, lösliche Vorprodukte, aufgetragen werden. Nach dem Auftragen werden sie im Allgemeinen durch eine thermische Behandlung unter Abspaltung der Löslichkeitsverbessernden Gruppen in das Endprodukt konvertiert. Diese Methode wird hier z.B. für die Herstellung von Polyimid-Pufferschichten angewendet.

Polymerschichten mit einer Dicke im Bereich von Mikrometern können nicht durch Aufschleudern hergestellt werden, da man auf alle Fälle eine sehr hohe Viskosität der Lösung und damit recht viel Material benötigt. Außerdem führt die hohe Viskosität dazu, dass die Filme nicht mehr homogen werden. Hier müssen andere Herstellungsmethoden verwendet werden. Eine Möglichkeit ist das sogenannte *drop casting*, bei dem die Polymerlösung auf das Substrat gegeben wird und dann langsam

trocknet, ohne dass das Substrat bewegt wird. Um die Trocknung zu verlangsamen, wird meist in einer mit dem Lösungsmittel gesättigten Atmosphäre gearbeitet. Für Mischungen ist diese Methode nur bedingt geeignet, da durch die lange Trocknungszeit die Gefahr der Phasenseparation gegeben ist. Auch muss sichergestellt sein, dass die Lösung und das Polymer das Substrat gut benetzen, da sich sonst kein gleichmäßiger Film ausbildet.

Eine weitere Methode zur Herstellung dicker Filme ist das *melt pressing*. Die Polymermischung wird zunächst in Lösung angesetzt, dann getrocknet und anschließend über die Schmelztemperatur der Mischung erhitzt. Die erhitzte Mischung wird zwischen zwei Substrate gepresst, wobei die Filmdicke über *Spacer* eingestellt wird.

### 3.2.2 Probenherstellung durch Aufschleudern

Die meisten für diese Arbeit verwendeten Proben wurden durch Aufschleudern hergestellt. Dafür wurde zunächst eine Lösung vorbereitet. Die typische Polymerkonzentration betrug dabei zwischen 10 und 15 g/l, als Lösungsmittel diente meist Chlorbenzol bzw. Toluol. Bei einkomponentigen Lösungen wurde einfach das Polymer in der gewünschten Konzentration im Lösungsmittel gelöst. Nachdem es vollständig gelöst war, wurde es vor der Weiterverarbeitung gefiltert, um ggf. unlösliche Bestandteile zu entfernen. Als Filter wurden PTFE-Filter mit 0,2  $\mu\text{m}$  oder 0,45  $\mu\text{m}$  Porengröße verwendet. Die Lösungen für im Schleuderverfahren hergestellte Mischfilme wurden hergestellt, indem zunächst die einzelnen Komponenten in erhöhter Konzentration angesetzt und gefiltert wurden. Anschließend wurde die Mischlösung durch das Mischen der Einzellösungen in den gewünschten Volumenverhältnissen hergestellt. Um die notwendige Viskosität einzustellen, wurde ggf. noch reines Lösungsmittel zugegeben. Die Zugabe des Lösungsmittels zum Polymer und die eventuelle Herstellung der Mischlösungen erfolgte dabei in einer stickstoffgefüllten Glovebox. Alle Materialien wurden ohne weitere Reinigung verwendet, so wie sie geliefert wurden. Die Lösungsmittel stammen von Merck/VWR und Aldrich, die Lieferanten und Molekulargewichte der anderen Substanzen sind im Anhang angegeben.

Die Substrate wurden vorbereitet, indem sie nacheinander mit Aceton, Seifenlösung (Hellmanex II), Reinstwasser und Isopropanol in einer Ultraschallwanne gereinigt wurden. Glassubstrate wurden vorher noch manuell in Seifenlösung abgerieben, um Glasstaub vom Zuschnitt der Substrate zu entfernen. Für Elektrolumineszenzmessungen wurden Glassubstrate mit aufgesputtertem Indium-Zinn-Oxid (ITO, Flächenwiderstand  $< 20 \Omega/\text{sq}$ ) verwendet. Alle Substrate hatten eine Größe von etwa  $25 \times 25 \text{ mm}$ . Das ITO wurde vor der Reinigung mittels Klebestreifen und Ätzen in  $\text{HCl}:\text{FeCl}_3$ -Lösung bei  $60^\circ\text{C}$  strukturiert. Die ITO-Substrate wurden dann mit einem Sauerstoffplasma behandelt (Tepla 200-G, 2 Minuten bei 200 W) und anschließend mit PEDT:PSS (Baytron-P AI 4083, H.C.Starck, Abbildung 3.7) im Schleuderverfahren (30 Sekunden bei 3000 Umdrehungen pro Minute) beschichtet, um die Oberfläche zu glätten und die Lochinjektion zu verbessern. Die Austrittsarbeit von PEDT:PSS liegt bei etwa 5,2 eV.[91,92] Diese Schicht wurde bei  $90^\circ\text{C}$  für 30 Minuten getrocknet und war im Allgemeinen 30 nm dick.

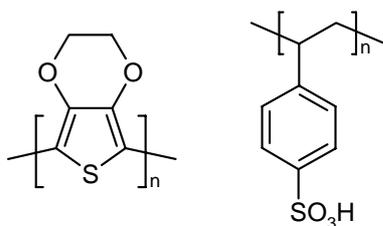


Abbildung 3.7: Chemische Struktur von Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) (PEDT) und Poly(styrolsulfonsäure) (PSS). Die Substanzen liegen in Baytron P AI4083 in einem Verhältnis von 1:6 vor, die wässrige Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 1,3 - 1,7%.[92]

Die vorbereiteten Polymerlösungen wurden in Stickstoffatmosphäre auf die Substrate geschleudert. Pro Substrat wurde 0,1 ml Polymerlösung verwendet, was auf Grund der recht geringen Viskosität und guten Benetzung der Lösungen ausreichend war, um einen homogenen Film zu produzieren. Die typische Schleudergeschwindigkeit war 2000 Umdrehungen pro Minute. Anschließend wurden die

Filme bei üblicherweise 70°C für 30 Minuten getrocknet. Die Temperatur wurde so gewählt, dass keine Komponente ihre Glasübergangs- oder Schmelztemperatur erreichte und diente vor allem dazu, das im Film verbliebene Lösungsmittel auszutreiben. Die Dicke der erhaltenen Filme betrug im Allgemeinen 70 nm.

Für einzelne Experimente wurde eine 50 nm dicke Polyimidschicht (PI-Schicht) als Isolator verwendet. Diese wurde aus dem Merck-Kit ZLI 2650 hergestellt. Das Kit enthält einen Polyimid-Precursor, der im mitgelieferten Lösungsmittel löslich ist. Die Precursurlösung kann dann wie oben beschrieben aufgeschleudert werden. Danach wird die Schicht zunächst 15 Minuten bei 80°C getrocknet und anschließend durch Erhitzen auf 300°C für zwei Stunden in unlösliches Polyimid konvertiert. Aufschleudern einer Precursurlösung mit einer Konzentration von 30 g/l bei 2000 Umdrehungen pro Minute ergibt nach dem Konvertieren Schichten von 50 nm Dicke. Auch hier wurden nach dem Lösen des Precursors alle Schritte in der Inertatmosphäre der Glovebox durchgeführt.

Zur Komplettierung der LED wurde auf die Polymerschichten eine Metallelektrode thermisch aufgedampft. Die Elektrodengeometrie wurde dabei mit Schattenmasken definiert. Die aktive Fläche der so hergestellten LEDs ergibt sich aus dem Überlapp von Anode und Kathode. Sie betrug typischerweise 0,16 cm<sup>2</sup>. Es wurde bei einem Basisdruck von unter  $4 \times 10^{-6}$  mbar gearbeitet. Je nach Polymer-system wurden Mehrschichtelektroden aus LiF (1 nm) / Ca (20 nm) / Al (100 nm), CsF (1 nm) / Al (100 nm) oder Ca (20 nm) / Al (100 nm) verwendet. Die nominale Schichtdicke der Fluoride bedeutet natürlich nicht, dass eine homogene Bedeckung mit 1 nm Dicke entsteht, wahrscheinlich bilden sich einzelne Inseln.[41] Die deponierte Masse entspricht der eines homogenen Films mit 1 nm Schichtdicke. Für Experimente, bei denen nur das elektrische Feld wichtig war, eine Ladungsträgerinjektion jedoch verhindert werden sollte, wurden Elektroden aus 100 nm Aluminium aufgedampft.

## 3.3 Untersuchungsmethoden

### 3.3.1 Absorption und Fluoreszenz

Für die Messung von Absorptionsspektren wurde ein UV-Vis-Spektrometer Perkin-Elmer Lambda 19 verwendet. Die Bezeichnung „UV-Vis“ kennzeichnet dabei den zur Verfügung stehenden Messbereich, der den sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich des elektromagnetischen Spektrums von 250 nm bis 2500 nm abdeckt. Dieser Bereich wird allerdings durch die verwendeten Substrate, Lösungsmittel und Küvetten eingeschränkt, so dass für Polymerfilme auf Glassubstraten die kurzweilige Grenze bei ca. 350 nm liegt. Unterhalb dieser Wellenlänge beginnt das Glas stark zu absorbieren. Damit sinkt die zur Verfügung stehende Intensität auch im Referenzstrahl stark ab, so dass die Polymerabsorption nicht mehr separiert werden kann.

In Photolumineszenzuntersuchungen stehen prinzipiell zwei Messmethoden zur Verfügung. Zum einen kann das Emissionsspektrum bei einer festen Anregungswellenlänge aufgenommen werden. Zum anderen kann ein sogenanntes Anregungsspektrum gemessen werden, bei dem die Emissionsintensität bei einer festen Wellenlänge in Abhängigkeit von der variablen Anregungswellenlänge gemessen wird. (Es besteht auch die Möglichkeit, beide Wellenlängen parallel zu verändern, diese Methode wird in der Arbeit jedoch nicht verwendet.) Die Messungen erfolgten mit Lumineszenzspektrometern LS-50 und LS-55 von Perkin-Elmer.

In Emissionsspektren wird die Emission der Probe bei einer festen Anregungswellenlänge aufgenommen. Durch entsprechende Wahl der Anregungswellenlänge können in Multikomponentensystemen einzelne Komponenten gezielt angeregt werden, wenn sich die Anregungsspektren der Komponenten nicht vollständig überlagern. Wird dabei die Komponente mit der höheren Absorptionsenergie angeregt, so kann es durch Energietransfer zur Anregung der Komponente mit niedrigerer

Absorptionsenergie kommen. Überlappen sich Absorptions- und Emissionsspektrum, kann es zu einer Veränderung des Emissionsspektrums durch den Post-Filter-Effekt kommen. Dabei wird das emittierte Licht vor dem Verlassen der Probe wieder reabsorbiert. Entsprechend erscheint die kurzwellige Emission scheinbar abgeschwächt. Bei geringer Probenextinktion können Filtereffekte vernachlässigt werden. Als Faustregel gilt eine dekadische Extinktion von unter 0,1 für die Gesamtprobe, unterhalb welcher Filtereffekte keine Rolle spielen.

### 3.3.2 Stationäre Elektrolumineszenz

In der Elektrolumineszenz ist zum einen die Abhängigkeit des Stromes und der Leuchtdichte von der angelegten Spannung von Interesse, und zum anderen das Spektrum des emittierten Lichtes. Aus den Strom-Leuchtdichte-Spannungs-Messungen können dann die Leuchteffizienz (ein Maß für die Quantenausbeute, gemessen in cd/A) und die Leistungseffizienz (in lm/W) berechnet werden. Bei Kenntnis der spektralen Verteilung kann auch die Quantenausbeute direkt (in Photonen pro Ladungsträgerpaar) berechnet werden.

Zur Aufnahme der Kennlinien wurde ein selbstgeschriebenes Messprogramm verwendet, das mit Hilfe eines Keithley 2400 SourceMeter sowie eines Minolta CS-100A ChromaMeter zeitgleich Strom, Leuchtdichte und CIE-1931-Farbkoordinaten in Abhängigkeit von der angelegten Spannung misst sowie die oben genannten Effizienzen berechnet. Unter Verwendung der einzugebenden Probenfläche wird ebenfalls die Stromdichte berechnet. Um die genaue spektrale Verteilung der Emission zu analysieren, wurden in unabhängigen Messungen auch die Elektrolumineszenzspektren der Dioden vermessen. Ein Keithley 2400 SourceMeter diente als Spannungs- bzw. Stromquelle. Die Spektren wurden mit einem faseroptischen CCD-Spektrometer von OceanOptics (USB2000 bzw. HR2000) aufgenommen.

### 3.3.3 Transiente Photoleitfähigkeit

Die Elektrolumineszenz wird von einer Vielzahl an Parametern beeinflusst: Injektion, Transport und Rekombination der Ladungsträger, strahlender Zerfall der gebildeten Exzitonen und abschließende Emission der Photonen aus der Probe. Für den Ladungsträgertransport sind noch weitere Prozesse wie beispielsweise der Einfang von Ladungsträgern in Fallenzustände zu berücksichtigen. Die Separation aller Vorgänge ist in einer „kompletten“ Leuchtdiode nur schwer möglich.

Eine Methode, die Ladungsträgerkinetik zu charakterisieren, ist die Untersuchung der transienten Photoleitfähigkeit. Hierbei wird eine Probe, die aus Polymermatrix, einem Farbstoff als Sensibilisator und definierten Fallen besteht, mit Lichtpulsen beleuchtet. Dadurch wird der Farbstoff angeregt und je nach energetischer Lage seiner Molekülorbitale im Vergleich zur Matrix wird eine Ladungsträgerart auf die Polymermatrix transferiert. Ein angelegtes Feld führt zu einem messbaren Photostrom durch die auf dem Polymer befindlichen freien Ladungsträger. Werden sie in Fallenzustände eingefangen, verringert sich entsprechend der Photostrom. Die Ladungsträgergeneration, ihr Einfang in Fallenzustände und die Rekombination laufen nicht gleichzeitig ab. In verschiedenen Zeitbereichen dominieren verschiedene Prozesse, die mittels zeitaufgelöster Messung des Photostroms separiert werden können.

Für die durchgeführten Messungen wurde ein Aufbau zusammengestellt, der die Messung von Photostromtransienten bei Raumtemperatur erlaubt. Zur Anregung diente ein modulierbarer Diodenlaser (Newport LQD-685-50C) mit einer Emissionswellenlänge von 685 nm und einer maximalen Ausgangsleistung von 40 mW. Der Strahldurchmesser ( $1/e^2$ ) am Probenort wurde zu 0,5 mm bestimmt. Die Modulation wurde über einen Pulsgenerator Agilent 33220A gesteuert. Eine konstante elektrische Spannung von bis zu 1000 V wurde von einer Keithley 237 High Voltage Source Measure Unit zur Verfügung gestellt. Um zu verhindern, dass ein Aufladen der Probe die Messergebnisse beeinflusst, wurde die Spannung jeweils etwa 60 s vor Messung der Transienten angelegt. Die Transienten wurden mit einem Photostromverstärker SR570 von Stanford Research Systems verstärkt und mit einem

digitalen Speicheroszilloskop Tektronix TDS210 aufgenommen. Das Auslesen der Messwerte sowie die Steuerung des Messaufbaus (insbesondere der Pulsform) erfolgte über ein selbstgeschriebenes Computerprogramm.

### 3.3.4 Transiente Phosphoreszenz

Multikomponentige Leuchtdioden bestehen aus einer Polymermatrix, die den Ladungstransport übernimmt, und eindotierten organischen Molekülen als Rekombinations- und Emissionszentren. Zur weiteren Optimierung der Transporteigenschaften werden auch noch weitere niedermolekulare Substanzen zugegeben. Die Wechselwirkung der Farbstoffmoleküle mit den weiteren Komponenten kann sehr gut mit Hilfe der transienten Photolumineszenz untersucht werden. Aus dem Abklingverhalten des Farbstoffes nach optischer Anregung in verschiedenen Medien kann auf eventuelle löschende oder emissionsverzögernde Vorgänge geschlossen werden.

In Leuchtdioden mit hoher Effizienz müssen möglichst viele der gebildeten Exzitonen strahlend rekombinieren. Das wird durch die Verwendung von Phosphoreszenzfarbstoffen ermöglicht, wie in Kapitel 2.3.5 diskutiert wurde. Die Zeitkonstanten des Abklingens der verwendeten Phosphoreszenzfarbstoffe liegen im Bereich von wenigen Mikrosekunden. Um ihr Abklingverhalten zu untersuchen, wurde ein Versuchsaufbau basierend auf einer Multiscalerkarte PMS-400 von Becker & Hickl, Berlin, realisiert. Die Messkarte besitzt eine minimale Zeitauflösung von  $0,25 \mu\text{s}$ . Das Signal wurde mit einem darauf abgestimmten PMH-100 Photon Counter von Becker & Hickl aufgenommen. Dieser Detektor ist prinzipiell auch für die Einzelphotonenzählung geeignet und hat eine Totzeit von  $1,5 \text{ ns}$ . Um das Hintergrundrauschen zu verringern, wurde später ein gekühlter Photon Counter PMC-100 mit ansonsten gleichen Parametern eingesetzt.

Die optische Anregung der Proben erfolgte mit einer anorganischen Leuchtdiode mit Emissionsmaximum bei  $(405 \pm 10) \text{ nm}$ . Die Ansteuerung erfolgte mit einer Verstärkerschaltung, die von einem Funktionsgenerator Agilent 33120A gesteuert und von einem Keithley 2400 SourceMeter versorgt wurde. Das Emissionslicht wurde mit einer Glasfaser in einen Monochromator AMKO MultiMode-4 geführt und spektral zerlegt. Auch hier erfolgte die Steuerung des Aufbaus sowie die Aufnahme der Messwerte mit einem Computerprogramm. Dieses wurde zu großen Teilen von Sönke Klinger geschrieben.[93]

## 4 Einfluss von Lochfallen auf die Emission von Polyfluoren

### 4.1 Fluorenon als Elektronenfalle

Polyfluoren ist als blau emittierendes Polymer von großer Bedeutung. Allerdings ist die Emission von Polyfluoren vor allem in Elektrolumineszenz (EL) nicht stabil, es bildet sich eine zweite Emissionsbande bei (530...550) nm. Dadurch verschiebt sich die ursprünglich blaue Emission ins grünlich-weiße. Da diese Nebenemission auch recht ineffizient ist, nimmt gleichzeitig die Lichtausbeute ab. Es wurden verschiedene Ursachen für diese Emission diskutiert. Polyfluorene - insbesondere solche mit langen, linearen Seitenketten - aggregieren.[64,65,68] Diese Aggregate wurden als Ursache für die ineffiziente Sekundäremission vermutet. In Übereinstimmung mit dieser Interpretation führte die Reinigung von PF von mobileren niedermolekularen Anteilen zu einer stabilisierten Emission.[94] Auch die Verwendung von dendritischen Seitengruppen, die eine Ketteninteraktion sterisch verhindern, ergab eine überwiegend blaue, stabile Emission.[95]

Inzwischen ist eindeutig bewiesen, dass die Sekundäremission chemischen Ursprungs ist. Mit FTIR- und XPS-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich bei UV-Bestrahlung von PF in Luft Ketone bilden. Dabei gelten nichtalkylierte Endgruppen oder monoalkylierte Wiederholeinheiten als besonders reaktiv.[96] Das Kohlenstoffatom in der 9-Position mit nur einer oder keiner Alkylgruppe ist relativ anfällig für Oxidation.[97] Dabei bildet sich in der nichtkonjugierten Brücke eine Ketonbindung, der chemische Defekt wird daher in der Literatur als Keto-Defekt bezeichnet. Die gesamte Wiederholeinheit ist in Abbildung 4.1 gezeigt und wird auch Fluorenon genannt. Die Fluorenongruppen als Ursprung der langwelligen Emission wurden unter anderem durch Untersuchungen an Polyfluoren-Fluorenon-Copolymeren bestätigt, welche dieselbe Emission aufwiesen wie degradierte Polyfluoren-Homopolymere.[98,99] Gleichzeitig wurde ein ineffizienter intramolekularer Energietransfer nachgewiesen und die Wirkung von dendritischen Seitengruppen darauf zurückgeführt, dass die Seitengruppen den effizienten intermolekularen Energietransfer unterdrücken.[95]

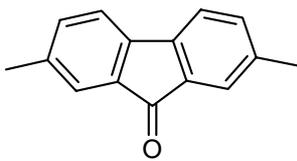


Abbildung 4.1: Struktur einer Fluorenon- oder Ketoeinheit.

Die unerwünschte Sekundäremission ist in Photolumineszenz (PL) häufig nur schwach sichtbar, während sie in Elektrolumineszenz (EL) sehr deutlich zu Tage tritt und häufig die Intensität der Primäremission ungestörter Segmente übertrifft.[97,98] Das legt die Vermutung nahe, dass es sich bei der emittierenden Spezies um eine Ladungsträgerfalle handelt: Während sich die in Photolumineszenz durch optische Anregung erzeugten Exzitonen während ihrer Lebensdauer nur über wenige Nanometer im Film bewegen, werden die Exzitonen in Elektrolumineszenz aus freien Ladungsträgern gebildet, die an den gegenüberliegenden Elektroden injiziert werden und vor der Exzitonenbildung durch den Film transportiert werden müssen. Dabei können sie leicht in Ladungsträgerfallen eingefangen werden. Zeitaufgelöste Elektrolumineszenzmessungen sowie quantenmechanische Rechnungen zeigten, dass Fluorenoneinheiten in der Polyfluorenkette als Elektronenfallen wirken.[100,101] Weiterhin wird beobachtet, dass die Zugabe von Lochtransportmolekülen (*hole transporting molecules*, HTM) in geringen Konzentrationen (so dass sie als Lochfallen wirken) zu einer relativen Reduktion der Sekundäremission in Elektrolumineszenz führt. Dabei ist es unerheblich, ob diese Lochfallen als kleine

Moleküle dem Film zugegeben werden oder als Endgruppen chemisch mit der Polyfluorenkette verbunden sind.[102,103]

## 4.2 Unterdrückung der Emission aus Keto-Defekten: Experimentelle Daten

Zur Beschreibung des Emissionsverhaltens von Polyfluoren und Fluorenon wurde mittels experimenteller und theoretischer Arbeiten ein konsistentes Modell zur Wirkung von Lochfallen auf das Emissionsverhalten aufgestellt. Die in [104] und hier gezeigten Messdaten (Spektren und *I-U*-Kennlinien) entstanden dabei in enger Zusammenarbeit mit Dr. Xiaohui Yang, die quantenmechanischen Rechnungen stammen von Zojer, Brédas und Lawson. Die Polyfluoren-Homo- und Copolymere synthetisierte die Gruppe Scherf.

Es wurden verschiedene ein- und mehrkomponentige Polymerfilme in Photo- und Elektrolumineszenz untersucht. Dabei wurden ein defektfreies Poly(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren) (PF2/6), ein teilweise degradiertes PF2/6, Poly(9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren-co-9-fluorenon) (PFon) mit 2% Fluorenoneinheiten in der Kette sowie Poly(9,9-bis(*n*-octyl)fluoren-co-benzothiadiazol) (F8BT) verwendet. Die chemischen Strukturen sind zusammen mit den Energien von HOMO und LUMO in Abbildung 4.2 dargestellt. F8BT diente dabei als Modellsystem: Die Energien von HOMO und LUMO liegen bei -5,9 eV und -3,1 eV, für PF liegt das HOMO bei -5,8 eV und das LUMO bei -2,6 eV.[105] In der Abbildung wird deutlich, dass F8BT in einer PF-Matrix genauso wie der Keto-Defekt eine Falle für Leitungselektronen, nicht jedoch für Löcher bildet. Auch die Emission von F8BT liegt im selben Spektralbereich wie die des Keto-Defektes. Allerdings weist F8BT eine deutlich höhere Emissionseffizienz auf, so dass sein Einfluss in den optischen Spektren deutlich stärker zu Tage tritt.

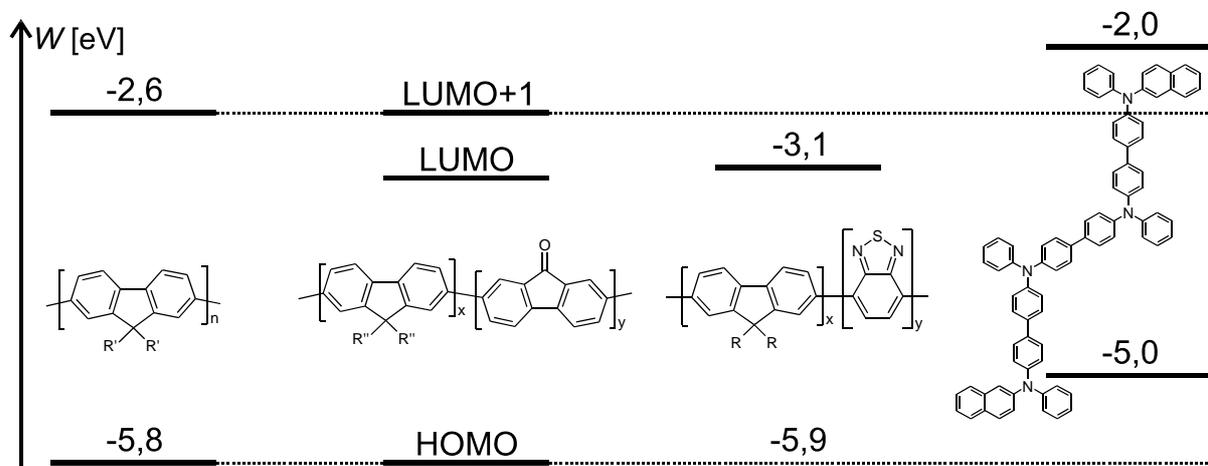


Abbildung 4.2: Die verwendeten Substanzen (v.l.n.r.) PF2/6, R'=ethylhexyl, PFon, R=3,7,11-trimethyldodecyl, x=0,98, y=0,02, F8BT, R''=octyl, x=y=0,5 und ST1163. Energieniveaus von PF2/6 und F8BT aus [105], PFon nach den Berechnungen von Zojer *et al.* [104] sowie ST1163 aus [106] (LUMO aus Vergleich mit TPTE).

In Abbildung 4.3 sind Photolumineszenzspektren von Filmen aus reinem PF2/6 sowie von Mischfilmen mit 10 m% PFon bzw. 0,2 m% F8BT dargestellt. Die Konzentration der zweiten Komponente wurde dabei so gewählt, dass die Konzentration von Fluorenon- bzw. BT-Einheiten in beiden Filmen vergleichbar war. Die Anregung erfolgte bei 380 nm, somit wurde die PF-Kette angeregt. Der reine PF2/6-Film zeigt die typische Photolumineszenz von Polyfluoren mit dem Emissionsmaximum bei 425 nm sowie die vibronische Progression bei 443 nm und 475 nm. Sowohl die Zugabe von PFon als auch von F8BT führt zu einer zweiten Emissionsbande bei etwa 520 nm, während die Form der

Hauptemission unverändert bleibt. Die unterschiedliche Intensität der Sekundäremission kann mit den verschiedenen Quantenausbeuten von F8BT und PFon erklärt werden. Bei F8BT liegt diese bei etwa 50%.<sup>[107]</sup> Der angeregte Zustand des Fluorenonns ist ein *charge-transfer*-Zustand, für Emission aus solchen Zustände ist eine sehr geringe Effizienz zu erwarten.<sup>[101]</sup>

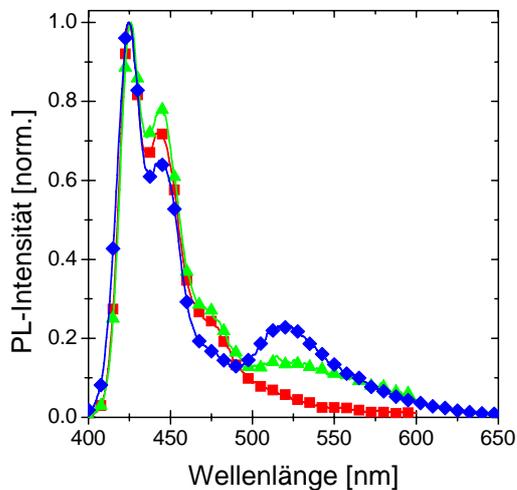


Abbildung 4.3: Normierte Photolumineszenzspektren von PF2/6 (Quadrate), PF2/6 + 10 m% PFon (Dreiecke) und PF2/6 + 0,2 m% F8BT (Rauten). Die Anregung erfolgte bei 380 nm.

Die Elektrolumineszenzspektren in Abbildung 4.4 deuten darauf hin, dass sowohl Fluorenon als auch F8BT Ladungsträgerfallen bilden. Während die Elektrolumineszenz des reinen PF2/6-Films dem PL-Spektrum gleicht, ist in beiden Mischfilmen die Sekundäremission deutlich stärker und übersteigt bei F8BT sogar die Primäremission. Die Lage der Maxima bleibt dabei im Vergleich zur PL unverändert.

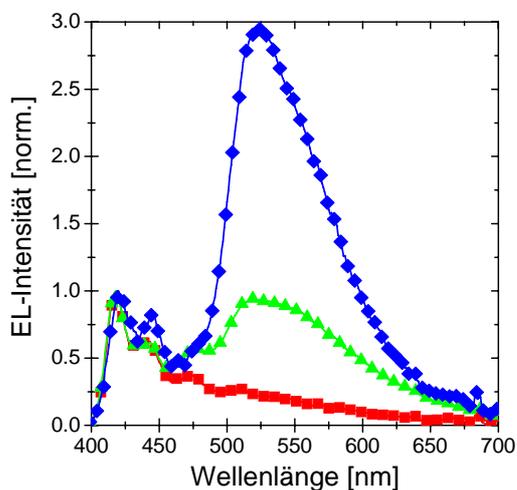


Abbildung 4.4: Normierte Elektrolumineszenzspektren von PF2/6 (Quadrate), PF2/6 + 10 m% PFon (Dreiecke) und PF2/6 + 0,2 m% F8BT (Rauten).

In Abbildung 4.5 sind EL-Spektren von Leuchtdioden gezeigt, die aus PF2/6 mit einer hohen intrinsischen Konzentration von Keto-Defekten hergestellt wurden. Die Spektren sind auf die Primäremission normiert. Dem Polyfluoren wurde *N,N'*-bis(4'-(*N,N*-bis(naphta-2-yl)-amino)-biphenyl-4-yl)benzidin (ST1163, Abbildung 4.2) in verschiedenen Konzentrationen als Lochfalle zugegeben. Es wird deutlich, dass die Emissionsintensität des Keto-Defektes mit steigender Lochfallenkonzentration relativ zur Primäremission abnimmt. Die Spektren insbesondere der Proben ohne ST1163 änderten sich im Betrieb sehr schnell, die Primäremission ging stark zurück und die Sekundäremission nahm deutlich zu.

Mit steigender ST1163-Konzentration wurden diese zeitlichen Änderungen im Spektrum schwächer, das Verhältnis der Emissionsbanden zeigte immer geringere Änderungen. Während der Aufnahme der Spektren wurde beobachtet, dass die Sekundäremission kaum von der Lochfallenkonzentration abhing, während die Primäremission zunahm.

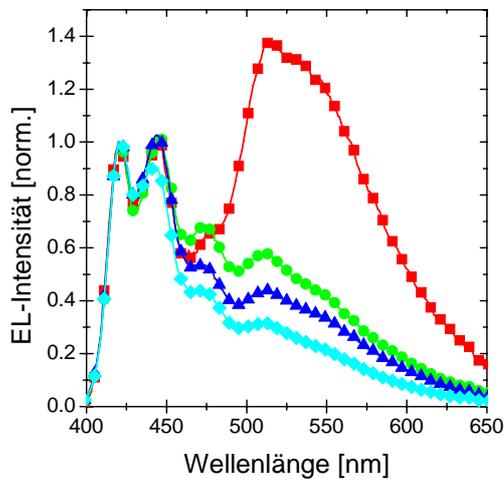


Abbildung 4.5: Normierte EL-Spektren von PF2/6 mit intrinsischen Keto-Defekten ohne ST1163 (Quadrate) sowie mit 0,5 m% (Kreise), 1 m% (Dreiecke) und 2 m% (Rhomben) ST1163. Die Spektren wurden jeweils bei einer Stromdichte von  $20 \text{ mA/cm}^2$  aufgenommen.

Der Einfluss von Lochfallen auf die Absolutintensitäten ist in Abbildung 4.6 illustriert. Als Lochfalle wurde ebenfalls ST1163 verwendet. Das verwendete PF2/6 war stabiler als bei den Spektren in Abbildung 4.6, wodurch ein Vergleich der Absolutintensitäten möglich wird. Die Spektren sind jeweils bei einer Stromdichte von  $50 \text{ mA/cm}^2$  gemessen. Hier ist klar ersichtlich, dass die Zugabe von Lochfallen die Absolutintensität der Sekundäremission nur geringfügig ändert, während die Primäremission deutlich zunimmt. Auch Leuchtdioden, in denen Polyfluorene mit Lochfallen als Endgruppen in verschiedenen Konzentrationen verwendet wurden, zeigen dieses Verhalten.[103]

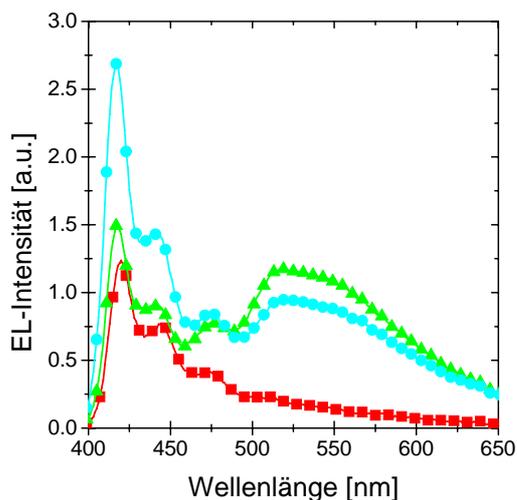


Abbildung 4.6: EL-Spektren von PF2/6 (Quadrate), PF2/6 + 10 m% Pfon (Dreiecke) sowie PF2/6 + 10 m% Pfon + 3 m% ST1163 (Kreise). Die Spektren wurden jeweils bei einer Stromdichte von  $50 \text{ mA/cm}^2$  aufgenommen.

### 4.3 Ratenmodell zur Erklärung der Befunde

Das experimentell festgestellte Verhalten soll im Folgenden mit einem Ratenmodell untersucht werden. Das Modell beschreibt die Rekombination von frei beweglichen Löchern, die entweder mit in den Keto-Defekten eingefangenen Elektronen oder mit frei auf der Fluorenkette beweglichen Elektronen rekombinieren können.

In Abbildung 4.7 sind die möglichen Prozesse schematisch dargestellt. Es wird Ladungsträgereinfang und Rekombination in einer Schicht zwischen  $x$  und  $x + dx$  innerhalb der Emissionsschicht betrachtet. In diese Schicht werden Löcher und Elektronen mit der jeweiligen Stromdichte  $j_h$  und  $j_e$  injiziert. Elektronen können dann entweder auf Fluorenoneinheiten mit dem Einfangkoeffizienten  $\gamma_e$  gefangen werden, mit freien Löchern rekombinieren (Rekombinationskoeffizient  $\gamma_R$ ) oder die Schicht verlassen. Eingefangene Elektronen können entweder mit einem freien Loch rekombinieren oder wieder aus der Falle befreit werden (Entleerungskoeffizient  $\beta_e$ ). Analog können Löcher mit freien oder gefangenen Elektronen rekombinieren ( $\gamma_R$ ), in Lochfallen gefangen ( $\gamma_h$ ) und wieder daraus befreit werden ( $\beta_h$ ) oder die Schicht ebenfalls ungestört verlassen. In den durchgeführten Messungen konnte keine Emission gefunden werden, die einer Rekombination von gefangenen Löchern zuzuordnen ist. Daher wurden entsprechende Terme in den Gleichungen zunächst vernachlässigt.

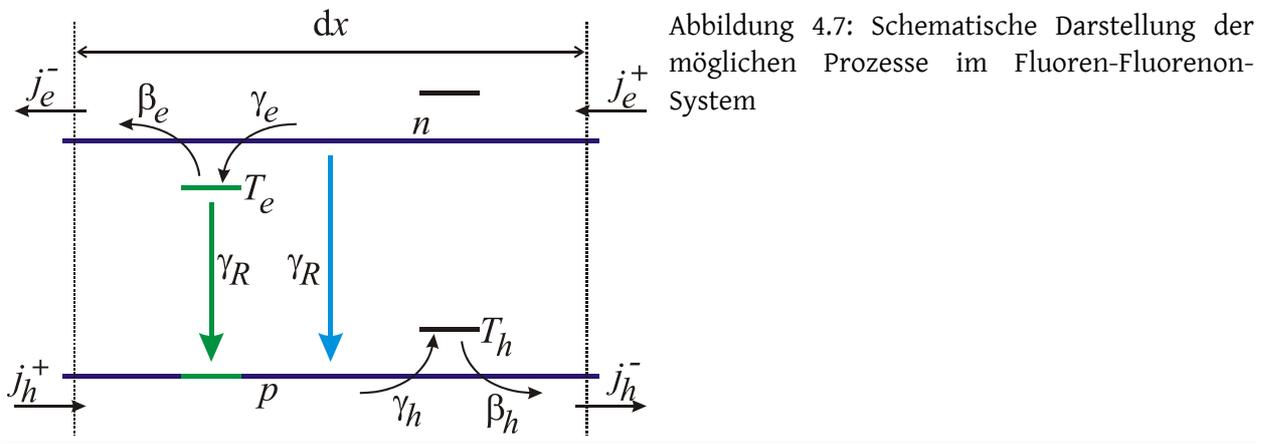


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der möglichen Prozesse im Fluoren-Fluorenon-System

Die beschriebenen Vorgänge lassen sich zum Gleichungssystem (27) bis (30) zusammenfassen.

$$(27) \quad \frac{dT_h^+}{dt} = \gamma p(t)[T_h - T_h^+(t)] - \beta T_h^+(t)$$

$$(28) \quad \frac{dT_e^-}{dt} = \gamma n(t)[T_e - T_e^-(t)] - \beta T_e^-(t) - \gamma_R T_e^-(t)p(t)$$

$$(29) \quad \frac{dn}{dt} = -\frac{1}{e} \frac{dj_e}{dx} - \gamma n(t)[T_e - T_e^-(t)] + \beta T_e^-(t) - \gamma_R n(t)p(t)$$

$$(30) \quad \frac{dp}{dt} = \frac{1}{e} \frac{dj_h}{dx} - \gamma p(t)[T_h - T_h^+(t)] + \beta T_h^+(t) - \gamma_R n(t)p(t) - \gamma_R T_e^-(t)p(t)$$

In diesem Gleichungssystem stehen  $p$  und  $n$  für die Dichte freier Löcher und Elektronen,  $T_h$  und  $T_e$  für die Gesamtdichte von Loch- bzw. Elektronenfallen,  $T_h^+$  und  $T_e^-$  für die Dichte gefüllter Loch- und Elektronenfallen,  $\gamma$  ist der Einfangkoeffizient,  $\beta$  der Entleerungskoeffizient und  $\gamma_R$  der Koeffizient der Rekombination von Elektronen mit Löchern. Die Terme  $-\frac{1}{e} \frac{dj_e}{dx}$  und  $\frac{1}{e} \frac{dj_h}{dx}$  stellen als Gradienten der Elektronen- und Lochstromdichten die jeweiligen Dichten rekombinierender Ladungsträger dar. Zur Vereinfachung werden gleiche Einfang- und Entleerungskoeffizienten für Elektronen auf Keto-Defekten und für Löcher auf HTMs angenommen. Diese Vereinfachung ist möglich, da beide

Verbindungen jeweils tiefe Fallen von etwa (0,5...0,6) eV bilden (siehe auch Abbildung 4.2).[100,102] Außerdem wird angenommen, dass der Rekombinationskoeffizient von Löchern mit freien und gefangenen Elektronen gleich groß ist und durch den Langevin-Rekombinationskoeffizienten (23) bestimmt ist. Die Mobilität der Elektronen wird vernachlässigt, da sie in Polyfluorenen deutlich kleiner als die Mobilität von Löchern ist.[108,109] Diese Tatsache rechtfertigt ebenfalls die Annahme des gleichen Rekombinationskoeffizienten für freie und gefangene Elektronen.

Für die Diskussion wird nur der stationäre Fall betrachtet und Ladungsneutralität angenommen. Dabei handelt es sich zunächst um eine sehr starke Einschränkung. Messungen an unipolaren, nur Löcher leitenden (*hole-only*) Proben zeigen jedoch einen sehr kleinen Strom im Vergleich zu bipolaren Proben.[103] Daher kann man davon ausgehen, dass der Aufbau eines Raumladungsfeldes durch eine hohe Dichte gefangener Löcher zusätzliche Elektronen anzieht und umgekehrt. Die Annahme von Ladungsneutralität macht Gleichung (30) überflüssig und führt zu  $-\frac{1}{e} \frac{dj_e}{dx} = \frac{1}{e} \frac{dj_h}{dx}$ .

In den Rechnungen wurde die Dichte der Elektronenfallen zu  $T_e = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  angenommen, entsprechend einer Fluorenkonzentration von 0,2 m%. Das entspricht zum Einen der Defektkonzentration, die für die Messungen verwendet wurde. Außerdem legen Experimente an Copolymeren mit durch die Synthese festgelegter Zahl von Keto-Defekten nahe, dass die Defektkonzentration der untersuchten Proben im Bereich von 0,1 bis 0,5 m% liegt. Mit einer Lochmobilität von  $\mu_h = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [108,109] und  $\epsilon_r = 3,5$  ergibt sich nach Gleichung (23) ein Rekombinationskoeffizient von  $\gamma_R = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Für die Rekombinationsstromdichte im stationären Regime wurde ein Wert von  $-\frac{1}{e} \frac{dj_e}{dx} = \frac{1}{e} \frac{dj_h}{dx} = 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  verwendet. Das entspricht einer vollständigen Rekombination der Ladungsträger bei einer Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup> über die gesamte Filmdicke von 70 nm. Schließlich wurden Einfangkoeffizient und Entleerungsrate in einem weiten Bereich variiert, wobei als Anhaltspunkt die Werte verwendet wurden, die für flache und tiefe Fallen in einem PVK-basierten photorefraktiven Komposit mit Hilfe von Messungen des transienten Photostromes bestimmt wurden.[110] Ähnliche Messungen werden auch in Kapitel 6 beschrieben. Das Gleichungssystem wurde mit Hilfe von Mathematica 4 numerisch gelöst.[111]

Als Anfangsbedingungen wurden  $n(0) = T_h^+(0) = T_e^-(0) = 0$  gewählt. Auch die Wahl anderer Startbedingungen beeinflusste die Ladungsträgerdichten im stationären Regime erwartungsgemäß nicht. Die Zeitentwicklung der Ladungsträgerdichten wurde für jeden Parametersatz berechnet, bis das Gleichgewicht (also konstante Dichten) erreicht wurde. Nur diese Gleichgewichtswerte werden im Folgenden diskutiert.

Zur Interpretation der experimentellen Daten sind die wichtigsten zu bestimmenden Parameter die Rekombinationsraten von Löchern mit freien ( $R_{\text{free}}$ ) und gefangenen ( $R_{\text{trap}}$ ) Elektronen. Die Rekombinationsraten ergeben sich jeweils als Produkt des Rekombinationskoeffizienten mit den entsprechenden Ladungsträgerdichten. Das sind im Fall der freien Rekombination die Dichte der freien Elektronen und Löcher, im Fall der Rekombination mit gefangenen Elektronen wird die Dichte gefüllter Elektronenfallen eingesetzt. Für das Rekombinationsverhältnis ergibt sich dann

$$(31) \quad \frac{R_{\text{free}}}{R_{\text{trap}}} = \frac{\gamma_R n p}{\gamma_R T_e^- p} = \frac{n}{T_e^-},$$

also bei gleichen Rekombinationskoeffizienten das Verhältnis von freien zu gefangenen Elektronen.

In Abbildung 4.8 ist das Rekombinationsverhältnis als Funktion des Einfangkoeffizienten dargestellt. Es wurde für verschiedene Lochfallendichten zwischen 0 m% und 3 m% sowie verschiedene Entleerungskoeffizienten berechnet. Die notwendigen Ladungsträgerdichten wurden aus Gleichung (27) bis (30) gewonnen. Aus den Messungen ist bekannt, dass in den Proben mit Keto-Einheiten ein großer Teil der Emission von den Keto-Einheiten stammt. Der angeregte Zustand der Keto-Einheiten weist eine geringe Emissionseffizienz auf. Im Gegensatz dazu ist die Rekombination von Singulettexzitonen auf

ungestörten Polyfluoreneinheiten mit hoher Effizienz möglich. Für eine deutliche Emission aus dem angeregten Ketozustand heraus ist es also notwendig, dass ein Großteil der Ladungsträger auf Keto-Einheiten rekombiniert. Das Rekombinationsverhältnis muss demnach in Proben ohne Lochfallen kleiner als 1 sein. Nach Abbildung 4.8 ist ein relativ hoher Einfangkoeffizient von mehr als  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  notwendig, um dieses Rekombinationsverhältnis zu erreichen. Die Elektroneneinfangrate der Keto-Defekte ist nicht bekannt. Da der LUMO+1-Zustand der Fluorenoneinheiten jedoch ähnlich des LUMO-Zustandes der ungestörten Kette ist (Abbildung 4.2, quantenchemische Berechnungen von E. Zojer *et al.* [104]), kann davon ausgegangen werden, dass der Übergang von Elektronen vom Polyfluoren zum Fluorenon leicht möglich ist. Die folgende schnelle Relaxation des Elektrons führt zu seinem Einfang auf dem Keto-Defekt.

In Proben ohne Lochfallen hat der Entleerungskoeffizient der Fallen im untersuchten Bereich zwischen  $0.01 \text{ s}^{-1}$  und  $100 \text{ s}^{-1}$  keine Auswirkungen auf das Rekombinationsverhältnis. Erst für unrealistisch große Befreiungskoeffizienten ( $\beta > 10000 \text{ s}^{-1}$ ) wird das Verhältnis größer. Dieser Fall entspräche sehr flachen Fallen, die kaum gefüllt würden, wodurch auch keine Emission aus diesen Fallen heraus zu beobachten wäre. Offenbar ist die Wahrscheinlichkeit für eine strahlende Rekombination der Ladungsträger in Elektronenfallen größer als die Wahrscheinlichkeit, dass die Elektronen aus den Fallen befreit werden. Für den Fall kleiner Einfangkoeffizienten gleichen sich die Rekombinationsverhältnisse mit und ohne Lochfallen erwartungsgemäß an, da die Fallen jeweils kaum besetzt werden. Gleichzeitig wird das Rekombinationsverhältnis größer als 1. Dasselbe gilt natürlich ebenfalls für sehr große Befreiungskoeffizienten. Für sinkende Lochfallenkonzentrationen sinkt zunächst das „Sättigungs“-Rekombinationsverhältnis bei hohen Einfangkoeffizienten. Ist die Lochfallenkonzentration kleiner als die Konzentration der Keto-Defekte, sinkt das Rekombinationsverhältnis unter die Werte ohne Lochfallen.

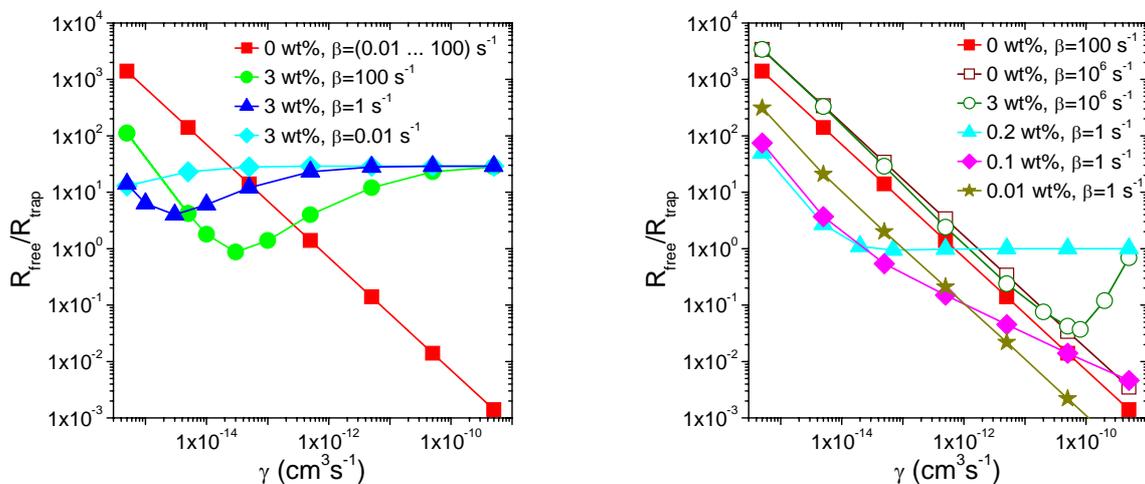


Abbildung 4.8: Das Rekombinationsverhältnis  $R_{\text{free}}/R_{\text{trap}}$  für die Rekombination von Löchern mit freien bzw. in Keto-Zuständen eingefangenen Elektronen in Abhängigkeit vom Einfangkoeffizienten für eine Rekombinationsstromdichte  $\frac{1}{e} \frac{dj}{dx} = 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Lochkonzentrationen und Entleerungskoeffizienten sind in der Legende angegeben.

Die Einführung von Lochfallen mit Einfangkoeffizienten im Bereich größer als  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  und sinnvollen Befreiungskoeffizienten verstärkt die Rekombination von freien Löchern mit freien Elektronen im Verhältnis zur Rekombination mit gefangenen Elektronen. Der Grund wird im linken Diagramm von Abbildung 4.9 deutlich. Hier sind die Dichten freier und gefangener Elektronen und Löcher in Abhängigkeit von der Lochfallendichte dargestellt. Ein Wert von  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  entspricht

dabei einer Lochfallenkonzentration von 1 m%. Die Zugabe von Lochfallen bewirkt eine deutliche Änderung der Dichten freier und eingefangener Ladungsträger. Einerseits verringert sich durch den Einfang von Löchern auf den HTMs die Dichte freier Löcher. Andererseits entsteht eine hohe Dichte gefüllter Lochfallen. Die damit einhergehende positive Raumladung bewirkt auf Grund der geforderten Ladungsträgerneutralität eine signifikante Zunahme der Elektronendichte. Auf Grund der niedrigen Dichte von Keto-Defekten kann aber nur ein Teil dieser Elektronen eingefangen werden, die meisten Elektronenfallen sind schon ohne zusätzliche Lochfallen gefüllt. Bei einer Lochfallenkonzentration von 0,2 m% sind dann alle Elektronenfallen gefüllt. Bei weiterer Erhöhung der Lochfallenkonzentration werden weitere Elektronen angezogen, so dass die Dichte freier Elektronen zunimmt. Damit steigt zunächst  $R_{\text{free}}$  an, wichtiger noch ist aber, dass das Verhältnis freier zu gefangener Elektronen zunimmt (siehe Gleichung (31)). Gleichzeitig nimmt durch Einfang in Lochfallen die Zahl freier, zur Rekombination verfügbarer Löcher im Film ab. Insgesamt werden beide Rekombinationsraten in unterschiedlichem Ausmaß reduziert. Die Simulation ergibt in Übereinstimmung mit den Experimenten, dass das Rekombinationsverhältnis zunimmt. Bei kleineren Einfangkoeffizienten (rechtes Diagramm in Abbildung 4.9) werden die Elektronenfallen erst bei einer Lochfallenkonzentration von 3 m% gesättigt, bis zu dieser Konzentration bleibt die Dichte freier Elektronen unter der Dichte gefangener Elektronen. Zusammen mit der ebenfalls hohen Dichte freier Löcher ergibt sich das in Abbildung 4.8 sichtbare ungünstigere Rekombinationsverhältnis.

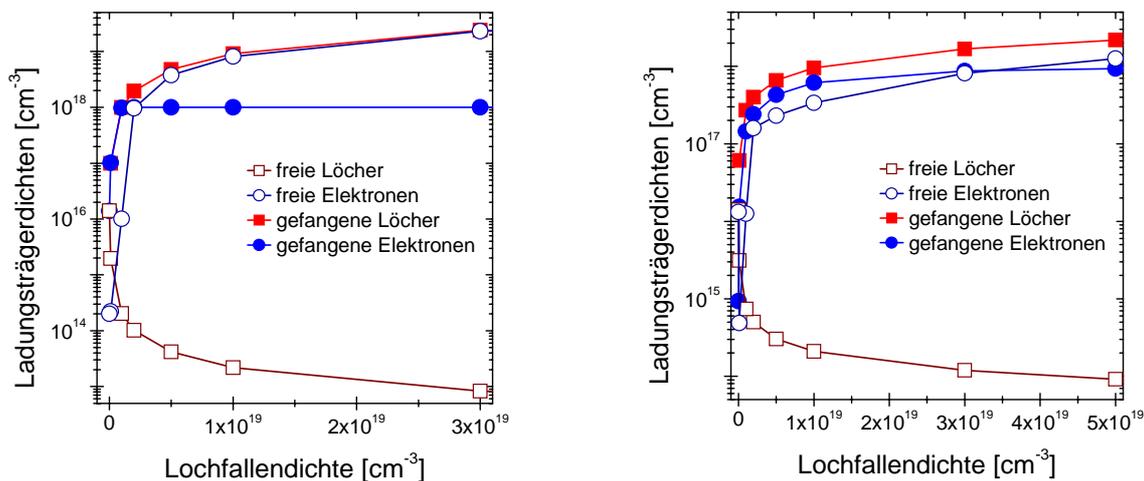


Abbildung 4.9: Ladungsträgerdichten (siehe Legende) in Abhängigkeit von der Lochfallendichte. Links wurde ein Einfangkoeffizient von  $\gamma = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , rechts  $\gamma = 5 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  verwendet. Der Entleerungskoeffizient betrug in beiden Fällen  $\beta = 100 \text{ s}^{-1}$ , die Rekombinationsstromdichte

$$\frac{1}{e} \frac{dj}{dx} = 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Ein Effekt wird von der Simulation nicht korrekt wiedergegeben: Wenn die Lochfallenkonzentration in den Proben auf 5 m% und mehr erhöht wurde, nahm die experimentell beobachtete Emissionsintensität im grünen Spektralbereich wieder zu. Der Grund ist, dass sich der Ladungstransport in den Proben ändert. Bei hohen HTM-Konzentrationen werden die Moleküle ihrem eigentlichen Namen gerecht und transportieren Löcher durch den Film, anstatt sie einzufangen. Das führt zu einem weniger stark ausgeprägten Raumladungsfeld. Entsprechend stehen auch weniger freie Elektronen für die Rekombination mit freien Löchern zur Verfügung. In der Simulation ist dieser Übergang von Lochfalle zu Lochtransporter nicht enthalten. Ein solcher Übergang wurde experimentell in dotierten Polyfluorenlernen und auch in Mischsystemen von PVK und TPD gefunden.[109,112,113] Beide Substanzen werden in den Folgekapiteln noch besprochen.

Die experimentellen Befunde lassen ausschließen, dass es bei moderater Lochfallenkonzentration zu einer Ladungsträgerrekombination auf den Lochfallen kommt. Kontrollmessungen von 3 m% ST1163 in Polystyrolmatrix haben ergeben, dass ST1163 eine breitbandige Emission mit Maximum bei 480 nm aufweist, die jedoch nur etwa ein Viertel der Intensität von 3 m% PF2/6 in Polystyrol erreicht. Wenn also eine signifikante Rekombination auf ST1163 auftreten würde, so müsste die blaue Emissionsbande bei Zugabe der Lochfalle deutlich abnehmen und zusätzlich eine Änderung der spektralen Verteilung auftreten. Beides wird nicht beobachtet.

Zur weiteren Unterstützung dieses Befundes wurde der Fall simuliert, dass eine direkte Rekombination auf den HTMs stattfindet. Gleichung (27) wurde entsprechend um einen Rekombinationsterm erweitert,

$$(32) \quad \frac{dT_h^+}{dt} = \gamma p(t)[T_h - T_h^+(t)] - \beta T_h^+(t) - \gamma_{Rh} T_h^+(t)n(t),$$

wobei  $\gamma_{Rh}$  die Rekombinationsrate auf den Lochtransportmolekülen ist. Es wurde wiederum Langevin-Rekombination nach Gleichung (23) angenommen. Da sich die Löcher auf den Fallen nicht bewegen können, ergibt sich der Rekombinationskoeffizient aus der Beweglichkeit der Elektronen im Polyfluoren. Allerdings ist diese Beweglichkeit nicht bekannt, da der Elektronentransport in Polyfluoren durch Fallenzustände limitiert ist.[108] Durch den Ausschluss solcher Fallenzustände wurde in Feldeffekttransistoren eine Elektronenbeweglichkeit von bis zu  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gemessen.[114] Damit ergäbe sich ein Rekombinationskoeffizient von  $\gamma_{Rh} = 5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Natürlich ist in den hier verwendeten Proben nicht davon auszugehen, dass keine Fallenzustände für Elektronen vorhanden sind. Bei einer angenommenen Mobilität von  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  beträgt der Rekombinationskoeffizient nur  $\gamma_{Rh} = 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Wie Abbildung 4.10 zeigt, wird bei Rekombination auf Lochfallen die Dichte der freien Elektronen deutlich verringert. Für die Dichten freier Löcher ergeben sich kaum Unterschiede, die Dichte gefüllter Elektronenfallen steigt vor allem bei hoher Rekombination auf Lochfallen langsamer an. Außerdem wird die Dichte der gefüllten Lochfallen reduziert, was auf Grund des neuen Verlustkanals nicht verwunderlich ist. Im betrachteten Konzentrationsbereich übersteigt die Dichte freier Elektronen die Dichte der gefangenen Elektronen nicht. Das hat zur Folge, dass auch das Rekombinationsverhältnis kleiner als Eins bleibt. Besonders hervorzuheben ist, dass die Rekombinationsrate auf Lochfallen  $\gamma_{Rh} n T_h^+$  deutlich größer als beide anderen Rekombinationsraten ausfällt. Da die daraus resultierenden spektralen Veränderungen nicht beobachtet werden, kann die Existenz eines strahlenden Rekombinationspfades auf Lochfallen ausgeschlossen werden.

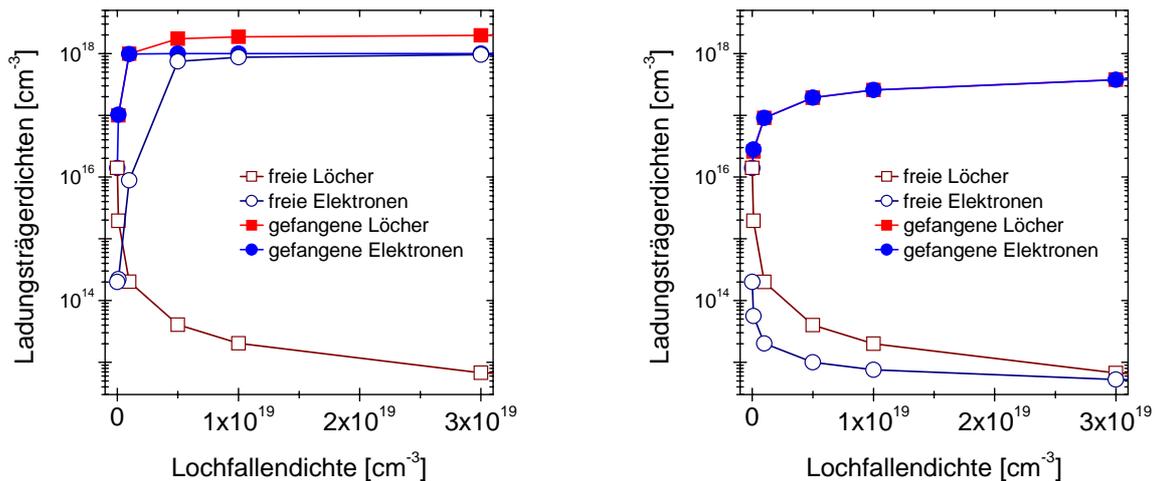


Abbildung 4.10: Die Ladungsträgerdichten (siehe Legende) in Abhängigkeit von der Lochfallendichte bei Annahme von direkter Rekombination der Ladungsträger auf Lochfallen. Für den Rekombinationskoeffizienten auf Lochfallen wurde links  $\gamma_{Rh} = 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  und rechts  $\gamma_{Rh} = 5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  verwendet. Der Einfangkoeffizient betrug jeweils  $\gamma = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , der Entleerungskoeffizient  $\beta = 100 \text{ s}^{-1}$  und die Rekombinationsstromdichte  $\frac{1}{e} \frac{dj}{dx} = 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Die experimentellen Untersuchungen haben ergeben, dass die Zugabe von F8BT zu PF den gleichen Effekt hat wie die Zugabe von Fluorenoneinheiten. Die Wirkung ist durch die höhere Emissionseffizienz deutlicher ausgeprägt. Bei F8BT ist bekannt, dass es in PF eine Falle für Elektronen ist. Das gleichartige Verhalten ist ein klares Indiz dafür, dass die Wirkung der Keto-Defekte im Wesentlichen auf dem Einfang von Elektronen beruht. Das vorgestellte Modell kann den Einfluss von nichtstrahlenden Lochfallen auf die Elektrolumineszenzeigenschaften eines Systems mit strahlenden Elektronenfallen sehr gut und plausibel beschreiben. Entsprechend kann es natürlich auch für den umgekehrten Fall, also nichtstrahlende Elektronen- und strahlende Lochfallen, verwendet werden.

# 5 Energie- und Ladungstransfer in dendrimer-dotiertem PVK

## 5.1 Einführung

Die Zugabe von niedermolekularen Emittern zu einer polymeren Matrix ist ein eleganter Weg, die hohe Effizienz und Farbreinheit von kleinen Molekülen mit der einfachen Verarbeitbarkeit von Polymeren zu verbinden. Diese Vorgehensweise bringt allerdings das Problem mit sich, dass kleine Moleküle zu Phasenseparation von der Matrix neigen. Die daraus resultierende Aggregation der Farbstoffe führt zu einer geringen Langzeitstabilität der Leuchtdioden und oft auch zu Effizienzeinbußen durch die Ausbildung nichtstrahlender Relaxationspfade. Ein Weg, die Wechselwirkung zwischen den Farbstoffen zu verringern, ist die Verwendung von Dendrimeren als niedermolekulare Emittter. Dendrimere sind definierte, hochgeordnete, starkverzweigte (*hyperbranched*), dreidimensionale Nanostrukturen, die schrittweise synthetisiert werden. Dabei kann die Funktionalität des Kerns, der Dendronhülle sowie der Moleküloberfläche weitgehend getrennt voneinander beeinflusst werden.[15] Das macht ihren Einsatz in Leuchtdioden besonders attraktiv, da der Kern als Emittterzentrum dienen kann, während die Hülle die Kerne von der Umgebung isoliert und somit zwischenmolekulare Wechselwirkungen verhindert. Die Oberflächengruppen dienen im Allgemeinen der Verbesserung der Löslichkeit.

In Leuchtdioden fanden Dendrimere zunächst als Lochtransportierende Materialien Verwendung.[102,115] Später dienten Dendrimere auch als Emittter, wobei vor allem einkomponentige Proben oder solche auf der Basis von kleinen Molekülen untersucht wurden.[116-120]

Hier werden Untersuchungen an Polyphenylen-Dendrimeren mit Perylendiimid (PDI) als Emittterzentrum vorgestellt. Mehrere Generationen dieser Dendrimere wurden in eine PVK:PBD-Matrix eindotiert, um den Einfluss der isolierenden Dendronhülle auf den Ladungs- und Energietransfer zwischen Matrix und Emittter zu analysieren. Perylendiimid-Verbindungen eignen sich auf Grund ihrer guten chemischen und thermischen Stabilität als Farbstoff in verschiedenen Anwendungen.[120-122] Die Dendrimere wurden von Jianqiang Qu am MPI für Polymerforschung synthetisiert. In einer gemeinsamen Publikation sind neben der Synthese und Messungen an reinen Dendrimeren auch Untersuchungen an den in PVK:PBD eindotierten Dendrimeren beschrieben, die in Potsdam durchgeführt wurden.[123] Gegenstand der Untersuchung sind die erste und zweite Generation der Polyphenylenendrimere, im folgenden **G1** und **G2**, als auch das nichtdendronisierte Tetraphenoxyperylendiimid als Modell **M**. Abbildung 5.1 zeigt die Molekülstruktur der Verbindungen.

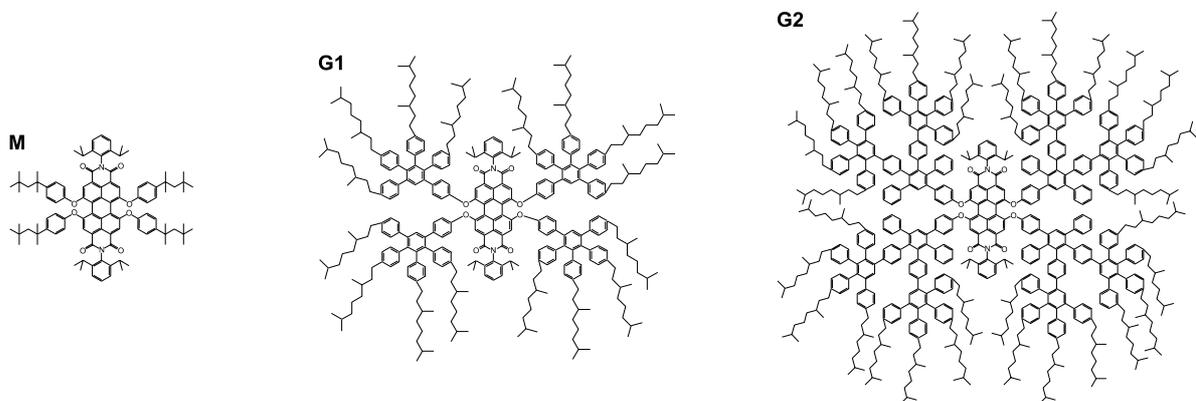


Abbildung 5.1: Die verwendeten Farbstoffe **M**, **G1** und **G2** (siehe Text).

Werden Dendrimere (oder allgemein Farbstoffe) in eine polymere Matrix eindotiert, so gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten, angeregte Zustände auf dem Farbstoff zu erhalten. Entweder wird das Exziton direkt auf dem Farbstoff gebildet oder ein auf der Matrix gebildetes Exziton wird auf den Farbstoff übertragen. In Photolumineszenz kann durch Auswahl der Anregungswellenlänge die Bildung der Exzitonen kontrolliert werden. Dabei wird ausgenutzt, dass Farbstoff und Matrix in verschiedenen Spektralbereichen absorbieren. In Mischsystemen mit effizientem Energietransfer absorbiert der Farbstoff bei kürzeren Wellenlängen als die Matrix. Wird die Matrix angeregt, so können die dort gebildeten Exzitonen mit einer gewissen Rate auf den Farbstoff übertragen werden. Für diesen Förstertransfer ist es wegen der Stokes-Regel notwendig, dass Matrixemission und Farbstoffabsorption spektral überlappen und damit die Farbstoffabsorption langwelliger als die Matrixemission ist. Die Bildung der Exzitonen kann durch Wahl der entsprechenden Anregungswellenlänge auch direkt auf dem Farbstoff erfolgen. Hier findet kein Anregungstransfer zurück zur Matrix statt. In Elektrolumineszenz ist bei niedrigen Farbstoffkonzentrationen davon auszugehen, dass fast alle Ladungsträger auf der Matrix transportiert werden. Demzufolge kommen für die Emission dieselben Prozesse in Frage wie in Photolumineszenz bei Matrixanregung: Die Ladungsträger können auf der Matrix zu Exzitonen rekombinieren und entweder direkt strahlend zerfallen oder mittels Förstertransfer auf den Farbstoff transferiert werden. Die Transferrate ist dabei dieselbe wie bei den optisch erzeugten Exzitonen, da die Entstehung der Exzitonen keinen Einfluss auf ihren Zerfall hat. In Elektrolumineszenz kommt noch ein zusätzlicher Pfad für die Emission vom Farbstoff hinzu: Der Farbstoff bildet häufig einen Fallenzustand für mindestens einen Ladungsträgertyp. Es ist demzufolge möglich, dass die freien Ladungsträger auf den Farbstoffmolekülen eingefangen werden und dabei direkt auf dem Farbstoff Exzitonen bilden, die dann ohne Rücktransfer zerfallen können.

Der Transfer von Exzitonen oder Ladungsträgern von der Matrix zum Farbstoff hängt unterschiedlich stark vom Abstand der beiden beteiligten Moleküle ab. Dabei kommt eine wichtige Eigenschaft der hier verwendeten Dendrimere zum Tragen: Die Polyphenylendendronen sind Isolatoren und vergrößern mit jeder Generation den Abstand zwischen Matrix und Farbstoffkern der Dendrimere.

Im Folgenden wird gezeigt, dass dieser Abstand tatsächlich die Effizienz des Transfers beeinflusst. Es wird ein Modell zur Beschreibung des Zusammenhangs von Transferrate und Generation aufgestellt. Dabei wurde für die Transferuntersuchungen nur eine geringe Dendrimerkonzentration verwendet. Einerseits überlappt die Absorption des Farbstoffes beziehungsweise der Dendronen teilweise mit der von PVK. Eine kleine Farbstoffkonzentration verhindert dann eine direkte Anregung des Farbstoffes bei Anregung der PVK:PBD-Matrix in den Energietransferexperimenten. Andererseits bildet das Perylendiimid eine Ladungsträgerfalle in der PVK:PBD-Matrix. Daher würden hohe Farbstoffkonzentrationen den Ladungstransport in den Proben deutlich ändern. Die Konzentrationen werden aus Gründen der Handhabbarkeit als Anzahl der Farbstoffmoleküle pro PVK-Wiederholeinheit angegeben. Das bedeutet gleichzeitig, dass eine gleiche molare Dendrimerkonzentration mit steigender Generation eine zunehmende Massenkonzentration der Beimischung in der Matrix bedeutet.

## 5.2 Photolumineszenz: Förstertransfer

In Abbildung 5.2 sind die Photolumineszenzspektren von PVK:PBD-Filmen mit jeweils 500 ppm der drei Dendrimergenerationen dargestellt. Dabei wurde einerseits die PVK-Matrix mit Licht der Wellenlänge 330 nm angeregt und andererseits direkt der Farbstoff mit 500 nm, dargestellt im Einsatz. Überraschenderweise nimmt mit zunehmender Generation die Emissionsintensität auch bei direkter Anregung des Farbstoffes ab. Ein ähnliches Verhalten wurde bei einem strukturell verwandten Perylendiimid-Dendrimer beobachtet. Ursache ist die Einführung neuer nichtstrahlender Löschanäle durch die Polyphenylendendronen.[124,125]

Wird die Matrix bei 330 nm angeregt, so erscheint im Spektrum die breitbandige intensive PVK:PBD-Exziple-Emission mit dem Maximum bei 425 nm, die sich bis zu einer Wellenlänge von etwa 550 nm erstreckt.[30] Eine zweite Emission, die vom PDI stammt, erscheint im roten Spektralbereich mit einem Maximum bei 605 nm. Bezogen auf die Matrixemission nimmt der rote Anteil in Filmen mit **G1** und **G2** auf 60% bzw. 27% der Emission von **M** ab. Grund ist die zunehmende Isolation des PDI-Kerns von der Matrix. Da in den Filmen nur ein sehr kleiner Farbstoffanteil vorliegt, trägt der Farbstoff bei 330 nm kaum zur Absorption bei. Um den Farbstoff anzuregen, müssen also Exzitonen von der Matrix zum Farbstoff übertragen werden. In Photolumineszenz kommt dabei in diesem System nur Förstertransfer in Frage, dessen Effizienz auf Grund des mit der Generation steigenden Abstandes zwischen Donator und Akzeptor abnimmt.

Zur Veranschaulichung der Konzentrationsabhängigkeit der roten Emission dient Abbildung 5.3. Hier sind Spektren von Filmen mit verschiedenen **G1**-Konzentrationen dargestellt. Mehrere Effekte werden beobachtet: Zunächst steigt die Farbstoffemission erwartungsgemäß mit der Farbstoffkonzentration an. Allerdings ist dieser Anstieg auch bei direkter Anregung nicht proportional zum Konzentrationsanstieg (oder zur Farbstoffabsorption). Die dendritische Hülle kann also offenbar die Bildung nichtemittierender Aggregate nicht vollständig unterdrücken. In Filmen mit **G2** werden Aggregate schon deutlich stärker unterdrückt, in Filmen mit **M** ist die Aggregation durch die fehlende Dendronhülle entsprechend sehr stark. Die Spektren, die bei direkter Farbstoffanregung aufgenommen wurden, zeigen zudem noch eine schwache Rotverschiebung des Emissionsmaximums mit zunehmender Farbstoffkonzentration. Auch dieses Verhalten ist für **M** stärker ausgeprägt und für **G2** fast nicht vorhanden. Auf Grund der niedrigen Farbstoffkonzentration und -absorption im Emissionsbereich können Filtereffekte als Ursache ausgeschlossen werden. Langwellige Ausläufer in der Emission können auf die Ausbildung von Exzimeren zurückgeführt werden.[126,127] Anscheinend kann die dendritische Hülle Wechselwirkungen der PDI-Moleküle untereinander zwar verringern, aber nicht komplett unterdrücken. Um daraus resultierende Einflüsse auf die Untersuchungen zu umgehen, wurden die weiteren Untersuchungen bei niedrigem Farbstoffgehalt durchgeführt.

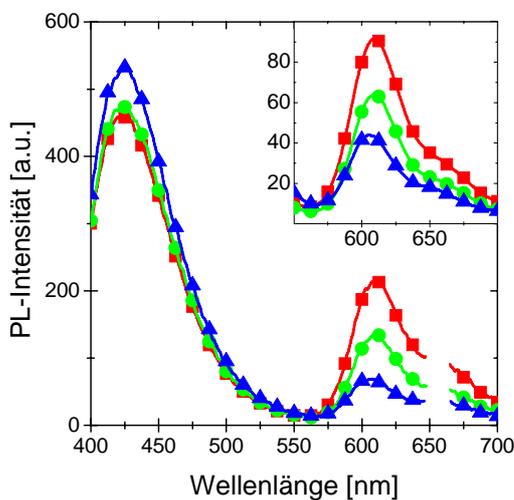


Abbildung 5.2: PL-Spektren von PVK:PBD mit 500 ppm **M** (Quadrate), **G1** (Kreise) und **G2** (Dreiecke) unter Anregung der PVK-Matrix bei 330 nm. Die Lücke bei 660 nm schneidet die zweite Ordnung des gestreuten Anregungslichtes aus. Der Einsatz zeigt PL-Spektren derselben Filme bei direkter Anregung des Farbstoffes mit 500 nm.

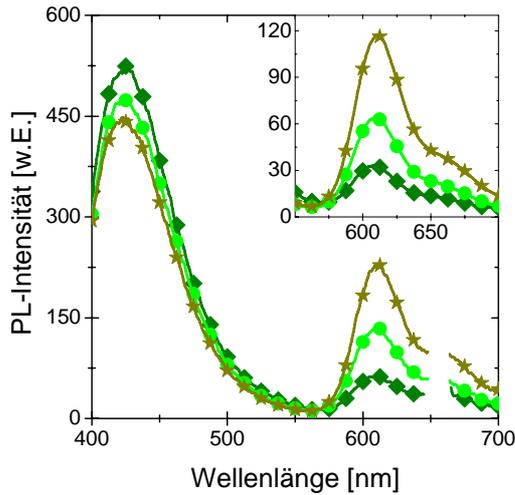


Abbildung 5.3: PL-Spektren der PVK:PBD-Matrix mit 150 (Rhomben), 500 (Kreise) und 1500 ppm (Sterne) G1. Das große Diagramm zeigt die Emission bei Anregung mit 330 nm, der Einsatz dieser Filme bei direkter Farbstoffanregung mit 500 nm.

Aus den relativen Intensitäten von Matrix- und Farbstoffemission in den Emissionsspektren können Aussagen zur Rate des Anregungstrfers gewonnen werden. Im hier untersuchten System ist der PVK:PBD-Exziple der Donatorzustand, der PDI-Kern der Dendrimere bildet den Akzeptor für den Förstertransfer. Der Försterradius kann nach Gleichung (9) und (10) berechnet werden. Für eine zufällige relative Orientierung von Donator- und Akzeptormolekülen zueinander ist  $\kappa = 2/3$ . Der Brechungsindex von PVK ist  $n=1,7$ , die Photolumineszenzquantenausbeute der Matrix beträgt etwa 0,094.[128] Damit ergibt sich ein mit der Generation leicht zunehmender Försterradius von 2,4 bis 2,6 nm.

Die Beziehung (8) gilt so nur für den Transfer zwischen einzelnen, isolierten Molekülen. Das ist beispielsweise in verdünnten Lösungen gegeben. In den hier untersuchten dünnen Filmen sind die Akzeptormoleküle statistisch in einer Matrix aus Donatorzuständen verteilt. Entsprechend ergibt sich die gesamte Transferrate durch Integration über das Filmvolumen,

$$(33) \quad k_{F,tot} = \int k_F n_{\text{guest}} dV,$$

wobei  $n_{\text{guest}}$  die Anzahldichte der Akzeptoren in der Donatormatrix ist.[129] Diese Anzahldichte kann aus dem molaren Anteil  $Q$  von Akzeptoren in der Donatormatrix mit Massendichte  $\rho_{\text{host}}$  und der molaren Masse  $M_{\text{host}}$  zu

$$(34) \quad n_{\text{guest}} = \frac{N_A \rho_{\text{host}} Q}{M_{\text{host}}}$$

berechnet werden. Nimmt man an, dass Donatoren und Akzeptoren Kugeln mit Radius  $r_d$  und  $r_a$  sind, dann ist der minimale Donator-Akzeptor-Abstand  $r_0 = r_d + r_a$ . Die Integration von (33) mit (34)

$$(35) \quad k_{F,tot} = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{\tau} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \frac{N_A \rho_{\text{host}} Q}{M_{\text{host}}} r^2 \sin\theta dr d\varphi d\theta = \frac{4\pi N_A \rho_{\text{host}} Q R_0^6}{\tau M_{\text{host}}} \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r^4}$$

ergibt dann

$$(36) \quad k_{F,tot} = \frac{4\pi N_A \rho_{\text{host}} Q}{3\tau M_{\text{host}}} \frac{R_0^6}{(r_d + r_a)^3}.$$

Die Förstertransfereffizienz, also das Verhältnis von Förstertransferrate zu allen Zerfallsraten, beträgt

$$(37) \quad \eta_F = \frac{k_{F,tot}}{k_{F,tot} + \frac{1}{\tau}} = \frac{1}{1 + \frac{3M_{host}}{4\pi N_A \rho_{host} Q} \frac{(r_d + r_a)^3}{R_0^6}}$$

Der angeregte Matrixzustand ist ein PVK:PBD-Exziple, [30] für den ein Radius von  $r_d = 1,1$  nm angenommen wird. Die Radien der Gastmoleküle wurden mittels Modellierung der Moleküle – ohne die Alkylketten – zu 1,1 nm für **M**, 1,9 nm für **G1** und 2,7 nm für **G2** bestimmt. [123] Unter Zugrundelegung einer Massendichte von etwa 1 g/cm<sup>3</sup> ergeben sich aus (37) für  $Q = 500$  ppm Transfereffizienzen von 10,5%, 5,6% und 3,5% für die drei Generationen. Die Effizienz des Förstertransfers sinkt damit also um einen Faktor von etwa 1,7 für jede hinzugefügte Dendronhülle. In den gemessenen Spektren aus Abbildung 5.2 sinkt die rote Emissionsintensität jeweils um einen Faktor 2. Die Emissionsintensität der Dendrimere nimmt jedoch auch bei direkter Anregung um einen Faktor von 1,5 je Generation ab, was als Maß für die abnehmende Quantenausbeute des Farbstoffes in der Matrix angenommen wird. Damit sinkt die Förstertransfereffizienz nur um einen Faktor von 1,3 pro Generation, was etwas niedriger ist als die berechneten Werte. Andererseits liegt die Intensität der Matrixemission in Filmen mit **G2** etwa 10% über der in Filmen mit **M**, was gut mit den obigen Werten zusammenpasst. Das schwächere Absinken der beobachteten Transfereffizienz im Vergleich zur berechneten lässt vermuten, dass der minimale Donator-Akzeptor-Abstand in dem Mischfilmen größer ist als hier angenommen. Eine Ursache können die bei der Abstandsberechnung vernachlässigten Alkylketten der Dendrimere sein. Diese Ketten könnten die Umgebung der Dendrimere in dem Sinne stören, dass die Annäherung von PBD-Molekülen an PVK-Einheiten verhindert wird. Dadurch käme es zu einer verringerten Exziplebildung in der Nähe der Dendrimere. Damit würde der Akzeptorradius  $r_a$  effektiv vergrößert und so die Effizienz des Förstertransfers verringert werden. Eine weitere Unsicherheit in den berechneten Transfereffizienzen liegt in der tatsächlichen Ausdehnung  $r_d$  des Donatorzustandes, bei dem es sich um ein Exzimer handelt. Die Konzentrationsabhängigkeit der Akzeptoremission wird bei Verwendung der oben genannten Donator- und Akzeptorradien leicht unterschätzt. Auch hier kommt es zu einer besseren Übereinstimmung bei größeren angenommenen Donator-Akzeptor-Abständen.

Es bleibt weiterhin zu beachten, dass eine mögliche Diffusion von Exzitonen auf der Matrix zu den Gastmolekülen nicht berücksichtigt wurde. Eine solche Diffusion kann den Energietransfer von der Matrix zum Gast deutlich steigern. [130] Allerdings ist der PVK:PBD-Exziple recht unbeweglich, eine Migration der Anregung könnte vor allem auf den Gastmolekülen stattfinden. Bei den hier untersuchten Dendrimeren sollte die Migration aber sowohl durch die dendritischen Hüllen als auch die geringe Konzentration unterdrückt werden. Der Energietransfer von einer PVK:PBD-Matrix auf einen Iridiumfarbstoff in niedriger Konzentration konnte gut mit der Förstertheorie erklärt werden. [87] Auch dort ist eine Migration der Anregung zwischen den Farbstoffmolekülen auf Grund der niedrigen Konzentration unwahrscheinlich.

### 5.3 Elektrolumineszenz: Zusätzlicher Ladungsträgereinfang

In Photolumineszenz kommt für den Anregungstransfer im Wesentlichen nur Förstertransfer in Frage. In Elektrolumineszenz kommt zusätzlich noch der direkte Ladungsträgereinfang auf dem Farbstoff mit anschließender strahlender Rekombination hinzu. Daher ist ein anderes Verhalten im Vergleich zur Photolumineszenz zu erwarten. In Abbildung 5.4 sind die Elektrolumineszenzspektren von PVK:PBD-Filmen mit 500 ppm **M**, **G1** und **G2** gezeigt. Die Spektren wurden bei einer Stromdichte von 20 mA/cm<sup>2</sup> aufgenommen. Im Vergleich zu den entsprechenden PL-Spektren ist die rote PDI-Emission in allen Fällen intensiver. Dabei ist die Abnahme der roten Emission mit jeder Dendrimergeneration stärker ausgeprägt als in Photolumineszenz. Beide Beobachtungen legen nahe, dass Ladungsträgereinfang eine wichtige Rolle bei der Bildung von Exzitonen auf dem Farbstoff spielt. Unter

Beachtung der HOMO- und LUMO-Energien ist dies nicht verwunderlich. HOMO und LUMO von PVK haben Energien von -5,5 bis -5,8 eV bzw. -2,0 bis -2,2 eV,[84,131] für das elektronentransportierende PBD liegen die Werte bei -5,9 bis -6,3 eV und -2,4 eV bis -2,6 eV.[75,132] Für PDI-Dendrimere mit ähnlicher Struktur wurden HOMO-Energien von -5,4 eV und LUMO-Energien von -3,6 bis -3,4 eV gemessen.[133] Demzufolge bildet der PDI-Kern der Dendrimere eine tiefe Elektronenfalle und eine schwächere Lochfalle in der PVK:PBD-Matrix.

Auf Grund der niedrigen Farbstoffkonzentration in den Filmen werden Ladungsträger fast ausschließlich in die Transportzustände der Matrix injiziert, also in das HOMO des PVK und das LUMO des PBD. Die Anregung des Farbstoffes erfolgt dann entweder durch Exzitonbildung auf der Matrix mit anschließendem Förstertransfer (wie in PL) oder aber durch Tunneln beider Ladungsträger durch die dendritische Hülle auf den Farbstoff. Die Tunnelwahrscheinlichkeit sinkt proportional zu  $\frac{\delta}{R} \exp\{-2\delta R\}$ ,

der Tunnelkoeffizient  $\delta = \frac{\sqrt{2m_e \Delta W_t}}{\hbar}$  hängt für eine rechteckige Potentialbarriere von deren Höhe  $\Delta W_t$  ab.[134] Daher sollte die Dicke der dendritischen Hülle einen größeren Effekt auf den Ladungsträger-einfang als auf den Förstertransfer haben.

In Abbildung 5.5 sind EL-Spektren von PVK:PBD-Filmen mit verschiedenen **G1**-Konzentrationen dargestellt. Wie schon in der Photolumineszenz steigt die Intensität der PDI-Emission im roten Spektralbereich etwas schwächer als die Farbstoffkonzentration. Auch für die beiden anderen Generationen wurde dieses Verhalten beobachtet.

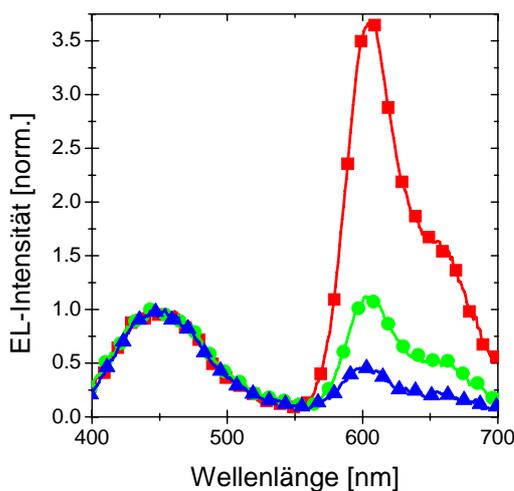


Abbildung 5.4: Normierte EL-Spektren von PVK:PBD mit 500 ppm **M** (Quadrate), **G1** (Kreise) bzw. **G2** (Dreiecke). Die Stromdichte betrug 20 mA/cm<sup>2</sup>.

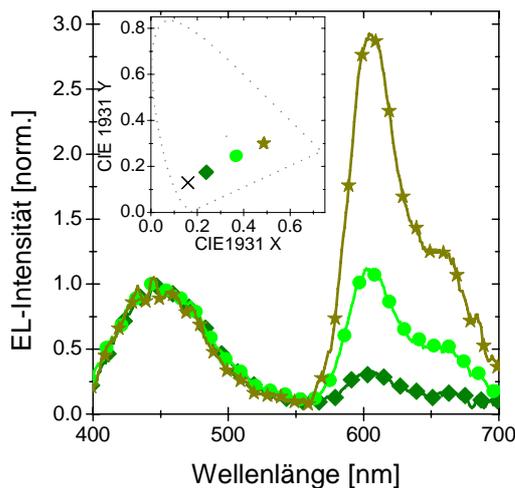


Abbildung 5.5: EL-Spektren von PVK:PBD-Proben mit 250 ppm (Rhomben), 500 ppm (Kreise) bzw. 1000 ppm (Sterne) **G1**. Der Einsatz zeigt die dazugehörigen Farbkoordinaten nach CIE 1931, das Kreuz kennzeichnet die Farbkoordinaten der reinen PVK:PBD-Matrix. Dabei wird auch das Prinzip der Farbmischung zweier Emittier deutlich: Alle Punkte liegen auf einer Geraden, deren blauer Endpunkt durch die Farbkoordinaten der Matrix gegeben ist, der theoretische rote Endpunkt entspräche dem reinen Farbstoff.

Aus dem Verhältnis von roter zu blauer Emission können Informationen über die verschiedenen Beiträge von Förstertransfer und Ladungsträgereinfang zur Emission gewonnen werden. Die entsprechenden Verhältnisse sind in Abbildung 5.7 zusammengefasst. Verglichen mit **M** ist das Emissionsverhältnis für **G1** deutlich kleiner, während der Unterschied zwischen **G1** und **G2** nicht so groß ausfällt. In allen drei Generationen ist das Verhältnis in EL viel größer als in PL. Der rote Emissionsbeitrag ist für **M** um einen Faktor 7, für **G1** etwa sechsfach und für **G2** viermal stärker als in PL.

Im vorhergehenden Kapitel wurde beschrieben, dass die rote Emission in PL durch Förstertransfer zustande kommt. Auf Grund der geringen Farbstoffkonzentration werden so gut wie alle Exzitonen durch Absorption auf der Matrix gebildet. Bevor es zu Emission kommt, wird ein Anteil  $b$  der Exzitonen auf den Farbstoff übertragen. Damit wird nur der Anteil  $(1-b)\varphi_{\text{host}}$  aller Photonen von der Matrix sowie ein Anteil  $b\varphi_{\text{guest}}$  vom Farbstoff emittiert. Dabei stehen  $\varphi_{\text{host}}$  und  $\varphi_{\text{guest}}$  für die PL-Quanteneffizienzen von Matrix und Farbstoff. Die Transfermöglichkeiten in Photo- und Elektrolumineszenz sind in Abbildung 5.6 zusammengefasst.

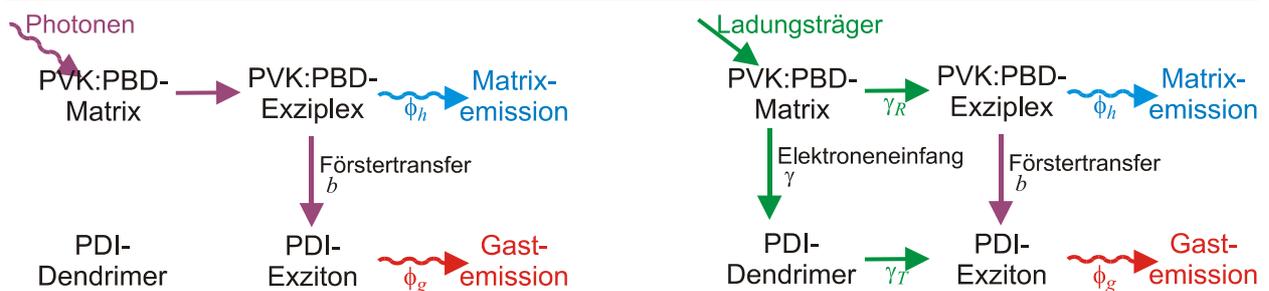


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der Anregungs- und Ladungstransfermöglichkeiten zwischen PVK:PBD-Matrix und Dendrimern in Photolumineszenz (links) und Elektrolumineszenz (rechts)

In Elektrolumineszenz werden auf Grund der niedrigen Dendrimerkonzentration nahezu alle Ladungsträger in die PVK:PBD-Matrix injiziert. Der Farbstoff bildet in dieser Matrix eine starke Elektronenfalle mit einem Einfangkoeffizienten  $\gamma$ . Der anschließende Locheinfang durch das negativ geladene Farbstoffmolekül führt zur Rekombination und Emission von Photonen durch den Farbstoff, beschrieben durch den Koeffizienten  $\gamma_T$ . Nach demselben Prinzip wie in Kapitel 4.3 kann ein System von Ratengleichungen aufgestellt werden. Für den Einfang und die Rekombination von Elektronen auf dem Farbstoff ergibt sich

$$(38) \quad \frac{dT_e^-}{dt} = \gamma n(t) [T_e^- - T_e^-(t)] - \gamma_T T_e^-(t) p(t).$$

Auf Grund der großen Differenz der LUMO-Energien von Matrix und Farbstoff wird die Möglichkeit von thermischem Detrapping ausgeschlossen. Im Gleichgewicht gilt  $\frac{dT_e^-}{dt} = 0$ . Unter der Annahme, dass nur wenige Farbstoffmoleküle besetzt sind ( $T_e^- \ll T_e$ ), ergibt sich

$$(39) \quad \gamma n T_e = \gamma_T T_e^- p.$$

Parallel dazu werden auf der Matrix Exzitonen mit der Rate  $\gamma_M np$  gebildet. Dabei steht  $\gamma_M$  für den Rekombinationskoeffizienten auf der Matrix. Von den auf der Matrix gebildeten Exzitonen wird wie in PL per Förstertransfer ein Anteil  $b$  auf den Farbstoff transferiert, entsprechend wird die Matrix Photonen mit der Rate  $(1-b)\varphi_{\text{host}}\gamma_M np$  emittieren. Der Farbstoff emittiert mit der Summe der Raten  $b\varphi_{\text{guest}}\gamma_M np$  und  $\varphi_{\text{guest}}\gamma_T T_e^- p$ . Damit ergibt sich für die Emissionsverhältnisse in PL und EL unter Beachtung von (39)

$$(40) \quad \left. \frac{I_{\text{guest}}}{I_{\text{host}}} \right|_{\text{PL}} = \frac{\varphi_{\text{guest}}}{\varphi_{\text{host}}} \frac{b}{(1-b)}$$

$$(41) \quad \left. \frac{I_{\text{guest}}}{I_{\text{host}}} \right|_{\text{EL}} = \frac{\varphi_{\text{guest}}}{\varphi_{\text{host}}} \frac{\gamma n T_e + \gamma_M np b}{\gamma_M np (1-b)} = \frac{\varphi_{\text{guest}}}{\varphi_{\text{host}}} \frac{\gamma n T_e}{\gamma_M np (1-b)} + \left. \frac{I_{\text{guest}}}{I_{\text{host}}} \right|_{\text{PL}}.$$

Für die Differenz der Emissionsverhältnisse ergibt sich somit

$$(42) \quad \left. \frac{I_{\text{guest}}}{I_{\text{host}}} \right|_{\text{EL}} - \left. \frac{I_{\text{guest}}}{I_{\text{host}}} \right|_{\text{PL}} = \frac{\gamma}{\gamma_M} \frac{\varphi_{\text{guest}}}{\varphi_{\text{host}}} \frac{T_e}{p(1-b)},$$

sie ist damit ein Maß für den Einfangkoeffizienten  $\gamma$ . Im Folgenden werden die Emissionsverhältnisse bei einer Stromdichte von 20 mA/cm<sup>2</sup> bei gleichen Farbstoffkonzentrationen verglichen. Die Strom-Spannungs-Kennlinien waren im untersuchten Bereich unabhängig von der Dendrimerkonzentration und -generation. Demzufolge entsprechen gleiche Stromdichten auch gleichen elektrischen Feldern und nahezu gleichen Ladungsträgerdichten in den Proben. Außerdem wurde ein geringer Förstertransfer  $b$  angenommen. Die zweite Annahme wird durch den geringen Abfall der Matrixemission in Abbildung 5.2 begründet, auch die berechneten – eher zu großen – Raten sind klein. Die Daten in Abbildung 5.7 ergeben, dass der Einfangkoeffizient für jede dendritische Schale um einen Faktor 3 abnimmt. Bereinigt um die sinkende Quantenausbeute der Dendrimere sinkt dieser Faktor auf einen Wert von etwa 2. Dieser Faktor ist erstaunlich niedrig, wenn man bedenkt, dass die Dicke der isolierenden Hülle um den Farbstoff mit jeder Dendrimergeneration deutlich zunimmt. Allerdings ist die Polyphenylhülle nicht absolut rund und dicht, so dass durchaus die Möglichkeit besteht, dass die relativ kleinen PBD-Moleküle in die Hülle eindringen und so einen effizienteren Elektronentransfer auf den Farbstoffkern ermöglichen. Die Tunnelwahrscheinlichkeit stiege in diesem Fall stark an, da die Barrierendicke  $R$  (siehe oben) abnähme. Außerdem können die PBD-Moleküle zu einer Absenkung der Tunnelbarriere  $\Delta W_t$  führen, da sie ein Transportniveau zur Verfügung stellen.

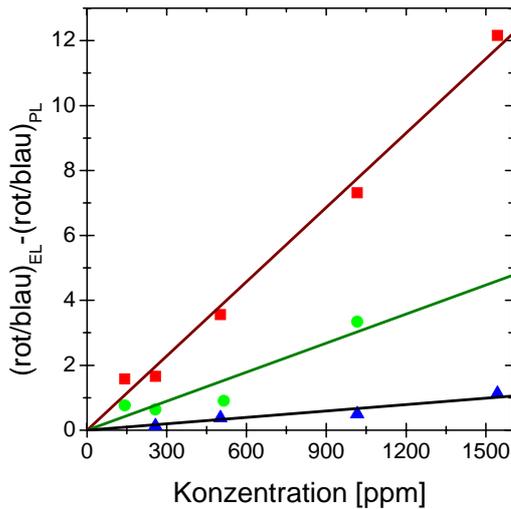


Abbildung 5.7: Differenz der Intensitätsverhältnisse der roten und blauen Emission in Elektro- und Photolumineszenz nach Gleichung (42). Das Verhältnis in PL wurde bei Anregung der Matrix mit 330 nm, das EL-Verhältnis bei einer Stromdichte von  $20 \text{ mA/cm}^2$  bestimmt. Die Quadrate kennzeichnen Filme mit **M**, Kreise mit **G1** und Dreiecke mit **G2** in einer PVK:PBD-Matrix. Die Linien entsprechen dem jeweils besten linearen Fit. Die Effizienzminderung mit steigender Dendrimerkonzentration wurde korrigiert, indem die PL-Spektren bei direkter Farbstoffanregung auf die Konzentration normiert wurden und der entsprechende Korrekturfaktor bei der Verhältnisbildung berücksichtigt wurde.

Die hier gemachten Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit Erkenntnissen, die über den Ladungstransport in konjugierten Dendrimeren mit einem phosphoreszenten Kern und Phenyl-Dendronen gewonnen wurden.[135] In diesem System war die Mobilität der Ladungsträger im Dendrimer der zweiten Generation etwa drei mal kleiner als die Beweglichkeit in der ersten Generation. Die Feldabhängigkeit der Beweglichkeit war dabei vergleichbar. Die räumliche Unordnung in den Filmen kann damit als unabhängig von der Generation angesehen werden. Der Einfluss der Dendrimergeneration auf den Ladungsträgertransport hat wahrscheinlich denselben Ursprung wie sein Einfluss auf die EL-Spektren, nämlich die Ladungsträgertransferrate durch die dendritische Hülle.

Eine besondere Vorhersage von Gleichung (42) ist, dass das Emissionsverhältnis in EL umgekehrt proportional zur Dichte freier Löcher im Film ist. Demnach sollte eine zunehmende Lochdichte die rote Emission reduzieren. Ein solcher Effekt wurde bei der Aufnahme der Strom-Leuchtdichte-Spannungs-Charakteristiken und der Spektren beobachtet. Zur weiteren Bestätigung wurden Untersuchungen an Proben mit verschiedenen Elektroden vorgenommen. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 5.8 zusammengefasst. Die Spektren wurden bei vergleichbarer absoluter Matrixemission aufgenommen, damit sollte das Produkt freier Löcher und Elektronen vergleichbar sein. Entsprechend sollte die rote Emission abnehmen, wenn die Barriere zur Lochinjektion verringert und damit die Lochdichte in der Probe erhöht wird. Andererseits sollte die rote Emission stärker werden, wenn die Barriere zur Elektroneninjektion verringert wird, da dann die Dichte freier Löcher durch die stärkere Rekombination verringert wird.

In den Proben bildet eine ITO-PEDT:PSS-Anode mit einer Austrittsarbeit von 5,2 eV die kleinste Barriere zur Lochinjektion. Proben, die nur plasmabehandeltes ITO mit einer Austrittsarbeit von 4,8 eV verwenden, haben im Vergleich dazu eine höhere Injektionsbarriere und zeigen auch erwartungsgemäß eine deutlich höhere rote Emissionsintensität. Proben mit ITO-PANi-Anode haben eine Austrittsarbeit zwischen den beiden Extremen, entsprechend ist auch die Intensität der roten Emissionsbande in der Mitte angesiedelt. Die Veränderung der Injektionsbarriere für Elektronen hatte zwar nur einen kleinen Einfluss auf die rote Emissionsbande, nichtsdestotrotz nahm die rote Emission mit zunehmender Barriere wie vorhergesagt leicht ab.

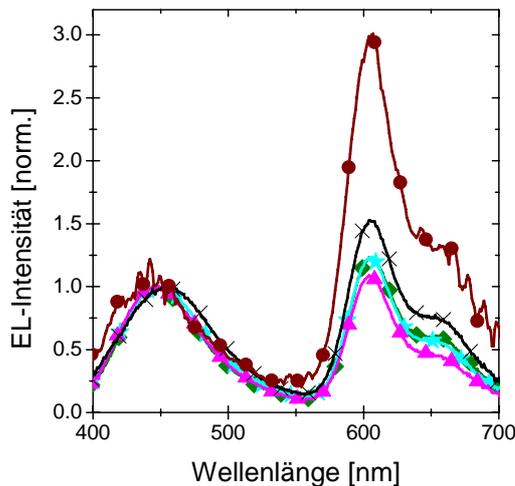


Abbildung 5.8: Normierte EL-Spektren von Proben mit 250 ppm **G1** und verschiedenen Elektroden: ITO / Polymer / LiF / Ca / Al (Kreise), ITO / PANi / Polymer / LiF / Ca / Al (Kreuze), ITO / PEDT:PSS / Polymer / LiF / Ca / Al (Rhomben), ITO / PEDT:PSS / Polymer / Ca / Al (Sterne) und ITO / PEDT:PSS / Polymer / Al (Dreiecke). Alle Spektren wurden bei vergleichbarer Matrixemission gemessen, nur die Probe mit reiner ITO-Elektrode zeigte dafür eine zu geringe Emissionsintensität.

Der Einfluss des Donator-Akzeptor-Abstandes auf den Anregungs- und Ladungstransfer in dünnen Filmen konnte qualitativ bestätigt werden. Abweichungen vom Idealmodell erschweren absolute Angaben zur Stärke der Transferprozesse, da z.B. die verwendeten Dendrimere wider Erwarten noch eine leichte Tendenz zur Aggregation aufwiesen. Die Effizienz des Förstertransfers nimmt mit zunehmender Dendrondicke etwas schwächer ab als berechnet. Ursache kann die Vernachlässigung der Alkylketten sein, die die Exziplexbildung in Dendrimernähe verhindern und so den effektiven Donator-Akzeptor-Abstand über die hier verwendeten Werte vergrößert. Auch der Ladungstransfer nimmt schwächer ab als vorhergesagt. Anscheinend kann eine der Matrixkomponenten, wahrscheinlich das niedermolekulare PBD, in die Dendrimerhülle eindringen. Damit ist für den Elektronentransfer der effektive Abstand zwischen Matrix und PDI-Kern kleiner als die Dicke der Dendrimerhülle, so dass eine höhere Transferwahrscheinlichkeit vorliegt. Dagegen wird beim Förstertransfer ein Matrix-Exziple auf den PDI-Kern übertragen. Die Dendrimerhülle ist offenbar dicht genug, um ein Eindringen der PVK-Segmente zu verhindern, so dass die Exziple einen Mindestabstand entsprechend der Dicke der Dendrimerhülle haben müssen. Trotz dieser Verkomplizierung konnte gezeigt werden, dass sich das Modell aus Kapitel 4.3 auch für verwandte Systeme anwenden lässt.

## 6 Ladungsträgerdynamik in PVK-Mischsystemen

### 6.1 Einführung

Nicht nur relative Änderungen in den Einfangparametern von Fallen, sondern auch und vor allem ihre absoluten Werte sind von großer Bedeutung für das Verständnis organischer Elektronik. So begrenzt der Ladungsträgereinfang in Fallenzustände den Aufbau des Raumladungsfeldes in photorefraktiven Systemen bzw. beeinflusst den raumladungsbegrenzten Stromfluss in Leuchtdioden.[136,137] In multikomponentigen Leuchtdioden ist der Ladungsträgereinfang ebenfalls ein elementarer Schritt zur Anregung der Farbstoffe, zumal die eingemischten niedermolekularen Emitter oft Ladungsträgerfallen darstellen.[79,88] Zur Charakterisierung der Fallenzustände werden häufig Thermolumineszenz (TL) und thermisch stimulierter Strom (*thermally stimulated current*, TSC) gemessen.[138-142] Damit lassen sich Informationen über Fallentiefe und -dichte gewinnen. Bei beidem handelt es sich aber um Tieftemperaturmethoden, während für Anwendungen eher die Eigenschaften der Fallenzustände bei Raumtemperatur sowie die Dynamik des Ladungsträgereinfangs interessieren.

Um diese Dynamik zu beschreiben, ist eine große Anzahl von Parametern zu bestimmen. Dazu gehören die Gesamtdichte von Fallen sowie ihr Einfang- und Entleerungskoeffizient. Sind im System mehrere Fallentypen vorhanden, so vervielfachen sich die Parameter entsprechend. Für ein Verständnis der Prozesse in Leuchtdioden ist zudem der Rekombinationskoeffizient freier Ladungsträger von Bedeutung. Das Verhältnis von Einfang- und Rekombinationskoeffizienten bestimmt den Anteil der in der Probe vorhandenen Ladungsträger, die in Fallen eingefangen werden können. Meist wurde dazu das Produkt aus Ladungsträgermobilität und einfangbegrenzter Lebensdauer freier Ladungsträger gemessen, wobei die Parameter aus *time-of-flight*-Messungen und xerografischen Entladungsexperimenten bestimmt wurden.[143] Um die Gesamtdichte von Fallen im System zu ermitteln, wurden Photogenerationseffizienz und interne Photostromeffizienz unabhängig voneinander untersucht.[73] Der Entleerungskoeffizient sowie das Verhältnis von Einfang- und Rekombinationskoeffizient wurden mit Hilfe von Doppelpulsexperimenten und aus der Intensitätsabhängigkeit des Photostroms im Gleichgewicht bestimmt.[110] Allerdings basieren all diese Methoden auf Messungen des Photostroms in langen Zeitskalen bzw. im Gleichgewicht und liefern als solche nur Informationen über tiefe Fallen. In den meisten organischen Materialien liegen jedoch mehrere Fallentypen mit einer Verteilung von Fallentiefen vor. So wird der Ladungsträgereinfang in PVK-basierten Systemen durch das Füllen von flachen und tiefen Fallen bestimmt.[144] Das macht die Kenntnis der Parameter flacher Fallen zusätzlich zu denen tiefer Fallen erforderlich. In diesem Kapitel wird die experimentelle Bestimmung der Parameter flacher PVK-Fallen und zusätzlich zugegebener Fallen in Form von TPD-Molekülen durch die Messung des Photostromes in verschiedenen Zeitbereichen gezeigt. Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse entstanden in enger Zusammenarbeit mit Dr. Lazar Kulikovsky.

Die Untersuchungen wurden an einer Materialmischung auf Basis von PVK durchgeführt. Der Matrix wurde der Farbstoff 2,4,7-Trinitrofluorenon-malononitril (TNFM) in 1 m% als Sensibilisator zugegeben. Die Filme wurden mittels *melt-pressing* von Sebastian Köber aus der Gruppe Klaus Meerholz in Köln hergestellt. Dazu war es notwendig, die Glasübergangstemperatur auf etwa 70°C abzusenken. Dies wurde erreicht, indem eine eutektische Mischung der Weichmacher *N*-Ethylcarbazol (ECZ) und Diphenylphthalat (DPP) zugegeben wurde. Die Konzentration beider Substanzen betrug jeweils 19,5 m%, sie werden im Folgenden als inerte Beigabe angesehen und nicht weiter berücksichtigt. Als Lochfalle fungierte das Molekül *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (TPD), welches der Matrix in bekannter niedriger Konzentration beigelegt wurde. Die Strukturformel von PVK zeigt Abbildung 3.4, alle weiteren Materialien sind in Abbildung 6.1 zusammengefasst.

Die Wahl des Materialsystems hat mehrere Gründe. Zum einen ist PVK ein Polymer mit guter Lochleitfähigkeit, das eine breite Verwendung als Matrix in dotierten organischen Leuchtdioden gefunden hat. In solchen Leuchtdioden wird oftmals auch TPD zugegeben, um den Ladungsträgertransport zu beeinflussen. Die Energie des HOMO von TPD liegt mit  $-5,4$  eV [145,146] höher als die des HOMO von PVK bei  $-5,5$  bis  $-5,8$  eV [84,131] und bildet damit eine Lochfalle. Die LUMO-Energien liegen in beiden Materialien bei  $2,0$  bis  $2,3$  eV. Im Vergleich dazu hat der grüne Phosphoreszenzfarbstoff  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  eine HOMO-Energie von  $-5,1$  bis  $-5,4$  eV sowie eine LUMO-Energie zwischen  $-2,1$  bis  $-2,4$  eV, [131,147] so dass der Einfang von Löchern in  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  eine ähnliche Kinetik aufweisen dürfte wie in TPD. TNFM bildet mit PVK einen Ladungstransferkomplex, bei dem das Elektron auf dem TNFM-Molekül und damit unbeweglich bleibt, während das Loch über die PVK-Matrix transportiert werden kann. [148,149] Damit kann im Mischsystem die Dynamik der Löcher untersucht werden. Weiterhin beträgt der dekadische Absorptionskoeffizient  $\alpha$  bei der verwendeten Laserwellenlänge etwa  $40 \text{ cm}^{-1}$ , so dass von einer gleichmäßigen Lichtintensität und Absorption im gesamten Film ausgegangen werden kann.

Die Filmdicke betrug  $37 \mu\text{m}$ , die Kontaktierung erfolgte symmetrisch über zwei ITO-Substrate. Aus der Probendicke ergibt sich eine maximale Feldstärke von  $27 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Zur Bestrahlung wurden bei einer bestrahlten Fläche von  $0,002 \text{ cm}^2$  Intensitäten zwischen  $0,2$  und  $15 \text{ W}/\text{cm}^2$  verwendet. Die Dunkelstromdichte lag bei etwa  $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  und damit deutlich unter den gemessenen Photoströmen.

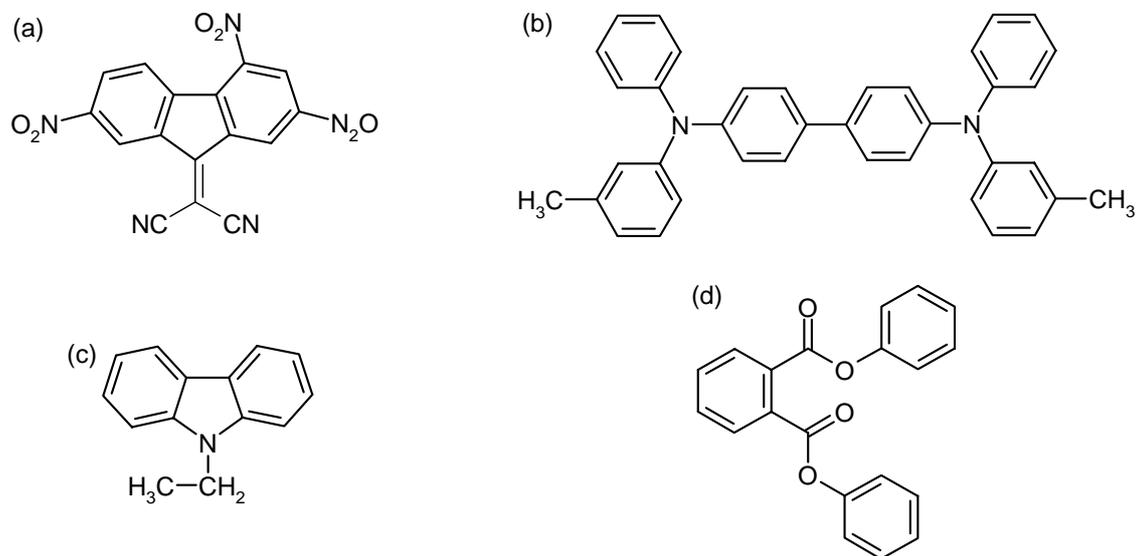


Abbildung 6.1: Die verwendeten Materialien: (a) TNFM, (b) TPD, (c) ECZ und (d) DPP. Die kompletten Namen sind im Text angegeben.

## 6.2 Theorie der Photostromdynamik

In diesem Abschnitt sollen zunächst die Beziehungen hergeleitet werden, die in Kapitel 6.3 zur Bestimmung der Parameter verwendet werden.

Der verwendete Sensibilisator TNFM bildet eine tiefe Elektronenfalle, so dass der Photostrom nur durch die Bewegung der Löcher in der PVK-Matrix entsteht. Damit ergibt sich die Photostromdichte  $j_{ph}$  aus der Dichte der freien Löcher,

$$(43) \quad j_{ph}(t) = ep(t)\mu_h E$$

mit der Elementarladung  $e$ , der Ladungsträgerdichte  $p(t)$ , der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu_h$  und dem elektrischen Feld  $E$ . Die Dichte freier Löcher wird durch verschiedene Prozesse bestimmt: Generation

der Ladungsträger, Rekombination auf ionisierten Sensibilisatormolekülen sowie Einfang in und Befreiung aus Fallenzuständen. Dabei sind mehrere Fallenzustände zu berücksichtigen. Die zeitliche Entwicklung der Dichte freier Löcher kann mit einem angepassten Schildkrautmodell beschrieben werden,

$$(44) \quad \frac{\partial p(t)}{\partial t} = sI(t) - \gamma_R p(t) S^-(t) - \sum_i \gamma_T^i p(t) [T_i - T_i^+(t)] + \sum_i \beta_T^i T_i^+(t).$$

Dabei ist  $I(t)$  die Bestrahlungsstärke,  $S^-(t)$  die Dichte ionisierter Sensibilisatoren und  $\gamma_R$  der Rekombinationskoeffizient.[45,46,110] Die Lochfallen vom Typ  $i$  sind durch die Gesamtdichte  $T_i$ , den Einfangkoeffizienten  $\gamma_T^i$  und den Entleerungskoeffizienten  $\beta_T^i$  charakterisiert,  $T_i^+(t)$  kennzeichnet die Dichte gefüllter Fallen. Der Faktor  $s$  beschreibt die Photogeneration von Ladungsträgern und ist bei geringer Absorption und daher geringer Ionisierung der Sensibilisatoren durch

$$(45) \quad s = \frac{\varphi \alpha}{h\nu} \frac{S - S^-(t)}{S} \approx \frac{\varphi \alpha}{h\nu}$$

gegeben. Hier stehen  $\varphi$  für die Photogenerationseffizienz,  $h\nu$  für die Energie der Photonen und  $S$  für die Gesamtdichte von Sensibilisatoren. Auf Grund der hohen Injektionsbarriere werden nur wenige Löcher von den ITO-Elektroden injiziert. Der Film wird nicht aufgeladen, so dass die Neutralitätsbedingung

$$(46) \quad p(t) = S^-(t) - \sum_i T_i^+(t)$$

erfüllt sein muss. Die Dichte ionisierter Sensibilisatoren sowie die Dichte gefüllter Lochfallen werden durch die Ratengleichungen

$$(47) \quad \frac{\partial S^-(t)}{\partial t} = sI(t) - \gamma_R p(t) S^-(t)$$

$$(48) \quad \frac{\partial T_i^+(t)}{\partial t} = \gamma_T^i p(t) [T_i - T_i^+(t)] - \beta_T^i T_i^+(t)$$

bestimmt. Alle Prozesse sind in Abbildung 6.2 schematisch zusammengefasst.

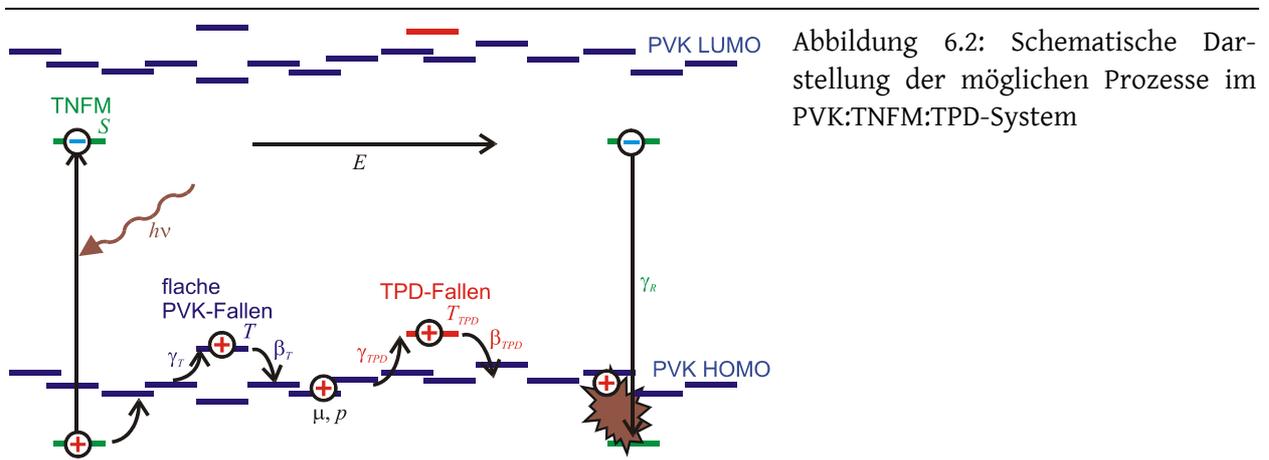


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der möglichen Prozesse im PVK:TNFM:TPD-System

Die Rekombination von Ladungsträgern sowie das Füllen von Fallen sind voneinander abhängige Prozesse, die Gleichungen (46) bis (48) können deswegen nicht analytisch gelöst werden. Allerdings gibt es Zeitbereiche, in denen einzelne Prozesse klar dominieren; für diese Fälle kann eine Lösung gefunden werden. So ist bei einer niedrigen Dichte ionisierter Sensibilisatoren der Generationsterm in (44) von der Dichte der Sensibilisatoren unabhängig. Dieser Fall ist bei niedrigen Bestrahlungsintensitäten gegeben, Gleichung (44) kann dann mit Hilfe der Neutralitätsbedingung (46) zu

$$(49) \quad \frac{\frac{\alpha\varphi}{hv}I - \frac{\partial p}{\partial t}}{p} = \sum_i \gamma_T^i T_i + \gamma_R p + \sum_i \left( \gamma_R - \gamma_T^i - \frac{\beta_T^i}{p} \right) T_i^+$$

transformiert werden. Für die Auswertung der Messergebnisse ist es hilfreich, in dieser Gleichung die Ladungsträgerdichte durch den gemessenen Photostrom zu ersetzen. Mit Hilfe von Gleichung (43) ergibt sich bei gleicher Größe der Bestrahlungs- und Probenfläche

$$(50) \quad H(t) = \frac{\frac{\alpha\varphi}{hv} e\mu_h EP - \frac{\partial j_{ph}}{\partial t}}{j_{ph}} = \sum_i \gamma_T^i T_i + \gamma_R p + \sum_i \left( \gamma_R - \gamma_T^i - \frac{AeE\mu_h\beta_T^i}{j_{ph}} \right) T_i^+.$$

Dabei stehen  $P$  für die Bestrahlungsleistung und  $A$  für die Probenfläche. Zur Vereinfachung wird Gleichung (50) mit  $H(t)$  abgekürzt.

Zu Beginn einzelner Beleuchtungspulse ist erst eine geringe Zahl freier Ladungsträger generiert, so dass auch die Dichte gefüllter Lochfallen deutlich unter der Gesamtdichte liegt ( $p \ll T$  und  $T^+ \ll T$ ). In diesem Fall dominiert der erste Summand, also das Produkt  $\gamma_T \times T$ . Dieses Produkt ist zeitunabhängig und sollte entsprechend als Plateau in  $H(t)$  sichtbar werden.

Mit fortschreitender Zeit werden die Fallen gefüllt, so dass sich ein Gleichgewicht zwischen Ladungsträgereinfang und -befreiung einstellt. Für jeden Fallentyp ergibt sich aus (48), dass dann die Dichte gefüllter Fallen vom Verhältnis der Einfang- und Entleerungskoeffizienten sowie von der Dichte freier Ladungsträger entsprechend

$$(51) \quad T^+ = \frac{\gamma_T T}{\beta_T/p + \gamma_T} = \frac{\gamma_T T}{AeE\mu_h\beta_T/j_{ph} + \gamma_T}$$

abhängt. Dieses Gleichgewicht manifestiert sich als Plateau in der Photostromtransienten.

Wird nur ein Fallentyp gefüllt, so kann aus Gleichung (50) mit (51) für niedrige Ladungsträgerdichten ( $p \ll T, T^+$ ) die lineare Beziehung

$$(52) \quad \frac{j_{ph}}{H(t_{eq})} = \frac{1}{\gamma_R T} j_{ph} + \frac{AeE\mu\beta_T}{\gamma_T \gamma_R T}$$

gewonnen werden, wobei  $H(t_{eq})$  den Wert von  $H$  im Gleichgewicht kennzeichnet. Die Ladungsträgerdichte im Gleichgewicht und damit der Photostrom hängt von der Bestrahlungsintensität ab. Durch Messung des Photostroms bei verschiedenen Lichtintensitäten und Auftragung von  $j_{ph}/H(t_{eq}) = f(j_{ph})$  kann daher das Produkt  $\gamma_R \times T$  sowie das Verhältnis  $\mu_h\beta_T/\gamma_T$  bestimmt werden. Werden zwei Fallentypen parallel gefüllt, so müssen die Parameter für einen der beiden Typen bekannt sein. Diese können z.B. aus Proben mit nur einem Fallentyp stammen. Dann ergeben sich die Parameter für den anderen Typ analog zu Gleichung (52) aus

$$(53) \quad \frac{j_{ph}}{H(t_{eq}) - H(t_{eq})_{\{1\}}} = \frac{1}{\gamma_R T_{\{2\}}} j_{ph} + \frac{AeE\mu_h\beta_T^{\{2\}}}{\gamma_T^{\{2\}} \gamma_R T_{\{2\}}},$$

wobei  $H(t_{eq})_{\{1\}}$  den entsprechenden Wert für die Proben mit nur einem Fallentyp bezeichnet und alle Parameter mit Index  $\{2\}$  für den zweiten Fallentyp stehen.

Für die Berechnung von  $H(t)$  wird das Produkt  $\mu_h \times \varphi$  benötigt und angenommen, dass es sich über den Messzeitraum nicht verändert. Diese Annahme muss experimentell bestätigt werden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass mit zunehmender Ionisierung der Sensibilisatoren Mobilität oder Photogenerationseffizienz sinken. Zur Überprüfung der Konstanz von  $\mu_h \times \varphi$  kann die Rekombinationszeit und damit der Rekombinationskoeffizient am Pulsende bestimmt werden. Bei einem langen Bestrahlungspuls erreicht das System ein photostationäres Gleichgewicht, der Photostrom hängt nur noch von Photogeneration und Rekombination freier Löcher auf ionisierten Sensibilisatoren ab. Am

Pulsende entfällt die Photogeneration,  $\frac{\partial p(t)}{\partial t}$  ist dann zunächst nur durch die Rekombination mit ionisierten Sensibilisatoren bestimmt. Bei geringer Ladungsträgerdichte  $p \ll \sum_i T_i^+$  beträgt die dazugehörige Rekombinationszeit

$$(54) \quad \tau_R = \frac{1}{\gamma_R \sum_i T_i^+}.$$

Mit Hilfe von Gleichung (51) kann die Dichte gefüllter Fallen durch die Ladungsträgerdichte bzw. den Photostrom ersetzt werden. Man erhält eine Beziehung zwischen Rekombinationszeit und Ladungsträgerdichte. Die Rekombinationszeit hängt damit reziprok vom Photostrom ab. Für einen einzelnen Fallentyp ergibt sich

$$(55) \quad \tau_R(j_{ph}^{-1}) = \frac{\beta_T e \mu_h EA}{\gamma_T \gamma_R T} \times \frac{1}{j_{ph}} + \frac{1}{\gamma_R T}.$$

Aus Achsenabschnitt und Anstieg von  $\tau_R(j_{ph}^{-1})$  lassen sich so die Beziehungen  $\gamma_R \times T$  und  $\mu_h \beta_T / \gamma_T$  unabhängig von  $H(t)$  bestimmen. Im Fall eines zweiten Fallentyps muss wie oben der Beitrag des ersten Typs berücksichtigt werden, man erhält die Beziehung

$$(56) \quad \tau_R(j_{ph}^{-1}) = \frac{1}{1/\tau_R^{\{2\}}(j_{ph}^{-1}) - 1/\tau_R^{\{1\}}(j_{ph}^{-1})} = \frac{\beta_T^{\{2\}} e \mu_h EA}{\gamma_T^{\{2\}} \gamma_R T_{\{2\}}} \times \frac{1}{j_{ph}} + \frac{1}{\gamma_R T_{\{2\}}},$$

wobei  $\tau_R^{\{2\}}(j_{ph}^{-1})$  die gemessene Rekombinationszeit für Proben mit beiden Fallentypen und  $\tau_R^{\{1\}}(j_{ph}^{-1})$  die Rekombinationszeit für Proben mit nur einem Fallentyp ist. Die Rekombinationszeit  $\tau_R^{\{1\}}(j_{ph}^{-1})$  muss dabei zu den im Fall von zwei Typen vorhandenen niedrigeren Stromdichten extrapoliert werden. Der Index {2} bezeichnet ansonsten die Parameter des zweiten Fallentyps.

Der Entleerungskoeffizient kann aus Doppelpulsmessungen gewonnen werden. Dabei wird die Probe zunächst mit einem Puls geeigneter Länge bestrahlt, um die Fallen zu füllen. Nach einer Dunkelphase variabler Länge wird der maximale Photostrom in einem zweiten Puls als Funktion der Pause zwischen beiden Pulsen bestimmt. In der Zeit zwischen den beiden Pulsen werden die im ersten Puls gefüllten Fallen teilweise wieder geleert und dabei die ionisierten Sensibilisatormoleküle zum Teil neutralisiert. Je mehr Sensibilisatoren beim zweiten Puls noch ionisiert sind, also je mehr Fallen noch gefüllt sind, desto kleiner fällt der Photostrom auf Grund der Rekombination der freien Löcher mit ionisierten Sensibilisatoren im zweiten Puls aus. Aus der Abhängigkeit des Photostromes im zweiten Puls vom zeitlichen Abstand der beiden Pulse kann dann der Befreiungskoeffizient der zuvor gefüllten Fallen bestimmt werden.

### 6.3 Bestimmung der Parameter aus den Transienten

In Abbildung 6.3 und Abbildung 6.4 sind typische Photostromtransienten unter Beleuchtung mit kurzen und langen Pulsen für Proben ohne TPD sowie mit 0,01 und 0,05 m% TPD dargestellt. Am Pulsbeginn sind alle Transienten durch eine kontinuierliche Zunahme des Photostroms gekennzeichnet. Bis etwa 40  $\mu$ s nach Pulsbeginn ist der Photostrom in Proben ohne TPD fast komplett durch die Generation freier Ladungsträger, Einfang in einen Fallentyp (im Folgenden „schnelle PVK-Fallen“) und Rekombination freier Ladungsträger bestimmt. Schon bei der geringsten untersuchten TPD-Konzentration ist der Photostrom deutlich niedriger. Das ist mit der Wirkung von TPD als zusätzlichem, schnellen Fallentyp zu erklären. Die schnellen PVK-Fallen und TPD-Fallen werden also beinahe gleich schnell gefüllt. Gleichzeitig erhöht sich die Dichte ionisierter Sensibilisatoren, so dass die

Rekombination freier Ladungsträger ansteigt und damit der Photostrom sinkt. Das erkennbare Plateau kennzeichnet das Gleichgewicht zwischen Einfang und Befreiung der Ladungsträger. Das in Abbildung 6.4 für Proben mit TPD erkennbare Maximum bei etwa  $20 \mu\text{s}$  kann der Gleichgewichtsfüllung der schnellen PVK-Fallen zugeordnet werden. Ihm folgt ein deutlicher Rückgang des Photostroms, der von der fortgesetzten Füllung der TPD-Fallen stammt. In Zeiten über  $200 \mu\text{s}$  gleicht sich der Verlauf des Photostromes in allen Proben an. Hier ist auch die Gleichgewichtsfüllung der TPD-Fallen erreicht, der anschließende leichte Rückgang des Photostromes resultiert aus dem Füllen langsamer PVK-Fallen, die hier nicht weiter untersucht werden sollen.

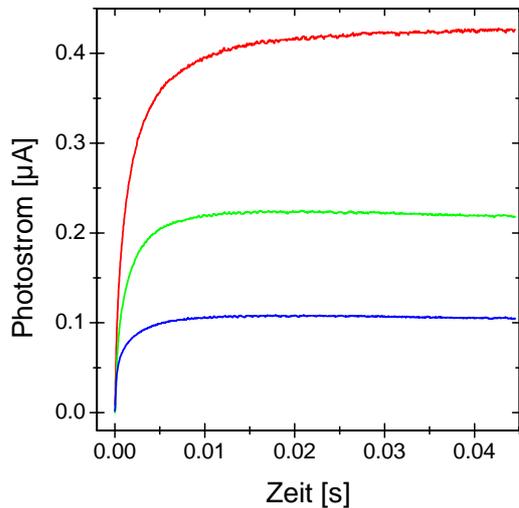


Abbildung 6.3: Experimentelle Photostromtransienten auf kurzer Zeitskala für Proben ohne TPD (rot), mit 0,01 m% (grün) und 0,05 m% (blau) TPD bei Einzelpulsbestrahlung mit einer Bestrahlungsstärke von  $10 \text{ W/cm}^2$  und einem elektrischen Feld von  $27 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

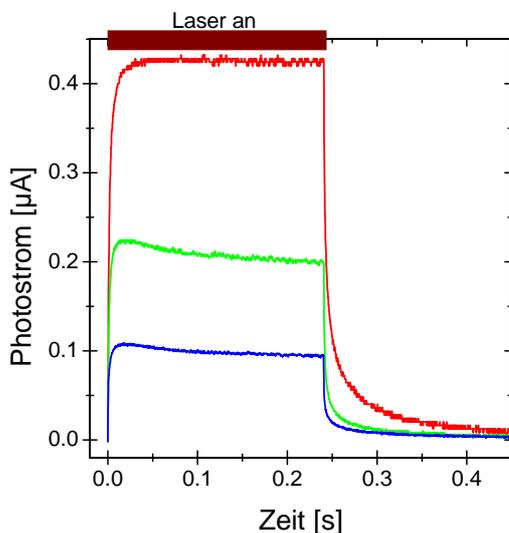


Abbildung 6.4: Photostromtransienten für dieselben Proben wie in Abbildung 6.3 auf langer Zeitskala.

Um die schnellen PVK-Fallen und die TPD-Fallen weiter zu charakterisieren, wurde der Photostrom im ersten Maximum als Funktion der Bestrahlungsstärke gemessen. Dabei wurden Zeitbereiche verwendet, in denen der Einfang in einen Fallentyp dominiert. Die Abhängigkeit ist in Abbildung 6.5 für die untersuchten TPD-Konzentrationen in einem großen Intensitätsbereich gezeigt. Die angegebenen Exponenten sind immer kleiner als 1. Ursache ist die hohe Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Ladungsträger aus der Falle befreit werden.[110] Dann führt verstärkte Rekombination zu einer Verringerung des Photostroms. Eine solche Befreiung ist nur möglich, wenn die thermische Energie bei Raumtemperatur dafür ausreicht ( $\beta \propto \exp\{-\Delta W/k_B T\}$  mit der Falltiefe  $\Delta W$ ). Der Photostrom für die

Proben ohne TPD wurde etwa  $20 \mu\text{s}$  nach Pulsbeginn gemessen, hier findet nur der Einfang in die schnellen PVK-Fallen statt. Der Exponent ist am kleinsten. Es findet also eine ausgeprägte thermische Befreiung der Ladungsträger aus den Fallen statt, die entsprechend sehr flach sein müssen. Für die Proben mit TPD wurde der Photostrom bei etwa  $100 \mu\text{s}$  ausgewertet. Auch hier zeigt die Intensitätsabhängigkeit des Photostroms einen Exponenten kleiner als 1, der jedoch größer als der in den Proben ohne TPD ist. Die TPD-Fallen sind damit tiefer als die schnellen PVK-Fallen, wenn auch immer noch relativ flach.

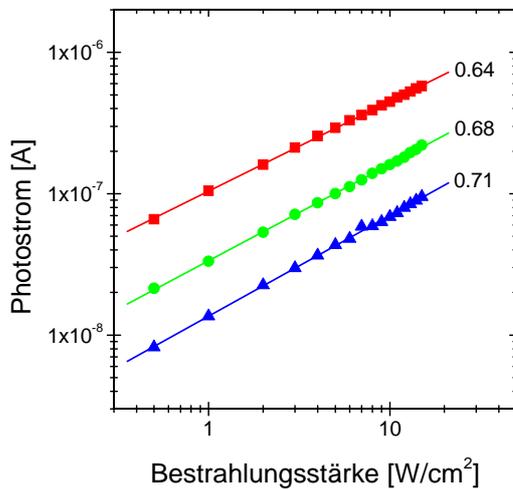


Abbildung 6.5: Abhängigkeit des Gleichgewichts-Photostromes von der Bestrahlungsintensität für Proben ohne TPD (rot) sowie mit 0,01 m% (grün) und 0,05 m% (blau) bei einem elektrischen Feld von  $27 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Die angegebenen Zahlen entsprechen dem Anstieg und damit dem Exponenten  $A$  der Abhängigkeit  $j_{ph} \propto I^A$ .

Geht man davon aus, dass die TPD-Moleküle nur einen zusätzlichen Fallentyp im System bilden und sich die Konformation der Matrix nicht ändert, bleiben die Dichte von schnellen und langsamen PVK-Fallen unabhängig von der TPD-Konzentration konstant. Dann können die Parameter der TPD-Fallen aus einem Vergleich der Transienten von Proben mit und ohne TPD gewonnen werden. In Abbildung 6.6 ist die Funktion  $H(t)$  aus Gleichung (50) für Proben mit verschiedenen TPD-Konzentrationen dargestellt. Um das durch die Bildung der ersten Ableitung verstärkte Rauschen der Messwerte zu unterdrücken, wurden die gemessenen Kurven vor der Berechnung von  $H(t)$  mit einem biexponentiellen Verlauf entsprechend  $1 - A_1 \exp\{-\tau_1 t\} - A_2 \exp\{-\tau_2 t\}$  gefittet. Die so erhaltenen Werte sind durch Symbole gekennzeichnet, die durchgehenden Linien stellen die aus den Originalmessdaten berechneten Werte dar. Um einen möglichst großen Zeitbereich abzudecken, wurden jeweils zwei Messkurven mit verschiedenen Zeitauflösungen zusammengefasst; die plötzliche Abnahme des Rauschens bei etwa  $0,5 \text{ s}$  kennzeichnet das Ende der hochaufgelösten Datenreihen. Für alle Proben zeigt sich für Zeiten bis etwa  $0,2 \text{ ms}$  ein Plateau. Es bestätigt die Annahme, dass der Photostrom direkt nach Einschalten des Lichtpulses durch den Einfang von Ladungsträgern in schnelle PVK- und TPD-Fallen limitiert wird. In den Proben mit TPD liegt dieses Plateau auf Grund der höheren Fallendichte bei höheren Werten von  $H(t)$ . Messungen bei verschiedenen Bestrahlungsstärken ergaben jedoch, dass der Wert des Plateaus von der Bestrahlungsstärke abhängt. Die Intensitätsabhängigkeit scheint demnach von einem großen Beitrag des letzten Terms in Gleichung (50) herzurühren, der die noch unbekanntes Größen  $T^*$  und  $p$  enthält. Bei höheren Bestrahlungsintensitäten tendiert  $H(t)$  zur Sättigung. Damit können die Produkte  $\gamma_{PVK} \times T_{PVK}$  bzw.  $\gamma_{TPD} \times T_{TPD}$  leider nicht direkt aus diesem Plateauwert bestimmt werden.

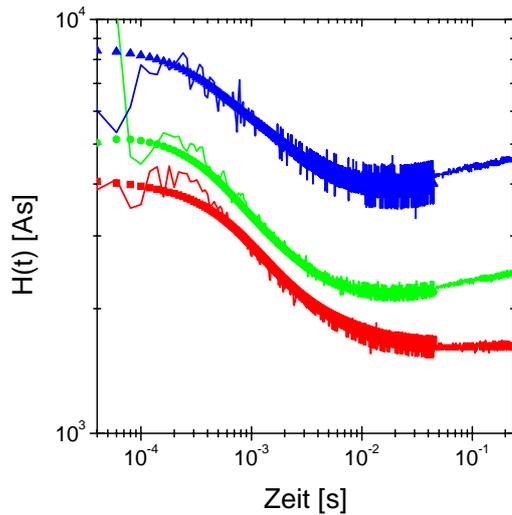


Abbildung 6.6: Zeitlicher Verlauf von  $H(t)$  nach Gleichung (50) für Proben ohne TPD (rot) sowie mit 0,01 (grün) und 0,05 m% TPD (blau) bei einer Bestrahlung mit  $10 \text{ W/cm}^2$  unter einem Feld von  $27 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Da das Rauschen der Messwerte durch das Bilden der Ableitung insbesondere bei kleinen Zeiten einen großen Einfluss hat, wurden die Messkurven auch biexponentiell gefittet (siehe Text). Der aus diesen gefitteten Kurven gewonnene Verlauf ist durch Symbole gekennzeichnet.

Mit zunehmender Fallenfüllung setzen sowohl die Rekombination freier Löcher auf ionisierten Sensibilisatormolekülen als auch Befreiung der Ladungsträger aus Fallenzuständen ein, entsprechend sinkt  $H(t)$  ab. Nach einiger Zeit wird ein Gleichgewicht zwischen Füllen und Entleerung der schnellen PVK-Fallen sowie der TPD-Fallen erreicht. Um den Einfluss langsamer PVK-Fallen vernachlässigen zu können, wurde die Pulslänge auf  $0,3 \text{ s}$  beschränkt. Wie in Abbildung 6.4 zu sehen ist, werden die langsamen PVK-Fallen in diesem Zeitraum noch nicht gefüllt. In Abbildung 6.7 wird deutlich, dass das

Verhältnis  $j_{ph}/H(t_{eq})$  bzw.  $\frac{j_{ph}}{H(t_{eq}) - H(t_{eq})_{PVK}}$  für die untersuchten Proben linear vom Photostrom

abhängt. Nach den Gleichungen (52) für Proben ohne TPD und (53) für Proben mit TPD können aus dem Anstieg die Produkte aus Rekombinationskoeffizient und Fallendichte bestimmt werden. Für Proben ohne TPD ergibt sich ein Wert von  $\gamma_R \times T_{PVK} = (3800 \pm 200) \text{ s}^{-1}$ . Aus den Messungen an Proben mit 0,01 m% und 0,05 m% TPD erhält man  $\gamma_R \times T_{TPD} = (2900 \pm 50) \text{ s}^{-1}$  und  $\gamma_R \times T_{TPD} = (10600 \pm 300) \text{ s}^{-1}$ . Die Dichte der TPD-Fallen ist bekannt, wenn davon ausgegangen wird, dass jedes TPD-Molekül eine Falle bildet. Bei einer Massendichte des Filmes von  $1 \text{ g/cm}^3$  entsprechen 0,01 m% TPD einer Anzahldichte von  $1,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Damit kann der Rekombinationskoeffizient zu  $\gamma_R = (2,1 \pm 0,3) \times 10^{-14} \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$  bestimmt werden.

Wie oben erwähnt, wird davon ausgegangen, dass die TPD-Moleküle die Polymermatrix nicht beeinflussen. Damit sollte auch der Rekombinationskoeffizient für alle Systeme gleich groß sein. Die Dichte schneller PVK-Fallen kann damit zu  $T_{PVK} = (1,8 \pm 0,4) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  berechnet werden.

Der Achsenabschnitt der Kurven in Abbildung 6.7 ergibt die Verhältnisse  $\frac{\mu_1 \beta_{PVK}}{\gamma_{PVK}} = (3,4 \pm 0,3) \times 10^9 \frac{1}{\text{cmVs}}$  und  $\frac{\mu_2 \beta_{TPD}}{\gamma_{TPD}} = (3,8 \pm 0,9) \times 10^8 \frac{1}{\text{cmVs}}$ . Die Mobilität freier Ladungsträger in den verschiedenen Proben ist unbekannt, deshalb wird zunächst ein unterschiedlicher Wert für Proben ohne und mit TPD angenommen.

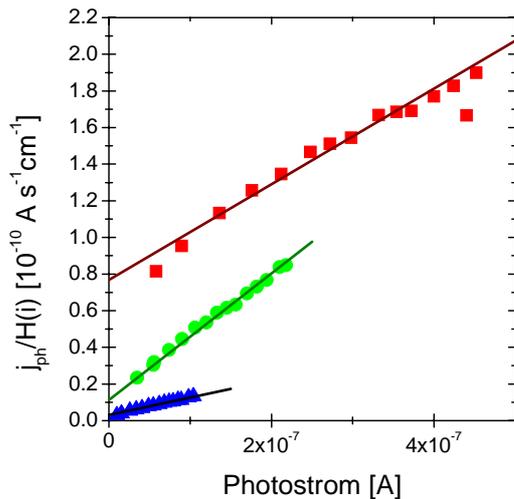


Abbildung 6.7: Abhängigkeit des Verhältnisses  $j_{ph}/H(t_{eq})$  vom Photostrom nach Gleichung (52) für Proben ohne TPD (rot) bzw.  $\frac{j_{ph}}{H(t_{eq}) - H(t_{eq})_{PVK}}$  nach (53) für Proben mit 0,01 (grün) und 0,05 m% (blau) TPD. Die Linien kennzeichnen den Fit, aus dem die zur Auswertung benötigten Parameter gewonnen wurden.

Die Befreiungskoeffizienten aus schnellen PVK- und TPD-Fallen wurden aus Doppelpulsmessungen gewonnen. Das Messprinzip ist in Abbildung 6.8 skizziert. In Abbildung 6.9 und Abbildung 6.10 sind die entsprechenden Abhängigkeiten dargestellt. Die Pulse sind dabei so zu wählen, dass nur der gewünschte Fallentyp gefüllt wird. Aus diesem Grund wurde die Pulslänge für die Proben ohne TPD auf 10 ms begrenzt, das Füllen langsamer PVK-Fallen kann so vernachlässigt werden. Der Anstieg des Photostroms zeigt einen exponentiellen Verlauf, aus dem der Entleerungskoeffizient zu  $\beta_{PVK} = (160 \pm 20) s^{-1}$  bestimmt werden kann. Für die Bestimmung des Entleerungskoeffizienten der TPD-Fallen wurde der erste Puls auf 100 ms verlängert. Wie oben diskutiert, werden neben den TPD-Fallen auch die schnellen PVK-Fallen gefüllt, die langsamen PVK-Fallen können weiter vernachlässigt werden. Auf Grund der langen Wartezeiten spielen nur die TPD-Fallen eine Rolle, da die schnellen Fallen zwischen den Pulsen komplett geleert werden und somit in beiden Pulsen zu einer vergleichbaren Reduktion des Photostromes führen. Der Entleerungskoeffizient der TPD-Fallen ist mit  $\beta_{TPD} = (4 \pm 1) s^{-1}$  deutlich kleiner als der der flachen PVK-Fallen und hängt erwartungsgemäß nicht von der TPD-Konzentration ab. Das bestätigt gleichzeitig die Annahme, dass die Zugabe von TPD die Polymermatrix nicht ändert.

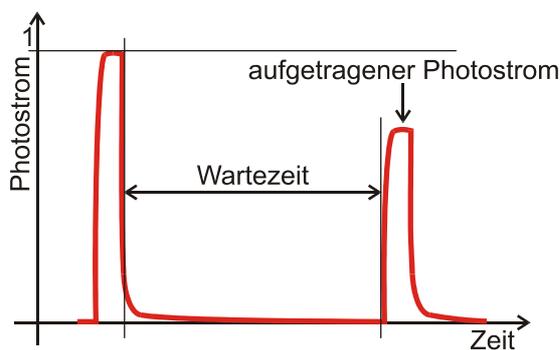


Abbildung 6.8: Prinzip der Doppelpulsmessungen. Der erste Puls dient der Fallenfüllung. In den folgenden Abbildungen ist der Photostrom des zweiten Pulses, normiert auf den ersten Puls, in Abhängigkeit von der Wartezeit, also der Dunkelphase zwischen den Pulsen aufgetragen.

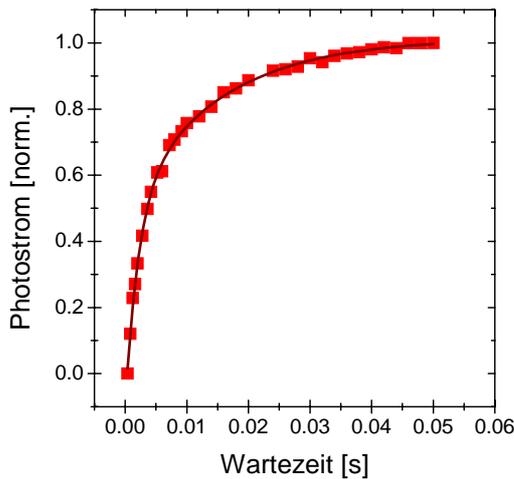


Abbildung 6.9: Abhängigkeit des Photostroms im zweiten Puls von der Wartezeit nach dem ersten Puls in Proben ohne TPD. Die Linie zeigt den entsprechenden exponentiellen Fit.

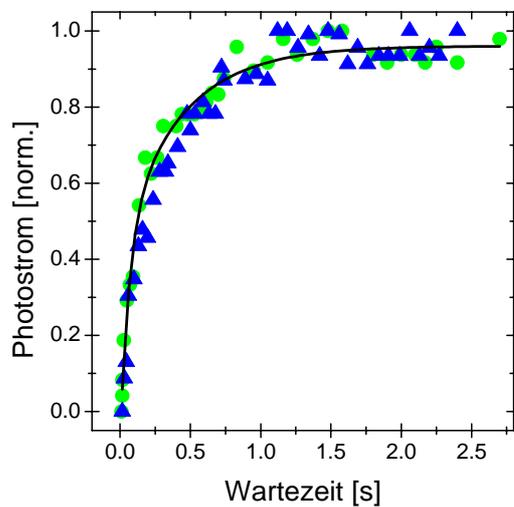


Abbildung 6.10: Dieselbe Abhängigkeit wie in Abbildung 6.9 für Proben mit 0,01 m% (grüne Kreise) und 0,05 m% (blaue Dreiecke) TPD. Die Linie verdeutlicht, dass beide Proben gut mit einem Fit beschrieben werden können.

Mit Hilfe des Entleerungskoeffizienten kann aus dem Achsenabschnitt von  $j_{ph}/H(t_{eq})$  (Abbildung 6.7) der Quotient aus Einfangkoeffizienten und Ladungsträgerbeweglichkeit für flache Fallen zu  $\gamma_{PVK}/\mu_1 = (4,7 \pm 1,0) \times 10^{-8} \text{ Vcm}$  und für TPD-Fallen zu  $\gamma_{TPD}/\mu_2 = (1,1 \pm 0,6) \times 10^{-8} \text{ Vcm}$  bestimmt werden. Genau diese Verhältnisse beschreiben das Füllen der Fallen, wenn man z.B. in Gleichung (48) die Ladungsträgerdichte durch den Photostrom ersetzt. Aus beiden Quotienten kann man die Beziehung  $\frac{\mu_1}{\mu_2} \times \frac{\gamma_{TPD}}{\gamma_{PVK}} \approx 0,25$  gewinnen.

Um eine erste Information über die Ladungsträgerbeweglichkeit zu erhalten, wurde der Zeitraum unmittelbar nach Start des Bestrahlungspulses analysiert. Hier findet zunächst nur Photogeneration statt, entsprechend steigt der Photostrom linear mit der Zeit und der Anstieg wird durch das Produkt  $\mu_h \times \varphi$  bestimmt. Die Photogeneration findet auf den Sensibilisatormolekülen statt und sollte damit bei kleinen TPD-Konzentrationen nicht vom TPD-Gehalt im Film abhängen. Es ergibt sich ein Verhältnis  $\mu_1/\mu_2 \approx 1,3$ . Die Einfangkoeffizienten verhalten sich damit entsprechend  $\gamma_{TPD}/\gamma_{PVK} \approx 0,2$ .

In Abbildung 6.11 ist die Bestimmung der Rekombinationszeiten aus dem Stromverlauf am Pulsende beispielhaft gezeigt. Die Abhängigkeit vom Photostrom nach Gleichung (55) für Proben ohne TPD bzw. (56) für Proben mit TPD folgt in Abbildung 6.12. Aus Achsenabschnitt und Anstieg lassen sich für

Proben ohne TPD  $\gamma_R \times T_{PVK} = (2000 \pm 1000) \text{s}^{-1}$  und  $\frac{\mu_1 \beta_{PVK}}{\gamma_{PVK}} = (13 \pm 8) \times 10^9 \frac{1}{\text{cmVs}}$  bestimmen. Die Proben mit TPD liefern  $\gamma_R \times T_{TPD} = (2020 \pm 70) \text{s}^{-1}$  bei 0,01 m% TPD und  $\gamma_R \times T_{TPD} = (3300 \pm 300) \text{s}^{-1}$  bei 0,05 m% TPD, für das Verhältnis  $\frac{\mu_2 \beta_{TPD}}{\gamma_{TPD}}$  ergibt sich unabhängig von der TPD-Konzentration ein Wert von  $(5,3 \pm 0,8) \times 10^8 \frac{1}{\text{cmVs}}$ . Diese Werte mit den aus  $H(t)$  bestimmten näherungsweise vergleichbar. Damit ist die Annahme eines zeitlich konstanten Produktes  $\mu_h \times \varphi$  für den Messzeitraum bestätigt. In Tabelle 6.1 sind die hier bestimmten Parameter zusammengefasst.

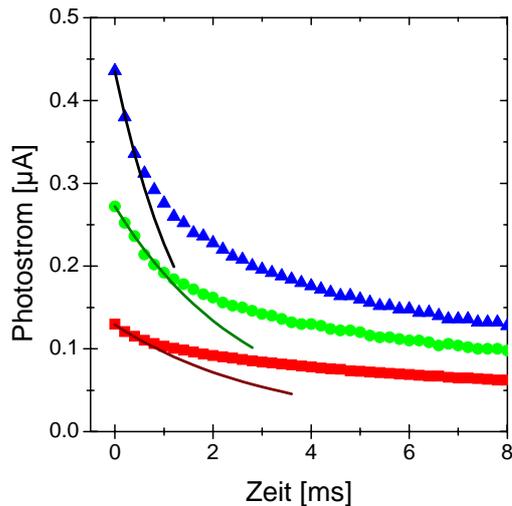


Abbildung 6.11: Beispiele des Photostromabfalls am Pulsende mit Fit der ersten relevanten Datenpunkte. Die Probe ohne TPD wurde hier mit 2, 6 und 13 W/cm<sup>2</sup> bestrahlt, entsprechend floss ein Strom von 140, 270 bzw. 450 nA.

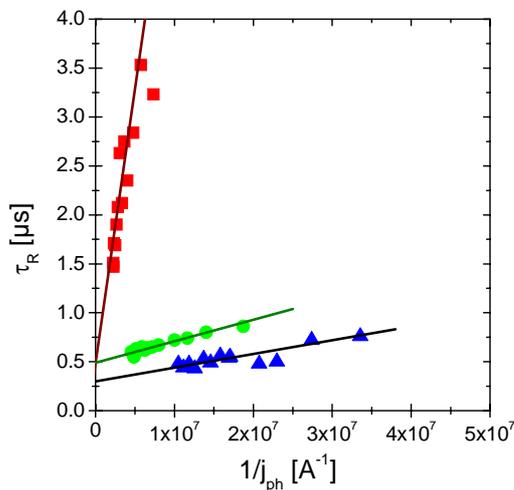


Abbildung 6.12: Rekombinationszeit als Funktion des inversen Photostroms im Gleichgewicht. Rote Quadrate kennzeichnen Proben ohne TPD, grüne Kreise solche mit 0,01 und blaue Dreiecke mit 0,05 m% TPD. Die Linien entsprechen dem jeweiligen linearen Fit nach Gleichung (55) bzw. (56).

Rekombinationskoeffizient	$\gamma_R$	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Dichte flacher PVK-Fallen	$T_{PVK}$	$(1,8 \pm 0,4) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Entleerungsrate der PVK-Fallen	$\beta_{PVK}$	$(160 \pm 20) \text{ s}^{-1}$
red. Einfangkoeffizient der PVK-Fallen	$\gamma_{PVK}/\mu_1$	$(4,7 \pm 1,0) \times 10^{-8} \text{ Vcm}$
Entleerungsrate der TPD-Fallen	$\beta_{TPD}$	$(4 \pm 1) \text{ s}^{-1}$
red. Einfangkoeffizient der TPD-Fallen	$\gamma_{TPD}/\mu_2$	$(1,1 \pm 0,6) \times 10^{-8} \text{ Vcm}$

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der aus den Transienten bestimmten Parameter der Ladungsträgerdynamik.

## 6.4 Überprüfung der Parameter

Unter Verwendung des angepassten Schildkraut-Modells aus Gleichung (44) können die im vorherigen Abschnitt bestimmten Parameter verwendet werden, um den gemessenen Kurvenverlauf zu reproduzieren. Zur Berechnung des Stromes nach Gleichung (43) muss allerdings die Ladungsträgermobilität bekannt sein. Sie wurde für die Proben ohne TPD in einer klassischen *time-of-flight*-Messung bei einem elektrischen Feld von  $27 \text{ V}/\mu\text{m}$  zu  $\mu_1 \approx 5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bestimmt. Unter Berücksichtigung des Verhältnisses  $\mu_1/\mu_2 \approx 1,3$  ergibt sich für die Proben mit TPD eine Mobilität von  $\mu_2 \approx 4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Für die Einfangkoeffizienten erhält man damit  $\gamma_{PVK} = (2,4 \pm 0,5) \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$  und  $\gamma_{TPD} = (4 \pm 3) \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$ . Mit einer Photogenerationseffizienz von  $\varphi = 0,0136$  ergibt sich eine Photogenerationsrate von  $s = 1,9 \times 10^{18} \text{ J}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , die TNFM-Konzentration von 1 m% entspricht einer Sensibilisatordichte  $S = 1,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

In Abbildung 6.13 sind die gemessenen und berechneten Transienten für die verschiedenen TPD-Konzentrationen dargestellt. Die berechneten Werte geben den Verlauf der Messwerte in sehr guter Übereinstimmung wieder. Die Parameter der Berechnung wurden dabei aus dem in Tabelle 6.1 angegebenen Wertebereich gewählt. Nur auf sehr kurzer Zeitskala steigt der berechneten Photostrom etwas schneller an als der gemessene. Im Übrigen wird durch die Simulationen auch die Annahme einer geringen Sensibilisatorionisation bestätigt. Die Dichte ionisierter Sensibilisatoren erreicht für alle Proben einen Gleichgewichtswert von einigen  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , der damit im Prozentbereich der Gesamtkonzentration liegt.

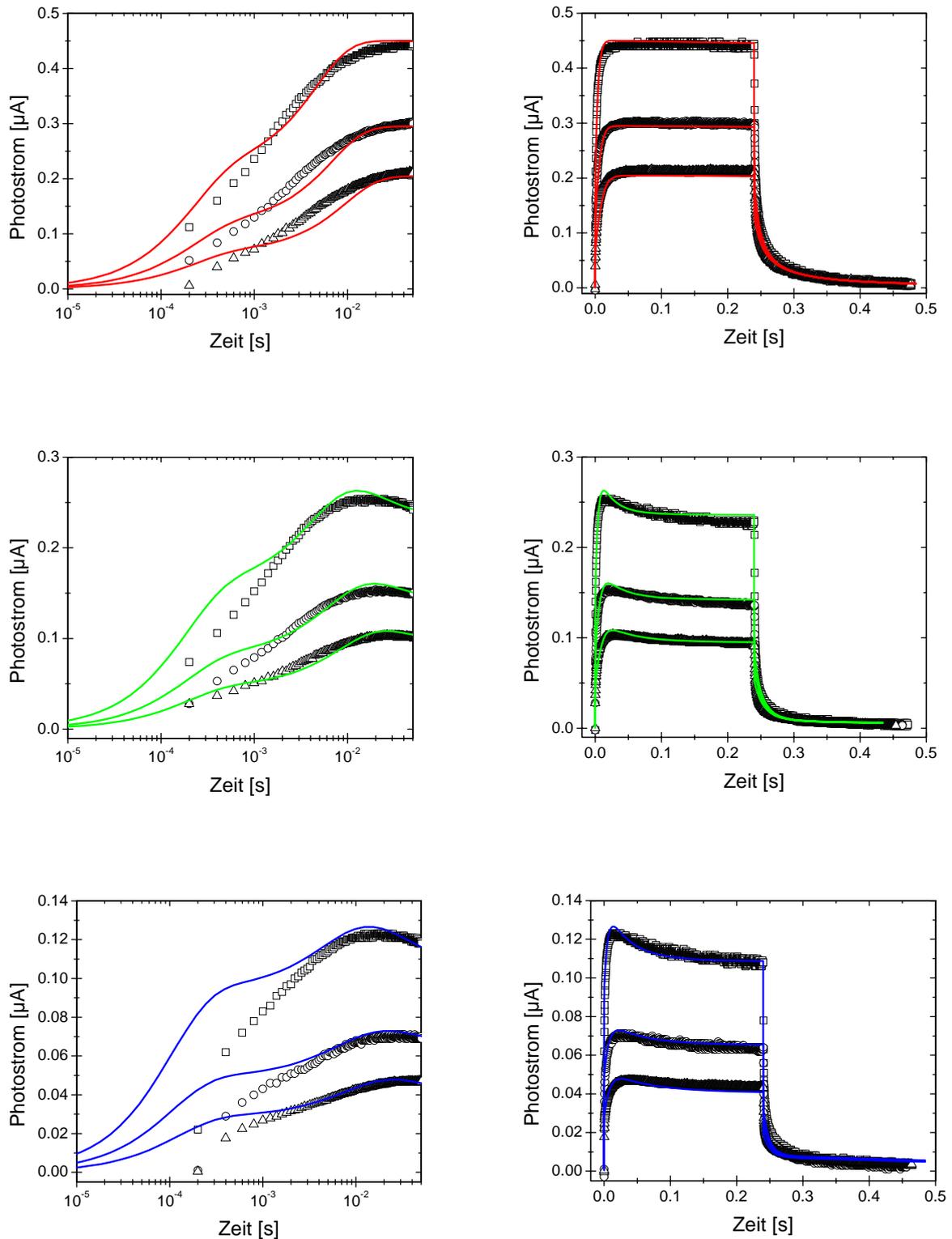


Abbildung 6.13: Photostromtransienten in Proben ohne TPD (oben) sowie mit 0,01 m% (Mitte) und 0,05 m% TPD (unten). Die Bestrahlungsstärke betrug jeweils mit 4,5 (Dreiecke), 8 (Kreise) und 16  $W/cm^2$  (Quadrate). Symbole kennzeichnen die Messwerte, Linien die berechneten Kurven. Links ist der Anfangsbereich des Pulses und rechts der gesamte Pulsverlauf abgebildet.

Zusammenfassend können die Parameter, die die Ladungsträgerdynamik in einer Mischung aus PVK und TPD beschreiben, aus der Auswertung von Photostromtransienten in verschiedenen Zeitbereichen gewonnen werden. Dabei zeigt sich, dass der Einfang in Ladungsträgerfallen (hier die schnellen PVK-Fallen) vergleichbar mit der Rekombination sein kann. Allerdings weisen diese Fallen auch einen hohen Entleerungskoeffizienten auf, so dass die Ladungsträger nicht lange gefangen bleiben. Die zugegebenen TPD-Fallen weisen dagegen einen deutlich kleineren Einfangkoeffizienten auf. Aus dem Einfangkoeffizienten lässt sich nach

$$(57) \quad r_{TPD} = \frac{Y_{TPD}}{4\pi D}$$

der Einfangradius der TPD-Fallen berechnen.[150] Mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  aus der Einstein-Beziehung

$$(58) \quad eD = \mu k_B T$$

ergibt sich ein Wert von  $r_{TPD} \approx 0,3 \text{ nm}$ . Das ist kleiner als die Größe der TPD-Moleküle. Anders formuliert ist der aus den Messungen bestimmte Einfangkoeffizient kleiner, als er nach der einfachen Diffusionstheorie zu erwarten wäre. Simulationen und Messungen haben für ungeordnete Systeme gezeigt, dass die Einstein-Beziehung nicht ohne weiteres angewendet werden kann.[74,151] Allerdings wird dort ein größerer Diffusionskoeffizient als von (58) vorhergesagt gefunden, während die hier durchgeführten Messungen einen kleineren Diffusionskoeffizienten vermuten lassen. Auch der Rekombinationskoeffizient ist kleiner, als die Langevin-Theorie für die stochastische Diffusion der Ladungsträger vorhersagt: Nach Gleichung (23) erhält man für die Mobilität von  $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  einen Rekombinationskoeffizienten von  $2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ , eine Größenordnung über dem aus den Messdaten bestimmten. Damit wird deutlich, dass die üblicherweise für geordnete Systeme aufgestellten Theorien nicht ohne weiteres auf ungeordnete System übertragen werden können.

Die ursprünglich für die Untersuchung von photorefraktiven Polymermischungen entwickelte Methode kann auch verwendet werden, um Multikomponentensysteme, wie sie in organischen Leuchtdioden eingesetzt werden, zu charakterisieren. Wie in der Einleitung diskutiert wurde, sollte der grüne Phosphoreszenzfarbstoff  $\text{Ir}(\text{mppy})_3$  in einer PVK-Matrix ähnliche Einfang- und Befreiungskoeffizienten aufweisen wie TPD. Allerdings wird es auf dem Farbstoff zu Ladungsträgerrekombination kommen. Aus der strahlenden Abklingzeit von etwa  $1,3 \mu\text{s}$  (siehe Kapitel 7.3) ergibt sich eine Rekombinationsrate von  $8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Diese Rate ist deutlich größer als die Entleerungsrate des Fallenzustandes, so dass die Ladungsträgerdichte im Vergleich zu TPD stark verringert werden wird.

## 7 Transiente Phosphoreszenz

### 7.1 Einführung

In Kapitel 2 wurde dargelegt, dass die Verwendung phosphoreszenter Emitter ein wichtiges Mittel ist, um die Effizienz von Leuchtdioden zu erhöhen. Gleichzeitig ergeben sich aber auch neue Herausforderungen, die sich durch die Interaktion der Komponenten in phosphoreszenten LEDs auf Polymerbasis ergeben.

Die Phosphoreszenzfarbstoffe, die hier diskutiert werden, sind in Abbildung 3.6, Kapitel 3.1.3, zusammengefasst. Sie haben Triplettenergien von 2,02 eV für  $(btp)_2Ir(acac)$ , 2,4 eV für  $Ir(mppy)_3$  und 2,62 eV bei  $FirPic$ .<sup>[131,152,153]</sup> Die verwendete Polymermatrix erlaubt auf Grund fehlender Spin-Bahn-Kopplung keine Phosphoreszenz. Im Mischsystem muss daher verhindert werden, dass die Triplett-Exzitonen auf die Matrix überwechseln, die Triplettenergie der Matrix muss entsprechend höher ausfallen. Andererseits liegt der erste elektronisch angeregte Triplettzustand auf Grund der Austauschwechselwirkung energetisch immer niedriger als der erste elektronisch angeregte Singulettzustand und die Bandlücke.<sup>[154-156]</sup> Entsprechend werden vor allem blau emittierende Polymere als Matrix für phosphoreszente Leuchtdioden eingesetzt, hier seien LPPP, PF und PVK genannt.<sup>[76,131,157,158]</sup> LPPP hat eine Singulettenergie von 2,69 eV, die Triplettenergie liegt bei 2,08 eV und damit nur wenig höher als die des roten Farbstoffes.<sup>[159]</sup> Polyfluoren mit einer Singulettenergie von 2,93 eV hat eine Triplettenergie von 2,1 eV, auch dieser Wert ist nur ausreichend für den roten Farbstoff.<sup>[131,159]</sup> Entsprechend werden grüne und blaue Phosphoreszenzdioden in PF-Matrix gelöscht.<sup>[131,160]</sup> Nur PVK hat eine Triplettenergie, die mit 3,0 eV hoch genug liegt, um auch grüne und blaue Phosphoreszenzfarbstoffe einzudotieren.<sup>[81,82]</sup> Entsprechend eignet sich PVK gut als Basis für Phosphoreszenzdioden vom roten bis in den blauen Spektralbereich. Allerdings ist PVK ein schlechter Elektronenleiter, es muss deshalb mit elektronentransportierenden Substanzen gemischt werden. Auch deren Triplettenergien müssen dann beachtet werden. Durch die erhöhte Anzahl von Komponenten im Mischsystem erhöht sich zudem die Wahrscheinlichkeit, dass es zu unerwünschten Wechselwirkungen mit dem Emitter kommt. Mögliche Prozesse sind z.B. Triplett-Transfer vom Farbstoff auf andere Filmbestandteile oder auch die Bildung von Triplettexzimeren und -exziplezen.

### 7.2 Abklingverhalten

Die Beeinflussung des Emitters durch weitere Substanzen im Polymerfilm kann zur Bildung von neuen Relaxationspfaden führen. Diese lassen sich in zeitaufgelösten Messungen direkt nachweisen. Prinzipiell ist die Emissionsintensität  $I(t)$  nach gepulster Anregung bei  $t=0$  proportional zur Übergangsrate von angeregten Chromophoren in den Grundzustand. Diese Rate ist wiederum proportional zur Zahl der angeregten Moleküle, Proportionalitätsfaktor ist der Einstein-Koeffizient für die spontane Emission. Im einfachsten Fall eines Zwei-Niveau-Systems, in dem keine (weitere) Anregung stattfindet, lautet die Ratengleichung

$$(59) \quad \frac{dN_e(t)}{dt} = -N_e(t) \cdot A_{eg}$$

mit der Anzahl angeregter Chromophore  $N_e(t)$  und dem Einsteinkoeffizienten für die spontane Emission  $A_{eg}$ . Die Lösung ist entsprechend

$$(60) \quad N_e(t) = N_{e,0} \exp\{-A_{eg}t\} = N_{e,0} \exp\left\{\frac{-t}{\tau}\right\}$$

eine exponentielle Abnahme der Zahl angeregter Chromophore (und damit der Emissionsintensität),

wobei  $\tau_r = \frac{1}{A_{eg}}$  die strahlende Lebensdauer des angeregten Zustandes ist. Die Bezeichnung

„Lebensdauer“ dient leider oftmals auch als Bezeichnung für die „Haltbarkeit“ einer Leuchtdiode. Deshalb wird hier der Begriff „Abklingzeit“ verwendet.

Der Einsteinkoeffizient ist gleich der Rate strahlender Relaxationen. Treten neben strahlenden Rekombinationen auch nichtstrahlende Relaxationspfade auf, so ist dieser Koeffizient durch die Summe von strahlenden und nichtstrahlenden Raten zu ersetzen, oft als  $k_r + k_{nr}$  geschrieben. Solche nichtstrahlende Pfade können allgemein vibronische Relaxation oder Interkombination sein. Daraus

resultiert eine Verkürzung der Abklingzeit auf  $\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$ . Zu beachten ist, dass die Rate der

strahlenden Rekombination nicht verändert wird, die Verkürzung ergibt sich nur aus den zusätzlichen nichtstrahlenden Pfaden. Es bleibt auch beim monoexponentiellen Abklingverhalten. Im Fall der Phosphoreszenz können auch Triplet-Paarvernichtung (*triplet-triplet annihilation*, TTA) und Löschung durch Ladungsträger oder Verunreinigungen wie Sauerstoff als bimolekulare Prozesse auftreten.

In mehrkomponentigen Systemen können neben löschenden Wechselwirkungen (etwa Anregungstransfer auf eine nichtemissive Komponente) auch Prozesse auftreten, die die Abklingzeit der Emission verlängern: Exzitonen können beispielsweise auf eine andere Spezies übertragen werden und nach einer Verweilzeit wieder zurück auf den Emitter wechseln. In solchen Fällen, in denen mehrere Zustände miteinander wechselwirken können, sind Systeme gekoppelter Differentialgleichungen aufzustellen, da die Transferraten zwischen verschiedenen Komponenten von deren jeweiliger Besetzung abhängen. Als Lösung ergeben sich dann Summen von Exponentialfunktionen mit mehreren Abklingzeiten. Ein solches System wird in Kapitel 7.3 aufgestellt. Insbesondere in der Fluoreszenzspektroskopie mit kurzen Abklingzeiten ist außerdem der zeitliche Verlauf des Anregungspulses zu berücksichtigen, sein Einfluss kann bei bekannter Pulsform durch Entfaltung aus dem Messsignal entfernt werden. Für die hier durchgeführten Messungen war dies nicht notwendig, da die als Anregungsquelle verwendete Leuchtdiode in der benötigten Zeitauflösung in guter Näherung rechteckige Pulse liefert. Das Anregungssignal fällt innerhalb des ersten Messintervalls (0,25  $\mu$ s) auf unter 5 % der Ausgangsintensität ab.

An dieser Stelle soll die zur Bestimmung der Zeitkonstanten verwendete Methode beschrieben werden. Die Anregung der Lumineszenz erfolgte mit symmetrischen Rechteckpulsen (Pulse mit gleich langer Beleuchtungs- und Dunkelzeit). Die hier dargestellten Abklingkurven zeigen nur das Verhalten in der Dunkelphase, dafür wurden 500000 Zyklen akkumuliert. Der erste in den Graphen dargestellte Punkt zeigt die letzte unter Bestrahlung gemessene Intensität und kann daher bei nicht normierten Kurven als Maß für die Lumineszenzintensität genutzt werden. Die Messkurven wurden mit der nichtlinearen Kurvenanpassung von Origin 6.1[161] gefittet. Dabei wurde zunächst der Anfang der Abklingkurve ( $< 5 \mu$ s) monoexponentiell gefittet, um die kürzeste Abklingzeit zu bestimmen. Der Fit setzt dabei grundsätzlich erst beim zweiten Messpunkt ein. So wird vermieden, dass eventuell ablaufende schnelle Prozesse eine Auswirkung auf die ermittelte Abklingzeit haben. Dazu gehören Fluoreszenz und auch das Abschalten der Anregungsleuchtdiode. Die Emission aus beiden Quellen klingt in den ersten 250 ns nach dem Ende des Beleuchtungspulses ab. Der Teil der Abklingkurven von etwa 30  $\mu$ s bis 200  $\mu$ s (2,5-kHz-Messungen) bzw. bis 500  $\mu$ s (1-kHz-Messungen bei sehr langsamem Abklingen des Messsignals) wurde ebenfalls monoexponentiell gefittet. Im Allgemeinen trägt diese Komponente unter 1% zur Gesamtamplitude bei. Die dazugehörige, sehr hohe Abklingzeit wird daher als Untergrund des Messaufbaus gewertet, da sie teilweise auch in reinen PMMA- und PVK-Filmen bzw. mit reinen Glassubstraten gefunden wird. Dann wurden von den Messwerten die errechneten Kurven mit der kurzen und der langen Zeitkonstante abgezogen. Das Resultat wurde ebenfalls monoexponentiell gefittet. Die so gewonnene Zeitkonstante wird nur als relevant gewertet, wenn sie

mindestens 5% zur Gesamtamplitude beiträgt. Zur Kontrolle werden die mit allen drei Zeitkonstanten berechneten Abklingkurven visuell mit den Messwerten verglichen (und in den Abbildungen mit dargestellt). In den Tabellen, die die Abklingzeiten zusammenfassen, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die relevanten Beiträge aufgeführt. Abweichungen der Amplituden von 100% ergeben sich durch dieses Weglassen der Beiträge mit geringer Amplitude <5% sowie durch Rundung. Die dreigeteilte Bestimmung von Zeitkonstanten stellt eine gewisse Einschränkung für die ermittelten Zeitkonstanten dar, sie führt jedoch zu besseren Resultaten als ein direkter triexponentieller Fit, der ebenfalls möglich wäre.

### 7.3 Grüne und rote Farbstoffe

Der Farbstoff  $\text{Ir}(\text{mppy})_3$  ist ein effizienter Emittor im grünen Spektralbereich. Er wurde in der Arbeitsgruppe intensiv untersucht.[79,88,93] Sein Abklingverhalten zeigt in der Multikomponentenmatrix einige Besonderheiten. In Abbildung 7.1 sind zunächst die Abklingkurven von 3 m% des Farbstoffes in PMMA- bzw. PVK-Matrix gezeigt. PMMA dient dabei als nichtkonjugiertes, transparentes Polymer mit großer Bandlücke als inerte Matrix.[162] Hier kann davon ausgegangen werden, dass es zu keinerlei Wechselwirkungen des Farbstoffes mit der Matrix kommt. In beiden Polymeren ist das Abklingverhalten in sehr guter Näherung monoexponentiell (> 95%) mit Zeitkonstanten von 1,5  $\mu\text{s}$  in PMMA bzw. 1,2  $\mu\text{s}$  in PVK. Offenbar wird der Farbstoff in PVK leicht gelöscht. In der Mischmatrix PVK:PBD (70:30 m%) wiederum liegt die Abklingzeit bei 1,3  $\mu\text{s}$ . Außerdem ist hier eine zweite Komponente erkennbar. Ihre Amplitude beträgt etwa 8% der Gesamtamplitude, die Abklingzeit 4,1  $\mu\text{s}$ . PBD verringert demnach den löschenden Effekt von PVK und führt zu einer Art „verzögerter Phosphoreszenz“. Auf diesen Effekt wird später noch eingegangen.

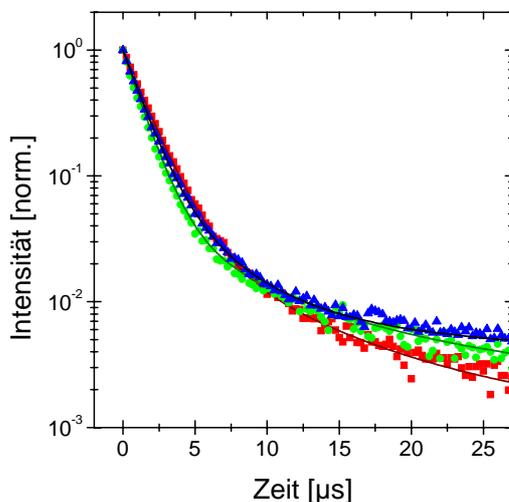


Abbildung 7.1: Abklingkurven von 3 m%  $\text{Ir}(\text{mppy})_3$  in PMMA (Quadrate), PVK (Kreise) und 6 m% in PVK:PBD (Dreiecke), gemessen bei einer Wellenlänge von 510 nm unter dynamischem Vakuum von  $<1 \times 10^{-1}$  mbar. Die Linien zeigen jeweils den besten Fit, der mit der im Text beschriebenen Methode gewonnen wurde.

Das Emissionsverhalten des Farbstoffes wurde in der Diplomarbeit von Sönke Klinger auf die Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration in verschiedenen Polymeren untersucht.[93] Zunächst stieg die Photolumineszenzintensität linear mit der Farbstoffkonzentration an, bei Konzentrationen über 3 m% nahm die Intensität jedoch schwächer zu. Über den gesamten beobachteten Konzentrationsbereich wurde zusätzlich eine Verkürzung der Lebensdauer um bis zu 20% gefunden. Die Bildung von nichtstrahlenden Aggregaten bei höherer Farbstoffkonzentration kann als Ursache ausgeschlossen werden, da hierbei zwar die Effizienz, nicht aber die Abklingzeit verringert werden sollte. Es ist von einer dynamischen Löschung, z.B. Triplett-Paarvernichtung, auszugehen.

In hocheffizienten Phosphoreszenz-LEDs wird in die Matrix aus PVK:PBD zusätzlich TPD eingemischt.[79] Die HOMO-Position dieses Moleküls liegt für die Injektion von Löchern günstiger als die von PVK. Weiterhin wird der Lochtransport erheblich verbessert, da der Transport nun zusätzlich über TPD-Moleküle erfolgen kann. Bei geringen Farbstoffkonzentrationen wurde eine zusätzliche Emission aus einem PBD:TPD-Exziplekt gefunden, die durch Erhöhung der Farbstoffkonzentration unterdrückt werden konnte.

In Abbildung 7.2 sind Abklingkurven von Filmen mit 6 m% Ir(mppy)<sub>3</sub> dargestellt. Die TPD-Konzentrationen entsprechen dabei der halben, gleichen und doppelten molaren Konzentration von Ir(mppy)<sub>3</sub>. In Abbildung 7.3 sind außerdem Messungen an Filmen mit nur 1 m% grünem Farbstoff gezeigt, in denen die TPD-Konzentration der drei-, sechs- und zwölffachen molaren Farbstoffkonzentration entspricht. In beiden Fällen ist mit steigendem TPD-Gehalt eine zunehmende Abweichung vom monoexponentiellen Abfall der Emission zu erkennen. Dabei wurde jedoch keine Veränderung des Emissionsspektrums beobachtet. Die stationäre Emissionsintensität wurde nicht reduziert, sie stieg im Gegenteil sogar leicht an. Die Abweichung vom monoexponentiellen Abklingen drückt sich im Fit durch eine zweite Komponente aus, die sowohl in der Amplitude als auch in der Abklingzeit mit der TPD-Konzentration zunimmt. Die Zeitkonstanten sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Die primäre Abklingzeit des Farbstoffes scheint mit steigender TPD-Konzentration anzusteigen (von etwa 1,2 auf 1,4 bis 1,6  $\mu$ s), dieser Anstieg kann jedoch auf den zunehmenden Beitrag der zweiten Komponente und das verwendete Verfahren zur Bestimmung der Zeitkonstanten zurückgeführt werden. So verringert eine Verkürzung des ersten Fitbereiches auch die primäre Abklingzeit (bei gleichzeitiger Zunahme der Unsicherheit). Eine unabhängige Separation der einzelnen Zeitkonstanten war leider nicht möglich.

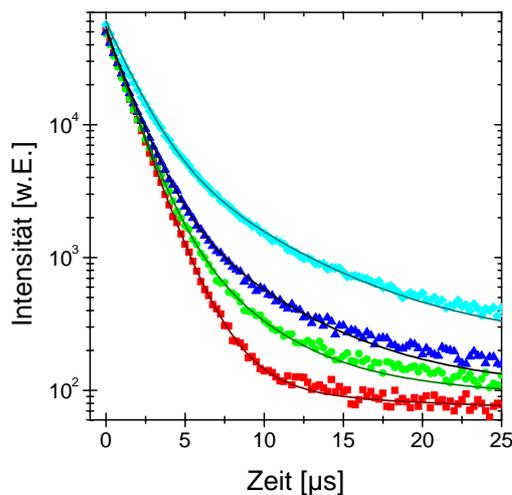


Abbildung 7.2: Abklingkurven von 6 m% Ir(mppy)<sub>3</sub> in PVK ohne TPD (Quadrate) sowie mit 2,2 (Kreise), 4,5 (Dreiecke) und 8,9 m% TPD (Rhomben), aufgenommen bei 510 nm unter einem dynamischen Vakuum von  $<1 \times 10^{-1}$  mbar. Die Linien entsprechen jeweils dem besten Fit.

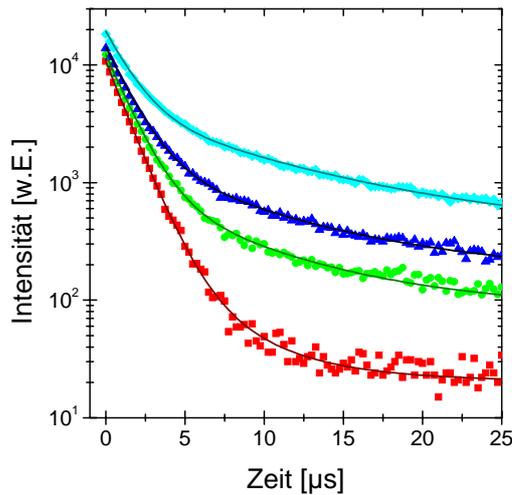


Abbildung 7.3: Abklingkurven von 1 m% Ir(mppy)<sub>3</sub> in PVK ohne TPD (Quadrate) sowie mit 2,2 (Kreise), 4,5 (Dreiecke) und 8,9 m% TPD (Rhomben), aufgenommen bei 510 nm unter einem dynamischen Vakuum von  $<1 \times 10^{-1}$  mbar. Die Linien entsprechen jeweils dem besten Fit.

Probe	$A_1$ / rel.	$\tau_1$ / $\mu\text{s}$	$A_2$ / rel.	$\tau_2$ / $\mu\text{s}$	$k_{GT} / 10^5 \text{ s}^{-1}$	$k_{TG} / 10^5 \text{ s}^{-1}$
PMMA + 3 m% Ir(mppy) <sub>3</sub>	0,95	1,54	—	—	—	—
PVK:PBD + 6 m% Ir(mppy) <sub>3</sub>	0,91	1,31	0,08	4,1	—	—
PVK + 6 m% Ir(mppy) <sub>3</sub>	0,96	1,22	—	—	—	—
PVK + 3 m% Ir(mppy) <sub>3</sub>	0,95	1,22	—	—	—	—
PVK + 1 m% Ir(mppy) <sub>3</sub>	0,94	1,21	—	—	—	—
PVK + 6 m% Ir(mppy) <sub>3</sub> + 2,2 m% TPD	0,94	1,26	0,06	3,7	16	2,8
PVK + 6 m% Ir(mppy) <sub>3</sub> + 4,5 m% TPD	0,93	1,31	0,07	4,5	16	2,3
PVK + 6 m% Ir(mppy) <sub>3</sub> + 8,9 m% TPD	0,87	1,51	0,13	5,3	15	1,9
PVK + 1 m% Ir(mppy) <sub>3</sub> + 2,2 m% TPD	0,93	1,33	0,07	6,4	16	1,6
PVK + 1 m% Ir(mppy) <sub>3</sub> + 4,5 m% TPD	0,88	1,39	0,11	6,5	16	1,6
PVK + 1 m% Ir(mppy) <sub>3</sub> + 8,9 m% TPD	0,83	1,52	0,17	8,7	15	1,2

Tabelle 7.1: Abklingzeiten und Transferkonstanten für verschiedene Mischfilme mit Ir(mppy)<sub>3</sub>.

Das veränderte Abklingverhalten des grünen Phosphors bei TPD-Zugabe ist bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen zu beobachten und tritt auch in PMMA-Matrix auf. Es muss es sich also um eine Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Lochtransporter handeln. Die Absorption von TPD erstreckt sich bis zu 400 nm, eine direkte Anregung der TPD-Moleküle ist also unwahrscheinlich (Anregungswellenlänge  $(405 \pm 10)$  nm). Zudem würden auf TPD angeregte Singulettexzitonen schnell auf Ir(mppy)<sub>3</sub> transferiert und dort in Triplets konvertiert werden: Die Singulettenergie von Ir(mppy)<sub>3</sub> liegt bei etwa 3,0 eV, die von TPD bei 3,1 bis 3,3 eV.[131,145-147,163] Eine direkte Singulettmission von TPD hätte einen zusätzlichen Emissionsbeitrag kurzer Wellenlänge zur Folge, die nicht beobachtet wurde.

Die Triplettenergie des Farbstoffes Ir(ppy)<sub>3</sub> liegt bei 2,41 eV.[131,152] Das hier verwendete Ir(mppy)<sub>3</sub> weist im Vergleich zusätzliche Methylgruppen auf, die für eine bessere Löslichkeit sorgen. Das Emissionsspektrum wird davon nicht beeinflusst, so dass für beide Farbstoffe dieselben Triplettenergie angenommen werden kann. In TPD hat der niedrigste Triplettzustand eine Energie von etwa 2,36 eV.[90,152] Somit ist ein Transfer der Triplets vom Farbstoff zum TPD wahrscheinlich, aber auch der Rücktransfer ist auf Grund des geringen Unterschieds noch möglich. Die Triplettlebensdauer von TPD wurde zu  $(200 \pm 50)$   $\mu\text{s}$  bei Raumtemperatur bestimmt.[152] Auf Grund dieser stabilen Triplets wirkt TPD also nicht als Löscher, sondern als ein „Triplett-Reservoir“[163]: Auf TPD transferierte Triplets können verzögert wieder zurück auf den Farbstoff transferiert werden, wo sie strahlend zerfallen können. Dieser Effekt wurde sowohl für Ir(ppy)<sub>3</sub> in TPD-Matrix als auch für Ir(ppy)<sub>3</sub> in einer

Polykarbonatmatrix mit zusätzlichem TPD beobachtet.[145,163] Die für das hier untersuchte System PVK:TPD:Ir(mppy)<sub>3</sub> relevanten Energien sind in Abbildung 7.4 skizziert.

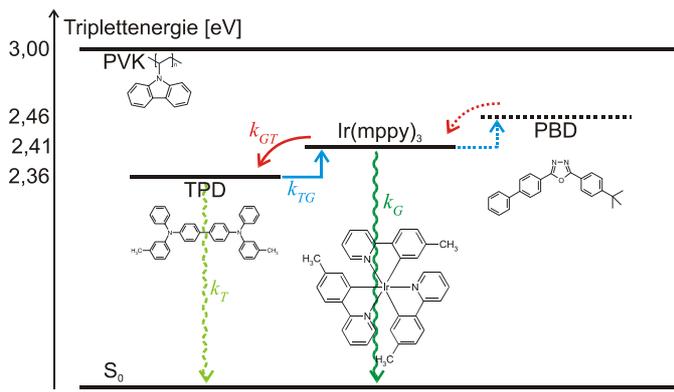


Abbildung 7.4: Energien und Transfermöglichkeiten für Ir(mppy)<sub>3</sub>-Tripletts. Die Energieachse ist nicht linear, um den Unterschied der Triplettenergien zu verdeutlichen. Die Lage des PBD-Tripletts ist gestrichelt dargestellt. Rote Pfeile kennzeichnen exotherme Transfers, blaue endotherme, grüne eine (strahlende) Rekombination.

Das Abklingverhalten des Systems aus grünem Farbstoff und TPD lässt sich bei geringen Anregungsdichten ( $G^* \ll G$ ,  $T^* \ll T$ ) durch die Ratengleichungen

$$(61) \quad \frac{dG^*}{dt} = -k_G G^* - k_{GT} G^* + k_{TG} T^*$$

$$(62) \quad \frac{dT^*}{dt} = -k_T T^* - k_{TG} T^* + k_{GT} G^*$$

beschreiben, wobei  $G^*$  und  $T^*$  die jeweiligen Anzahldichten angeregter Farbstoff- und TPD-Moleküle darstellen,  $k_G$  und  $k_T$  die Zerfallskonstanten von Farbstoff- und TPD-Tripletts,  $k_{GT}$  die Transferrate vom Farbstoff zum TPD und  $k_{TG}$  die Rücktransferrate vom TPD zum Farbstoff beschreiben. Da es sich beim Tripletttransfer um einen bimolekularen Prozess handelt, sollten die Transferraten jeweils von der Konzentration der „anderen“ Komponente abhängen, also  $k_{GT} = \gamma_{T} T$  und  $k_{TG} = \gamma_{G} G$  mit den entsprechenden Transferkoeffizienten von TPD und Farbstoff. Für den Dextertransfer muss in dünnen Filmen (11) wie beim Förstertransfer (Kapitel 5.2) über das Filmvolumen integriert werden,

$$(63) \quad k_{D,tot} = \int k_D n_{\text{guest}} dV.$$

Im zu beschreibenden System ist die Matrix unbeteiligt, für die Anzahldichte der „Gastmoleküle“ ergibt sich beispielsweise für den Dextertransfer vom Ir(mppy)<sub>3</sub> zum TPD aus dem Quotienten der gesamten Anzahldichten von TPD und Ir(mppy)<sub>3</sub>,

$$(64) \quad n_{\text{guest}} = \frac{T}{G}.$$

Integration analog zu (35) liefert dann

$$(65) \quad k_{GT} = k_{D,tot} = 4\pi\hbar P^2 J L \frac{T}{G} \frac{2(r_d + r_a)^2 + 2L(r_d + r_a) + L^2}{4} \exp\left\{-\frac{2(r_d + r_a)}{L}\right\},$$

wobei  $r_d$  und  $r_a$  wiederum die Molekülradien von Donator und Akzeptor, also Ir(mppy)<sub>3</sub> und TPD sind. Über die Konzentrationsabhängigkeit wird berücksichtigt, dass der mittlere Abstand zwischen Donator und Akzeptor mit steigender Konzentration beider Komponenten abnimmt.

Die Lösung des Systems (61) und (62) hat die Form eines biexponentiellen Zerfalls[164]

$$(66) \quad G^*(t) = T^*(t) = A_1 \exp\{k_1 t\} + A_2 \exp\{k_2 t\}$$

mit den Zerfallskonstanten

$$(67) \quad k_{1,2} = \frac{k_G + k_{GT} + k_T + k_{TG}}{2} \left[ 1 \pm \sqrt{1 + \frac{4k_{GT}k_{TG} - 4(k_G + k_{GT})(k_T + k_{TG})}{(k_G + k_{GT} + k_T + k_{TG})^2}} \right].$$

Die Amplituden  $A_1$  und  $A_2$  hängen dabei von den Ausgangsbedingungen ab. Nach (66) zeigen der angeregte Iridiumkomplex und TPD das gleiche Abklingverhalten. Die jeweilige Intensität hängt vom Produkt der Besetzungsdichte mit der Emissionseffizienz ab. Experimentell lässt sich jedoch keine Emission von TPD beobachten, so dass nur die Zerfallskurven des Farbstoffes zur Verfügung stehen. Jedoch sind die Konstanten  $k_G$  und  $k_T$  aus Messungen an reinen Filmen bekannt, sie betragen  $8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  für  $\text{Ir}(\text{mpppy})_3$  (entsprechend der gemessenen Lebensdauer von  $1,2 \mu\text{s}$ ) und  $5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  für TPD (aus der Lebensdauer von  $200 \mu\text{s}$  in [152]). Die Zerfallskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  sind aus den gemessenen Kurven zu bestimmen, so dass die Transferraten  $k_{GT}$  und  $k_{TG}$  aus Gleichung (67) gewonnen werden können. Da die Triplettenergie von TPD etwas niedriger als die des Farbstoffes liegt, ist von  $k_{GT} > k_{TG}$  auszugehen. Es ergeben sich Transferraten von  $k_{GT} \approx 1,6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  – (fast) unabhängig von der TPD-Konzentration – sowie  $k_{TG} \approx (2,8 \dots 1,2) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ , wobei die Rate mit steigender TPD-Konzentration bis auf die Hälfte des Ausgangswertes abfällt. Zu bemerken ist, dass dabei der TPD-Gehalt relativ zur Farbstoffkonzentration eine Rolle spielt.

Insbesondere die konstante Rate  $k_{GT}$  ist überraschend. Vereinfacht kann man den Film jeweils in Würfel zerteilen, die gerade ein Molekül  $\text{Ir}(\text{mpppy})_3$  bzw. TPD enthalten. Aus den Farbstoff- und TPD-Konzentrationen ergeben sich dann Abstände von  $4,9 \text{ nm}$  (1 m%) bzw.  $2,7 \text{ nm}$  (6 m%) zwischen  $\text{Ir}(\text{mpppy})_3$ -Molekülen sowie zwischen  $3,4 \text{ nm}$  und  $2,1 \text{ nm}$  für benachbarte TPD-Moleküle. Mit steigender TPD-Konzentration nimmt der maximale Abstand vom Farbstoff zum nächsten TPD-Molekül ab, er beträgt  $2,9 \text{ nm}$  bis  $1,8 \text{ nm}$ . Der Tripletttransfer zum TPD sollte damit wahrscheinlicher werden,  $k_{GT}$  also steigen. Die Konstanz kann nur damit erklärt werden, dass der Abstand eben nicht abnimmt, sondern konstant bleibt. Zusätzlich wird in [163] berichtet, dass für einen Abstand von mehr als  $1,3 \text{ nm}$  zwischen  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  und TPD keine Wechselwirkung zwischen den Komponenten beobachtet wurde. Die Befunde lassen vermuten, dass in den hier untersuchten Proben  $\text{Ir}(\text{mpppy})_3$  und TPD nicht voneinander unabhängig im Film verteilt sind. Vielmehr ist davon auszugehen, dass es zu einer Phasenseparation von niedermolekularen Bestandteilen und PVK-Matrix kommt und TPD mit  $\text{Ir}(\text{mpppy})_3$  aggregiert: Die TPD-Konzentration hat dann nur eine Auswirkung auf die Zahl der Aggregate, nicht aber auf den Abstand zwischen Farbstoff und TPD. In [163] wird eine Aggregation der  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Moleküle als Ursache einer zusätzlichen, allerdings sehr schnellen Abklingkomponente vermutet.

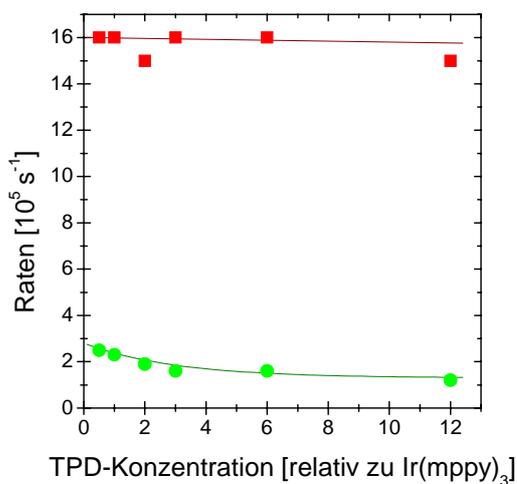


Abbildung 7.5: Transferraten  $k_{GT}$  (Quadrate) und  $k_{TG}$  (Kreise) in Abhängigkeit von der relativen TPD-Konzentration bezogen auf die Konzentration von  $\text{Ir}(\text{mpppy})_3$ . Die Linien dienen nur der Verdeutlichung der Trends.

Das einfache Zwei-Komponenten-System der Gleichungen (61) und (62) geht von Zerfallskonstanten aus, die von der Dichte angeregter TPD-Moleküle und erst recht von der TPD-Gesamtdichte unabhängig sind. Aus den Messungen ist jedoch ersichtlich, dass die Verweildauer der Triplets auf den TPD-

Molekülen ( $\tau_v = 1/k_{TG}$ ) mit steigender TPD-Konzentration von 3,5  $\mu\text{s}$  auf 8,3  $\mu\text{s}$  zunimmt. Die Zeiten bleiben dabei deutlich unter der Triplettlebensdauer von TPD. Die Triplets werden also zum Farbstoff zurücktransferiert, bevor sie auf dem TPD zerfallen. Aus diesem Grund hat das TPD auch keinen löschenden Einfluss auf die Emissionsintensität des grünen Farbstoffes. Geht man davon aus, dass die Exzitonen nur von einem Farbstoffmolekül auf ein benachbartes TPD-Molekül übertragen werden und direkt wieder zurückwechseln, sollte auf Grund des konzentrationsunabhängigen Hintransfers keine Konzentrationsabhängigkeit der Verweildauer auftreten. Das beobachtete Verhalten kann aber damit erklärt werden, dass die Triplettexzitonen, wenn sie auf ein TPD-Molekül transferiert wurden, zwischen verschiedenen TPD-Molekülen diffundieren, bevor der Rücktransfer stattfindet.[163] Die Diffusion wird dabei immer wahrscheinlicher, je höher die TPD-Konzentration ist und je geringer der intermolekulare Abstand wird. Dabei entfernen sich die Triplets im Mittel räumlich vom ursprünglichen Farbstoffmolekül und müssen erst zu einem weiteren Farbstoffmolekül diffundieren, bevor ein Rücktransfer stattfinden kann. Entsprechend sinkt die Rücktransferrate besonders, wenn die TPD-Konzentration die Farbstoffkonzentration übersteigt und liegt für die niedrige Farbstoffkonzentration unter der Rate bei höherer Farbstoffkonzentration.

Auch die oben genannte zweite Komponente im Abklingensignal von  $\text{Ir}(\text{mppy})_3$  in PVK:PBD-Filmen lässt sich mit Triplett-Transfer erklären. Die Triplettenergie von PBD liegt bei 2,46 eV und damit geringfügig über der des grünen Farbstoffes.[90] Trotzdem kann ein teilweiser Transfer zum PBD und wieder zurück für die lange Komponente verantwortlich gemacht werden. Offensichtlich ist der Einfluss jedoch geringer als der von TPD: Die Matrix enthält 30 m% PBD, das entspricht der fünffachen Moleküldichte verglichen mit der höchsten hier verwendeten TPD-Konzentration. Die relative Amplitude der verzögerten Phosphoreszenz ist mit 8% trotzdem recht niedrig, da in diesem Fall der Transfer vom Farbstoff zum PBD thermisch aktiviert werden muss, während in den Filmen mit TPD erst der Rücktransfer einer Energiezufuhr bedarf. Die Situation ändert sich in Systemen mit dem blauen Emitter  $\text{FIrPic}$ . Darauf wird in Kapitel 7.4 ausführlich eingegangen.

Zur weiteren Untersuchung des TPD-Einflusses wurde zunächst das Abklingverhalten in Umgebungsluft untersucht (Abbildung 7.6). Molekularer Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) besitzt im Grundzustand zwei ungepaarte Elektronen und bildet damit ein Triplett.[17] Daher wirkt er als starker Löscher für angeregte Triplets.[165] Das Sauerstoffmolekül geht dabei in einen elektronisch angeregten Singulettzustand über, der relativ schnell wieder in den Grundzustand zurückkehrt.[166] Entsprechend nimmt die Emissionsintensität von  $\text{Ir}(\text{mppy})_3$  in Umgebungsluft auf etwa drei Viertel des Signals in Vakuum ab. Im Film ohne TPD zeigt sich, dass die direkte Farbstoffemission in Luft schneller abklingt als bei Messungen in Vakuum. Dies ist mit dem zusätzlichen, nichtstrahlenden Desaktivierungskanal über Sauerstoff zu erklären. In Filmen mit TPD ist prinzipiell dasselbe Verhalten wie im Vakuum zu sehen: Der Abklingprozess wird biexponentiell, wobei sowohl die relative Amplitude als auch die Zeitkonstante des zweiten Beitrages mit zunehmender TPD-Konzentration ansteigen. Die Abklingzeiten sind in Tabelle 7.2 zusammengestellt. Die Lebensdauer von TPD-Triplets bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff ist nicht bekannt, so dass keine Aussage zu den Transferraten zwischen Farbstoff und TPD getroffen werden kann. In Luft werden beide Zeitkonstanten des Abklingens verringert. Dies bestätigt das oben beschriebene theoretische Modell, dass die verzögerte Phosphoreszenz hauptsächlich Triplettzustände involviert.

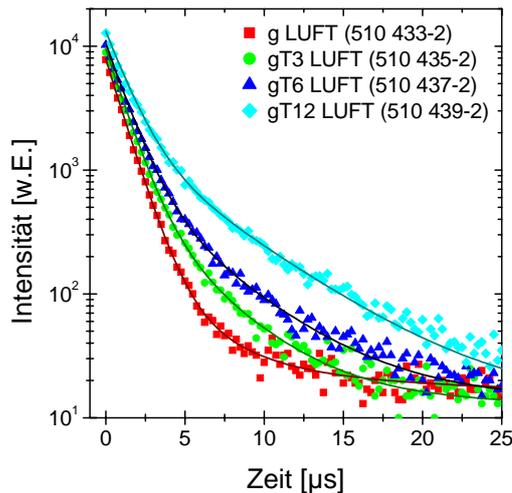
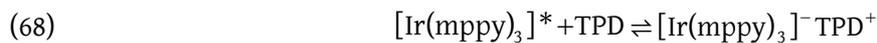


Abbildung 7.6: Abklingkurven von 1 m% Ir(mppy)<sub>3</sub> in PVK ohne TPD (Quadrats) sowie mit 2,2 (Kreise), 4,5 (Dreiecke) und 8,9 m% TPD (Rhomben), aufgenommen bei 510 nm in Umgebungsluft. Die Linien entsprechen jeweils dem besten Fit.

Es lässt sich auf Grund der bisher beschriebenen Experimente nicht ausschließen, dass Prozesse unter Bildung von Exziplezen



zur verzögerten Phosphoreszenz beitragen. Da Sauerstoff ein Elektronenakzeptor ist, würde er auch die Exziplexbildung beeinflussen. Auch in diesem Fall wäre also eine zusätzliche Löschung, verbunden mit der Verringerung der entsprechenden Zeitkonstanten, möglich.

Um die Möglichkeit der Exziplexbildung zu untersuchen, wurden Messungen mit angelegtem elektrischen Feld durchgeführt. Das Feld sollte eine unterschiedliche Wirkung auf Triplettexzitonen bzw. Exziplexe haben: Triplettexzitonen sind neutrale, stark gebundene Elektron-Loch-Paare, die vom elektrischen Feld nicht beeinflusst werden. Im Gegensatz dazu haben Exziplexe im Allgemeinen *charge-transfer*-Charakter. Durch den größeren Abstand der Ladungsträger wird die Anziehung zwischen ihnen verringert. Ein elektrisches Feld sollte demnach in der Lage sein, Exziplexe aufzutrennen. Dieser zusätzliche Desaktivierungskanal sollte zu einer Verkürzung der Abklingzeit führen, wenn Exziplexe im angeregten Zustand eine Rolle spielen.[167,168]

Für die Messungen wurden die PVK:Ir(mppy)<sub>3</sub>:TPD-Filme auf ITO-Substraten mit einer 50 nm dicken Schicht aus Polyimid als Isolator aufgeschleudert. Abschließend wurde eine Aluminiumelektrode aufgedampft. Das elektrische Feld wurde in Sperrrichtung (d.h. Aluminium positiv) angelegt, so dass auch bei hohen Feldern keine Elektrolumineszenz auftrat. Es wurden Leckströme von etwa 1 mA/cm<sup>2</sup> gemessen. In Abbildung 7.7 sind Abklingkurven von Proben mit 1 m% Ir(mppy)<sub>3</sub> und verschiedenen TPD-Konzentrationen bei Feldern von 0 und 125 V/μm dargestellt. Offensichtlich hat das elektrische Feld keinerlei Auswirkungen auf das Abklingverhalten, die Kurven liegen jeweils deckungsgleich übereinander. Auch bei (nicht dargestellten) mittleren Feldstärken ergibt sich kein anderer Verlauf, bei höheren Feldstärken als den dargestellten kam zu Durchschlägen, die die Filme unbrauchbar machten. Auf Grund der beobachteten Unabhängigkeit des Abklingens vom elektrischen Feld kann ausgeschlossen werden, dass es zu einer starken Exziplexbildung nach (68) kommt. Vielmehr ist von einem vollständigen Triplettransfer zwischen Farbstoff und TPD auszugehen. Interessanterweise löschen auch die Ladungsträger, die durch den Leckstrom im Film zur Verfügung stehen, die Triplets nicht.

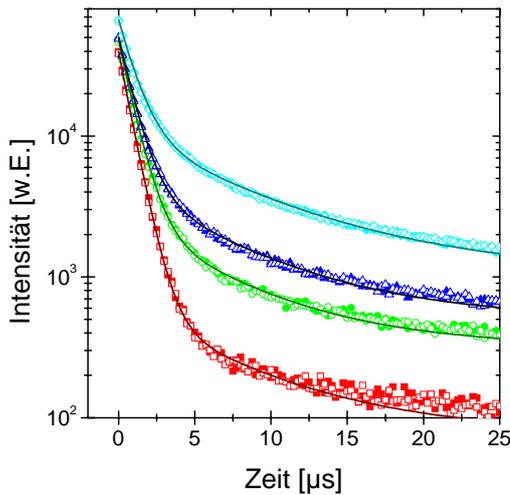


Abbildung 7.7: Abklingkurven von 1 m% Ir(mppy)<sub>3</sub> in PVK ohne TPD (Quadrate) sowie mit 2,2 (Kreise), 4,5 (Dreiecke) und 8,9 m% TPD (Rhomben) bei 510 nm in Vakuum ohne angelegtes Feld (gefüllte Symbole) und bei einem elektrischen Feld von 125 V/μm (offene Symbole). Die Linien entsprechen jeweils einem gemittelten Fit.

Probe	$A_1$ / rel.	$\tau_1$ / μs	$A_2$ / rel.	$\tau_2$ / μs
PVK + 1 m% Ir(mppy) <sub>3</sub> in Luft	0,98	1,04	—	—
PVK + 1 m% Ir(mppy) <sub>3</sub> + 2,2 m% TPD in Luft	0,93	1,07	0,07	3,6
PVK + 1 m% Ir(mppy) <sub>3</sub> + 4,5 m% TPD in Luft	0,92	1,14	0,08	4,1
PVK + 1 m% Ir(mppy) <sub>3</sub> + 8,9 m% TPD in Luft	0,87	1,22	0,13	4,9
ITO - PI - PVK + 1 m% Ir(mppy) <sub>3</sub> - Al	0,98	0,778	—	—
ITO - PI - PVK + 1 m% Ir(mppy) <sub>3</sub> + 2,2 m% TPD - Al	0,95	0,849	0,05	5,5
ITO - PI - PVK + 1 m% Ir(mppy) <sub>3</sub> + 4,5 m% TPD - Al	0,91	0,886	0,08	5,9
ITO - PI - PVK + 1 m% Ir(mppy) <sub>3</sub> + 8,9 m% TPD - Al	0,84	1,00	0,14	6,7

Tabelle 7.2: Abklingzeiten für verschiedene Mischfilme mit Ir(mppy)<sub>3</sub> und TPD in Luft (auf Glassubstraten) bzw. mit Elektroden in Vakuum.

In Tabelle 7.2 sind die Abklingzeiten für die Proben, an denen die Feldabhängigkeit untersucht wurde, mit angegeben. Offensichtlich sind beide Zeitkonstanten im Vergleich zu Proben ohne Elektroden deutlich kleiner, die kürzere Abklingzeit ist sogar geringer als die in Luft gemessene. Der löschende Einfluss der Elektroden kommt durch mehrere Prozesse zustande. In direkter Nachbarschaft zur Metallelektrode kann Ladungstransfer stattfinden, das Exziton wird so getrennt und die Rekombination entsprechend verhindert. Dieser Vorgang ist ein neuer Desaktivierungskanal, der die Lebensdauer des angeregten Zustandes verringert, ohne neue Komponenten im Abklingverhalten zu erzeugen. Über größere Entfernungen kann die Anregung mittels Förstertransfer auf die Elektrode übertragen werden. Auch hier wird die Abklingzeit verkürzt. Ein weiterer Prozess ist Selbstinterferenz, die als Wechselwirkung des Exziton-Dipols mit dem entsprechenden Spiegeldipol in der Metallelektrode beschrieben wird. Da Selbstinterferenz dazu führt, dass der entsprechende photonische Zustand gar nicht erst gebildet wird, sollte dieser Prozess nicht zu einer Verringerung der Lebensdauer führen. Außerdem kann Diffusion von Exzitonen zur Elektrode auftreten, da das Deaktivieren von Exzitonen an der Elektrode einen Konzentrationsgradienten hervorruft.[169,170]

Bei der Messung der Abklingkurven wird ein über die gesamte Filmdicke gemitteltes Signal aufgenommen. Damit werden einerseits die oben genannten Effekte bei dicken Filmen abgeschwächt, da auch Filmbereiche in relativ großem Abstand von der Elektrode berücksichtigt werden. Andererseits unterliegt das Anregungslicht ebenfalls der Interferenz: Die spiegelnde Reflexion führt zur Ausbildung eines Knotens des elektrischen Feldes an der Metallelektrode und damit zu einer verschwindenden Anregungsintensität an der Elektrode. Auch hier wirkt sich die Interferenz nicht direkt auf das gemessene Abklingverhalten auf. Beide Interferenzeffekte führen jedoch dazu, dass in der Nähe der Elektrode kaum Exzitonen gebildet werden, und verringern somit den löschenden Einfluss. Das ändert

sich, wenn die Elektrode semitransparent ausgeführt wird: Die transmittierte Intensität unterliegt nicht der Interferenz und führt zu einer verstärkten Anregung in Elektrodennähe, der löschende Einfluss der Elektrode wird entsprechend stärker.[171]

In Abbildung 7.8 ist der Einfluss von Metallfilmen verschiedener Dicke dargestellt. Dazu wurden 70 nm dicke PVK-Filme mit 1 m% Ir(mppy)<sub>3</sub> auf Substrate mit Aluminiumschichten verschiedener Dicke aufgeschleudert. Als Aluminiumdicken wurden dabei 100 nm mit entsprechend 0% Lichttransmission, 20 nm mit 10% und 10 nm mit 30% gemessener Transmission gewählt. In Tabelle 7.3 sind die entsprechenden Abklingzeiten zusammengefasst. Für alle Filme wurde ein monoexponentielles Abklingen beobachtet. Ebenso sind die Abklingzeiten der Filme auf Aluminium deutlich kürzer als auf dem reinen Glassubstrat. Eine weitere leichte Verkürzung der Abklingzeit ist mit steigender Transmission der Elektrode zu beobachten. Das ist in guter Übereinstimmung mit der geringeren Interferenz wie oben beschrieben. Interessant sind die Messungen an Filmen, bei denen sich zwischen Aluminium und Farbstoffschicht noch eine 50 nm dicke PI-Schicht befindet: Auch hier kommt es zu einer deutlichen Verkürzung der Abklingzeit, die für die vollständig spiegelnde Elektrode etwas kürzer ist als für die transparente. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der wichtigste Löschprozess die Übertragung der Exzitonen zur Elektrode, also Förstertransfer ist. Ein Ladungstransfer sollte dagegen schon durch den größeren Abstand unterbunden werden, außerdem ist PI ein Isolator.

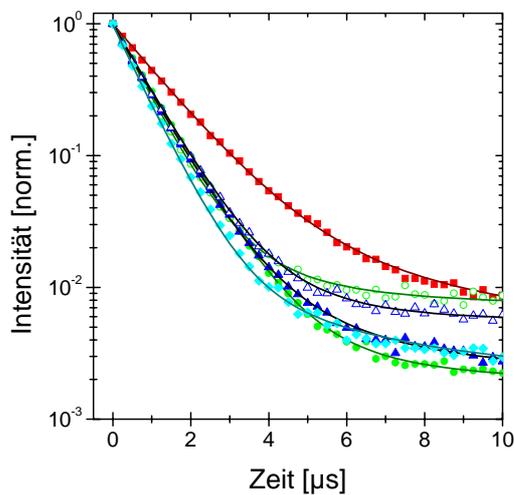


Abbildung 7.8: Abklingkurven von 70 nm PVK + 1 m% Ir(mppy)<sub>3</sub> ohne Aluminium (Quadrate) sowie auf 100 nm (Kreise), 20 nm (Dreiecke) und 10 nm Aluminium (Rhomben). Die offenen Symbole zeigen Abklingkurven von Filmen, bei denen sich eine 50 nm dicke Polyimid-Pufferschicht zwischen Aluminium und PVK:Ir(mppy)<sub>3</sub>-Film befindet. Die Linien entsprechen jeweils dem besten Fit.

Probe	A / rel.	$\tau$ / $\mu$ s
70 nm PVK + 1 m% Ir(mppy) <sub>3</sub> ohne Aluminium (100% T)	0,96	1,20
100 nm Aluminium - 70 nm PVK + 1 m% Ir(mppy) <sub>3</sub> (0% T)	0,99	0,85
20 nm Aluminium - 70 nm PVK + 1 m% Ir(mppy) <sub>3</sub> (10% T)	0,97	0,81
10 nm Aluminium - 70 nm PVK + 1 m% Ir(mppy) <sub>3</sub> (30% T)	0,98	0,70
100 nm Aluminium - 50 nm PI - 70 nm PVK + 1 m% Ir(mppy) <sub>3</sub>	0,98	0,75
20 nm Aluminium - 50 nm PI - 70 nm PVK + 1 m% Ir(mppy) <sub>3</sub>	0,96	0,82

Tabelle 7.3: Abklingzeiten für Ir(mppy)<sub>3</sub>:PVK-Filme auf Aluminiumschichten unterschiedlicher Dicke (Transmission in Klammern).

Die Möglichkeit des Triplett-austauschs zwischen verschiedenen Komponenten im Film hängt entscheidend von der Energie der Triplettzustände ab. Das lässt sich bei Verwendung roter Phosphoreszenzfarbstoffe sehr gut zeigen. Dazu sind in Abbildung 7.9 Abklingkurven des roten Phosphoreszenzfarbstoffes (btp)<sub>2</sub>Ir(acac) in Filmen mit verschiedener TPD-Konzentration gezeigt. Die Farbstoff- und TPD-Konzentrationen sind dabei so gewählt, dass sich die selben molekularen Konzentrationen wie in den Filmen mit 1 m% Ir(mppy)<sub>3</sub> ergeben. Während der TPD-Einfluss beim grünen Farbstoff sehr deutlich zu Tage tritt, ist beim roten Farbstoff keine Änderung des Abkling-

verhaltens zu sehen. Lediglich die Intensität des Messsignals nimmt zu. Ursache ist die relativ geringe Anregung des roten Farbstoffes bei 405 nm, die in einer geringen Emission resultiert. Eine geringfügige Anregung von TPD-Molekülen führt zu einem Singulett-Transfer zum roten Farbstoff, dessen Emission dadurch messbar erhöht wird. In Abbildung 7.10 sind zur Illustration der Verhältnisse normierte Absorptionsspektren von reinen Filmen des roten und grünen Farbstoffes sowie eines TPD-Filmes gezeigt. Alle Filme waren dabei von schlechter Qualität, da die Substanzen kristallisierten. Die absoluten Extinktionen sind daher nicht aussagekräftig. In PVK-Filmen mit typischen Farbstoffkonzentrationen war die Absorption der Farbstoffe jedoch so gering, dass sie nicht sauber messbar war.

Trotz der Intensitätszunahme klingt die Emission des roten Farbstoffes bei allen TPD-Konzentrationen monoexponentiell ab, die Zeitkonstante (Tabelle 7.4) ändert sich kaum. Im Modell des Tripletttaustausches war das auch zu erwarten, da die Triplettenergie von  $(btp)_2Ir(acac)$  bei 2,02 eV[131] und damit deutlich unter der von TPD liegt. Ein Transfer der Anregung vom Farbstoff zum TPD ist damit unwahrscheinlich, womit es auch keine weitere Komponente im Abklingverhalten geben kann.

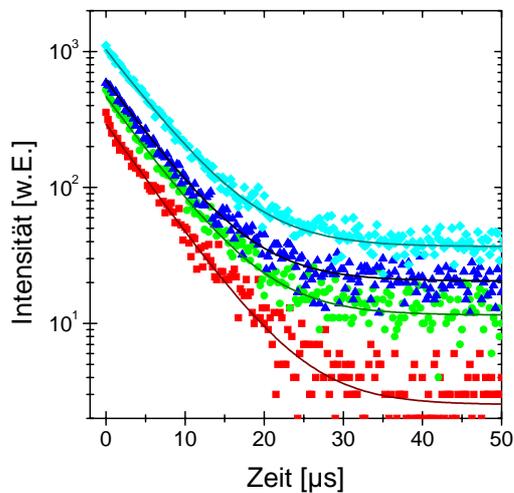


Abbildung 7.9: Abklingkurven von 1,02 m%  $(btp)_2Ir(acac)$  in PVK ohne TPD (Quadrate) sowie mit 2,2 (Kreise), 4,5 (Dreiecke) und 8,9 m% TPD (Rhomben), aufgenommen bei 630 nm in Vakuum. Die Linien entsprechen jeweils dem besten Fit.

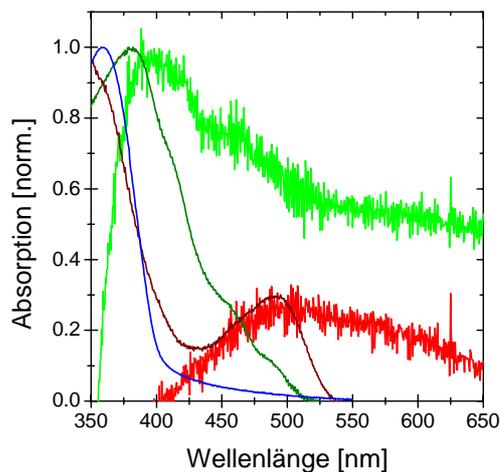


Abbildung 7.10: Normierte Absorptionsspektren von reinen Filmen aus  $Ir(mppy)_3$  (dunkelgrün),  $(btp)_2Ir(acac)$  (dunkelrot) und TPD (blau). Die verrauschten hellgrünen bzw. hellroten Spektren stammen von Filmen aus  $PVK:Ir(mppy)_3$  bzw.  $PVK:(btp)_2Ir(acac)$ , wobei die PVK-Absorption abgezogen wurde. Offenbar absorbiert der rote Farbstoff kaum bei 405 nm, aber im Bereich der  $Ir(mppy)_3$ -Emission (510 nm).

Probe	$\tau / \mu\text{s}$
PVK + 1,02 m% (btp) <sub>2</sub> Ir(acac)	5,37
PVK + 1,02 m% (btp) <sub>2</sub> Ir(acac) + 2,2 m% TPD	5,50
PVK + 1,02 m% (btp) <sub>2</sub> Ir(acac) + 4,5 m% TPD	5,46
PVK + 1,02 m% (btp) <sub>2</sub> Ir(acac) + 8,9 m% TPD	5,67

Tabelle 7.4: Abklingzeiten für Filme mit (btp)<sub>2</sub>Ir(acac). Ein einfacher monoexponentieller Fit lieferte jeweils sehr gute Daten, so dass keine Zerlegung notwendig war.

Um weitere Aussagen über die Diffusion der Triplettexzitonen auf den TPD-Molekülen zu erhalten, wurden Filme mit dem grünen Farbstoff Ir(mppy)<sub>3</sub>, TPD und dem roten Farbstoff (btp)<sub>2</sub>Ir(acac) untersucht. Werden die Triplettexzitonen auf das TPD transferiert und können dann zwischen TPD-Molekülen diffundieren, so sollte die Zugabe des roten Farbstoffes die langsam abklingende Komponente des grünen Farbstoffes löschen. Im roten sollte eine deutliche Abhängigkeit des Abklingverhaltens von der TPD-Konzentration erkennbar sein: Triplets, die durch Diffusion auf den roten Farbstoff übertragen werden, erreichen diesen um die Abklingzeit des grünen Farbstoffes zuzüglich der Diffusionszeit über die TPD-Moleküle verzögert. Im Abklingverhalten des roten Farbstoffes sollte damit eine zweite, langsamer abklingende Komponente sichtbar werden. Ein ähnlicher, mehrstufiger Exzitontransfer wurde beispielsweise in einem BALq-Film, der mit Ir(ppy)<sub>3</sub> dotiert war, beobachtet: Das BALq wurde in den Singulettzustand angeregt, die Singulettexzitonen per Förstertransfer auf Ir(ppy)<sub>3</sub> übertragen, dort in Triplets konvertiert und per Dextertransfer zurück auf BALq übertragen, das daraufhin Phosphoreszenz zeigte.[172] In Abbildung 7.11 sind die denkbaren und beobachteten Transfermöglichkeiten skizziert.

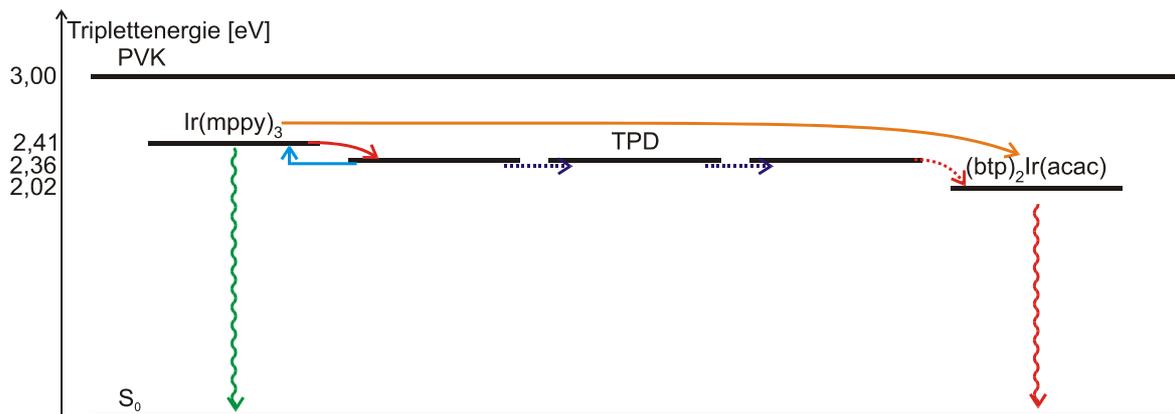


Abbildung 7.11: Energien und Transfermöglichkeiten für Ir(mppy)<sub>3</sub>-Triplets im System mit (btp)<sub>2</sub>Ir(acac). Der Unterschied der Triplettenergien zwischen grünem Farbstoff und TPD ist übertrieben. Triplets können vom Ir(mppy)<sub>3</sub> zum TPD transferiert werden (roter Pfeil), zwischen den TPD-Molekülen diffundieren (violett) und schließlich auf (btp)<sub>2</sub>Ir(acac) wechseln (wieder rot). Auch ein direkter Transfer vom grünen zum roten Farbstoff (orange) ist denkbar. Der Rücktransfer vom TPD zum Ir(mppy)<sub>3</sub> (blau) sollte bei homogen verteilten Molekülen kaum stattfinden. Die gestrichelten Pfeile kennzeichnen Vorgänge, die auf Grundlage der Messdaten unwahrscheinlich erscheinen.

In Abbildung 7.12 sind Abklingkurven des grünen Farbstoffes, gemessen bei 510 nm, und in Abbildung 7.13 Abklingkurven des roten Farbstoffes, aufgenommen bei 630 nm, dargestellt. Die Messungen erfolgten an Filmen mit 1,00 m% Ir(mppy)<sub>3</sub>, 1,02 m% (btp)<sub>2</sub>Ir(acac) und verschiedenen TPD-Konzentrationen in PVK-Matrix. Die Farbstoffe sind dabei in derselben molaren Konzentration enthalten, die TPD-Konzentration in der drei-, sechs- bzw. zwölfmaligen molaren Konzentration bezogen auf einen Farbstoff. Ein Vergleich mit den Messungen der Filme mit jeweils einem Farbstoff zeigt, dass auch ohne TPD die Emission des grünen Farbstoffes gelöscht wurde, während die Emissionsintensität des roten angestiegen ist. Es findet demnach ein effizienter Anregungstransfer vom grünen zum roten Farbstoff statt. Die Absorptionsspektren in Abbildung 7.10 legen einen starken

Förstertransfer nahe, da der rote Farbstoff eine Absorptionsbande im Emissionsbereich des grünen Farbstoffes besitzt. Der Anregungstransfer drückt sich auch in einer deutlich reduzierten Abklingzeit des grünen Farbstoffes aus, sie liegt für Proben ohne TPD, aber mit  $(btp)_2Ir(acac)$ , nur noch bei  $0,8 \mu s$  anstelle von  $1,2 \mu s$  ohne den roten Farbstoff. Die Zeitkonstanten und relativen Amplituden sind in Tabelle 7.5 zusammengefasst. Offensichtlich hat der rote Farbstoff praktisch keinen Einfluss auf das Abklingverhalten des grünen Farbstoffes bei TPD-Zugabe. Die zweite, langsam abklingende Komponente bleibt mit leicht verringerter Abklingzeit erhalten, ihre Amplitude ist genauso groß wie bei den Proben ohne roten Farbstoff. Die verringerte Abklingzeit könnte von einem teilweisen Transfer der Triplets vom TPD auf den roten Farbstoff stammen. Allerdings wird das Abklingen des roten Farbstoffes nicht vom TPD beeinflusst, das Verhalten bleibt monoexponentiell mit Zeitkonstanten vergleichbar mit denen in Filmen ohne grünen Farbstoff. Auch die Emissionsintensität im roten bleibt in den Filmen mit  $Ir(mppy)_3$  vergleichbar mit denen ohne grünen Farbstoff.

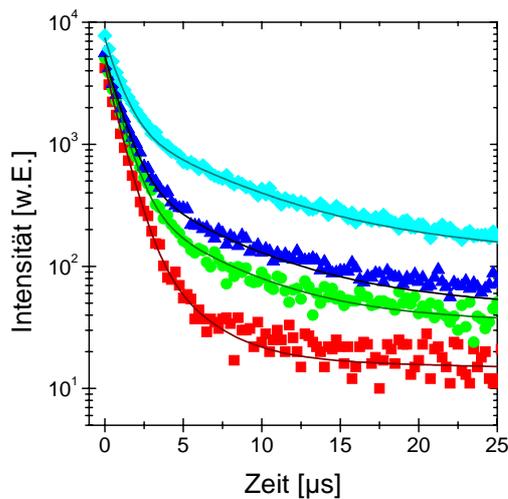


Abbildung 7.12: Bei 510 nm gemessene Abklingkurven von Filmen mit 1,00 m%  $Ir(mppy)_3$ , 1,02 m%  $(btp)_2Ir(acac)$  in PVK ohne TPD (Quadrate) sowie mit 2,2 (Kreise), 4,5 (Dreiecke) und 8,9 m% TPD (Rhomben). Die Linien entsprechen jeweils dem besten Fit.

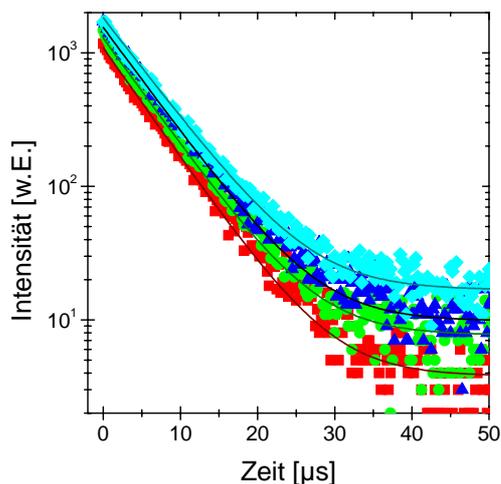


Abbildung 7.13: Abklingkurven derselben Filme wie in Abbildung 7.12, aufgenommen bei 630 nm.

Probe	$A_1$ / rel.	$\tau_1$ / $\mu\text{s}$	$A_2$ / rel.	$\tau_2$ / $\mu\text{s}$
PVK + Ir(mppy) <sub>3</sub> + (btp) <sub>2</sub> Ir(acac) @ 510 nm	0,95	0,80	—	—
PVK + Ir(mppy) <sub>3</sub> + (btp) <sub>2</sub> Ir(acac) + 2,2 m% TPD @ 510 nm	0,93	0,86	0,07	4,8
PVK + Ir(mppy) <sub>3</sub> + (btp) <sub>2</sub> Ir(acac) + 4,5 m% TPD @ 510 nm	0,90	0,89	0,10	5,1
PVK + Ir(mppy) <sub>3</sub> + (btp) <sub>2</sub> Ir(acac) + 8,9 m% TPD @ 510 nm	0,80	0,88	0,17	5,3
PVK + Ir(mppy) <sub>3</sub> + (btp) <sub>2</sub> Ir(acac) @ 630 nm	—	5,27	—	—
PVK + Ir(mppy) <sub>3</sub> + (btp) <sub>2</sub> Ir(acac) + 2,2 m% TPD @ 630 nm	—	5,42	—	—
PVK + Ir(mppy) <sub>3</sub> + (btp) <sub>2</sub> Ir(acac) + 4,5 m% TPD @ 630 nm	—	5,52	—	—
PVK + Ir(mppy) <sub>3</sub> + (btp) <sub>2</sub> Ir(acac) + 8,9 m% TPD @ 630 nm	—	5,75	—	—

Tabelle 7.5: Abklingzeiten und Transferkonstanten für Mischfilme mit 1,00 m% Ir(mppy)<sub>3</sub>, 1,02 m% (btp)<sub>2</sub>Ir(acac) und verschiedenen TPD-Konzentrationen in PVK-Matrix. Die Abklingkurven wurden bei 510 nm, dem Emissionsmaximum von Ir(mppy)<sub>3</sub>, und bei 630 nm, dem Emissionsmaximum von (btp)<sub>2</sub>Ir(acac), aufgenommen und gefittet.

Zur Kontrolle wurden dieselben Messungen auch an Filmen vorgenommen, die den roten Farbstoff Iridium(III)bis(1-phenylisoquinolin)acetylacetonat ((piq)<sub>2</sub>Ir(acac)) anstelle von (btp)<sub>2</sub>Ir(acac) enthielten. Dieser Farbstoff hat eine kürzere intrinsische Abklingzeit von 1,2  $\mu\text{s}$ . Die Wahrscheinlichkeit, dass ein etwaiger Anregungstransfer vom grünen Farbstoff über TPD zum roten Farbstoff von der langen Abklingzeit des roten Farbstoffes selbst maskiert wird, wird so minimiert. Wie in Abbildung 7.14 zu sehen ist, zeigt dieser Farbstoff dasselbe Verhalten wie (btp)<sub>2</sub>Ir(acac): Der Farbstoff klingt monoexponentiell mit einer Zeitkonstanten von 1,2  $\mu\text{s}$  ab. Die Zugabe von Ir(mppy)<sub>3</sub> erhöht zwar die Intensität, ändert das Abklingverhalten jedoch nicht. Die Zugabe von TPD hat hier keinerlei Auswirkungen, nicht einmal die Emissionsintensität nimmt zu. Das Verhalten des grünen Farbstoffes ist nicht abgebildet, da es dem Verhalten der Filme mit (btp)<sub>2</sub>Ir(acac) gleicht.

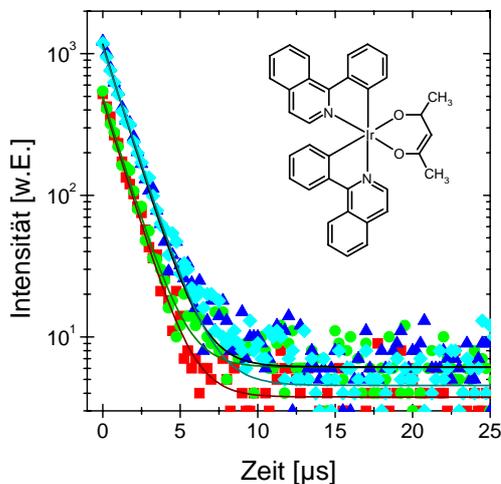


Abbildung 7.14: Abklingkurven von Filmen mit dem roten Farbstoff (piq)<sub>2</sub>Ir(acac) anstelle von (btp)<sub>2</sub>Ir(acac). Zu sehen sind die Abklingkurven von PVK-Filmen mit (piq)<sub>2</sub>Ir(acac) (Quadrate), (piq)<sub>2</sub>Ir(acac):TPD (Kreise), Ir(mppy)<sub>3</sub>:(piq)<sub>2</sub>Ir(acac) (Dreiecke) und Ir(mppy)<sub>3</sub>:(piq)<sub>2</sub>Ir(acac):TPD (Rhomben). Gemessen wurde bei 630 nm, die Linien zeigen den besten Fit. Die Struktur des Farbstoffes ist als Einsetz abgebildet.

Auf Grundlage dieser Messergebnisse erscheint die oben beschriebene, unbeeinflusste Diffusion der Triplettexzitonen zwischen TPD-Molekülen nach dem Transfer von Ir(mppy)<sub>3</sub> unwahrscheinlich. Die Zugabe von Emittlern mit niedrigerer Triplettenergie hat damit keine Auswirkung auf die Abhängigkeit des Abklingverhaltens von Ir(mppy)<sub>3</sub> von der TPD-Konzentration.

## 7.4 Blauer Phosphoreszenzfarbstoff

Während im roten Spektralbereich auf Grund der niedrigen Triplettenergie der Emitter keine Wechselwirkungen mit den weiteren Filmbestandteilen sichtbar ist, kommt es im grünen zu einer Verlängerung der Abklingzeit ohne Effizienzeinbußen. Der blaue Emitter FIrPic hat eine nochmals höhere Triplettenergie von  $(2,6 \pm 0,1)$  eV [153,173] und wird entsprechend signifikant von den weiteren niedermolekularen Bestandteilen der Filme beeinflusst. In diesem Fall hat die Wahl des Oxadiazols, das zur Verbesserung des Elektronentransports zugegeben wird, drastische Auswirkungen auf die Emission. Abklingkurven von FIrPic in PMMA-Matrix mit verschiedenen Konzentrationen zweier Oxadiazole sind in Abbildung 7.15 und Abbildung 7.17 dargestellt, die ermittelten Zeitkonstanten und Amplituden sind in Tabelle 7.6 zusammengefasst. Ohne Oxadiazol zeigt FIrPic eine Abklingzeit von  $1,8 \mu\text{s}$ , die unter Sauerstoffeinfluss nur leicht auf  $1,7 \mu\text{s}$  verkürzt wird. Auch die Gesamtamplitude als Maß für die Emissionsintensität bleibt nahezu konstant. In Abbildung 7.16 sind Messungen unter angelegtem elektrischen Feld dargestellt. Die Abklingzeit verringert sich von (elektrodengelöschten)  $1,23 \mu\text{s}$  auf  $1,18 \mu\text{s}$ , ohne die Amplitude oder das monoexponentielle Verhalten zu beeinflussen. Die geringfügige Verkürzung der Abklingzeit ist ein Zeichen dafür, dass die Triplettexzitonen im FIrPic eine niedrige Bindungsenergie aufweisen und so einfacher in freie Ladungen aufgetrennt werden können.[167]

Für einen guten Elektronentransport wird in der PVK-Matrix eine Oxadiazolkonzentration von 30 m% benötigt. In Abbildung 7.15 wird sichtbar, dass bei Verwendung von PBD bereits deutlich geringere Konzentrationen ausreichen, um das Abklingverhalten des Farbstoffes dramatisch zu verändern. Der ursprünglich monoexponentielle Abfall des Farbstoffes wird von sehr langsamen Komponenten mit mehr als  $20 \mu\text{s}$  Abklingzeit überlagert, die zusammen deutlich mehr als die Hälfte, bei 30 m% PBD sogar drei Viertel der Gesamtamplitude ausmachen. Hier sind drei Komponenten mit signifikanten Amplituden notwendig, um das Abklingverhalten zu beschreiben. Bei hoher PBD-Konzentration war der Abfall sogar deutlich länger als die instrumentell vorgegebene Dunkelzeit von bis zu  $500 \mu\text{s}$ . Diese Beschränkung ergibt sich aus der Tatsache, dass der verwendete Pulsgenerator bei Frequenzen unter 1 kHz nicht mehr die notwendigen zeitlich genauen Pulsflanken erzeugte; auch eine Veränderung des Pulsverhältnisses („duty cycle“) führt zu unsaubereren Flanken. Deshalb können die „wahren“ Zeitkonstanten noch größer sein als angegeben. Auch die Zeitkonstante des schnellsten Anteils kann (vor allem bei 30 m% PBD) nicht verlässlich angegeben werden, da ihr Beitrag im Signal zu gering ist und damit zu wenige Messpunkte für eine verlässliche Anpassung zur Verfügung stehen.

In Luft werden die langlebenden Anteile sowohl in Amplitude als auch in der Zeitkonstanten gelöscht. Im Gegensatz zu Filmen mit  $\text{Ir(mppy)}_3$  und TPD hat ein elektrisches Feld hier einen Einfluss auf das Abklingverhalten (Abbildung 7.16). Während die schnellen Beiträge im Rahmen der Genauigkeit unbeeinflusst bleiben, wird die Zeitkonstante des langsamsten Prozesses bei hohen Feldern leicht verringert. Zusätzlich nimmt auch die Emissionsintensität ab, was durch das oben erwähnte feldabhängige Löschen der FIrPic-Triplets erklärt werden kann.[167]

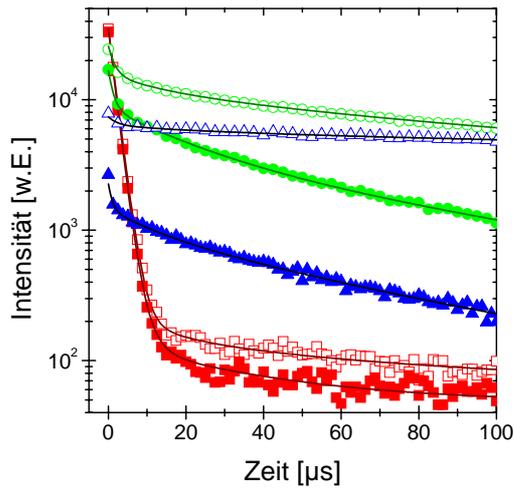


Abbildung 7.15: Abklingkurven von 3 m% FirPic in PMMA. Offene Symbole kennzeichnen Messungen bei 470 nm in Vakuum, geschlossene in Luft. Quadrate zeigen Filme ohne weitere Beimischungen, Kreise mit 9 m% PBD und Dreiecke mit 30 m% PBD. Die Linien entsprechen jeweils dem besten Fit. Nicht alle Datenpunkte sind dargestellt.

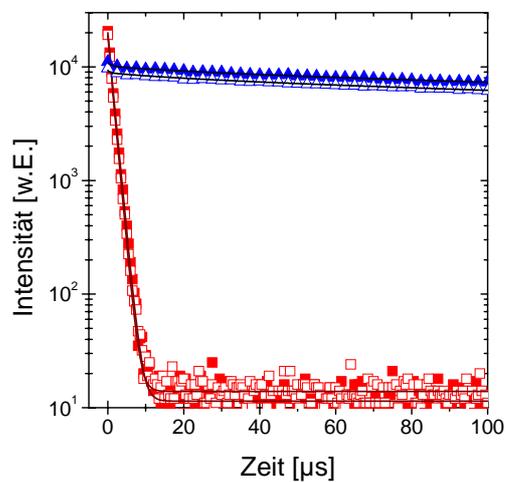


Abbildung 7.16: Abklingkurven von 3 m% FirPic in PMMA (Quadrate) und 3 m% FirPic + 30 m% PBD in PMMA (Dreiecke) auf ITO-Substraten mit Polyimid-Isolatorschicht und Aluminium-Deckelektroden. Geschlossene Symbole markieren Messungen ohne angelegtes Feld, offene Messungen bei einem Feld von 160 V/μm. Die Linien zeigen den jeweils besten Fit. Nicht alle Datenpunkte sind dargestellt.

Wie Abbildung 7.17 zeigt, beeinflusst die Verwendung von OXD-7 das Abklingverhalten ebenfalls. Die Änderung ist jedoch bei weitem nicht so drastisch wie im Fall von PBD. Das Verhalten bleibt biexponentiell. Die schnellste Abklingzeit bleibt der stärkste Beitrag zur Gesamtamplitude, der weitere Verlauf der Kurve kann mit einer zweiten Komponente von max. 30 % Beitrag beschrieben werden. Auch die Zeitkonstante des zweiten Beitrages liegt mit (7...9) μs deutlich niedriger als in Filmen mit PBD. Entsprechend wird die Emission durch Luft auch nicht so stark gelöscht.

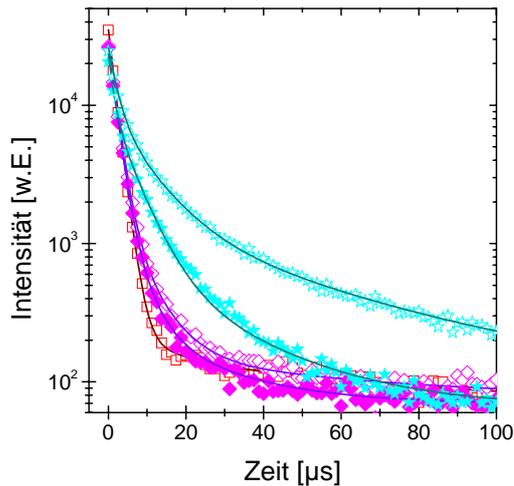


Abbildung 7.17: Abklingkurven von 3 m% FirPic in PMMA. Offene Symbole kennzeichnen Messungen bei 470 nm in Vakuum, geschlossene in Luft. Sterne symbolisieren Messungen an Filmen mit 9 m% OXD-7 und Rhomben mit 30 m% OXD-7. Zum Vergleich ist die Abklingkurve des FirPic-Films ohne weitere Beimischungen aus Abbildung 7.15 wiederholt. Die Linien entsprechen jeweils dem besten Fit. Nicht alle Datenpunkte sind dargestellt.

Probe	$A_1 / \text{rel.}$	$\tau_1 / \mu\text{s}$	$A_2 / \text{rel.}$	$\tau_2 / \mu\text{s}$	$A_3 / \text{rel.}$	$\tau_3 / \mu\text{s}$
PMMA + 3 m% FirPic in Vakuum	0,99	1,82	—	—	—	—
PMMA + 3 m% FirPic in Luft	0,96	1,68	—	—	—	—
PVK + 3 m% FirPic in Vakuum	0,93	1,18	0,07	3,0	—	—
PMMA + 3 m% FirPic + 9 m% PBD in Vakuum	0,43	1,6	0,21	22	0,36	140
PMMA + 3 m% FirPic + 9 m% PBD in Luft	0,49	1,3	0,28	19	0,23	76
PMMA + 3 m% FirPic + 30 m% PBD in Vakuum	0,25	2,3	0,12	21	0,63	210
PMMA + 3 m% FirPic + 30 m% PBD in Luft	0,37	0,96	0,21	12	0,42	58
PMMA + 3 m% FirPic + 9 m% OXD-7 in Vakuum	0,93	1,95	0,07	6,7	—	—
PMMA + 3 m% FirPic + 9 m% OXD-7 in Luft	0,91	1,83	0,08	4,8	—	—
PMMA + 3 m% FirPic + 30 m% OXD-7 in Vakuum	0,65	2,1	0,29	8,9	—	—
PMMA + 3 m% FirPic + 30 m% OXD-7 in Luft	0,59	1,3	0,38	5,6	—	—

Tabelle 7.6: Abklingzeiten für Filme verschiedener Zusammensetzung mit FirPic als blauem Phosphoreszenzfarbstoff.

Das Abklingverhalten von FirPic bei Zugabe verschiedener Elektronentransporter kann ebenfalls mit dem Transfer von Triplets zwischen den verschiedenen Komponenten erklärt werden. Die Triplettenergie von FirPic liegt bei  $(2,6 \pm 0,1)$  eV [153,173] und damit etwa 0,15 eV höher als die von PBD (2,46 eV [90]). Damit ist ein Transfer von Triplets vom FirPic zum PBD exotherm möglich, während für den endothermen Rücktransfer eine Energie aufgebracht werden muss, die deutlich über der thermischen Energie bei Raumtemperatur (0,025 eV) liegt. Der vorteilhafte Transfer vom Farbstoff zum PBD drückt sich auch durch eine sinkende Gesamtintensität der Emission aus. Auf PBD ist ein Zerfall des Triplets unwahrscheinlich, da keine starke Spin-Bahn-Kopplung vorliegt. Entsprechend wird keine Phosphoreszenz beobachtet,[174] die langlebigen Triplets werden durch Sauerstoff oder ein elektrisches Feld gelöscht. Durch die hohe Oxadiazolkonzentration können die Triplettexzitonen einfach zwischen den PBD-Molekülen migrieren, somit wird die Wahrscheinlichkeit des Rücktransfers auf FirPic weiter verringert. Insgesamt sollte die Wirkung der PBD-Moleküle demnach stark löschend sein. Entsprechend wird die Emissionsintensität in Proben mit 30 m% PBD auch auf etwa ein Viertel der Emission in Proben ohne PBD verringert. Die ausgeprägten langlebenden Beiträge im FirPic-Abklingverhalten lassen einen kompletten Transfer der Triplets zum PBD unwahrscheinlich erscheinen, da der energetisch ungünstige Rücktransfer nur zu einem kleinen Beitrag führen sollte. Es ist denkbar, dass sich eine Art von Triplet-Exziplez zwischen FirPic und PBD bildet. In Abbildung 7.18 sind stationäre PL-Spektren von Filmen mit 3 m% FirPic in PVK Matrix ohne Oxadiazol sowie mit je 30 m% PBD oder OXD-7 dargestellt. Die Probe mit PBD zeigt eine leicht erhöhte Intensität in der langwelligen Schulter der Emissionsbande,

die auf einen solchen Exziplex hindeutet. Auch die Verringerung der längsten Abklingzeit im elektrischen Feld legt einen Ladungstransfer anstelle eines kompletten Tripletübergangs nahe.

Die Tripletenergie von OXD-7 liegt bei etwa 2,7 eV,[82] ist also mit der von FirPic vergleichbar. Damit sollte der Transfer von Triplets zwischen Farbstoff und Oxadiazol in beiden Richtungen einfach möglich sein. Allerdings ist die OXD-7-Konzentration im Film deutlich höher als die von FirPic, so dass ein Triplet, das auf OXD-7 transferiert wurde, mit größerer Wahrscheinlichkeit zunächst zu weiteren Oxadiazolmolekülen diffundieren wird, bevor es wieder auf ein Farbstoffmolekül trifft und dort strahlend zerfallen kann. Da dieser Rücktransfer jedoch energetisch möglich ist, wird die Gesamtemission nicht stark verringert, auch Sauerstoff hat einen geringeren Einfluss als in Filmen mit PBD. Das stationäre Spektrum in Abbildung 7.18 legt nahe, dass ein vollständiger Transfer und keine Exziplexbildung stattfindet.

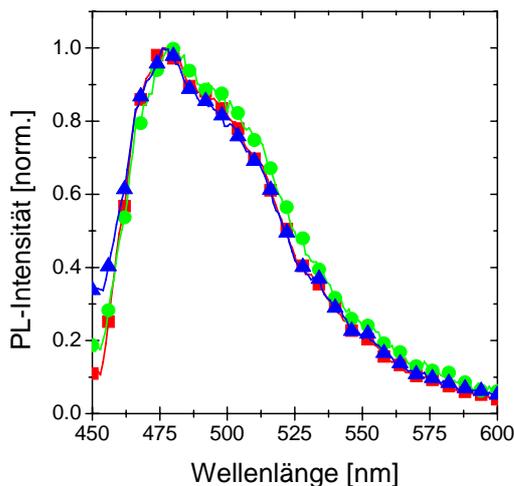


Abbildung 7.18: Normierte PL-Spektren von PVK-Filmen mit 3 m% FirPic ohne weitere Komponenten (Quadrate), mit 30 m% PBD (Kreise) und 30 m% OXD-7 (Dreiecke). Die Spektren wurden mit dem Aufbau für transiente Lumineszenz gemessen, das Streusignal eines reinen PVK-Filmes wurde abgezogen. Das Spektrum der Probe mit 30 m% PBD zeigt eine leicht höhere Intensität in der langwelligen Schulter.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Lebensdauer von phosphoreszenten Emitttern durch die Zugabe von optisch eigentlich inaktiven Komponenten, die dem Ladungstransport dienen, beeinflusst werden kann. Dabei wurde deutlich, dass die Zusätze, auch wenn ihre Tripletenergie unter der des Emitters liegt, nicht einfach als Löscher wirken, die die Abklingzeit der angeregten Triplets reduzieren. Vielmehr wurde in allen Fällen die Ausbildung einer zusätzlichen, langsam abklingenden Komponente im Zeitverhalten beobachtet. In den meisten Fällen findet dabei ein vollständiger Transfer der Tripletexzitonen vom Farbstoff auf den Ladungstransporter statt, nur in Filmen mit dem blauen Emitter FirPic und dem Elektronentransporter PBD bildet sich möglicherweise ein Exziplex. Mit dieser Ausnahme sind die Triplets auch auf den Ladungstransportmolekülen sehr stabil, sie lassen sich mit einem elektrischen Feld nicht löschen. Dagegen hat die spiegelnde Elektrode einen deutlichen Einfluss, der mit resonantem Exzitontransfer vom Farbstoff in das Metall erklärt werden kann.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Effiziente Leuchtdioden aus organischen Materialien sind heute Multikomponentensysteme. Dabei spielt es keine Rolle, ob es sich um niedermolekulare oder polymere Substanzen handelt. Auch in „einkomponentigen“ Systemen aus Copolymeren wie z.B. in [90] sind aus elektronischer bzw. optischer Sicht mehrere Bestandteile unterscheidbar, die für verschiedene Teilprozesse in der Elektrolumineszenz, wie Ladungstransport und Emission, optimiert sind. Die einzelnen Bestandteile der LEDs stehen miteinander in Wechselwirkungen, die sowohl positive als auch negative Auswirkungen auf die Funktion der Dioden haben können.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Aspekte dieser Wechselwirkungen gezeigt. Zunächst wurde in Kapitel 4 der Ladungstransport in – nur scheinbar einkomponentigen – Polyfluorenenfilmen näher untersucht. Dieses Polymer vereint zwar gute Ladungstransport- und sehr gute Lumineszenzeigenschaften, ist jedoch auf Grund seiner großen Bandlücke und einem exponierten Kohlenstoffatom in der Molekülstruktur anfällig für oxidative Defekte. Diese Ketoeinheiten bilden eine zweite Komponente in der Kette, die als schwach emittierende Elektronenfalle wirkt und sowohl Effizienz als auch Emissionsfarbe der Dioden negativ beeinflusst. In umfangreichen Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Zugabe von Lochfallen beide negativen Auswirkungen reduzieren kann: Die ungewollte grüne Emission wird (relativ) unterdrückt und die Effizienz wird deutlich verbessert. Dieses zunächst überraschende Ergebnis wurde in dieser Arbeit mit Hilfe eines Ratenmodells für die Besetzung der verschiedenen Fallenzustände erklärt: Die Lochfallen werden durch injizierte Löcher schnell besetzt und bilden dann eine positive Raumladungszone, die zu einer zusätzlichen Injektion von Elektronen in den Film führt. Ist die Konzentration der Lochfallen größer als die der Elektronenfallen (Ketoeinheiten), dann wird nur ein kleiner Teil der Elektronen eingefangen. Damit stehen zum Einen mehr Elektronen für die Rekombination mit Löchern auf der Hauptkette zur Verfügung. Zum Anderen sinkt die Zahl beweglicher Löcher, die zur Rekombination mit den unbeweglichen, in Fallenzuständen gefangenen Elektronen verfügbar sind. Dieses Modell erklärt insbesondere, warum die Zugabe von Lochfallen bei vergleichbarer Stromdichte zu einer leichten Reduktion der unerwünschten Emission der Ketoeinheiten, vor allem aber zu einer deutlichen Zunahme der Hauptkettenemission führt. Außerdem konnte zweifelsfrei nachgewiesen werden, dass diese Verbesserung der Hauptemission nicht aus Rekombination auf den Lochfallen stammt. Da sich Defekte in der Hauptkette während der Synthese nur schwer verhindern lassen, steht mit der hier erklärten Dotierung mit Lochfallen ein zweiter, einfacher Weg zur Verfügung, die blaue Polyfluorenenemission zu stabilisieren.

Der Einfang von Ladungsträgern durch emittierende Elektronenfallen wurde in Kapitel 5 mit Hilfe von dendronisierten Perylendiimiden detailliert untersucht. Diese Klasse roter Emitter neigt im nichtdendronisierten Zustand zu starker Aggregation, die durch die Bildung zusätzlicher nicht-strahlender Desaktivierungskanäle die Effizienz verringert. Hier wurden Polyphenylendendrimere mit dem Farbstoff Perylendiimid als Kern untersucht. Die Polyphenylen-Dendronhülle bildet dabei ein nichtkonjugiertes System, das den Farbstoffkern von seiner Umgebung isoliert. Werden die Dendrimere in eine polymere Matrix eingebettet, kann somit der Abstand zwischen den ladungstransportierenden Polymerbestandteilen und den emittierenden Farbstoffen definiert eingestellt werden. Es zeigt sich, dass die gemessene Effizienz des Förstertransfers der Exzitonen von der Matrix zum Farbstoffkern stark von der Dicke der Dendronhülle abhängt, auch wenn diese niedriger als der Förstertransferradius ist. Um diesen Effekt zu erklären, wurde das bestehende Modell für den Förstertransfer erweitert. Nach dieser Korrektur stimmt das berechnete Abstandsverhalten gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Dagegen erscheint die Abnahme des Ladungsträgereinfangs mit zunehmender Isolation der Moleküle in der Messung schwächer als theoretische Überlegungen vermuten lassen. Eine Erklärung für dieses Verhalten liegt möglicherweise in der Struktur der verwendeten Polymermatrix, einer Mischung des Polymers PVK mit dem Molekül PBD. Der angeregte Zustand der Matrix ist ein Exzimer zwischen beiden Bestandteilen. Dagegen verläuft der Ladungstransport getrennt über die beiden Materialien: Während Löcher vor allem über das PVK transportiert

werden, findet der Elektronentransport vorrangig über PBD statt. Das relativ kleine PBD-Molekül kann dabei in die Dendrimerhülle eindringen. Da der Farbstoff vor allem eine Elektronenfalle bildet, senkt dieses teilweise Eindringen den wahren Abstand zwischen Matrix und Falle, so dass ein schwächeres Abstandsverhalten gefunden wird als die Theorie vermuten lässt.

Unabhängig von der Natur der Farbstoffe konnte auch in diesem System gezeigt werden, dass die Ladungsträgerbalance ein wichtiger Parameter für das Emissionsverhalten von mehrkomponentigen Systemen ist. In dem hier untersuchten System, bei dem der Farbstoff eine Falle für Elektronen bildet, variierte die Intensität der Farbstoffemission (relativ zur Emission der Matrix) signifikant mit der Lochdichte: Nahm diese zu, so sank der Anteil der Farbstoffemission an der Gesamtemission. Auch hier ist die Ursache, dass bei steigender Lochdichte nicht alle Ladungsträger auf dem Farbstoff rekombinieren können, so dass die „überzähligen“ Ladungsträger auf der Matrix – trotz geringerer Effizienz – rekombinieren.

Bei allen Ratenmodellen spielt die Kinetik des Einfangs von Ladungsträgern in Fallenzustände eine zentrale Rolle. Einfang- und Entleerungskoeffizient sowie Rekombinationskoeffizienten sind jedoch oft nicht bekannt und nur schwer zugänglich. In enger Zusammenarbeit mit Dr. Lazar Kulikovsky wurde eine Methode zur Bestimmung dieser Parameter entwickelt. Diese Experimente sind in Kapitel 6 beschrieben. Durch die gepulste Bestrahlung photoleitender Mischsysteme und die Auswertung des Photostromes in verschiedenen Zeitdomänen konnten alle relevanten Parameter des Ladungsträger-einfangs bestimmt werden. Durch die Variation der Fallenkonzentration gelang es weiterhin, die Kinetik verschiedener gleichzeitig vorhandener Fallen zu separieren. Überraschenderweise war der Einfangkoeffizient kleiner als nach der einfachen Diffusionstheorie erwartet und der Rekombinationskoeffizient lag unterhalb des von der Langevin-Theorie vorausgesagten Wertes. Offensichtlich führt die starke energetische Unordnung in den mehrkomponentigen Schichten zu deutlichen Abweichungen von den etablierten Modellen.

Die Wechselwirkung zwischen phosphoreszenten Emittlern und nichtstrahlenden Ladungsträger-fallen wurde in Kapitel 7 detailliert untersucht. Während der Projektlaufzeit durchgeführte Experimente haben gezeigt, dass die Effizienz grün emittierender Elektrophosphoreszenzdioden durch die Zugabe des Lochtransporters TPD zur PVK:PBD-Matrix deutlich verbessert werden kann. Gleichzeitig kommt es nachweislich zu einem Transfer der Triplettexzitonen vom Farbstoff zum Lochtransporter. Es zeigte sich, dass TPD zwar als Triplett-Reservoir fungiert, auf Grund der sehr langen Triplettlebensdauer aber mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Rücktransfer auf den Farbstoff stattfindet. Durch Experimente mit angelegten Gleichspannungsfeldern konnte ausgeschlossen werden, dass dieser Reservoireffekt auch durch Exziplexbildung verursacht wird. Messungen an Filmen mit zusätzlich eingemischten roten Phosphoreszenzemittlern legen dabei nahe, dass es nicht zu einer freien, unkorrelierten Diffusion der Triplettexzitonen kommt. Ähnliche Prozesse spielen auch in blau emittierenden Leuchtdioden auf der Basis des Phosphoreszenzfarbstoffes FIrPic eine Rolle. Hier wurde eine starke Abhängigkeit der Diodeneffizienz von der Wahl des Elektronentransporters gefunden. Bei Verwendung von PBD sank die Emissionseffizienz deutlich, was auf einen effizienten Tripletttransfer vom blauen Farbstoff zurückzuführen ist. Da die Triplettenergie von PBD unter der von FIrPic liegt, ist der Rücktransfer kinetisch stark behindert. Wurden die Schichten Luftsauerstoff ausgesetzt, verstärkte sich der Effekt noch: Durch die Löschung des PBD-Triplettzustandes sank auch die Emissionsintensität des Triplettemitters. Sowohl spektrale Veränderungen als auch Messungen bei angelegtem elektrischen Feld legten dabei nahe, dass es zumindest teilweise zu einer Exziplexbildung kam. Der Wechsel zu einem Oxadiazol mit einer Triplettenergie, die mit der des Farbstoffes vergleichbar ist, konnte zwar den Transfer zum Oxadiazol nicht verhindern. Jedoch wurde der Rücktransfer verbessert, was sich durch eine deutliche Verbesserung der Effizienz ausdrückte. Im Abklingverhalten ergab sich ein ähnliches Bild wie im System von grünem Farbstoff und TPD. Der nur schwache Einfluss von PVK sowohl auf die Emission im grünen als auch im blauen Spektralbereich zeigt dabei, dass die berichtete Triplettenergie von 2,5 eV einem Exzimer zuzuordnen ist, so dass auf Grund des nicht existenten Grundzustandes kein Anregungstransfer möglich ist.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen zur Ladungsträgerdynamik in Multikomponentensystemen zeigen, dass man von einem geschlossenen Verständnis der Prozesse in diesen Systemen noch weit entfernt ist. Absichtlich hinzugefügte Moleküle oder auch ungewollte chemische Defekte können als Ladungsträgerfalle dienen und damit die Balance der Ladungen in mehrkomponentigen Schichten signifikant beeinflussen. Gerade über die Einfangkoeffizienten ist jedoch wenig bekannt. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen zeigen zudem, dass die für homogene Systeme gemachten Voraussagen für reale Mischfilme offensichtlich wenig aussagekräftig sind. Hier sind für die Zukunft noch intensive und experimentelle Arbeiten notwendig. Bei den Untersuchungen an Elektrophosphoreszenzdioden wurde zudem ein signifikanter Energietransfer zwischen den Farbstoffen und ladungstransportierenden Einheiten gefunden. Überraschenderweise führt dieser Effekt nicht automatisch zur Löschung der Phosphoreszenz des Farbstoffes, wohl aber zu einer in der Anwendung unerwünschten Verlängerung der Abklingzeit. Die Unterdrückung dieser Triplettmigration erscheint zunächst als Aufgabe der Chemie, da die Energie der Zustände durch die Moleküle definiert wird und nicht nachträglich durch physikalische Methoden beeinflusst werden kann. Die Energieniveaus lassen sich allerdings sowohl im Interesse der Molekülstabilität als auch wegen der notwendigen Ladungsträgerinjektion nicht beliebig verschieben. Eine Möglichkeit, die Triplettmigration zu verhindern, ohne die energetische Struktur zu ändern, kann in der Dendronisierung der Bestandteile liegen. Bei geschickter Wahl der Dendronen sollte es möglich sein, beispielsweise Elektronentransport durch die Hüllen zu ermöglichen, den Lochtransfer aber zu erschweren. Damit sollte der Transfer von Triplettexzitonen, also der Dextertransfer von Elektron und Loch, deutlich unterdrückt werden können. Die transiente Lumineszenz ist dabei nicht nur bei optischer Anregung, sondern auch in Elektrolumineszenz ein wertvolles Hilfsmittel, um die Wechselwirkungen der Einzelbestandteile zu untersuchen.

## 9 Anhang

### 9.1 Abbildungen und Tabellen

Abbildung 1.1: Vergleich der Bandlücken von Polymeren aus verschiedenen Wiederholeinheiten.[2].....	2
Abbildung 1.2: Zwei Beispiele für polymere Multikomponenten-LEDs. Links ist eine fluoreszente Leuchtdiode der Art, wie sie in Kapitel 5 untersucht wurden, im Messaufbau zu sehen. Auch strukturierte Elektroden sind herstellbar, wie das rechte Beispiel einer phosphoreszenten LED mit Ir(mppy) <sub>3</sub> als Emmitter zeigt.....	2
Abbildung 1.3: Entwicklung der Effizienz von Leuchtdioden. Die Grafik basiert auf Daten aus verschiedenen Quellen, u.a. einem ähnlichen Diagramm des Hewlett-Packard Solid State Technology Lab und einer Grafik von Merck Organic Lighting Technologies. Die letzten Werte organischer LEDs stammen aus [10-13]. .....	3
Abbildung 2.1: Darstellung der Dimerisierung beim Peierls-Übergang. Die obere Kette stellt den Fall ohne Dimerisierung dar, in dem die $\pi$ -Elektronen über die gesamte Kette delokalisiert sind. In der unteren Kette ist die Dimerisierung erfolgt. Die C-Atomorbitale, die $\sigma$ -Bindungen bilden, sind genauso wie die Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	6
Abbildung 2.2: Schematische Struktur eines Dendrimers zweiter Generation. Das Rechteck stellt den Farbstoffkern dar. Die erste Dendrongeneration ist durch Kreise, die zweite durch Dreiecke gekennzeichnet. Sie sind durch Verbindungsgruppen L miteinander verknüpft, an der Oberfläche sitzen Oberflächengruppen S. Aus [16]. .....	7
Abbildung 2.3: Schematisches Jablonski-Diagramm. Es sind elektronische Singulett- und Triplettzustände mit den dazugehörigen Schwingungsniveaus gezeichnet. Die Pfeile kennzeichnen mögliche Übergänge (siehe Text). In den Boxen ist die Verteilung der Elektronen nach dem Pauli-Schema dargestellt. ....	8
Abbildung 2.4: Schematische Zusammenfassung der Kombinationsmöglichkeiten der Elektronenspins in einem angeregten Chromophor. ....	9
Abbildung 2.5: Vereinfachte Darstellung der Potentialkurven von Grund- und angeregtem Zustand mit Schwingungsniveaus und den jeweiligen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen. Die Abbildung wurde leicht korrigiert aus [18] übernommen.....	10
Abbildung 2.6: Aufbau einer organischen Dünnschicht-Leuchtdiode. Das Glassubstrat dient als Träger, prinzipiell wären auch andere transparente Materialien verwendbar. Indium-Zinn-Oxid (ITO) dient auf Grund seiner hohen Austrittsarbeit als Anode, außerdem ist es transparent und dient der Lichtauskopplung. Die verschiedenen Polymerschichten, hier sind zwei gezeichnet, können bei Verwendung geeigneter Lösungsmittel übereinander abgeschieden werden. Die Deckelektrode aus einem Metall mit niedriger Austrittsarbeit (z.B. Kalzium) dient als Kathode. Sie wird ggf. von einem weiteren Metall (z.B. Aluminium) gegen Oxidation geschützt. Die ganze Probe kann durch Verkapselung (nicht gezeichnet) gegen Sauerstoff und Wasser isoliert werden. ....	14
Abbildung 2.7: Energieniveauschemas für organische Leuchtdioden. (a) Situation vor dem Kontakt, die Austrittsarbeiten von Anode und Kathode sind durch $W_A$ und $W_C$ gekennzeichnet. (b) Situation im Kontakt ohne äußeres Feld, (c) das äußere Feld entspricht dem internen Feld, (d) das äußere Feld ist größer als das interne. Die Injektionsbarrieren für Löcher und Elektronen sind durch $\Delta W_h$ und $\Delta W_e$ gekennzeichnet. ....	15
Abbildung 2.8: Spektrale Empfindlichkeitskurven der blau- grün- und rot empfindlichen Zapfen des menschlichen Auges. Die grüne Kurve entspricht der „allgemeinen“ Empfindlichkeitskurve des helladaptierten menschlichen Auges, die zur Umrechnung zwischen photometrischen und radiometrischen Größen verwendet wird.[59] .....	21
Abbildung 2.9: Farbdigramm des CIE-1931-Standardbeobachters. ....	21
Abbildung 3.1: Strukturformel von Polyfluoren. Die Alkylketten in 9-Position sind durch R abgekürzt. ....	23

Abbildung 3.2: Packung von Polyfluorenen mit linearen Seitenketten: In der sogenannten $\beta$ -Phase planarisieren die Hauptketten und bilden Schichten, die durch die Seitenketten voneinander getrennt sind.....	23
Abbildung 3.3: Packung von Polyfluorenen mit verzweigten Seitenketten: Die Hauptketten bilden Helizes (hier als Zylinder angedeutet), die durch die Seitenketten voneinander getrennt werden.....	24
Abbildung 3.4: Strukturformel von Poly( <i>N</i> -vinylcarbazol).....	24
Abbildung 3.5: Zwei Oxadiazolverbindungen, die zur Verbesserung des Elektronentransports zu PVK gegeben werden: (a) 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD), (b) 2,29-(1,3-phenylen)bis(5-(4-(1,1-dimethylethyl)phenyl))-1,3,4-oxadiazol (OXD-7).....	25
Abbildung 3.6: Die verwendeten Phosphoreszenzfarbstoffe: (a) Iridium(III)tris(2-(4-tolyl)pyridin) (Ir(mppy) <sub>3</sub> , $\lambda_{\max} \approx 510 \text{ nm}$ ), (b) Iridium(III)bis(2-(2'-benzothieryl)pyridin)acetylacetonat ((btp) <sub>2</sub> Ir(acac), $\lambda_{\max} \approx 630 \text{ nm}$ ) und (c) Iridium(III)bis(2-(4,6-difluorophenyl)pyridin)picolinat (FIrPic, $\lambda_{\max} \approx 470 \text{ nm}$ ).....	26
Abbildung 3.7: Chemische Struktur von Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDT) und Poly(styrolsulfonsäure) (PSS). Die Substanzen liegen in Baytron P AI4083 in einem Verhältnis von 1:6 vor, die wässrige Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 1,3 - 1,7%.[92].....	27
Abbildung 4.1: Struktur einer Fluorenon- oder Ketoeinheit.....	31
Abbildung 4.2: Die verwendeten Substanzen (v.l.n.r.) PF2/6, R'=ethylhexyl, PFon, R=3,7,11-trimethyldodecyl, x=0,98, y=0,02, F8BT, R''=octyl, x=y=0,5 und ST1163. Energieniveaus von PF2/6 und F8BT aus [105], PFon nach den Berechnungen von Zojer <i>et al.</i> [104] sowie ST1163 aus [106] (LUMO aus Vergleich mit TPTE).....	32
Abbildung 4.3: Normierte Photolumineszenzspektren von PF2/6 (Quadrate), PF2/6 + 10 m% PFon (Dreiecke) und PF2/6 + 0,2 m% F8BT (Rauten). Die Anregung erfolgte bei 380 nm.....	33
Abbildung 4.4: Normierte Elektrolumineszenzspektren von PF2/6 (Quadrate), PF2/6 + 10 m% PFon (Dreiecke) und PF2/6 + 0,2 m% F8BT (Rauten).....	33
Abbildung 4.5: Normierte EL-Spektren von PF2/6 mit intrinsischen Keto-Defekten ohne ST1163 (Quadrate) sowie mit 0,5 m% (Kreise), 1 m% (Dreiecke) und 2 m% (Rhomben) ST1163. Die Spektren wurden jeweils bei einer Stromdichte von 20 mA/cm <sup>2</sup> aufgenommen.....	34
Abbildung 4.6: EL-Spektren von PF2/6 (Quadrate), PF2/6 + 10 m% PFon (Dreiecke) sowie PF2/6 + 10 m% PFon + 3 m% ST1163 (Kreise). Die Spektren wurden jeweils bei einer Stromdichte von 50 mA/cm <sup>2</sup> aufgenommen.....	34
Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der möglichen Prozesse im Fluoren-Fluorenon-System.....	35
Abbildung 4.8: Das Rekombinationsverhältnis $R_{\text{free}}/R_{\text{trap}}$ für die Rekombination von Löchern mit freien bzw. in Keto-Zuständen eingefangenen Elektronen in Abhängigkeit vom Einfangkoeffizienten für eine Rekombinationsstromdichte $\frac{1}{e} \frac{dj}{dx} = 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Lochkonzentrationen und Entleerungskoeffizienten sind in der Legende angegeben.....	37
Abbildung 4.9: Ladungsträgerdichten (siehe Legende) in Abhängigkeit von der Lochfallendichte. Links wurde ein Einfangkoeffizient von $\gamma = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , rechts $\gamma = 5 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ verwendet. Der Entleerungskoeffizient betrug in beiden Fällen $\beta = 100 \text{ s}^{-1}$ , die Rekombinationsstromdichte $\frac{1}{e} \frac{dj}{dx} = 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .....	38
Abbildung 4.10: Die Ladungsträgerdichten (siehe Legende) in Abhängigkeit von der Lochfallendichte bei Annahme von direkter Rekombination der Ladungsträger auf Lochfallen. Für den Rekombinationskoeffizienten auf Lochfallen wurde links $\gamma_{\text{Rh}} = 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ und rechts $\gamma_{\text{Rh}} = 5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ verwendet. Der Einfangkoeffizient betrug jeweils $\gamma = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , der Entleerungskoeffizient $\beta = 100 \text{ s}^{-1}$ und die Rekombinationsstromdichte $\frac{1}{e} \frac{dj}{dx} = 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .....	40
Abbildung 5.1: Die verwendeten Farbstoffe <b>M</b> , <b>G1</b> und <b>G2</b> (siehe Text).....	41
Abbildung 5.2: PL-Spektren von PVK:PBD mit 500 ppm <b>M</b> (Quadrate), <b>G1</b> (Kreise) und <b>G2</b> (Dreiecke) unter Anregung der PVK-Matrix bei 330 nm. Die Lücke bei 660 nm schneidet die zweite Ordnung	

- des gestreuten Anregungslichtes aus. Der Einsatz zeigt PL-Spektren derselben Filme bei direkter Anregung des Farbstoffes mit 500 nm..... 43
- Abbildung 5.3: PL-Spektren der PVK:PBD-Matrix mit 150 (Rhomben), 500 (Kreise) und 1500 ppm (Sterne) **G1**. Das große Diagramm zeigt die Emission bei Anregung mit 330 nm, der Einsatz dieselben Filme bei direkter Farbstoffanregung mit 500 nm. .... 44
- Abbildung 5.4: Normierte EL-Spektren von PVK:PBD mit 500 ppm **M** (Quadrate), **G1** (Kreise) bzw. **G2** (Dreiecke). Die Stromdichte betrug 20 mA/cm<sup>2</sup>. .... 46
- Abbildung 5.5: EL-Spektren von PVK:PBD-Proben mit 250 ppm (Rhomben), 500 ppm (Kreise) bzw. 1000 ppm (Sterne) **G1**. Der Einsatz zeigt die dazugehörigen Farbkoordinaten nach CIE 1931, das Kreuz kennzeichnet die Farbkoordinaten der reinen PVK:PBD-Matrix. Dabei wird auch das Prinzip der Farbmischung zweier Emitter deutlich: Alle Punkte liegen auf einer Geraden, deren blauer Endpunkt durch die Farbkoordinaten der Matrix gegeben ist, der theoretische rote Endpunkt entspräche dem reinen Farbstoff..... 47
- Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der Anregungs- und Ladungstransfermöglichkeiten zwischen PVK:PBD-Matrix und Dendrimern in Photolumineszenz (links) und Elektrolumineszenz (rechts)..... 47
- Abbildung 5.7: Differenz der Intensitätsverhältnisse der roten und blauen Emission in Elektro- und Photolumineszenz nach Gleichung (42). Das Verhältnis in PL wurde bei Anregung der Matrix mit 330 nm, das EL-Verhältnis bei einer Stromdichte von 20 mA/cm<sup>2</sup> bestimmt. Die Quadrate kennzeichnen Filme mit **M**, Kreise mit **G1** und Dreiecke mit **G2** in einer PVK:PBD-Matrix. Die Linien entsprechen dem jeweils besten linearen Fit. Die Effizienzminderung mit steigender Dendrimerkonzentration wurde korrigiert, indem die PL-Spektren bei direkter Farbstoffanregung auf die Konzentration normiert wurden und der entsprechende Korrekturfaktor bei der Verhältnisbildung berücksichtigt wurde. .... 49
- Abbildung 5.8: Normierte EL-Spektren von Proben mit 250 ppm **G1** und verschiedenen Elektroden: ITO / Polymer / LiF / Ca / Al (Kreise), ITO / PANi / Polymer / LiF / Ca / Al (Kreuze), ITO / PEDT:PSS / Polymer / LiF / Ca / Al (Rhomben), ITO / PEDT:PSS / Polymer / Ca / Al (Sterne) und ITO / PEDT:PSS / Polymer / Al (Dreiecke). Alle Spektren wurden bei vergleichbarer Matrixemission gemessen, nur die Probe mit reiner ITO-Elektrode zeigte dafür eine zu geringe Emissionsintensität. . 50
- Abbildung 6.1: Die verwendeten Materialien: (a) TNFM, (b) TPD, (c) ECZ und (d) DPP. Die kompletten Namen sind im Text angegeben..... 52
- Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der möglichen Prozesse im PVK:TNFM:TPD-System ..... 53
- Abbildung 6.3: Experimentelle Photostromtransienten auf kurzer Zeitskala für Proben ohne TPD (rot), mit 0,01 m% (grün) und 0,05 m% (blau) TPD bei Einzelpulsbestrahlung mit einer Bestrahlungsstärke von 10 W/cm<sup>2</sup> und einem elektrischen Feld von 27 V/μm..... 56
- Abbildung 6.4: Photostromtransienten für dieselben Proben wie in Abbildung 6.3 auf langer Zeitskala. .... 56
- Abbildung 6.5: Abhängigkeit des Gleichgewichts-Photostromes von der Bestrahlungsintensität für Proben ohne TPD (rot) sowie mit 0,01 m% (grün) und 0,05 m% (blau) bei einem elektrischen Feld von 27 V/μm. Die angegebenen Zahlen entsprechen dem Anstieg und damit dem Exponenten A der Abhängigkeit  $j_{ph} \propto I^A$  ..... 57
- Abbildung 6.6: Zeitlicher Verlauf von  $H(t)$  nach Gleichung (50) für Proben ohne TPD (rot) sowie mit 0,01 (grün) und 0,05 m% TPD (blau) bei einer Bestrahlung mit 10 W/cm<sup>2</sup> unter einem Feld von 27 V/μm. Da das Rauschen der Messwerte durch das Bilden der Ableitung insbesondere bei kleinen Zeiten einen großen Einfluss hat, wurden die Messkurven auch biexponentiell gefittet (siehe Text). Der aus diesen gefitteten Kurven gewonnene Verlauf ist durch Symbole gekennzeichnet..... 58
- Abbildung 6.7: Abhängigkeit des Verhältnisses  $j_{ph}/H(t_{eq})$  vom Photostrom nach Gleichung (52) für Proben ohne TPD (rot) bzw.  $\frac{j_{ph}}{H(t_{eq}) - H(t_{eq})_{PVK}}$  nach (53) für Proben mit 0,01 (grün) und 0,05 m% (blau) TPD. Die Linien kennzeichnen den Fit, aus dem die zur Auswertung benötigten Parameter gewonnen wurden..... 59

- Abbildung 6.8: Prinzip der Doppelpulsmessungen. Der erste Puls dient der Fallenfüllung. In den folgenden Abbildungen ist der Photostrom des zweiten Pulses, normiert auf den ersten Puls, in Abhängigkeit von der Wartezeit, also der Dunkelphase zwischen den Pulsen aufgetragen. .... 59
- Abbildung 6.9: Abhängigkeit des Photostroms im zweiten Puls von der Wartezeit nach dem ersten Puls in Proben ohne TPD. Die Linie zeigt den entsprechenden exponentiellen Fit. .... 60
- Abbildung 6.10: Dieselbe Abhängigkeit wie in Abbildung 6.9 für Proben mit 0,01 m% (grüne Kreise) und 0,05 m% (blaue Dreiecke) TPD. Die Linie verdeutlicht, dass beide Proben gut mit einem Fit beschrieben werden können. .... 60
- Abbildung 6.11: Beispiele des Photostromabfalls am Pulsende mit Fit der ersten relevanten Datenpunkte. Die Probe ohne TPD wurde hier mit 2, 6 und 13 W/cm<sup>2</sup> bestrahlt, entsprechend floss ein Strom von 140, 270 bzw. 450 nA. .... 61
- Abbildung 6.12: Rekombinationszeit als Funktion des inversen Photostroms im Gleichgewicht. Rote Quadrate kennzeichnen Proben ohne TPD, grüne Kreise solche mit 0,01 und blaue Dreiecke mit 0,05 m% TPD. Die Linien entsprechen dem jeweiligen linearen Fit nach Gleichung (55) bzw. (56). .... 61
- Abbildung 6.13: Photostromtransienten in Proben ohne TPD (oben) sowie mit 0,01 m% (Mitte) und 0,05 m% TPD (unten). Die Bestrahlungsstärke betrug jeweils mit 4,5 (Dreiecke), 8 (Kreise) und 16 W/cm<sup>2</sup> (Quadrate). Symbole kennzeichnen die Messwerte, Linien die berechneten Kurven. Links ist der Anfangsbereich des Pulses und rechts der gesamte Pulsverlauf abgebildet. .... 63
- Abbildung 7.1: Abklingkurven von 3 m% Ir(mppy)<sub>3</sub> in PMMA (Quadrate), PVK (Kreise) und 6 m% in PVK:PBD (Dreiecke), gemessen bei einer Wellenlänge von 510 nm unter dynamischem Vakuum von <math>1 \times 10^{-1}</math> mbar. Die Linien zeigen jeweils den besten Fit, der mit der im Text beschriebenen Methode gewonnen wurde. .... 67
- Abbildung 7.2: Abklingkurven von 6 m% Ir(mppy)<sub>3</sub> in PVK ohne TPD (Quadrate) sowie mit 2,2 (Kreise), 4,5 (Dreiecke) und 8,9 m% TPD (Rhomben), aufgenommen bei 510 nm unter einem dynamischen Vakuum von <math>1 \times 10^{-1}</math> mbar. Die Linien entsprechen jeweils dem besten Fit. .... 68
- Abbildung 7.3: Abklingkurven von 1 m% Ir(mppy)<sub>3</sub> in PVK ohne TPD (Quadrate) sowie mit 2,2 (Kreise), 4,5 (Dreiecke) und 8,9 m% TPD (Rhomben), aufgenommen bei 510 nm unter einem dynamischen Vakuum von <math>1 \times 10^{-1}</math> mbar. Die Linien entsprechen jeweils dem besten Fit. .... 69
- Abbildung 7.4: Energien und Transfermöglichkeiten für Ir(mppy)<sub>3</sub>-Triplets. Die Energieachse ist nicht linear, um den Unterschied der Triplettenergien zu verdeutlichen. Die Lage des PBD-Triplets ist gestrichelt dargestellt. Rote Pfeile kennzeichnen exotherme Transfers, blaue endotherme, grüne eine (strahlende) Rekombination. .... 70
- Abbildung 7.5: Transferraten  $k_{GT}$  (Quadrate) und  $k_{TG}$  (Kreise) in Abhängigkeit von der relativen TPD-Konzentration bezogen auf die Konzentration von Ir(mppy)<sub>3</sub>. Die Linien dienen nur der Verdeutlichung der Trends. .... 71
- Abbildung 7.6: Abklingkurven von 1 m% Ir(mppy)<sub>3</sub> in PVK ohne TPD (Quadrate) sowie mit 2,2 (Kreise), 4,5 (Dreiecke) und 8,9 m% TPD (Rhomben), aufgenommen bei 510 nm in Umgebungsluft. Die Linien entsprechen jeweils dem besten Fit. .... 73
- Abbildung 7.7: Abklingkurven von 1 m% Ir(mppy)<sub>3</sub> in PVK ohne TPD (Quadrate) sowie mit 2,2 (Kreise), 4,5 (Dreiecke) und 8,9 m% TPD (Rhomben) bei 510 nm in Vakuum ohne angelegtes Feld (gefüllte Symbole) und bei einem elektrischen Feld von 125 V/μm (offene Symbole). Die Linien entsprechen jeweils einem gemittelten Fit. .... 74
- Abbildung 7.8: Abklingkurven von 70 nm PVK + 1 m% Ir(mppy)<sub>3</sub> ohne Aluminium (Quadrate) sowie auf 100 nm (Kreise), 20 nm (Dreiecke) und 10 nm Aluminium (Rhomben). Die offenen Symbole zeigen Abklingkurven von Filmen, bei denen sich eine 50 nm dicke Polyimid-Pufferschicht zwischen Aluminium und PVK:Ir(mppy)<sub>3</sub>-Film befindet. Die Linien entsprechen jeweils dem besten Fit. .... 75
- Abbildung 7.9: Abklingkurven von 1,02 m% (btp)<sub>2</sub>Ir(acac) in PVK ohne TPD (Quadrate) sowie mit 2,2 (Kreise), 4,5 (Dreiecke) und 8,9 m% TPD (Rhomben), aufgenommen bei 630 nm in Vakuum. Die Linien entsprechen jeweils dem besten Fit. .... 76
- Abbildung 7.10: Normierte Absorptionsspektren von reinen Filmen aus Ir(mppy)<sub>3</sub> (dunkelgrün), (btp)<sub>2</sub>Ir(acac) (dunkelrot) und TPD (blau). Die verrauschten hellgrünen bzw. hellroten Spektren stammen von Filmen aus PVK:Ir(mppy)<sub>3</sub> bzw. PVK:(btp)<sub>2</sub>Ir(acac), wobei die PVK-Absorption

abgezogen wurde. Offenbar absorbiert der rote Farbstoff kaum bei 405 nm, aber im Bereich der $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ -Emission (510 nm).....	76
Abbildung 7.11: Energien und Transfermöglichkeiten für $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ -Tripletts im System mit $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acac})$ . Der Unterschied der Triplettenenergien zwischen grünem Farbstoff und TPD ist übertrieben. Tripletts können vom $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ zum TPD transferiert werden (roter Pfeil), zwischen den TPD-Molekülen diffundieren (violett) und schließlich auf $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acac})$ wechseln (wieder rot). Auch ein direkter Transfer vom grünen zum roten Farbstoff (orange) ist denkbar. Der Rücktransfer vom TPD zum $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ (blau) sollte bei homogen verteilten Molekülen kaum stattfinden. Die gestrichelten Pfeile kennzeichnen Vorgänge, die auf Grundlage der Messdaten unwahrscheinlich erscheinen. ....	77
Abbildung 7.12: Bei 510 nm gemessene Abklingkurven von Filmen mit 1,00 m% $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ , 1,02 m% $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acac})$ in PVK ohne TPD (Quadrate) sowie mit 2,2 (Kreise), 4,5 (Dreiecke) und 8,9 m% TPD (Rhomben). Die Linien entsprechen jeweils dem besten Fit. ....	78
Abbildung 7.13: Abklingkurven derselben Filme wie in Abbildung 7.12, aufgenommen bei 630 nm. ....	78
Abbildung 7.14: Abklingkurven von Filmen mit dem roten Farbstoff $(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ anstelle von $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acac})$ . Zu sehen sind die Abklingkurven von PVK-Filmen mit $(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ (Quadrate), $(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ :TPD (Kreise), $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ : $(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ (Dreiecke) und $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ : $(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ :TPD (Rhomben). Gemessen wurde bei 630 nm, die Linien zeigen den besten Fit. Die Struktur des Farbstoffes ist als Einsatz abgebildet.....	79
Abbildung 7.15: Abklingkurven von 3 m% $\text{FIRPic}$ in PMMA. Offene Symbole kennzeichnen Messungen bei 470 nm in Vakuum, geschlossene in Luft. Quadrate zeigen Filme ohne weitere Beimischungen, Kreise mit 9 m% PBD und Dreiecke mit 30 m% PBD. Die Linien entsprechen jeweils dem besten Fit. Nicht alle Datenpunkte sind dargestellt. ....	81
Abbildung 7.16: Abklingkurven von 3 m% $\text{FIRPic}$ in PMMA (Quadrate) und 3 m% $\text{FIRPic}$ + 30 m% PBD in PMMA (Dreiecke) auf ITO-Substraten mit Polyimid-Isolatorschicht und Aluminium-Deckelektroden. Geschlossene Symbole markieren Messungen ohne angelegtes Feld, offene Messungen bei einem Feld von 160 V/ $\mu\text{m}$ . Die Linien zeigen den jeweils besten Fit. Nicht alle Datenpunkte sind dargestellt. ....	81
Abbildung 7.17: Abklingkurven von 3 m% $\text{FIRPic}$ in PMMA. Offene Symbole kennzeichnen Messungen bei 470 nm in Vakuum, geschlossene in Luft. Sterne symbolisieren Messungen an Filmen mit 9 m% OXD-7 und Rhomben mit 30 m% OXD-7. Zum Vergleich ist die Abklingkurve des $\text{FIRPic}$ -Films ohne weitere Beimischungen aus Abbildung 7.15 wiederholt. Die Linien entsprechen jeweils dem besten Fit. Nicht alle Datenpunkte sind dargestellt. ....	82
Abbildung 7.18: Normierte PL-Spektren von PVK-Filmen mit 3 m% $\text{FIRPic}$ ohne weitere Komponenten (Quadrate), mit 30 m% PBD (Kreise) und 30 m% OXD-7 (Dreiecke). Die Spektren wurden mit dem Aufbau für transiente Lumineszenz gemessen, das Streusignal eines reinen PVK-Filmes wurde abgezogen. Das Spektrum der Probe mit 30 m% PBD zeigt eine leicht höhere Intensität in der langwelligen Schulter. ....	83
Tabelle 6.1: Zusammenfassung der aus den Transienten bestimmten Parameter der Ladungsträgerdynamik. ....	62
Tabelle 7.1: Abklingzeiten und Transferkonstanten für verschiedene Mischfilme mit $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ . ....	69
Tabelle 7.2: Abklingzeiten für verschiedene Mischfilme mit $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ und TPD in Luft (auf Glassubstraten) bzw. mit Elektroden in Vakuum.....	74
Tabelle 7.3: Abklingzeiten für $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ :PVK-Filme auf Aluminiumschichten unterschiedlicher Dicke (Transmission in Klammern).....	75
Tabelle 7.4: Abklingzeiten für Filme mit $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acac})$ . Ein einfacher monoexponentieller Fit lieferte jeweils sehr gute Daten, so dass keine Zerlegung notwendig war. ....	77
Tabelle 7.5: Abklingzeiten und Transferkonstanten für Mischfilme mit 1,00 m% $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ , 1,02 m% $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acac})$ und verschiedenen TPD-Konzentrationen in PVK-Matrix. Die Abklingkurven wurden bei 510 nm, dem Emissionsmaximum von $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ , und bei 630 nm, dem Emissionsmaximum von $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acac})$ , aufgenommen und gefittet.....	79
Tabelle 7.6: Abklingzeiten für Filme verschiedener Zusammensetzung mit $\text{FIRPic}$ als blauem Phosphoreszenzfarbstoff.....	82

## 9.2 Glossar

Al	Aluminium, Metall mit einer Austrittsarbeit von 4,3 eV, das als Elektrode auf die Polymerschichten aufgedampft wird. In Verbindung mit Ca dient es vor allem dazu, die Kalziumschicht vor einer schnellen Oxidation zu schützen.
Ca	Kalzium, Metall mit einer Austrittsarbeit von 2,9 eV. Wird als Kathode in Leuchtdioden verwendet.
cd	Candela, Einheit der Lichtstärke und SI-Grundeinheit.
<i>charge-transfer state</i>	Angeregter Zustand, der nicht auf einem Molekül lokalisiert ist, sondern bei dem die Ladungen auf verschiedenen Molekülen sitzen. Ein Exzimer oder Exziplez kann als <i>charge-transfer state</i> aufgefasst werden. Auch in phosphoreszenten Farbstoffen können MLCT-Zustände gebildet werden.
CIE	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i> , Internationale Beleuchtungskommission. Die CIE dient dem Informationsaustausch in allen Bereichen der Beleuchtung. Zur Beschreibung der Farbe wird oft das Modell des 2-Grad-Standardbeobachters CIE 1931 angewendet.
CRI	<i>color rendering index</i> , ein Maß dafür, wie genau eine Lichtquelle den Farbeindruck eines Objektes im Vergleich zur Beleuchtung mit Sonnenlicht wiedergibt.
CsF	Cäsiumfluorid, wird zur Verbesserung der Elektroneninjektion als Kathodenmaterial in LEDs eingesetzt.
DPP	Diphenylphthalat, Weichmacher (Abbildung 6.1)
<i>drop casting</i>	Herstellung eines Polymerfilmes aus Lösung, bei dem ein Tropfen der Lösung auf ein Substrat gegeben wird, der anschließend eintrocknet, so dass sich das Polymer als Film auf dem Substrat abscheidet.
ECZ	N-Ethylcarbazol, Weichmacher (Abbildung 6.1)
EL	Elektrolumineszenz, Lumineszenz durch die Rekombination von Ladungsträgern
eV	Elektronenvolt, Energieeinheit. $1 \text{ eV} = 1,902 \times 10^{-19} \text{ J}$ .
F8BT	Poly(9,9-octylfluoren-co-benzothiadiazol) (Abbildung 4.2) von American Dye Source, $M_w \approx 20000 \text{ g/mol}$
FirPic	Iridium(III)bis(2-(4,6-difluorophenyl)pyridin)picolinat, blauer Phosphoreszenzfarbstoff (Abbildung 3.6) von American Dye Source, $M_w = 697,68 \text{ g/mol}$
<b>G1</b>	Polyphenylen-Dendrimer mit PDI-Kern erster Generation, d.h. mit einer Dendronschale (Abbildung 5.1), $M_w = 4841,55 \text{ g/mol}$
<b>G2</b>	Polyphenylen-Dendrimer mit PDI-Kern zweiter Generation, d.h. mit zwei Dendronschalen (Abbildung 5.1), $M_w = 10125,31 \text{ g/mol}$
<i>hairy rods</i>	haarige Stäbchen, Konfiguration des Polyfluorens, bei dem die Hauptkette eine Helix bildet und die verzweigten Seitenketten eine isolierende Hülle darum bilden.
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> , höchstes besetztes Molekülorbital. Elektronen in diesem Molekülorbital sind am schwächsten gebunden; das Ionisationspotential $I_p$ misst die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus diesem Energieniveau zu entfernen. Diese Ionisation entspricht einer Oxidation des Moleküls.
HTM	<i>hole transporting molecules</i> , Lochtransportierende Moleküle
(btp) <sub>2</sub> Ir(acac)	Iridium(III)bis(2-(2'-benzothienyl)pyridin)acetylacetonat, roter Phosphoreszenzfarbstoff (Abbildung 3.6) von American Dye Source, $M_w = 714,89 \text{ g/mol}$
Ir(mppy) <sub>3</sub>	Iridium(III)tris(2-(4-tolyl)pyridin), grüner Phosphoreszenzfarbstoff (Abbildung 3.6) von American Dye Source, $M_w = 699,88 \text{ g/mol}$
(piq) <sub>2</sub> Ir(acac)	Iridium(III)bis(1-phenylisoquinolin)acetylacetonat, roter Phosphoreszenzfarbstoff (Abbildung 7.14) von American Dye Source, $M_w = 702,84 \text{ g/mol}$

LED	<i>light-emitting diode</i> , Leuchtdiode. Emittiert Licht auf Grund der Rekombination von Ladungsträgern.
LiF	Lithiumfluorid, wird zur Verbesserung der Elektroneninjektion als Kathodenmaterial in LEDs eingesetzt.
lm	Lumen, Einheit des Lichtstromes
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> , niedrigstes unbesetztes Molekülorbital. Das „erste“ Molekülorbital, in dem sich keine Elektronen befinden. Wird das Orbital mit Elektronen besetzt, so wird eine Energiemenge entsprechend der Elektronenaffinität $E_A$ des Moleküls frei. Die Besetzung entspricht einer Reduktion des Moleküls.
<b>M</b>	Modell-Verbindung „nullter Generation“, PDI ohne Dendrimerhülle (Abbildung 5.1), $M_w=1526,92$ g/mol
MLCT-Zustand	<i>metal to ligand charge transfer</i> , ein angeregter Zustand in phosphoreszenten Farbstoffen, der nicht vollständig auf dem Liganden lokalisiert ist, sondern durch Ladungstransfer ( <i>charge transfer</i> ) vom Metallion auf die Liganden gebildet wird.
<i>melt pressing</i>	Methode zur Herstellung von dicken Polymerfilmen. Das Polymer bzw. eine Mischung wird über den Schmelzpunkt erhitzt und zwischen zwei Substrate auf die gewünschte Dicke gepresst.
m%	Massenprozent, Konzentrationsangabe. Englisch oft wt.% für <i>weight per cent</i> .
OXD-7	2,29-(1,3-phenylene)bis(5-(4-(1,1-dimethylethyl)phenyl))-1,3,4-oxadiazol, Elektronenleiter (Abbildung 3.5) von Sensient Imaging Technologies, $M_w=478,6$ g/mol
PBD	2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol, Elektronenleiter (Abbildung 3.5) von Sigma-Aldrich, $M_w=354,46$ g/mol
PDI	Perylendiimid, Farbstoffkern der in Kapitel 5 verwendeten Dendrimer
PEDT	Poly(3,4-ethylendioxythiophen), wird in Mischung mit PSS als Anodenmaterial verwendet. (Abbildung 3.7)
PF	Polyfluoren, genauer Poly(9,9-dialkylfluoren) (Abbildung 3.1)
PF2/6	Poly(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren) (Abbildung 4.2)
PFon	Poly(9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren-co-9-fluoren) (Abbildung 4.2)
PI	Polyimid, Nichtleitendes, unlösliches Polymer, das als Pufferschicht verwendet wurde. Die Schichten wurden nach Rezept aus dem Merck-Kit ZLI 2650 erzeugt.
PL	Photolumineszenz, Lumineszenz nach Anregung durch Licht (Photonen)
PMMA	Poly(methylmethacrylat), nichtkonjugiertes und nichtleitendes Polymer mit großer Bandlücke,[162] das als inerte Matrix in dünnen Polymerfilmen verwendet wird von Sigma-Aldrich, $M_w=120000$ g/mol
ppm	<i>parts per million</i> , Konzentrationsangabe in Anteilen pro Million
PSS	Poly(styrolsulfonsäure), wird in Mischung mit PEDT als Anodenmaterial verwendet. (Abbildung 3.7)
PVK	Poly( <i>N</i> -vinylcarbazol), nichtkonjugiertes Polymer mit guter Lochleitfähigkeit (Abbildung 3.4) von Sigma-Aldrich, $M_w=1100000$ g/mol
<i>Spacer</i>	Abstandshalter, i.A. Glaskügelchen mit definiertem Durchmesser, die z.B. beim <i>melt pressing</i> oder auch in Flüssigkristallanzeigen verwendet werden, um zwei Substrate auf einem geringen, aber definierten Abstand zu halten.
ST1163	<i>N,N'</i> -bis(4'-( <i>N,N</i> -bis(naphta-2-yl)-amino)-biphenyl-4-yl)benzidin, Lochfalle (Abbildung 4.2) von Sensient Imaging Technologies, $M_w=1075,38$ g/mol
TNFM	2,4,7-Trinitrofluoren-malononitril, roter Farbstoff / Sensibilisator (Abbildung 6.1), $M_w=363$ g/mol
TPD	<i>N,N'</i> -Diphenyl- <i>N,N'</i> -bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin, lochtransportierendes Molekül bzw. Lochfalle (Abbildung 6.1) von Sigma-Aldrich, $M_w=516,69$ g/mol
<i>time-of-flight</i>	Methode zur Messung der Ladungsträgermobilität. In der Probe werden mit einem kurzen Laserpuls Ladungsträger erzeugt, deren Transitzeit durch die Probe aus dem zeitlichen Verlauf des Stromes ermittelt wird. Division der Probendicke durch das angelegte elektrische Feld und die Transitzeit ergibt die Mobilität.

## 9.3 Verwendete Symbole

$A$	(aktive) Probenfläche (6)
$A_{eg}$	Einsteinkoeffizient der spontanen Emission (7)
$A_i$	(relative) Amplitude $i$ (7)
$\alpha$	molarer Extinktionskoeffizient (2.2.1), dekadischer Extinktionskoeffizient (2.2.3, 6)
$B_z$	Magnetfeld in $z$ -Richtung (2)
$b$	Anteil der vom Donator zum Akzeptor transferierten Exzitonen (5)
$\beta$	Entleerungskoeffizient (4, 6)
$\beta_e$	Entleerungskoeffizient der Elektronenfallen (4)
$\beta_h$	Entleerungskoeffizient der Lochfallen (4)
$\beta_{PVK}$	Entleerungskoeffizient schneller/flacher PVK-Fallen (6)
$\beta_{TPD}$	Entleerungskoeffizient der TPD-Fallen (6)
$\beta_T^i$	Entleerungskoeffizient der Lochfallen des Typs $i$ (6)
$c$	molare Konzentration (2)
$D$	Diffusionskonstante (6)
$d$	Probendicke (2)
$\Delta W$	Fallentiefe (6)
$\Delta W_e$	Injektionsbarriere für Elektronen (2)
$\Delta W_h$	Injektionsbarriere für Löcher (2)
$\Delta W_t$	Höhe der Tunnelbarriere (5)
$\delta$	Tunnelkoeffizient (5)
$E$	elektrisches Feld (2, 6)
$e$	Elementarladung, $e=1,602 \times 10^{-19}$ As (2, 5, 6)
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums, $\epsilon_0=8,854 \times 10^{-12}$ AsV <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> (2)
$\epsilon_r$	relative Dielektrizitätszahl (2)
$\eta_{ext,EL}$	externe Elektrolumineszenzausbeute (2)
$\eta_F$	Effizienz des Förstertransfers (5)
$\eta_{int,EL}$	interne Elektrolumineszenzausbeute (2)
$\eta_p$	Leistungseffizienz (2)
$\Phi_E$	Strahlungsfluss (2)
$\varphi$	Photogenerationseffizienz (6)
$\varphi_{E,\lambda}$	spektrale Strahlungsflussdichte (2)
$\varphi_a$	Auskopplungseffizienz (2)
$\varphi_{guest}$	Photolumineszenzeffizienz des Akzeptors (5)
$\varphi_{host}$	Photolumineszenzeffizienz des Donators (5)
$\varphi_{PL}$	Quanteneffizienz der Photolumineszenz (2)
$\varphi_{PL}$	Quanteneffizienz der Photolumineszenz (2)
$\varphi_r$	Rekombinationseffizienz (2)
$\varphi_s$	Anteil strahlend zerfallender Exzitonen (2)
$G$	Anzahldichte der Ir(mppy) <sub>3</sub> -Moleküle (7)
$G^*$	Anzahldichte triplettangeregter Ir(mppy) <sub>3</sub> -Moleküle (7)
$g_e$	Landé-Faktor (2)
$\Gamma$	Rekombinationsrate (2)
$\gamma$	Einfangkoeffizient (4, 5)
$\gamma_e$	Einfangkoeffizient der Elektronenfallen (4)
$\gamma_G$	Transferkoeffizient vom Ir(mppy) <sub>3</sub> zum TPD (7)
$\gamma_h$	Einfangkoeffizient der Lochfallen (4)

$\gamma_M$	Rekombinationskoeffizient der Matrix (5)
$\gamma_R$	Rekombinationskoeffizient (2, 4, 6)
$\gamma_{Rh}$	Rekombinationskoeffizient von gefangenen Löchern und freien Elektronen (4)
$\gamma_T$	Rekombinationskoeffizient auf Fallen (5), Transferkoeffizient vom TPD zum Ir(mppy) <sub>3</sub> (7)
$\gamma_T^i$	Einfangkoeffizient der Lochfallen des Typs $i$ (6)
$\gamma_{PVK}$	Einfangkoeffizient schneller/flacher PVK-Fallen (6)
$\gamma_{TPD}$	Einfangkoeffizient der TPD-Fallen (6)
$H$	siehe Definition in Gleichung (50)
$h$	Plancksches Wirkungsquantum, $h=6,626 \times 10^{-34}$ As (6)
$\hbar$	$h/2\pi$ (2, 5)
$I$	Intensität, Bestrahlungsstärke (2.2.1, 6), elektrischer Strom (2.3.5)
$I_0$	Ausgangsintensität (2)
$i$	Laufindex (6, 7)
$i_E$	normierte spektrale Donatoremissionsdichte (2)
$J$	spektraler Überlapp von Donatoremission und Akzeptorabsorption (2, 7)
$j$	Stromdichte (2)
$j_e$	Elektronenstromdichte (2, 4)
$j_h$	Lochstromdichte (2, 4)
$j_{ph}$	Photostromdichte (6)
$k_B$	Boltzmannkonstante, $k_B=1,381 \times 10^{-23}$ J/K (2, 6)
$k_D$	Transferkonstante des Dextertransfers (2, 7)
$k_{D,tot}$	gesamte Transferkonstante des Dextertransfers (7)
$k_F$	Transferkonstante des Förstertransfers (2, 5)
$k_{F,tot}$	gesamte Transferkonstante des Förstertransfers (5)
$k_G$	Rekombinationsrate der Ir(mppy) <sub>3</sub> -Moleküle (7)
$k_{GT}$	Transferrate vom Ir(mppy) <sub>3</sub> zum TPD (7)
$k_i$	Rate $i$ (7)
$k_{nr}$	nichtstrahlende Rekombinationsrate (7)
$k_r$	strahlende Rekombinationsrate (7)
$k_T$	Rekombinationsrate der TPD-Moleküle (7)
$k_{TG}$	Transferrate vom TPD zum Ir(mppy) <sub>3</sub> (7)
$\kappa$	Orientierungsfaktor (2)
$L$	Bohrradius (2, 7)
$l$	Bahndrehimpuls (2)
$\lambda$	Wellenlänge (2)
$\lambda_{max}$	Wellenlänge des Emissionsmaximums (3)
$M_{host}$	molare Masse der Matrix (5)
$M_s$	Gesamtspin (2)
$m_e$	Ruhmasse des Elektrons, $m_e=9,11 \times 10^{-31}$ kg (2, 5)
$m_{eff}$	effektive Masse des Kristallelektrons (2)
$m_s$	Spinquantenzahl (2)
$\mu$	Ladungsträgerbeweglichkeit, Mobilität (2)
$\mu_0$	Permeabilität des Vakuums, $\mu_0=1,257 \times 10^{-6}$ VsA <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> (2)
$\mu_1$	Löchermobilität in Proben ohne TPD (6)
$\mu_2$	Löchermobilität in Proben mit TPD (6)
$\mu_B$	Bohrsches Magneton, $\mu_B=e\hbar/2m_e$ (2)
$\mu_e$	Elektronenmobilität (2)
$\mu_h$	Löchermobilität (2, 6)
$\mu_z$	magnetisches Moment in z-Richtung (2)

$N_A$	Avogadrokonstante, $N_A=6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (2, 5)
$N_e$	Anzahl angeregter Moleküle (7)
$n$	Brechungsindex (2.2.3, 2.3.5), Elektronendichte (2.3.2, 2.3.3, 4, 5), Hauptquantenzahl (2.2.1)
$n_{\text{quest}}$	Anzahl der Akzeptormoleküle (5, 7)
$\nu$	Frequenz (2, 6)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (2)
$P$	Bestrahlungsleistung (6)
$P_{el}$	elektrische Leistung (2)
$p$	Lochdichte (2, 4, 5, 6)
$Q$	molarer Anteil (5)
$R$	Donator-Akzeptor-Abstand (2, 5)
$R_0$	Försterradius (2, 5)
$R_{\text{free}}$	Rekombinationsrate von Löchern mit freien Elektronen (4)
$R_{\text{trap}}$	Rekombinationsrate von Löchern mit gefangenen Elektronen (4)
$r$	Radius (2)
$r_0$	Mindestabstand (5)
$r_a$	Akzeptorradius (5, 7)
$r_c$	Einfangradius (2)
$r_d$	Donatorradius (5, 7)
$r_{\text{TPD}}$	Einfangradius der TPD-Fallen (6)
$\rho_{\text{host}}$	Massendichte der Matrix (5)
$S$	Anzahldichte der Sensibilisatoren (6)
$S^-$	Anzahldichte ionisierter Sensibilisatoren (6)
$s$	Photogenerationsrate (6)
$T$	absolute Temperatur (2, 6), Anzahldichte der TPD-Moleküle (7)
$T^*$	Anzahldichte triplettangeregter TPD-Moleküle (7)
$T_e$	Anzahldichte der Elektronenfallen (4, 5)
$T_e^-$	Anzahldichte gefüllter Elektronenfallen (4, 5)
$T_i$	Anzahldichte der Lochfallen des Typs $i$ (6)
$T_i^+$	Anzahldichte gefüllter Lochfallen des Typs $i$ (6)
$T_h$	Anzahldichte der Lochfallen (4)
$T_h^+$	Anzahldichte gefüllter Lochfallen (4)
$T_{\text{PVK}}$	Anzahldichte schneller/flacher PVK-Fallen (6)
$T_{\text{TPD}}$	Anzahldichte der TPD-Fallen (6)
$t$	Zeit (4, 5, 6, 7)
$t_{\text{eq}}$	Zeit, bei der das Gleichgewicht erreicht ist (6)
$\tau$	(ungestörte) Abklingzeit (2, 5, 7)
$\tau_R$	Rekombinationszeitkonstante (6)
$\tau_V$	Verweilzeit auf TPD-Molekülen (7)
$\theta$	Anteil freier Ladungsträger (2)
$U$	elektrische Spannung (2)
$V$	Volumen (5, 7)
$W$	Energie (2)
$W_A$	Austrittsarbeit der Anode (2)
$W_C$	Austrittsarbeit der Kathode (2)
$x$	(eindimensionale) Ortskoordinate (2, 4)
$Z$	Kernladungszahl (2)

## 9.4 Zum Weinberg-Zitat

Das Zitat stammt aus einem Vortrag, den Steven Weinberg auf der Conference on Cosmic Design of the American Association for the Advancement of Science in Washington, D.C. im April 1999 gehalten hat. Der Vortrag ist bei PhysLink unter [http://www.physlink.com/Education/essay\\_weinberg.cfm](http://www.physlink.com/Education/essay_weinberg.cfm) nachzulesen und beschäftigt sich mit dem Sinn und Unsinn der Annahme eines „intelligent design“ hinter der Entwicklung des Universums.

Das Originalzitat lautet „With or without religion, good people can behave well and bad people can do evil; but for good people to do evil – that takes religion.“ Die hier verwendete Übersetzung ist aus Klaus Franke, „Die Rückkehr des Glaubens“, *Der Spiegel* **52/2000**, 112-116.

Steven Weinberg erhielt im Jahr 1979 gemeinsam mit Abdus Salam und Sheldon Glashow den Physik-Nobelpreis für die Vereinigung der schwachen und elektromagnetischen Wechselwirkung zur elektroschwachen Wechselwirkung.

## 10 Literatur

1. K. Lee, S. Cho, S.H. Park, A.J. Heeger, C.W. Lee & S.H. Lee, *Nature* **441**, 65 (2006)
2. [http://cms.tnw.utwente.nl/polymers/conj\\_pol.htm](http://cms.tnw.utwente.nl/polymers/conj_pol.htm) (2006)
3. K.M. Coakley & M.D. McGehee, *Chemistry of Materials* **16**, 4533 (2004)
4. H. Sirringhaus, *Advanced Materials* **17**, 2411 (2005)
5. M. Pope, P. Magnante & H.P. Kallmann, *Journal of Chemical Physics* **38**, 2042 (1963)
6. C.W. Tang & S.A. VanSlyke, *Applied Physics Letters* **51**, 913 (1987)
7. J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns & A.B. Holmes, *Nature* **347**, 539 (1990)
8. D. Braun & A.J. Heeger, *Applied Physics Letters* **58**, 1982 (1991)
9. X.H. Yang, F. Jaiser, S. Klinger & D. Neher, *Applied Physics Letters* **88**, 021107 (2006)
10. Q. Huang, K. Walzer, M. Pfeiffer, V. Lyssenko, G.F. He & K. Leo, *Applied Physics Letters* **88**, 113515 (2006)
11. X.H. Yang, D.C. Müller, D. Neher & K. Meerholz, *Advanced Materials* **18**, 948 (2006)
12. Y. Sun, N.C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M.E. Thompson & S.R. Forrest, **440**, 908 (2006)
13. J.S. Huang, G. Li, E. Wu, Q.F. Xu & Y. Yang, *Advanced Materials* **18**, 114 (2006)
14. S.R. Elliott, *The Physics and Chemistry of Solids* (John Wiley and Sons Ltd., Chichester, 2000)
15. J.N.G. Pillow, M. Halim, J.M. Lupton, P.L. Burn & I.D.W. Samuel, *Macromolecules* **32**, 5985 (1999)
16. J.M. Lupton, in *Organic Light-Emitting Devices* (eds. K. Müllen & U. Scherf) 265 (Wiley-VCH, Weinheim, 2006)
17. P.H. Krupenie, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1**, 423 (1972)
18. M. Pope & C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* (eds. R.J. Brook et al.) (Oxford University Press, New York, Oxford, 1999)
19. M. Schwoerer & H.C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper* (Wiley-VCH, Weinheim, 2005)
20. R. Kersting, U. Lemmer, M. Deussen, H.J. Bakker, R.F. Mahrt, H. Kurz, V.I. Arkhipov, H. Bässler & E.O. Göbel, *Physical Review Letters* **73**, 1440 (1994)
21. R.N. Marks, J.J.M. Halls, D.D.C. Bradley, R.H. Friend & A.B. Holmes, *Journal of Physics: Condensed Matter* **6**, 1379 (1994)
22. S. Barth & H. Bässler, *Physical Review Letters* **79**, 4445 (1997)
23. D. Hertel, E.V. Soh, H. Bässler & L.J. Rothberg, *Chemical Physics Letters* **361**, 99 (2002)
24. S. Heun, R.F. Mahrt, A. Greiner, U. Lemmer, H. Bässler, D.A. Halliday, D.D.C. Bradley, P.L. Burn & A.B. Holmes, *Journal of Physics: Condensed Matter* **5**, 247 (1993)
25. C. Bauer, G. Urbasch, H. Giessen, A. Meisel, H.-G. Nothofer, D. Neher, U. Scherf & R.F. Mahrt, *ChemPhysChem* **3**, 142 (2000)
26. A.C. Morteani, R.H. Friend & C. Silva, in *Organic Light-Emitting Devices* (eds. K. Müllen & U. Scherf) 35 (Wiley-VCH, Weinheim, 2006)
27. H. Sakai, A. Itaya & H. Masuhara, *Journal of Physical Chemistry* **93**, 5351 (1989)
28. G. Rippen, G. Kaufmann & W. Klöpffer, *Chemical Physics* **52**, 165 (1980)
29. B. Hu, Z. Yang & F.E. Karasz, *Journal of Applied Physics* **76**, 2419 (1994)
30. X.Z. Jiang, R.A. Register, K.A. Killeen, M.E. Thompson, F. Pschenitzka, T.R. Hebner & J.C. Sturm, *Journal of Applied Physics* **91**, 6717 (2002)
31. J.J.M. Halls, K. Pichler, R.H. Friend, S.C. Moratti & A.B. Holmes, *Applied Physics Letters* **68**, 3120 (1996)
32. T. Stübinger & W. Brütting, *Journal of Applied Physics* **90**, 3632 (2001)
33. T. Kietzke, *Dissertation* (Universität Potsdam, Potsdam, 2005)
34. T. Förster, *Annalen der Physik* **2**, 55 (1948)
35. T. Förster, *Discussions of the Faraday Society*, 7 (1959)
36. A.D. McNaught & A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (<http://www.iupac.org/publications/compendium/index.html>, Cambridge, 1997)
37. D. Hertel & H. Bässler, in *Organic Light-Emitting Devices* (eds. K. Müllen & U. Scherf) 95 (Wiley-VCH, Weinheim, 2006)
38. H. Bässler, in *Semiconducting Polymers: Physics, Chemistry and Engineering* (eds. G. Hadziioannou & P.F.v. Hutten) 365 (Wiley-VCH, Weinheim, 2000)
39. S.E. Shaheen, G.E. Jabbour, M.M. Morrell, Y. Kawabe, B. Kippelen, N. Peyghambarian, M.F. Nabor, R. Schlaf, E.A. Mash & N.R. Armstrong, *Journal of Applied Physics* **84**, 2324 (1998)

40. G. Greczynski, M. Fahlman & W.R. Salaneck, *Journal of Chemical Physics* **114**, 8628 (2001)
41. T.M. Brown, R.H. Friend, I.S. Millard, D.J. Lacey, T. Butler, J.H. Burroughes & F. Cacialli, *Journal of Applied Physics* **93**, 6159 (2003)
42. M.Y. Chan, S.L. Lai, M.K. Fung, C.S. Lee & S.T. Lee, *Journal of Applied Physics* **95**, 5397 (2004)
43. I.D. Parker, *Journal of Applied Physics* **75**, 1656 (1994)
44. E.M. Conwell & M.W. Wu, *Applied Physics Letters* **70**, 1867 (1997)
45. J.S. Schildkraut & A.V. Buettner, *Journal of Applied Physics* **72**, 1888 (1992)
46. J.S. Schildkraut & Y.P. Cui, *Journal of Applied Physics* **72**, 5055 (1992)
47. M.A. Baldo, D.F. O'Brien, M.E. Thompson & S.R. Forrest, *Physical Review B* **60**, 14422 (1999)
48. A. Köhler & J.S. Wilson, *Organic Electronics* **4**, 179 (2003)
49. J.S. Wilson, A.S. Dhoot, A. Seeley, M.S. Khan, A. Köhler & R.H. Friend, *Nature* **413**, 828 (2001)
50. M. Wohlgenannt, K. Tandon, S. Mazumdar, S. Ramasesha & Z.V. Vardeny, *Nature* **409**, 494 (2001)
51. M. Wohlgenannt, K. Tandon, S. Mazumdar, S. Ramasesha & Z.V. Vardeny, *Nature* **411**, 617 (2001)
52. S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H.E. Lee, C. Adachi, P.E. Burrows, S.R. Forrest & M.E. Thompson, *Journal of the American Chemical Society* **123**, 4304 (2001)
53. S. Lamansky, R.C. Kwong, M. Nugent, P.I. Djurovich & M.E. Thompson, *Organic Electronics* **2**, 53 (2001)
54. M.G. Colombo, T.C. Brunold, T. Riedener, H.U. Gudel, M. Fortsch & H.B. Burgi, *Inorganic Chemistry* **33**, 545 (1994)
55. M.A. Baldo, D.F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M.E. Thompson & S.R. Forrest, *Nature* **395**, 151 (1998)
56. V. Cleave, G. Yahioğlu, P. Le Barny, R.H. Friend & N. Tessler, *Advanced Materials* **11**, 285 (1999)
57. X.H. Yang & D. Neher, in *Organic Light-Emitting Devices* (eds. K. Müllen & U. Scherf) 333 (Wiley-VCH, Weinheim, 2006)
58. N.C. Greenham, R.H. Friend & D.D.C. Bradley, *Advanced Materials* **6**, 491 (1994)
59. A. Stockman & L.T. Sharpe, Colour & Vision database (<http://www-cvrl.ucsd.edu/index.htm>, 1995)
60. A.D. Ryer, *Light Measurement Handbook* (International Light, Newburyport, 1997)
61. Q.B. Pei & Y. Yang, *Journal of the American Chemical Society* **118**, 7416 (1996)
62. M. Ranger, D. Rondeau & M. Leclerc, *Macromolecules* **30**, 7686 (1997)
63. A.W. Grice, D.D.C. Bradley, M.T. Bernius, M. Inbasekaran, W.W. Wu & E.P. Woo, *Applied Physics Letters* **73**, 629 (1998)
64. M. Grell, D.D.C. Bradley, X. Long, T. Chamberlain, M. Inbasekaran, E.P. Woo & M. Soliman, *Acta Polymerica* **49**, 439 (1998)
65. M. Grell, D.D.C. Bradley, G. Ungar, J. Hill & K.S. Whitehead, *Macromolecules* **32**, 5810 (1999)
66. G. Lieser, M. Oda, T. Miteva, A. Meisel, H.G. Nothofer, U. Scherf & D. Neher, *Macromolecules* **33**, 4490 (2000)
67. U. Scherf & E.J.W. List, *Advanced Materials* **14**, 477 (2002)
68. J. Teetsov & M.A. Fox, *Journal of Materials Chemistry* **9**, 2117 (1999)
69. A. Zen, D. Neher, C. Bauer, U. Asawapirom, U. Scherf, R. Hagen, S. Kostromine & R.F. Mahrt, *Applied Physics Letters* **80**, 4699 (2002)
70. M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H.-G. Nothofer, U. Scherf & A. Yasuda, *Advanced Materials* **11**, 671 (1999)
71. T. Miteva, A. Meisel, M. Grell, H.G. Nothofer, D. Lupo, A. Yasuda, W. Knoll, L. Kloppenburg, U.H.F. Bunz, U. Scherf & D. Neher, *Synthetic Metals* **111**, 173 (2000)
72. Y. Zhang, Y.P. Cui & P.N. Prasad, *Physical Review B* **46**, 9900 (1992)
73. T.K. Däubler, R. Bittner, K. Meerholz, V. Cimrova & D. Neher, *Physical Review B* **61**, 13515 (2000)
74. S. Mansurova, S. Stepanov, V. Camacho-Pernas, R. Ramos-Garcia, F. Gallego-Gomez, E. Mecher & K. Meerholz, *Physical Review B* **69**, 193203 (2004)
75. J. Kido, H. Shionoya & K. Nagai, *Applied Physics Letters* **67**, 2281 (1995)
76. M.J. Yang & T. Tsutsui, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **39**, L828 (2000)
77. S. Lamansky, P.I. Djurovich, F. Abdel-Razzaq, S. Garon, D.L. Murphy & M.E. Thompson, *Journal of Applied Physics* **92**, 1570 (2002)
78. Y.H. Niu, B.Q. Chen, T.D. Kim, M.S. Liu & A.K.Y. Jen, *Applied Physics Letters* **85**, 5433 (2004)
79. X.H. Yang & D. Neher, *Applied Physics Letters* **84**, 2476 (2004)
80. U. Giovanella, C. Botta, A. Papagni, R. Tubino & L. Miozzo, *Applied Physics Letters* **87**, 171910 (2005)
81. J. Pina, J.S. de Melo, H.D. Burrows, A.P. Monkman & S. Navaratnam, *Chemical Physics Letters* **400**, 441 (2004)
82. S. Tokito, M. Suzuki, F. Sato, M. Kamachi & K. Shirane, *Organic Electronics* **4**, 105 (2003)

83. Y.Y. Noh, C.L. Lee, J.J. Kim & K. Yase, *Journal of Chemical Physics* **118**, 2853 (2003)
84. Y. Kawamura, S. Yanagida & S.R. Forrest, *Journal of Applied Physics* **92**, 87 (2002)
85. K.M. Vaeth & C.W. Tang, *Journal of Applied Physics* **92**, 3447 (2002)
86. X. Gong, M.R. Robinson, J.C. Ostrowski, D. Moses, G.C. Bazan & A.J. Heeger, *Advanced Materials* **14**, 581 (2002)
87. X. Gong, J.C. Ostrowski, D. Moses, G.C. Bazan & A.J. Heeger, *Advanced Functional Materials* **13**, 439 (2003)
88. X.H. Yang, D. Neher, D. Hertel & T.K. Däubler, *Advanced Materials* **16**, 161 (2004)
89. B. Luszczynska, E. Dobruchowska, I. Glowacki, J. Ulanski, F. Jaiser, X.H. Yang, D. Neher & A. Danel, *Journal of Applied Physics* **99**, 024505 (2006)
90. M. Suzuki, S. Tokito, F. Sato, T. Igarashi, K. Kondo, T. Koyama & T. Yamaguchi, *Applied Physics Letters* **86**, 103507 (2005)
91. T.M. Brown, J.S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, R. Daik & W.J. Feast, *Applied Physics Letters* **75**, 1679 (1999)
92. <http://www.baytron.com> (2005)
93. S. Klinger, *Diplomarbeit* (Universität Potsdam, Potsdam, 2005)
94. K.-H. Weinfurter, H. Fujikawa, S. Tokito & Y. Taga, *Applied Physics Letters* **76**, 2502 (2000)
95. S. Setayesh, A.C. Grimsdale, T. Weil, V. Enkelmann, K. Müllen, F. Meghdadi, E.J.W. List & G. Leising, *Journal of the American Chemical Society* **123**, 946 (2001)
96. V.N. Bliznyuk, S.A. Carter, J.C. Scott, G. Klarner, R.D. Miller & D.C. Miller, *Macromolecules* **32**, 361 (1999)
97. E.J.W. List, R. Güntner, P. Scandiucci de Freitas & U. Scherf, *Advanced Materials* **14**, 374 (2002)
98. P. Scandiucci de Freitas, U. Scherf, M. Collon & E.J.W. List, *e-Polymers* **009** (2002)
99. L. Romaner, A. Pogantsch, P. Scandiucci de Freitas, U. Scherf, M. Gaal, E. Zojer & E.J.W. List, *Advanced Functional Materials* **13**, 597 (2003)
100. J.M. Lupton & J. Klein, *Physical Review B* **65**, 193202 (2002)
101. E. Zojer, A. Pogantsch, E. Hennebicq, D. Beljonne, J.L. Brédas, P. Scandiucci de Freitas, U. Scherf & E.J.W. List, *Journal of Chemical Physics* **117**, 6794 (2002)
102. D. Sainova, T. Miteva, H.G. Nothofer, U. Scherf, I. Glowacki, J. Ulanski, H. Fujikawa & D. Neher, *Applied Physics Letters* **76**, 1810 (2000)
103. T. Miteva, A. Meisel, W. Knoll, H.G. Nothofer, U. Scherf, D.C. Müller, K. Meerholz, A. Yasuda & D. Neher, *Advanced Materials* **13**, 565 (2001)
104. X.H. Yang, F. Jaiser, D. Neher, P.V. Lawson, J.-L. Brédas, E. Zojer, R. Güntner, P. Scandiucci de Freitas, M. Forster & U. Scherf, *Advanced Functional Materials* **14**, 1097 (2004)
105. J. Morgado, R.H. Friend & F. Cacialli, *Applied Physics Letters* **80**, 2436 (2002)
106. D. Sainova, *Dissertation* (Universität Potsdam, Potsdam, 2001)
107. P. Herguth, X.Z. Jiang, M.S. Liu & A.K.Y. Jen, *Macromolecules* **35**, 6094 (2002)
108. M. Redecker, D.D.C. Bradley, M. Inbasekaran & E.P. Woo, *Applied Physics Letters* **73**, 1565 (1998)
109. A.J. Campbell, D.D.C. Bradley, T. Virgili, D.G. Lidzey & H. Antoniadis, *Applied Physics Letters* **79**, 3872 (2001)
110. L. Kulikovskiy, D. Neher, E. Mecher, K. Meerholz, H.-H. Hörhold & O. Ostroverkhova, *Physical Review B* **69**, 125216 (2004)
111. S. Wolfram, T.W. Gray, V. Adamchik, U. Goktas, B. Huber, R. Knapp, Z. Leyk, D. Librik, D. Lichtblau, P. Overmann, B.K. Smith, M. Sofroniou, A. Strzebonski & T. Wickham-Jones, *Mathematica 4.1.2.0* (Wolfram Research, Inc., Champaign, IL, 2002)
112. D.M. Pai, J.F. Yanus & M. Stolka, *Journal of Physical Chemistry* **88**, 4714 (1984)
113. G.E. Johnson, K.M. McGrane & M. Stolka, *Pure and Applied Chemistry* **67**, 175 (1995)
114. L.L. Chua, J. Zaumseil, J.F. Chang, E.C.W. Ou, P.K.H. Ho, H. Sirringhaus & R.H. Friend, *Nature* **434**, 194 (2005)
115. Y. Kuwabara, H. Ogawa, H. Inada, N. Noma & Y. Shirota, *Advanced Materials* **6**, 677 (1994)
116. J.M. Lupton, I.D.W. Samuel, R. Bevington, M.J. Frampton, P.L. Burn & H. Bässler, *Physical Review B* **63**, 155206 (2001)
117. J.M. Lupton, I.D.W. Samuel, R. Bevington, P.L. Burn & H. Bässler, *Advanced Materials* **13**, 258 (2001)
118. M. Halim, J.N.G. Pillow, D.W. Samuel & P.L. Burn, *Advanced Materials* **11**, 371 (1999)
119. D.G. Ma, J.M. Lupton, R. Bevington, P.L. Burn & I.D.W. Samuel, *Advanced Functional Materials* **12**, 507 (2002)

120. P. Ranke, I. Bleyl, J. Simmerer, D. Haarer, A. Bacher & H.W. Schmidt, *Applied Physics Letters* **71**, 1332 (1997)
121. H. Quante, Y. Geerts & K. Müllen, *Chem. Mater.* **9**, 495 (1997)
122. S.K. Lee, Y. Zu, A. Herrmann, Y. Geerts, K. Müllen & A.J. Bard, *Journal of the American Chemical Society* **121**, 3513 (1999)
123. J. Qu, J. Zhang, A.C. Grimsdale, K. Müllen, F. Jaiser, X.H. Yang & D. Neher, *Macromolecules* **37**, 8297 (2004)
124. A. Herrmann, T. Weil, V. Sinigersky, U.M. Wiesler, T. Vosch, J. Hofkens, F.C. De Schryver & K. Müllen, *Chemistry - A European Journal* **7**, 4844 (2001)
125. D.J. Liu, S. De Feyter, M. Cotlet, A. Stefan, U.M. Wiesler, A. Herrmann, D. Grebel-Koehler, J.Q. Qu, K. Müllen & F.C. De Schryver, *Macromolecules* **36**, 5918 (2003)
126. J.M. Lupton, I.D.W. Samuel & P.L. Burn, *Physical Review B* **66**, 155206 (2002)
127. S.C. Lo, N.A.H. Male, J.P.J. Markham, S.W. Magennis, P.L. Burn, O.V. Salata & I.D.W. Samuel, *Advanced Materials* **14**, 975 (2002)
128. C.Y. Jiang, W. Yang, J.B. Peng, S. Xiao & Y. Cao, *Advanced Materials* **16**, 537 (2004)
129. V. Bulovic, A. Shoustikov, M.A. Baldo, E. Bose, V.G. Kozlov, M.E. Thompson & S.R. Forrest, *Chemical Physics Letters* **287**, 455 (1998)
130. E.J.W. List, C. Creely, G. Leising, N. Schulte, A.D. Schlüter, U. Scherf, K. Müllen & W. Graupner, *Chemical Physics Letters* **325**, 132 (2000)
131. F.C. Chen, S.C. Chang, G.F. He, S. Pyo, Y. Yang, M. Kurotaki & J. Kido, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **41**, 2681 (2003)
132. M. Cocchi, D. Virgili, G. Giro, V. Fattori, P. Di Marco, J. Kalinowski & Y. Shirota, *Applied Physics Letters* **80**, 2401 (2002)
133. A. Meisel, A. Herrmann, T. Miteva, H.-G. Nothofer, U. Scherf, K. Müllen & D. Neher, in *Vorbereitung*
134. D. Braun, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **41**, 2622 (2003)
135. J.P.J. Markham, I.D.W. Samuel, S.C. Lo, P.L. Burn, M. Weiter & H. Bässler, *Journal of Applied Physics* **95**, 438 (2004)
136. V.N. Savvateev, M. Tarabia, H. Chayet, E.Z. Farragi, G.B. Cohen, S. Kirstein, D. Davidov, Y. Avny & R. Neumann, *Synthetic Metals* **85**, 1269 (1997)
137. A.J. Campbell, D.D.C. Bradley & D.G. Lidzey, *Optical Materials* **9**, 114 (1998)
138. D. Sainova, D. Neher, E. Dobruchowska, B. Luszczynska, I. Glowacki, J. Ulanski, H.G. Nothofer & U. Scherf, *Chemical Physics Letters* **371**, 15 (2003)
139. V.R. Nikitenko, A. Kadashchuk, R. Schmechel, H. von Seggern & Y. Korosko, *Journal of Applied Physics* **98**, 103702 (2005)
140. A.G. Werner, J. Blochwitz, M. Pfeiffer & K. Leo, *Journal of Applied Physics* **90**, 123 (2001)
141. N.v. Malm, J. Steiger, R. Schmechel & H.v. Seggern, *Journal of Applied Physics* **89**, 5559 (2001)
142. E.J.W. List, C.H. Kim, J. Shinar, A. Pogantsch, G. Leising & W. Graupner, *Applied Physics Letters* **76**, 2083 (2000)
143. S.O. Kasap, V. Aiyah, B. Polischuk, A. Bhattacharyya & Z. Liang, *Physical Review B* **43**, 6691 (1991)
144. O. Ostroverkhova & K.D. Singer, *Journal of Applied Physics* **92**, 1727 (2002)
145. M.A. Baldo, C. Adachi & S.R. Forrest, *Physical Review B* **62**, 10967 (2000)
146. S. Coe, W.K. Woo, M. Bawendi & V. Bulovic, *Nature* **420**, 800 (2002)
147. D. Kolosov, V. Adamovich, P. Djurovich, M.E. Thompson & C. Adachi, *Journal of the American Chemical Society* **124**, 9945 (2002)
148. D. Van Steenwinckel, E. Hendrickx & A. Persoons, *Journal of Chemical Physics* **114**, 9557 (2001)
149. L. Kulikovskiy, *Dissertation* (Universität Potsdam, Potsdam, 2003)
150. T.R. Waite, *Physical Review* **107**, 463 (1957)
151. R. Richert, L. Pautmeier & H. Bässler, *Physical Review Letters* **63**, 547 (1989)
152. M.A. Baldo & S.R. Forrest, *Physical Review B* **62**, 10958 (2000)
153. C. Adachi, R.C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M.A. Baldo, M.E. Thompson & S.R. Forrest, *Applied Physics Letters* **79**, 2082 (2001)
154. A.P. Monkman, H.D. Burrows, L.J. Hartwell, L.E. Horsburgh, I. Hamblett & S. Navaratnam, *Physical Review Letters* **86**, 1358 (2001)
155. A. Köhler, J.S. Wilson, R.H. Friend, M.K. Al-Suti, M.S. Khan, A. Gerhard & H. Bässler, *Journal of Chemical Physics* **116**, 9457 (2002)
156. A. Köhler & D. Beljonne, *Advanced Functional Materials* **14**, 11 (2004)

157. P.A. Lane, L.C. Palilis, D.F. O'Brien, C. Giebeler, A.J. Cadby, D.G. Lidzey, A.J. Campbell, W. Blau & D.D.C. Bradley, *Physical Review B* **63**, 235206 (2001)
158. S.A. Bagnich, H. Bässler & D. Neher, *Journal of Luminescence* **112**, 377 (2005)
159. D. Hertel, Y.V. Romanovskii, B. Schweitzer, U. Scherf & H. Bässler, *Macromolecular Symposia* **175**, 141 (2001)
160. M. Sudhakar, P.I. Djurovich, T.E. Hogen-Esch & M.E. Thompson, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 7796 (2003)
161. Origin 6.1057 (B237) (OriginLab Corporation, Northampton, MA, 2000)
162. R. Srinivasan, B. Braren & K.G. Casey, *Pure and Applied Chemistry* **62**, 1581 (1990)
163. J. Kalinowski, W. Stampor, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori & P. Di Marco, *Chemical Physics* **297**, 39 (2004)
164. I.N. Bronstein & K.A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik* (B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1969)
165. M.A. Baldo, M.E. Thompson & S.R. Forrest, *Pure and Applied Chemistry* **71**, 2095 (1999)
166. F. Wilkinson, W.P. Helman & A.B. Ross, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **24**, 663 (1995)
167. Z.D. Popovic, M.I. Khan, A.M. Hor, J.L. Goodman & J.F. Graham, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 8625 (2002)
168. Z.D. Popovic & H. Aziz, *Journal of Applied Physics* **98**, 013510 (2005)
169. A.L. Burin & M.A. Ratner, *Journal of Physical Chemistry A* **104**, 4704 (2000)
170. D.E. Markov & P.W.M. Blom, *Physical Review B* **72**, 161401 (2005)
171. H. Becker, S.E. Burns & R.H. Friend, *Physical Review B* **56**, 1893 (1997)
172. I. Tanaka, Y. Tabata & S. Tokito, *Journal of Applied Physics* **99**, 073501 (2006)
173. S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki & F. Sato, *Applied Physics Letters* **83**, 569 (2003)
174. J. Kalinowski, W. Stampor, J. Mezyk, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori & P. Di Marco, *Physical Review B* **66**, 235321 (2002)

# 11 Publikationen und Konferenzbeiträge

## 11.1 Publikationen

1. X.H. Yang, T. Kietzke, E. Jaiser & D. Neher, Polymer light emitting diodes based on LiF/Al composite cathode, *Synth. Met.* **137**, 1503 (2003)
2. A. Zen, J. Pflaum, S. Hirschmann, W. Zhuang, E. Jaiser, U. Asawapirom, J. P. Rabe, U. Scherf & D. Neher, Effect of Molecular Weight and Annealing of Poly(3-hexylthiophene)s on the Performance of Organic Field-Effect Transistors, *Adv. Funct. Mat.* **14**, 757 (2004)
3. X.H. Yang, E. Jaiser, D. Neher, P. V. Lawson, J.-L. Brédas, E. Zojer, R. Güntner, P. Scanduicci de Freitas, M. Forster, U. Scherf, Suppression of the Keto-Emission in Polyfluorene Light-Emitting Diodes: Experiments and Models, *Adv. Funct. Mat.* **14**, 1097 (2004) [104]
4. J. Qu, J. Zhang, A.C. Grimsdale, K. Müllen, E. Jaiser, X.H. Yang & D. Neher, Dendronized Perylene Diimide Emitters: Synthesis, Luminescence, and Electron and Energy Transfer Studies, *Macromolecules* **37**, 8297 (2004) [123]
5. B. Luszczynska, E. Dobruchowska, I. Glowacki, J. Ulanski, E. Jaiser, X.H. Yang, D. Neher & A. Danel, Poly(N-vinylcarbazole) doped with a pyrazoloquinoline dye: A deep blue light-emitting composite for light-emitting diode applications, *J. Appl. Phys.* **99**, 024505 (2006) [89]
6. X.H. Yang, E. Jaiser, S. Klinger & D. Neher, Blue polymer electrophosphorescent devices with different electron-transporting oxadiazoles, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 021107 (2006) [9]
7. X.H. Yang, E. Jaiser, B. Stiller, D. Neher, F. Galbrecht, B. Nehls, T. Farrell & U. Scherf, Efficient polymer electrophosphorescent devices with interfacial layer, *Advanced Functional Materials*, im Druck

## 11.2 Konferenzbeiträge

1. E. Jaiser, D. Neher, U. Asawapirom, U. Scherf & H. Sirringhaus, Organic Field-Effect Transistors based on Poly(fluorene-co-thiophene) Copolymers, *Polydays 2002, Berlin, 30.9.-2.10.2002 (Poster)*
2. A. Zen, E. Jaiser, D. Neher, U. Asawapirom, U. Scherf & H. Sirringhaus, Effect of Preparation Conditions on the Performance of P3AT Field-Effect Transistors, *Frühjahrstagung des AK Festkörperphysik der DPG, Dresden, 24.-28.3.2003 (Poster)*
3. E. Jaiser, X.H. Yang, D. Neher, R. Güntner, P. Scanduicci de Freitas, M. Forster & U. Scherf, Suppression of Keto-Emission in Polyfluorene Light-Emitting Diodes: Experiments and Models, *7th European Conference on Molecular Electronics - ECME 2003, Avignon, Frankreich, 10.-14.9.2003 (Poster)*
4. E. Jaiser, X.H. Yang, D. Neher, J. Qu, A. C. Grimsdale & K. Müllen, Polymer light-emitting diodes containing dendronized emitters, *Frühjahrstagung des AK Festkörperphysik der DPG, Regensburg, 08. - 12.03.2004 (Poster)*
5. E. Jaiser, X.H. Yang, D. Neher, J. Qu, A. C. Grimsdale & K. Müllen, Polymer light-emitting diodes containing dendronized emitters, *ICSM 2004: The International Conference on Synthetic Metals, Wollongong, Australien, 28.06. - 02.07.2004 (Poster)*
6. S. Klinger, X.H. Yang, E. Jaiser & D. Neher, Phosphorescence Lifetime Measurements of Ir-based Phosphorescent Dyes in PVK Matrix, *Frühjahrstagung der DPG, Berlin, 04. - 09.03.2005 (Poster)*
7. E. Jaiser, L. Kulikovskiy, D. Neher, S. Köber & Klaus Meerholz, Charge carrier trapping in PVK-TPD blends, *SPIE Optics & Photonics 2005, San Diego, USA, 31.07. - 04.08.2005 (Vortrag)*

# Danksagung

In den gut dreieinhalb Jahren seit dem Beginn dieser Arbeit hatte ich die Möglichkeit, mit vielen Personen zusammenarbeiten. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen für die Diskussionen, Anregungen und Unterstützung danken.

Zu allererst gilt mein Dank natürlich Prof. Dieter Neher, der mir über viele Jahre hinweg die Möglichkeit gegeben hat, auf den verschiedenen Gebieten der polymeren Elektronik zu forschen. Diese Arbeit ist das Resultat der letzten dreieinhalb dieser Jahre, in denen er mir als mein „Doktorvater“ zur Seite stand. Viele der hier vorgestellten Ergebnisse sind mir erst durch die gemeinsamen Diskussionen endgültig klar geworden.

Meinen Gutachtern PD Roland Schmechel und Prof. Wolfgang Brütting möchte ich für die Zeit, die sie sich zur Bewertung dieser Arbeit nahmen, danken.

Als Physiker auf dem Gebiet der polymeren Elektronik ist man von den Vorarbeiten vieler Chemiker abhängig, die die zu untersuchenden Materialien synthetisieren. Für diese Arbeit wurden Materialien der Gruppe von Ulli Scherf, Bergische Universität Wuppertal und Jianqiang Qu aus der Gruppe von Klaus Müllen am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz verwendet. Ich danke allen Beteiligten für die Zur-Verfügung-Stellung der Substanzen. Auch die Gruppe von Klaus Meerholz von der Universität zu Köln hat eine große Anzahl Proben zur Verfügung gestellt, wofür ihnen mein Dank gilt.

Auch den Gruppenmitgliedern der „Physik weicher Materie“ bin ich zu Dank verpflichtet: Dr. Xiaohui Yang für die experimentelle Zusammenarbeit und die schier unerschöpfliche Quellenkenntnis - *many thanks for the experimental cooperation and the seemingly infinite knowlegde of references*. Dr. Lazar Kulikovskiy, ohne dessen Vorarbeit und intensive Unterstützung die Messungen der transienten Photoleitfähigkeit nicht hätten stattfinden können. Sebastian Bange, Dr. Marina Grenzer, Dr. Jaroslav Illnytskyi, Dr. Thomas Kietzke, Dr. Norman Mechau, Dr. Jörn Pommerehne und Achmad Zen (in alphabetischer Reihenfolge, ohne dass dies eine Wertung darstellen soll) für eine Vielzahl von Diskussionen, Hinweisen und Vorschlägen, die in diese Arbeit mit eingeflossen sind. Dr. Harry Weigt nicht nur für die gründliche Vorbereitung der Übungen für Studenten im Grundstudium, die die eigene Vorbereitungszeit reduzieren half. Allen anderen Gruppenmitgliedern, die über die Jahre gekommen und gegangen sind. Sönke Klinger, den ich bei der Anfertigung seiner Diplomarbeit betreuen durfte und der meinen Mangel an Erfahrung auf diesem Gebiet dankenswerterweise hingenommen hat. Robert Steyrleuthner, der mir einige der langwierigen Messungen zur transienten Phosphoreszenz in der Endphase dieser Arbeit abgenommen hat. Mit allen gab es angenehme Gespräche und Erlebnisse bei diversen Gruppenausflügen, Feiern und Kaffeerunden.

Mein Wissen zur Spektroskopie stammt zu großen Teilen von Prof. Dr. Wolfgang Regenstein und Dr. Horst Gebert. Auch ihnen gilt mein Dank dafür, ihre Kenntnisse bereitwillig geteilt zu haben.

Neben der wissenschaftlichen Arbeit gibt es immer wieder technische Probleme zu lösen und organisatorische Hindernisse zu umschiffen. Für die Unterstützung bei diesen „Kleinigkeiten“ bin ich – ohne Anspruch auf Vollständigkeit – Anke Ebert, Andreas Horka, Elke Derlig, Andreas Pucher und Burkhard Stiller dankbar. Die Physikwerkstatt unter Leitung von Stephan Kleinschmidt hat mich mit verschiedenen Probenhaltern und Aufbauten versorgt und Reparaturen übernommen.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meinen Eltern und meinem Bruder. Sie sind immer für mich da; das Wissen darum war Beruhigung und Beistand.

Sollte ich jemanden in dieser Liste vergessen haben, so liegt das sicherlich an meinem schlechten Gedächtnis und nicht an mangelnder Unterstützung.

Der Großteil dieser Arbeit erfolgte im Rahmen des Verbundprojektes „Kompakte Flächenleuchtquellen auf der Basis von *Organic Light Emitting Diodes*“, das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung finanziell gefördert wurde.

# Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate kenntlich gemacht habe. Die Arbeit wurde an keiner anderen Hochschule eingereicht.

Frank Jaiser