

Organische Leuchtdioden
aus strukturierten Guest-Host-Systemen

Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
Volker Stümpflen
aus Gerlingen

Marburg/Lahn 1997

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation am 7.7.1997 angenommen

Erstgutachter : Prof. Dr. J. H. Wendorff

Zweitgutachter: Prof. Dr. W. Heitz

Tag der mündlichen Prüfung: 25.7.1995

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG	5
1.1 Allgemein	5
1.2 Aufbau und Funktionsweise organischer Leuchtdioden	9
1.2.1 Allgemeine Betrachtungen zu elektrolumineszenten Devices	9
1.3 Ladungsträgerinjektion	11
1.3.1 Ladungsträgertransport	12
1.3.2 Rekombination	13
1.3.3 Mehrschichtanordnungen	15
2 EXPERIMENTELLER TEIL	17
2.1 UV/VIS-Spektroskopie	17
2.2 Fluoreszenzspektroskopie	18
2.3 Strom-Spannungs-Kennlinien	19
2.4 Oberflächenprofilanalyse	20
2.5 Differentialkalorimetrie	20
2.6 Röntgenbeugung	22
2.6.1 Weitwinkeldiffraktometrie	22
2.6.2 Reflektometrie	23
2.7 Dielektrische Relaxationsspektroskopie	24
2.8 Monolayer und Langmuir-Blodgett Technik [33,34]	29
2.8.1 Eigenschaften und Präparation von Monolayern	29
2.8.2 Monolayer im Brewster-Winkel-Mikroskop	32
2.9 Probenpräparation	35

3 CHROMOPHORE	37
3.1 Materialien	38
3.2 Eigenschaften der Chromophore	39
3.3 Spektroskopische Eigenschaften	41
4 FLUORESZENZVERSCHIEBUNG IN MEHRKOMPONENTENSYSTEMEN	44
4.1 Materialien	44
4.2 Fluoreszenzverschiebung in polymeren Matrices	46
4.2.1 Ursachen der Fluoreszenzverschiebung	47
4.2.2 Einfluß beweglicher polarer Gruppen auf das Fluoreszenzmaximum	47
4.2.3 Excimerenbildung	50
4.3 Binäre Systeme	53
4.3.1 Photolumineszenz	53
4.3.2 Elektrolumineszenz	54
4.3.3 Diodencharakteristiken	57
4.4 Ternäre Systeme	59
4.4.1 Farbeinstellung	59
4.4.2 Photolumineszenz	61
4.4.3 Elektrolumineszenz	63
4.4.4 Diodencharakteristik	65
4.4.5 Abschließende Betrachtungen	66
4.5 Blockcopolymere	67
4.5.1 Photolumineszenz	67
4.5.2 Elektrolumineszenz	68
4.5.3 Elektrolumineszenz bei höheren Feldern	70
4.6 Abschließende Betrachtungen	71

5 ERNIEDRIGUNG DER EINSATZFELDSTÄRKEN IN DISKOTISCHEN SYSTEMEN	72
5.1 Einleitung	72
5.1.1 Allgemeine Betrachtungen zu Flüssigkristallen	73
5.1.2 Ladungsträgerbeweglichkeiten kolumnar diskotische Systeme	75
5.2 Niedermolekulare diskotische Modellsysteme	76
5.3 Innere Struktur von diskotischen Einschichtanordnungen	79
5.3.1 Röntgenreflektometrie	79
5.3.2 Mikroskopische Untersuchungen	81
5.4 Undotierte diskotische Systeme	85
5.4.1 Innere Struktur	86
5.4.2 Diodencharakteristik	87
5.4.3 Elektrolumineszenz	88
5.4.4 Dioden mit Diskoten in der D_{hp} -Phase	89
5.5 Mit Chromophoren dotierte diskotische Systeme	91
5.5.1 Diodencharakteristiken	91
5.5.2 Elektrolumineszenz	93
5.6 Mehrschichtanordnungen von Leuchtdioden	96
5.6.1 Aufbau	96
5.6.2 Materialien und Präparation	97
5.6.3 Photo- und Elektrolumineszenz	99
5.6.4 Diodencharakteristiken	101
5.7 Diskotische Hauptkettenpolymere	104
5.7.1 Innere Struktur	104
5.7.2 Diodencharakteristik	105
5.7.3 Elektrolumineszenz	106
5.8 Ausblick	108

6 ZUSAMMENFASSUNG**110****7 LITERATUR****113**

1 Einleitung

1.1 Allgemein

Seit den Arbeiten von Tang et.al. und Friend et.al. [1,2] treffen niedrigmolekulare organische beziehungsweise polymere Materialien auf dem Gebiet der elektrolumineszierenden Dioden auf ein immer größer werdendes Interesse. Obwohl das Gebiet von anorganischen Materialien dominiert wird, wendet sich die Forschung seit etwa zehn Jahren intensiv auch organischen Materialien zu. Diese Materialien bieten besondere Vorteile. So ist es zum Beispiel problemlos möglich, mittels organischer Chromophore (im Gegensatz zu anorganischen Materialien) nahezu jede beliebige Farbe zu erzielen. Es finden sich einige äußerst langzeitstabile Substanzen unter ihnen, die in der Lage sind, einen großen Teil der zugeführten elektrischen Energie in Licht umzuwandeln.

Ferner eignen sich beispielsweise aufgedampfte niedermolekulare Chromophore [1,3,4,5,6] besonders gut für die Herstellung von Flachbildschirmen oder polymere Materialien für die Herstellung von großflächiger Beleuchtungseinheiten. Ein weiterer Vorteil ist die mechanische Flexibilität und die Mikrostrukturierbarkeit [7,8,9].

Die Anzahl der Arbeiten, die auf dem Gebiet der organischen Leuchtdioden gegenwärtig erscheint, ist folglich überaus groß. Ziel der Arbeiten ist die Erhöhung der Quanteneffizienzen, die Erniedrigung der Einsatzfeldstärke, die Kontrolle der emittierten Farbe und die Erhöhung der Langzeitstabilität. Um diese Ziele zu erreichen, werden sehr unterschiedliche Wege verfolgt. So werden immer neue Polymere und Farbstoffe mit verbesserten Eigenschaften synthetisiert. Auch werden immer neue Präparationsmethoden entwickelt, wie zum Beispiel die Erzeugung von Aufdampfschichten aus niedermolekularen Materialien oder die Abscheidung von Monomeren aus der Gasphase, gefolgt von einer Polymerisation (Chemical Vapor Deposition) [10].

Auch die Verwendung von Guest-Host-Systemen wird zunehmend untersucht. Hier werden ein oder mehrere Chromophore in geeignete, meist polymere Matrices eingelagert. Relativ wenig untersucht wurde bisher für solche Guest-Host-Systeme, welchen Einfluß eine Strukturierung auf molekularer oder über molekularer Ebene auf die Eigenschaften der Leuchtdioden hat. Eine solche Strukturierung führt im allgemeinen zur Ausbildung einer

hohen Konzentration an Grenzflächen, sie bewirkt Variationen in den Transporteigenschaften, sie beeinflusst die Feldverteilung im Material und sie kann schließlich auch zur Anisotropie führen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit strukturierten Guest-Host-Systemen, wobei insbesondere zwei Materialklassen behandelt werden:

1. Mehrkomponentige Polymersysteme mit Phasenseparation
2. Diskotische Systeme mit kolumnaren Strukturen

Die Überlegung ist, daß man in der Lage sein sollte, durch Ausnutzung besonderer Aggregatzustände gezielt innere Grenzflächen herzustellen, oder bei Verwendung von Flüssigkristallen besonders günstige Orientierungen der Moleküle für einen verbesserten Ladungstransport zu erzielen.

Viele Polymere sind nicht miteinander mischbar, in ihnen tritt deswegen eine Phasenseparation auf. Bei geeigneter Präparation lassen sich damit sehr regelmäßige phasenseparierte Bereiche ausbilden, die zu großen inneren Grenzflächen führen. Für Blockcopolymere deren Blöcke untereinander inkompatibel sind, tritt eine Mikrophasenseparation auf, die zum Beispiel zur Ausbildung von Strukturen im Nanometerbereich führt. Auf diese Weise lassen sich mehrkomponentige Systeme mittels eines einzigen Polymers realisieren.

Flüssigkristalline Materialien zeichnen sich aufgrund ihrer anisotropen Molekülgestalt dadurch aus, daß spezielle Orientierungen spontan auftreten. Diese können nicht nur zur Erzielung polarisierter Elektrolumineszenz [11] genutzt werden, sondern auch zu einer Verbesserung des Ladungsträgertransportes.

Vor diesem Hintergrund wurden im Rahmen dieser Arbeit folgende Themen behandelt :

1. Die Einstellung von unterschiedlichen Emissionswellenlängen durch Präparation unterschiedlicher Phasenmorphologien in Polymermischungen
2. Der Einfluß unterschiedlicher Orientierungen von Flüssigkristallen auf die Einsatzspannungen von Leuchtdioden.
3. Der Einfluß von Mehrschichtstrukturen auf Basis flüssigkristalliner Materialien, niedrigmolekularer Chromophore und Polymeren auf Einsatzspannungen und Lichtintensitäten.

Zu 1)

Die Farbabstimmung von organischen LEDs (OLEDs) ist durch die Verwendung von niedermolekularen Chromophoren einfach zu bewerkstelligen, da das eingemischte Chromophor die Emissionsfarbe bestimmt. Probleme treten allerdings auf, wenn versucht wird, Mischfarben oder sogar weiße LEDs herzustellen. Der Weg über das Einmischen unterschiedlicher Chromophore, die in der Summe ihres emittierten Lichtes zu solchen Farben führen sollen, ist nicht möglich. In der Regel wird in diesen Fällen lediglich das energieärmste Chromophor emittieren, da die Strahlung der anderen Chromophore von ihm absorbiert und umgewandelt wird (man kann sich diesen Effekt allerdings auch mittels Fluoreszenzfiltern zu nutze machen, um blaues Licht von Dioden in grünes, rotes oder durch Kombination mehrer Filter in weißes Licht umzuwandeln).

Es sind allerdings Chromophore bekannt [12], die in Abhängigkeit von der sie umgebenden Matrix ihre Emission ändern können. Die Untersuchung dieses Effektes und seine Nutzung für Leuchtdioden steht im ersten Teil der Arbeit im Vordergrund. Darin wird auch gezeigt wie man durch innere Strukturierung (zum einen über phasenseparierte Blends zum anderen über mikrophasenseparierte Blockcopolymeren) Mischfarben bis hin zu einer fast weissen Emission erzeugen kann.

Zu 2)

Ein weiterer Teil der Arbeit befasst sich mit der Untersuchung von flüssigkristallinen Substanzen für die LED-Anwendung. Es handelt sich dabei um kolumnar-diskotische Systeme, die eine ungewöhnlich hohe Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen. Es konnte gezeigt werden, daß die Ladungsträgerbeweglichkeit stark vom Ordnungsgrad der kolumnaren Phase abhängt [14,15]. Da der Ordnungsgrad aufgrund der Vielzahl von bekannten diskotisch-kolumnaren Phasen sehr unterschiedlich gewählt werden kann, ist die Einstellung der Ladungsträgerbeweglichkeit über einen weiten Bereich möglich. Es ist daher von großem Interesse, das Potential dieser Substanzklasse als aktive Materialien und als Matrixpolymere in Bezug auf LEDs näher zu untersuchen. Alle Eigenschaften einschließlich der Ladungsträgerbeweglichkeit sind aufgrund der Orientierung der scheibchenförmigen Mesogene anisotrop. Es sollte dabei untersucht werden, ob auch die Orientierung der Kolumnen für die LED-Anwendung optimiert werden kann.

Zu 3)

Der dritte Teil der Arbeit befaßte sich konkret mit weiteren Verbesserungen von Leuchtdioden auf Basis diskotischer Materialien. Dabei stand der Aufbau von Mehrschichtanordnungen mit diskotischen Lochleitern, niedermolekularen Chromophoren und einem polymeren Elektronentransportmaterial im Vordergrund. Um derartig komplexe Strukturen zu realisieren, sollten die Dioden mittels Langmuir-Blodgett-Technik realisiert werden. Das Hauptaugenmerk richtete sich dabei auf eine weitere Optimierung von Einsatzfeldstärken und Quanteneffizienzen.

1.2 Aufbau und Funktionsweise organischer Leuchtdioden

1.2.1 Allgemeine Betrachtungen zu elektrolumineszenten Devices

Der schematische Aufbau einer organischen bzw. polymeren Leuchtdiode, mittels derer sich eine solche Elektrolumineszenz erzielen lässt ist in Abb. 1 dargestellt. Grundlage ist ein transparentes Substrat, bei dem es sich nicht nur um Glas, sondern auch um eine flexible Polymerfolie handeln kann. Diese ist im allgemeinen mit einer Anode aus ITO, einem transparenten Leiter mit einer hohen Austrittsarbeit, beschichtet. Die nächste Lage besteht aus dem organischen Emitter und ist typischerweise 100 - 200 nm dick. Als Kathode wird schließlich ein Metall mit möglichst niedriger Austrittsarbeit, meist Aluminium, Magnesium oder Calcium, aufgebracht. Dieser Aufbau wird als Einschichtanordnung bezeichnet.

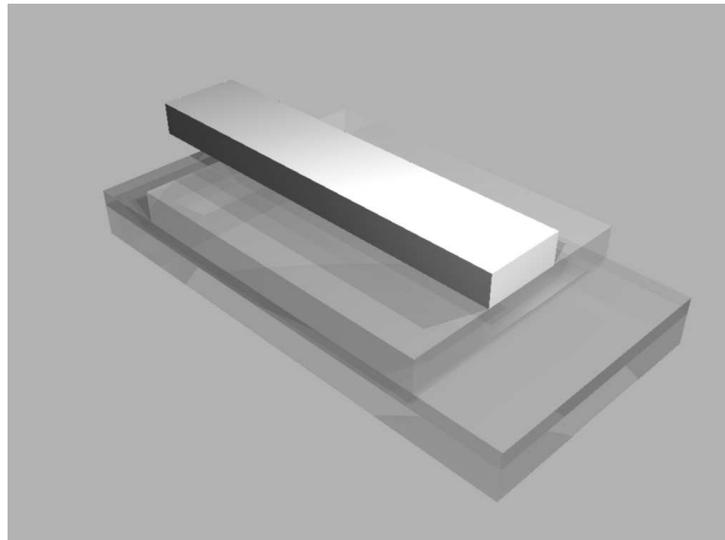


Abbildung 1: Aufbau einer Diode

Aus verschiedenen Gründen [4], die im folgenden noch genauer diskutiert werden, ist es allerdings sinnvoller, zu Zwei- oder besser Dreischichtanordnungen (s. Abb. 2) überzugehen. Bei Dreischichtanordnungen teilt sich die organische Schicht in einen Lochleiter, der auf die Anode aufgebracht wird, eine Rekombinationsschicht und eine Elektronenleiterschicht auf.

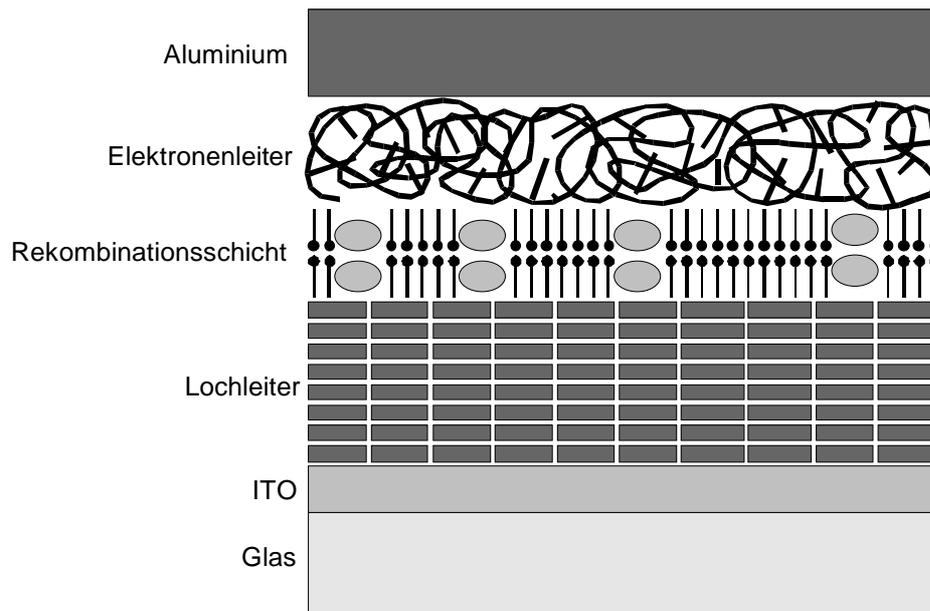


Abbildung 2 Dreischichtaufbau (schematisch)

Das Anlegen einer Spannung zwischen Anode und Kathode bewirkt eine Injektion von positiven und negativen Ladungsträgern, die sich unter dem Einfluß des elektrischen Feldes aufeinander zubewegen. Die Rekombination elektrischer Ladungen führt zur Bildung elektronisch angeregter Zustände, die im Falle strahlender Relaxation zur Elektrolumineszenz [13] führen.

Bei der EL kristalliner Halbleiter geht man vom Bändermodell aus, um die elektronischen Energieniveaus zu beschreiben. Hierbei ist das tieferliegende Valenzband unter Normalbedingungen vollständig besetzt, während das höherliegende Leitungsband unbesetzt ist. Durch Anlegen einer Spannung werden Elektronen in das Leitungsband und Löcher in das Valenzband injiziert. Rekombiniert nun anschließend ein Elektron mit einem Loch, so entsteht zunächst als angeregter Zustand ein Elektron-Loch-Paar, ein Exciton. Beim Zurückfallen in den energetischen Grundzustand kann nun ein Photon der Energie $E=h\nu$ emittiert werden, wobei E der Energieunterschied zwischen Valenz- und Leitungsband ist.

In Anlehnung an anorganische Halbleiter kann man zur Deutung der EL organischer Halbleiter das sogenannte Bändermodell benutzen. Man geht dabei davon aus, daß positive Ladungsträger in das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO), und negative Ladungsträger in das tiefste unbesetzte MO (LUMO) injiziert werden. Die Anwendbarkeit des Bändermodells auf Leuchtdioden, die molekular dotierte Polymere als aktive Schicht

besitzen, ist jedoch begrenzt, da es sich um amorphe Festkörper handelt, die keine Fernordnung besitzen. Die energetischen Zustände der Moleküle liegen deswegen lokalisiert, mehr oder weniger dicht beieinander vor. Aufgrund der guten Anschaulichkeit des Bändermodells wird es im folgenden dennoch für diese Systeme verwendet werden. Dabei ist zu beachten, daß oberhalb und unterhalb der Bänderkanten noch viele lokalisierte Zustände existieren, und die Bandlücke dem HOMO-LUMO Abstand der Moleküle entspricht.

1.3 Ladungsträgerinjektion

In Abbildung 3 ist ein Bändermodell für eine Einschicht-LED schematisches dargestellt, mit seiner Hilfe soll die Ladungsträgerinjektion veranschaulicht werden.

Die Überwindung der Barrierenhöhe Φ ist die Voraussetzung für eine Ladungsträgerinjektion. Die Barrierenhöhe entspricht dabei dem energetischen Abstand zwischen dem Fermi-Niveau E_F des Aluminiums und dem Niveau des Leitungsbandes E_L ebenso aber auch dem Abstand zwischen dem Fermi-Niveau E_F des ITOs und dem Valenzband E_V . Die Ladungsträger werden vom Elektrodenmaterial durch das angelegte elektrische Feld abgelöst und zunächst an der energetisch günstigeren Barrierenhöhe injiziert. Es werden also zuerst Löcher von der ITO-Elektrode injiziert. Diese wandern in Richtung der Gegenelektrode und bauen an der herstellungsbedingten Al_2O_3 -Schicht [16] eine Raumladungszone auf. Unter dem Einfluß der angelegten Spannung kommt es zum Verkippen der Bänder, wobei sich das Fermi-Niveau des Aluminiums und das Leitungsband-Niveau (LUMO) nähern und damit die Injektion der Elektronen auch leichter stattfinden kann.

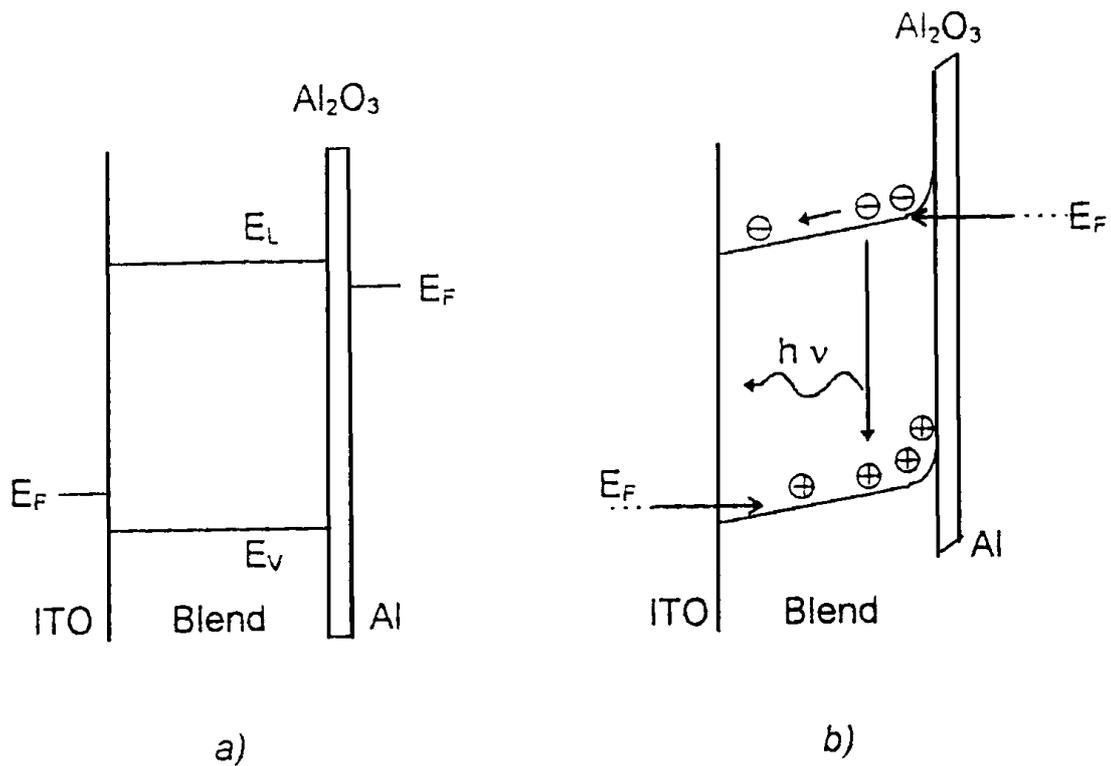


Abbildung 3 Bandschema eines ITO/Blend/Systems: a) ohne Kontakt und b) mit Kontakt. Es ist E_L : Niveau des Leitungsbandes, E_V : Niveau des Valenzbandes und E_F : Fermi-Niveau

Allerdings ist nicht nur die Höhe, sondern auch die Breite der Barriere von Bedeutung. Sie ist von der Neigung der Bänder und somit auch von der Feldstärke abhängig: Je größer die Feldstärke ist, desto schmaler wird die Barriere.

1.3.1 Ladungsträgertransport

Der Ladungsträgertransport innerhalb einer Polymermatrix mit fehlender Fernordnung findet auf diskreten Energieniveaus, den sogenannten Transportzuständen, statt die in eine Gauß-Verteilung aufspalten [17]. Die Gauß-Verteilung der Zustandsdichte eines Systems, die aufgrund einer energetischer und positioneller Unordnung entsteht, wird als DOS (**Density of States**) bezeichnet. In Abb. 4 ist sie als die größere der beiden Gaußkurven dargestellt.

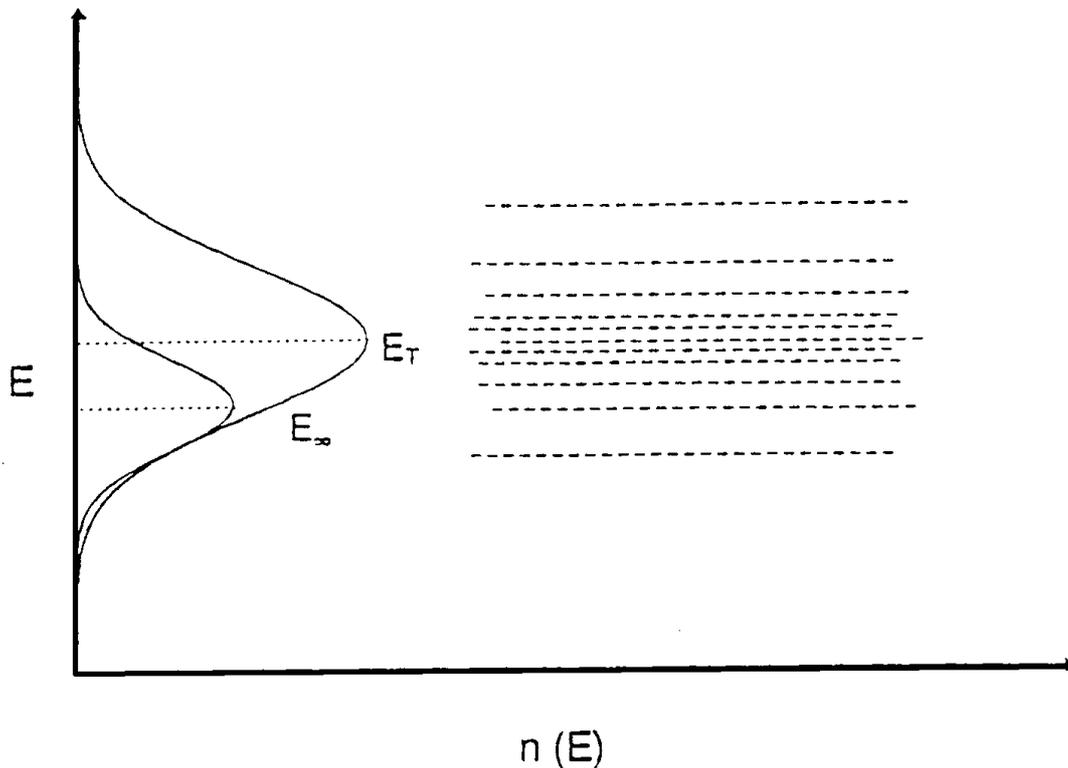


Abbildung 4 Schematische Darstellung der gaußverteilten Transportzustände, mit $n(E)$: Zustandsdichte, E_T : Energie bei der größten Dichte der Transportzustände, E_∞ : Energie bei der höchsten Dichte der besetzten Zustände

Injizierte Ladungsträger relaxieren so lange, bis sie Zustände besetzen, in deren Nachbarschaft keine energetisch günstigeren Möglichkeiten bestehen [17]. Die so besetzten Zustände entsprechen der ODOS-Verteilung (**O**ccupational **D**ensity of **S**tates)(kleinere Kurve in Abb.4).

Die Transportprozesse finden an der Stelle maximaler Zustandsdichte $n(E)$ statt. Die Energiedifferenz zwischen den größten Zustandsdichten E_T und E_∞ ist die zum Ladungsträgertransport nötige Aktivierungsenergie. Der Mechanismus des Ladungsträgertransportes wird als "hopping conduction" bezeichnet. Die Ladungsträger (Elektronen und Löcher) hüpfen also von einem Transportzustand zum nächsten.

1.3.2 Rekombination

Bei der Rekombination, dem Zusammentreffen von injizierten Elektronen und Löchern, kommt es zur Bildung von Excitonen [17]. Beim Zurückfallen eines Excitons vom energetisch angeregten Zustand zum Grundzustand kommt es zur Emission eines Photons entsprechender Energie.

Aufgrund der Spinstatistik ist die EL-Quantenausbeute (Verhältnis von emittierten Photonen zu injizierten Ladungsträgern) von organischen Leuchtdioden auf 25% beschränkt. Wird ein System durch Ladungsträgerinjektion aus dem Singulett-Grundzustand angeregt, dann entstehen angeregte Singulett- und Triplettzustände im Verhältnis 1:3. Da nur Singulett-Singulett-Übergänge zur Fluoreszenz beitragen, ergibt sich die maximale Quantenausbeute zu 25%. Triplett-Singulett-Übergänge sind spinverboten und verlaufen in der Regel strahlungslos.

Hauptverlustmechanismus in Bezug auf die Quantenausbeute ist, daß sich ein Großteil der Ladungsträger durch das Material hindurchbewegt und mit der jeweiligen Gegenelektrode strahlungslos rekombiniert. Wegen der größeren Beweglichkeit trifft dies hauptsächlich auf Löcher zu.

1.3.3 Mehrschichtanordnungen

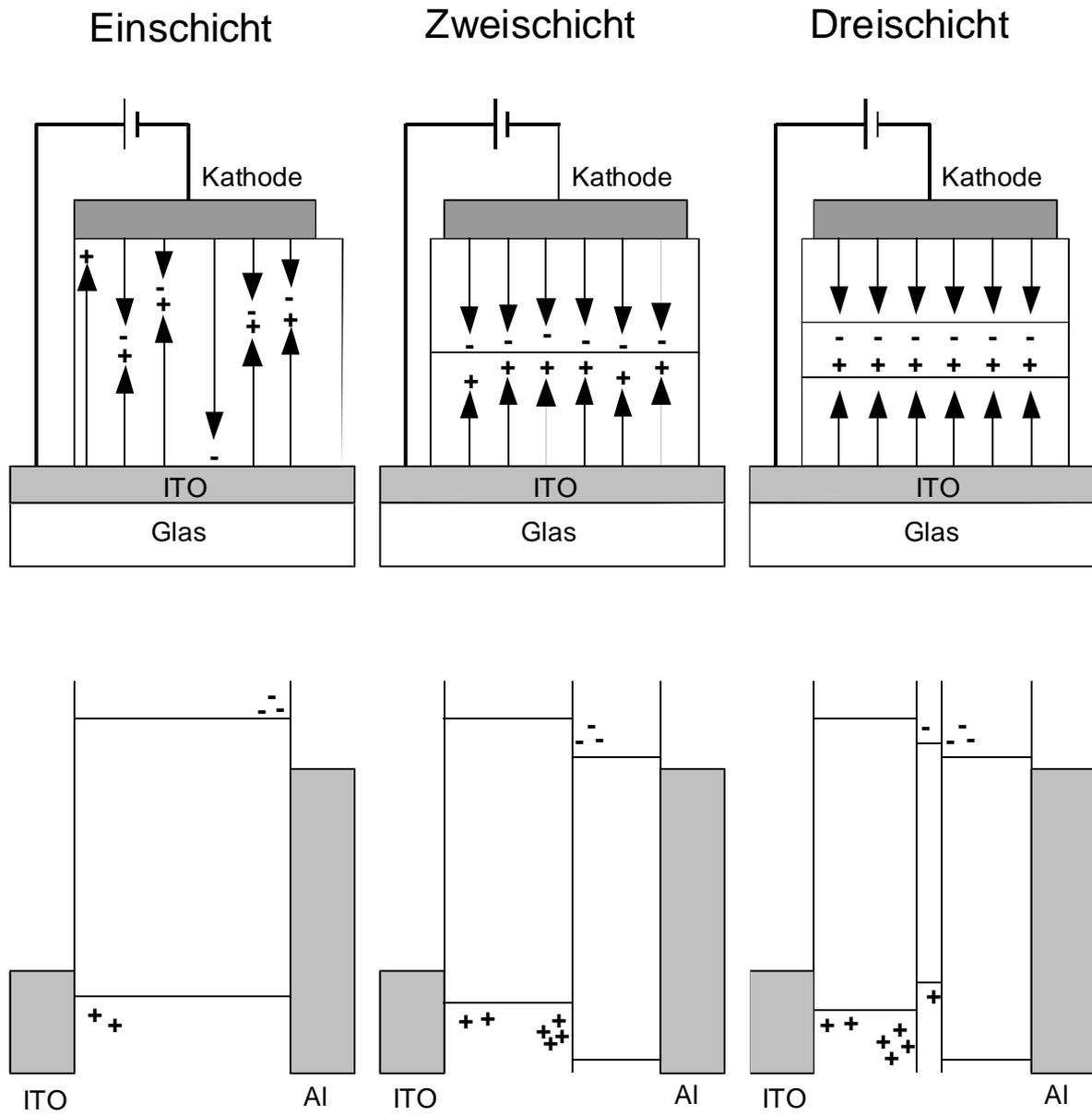


Abbildung 5 Vergleich von Ein-, Zwei- und Dreischichtanordnungen

Anhand von Abb. 5 sollen die Vorteile von Mehrschichtanordnungen aufgezeigt werden. Eines der Probleme, die bei Einschichtanordnungen auftreten, sind die unterschiedlichen Ladungsträgerbeweglichkeiten von Elektronen und Löchern. Da die Lochleitfähigkeit meist größer ist als die von Elektronen, verschiebt sich die Rekombinationsschicht stark zur Kathode. Dadurch werden nichtstrahlende Rekombinationen mit der Kathode bevorzugt. Weiterhin ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich während des Ladungstransports zwei unterschiedliche Ladungsträger treffen und rekombinieren, sehr gering. Eine Verbesserung ist ein Zweischichtaufbau, bei dem sich durch den Aufbau von inneren Grenzflächen Ladungsträger akkumulieren können [4]. Dies führt zu einer deutlich höheren Rekombinationsrate. Eine weitere Verbesserung ergibt sich durch die Verwendung von Dreischichtdioden, bei denen zwei Grenzschichten ausgebildet werden. Dies führt zu einer Ansammlung von Ladungsträgern an einer meist sehr dünnen Rekombinationsschicht. Dieser Aufbau bietet weiterhin die Möglichkeit, die Eigenschaften jeder Schicht einzeln zu optimieren, was für eine Einschichtanordnung unmöglich ist.

2 Experimenteller Teil

2.1 UV/VIS-Spektroskopie

Elektronische Übergänge in organischen Materialien aus Orbitalen mit bindenden oder nicht-bindenden Elektronen in leere, nicht-bindende oder anti-bindende Orbitale lassen sich mittels Absorption elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren oder ultravioletten Bereich nachweisen. Es finden dabei Übergänge zwischen diskreten Energieniveaus statt. Diesen Absorptionen sind Schwingungs- und Rotationsübergänge überlagert, was zu einer Verbreiterung der Absorptionsbande führt. Die von mir untersuchten Systeme bestehen ausschließlich aus konjugierten Systemen. Die Lage der niederenergetischsten Bande ist dabei meist dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang (HOMO-LUMO-Übergang) zuzuordnen. Durch Auswerten des UV/VIS-Spektrums erhält man so eine Information über die energetische Lücke zwischen dem HOMO- und LUMO-Niveau. Eine Möglichkeit die genaue Lage von HOMOs und LUMOs zu bestimmen, bietet die Cyclovoltammetrie. Für Mehrschicht-LEDs ist eine Kenntnis der genauen Lage dieser Orbitale von großer Bedeutung (wie weiter oben bereits erläutert).

Für die Messungen wurde das Spektrophotometer Lambda 9 der Firma Perkin-Elmer benutzt.

In Abb. 6 ist der Aufbau eines UV/VIS-Spektrometers schematische dargestellt.

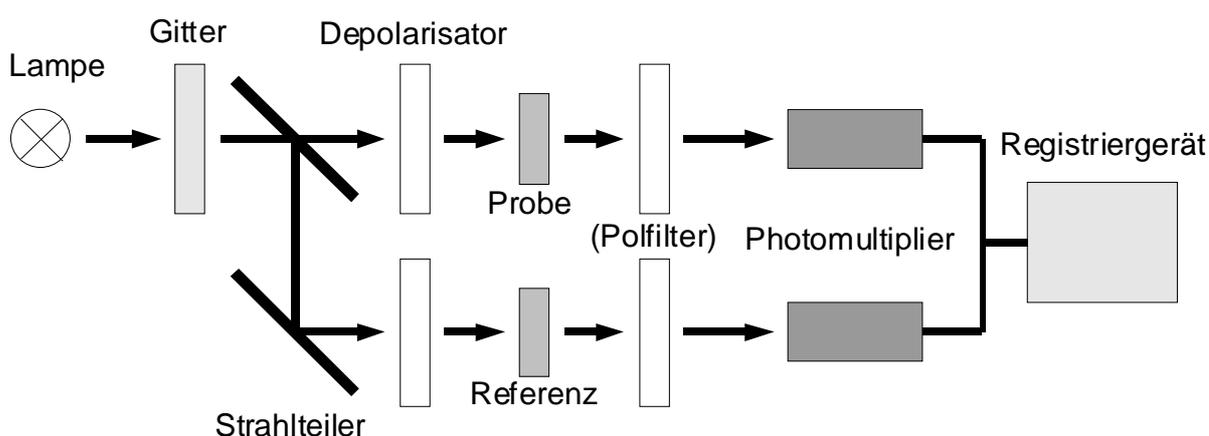


Abbildung 6 Schematischer Aufbau eines UV/Vis-Spektrometers

2.2 Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektroskopie diente zur Untersuchung der Photolumineszenz (PL) und Elektrolumineszenz (EL) der in dieser Arbeit vorgestellten Systeme. Die PL-Spektren sind den EL-Spektren in der Regel sehr ähnlich. Aufgrund der einfacheren Probenpräparation lassen sich PL-Spektren jedoch mit wesentlich geringerem Aufwand bestimmen. Üblicherweise wird daher das PL-Spektrum aufgenommen, welches Informationen über die Farbe der Emission einer künftigen LED liefert.

Die PL-Spektren wurden mit dem computergesteuerten Spektrofluorometer RF-1502 der Firma Shimadzu aufgenommen, das in Abb. 7 dargestellt ist.

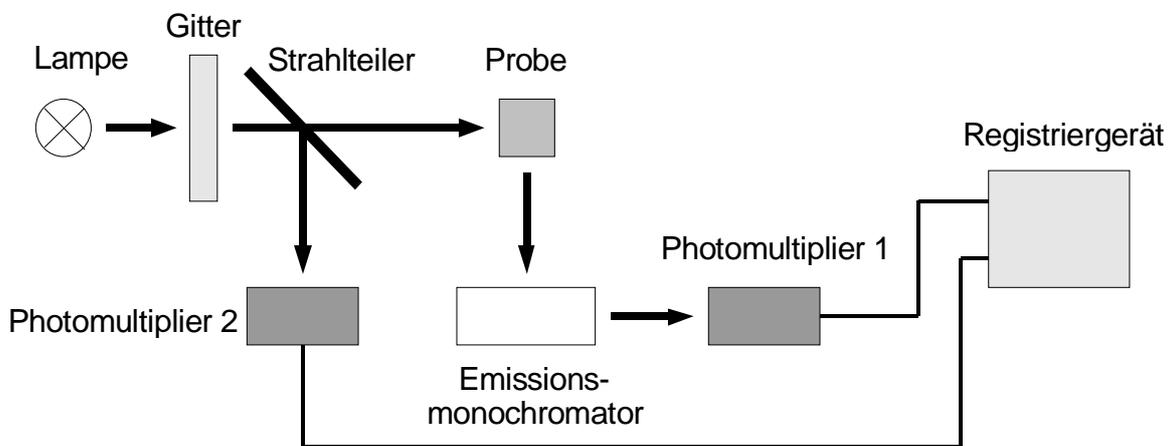


Abbildung 7 Schematischer Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers

An einem 55 mm x 55 mm Gitter wird das Licht der polychromatischen Lichtquelle gebeugt, und die gewünschte Anregungswellenlänge wird durch einen Spalt selektiert. Der Strahl wird dann im Falle fester Proben unter einem Winkel von 45° relativ zur Oberfläche eingestrahlt. Im Emissionsmonochromator, der rechtwinklig zum Anregungsmonochromator angebracht ist, wird das von der Probe emittierte Licht spektral zerlegt und vom Photomultiplier 2 detektiert. Die Xenonleuchte erzeugt eine sehr hohe Lichtintensität mit einem kontinuierlichen Spektrum. Da jedoch die Intensität stark schwankt, ergibt sich ein ungünstiges Signal-Rauschverhältnis. Um dieses zu verbessern und die Schwankungen zu kompensieren, ist zusätzlich der Monitor-Photomultiplier 2 eingebaut, der vor der Probe über einen Strahlteiler einen Teil des eingestrahlt Lichtes als Referenz detektiert.

Zur Messung der Elektrolumineszenz wurde lediglich die Detektionseinheit dieses Spektrofluorometers verwendet, wobei die Xenonlampe ausgeschaltet war. Die Dioden wurden so am Küvettenhalter angebracht, daß die EL in Richtung des Emissionsmonochromators abstrahlte. Mit einem Spannungsgerät wurden Gleichspannungen bis zu 30 Volt an die Dioden angelegt, und das Spektrum computergesteuert gemessen.

2.3 Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Apparatur zur Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinie bestand aus einem Funktionsgenerator (HM 8130 der Firma HAMEG), einem Verstärker und einem Speicher-Oszilloskop (TDS 420 der Firma Tektronix), mit dem die Daten ausgelesen wurden (siehe Abb. 8).

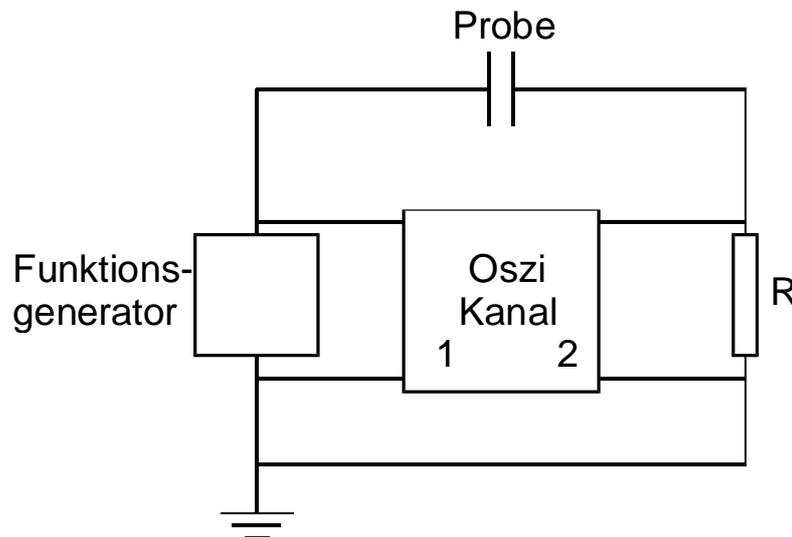


Abbildung 8 Schematischer Aufbau der Apparatur zur Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien

Mit dem Funktionsgenerator, der im Einzelschuß-Modus arbeitete, wurde ein rechteckiger Spannungspuls mit einer Breite von 500 ms vorgegeben. Da der Funktionsgenerator selbst nur eine Spannung von max. 10 Volt liefern konnte, wurde ein Verstärker nachgeschaltet (Verstärkungsfaktor $\times 5$). Der Strom I_D durch die Diode wurde mit einem Speicher-Oszilloskop als Spannungsabfall U_R über dem Widerstand R gemessen. Dabei wurde der Spannungsabfall mittels eines Oszilloskop bestimmt, und zwar jeweils am Ende des

Spannungspulses. Der zweite Kanal des Oszilloskopes nahm dabei die Gesamtspannung U_G über der Probe sowie den Widerstand R auf. Der Spannungsabfall über der Probe ist:

$$U_D = U_G - U_R = U_G - I_D R$$

Man erhält somit die nötigen Werte für eine Strom-Spannungs-Kennlinie.

2.4 Oberflächenprofilanalyse

Oberflächenrauigkeiten, -welligkeiten und Schichtdicken von festen Proben lassen sich bis in den Nanometerbereich mit Hilfe einer mechanischen Oberflächenprofilanalyse bestimmen. In der vorliegenden Arbeit wurde sie vornehmlich zur Bestimmung von Schichtdicken verwendet.

Dabei fährt eine Diamantnadel über die Oberfläche und tastet dabei ihr Profil ab. Die Auslenkungen der Nadel induzieren über einen kleinen Magneten, der am oberen Ende der Nadel befestigt ist, unterschiedliche Spannung in einer Spule. Diese werden durch einen Verstärker und einem A/D-Wandler in digitale Signale umgewandelt, von einem Rechner verarbeitet und als Meßdaten dargestellt. Für die Schichtdickenmessungen wurden die Proben mehrmals mit einem Skalpell eingeritzt. Jeder Ritz wurde anschließend zweimal mit der Nadel abgetastet, wobei sich die Tiefe eines Ritzes aus den Diagrammen bestimmen ließ. Die Mittelwerte wurden dann zur Berechnung der Feldstärken der Dioden verwendet, die sich zu $E = U/d$ berechneten.

Zur Oberflächenprofilanalyse wurde der Surface Profiler Detak³ST der Firma Veeco Instruments verwendet.

2.5 Differentialkalorimetrie

Phasenumwandlungen lassen sich über differentialkalorimetrische Messungen untersuchen. Dabei werden Wärmemengen detektiert, die die Substanz beim Aufheizen oder Abkühlen pro Zeiteinheit aufnimmt oder abgibt. Aus diesen Wärmemengen lassen sich dann Wärmekapazitäten (c_p) und Schmelzenthalpien bestimmen [18,19].

Die Messungen wurden an einer Mettler DSC 30 mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt:

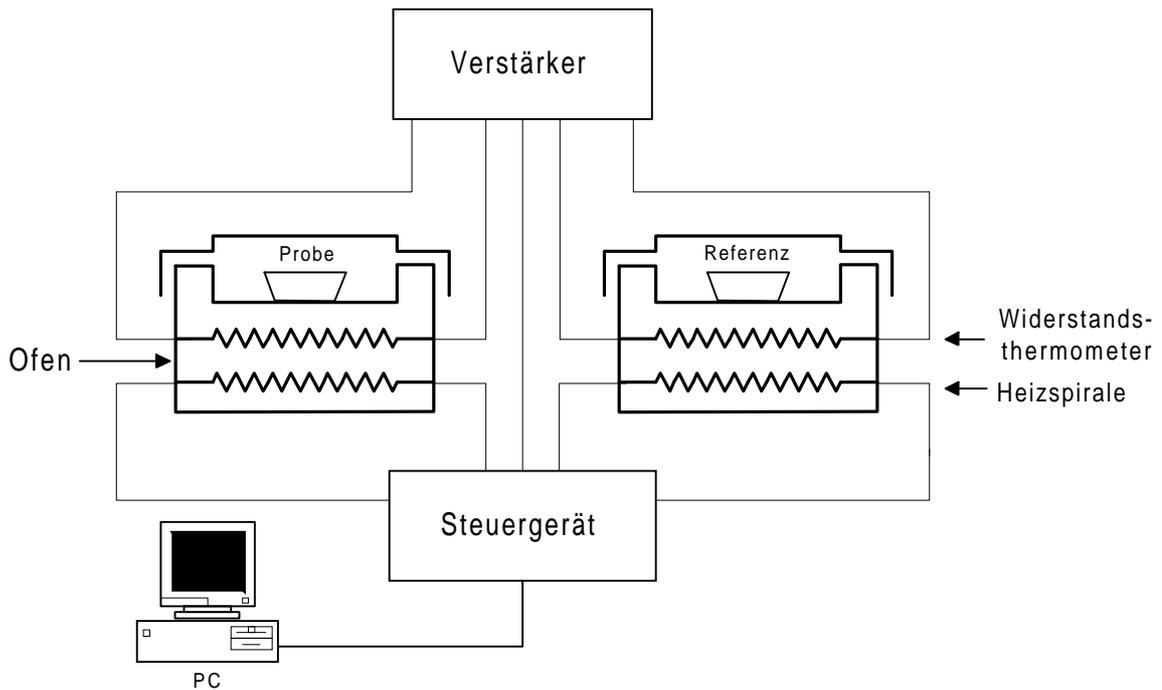


Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines DSC-Gerätes

Die Apparatur (Abb. 9) besteht aus zwei getrennt beheizbaren Öfen. In dem einen Ofen befindet sich ein kaltverschweißtes, leeres Aluminiumpfännchen als Referenz. Im anderen Ofen befindet sich ein ebenfalls kaltverschweißtes Aluminiumpfännchen, das etwa fünf bis zehn Milligramm der zu untersuchenden Substanz beinhaltet. Über die Widerstandsthermometer wird die Temperatur der beiden Öfen überwacht und mit Hilfe der Heizungen durch das Steuergerät immer so geregelt, daß die Temperaturdifferenz Null ist.

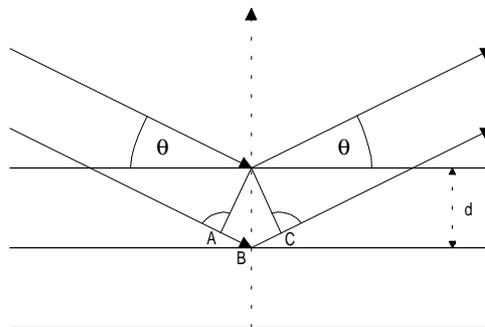
Die Stromdifferenz ist bei einer konstanten Heizrate (\dot{W}) proportional zu Δc_p :

$$\Delta c_p = \frac{\Delta \dot{Q}}{m_p \dot{W}} = \frac{\Delta I \cdot U}{m_p \dot{W}}$$

Durch die Differentialkalorimetrie ist es möglich, die Glastemperatur und die Schmelztemperatur zu bestimmen. Die Glastemperatur zeichnet sich durch eine Stufe im DSC aus [20,21], wobei der Wendepunkt der Glasstufe der Glastemperatur (T_g) entspricht. Die Schmelztemperatur entspricht dem Maximum des Schmelzpeaks und die Fläche des Schmelzpeaks der Schmelzenthalpie.

2.6 Röntgenbeugung

Zur Untersuchung der Struktur von polymeren oder flüssigkristallinen Filmen wurde die Röntgenstrukturanalyse eingesetzt [22]. Damit lassen sich periodische Strukturen mit Abmessungen im Bereich von einigen Ångström bis einigen Nanometern bestimmen. Dabei werden die Röntgenstrahlen an den Elektronenhüllen der Atome gestreut und treten in Interferenz. Konstruktive Interferenz tritt dann auf, wenn der Gangunterschied zwischen den verschiedenen Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der Röntgenstrahlen beträgt. Bei einer regelmäßigen Anordnung der Streuzentren ergeben sich daraus charakteristische Interferenzen der Röntgenstrahlung, die als Röntgenreflexe im Röntgendiffraktogramm beobachtet werden.



ABC: Gangunterschied, d: Braggabstand, θ : Streuwinkel

Abbildung 10: Streuung der Röntgenstrahlen am direkten Gitter

Beträgt der Gangunterschied ABC (s. Abb 10) ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, kommt es zu einer konstruktiven Interferenz und somit zum Auftreten eines Reflexes. Über die Braggsche Bedingung

$$\lambda = 2 \cdot d_{h,k,l} \cdot \sin \theta$$

$$\Rightarrow d_{h,k,l} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta}$$

lassen sich die Abstände d_{hkl} bestimmen (dabei ist n die Ordnung des Reflexes).

Tritt lediglich eine Nahordnung auf, die im Streudiagramm zu einem Halo führt, lassen sich Informationen über mittlere Abstände näherungsweise ermitteln:

$$d = \frac{1.25 \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta}$$

2.6.1 Weitwinkeldiffraktometrie

Zur Durchführung der Röntgenstreuexperimente wurde ein Weitwinkelgoniometer vom Typ D-5000 der Firma Siemens benutzt. Dabei wird eine Probe unter dem Winkel θ mit strichfokussierter Röntgenstrahlung bestrahlt. Die unter dem Winkel 2θ gestreute Strahlung wird mit einem Zählrohr detektiert. Von der Probe aus gesehen bilden einfallender und detektierter Strahl den gleichen Winkel θ mit der Netzebenenschar. Während der Messung wird nun die Probe so gedreht bzw. der Detektor so bewegt, daß Probe und Detektor sich jeweils immer in den Schnittpunkten von Goniometer- und Fokussierkreis befinden. Die nickelgefilterte Cu- K_{α} -Strahlung hatte bei jeder Messung eine Wellenlänge von 1.54 Å. Gemessen wurde im step-scan Betrieb mit Schrittweiten von $2\theta=0.025^{\circ}$ bis 0.1° . Alle Proben wurden auf Glas- oder ITO-Trägern präpariert.

2.6.2 Reflektometrie

Um Rauigkeit und Dicke der einzelnen Schichten einer LED sowie die innere Struktur der mittels Spin-coaten aufgetragenen Filme zu bestimmen, wurde die Methode der Röntgenreflektometrie eingesetzt. Basierend auf experimentellen Ergebnissen und entsprechenden Simulationen an mehrschichtigen Polymer/Metall-Strukturen konnte gezeigt werden, daß mit dieser Methode auch LEDs mit komplexem Aufbau charakterisiert werden können, ohne dabei beschädigt zu werden.

Abb. 11 zeigt die Reflexion eines einschichtigen Filmes auf einem Substrat.

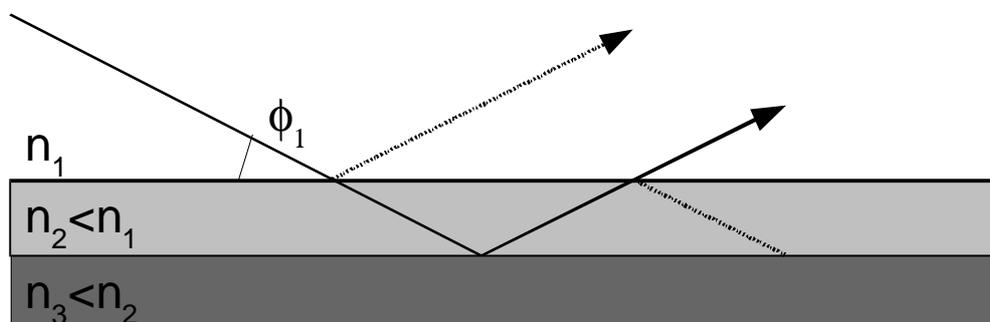


Abbildung 11 Schematische Darstellung der Reflexion an einem einschichtigen Film auf einem Substrat

Die Reflexion von Röntgenstrahlen an einer scharfen Grenzfläche kann durch die Fresnel-Gleichung und das Snells'sche Gesetz beschrieben werden [23]. Die Amplitude eines Strahles, der an einem einschichtigen Film auf einem Substrat reflektiert wird, berechnet sich nach:

$$r_f = \frac{(r_t + r_b \exp(2i\phi))}{1 + r_t r_b \exp(2i\phi)}$$

wobei r_t und r_b die Fresnel-Amplituden sind, die an der oberen bzw. unteren Grenzfläche reflektiert werden. Die Phase ϕ ist gegeben durch:

$$\phi = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) d (n_2^2 - n_1^2 \cos^2 \phi_r)^{-\frac{1}{2}}$$

mit d = Dicke des Filmes, n_1 , n_2 = Brechungsindices der beiden Medien und ϕ_1 = Einfallswinkel.

Die Amplitude r_f zeigt Modulationen. Die Filmdicke kann aus dem Abstand zwischen den Maxima der Amplituden im Röntgenreflektometrie-Diagramm berechnet werden [24]. Das Hinzufügen weiterer Filme führt zu weiteren Modulationen der Amplitude r_f , die im Prinzip analog zu dem oben beschriebenen Verfahren analysiert werden können. Diese Methode funktioniert allerdings bei mehrschichtigen Filmen nur dann, wenn sich die einzelnen Schichten in ihren Dichten unterscheiden. Der Unterschied in den Dichten darf jedoch nicht zu groß sein, da sonst entscheidende Charakteristika überdeckt würden.

Diese Methode bietet zusätzlich den Vorteil, daß man auch Informationen über die innere Struktur des Filmes erhalten kann.

Die Röntgenreflexionsmessungen wurden mit einem D-5000 Diffraktometer von Siemens durchgeführt, der mit einem Reflektometrie-Aufsatz ausgestattet war. Die Messungen wurden mit monochromatisierter Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung in einem Bereich von 0-7° durchgeführt. Es wurden unterschiedliche Schrittweiten von 0,002° bis 0,02° verwendet. Die Simulationen der erhaltenen Meßkurven wurden mit dem Programm REFSIM 1.0 durchgeführt [27].

2.7 Dielektrische Relaxationsspektroskopie

Dipolare Moleküle oder Molekülgruppen versuchen sich im elektrischen Feld auszurichten. Diese Bewegungen führen zu zeitabhängigen dielektrischen Größen. Die statische Dielektrizitätskonstante ist als Verhältnis der dielektrischen Verschiebung D zur Feldstärke E definiert:

$$D = \varepsilon \cdot E$$

Ein elektrisches Wechselfeld erzeugt nun eine komplexe dielektrische Verschiebung D^* . Die Dielektrizitätszahl ist dann ebenfalls komplex:

$$\begin{aligned}\varepsilon^* &= |\varepsilon| \cdot \cos\delta - i \cdot |\varepsilon| \cdot \sin\delta \\ \varepsilon^* &= \varepsilon' - i \cdot \varepsilon'' \\ \tan\delta &= \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\end{aligned}$$

Ein Maß für die durch molekulare Reibung dissipierte Wärmemenge ist $\tan\delta$ [26].

Über die Messung der dielektrischen Eigenschaften können Aussagen über molekulare Relaxationsprozesse gewonnen werden. Die dielektrische Verschiebung läßt sich auch als

$$\begin{aligned}D &= \varepsilon_0 \cdot E + P \\ \text{mit } P &= \varepsilon_0(\varepsilon - 1) \cdot E\end{aligned}$$

schreiben. Die Polarisation P setzt sich nun aus der Verschiebungspolarisation P_V und der Orientierungspolarisation P_O zusammen. Bei der Verschiebungspolarisation entsteht das induzierte Dipolmoment durch eine Verschiebung der Elektronen relativ zu den viel schwereren positiven Kernen. Diese Bewegung ist allerdings so schnell, daß sie im optischen Frequenzbereich abläuft. Bei der dielektrischen Relaxationsspektroskopie, deren Frequenzbereich in einem Bereich von 10^{-3} Hz bis 10^9 Hz liegt, läßt sich jedoch die Orientierungspolarisation, die ja vom permanenten Dipolmoment abhängig ist, detektieren. Die Beweglichkeit von Dipolen ist stark von der Frequenz des elektrischen Feldes und der Temperatur abhängig. Mit zunehmender Frequenz wird es für die Dipole immer schwieriger, sich vollständig mit dem Feld umzuorientieren, ihr Beitrag zur Polarisation nimmt daher ab.

Für den Fall, daß sich alle Dipole mit derselben Relaxationszeit τ_0 unabhängig voneinander bewegen, gibt Debye [27][28] eine einfache Beschreibung für den Verlauf von ε^* an :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_0}$$

Trägt man ε' , ε'' und $\tan\delta$ über dem Logarithmus der Frequenz auf, so zeigt sich im Dispersionsgebiet für ε' eine Stufe, die von einer statischen Dielektrizitätskonstante ε_s ($\omega=0$) auf einen kleineren Wert ε_∞ ($\omega \rightarrow \infty$) abfällt. Verlustfaktor ε'' und der Tangens des Verlustwinkels zeigen hingegen ein Maximum. Ob gemessene Relaxationen sich über die Debye-Formel auswerten lassen, läßt sich über die Cole-Cole-Auftragung [29] prüfen. Bei einer Debye-Relaxation ergibt sich bei einer Auftragung des Imaginärteils gegen den Realteil ein Halbkreis.

Polymere weisen meist nicht eine einzige Relaxationszeit sondern eine Verteilung von Relaxationszeiten auf [26]. Die Relaxationszeitverteilung ist in diesem Fall im allgemeinen nicht nur verbreitert sondern auch asymmetrisch. Diese Relaxationen lassen sich meist sehr gut über die empirische Havriliak-Negami-Gleichung [30][31] beschreiben:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha})^\beta}$$

Die Relaxationszeitverteilung hat nun folgende Form:

$$G(\ln \tau) = \frac{(\tau / \tau_0)^{\beta(1-\alpha)} \cdot \sin \beta \Theta}{\pi \left[(\tau / \tau_0)^{2(1-\alpha)} + 2 \cdot (\tau / \tau_0)^{(1-\alpha)} \cdot \cos \pi(1-\alpha) + 1 \right]^{\beta/2}}$$

mit $\Theta = \arctan \left[\frac{\sin \pi(1-\alpha)}{(\tau / \tau_0)^{(1-\alpha)} + \cos \pi(1-\alpha)} \right]$

Der Parameter α ($0 \leq \alpha \leq 1$) beschreibt die symmetrische Verbreiterung. Er wird dabei umso größer, je breiter die Relaxationszeitverteilung ist. Der Parameter β ($0 \leq \beta \leq 1$) hingegen, der die asymmetrische Verbreiterung beschreibt, wird umso kleiner, je asymmetrischer die Verbreiterung der Relaxationszeitverteilung ist. Das Maximum der Verteilungsfunktion ist nun nicht τ_0 , sondern zu höheren Frequenzen verschoben.

Die Hauptrelaxationszeit τ_0 hängt, ebenso wie die Relaxationszeitverteilung, von der Temperatur ab. Die Verschiebung folgt bei rein thermisch aktivierten Prozessen einem Arrheniusgesetz [32]:

$$\ln \frac{\tau_2}{\tau_1} = -\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Bei kooperativen Prozessen, wie beispielsweise der Glasrelaxation, ist oft keine konstante Aktivierungsenergie vorhanden, da die Aktivierung hier durch die Zunahme des freien Volumens erfolgt. Die Verschiebung der Hauptrelaxationszeit wird dann durch die Williams-Landel-Ferry-Gleichung beschrieben [16]:

$$-\log \frac{\tau_2}{\tau_1} = \log \frac{v_2}{v_1} = \frac{C_1(T_2 - T_1)}{C_2 + T_2 - T_1}$$

C_1 und C_2 sind "universelle Konstanten", die im allgemeinen die Werte $C_1=17$ und $C_2=52$ K annehmen.

Die Relaxationen, die an den Glasübergang gekoppelt sind, nennt man im allgemeinen α -Relaxationen, da meist bei höheren Temperaturen keine weiteren Relaxationen mehr auftreten. Bei vielen Polymeren treten unterhalb T_G Sekundärrelaxationsprozesse auf, die dann mit β und γ bezeichnet werden. Es handelt sich hierbei nicht um großräumige Bewegungen wie bei den α -Relaxationen, sondern um nur um Bewegungen eines Teils des Moleküls.

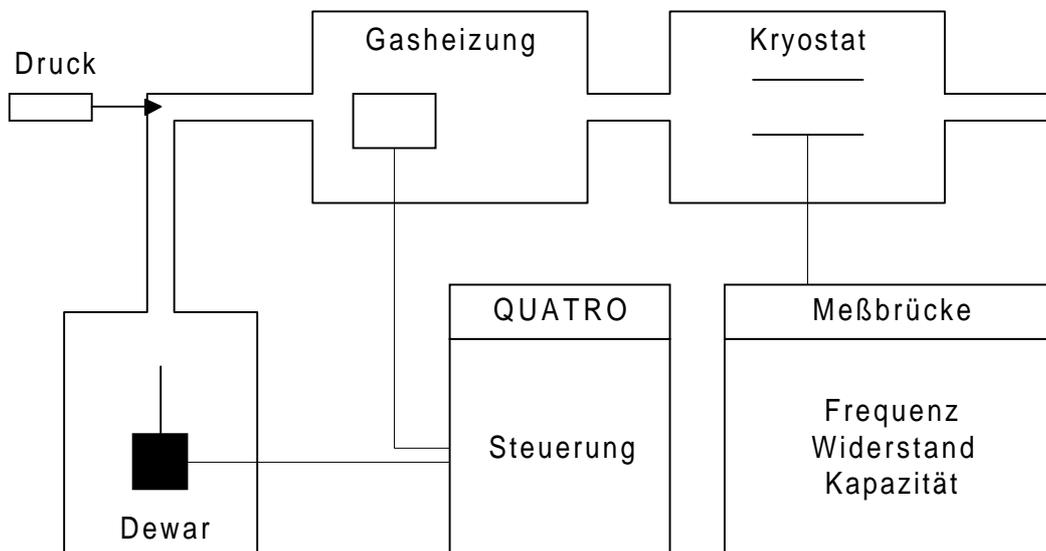


Abbildung 12 Schematischer Aufbau der DK-Meßapparatur

Bei dem von mir verwendeten Versuchsaufbau (Abb. 12) handelt es sich um eine Anlage, die von der Firma Novocontrol hergestellt wurde. Die automatisch abgleichende Impedanzbrücke 4284A der Firma Hewlett Packard bestimmt in Abhängigkeit der

Frequenz Widerstand und Kapazität der Probe, die als Dielektrikum zwischen zwei Kondensatorplatten liegt. Die Probe wird in einem Stickstoffstrom, der durch Verdampfen von flüssigem Stickstoff erzeugt wird, temperiert. Der Stickstoff strömt mit einem kontrollierten Druck über eine Widerstandsheizung. Seine Temperatur wird sowohl an der Heizung als auch am Kryostaten der Probe kontrolliert. Die Temperatur wird so in einem Bereich von $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ während der Messung konstant gehalten. Das Gerät kann einen Temperaturbereich von -170°C bis $+200^{\circ}\text{C}$ abdecken. Der Frequenzbereich reicht von 20 Hz bis 1 MHz.

2.8 Monolayer und Langmuir-Blodgett Technik [33,34]

2.8.1 Eigenschaften und Präparation von Monolayern

Monomolekulare Schichten werden durch Spreiten einer verdünnten Chloroform-Lösung (meist 1mM) auf die Subphasenoberfläche (meist Wasser) gebildet (Abbildung 13). Nachdem das Lösungsmittel verdunstet ist, was wenige Minuten dauert, befinden sich die Moleküle in einer zweidimensionalen „Gasphase“. Es existieren keine Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen, wie dies auch in einer dreidimensionalen Gasphase der Fall ist. Wird nun die dem Monolayer zur Verfügung stehende Wasseroberfläche stetig durch Bewegen einer Barriere verringert, kommen sich die Moleküle näher, und Wechselwirkungen treten auf. Dies führt letztendlich über eine flüssig expandierte und eine flüssig kondensierte Phase zu einem festen Film, der sich durch differenzierte optische Eigenschaften auszeichnet. So kann man z.B. optische Anisotropien beobachten, die durch unterschiedliche Brechungsindizes oder durch Domänen unterschiedlicher Orientierung im Monolayer hervorgerufen werden (s. Abschnitt über Brewster-Winkel-Mikroskopie).

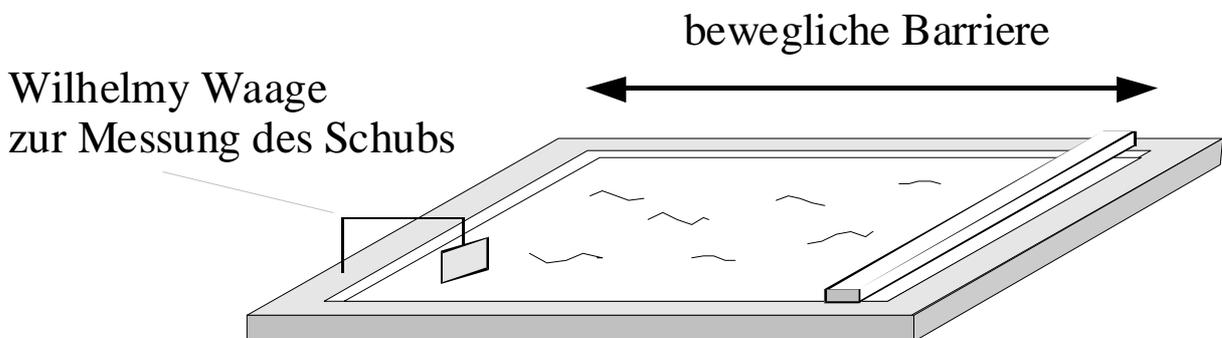


Abbildung 13 Schematische Darstellung eines LB-Trogs

Die unterschiedlichen Phasen, die Monolayer ausbilden, können in Anlehnung an die Nomenklatur für smektische Phasen charakterisiert werden. So wird zum Beispiel die Phase eines hochkomprimierten Films, in dem die Moleküle dicht gepackt sind, als S-Phase bezeichnet. Diese Phase ist im Brewster-Winkel-Mikroskop (s. dort) als homogener Film ohne optische Anisotropien erkennbar und wird auch als Hochschubphase bezeichnet.

Hoch geordnete Monolayer werden durch amphiphile Moleküle gebildet, welche durch ihre hydrophile Kopfgruppe auf der Wasseroberfläche verankert sind. Die hydrophoben Teile der Moleküle werden während der Kompression des Monolayers von der Wasseroberfläche weggedrückt. Zur Charakterisierung der Monolayer an der Wasser/Luft-Grenzfläche wird die Änderung der Oberflächenspannung des Wassers, im folgenden als Schub bezeichnet, gegen die zur Verfügung stehende Fläche pro Molekül aufgezeichnet. Der Schub wird in mN/m gemessen.

Oberflächendruck (Schub) : $\Pi = \sigma_0 + \sigma_F$

σ_0 : Oberflächenspannung des reinen Wassers

σ_F : Oberflächenspannung der filmbedeckten Oberfläche

Aus der daraus resultierenden Schub/Flächen-Isotherme können Phasenübergänge während der Kompression und deren Ordnung entnommen werden. Als Beispiel eines amphiphilen Moleküls sei hier Eicosylamin genannt, dessen hydrophobe Kohlenwasserstoffketten im komprimierten Zustand des Monolayers senkrecht zur Wasseroberfläche stehen und somit Van-der-Waals Wechselwirkungen voll ausgebildet werden. Diese dicht gepackten Monofilme können mithilfe der Langmuir-Blodgett- Technik auf feste Substrate übertragen werden. Dabei werden die Substrate, im hier vorliegenden Fall mit ITO beschichtete Glasträger, senkrecht in die mit dem Monolayer beschichtete Wasseroberfläche ein- bzw. durch die Oberfläche ausgetaucht (s.Abbildung 14). Eicosylamin wurde als Matrixmolekül für das Chromophor TSA verwendet, da es unmöglich war, reines TSA zu übertragen. Die Mischung von TSA mit Eicosylamin im Verhältnis 1 zu 5 bildete einen stabilen Film an der Wasseroberfläche, der zudem noch sehr gute Übertragungseigenschaften aufwies (Schub/Flächen-Isotherme des Mischfilms in Abbildung 15). Die Übertragung des Mischfilms erfolgte bei einem Schub von 40 mN/m, wobei sich der Monolayer in der festen Phase befand (als S-Phase in der smektischen Nomenklatur bezeichnet). Der bereits mit spin-gecoatetem Pivaloat beschichtete ITO-Träger hatte eine hydrophobe Oberfläche, wodurch die hydrophobe Übertragungsmethode notwendig wurde. Dazu wurde der TSA/Eicosylamin-Mischfilm auf einen Schub von 40 mN/m komprimiert und auf konstantem Schub gehalten. Dann wurde der ITO/Pivaloat-Träger senkrecht durch die Oberfläche eingetaucht, so daß die hydrophoben endständigen Kohlenwasserstoffgruppen des Eicosylamins auf dem ebenfalls hydrophoben Pivaloat haften blieben. Nachdem der Träger fast vollständig eingetaucht war, wurde er mit der gleichen Geschwindigkeit von ca.

1 cm/min. wieder durch die Monolayer-Oberfläche ausgetaucht (Abbildung 14). Erneut wurde dabei eine Monoschicht des Mischfilms übertragen, jedoch richteten sich die hydrophilen Amin-Kopfgruppen nach innen. Der hydrophobe Kohlenwasserstoffteil war nach außen gerichtet, sodaß der Träger trocken und ohne Haftwasser austauchte.

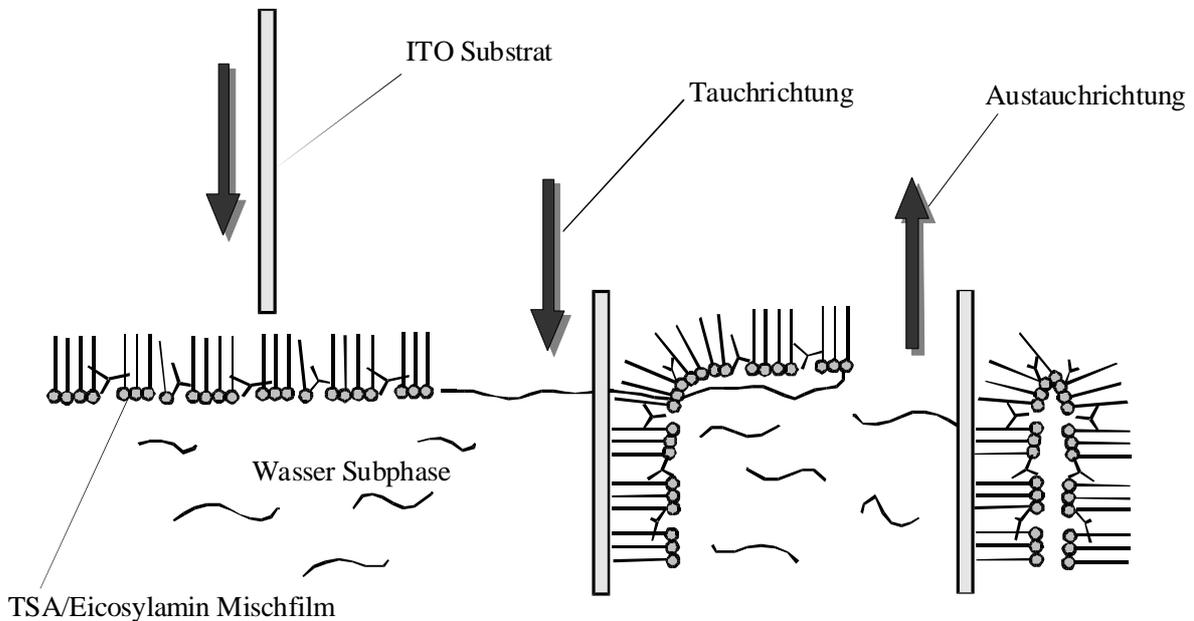


Abbildung 14 Übertragung monomolekularer Filme

Aufgrund des nur gering erhöhten Flächenbedarfs pro Molekül im Mischfilm (s. Schub/Flächen-Isotherme), verglichen mit dem des reinen Eicosylamins, kann man annehmen, daß das Eicosylamin zwischen die Stilbenarme des TSA eingebaut wurde. Grenzflächenpotential-Messungen, die hier nicht im Näheren beschrieben werden, zeigten ein unverändertes Potential des Mischfilms im Vergleich zum reinen Eicosylamin-Film. Daraus folgt eine planare Anordnung des TSA im Monolayer, die sich auch während der Kompression nicht verändert. Die im Brewster-Winkel-Mikroskop beobachtbaren Morphologien wiesen auf eine Mischung auf molekularem Niveau hin.

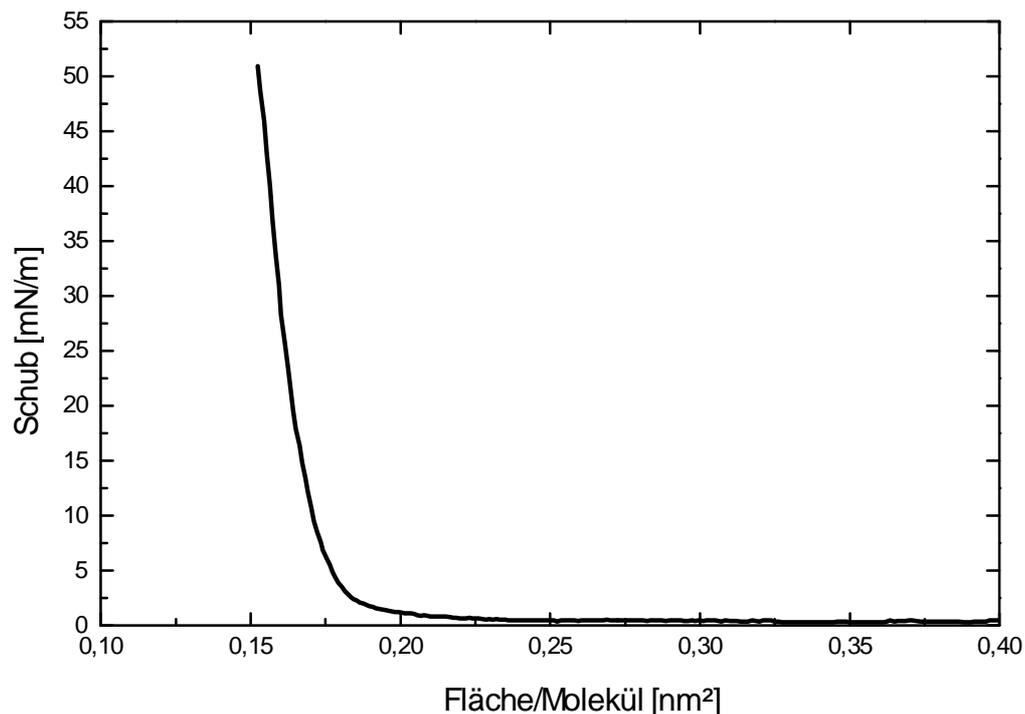


Abbildung 15 Schub/Flächen-Isotherme von TSA/Eicosylamin

2.8.2 Monolayer im Brewster-Winkel-Mikroskop

Durch die Bestimmung der Schub/Flächen-Isothermen läßt sich nicht definitiv feststellen, ob es sich um einen homogenen Film handelt, dessen Moleküle sich alle in derselben Phase befinden, oder ob es sich um Phasenkoexistenzgebiete handelt, in denen mindestens zwei Phasen nebeneinander vorliegen. Eine geeignete Methode, dies sichtbar zu machen, ist die Brewster-Winkel-Mikroskopie.

Das Prinzip wurde schon Mitte letztes Jahrhundert von Brewster entdeckt, dessen Gesetz ursprünglich lautete:

Das unter dem Brewster-Winkel auf ein transparentes Medium fallende Licht wird als vollständig s-polarisiertes Licht in einem Winkel von 90° gegenüber dem einfallenden Licht reflektiert.

In der Praxis bedeutet dies, daß das unter dem Brewster-Winkel auf ein transparentes Medium einfallende p-polarisierte Licht zwar gebrochen, aber nicht reflektiert wird. Die Bedingung für den Brewster-Winkel hängt dabei von den Brechungsindizes der beiden

Medien um die Grenzfläche ab, wobei man immer vom optisch dünneren (Brechungsindex n_0) ins optisch dichtere Medium (n_1) geht.

$$\text{Brewster Gesetz: } \tan \alpha = \frac{n_0}{n_1} \quad \alpha : \text{Brewster-Winkel}$$

Für Wasser beträgt dieser Brewster-Winkel 53° . Dies ergibt sich aus den Brechungsindizes für die Umgebungsluft (meist Luft) und der Subphase. Spreitet man an der Wasser/Luft-Grenzfläche einen monomolekularen Film, der einen von beiden Medien (Luft und Wasser) verschiedenen Brechungsindex besitzt, so sieht man die Reflexion an der Monolayer/Luft-Grenzfläche und die an der Monolayer/Subphasen-Grenzfläche, da für den Monolayer die Brewster-Bedingung nicht mehr erfüllt ist. Beide reflektierten Strahlen überlappen sich räumlich nicht, deshalb kann man sie getrennt betrachten. Abbildung 16 zeigt das Prinzip des Brewster-Winkel-Mikroskops. Analog zu Wasser ist auch die Betrachtung von Monolayern auf Glas und ITO möglich. Für Glas beträgt der Brewster-Winkel 56° .

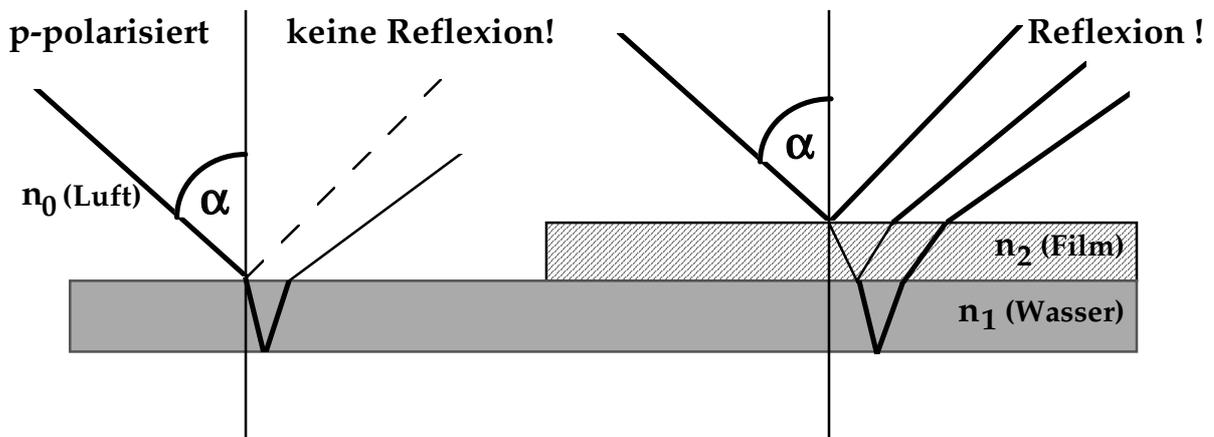


Abbildung 16 Prinzip der Brewsterwinkelmikroskopie

Für unseren Aufbau wurde als Lichtquelle ein Coherent Innova 70 Spectrum Laser verwendet, der durch seine hohe Leistung (0,5 W) eine optimale Ausleuchtung ermöglichte. Bringt man in den Strahlengang des reflektierten Lichtes von der Luft/Monoschicht-Grenzfläche eine optische Linse, die den Strahl aufweitet, und dahinter eine CCD-Kamera, so ist eine Abbildung der zweidimensionalen Struktur des Monofilms auf der Subphasen- bzw. Glasoberfläche zu sehen. Dadurch ist es möglich, Ordnungsphänomene der

unterschiedlichsten Art sichtbar zu machen und Phasenübergänge und andere dynamische Prozesse direkt zu beobachten. Eine Auflösung von $4\ \mu\text{m}$ ermöglicht die Beobachtung von Domänenbildung innerhalb des Monolayers. Setzt man zwischen Linse und Kamera einen zweiten Polarisator (Analysator), kann man durch Drehen desselben in seiner Position relativ zum Polarisator eine Orientierungsordnung, die sich durch optische Anisotropie auszeichnet, feststellen.

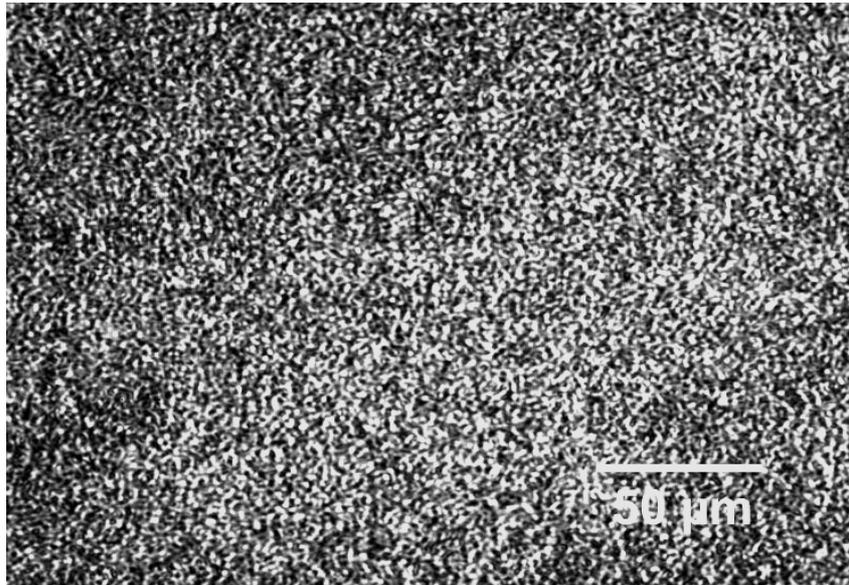


Abbildung 17 BAM-Aufnahme von 1:5 TSA/EA auf ITO

Abbildung 17 zeigt einen mit dem TSA/Eicosylamin beschichteten Träger. Die Kontraste zwischen hellen und dunklen Bereichen wurden durch Drehen des Analysators sichtbar gemacht und konnten invertiert werden. Diese optische Anisotropie lässt sich auf eine Mikrostrukturierung innerhalb der Monoschicht zurückführen. Der reine Eicosylaminfilm zeichnet sich durch eine optisch isotrope Phase aus, die Mikrostrukturierung ist also auf das Mischen mit dem Chromophor TSA zurückzuführen. Die Eicosylamin-Moleküle stehen zwischen den Stilbenarmen des TSA, was zu einer weniger dichten Packung der Alkylketten führt. Für diese besteht folglich die Möglichkeit, durch eine Kippung (den sog. Tilt) der Kohlenwasserstoffketten Domänenstruktur auszubilden, die dann zur optischen Anisotropie führt. Bereiche gleicher Helligkeit bedeuten hier dieselbe Neigungsrichtung der Moleküle in der Domäne. Als gutes Instrument eignet sich die Brewster-Winkel-Mikroskopie zudem zur Überprüfung der Stabilität der Monolayer auf der Subphase und zur Kontrolle der Homogenität der übertragenen Schichten auf dem Substrat.

2.9 Probenpräparation

Für die Herstellung der Filme wurden 1%ige Lösungen aus Matrixpolymer oder Diskot und Chromophor in Chloroform hergestellt. Einzige Ausnahme waren Lösungen, die Polynorbornen (PN) enthielten, für die eine Mischung aus Chloroform und o-Dichlorbenzol als Lösungsmittel verwendet wurde. Die Lösungen wurden immer frisch angesetzt, da sie sich bei längerem Stehenlassen dunkel färbten (wahrscheinlich durch eine Reaktion mit Luftsauerstoff). Alle benutzten Lösungsmittel besaßen eine Reinheit von mindestens 99% (HPLC-Grade). Die fertigen Lösungen wurden durch einen Spritzenfilter mit einer Porenweite von 0,2 µm gefiltert, um eventuell nicht gelöste Anteile und Staubpartikel zu entfernen.

Die Proben für die PL-Messungen wurden durch Spincoaten als dünne Filme auf Quarzsubstrate aufgeschleudert. Bei diesem Verfahren wird die Lösung mit einer Pipette auf das Substrat aufgebracht, welches sich auf einem Drehteller befindet, der anschließend in Rotation versetzt wird. Durch die Zentrifugalkräfte wird der größte Teil der Lösung vom Substrat entfernt. Der verbleibende Rest wird infolge des hohen Dampfdruckes des Lösungsmittels zu einem dünnen Film gezogen.

Bei den hier verwendeten 1%igen Lösungen, einer Rotationsgeschwindigkeit von 2000 U/min sowie einer Rotationsdauer von 10 s wurden Filme mit einer reproduzierbaren Schichtdicke von ca. 100 nm hergestellt.

Für die Herstellung der Dioden wurden Glassubstrate, die mit einer 25 nm dicken ITO-Schicht (Indium-/Zinnoxid im Verhältnis 78 : 22) versehen waren, auf eine Größe von 1,5 x 2,5 cm zugeschnitten. Auf diese Weise wurden nur Einschicht-LEDs (Mehrschichtanordnungen s. Kapitel 5.6) angefertigt. Sie besitzen eine Sandwich-Anordnung, in der sich das zu untersuchende Material als dünner Film zwischen ITO und einer Aluminiumelektrode befindet.

Ungefähr ein Drittel der ITO-Fläche wurde mit Zinkpulver und halbkonzentrierter Salzsäure weggeätzt. Dabei wurde die zu schützende Fläche mit Klebtreifen abgedeckt und die restliche Fläche mit einem zähen Brei aus Zinkpulver und Wasser bestrichen. Anschließend wurden ein paar Tropfen halbkonzentrierter Salzsäure aufgetropft, wobei eine starke Reaktion einsetzte. Nach kurzer Zeit konnte das Gemisch mit Wasser abgespült werden.

Die auf diese Weise vorbereiteten Substrate wurden zunächst im Ultraschallbad und dann mit Aceton gereinigt. Danach wurden auf diese Substrate mittels Spin-Coaten dünne Filme aufgebracht, die bei 100°C im Vakuumofen 1 h getrocknet wurden.

Nachdem die Filme getrocknet waren, wurden sie in eine Edwards-Apparatur zum Aufdampfen von Metall gegeben. Bei einem Druck von 9×10^{-6} mbar wurde ein Stück Aluminiumdraht, der sich in einer Wolframspirale befand, verdampft, wobei eine ca. 100 nm dicke Aluminiumelektrode entstand. Die Form der Elektrode war durch eine Maske vorgegeben und hatte eine Fläche von 15 mm².

Dünne Kupferdrähte wurden mit einem 2-Komponenten-Silberleitkleber (E-Solder 3021 der Firma EPOXY Produkte GmbH+Co.Vertr.KG) auf die Aluminiumelektrode (und zwar über dem abgeätzten Teil des ITO) und direkt auf das ITO aufgeklebt. Damit ein möglichst guter Kontakt zum ITO gewährleistet war, wurde an einer Ecke der Diode der dünne Film mit etwas Lösungsmittel entfernt. Der Kleber wurde 3 h bei 80°C getrocknet.

Das Abätzen der ITO-Schicht verhindert einen möglichen Kurzschluß zwischen Aluminium und ITO-Elektrode durch den Kleber. Es besteht nämlich die Gefahr, daß der Kleber den Polymerfilm zum Teil anlöst oder, sollte dieser sehr porös sein, sogar durch ihn hindurchdiffundiert.

3 Chromophore

Alle in dieser Arbeit verwendeten und untersuchten Chromophore basieren auf einem Stilbengrundgerüst. Sie können deswegen als Modellsubstanzen für PPV (Abb.18) und seine Derivate dienen. PPV ist ein Polymer mit vollständig konjugierter Kette, das wie Tristilbenamin Phenylenvinyleneinheiten als Strukturelement besitzt. PPV und seine Derivate sind seit den Arbeiten von Friend et. Al. [35-39] zu den wohl meistuntersuchten Polymeren für die LED-Anwendung geworden.

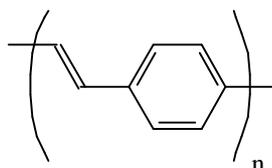


Abbildung 18 Poly-(1,4-phenylenvinyl) (PPV)

Problematisch an PPV ist allerdings, außer den zum Teil recht aufwendigen Synthesen, daß es nahezu unlöslich ist. Daraus ergeben größte Probleme bei der Präparation von Dioden. Zwar läßt sich durch die Einführung lateraler Substituenten die Löslichkeit erhöhen, dann ist allerdings der synthetische Aufwand beträchtlich. Auch die Darstellung mittels CVD-Techniken (Chemical Vapor Deposition) ist recht aufwendig [10]. Außerdem können strukturelle Defekte in der Polymerkette oder schwer zu entfernende Verunreinigungen Materialeigenschaften wie thermische und elektrische Stabilität und Quanteneffizienzen stark beeinträchtigen. Aus diesen Gründen hat die Verwendung von niedermolekularen Substanzen, die mit Polymeren gemischt werden können, einige Vorteile¹. Diese Vorteile und die Eigenschaften der von mir verwendeten Chromophore werden im folgenden näher erläutert.

¹ Die Vorteile dieser Materialien liegen dabei unter anderem auch in der Möglichkeit kostengünstige Standardpolymere als Matrix zu verwenden, so daß nur geringe Mengen der teureren Chromophore verwendet werden müssen.

3.1 Materialien

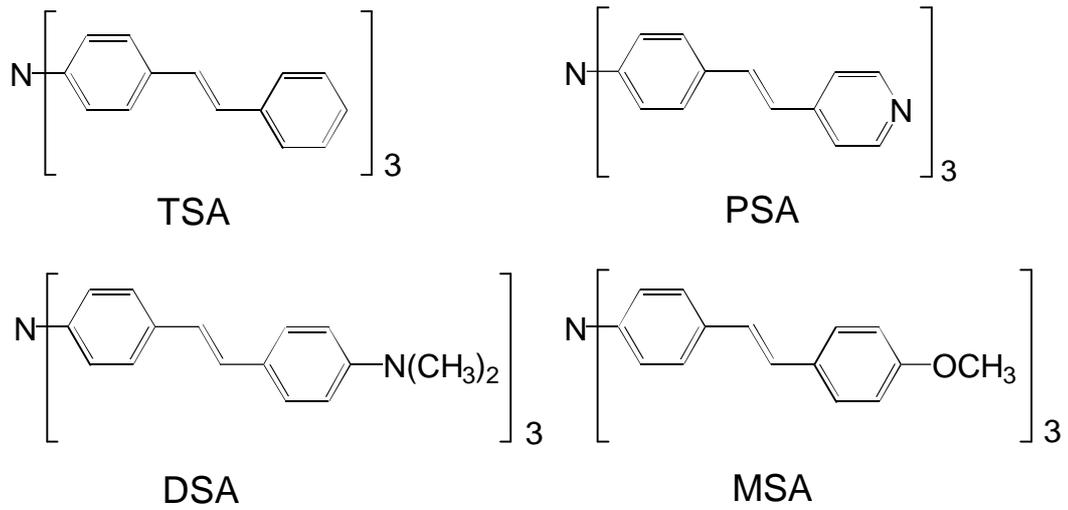


Abbildung 19 Tristilbenaminchromophore



Abbildung 20 Höchstes besetztes Orbital von TSA

Es handelt sich bei den von mir untersuchten Chromophoren, wie in Abb. 19 gezeigt, um Trisstilbenamin und drei seiner Derivate. Semiempirisch-quantenmechanische Rechnungen zeigen für alle Derivate (s. Abb. 20) ein über den Stickstoff ausgedehntes, konjugiertes π -Elektronensystem. Das ausgedehnte konjugierte π -Elektronensystem führt zum einen dazu, daß die Chromophore fast planar vorliegen, und zum anderen zu einer Absorption im sichtbaren Bereich. Sternförmige Chromophore sind nicht nur gut in verschiedensten Polymeren mischbar [40], sondern zeigen auch Elektrolumineszenz (im Gegensatz zu reinem Stilben) die deutlich im sichtbaren Bereich liegen.

3.2 Eigenschaften der Chromophore

Es zeigt sich, daß es nicht möglich ist, die Chromophore aus Lösung amorph zu präparieren. Nimmt man, wie in Abb. 21 (am Beispiel von TSA) gezeigt, ein Weitwinkeldiffraktogramm eines spingecoateten Films der Chromophore auf, beobachtet man lediglich kristalline Reflexe, aber keinen amorphen Halo. An diesen Filmen zeigt sich weiterhin anhand der vielen Reflexe höherer Ordnung, daß die Chromophore in einem Kristallgitter niedriger Symmetrie auskristallisieren [41].

Es ist allerdings problemlos möglich, durch Mischen mit amorphen Polymeren qualitativ hochwertige Filme herzustellen, in denen die Chromophore nicht auskristallisieren. So lassen sich in verschiedensten Polymeren, wie zum Beispiel Polysulfon, Polystyrol, PMMA, Polycarbonat, Polyvinylpyridin und Polynorbornen, Mischungen mit bis zu 50 Gew.-% an Trisstilbenaminen herstellen, die bis zu Temperaturen von über 100°C amorph vorliegen [41]. Abb. 22 zeigt ein Weitwinkeldiffraktogramm von TSA/PC (1:1) eines aus Lösung präparierten Films. Hier treten keinerlei kristalline Reflexe mehr auf, sondern nur noch ein breiter Halo im 2Θ -Bereich von etwa 12-32°. Die Probe ist also amorph. Analoge Ergebnisse wurden auch für die anderen Chromophore (aus Lösung und in Polymeren) gefunden.

Erwähnenswert ist allerdings, daß sich die reinen Chromophore zum Teil aus der Schmelze durch Abschrecken auf Raumtemperatur amorph präparieren lassen. Sie können also niedermolekulare Glasbildner sein. Dieses Verhalten ist auch für andere niedermolekulare sternförmige Verbindungen, die als Materialien für die OLED-Anwendung dienen, bekannt [40]. Dies macht die Trisstilbenamine auch für eine Anwendung in Aufdampfschichten interessant.

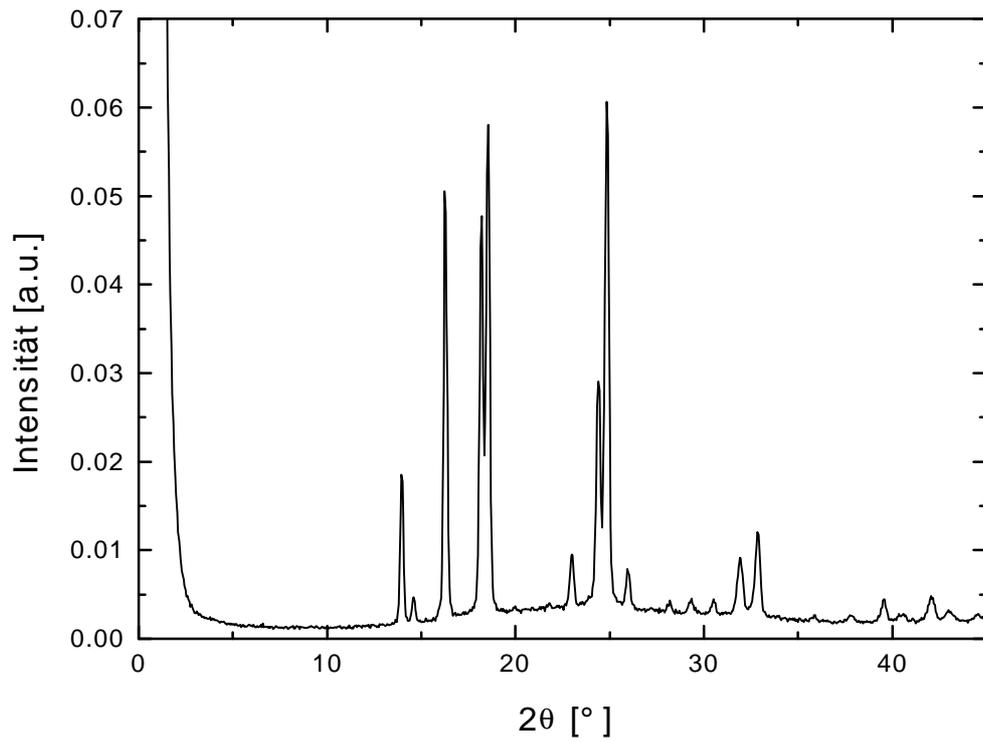


Abbildung 21 Weitwinkeldiffraktogramm von TSA aus Lösung

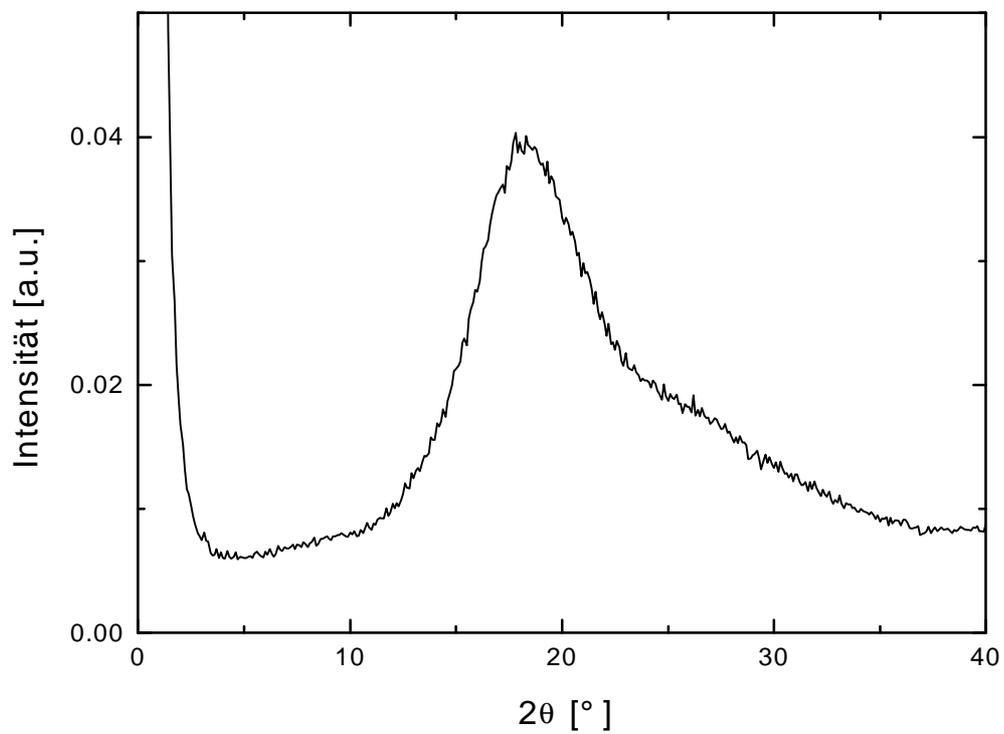


Abbildung 22 Weitwinkeldiffraktogramm von TSA/PC bei 100°C

3.3 Spektroskopische Eigenschaften

Die Tatsache, daß sowohl Absorption als auch Emission (PL und EL) durch die Substituenten beeinflusst werden, ist für organische Farbstoffmoleküle hinlänglich bekannt. So verschieben besonders Heteroatome (N,O,S und Cl) das Absorptionsmaximum deutlich ins längerwellige Gebiet und verstärken gleichzeitig die Absorption [42,43,44]. Atomgruppen wie -OH, -OR, -SH oder -NH₂ werden deshalb als auxochrome (farbverstärkende) Gruppen bezeichnet. Diese Einflüsse zeigen sich deutlich anhand der in Abb. 23 wiedergegeben UV/Vis-Spektren der Chromophore.

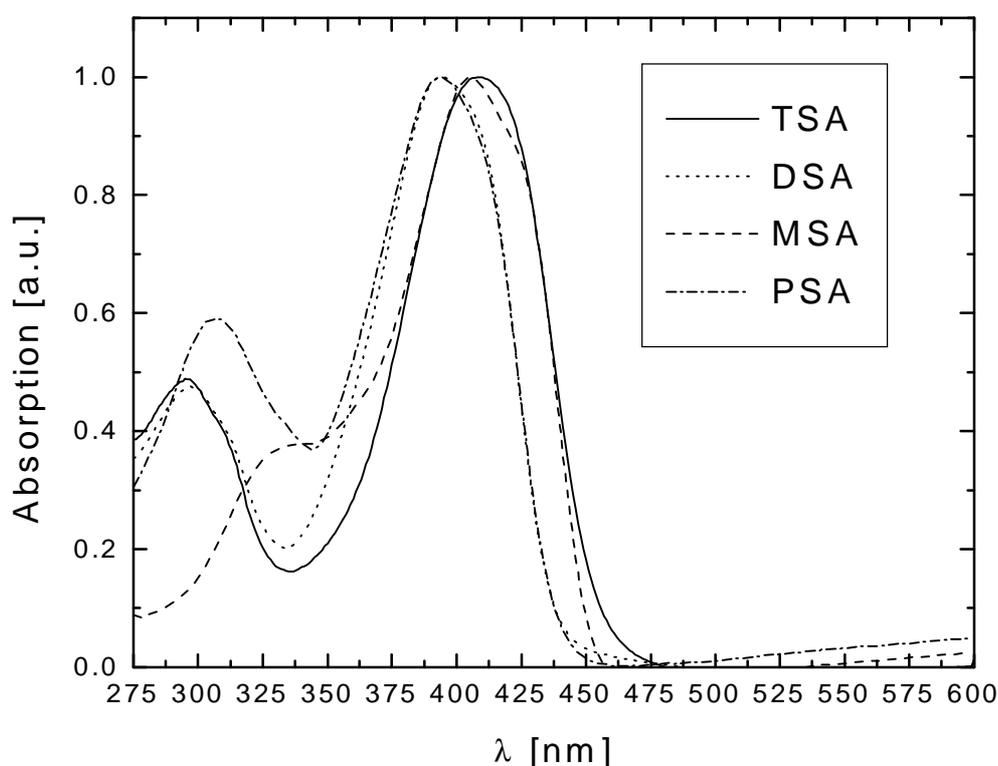


Abbildung 23 Absorptionsspektren der Chromophore in Polystyrol

TSA zeigt mit 393 nm die kurzwelligste Absorptionsbande. MSA ist im Vergleich dazu mit 394 nm schon etwas bathochrom verschoben. Betrachtet man die N-substituierten Chromophore, so zeigen sich mit 405 nm für DSA und 409 nm für PSA die erwarteten starken Verschiebungen im Vergleich zu TSA. Vor allem bei DSA und MSA erkennt man eine bathochrome Schulter, die einem zweiten vibronischen Übergang entspricht. Dieser Übergang findet sich auch in semiempirisch-quantenmechanische Rechnungen (vergl. Kapitel 5.8 und [53]). Durch diese Verschiebung der Absorptionsbanden kommt es auch zu

einer Verschiebung der PL- und EL-Maxima. Dabei liegen die Emissionsbanden für die Chromophore in der Regel zwischen etwa 450 und 480 nm [12]. PSA bildet dabei eine interessante Ausnahme, die weiter unten noch genauer erklärt wird.

Emissionsbanden lassen sich aber nicht nur durch unterschiedliche Substituenten beeinflussen. So läßt sich beispielsweise die Photolumineszenz in Lösung durch Solvatochromieeffekte beeinflussen. Diese Effekte hängen im wesentlichen von der Relaxationszeit τ_R für die Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle, die das gelöste Molekül umgeben, und der Lebenszeit τ_e des Moleküls im angeregten Zustand ab [34]. Da in Flüssigkeiten τ_R viel kleiner ist als τ_e , können sich die Lösungsmittelmoleküle umorientieren und einen angeregten Zustand niedrigerer Energie stabilisieren. Der relaxierte Gleichgewichtszustand S'_1 hat eine niedrigere Energie als der nicht relaxierte Zustand S_1 (Abb. 24). Vom Zustand S'_1 aus findet der Übergang zum elektronischen Grundzustand S'_0 statt. Dabei kommt es zu einer erneuten Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle, und das gelöste Molekül geht in den relaxierten Grundzustand S_0 über. Da die hier betrachteten Farbstoffe im angeregten Zustand ein größeres Dipolmoment besitzen als im Grundzustand, ist die Stabilisierung des angeregten Zustandes umso größer, je größer das Dipolmoment oder die Dielektrizitätszahl ϵ des Lösungsmittels ist. Je stabiler der angeregte Zustand S_1 ist, desto niedriger ist seine Energie. Beim Übergang in den Grundzustand kommt es zur Emission eines Photons geringerer Energie [47].

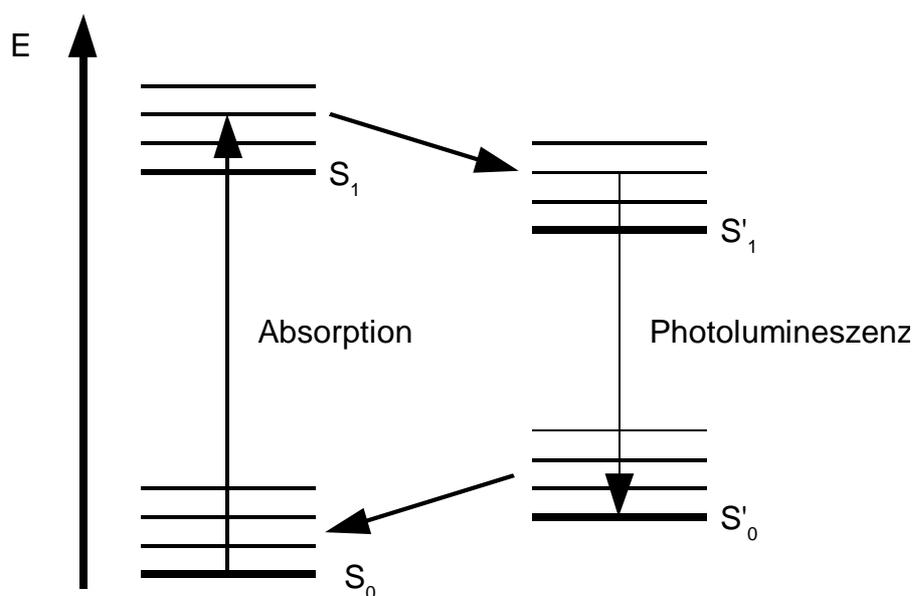


Abbildung 24 Einfluß der Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle auf die Fluoreszenz

Die Tristilbene und vor allem das Derivat PSA zeigen nun eine zum Teil recht starke bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzmaxima durch solche Solvatochromieeffekte. Die Verschiebung geht dabei mit steigender Polarität des Lösungsmittels in Richtung größerer Wellenlängen. In Abbildung 25 ist das Fluoreszenzmaximum von Tristilbenamin TSA und den Derivaten PSA, MSA und DSA (vgl. Abb. 24) in Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl ϵ für verschiedene Lösungsmittel aufgetragen. Bei dem Farbstoff PSA ist die Verschiebung des Maximums mit 100 nm am stärksten ausgeprägt [45].

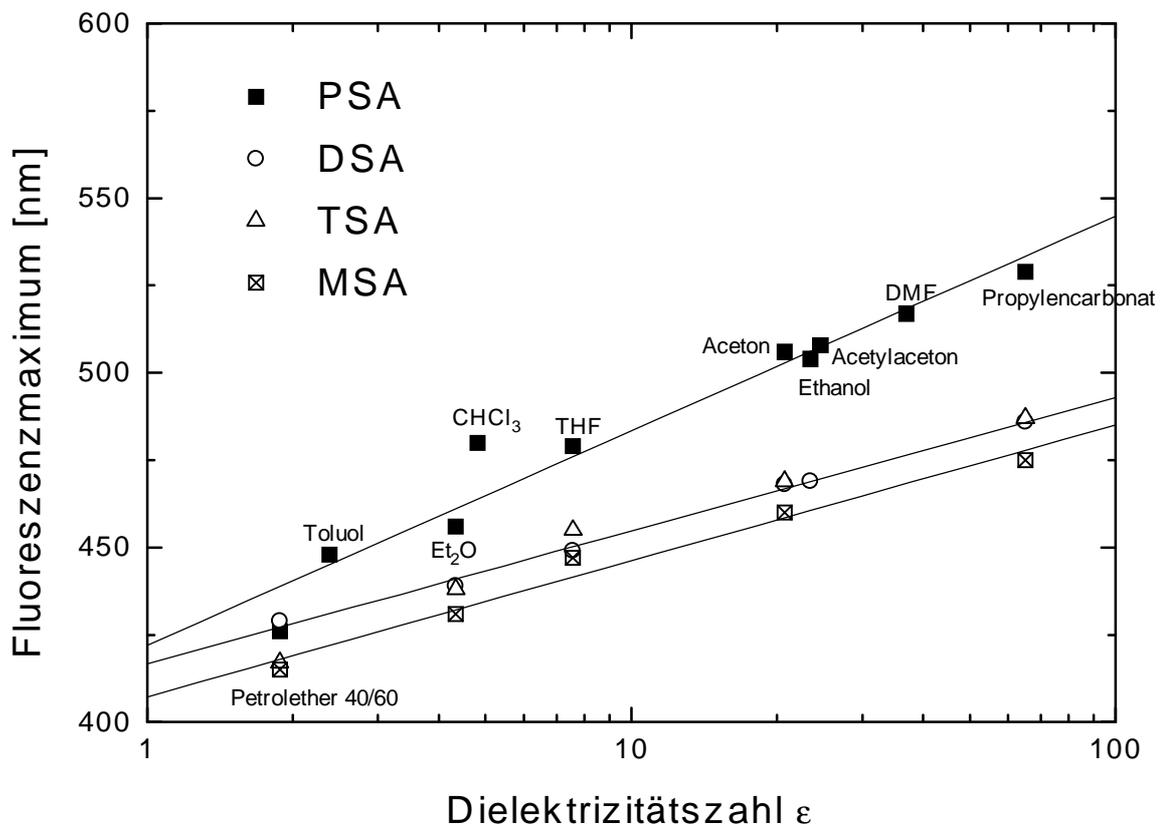


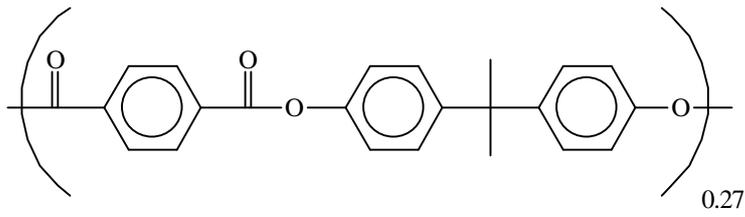
Abbildung 25 Abhängigkeit des Fluoreszenzmaximums der Tristilbenamine von der Dielektrizitätszahl ϵ

4 Fluoreszenzverschiebung in Mehrkomponentensystemen

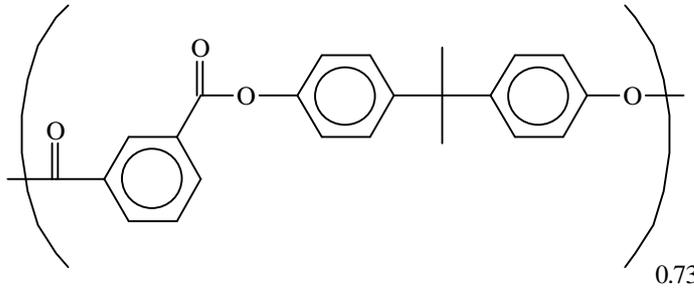
Es liegt nahe die starke Verschiebung des Fluoreszenzmaximum von PSA durch geeignete Mehrkomponentensysteme in der Leuchtdiodenanwendung zu nutzen. Es sind aus den Photolumineszenzmessungen genügend Polymere bekannt, in denen PSA in unterschiedlichsten Farben emittieren kann. Dadurch sollte es möglich sein, Dioden mit verschiedenen Farbemissionen herzustellen. Aufgrund der guten Mischbarkeit mit Polymeren werden im folgenden einige ausgewählte Guest-Host-Systeme vorgestellt, die in jeder Hinsicht interessante Eigenschaften aufweisen.

4.1 Materialien

Als Matrixmaterialien wurden Durel™, Polynorbornen (PN), Polystyrol (PS), Poly-(4-vinyl)-pyridin (PVP), ein Blockcopolymer aus PS und PVP (PS/PVP) sowie ein Polystyrolderivat (PS-CF₃) verwendet (Abb. 26). Durel™ ist ein aromatisches System mit COOR-Gruppen und einer hohen Glasstemperatur ($T_g = 184^\circ \text{C}$). Es ist amorph, optisch klar, besitzt aber eine sehr flexible Kette und ist in vielen Lösungsmitteln gut löslich. PN hingegen ist ein aliphatischer Kohlenwasserstoff mit einer hohen Dichte und einer hohen Glasstemperatur ($T_g = 220^\circ \text{C}$) [46]. Es ist amorph, optisch klar und besitzt eine hohe Kettensteifigkeit. Außerdem ist es nur in wenigen Lösungsmitteln löslich, was es für einen Mehrschichtaufbau geeignet macht. Hohe Glasstemperaturen sind für die LED-Anwendung wünschenswert, da sich die Dioden beim Betrieb erwärmen und die Filme deswegen auch bei hohen Temperaturen stabil sein müssen. Das Blockcopolymer PS/PVP ist aus Monomeren aufgebaut, die sich chemisch sehr ähnlich sind, sich aber durch ein unterschiedliches Dipolmoment auszeichnen. Das führt zu einer Phasenseparation im Nanometerbereich, die sich im Emissionsverhalten bemerkbar machen sollte. Das Mengenverhältnis zwischen PS und PVP betrug ungefähr 1:1. Zum Vergleich wurden auch die reinen Polymere der Monomere untersucht (PS und PVP). Als Chromophor wurde jeweils PSA eingesetzt, da es den stärksten bathochromen Shift zeigte.

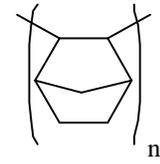


0.27

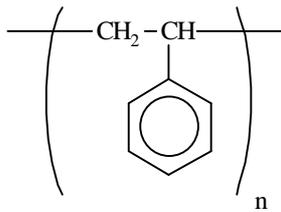


0.73

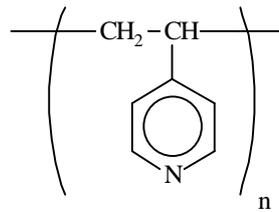
Durel™



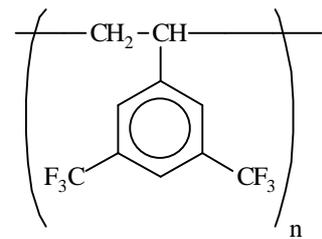
PN



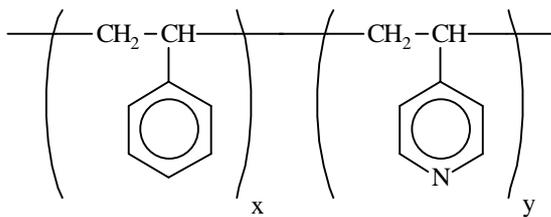
PS



PVP



PS-CF₃



PSPVP

Abbildung 26 Verwendete Materialien

4.2 Fluoreszenzverschiebung in polymeren Matrices

Für feste Lösungen gilt allgemein, daß τ_R viel größer als τ_e ist. Der Übergang des angeregten Moleküls in den Grundzustand findet ohne vorherige Umorientierung der umgebenden Lösungsmittelmoleküle statt. Es sollte also kein Shift des Fluoreszenzmaximums zu beobachten sein. Trotzdem zeigen Polymerblends vor allem mit PSA in unterschiedlichen Polymermatrices verschiedene Fluoreszenzmaxima.

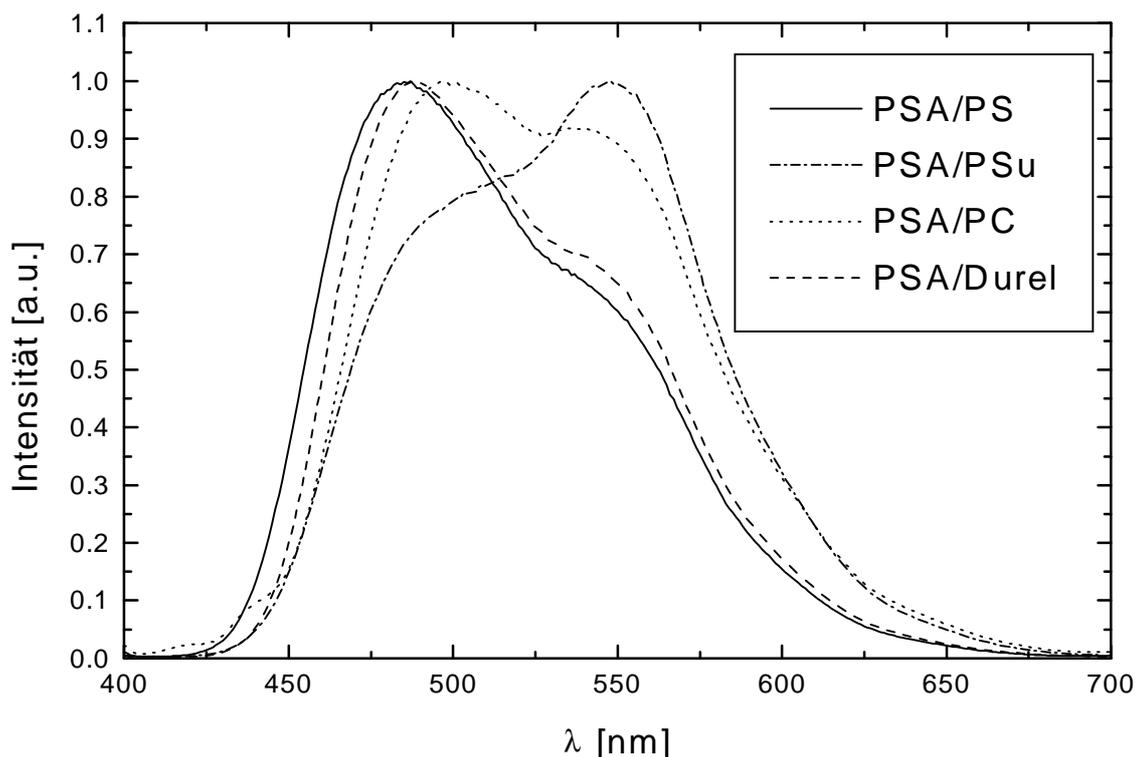


Abbildung 27 Fluoreszenzspektren von 20 Gew.-% PSA in verschiedenen Polymeren

In Abb. 27 sind die PL-Spektren von jeweils 20 Gew.-% PSA in unterschiedlich polaren Polymermatrices dargestellt. PSA in Polystyrol zeigt dabei ein Maximum bei 487 nm und eine Schulter bei etwa 540 nm. Bei Polysulfon verschiebt sich das Maximum um 4 nm und die bathochrome Schulter nimmt an Intensität zu. Noch stärker ist diese Verschiebung bei Polycarbonat zu beobachten, das schon zu 500 nm verschoben ist, und die Schulter erreicht schon fast die Höhe des ersten Maximum. Bei der Verwendung von DurelTM ist nun die Schulter bei einer Wellenlänge von 548 nm dominant, während die hypsochrome Bande jetzt eine Schulter bildet.

4.2.1 Ursachen der Fluoreszenzverschiebung

Es stellt sich die Frage, wie es zu einer derartigen Verschiebung der Emissionsbanden kommen kann. Vergleicht man Absorptions- und Emissionsspektrum von PSA/Durel™ (Abb. 28) und die PL-Spektren von Abb. 28, kann man vermuten, daß es sich nicht nur um einen anomalen Stokesshift handelt, bei dem lediglich das Maximum verschoben ist. Die Verschiebung ist außergewöhnlich stark und ganz offensichtlich das Produkt zweier konkurrierender Banden.

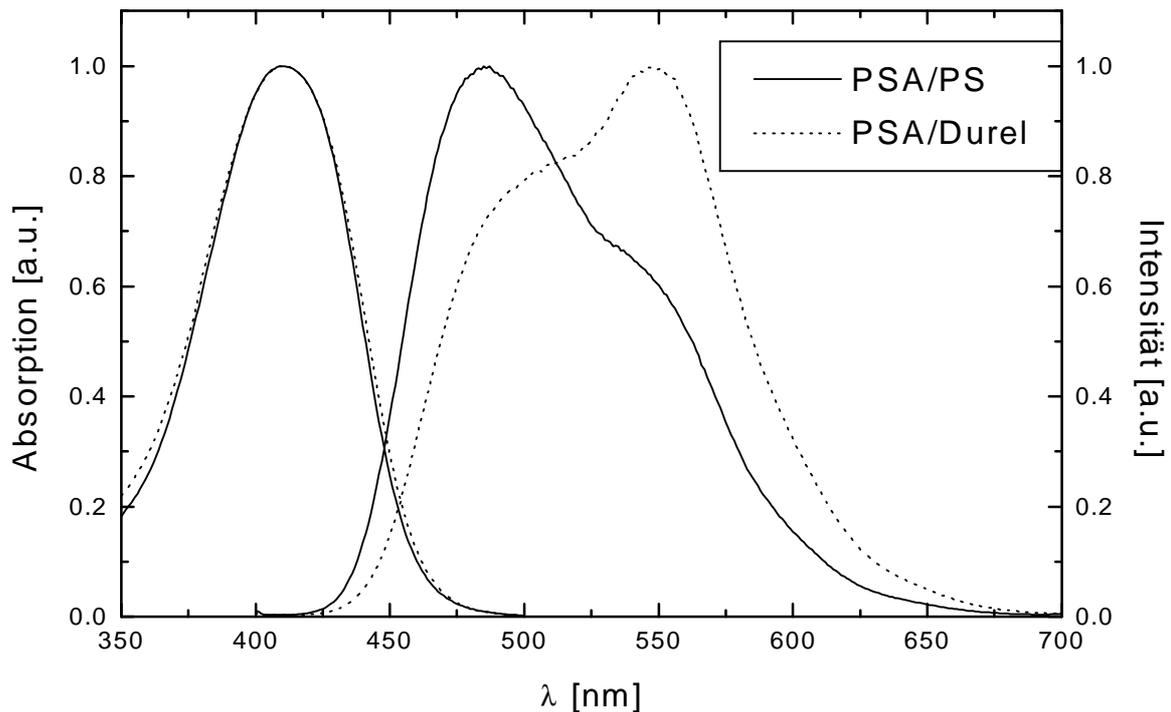


Abbildung 28 UV/Vis und PL-Spektren von PSA/PS und PSA/Durel™

Die Formen von Absorptions- und Emissionsbanden unterscheiden sich deutlich voneinander. Auch sind die Absorptionsbanden von PSA in PS und Durel™ nahezu identisch. Das bedeutet, daß es noch einen weiteren angeregten Zustand gibt, der in Abhängigkeit der jeweiligen Matrix mehr oder weniger stark zur Emission beiträgt. Eher unwahrscheinlich erscheint, daß ein Teil des emittierten Lichtes selbstabsorbiert und über nichtstrahlende Prozesse deaktiviert wird. Dazu sollte die Überlappung von Emission und Absorption größer sein und auch nicht so stark von der verwendeten Matrix abhängen.

4.2.2 Einfluß beweglicher polarer Gruppen auf das Fluoreszenzmaximum

Eine mögliche Erklärung der Verschiebung könnte eine Art Solvatochromieeffekt sein. Dieser Effekt könnte durch Reorientierung polarer Gruppen den Übergangszustand für die zweite Bande stabilisieren. Dabei wird davon ausgegangen, daß Lösungsmittelmoleküle, die sich noch in der Polymermatrix befinden, eine relativ hohe Beweglichkeit besitzen. Es ist weiterhin bekannt, daß beim Vorhandensein von Lösungsmittelmolekülen die Rotation von Polymerseitengruppen weniger eingeschränkt ist.

Um diese Vermutung zu klären, wurden von einem Blend aus 20 % PSA in PSu Fluoreszenz- und dielektrische Relaxationsspektren aufgenommen. Es handelte sich dabei um zwei Probenarten (einmal als gegossenem Film und einmal aus Schmelze präpariert). Nach den Messungen wurden alle Proben bei 100°C zwei Tage im Vakuum getempert und nochmals vermessen.

In Abb. 29 sind die Relaxationen für die als Film präparierte Probe dargestellt. Trägt man die Verschiebung der Relaxationsmaxima der beiden dargestellten Sekundärrelaxationen mit der Temperatur auf, ergibt sich ein Arrheniusverhalten. Die beiden Prozesse sind also thermisch aktiviert.

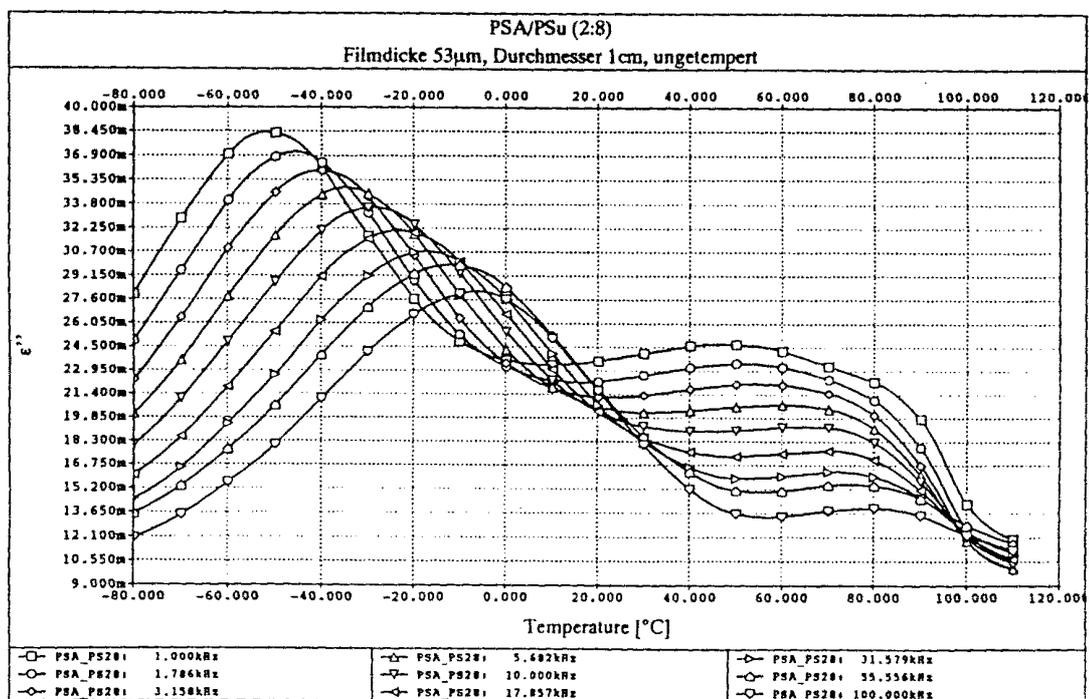


Abbildung 29 Sekundärrelaxationen von PSA in PSu (ungetempert)

Die Aktivierungsenergien lassen sich nun aus den Steigungen der Geraden in Abb. 30 ermitteln.

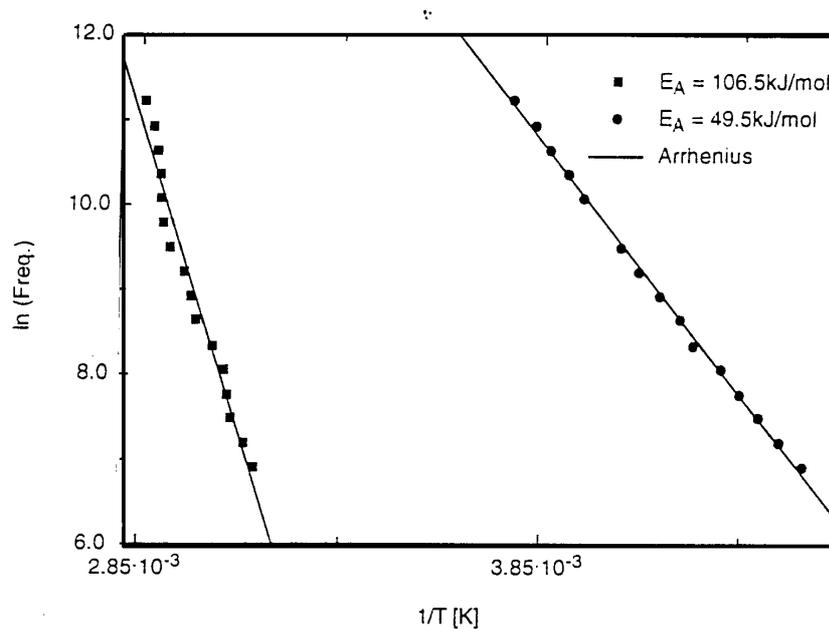


Abbildung 30 Arrhenius-Verhalten der Sekundärrelaxationen von PSA in PSu

Die Relaxation mit der niedrigeren Aktivierungsenergie ($E_A=49.5$ kJ/mol) entspricht der γ -Relaxation Lit[47]. Für die aufgeschmolzene Probe war nur die γ -Relaxation meßbar. Dies ist dadurch zu erklären, daß beim Aufschmelzen Lösungsmittelreste entweichen, und somit die Relaxation mit der höheren Aktivierungsenergie ($E_A=106.5$ kJ/mol) auf das Vorhandensein von Lösungsmittelmolekülen in der Matrix zurückzuführen ist. Die Relaxation mit der höheren Aktivierungsenergie verschwindet im gegossenen Film nach dem Tempern ebenfalls. Abb. 31 und 32 zeigen zusätzlich für die γ -Relaxation den Havriliak-Negami-Fit sowie die Relaxationszeitverteilung. Sie zeigt, daß die Relaxationen mit zunehmender Temperatur schmaler und unsymmetrischer werden.

Die Fluoreszenzmaxima der getemperten und ungetemperten Proben ändern sich allerdings nicht. Das bedeutet, daß die Lösungsmittelreste keinen Einfluß auf die Lage haben. Da nach dem Tempern eine der Relaxationen vollständig verschwindet, also die Beweglichkeit in der Matrix stark eingeschränkt ist, kann ein Solvatochromieeffekt keine Erklärung für die zweite Bande sein.

Auch sollten Solvatochromieeffekte prinzipiell bei polaren Matrices auftreten. Dies ist allerdings nicht der Fall. So zeigt zum Beispiel 10 Gew.% PSA in einem Polystyrolderivat,

bei dem in 3- und in 5-Position eine CF_3 -Gruppe angebracht wurde, mit 478 nm ein fast identisches PL-Maximum wie beim reinen PS (480 nm, ebenfalls 10 Gew.-% PSA).

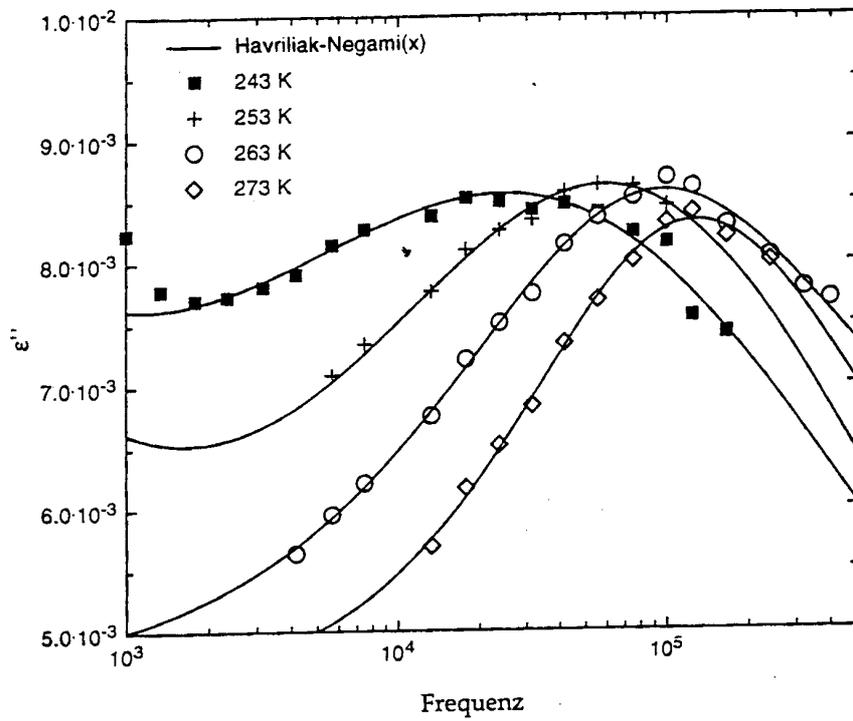


Abbildung 31 Havriliak-Negami-Fit für die γ -Relaxationen von PSA in PSu

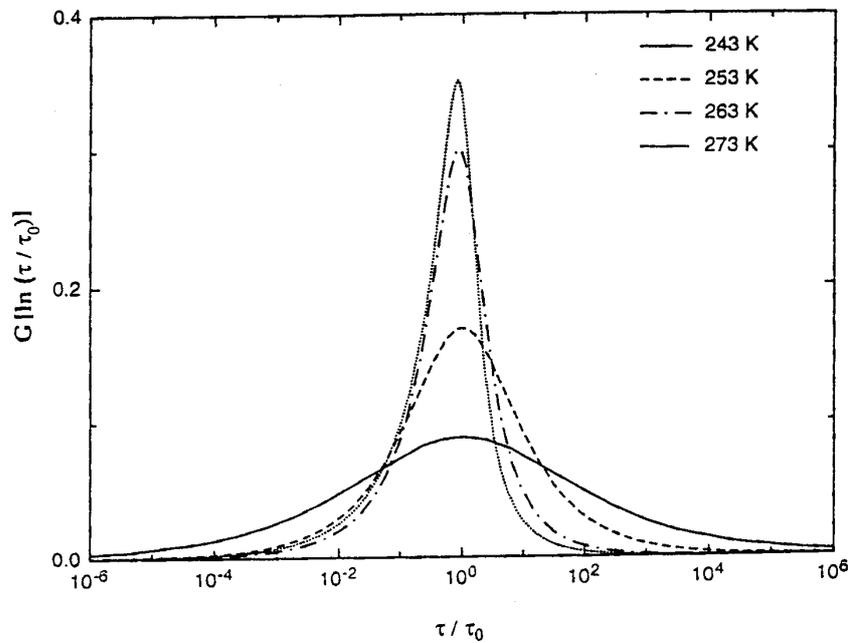
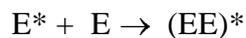


Abbildung 32 Relaxationszeitverteilung der γ -Relaxation

4.2.3 Excimerenbildung

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist die Bildung von Excimeren. Unter Excimeren versteht man Molekül-Assoziate, die nur in angeregten Elektronenzuständen existieren. Da sie sich erst nach erfolgter Lichtabsorption bilden, erkennt man sie nur unmittelbar aus Emissionsspektren. Man ordnet ihnen die längerwellige Bande im Fluoreszenzspektrum zu [36]. Excimere bilden sich nach einem bimolekularen Mechanismus, bei dem sich in der Regel ein Molekül E^* im S_1 -Zustand mit einem Molekül E im S_0 -Zustand vereinigt:



Ein Hinweis darauf könnte die Konzentrationsabhängigkeit die PL-Verschiebung sein. Die Wahrscheinlichkeit, daß genügend viele Chromophore Dimere bilden sollte in höher konzentrierten Systemen größer sein. Dies soll am Beispiel von PSA in Durel™ anhand von Abb. 33 erläutert werden. Hier ist die PL von 1%, 10% und 20% PSA in Durel™ wiedergegeben. Für 1% PSA in Durel™ liegt das Maximum bei 470 nm mit einer starken Schulter bei 550 nm. Das heißt, die energiereichere erste Bande dominiert gegenüber der zweiten Bande. Für den Film mit 10% PSA in Durel™ hat sich das Verhältnis der beiden Banden umgekehrt. Das Maximum liegt nun bei 551 nm und eine starke Schulter bei 485 nm. Bei einer weiteren Erhöhung der PSA-Konzentration verschiebt sich das Maximum nur noch leicht in Richtung größerer Wellenlängen, lediglich die Schulter wird zusehends kleiner. So liegt das Maximum für 20% PSA in Durel™ bei 560 nm und die schwach ausgebildete Schulter bei 485 nm. Bei weiterer Erhöhung der PSA-Konzentration auf bis zu 50% ändert sich das Spektrum nicht mehr merklich.

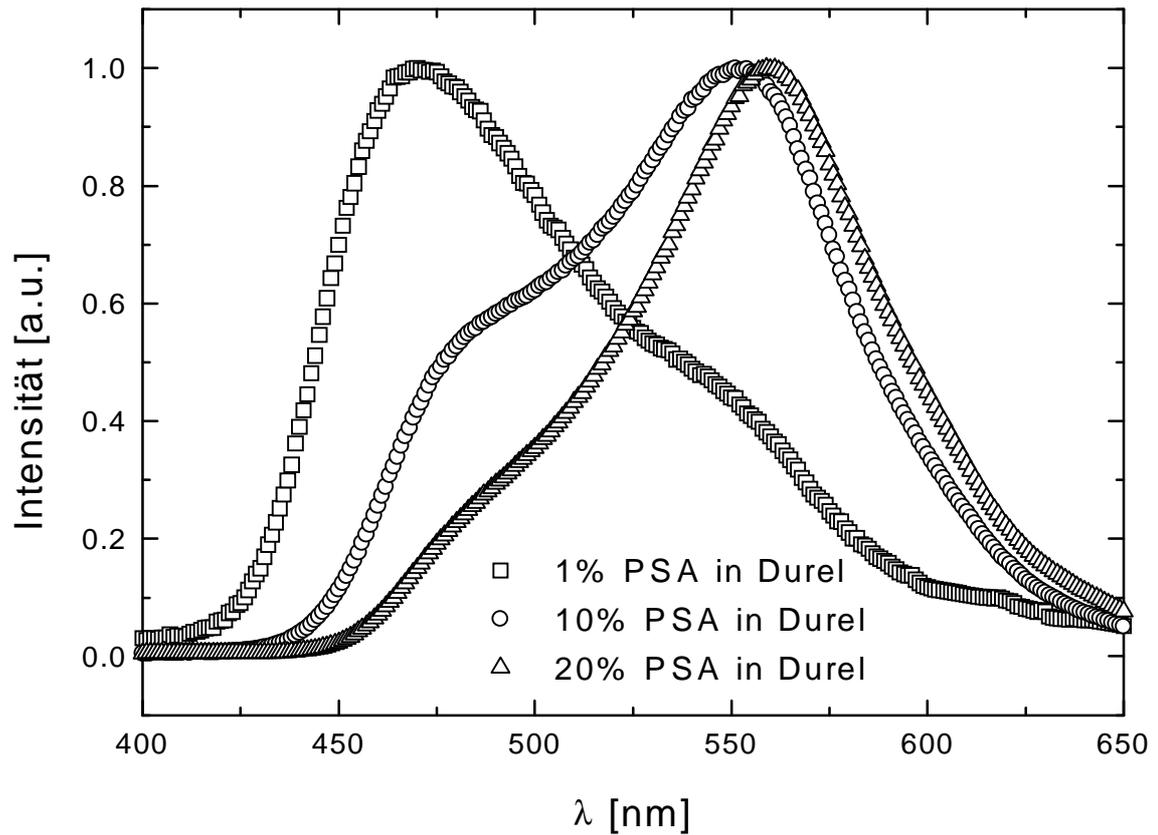


Abbildung 33 Photolumineszenz von PSA in DurelTM, konzentrationsabhängig

Problematisch ist allerdings die Beobachtung, daß der PL-Shift fast ausschließlich in Matrices mit C=O-Gruppen gefunden wurde. Außerdem konnte bei Messungen von Photolumineszenzdynamiken mittels Kurzzeitspektroskopie keine Anzeichen von unterschiedlichen Dynamiken gefunden werden [47].

4.3 Binäre Systeme

Wenn auch zur Zeit das Auftreten der zweiten Bande beim PSA nicht vollständig geklärt ist, werden im folgenden die Nutzung dieses Effektes für die Leuchtdiodenanwendung für binäre Systeme erläutert. Anhand binärer Systeme lassen sich alle grundlegenden Eigenschaften der einzelnen Polymermatrices aufzeigen..

4.3.1 Photolumineszenz

Bei der Verwendung von Polymeren wie z. B. PN oder Polystyrol als Matrix zeigt sich eine geringere Konzentrationsabhängigkeit als beim Durel™. So unterscheidet sich das Spektrum für 1% PSA in PN kaum von dem für 1% PSA in Durel™. Die erste Bande ist gegenüber der zweiten Bande dominant, bei ungefähr gleicher Lage des Maximums und der Schulter. Allerdings wird bei einer Erhöhung der PSA-Konzentration auf bis zu 30% PSA in PN die zweite Bande nicht dominant, vielmehr verschiebt sich das Maximum der ersten Bande leicht zu größeren Wellenlängen, und die Schulter wird deutlich ausgeprägter.

Der in Abb. 34 dargestellte Vergleich von 20 Gew.-% PSA in PN, Durel™ und PVP zeigt bereits, daß es mit PSA sehr einfach ist die Emissionsfarbe über einen weiten Bereich gezielt einzustellen. Deutlich zu erkennen ist die unterschiedliche Dominanz der zwei Banden bei PN und Durel™. Im Gegensatz dazu konnte bei 20% PSA in PVP durch eine Verschiebung der Lage der ersten Bande ein weiteres PL-Spektrum gefunden werden, dessen Maximum zwischen den beiden Extrema der oben genannten Spektren liegt. Das Fluoreszenzspektrum von 20% PSA in PVP unterscheidet sich dadurch von denen in Durel™ und PN, daß zwar wie in PN die erste Bande dominant ist, das Maximum aber bei 514 nm liegt.

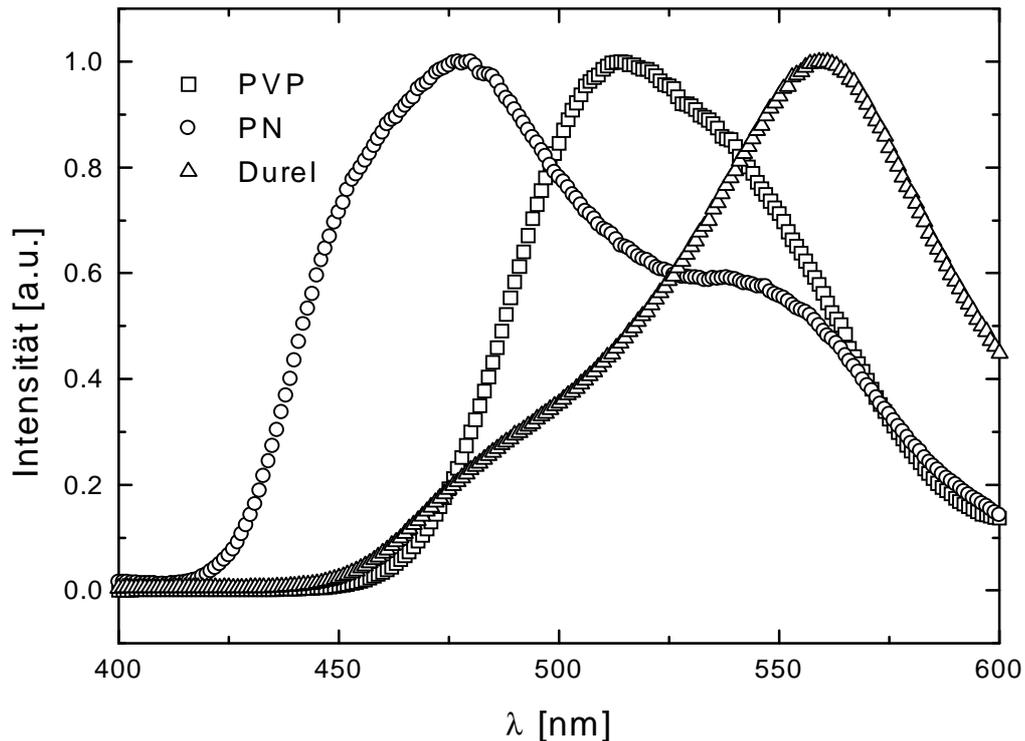


Abbildung 34 Photolumineszenz von 20% PSA in DurelTM, PN und PVP

Aus Abbildung 34 geht hervor, daß die Lage des Fluoreszenzmaximums mit einem Chromophor über einen Bereich von über 80 nm steuerbar ist. Da die EL-Spektren in der Regel den PL-Spektren sehr ähnlich sind, sollte mit den hier untersuchten Systemen die Einstellung der Emissionswellenlänge einer LED mit einem einzigen Chromophor über einen Bereich von fast 100 nm möglich sein.

4.3.2 Elektrolumineszenz

Ob sich der PL-Shift auch in der EL zeigt, soll im folgenden untersucht werden. Dazu wurden Dioden aus 20 Gew.-% PSA DurelTM hergestellt. Vergleicht man die EL- und PL-Spektren (s. Abb. 35), fällt auf, daß die EL gegenüber der PL um 10 nm bathochrom verschoben ist, daß die leichte Schulter, die in der PL bei ungefähr 480 nm zu erkennen ist, hier nicht zu sehen ist und daß die Bande in der EL ganz leicht verbreitert ist. Das ist nicht ungewöhnlich für organische Farbstoffe und liegt darin begründet, daß sich die Anregungsprozesse der EL von denen der PL unterscheiden. Deswegen können energetisch tiefergelegene Zustände angeregt und strahlend rekombiniert werden.

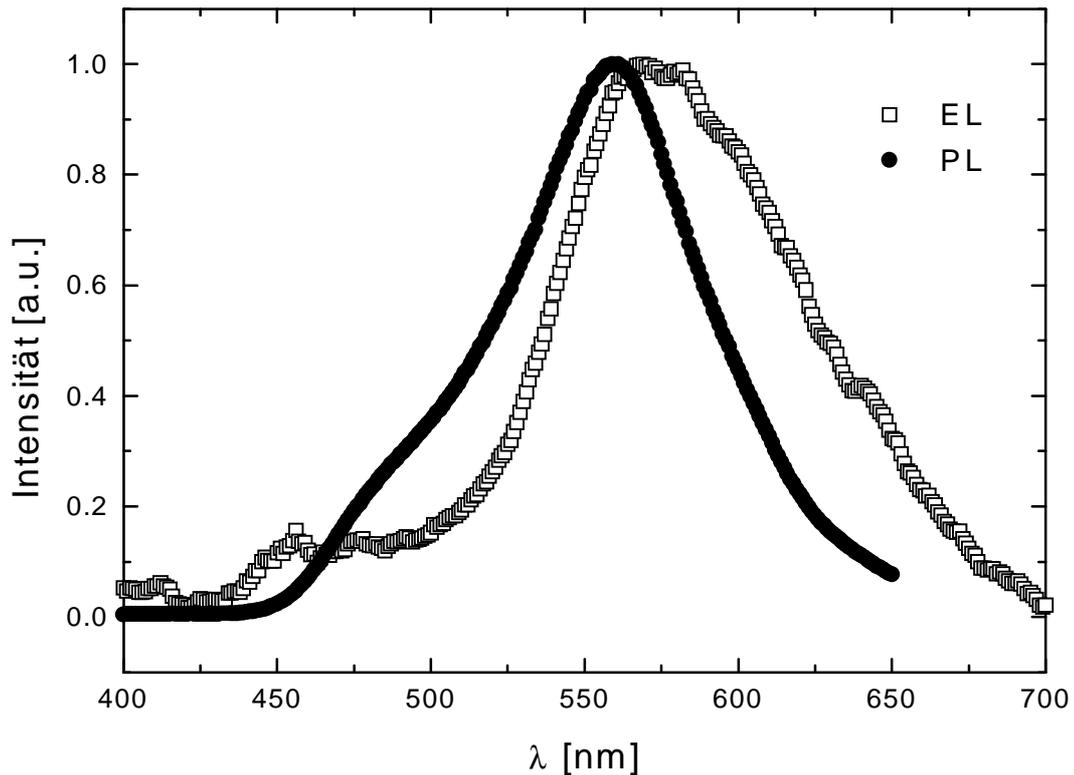


Abbildung 35 Vergleich der PL und EL von 20 % PSA in Durel™

Etwas anders zeigen sich die PL und EL von 20% PSA in PN (Abb. 36). Wie in der PL ist in der EL eine starke Schulter bei ungefähr 545 nm zu erkennen. Das Maximum der EL ist gegenüber der PL allerdings um 9 nm hypsochrom verschoben. Sehr ungewöhnlich ist die starke Verbreiterung der EL zu kleineren Wellenlängen. Man kann vermuten, daß diese Verbreiterung von einer weiteren Bande herrührt, die als Schulter bei 390 nm angedeutet ist. Diese Bande konnte bisher nur in der EL detektiert werden, und über ihre Ursache ist noch nichts bekannt. Allerdings kann dadurch der ungewöhnliche hypsochrome Shift des Maximums erklärt werden. In Abb. 37 sind die EL und PL eines weiteren Systems aufgetragen, dessen Maximum der EL leicht hypsochrom verschoben ist. Es handelt sich dabei um 20% PSA in PVP. Das EL-Spektrum ist nur leicht verbreitert, im Gegensatz zu PSA in Durel™ aber auch zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Die Verbreiterung zu kürzeren Wellenlängen ist weit weniger ausgeprägt als bei PSA in PN, und hier ist wahrscheinlich auch keine dritte Bande für diese Verbreiterung verantwortlich.

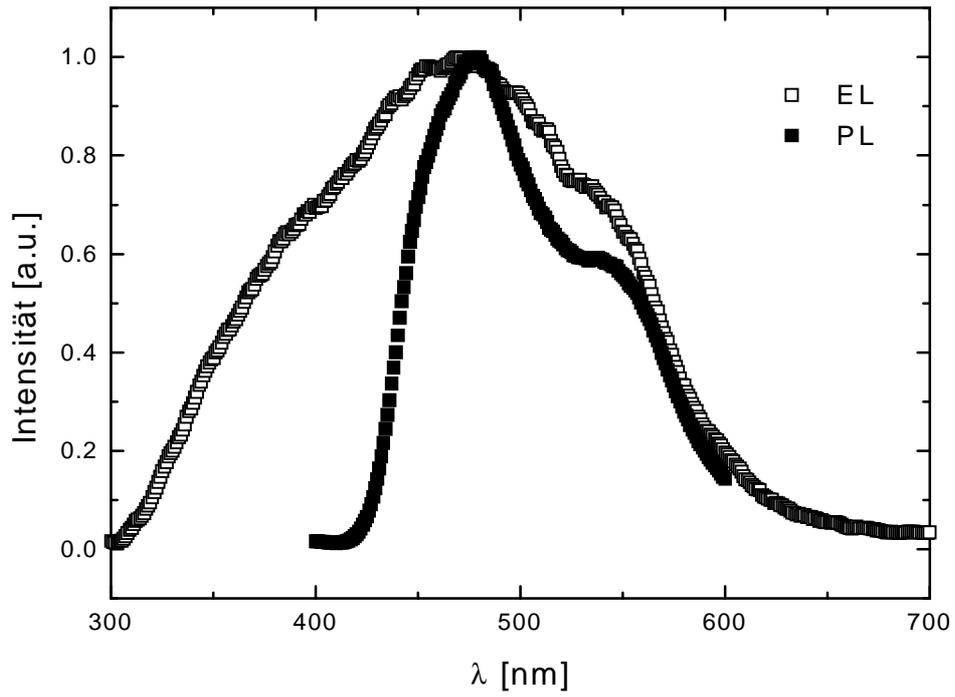


Abbildung 36 PL und EL von 20% PSA in PN

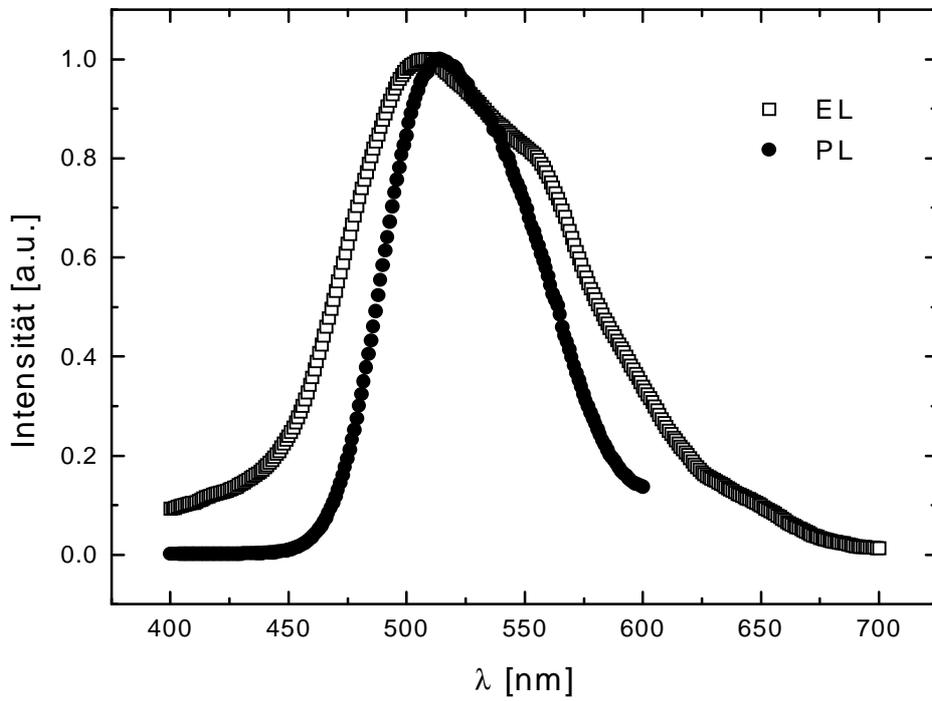


Abbildung 37 El und PL von 20% PSA in PVP

Obwohl die genaue Form und die Herkunft der unterschiedlichen Banden der EL-Spektren bis jetzt noch nicht verstanden wird, ist es mit nur einem einzigen Chromophor (PSA) möglich, die Emissionswellenlänge von polymeren LEDs mit verschiedenen Matrices über einen Bereich von fast 100 nm einzustellen (Abb.38).

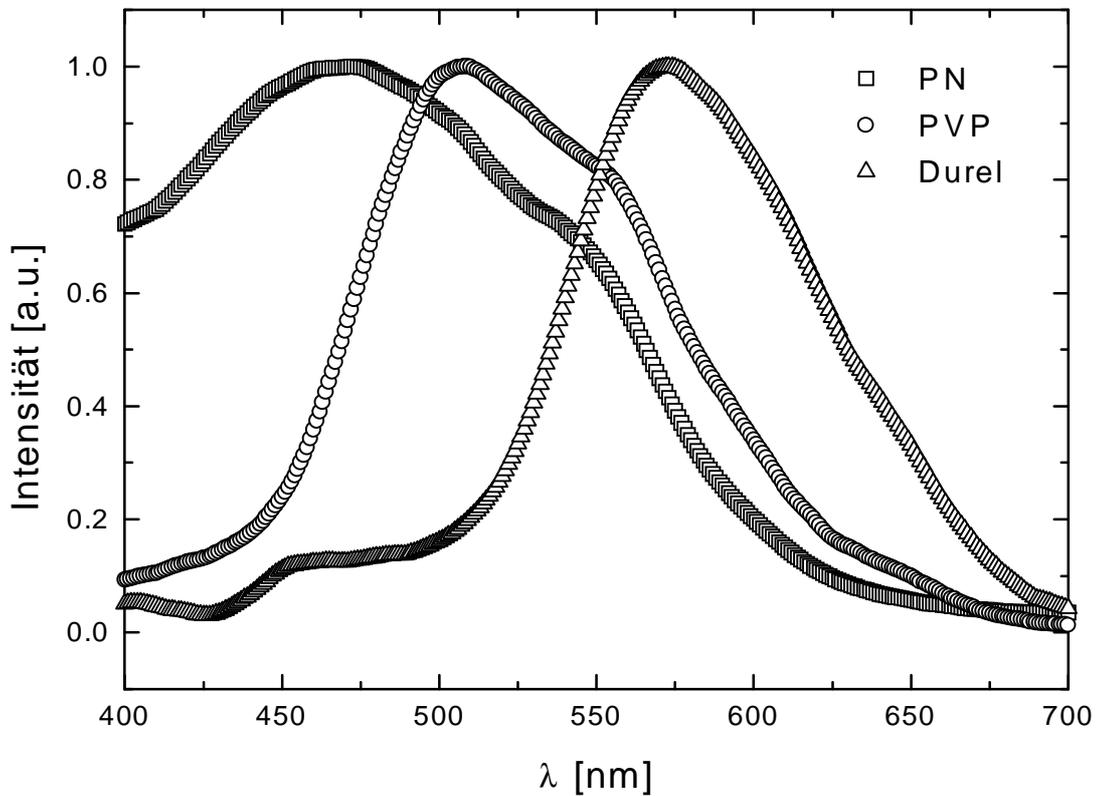


Abbildung 38 EL von jeweils 20% PSA in DurelTM, PN und PVP

4.3.3 Diodencharakteristiken

Von großem Interesse sind natürlich auch die Kennlinien der Systeme. Über eine Analyse der Kennlinien kann eine Aussage getroffen werden, ob die Dioden überhaupt für eine Anwendung geeignet sind, da Einsatzspannungen und Ströme in einem technisch interessanten Bereich liegen sollen. Die Strom-Spannungs-Kennlinien von 20% PSA in DurelTM und PVP sind in Abb. 39 dargestellt.

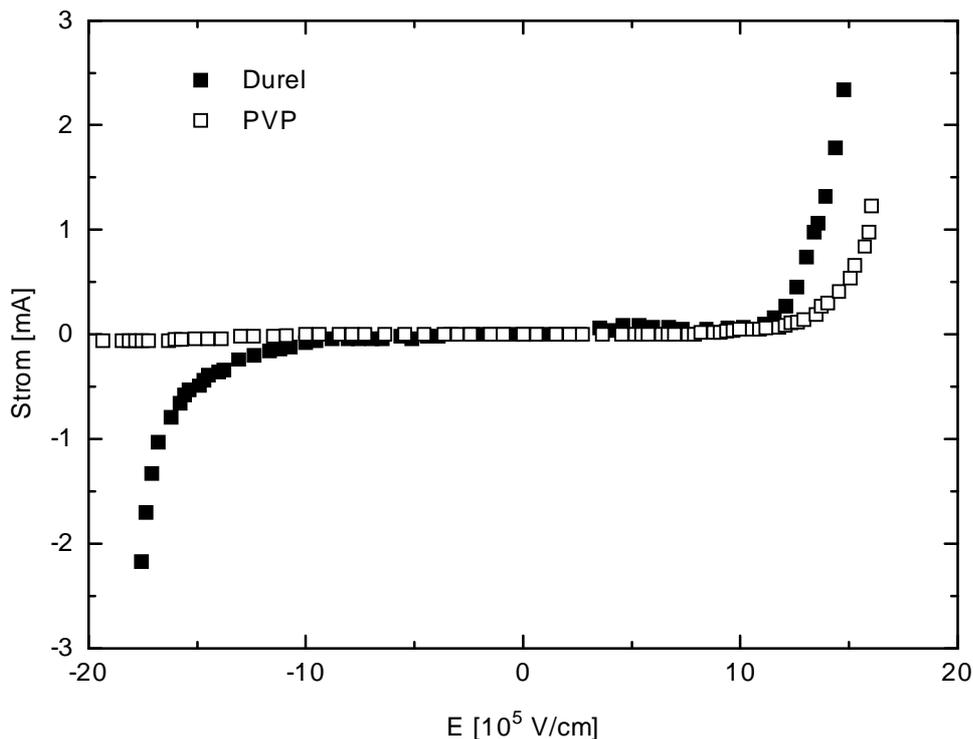


Abbildung 39 Strom-Spannungs-Kennlinie von 20% PSA in Durel™ und PVP

Dabei zeigt sich, wie erwartet, daß die stärker polare Matrix zu einer Reduzierung der Einsatzfeldstärke führt [50]. Die Kennlinie der mit PSA dotierten PVP-Diode zeichnet sich durch eine starke Asymmetrie aus. Die Diode wird nur beim Anlegen einer positiven Spannung stromdurchlässig. Im Gegensatz dazu beobachtet man bei der mit PSA dotierten Durel™-Diode ein fast symmetrisches Verhalten, sie ist in beide Richtungen stromdurchlässig. Dies ist zwar ungewöhnlich, läßt sich jedoch auch für einige andere organische Materialien (s. Kapitel 5) beobachten. Die Einsatzfeldstärken von $11\text{-}14 \cdot 10^5$ V/cm liegen im üblichen Bereich für polymere LEDs. Die Durchlässigkeit der Durel™-Diode bei negativen Feldstärken ($-11 \cdot 10^5$ V/cm) kann z. B. dadurch erklärt werden, daß es durchaus auch möglich ist, Löcher über das Aluminium und Elektronen über das ITO zu injizieren.

Der von Deußen [51] beobachtete Effekt, daß einige mit Trisilbenaminen dotierte Dioden bei negativer Polarität der Betriebsspannung [51] ein anderes Emissionsverhalten zeigen, konnte mit Durel™-Dioden nicht nachgewiesen werden, da die Aluminiumelektrode vor Erreichen der Einsatzfeldstärke degradierte.

4.4 Ternäre Systeme

Sehr interessant wäre es nun, die unterschiedlichen Emissionsfarben die sich durch PSA einstellen lassen, zu einer Mischfarbe zu kombinieren. Am vorteilhaftesten wäre dabei die Einstellung einer weißen Emission. Um dies zu erreichen, müssen natürlich mindestens ternäre Systeme, bestehend aus zwei Polymeren und dem Chromophor PSA, hergestellt werden.

4.4.1 Farbeinstellung

Um den Farbeindruck zu klären, den ein bestimmtes Emissionsspektrum beim "Normalbeobachter" hervorruft, wurden die Spektren im Rahmen des CIE-Systems ausgewertet [52,53,55]. Man erhält dabei drei CIE-Farbkoordinaten, die in eine Normfarbtafel nach DIN 5033 [54] eingetragen werden (Abb. 40).

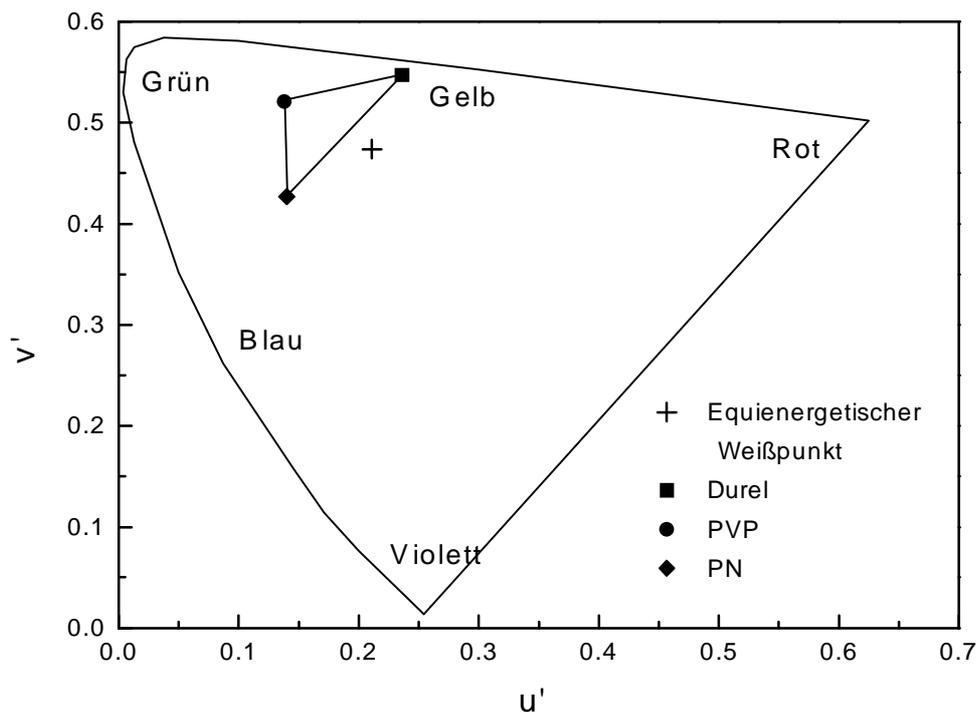


Abbildung 40 Farbeindruck der drei gemessenen Emissionsspektren nach CIE

Die Dioden mit PSA in Durel™ liefern eine gelborange, die mit PSA in PVP eine hellgrüne und die mit PSA in PN eine blaugrüne Emission. Eine Eigenschaft des CIE-Diagramms ist, daß alle Farben innerhalb der Fläche eines in ihm aufgespannten Polygons durch

unterschiedliche Mischungsverhältnisse der Farben der Eckpunkte dargestellt werden können. Es wird sofort ersichtlich, daß sich prinzipiell durch geeignete Mischungen der bereits erzielten Emissionsfarben zumindest näherungsweise der equienergetische Weißpunkt erreichen läßt. Wenn er auch nicht ganz genau getroffen wird, ist es auf jeden Fall möglich den Kreis um den Weisspunkt zu erreichen, der zum subjektiven Farbeindruck weiß führt. Die Methode, dies durch eine gezielte Strukturierung der Matrix zu erreichen, wird im folgenden vorgestellt.

Die Absorptionsspektren von 20% PSA in PN und in DurelTM sind nahezu identisch (Abb. 41), es handelt sich also bei der Anregung um zwei identische Anregungszustände. Deswegen liegt die Idee nahe, durch ein ternäres System eine Superposition der einzelnen, weit auseinander liegenden Emissionsspektren zu erreichen. Dadurch sollte es möglich sein, breitbandige, nahezu weiße Emission zu erzeugen.

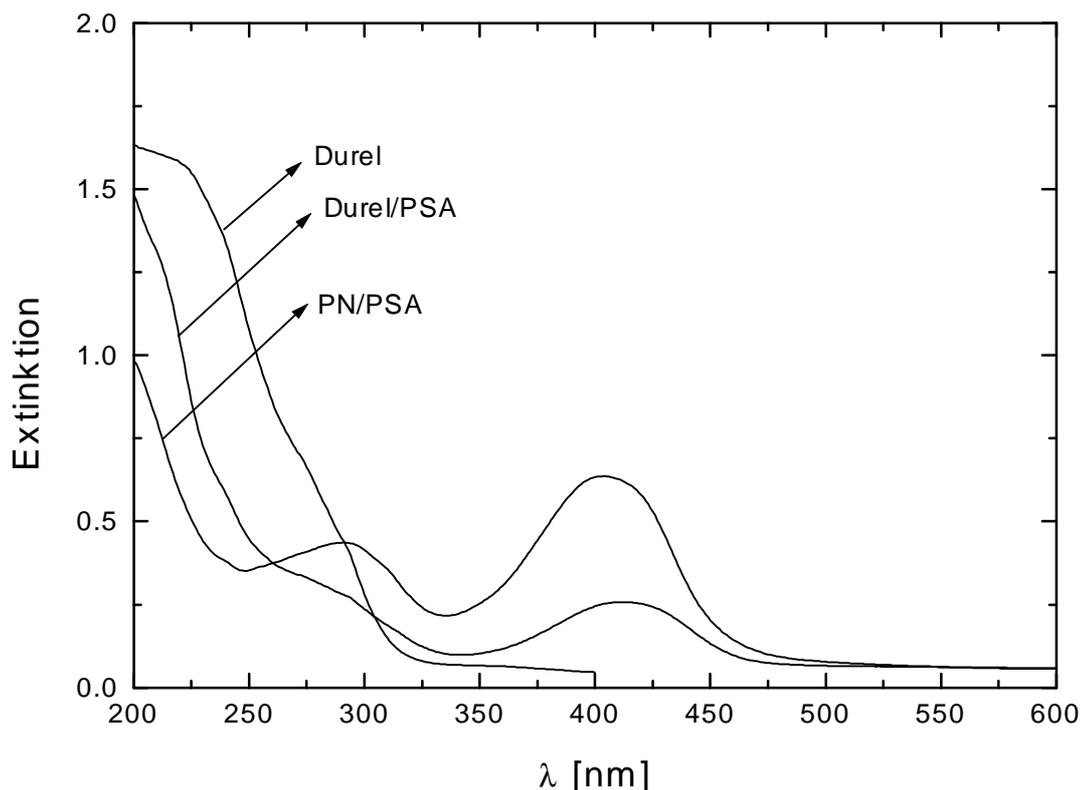


Abbildung 41 Absorptionsspektren von DurelTM, von 20% PSA in DurelTM und 20% PSA in PN

4.4.2 Photolumineszenz

Um größere Bereiche zu erzeugen, in denen sich die Chromophore jeweils in der gleichen Matrix befinden, sollten die Dioden aus nicht kompatiblen Polymeren hergestellt werden. Es ist bekannt, daß nicht vollständig verträgliche Polymere auf mesoskopischer oder mikroskopischer Ebene aus thermodynamischen Gründen eine Phasenseparation ausbilden. Deswegen wurde zu zwei nichtkompatiblen Polymeren das Chromophor PSA gegeben. Das Absorptionsspektrum solcher ternären Filme entspricht dabei der Summe der Einzelspektren (PSA in Durel™ und PSA in PN). Durch Optimierung des Mischungsverhältnisses der Matrixpolymere konnten zwei Maxima mit gleicher Intensität präpariert werden. Dies wurde bei einem Mischungsverhältnis Durel™ zu PN von 2:1 erreicht. Abb. 42 zeigt das PL-Spektrum dieses Blends. Man erkennt zwei Maxima und ein Minimum. Das erste Maximum liegt bei 467 nm und entspricht dem Maximum der PL-Kurve von 20% PSA in PN, bei der das Maximum bei 477 nm liegt. Das zweite Maximum befindet sich bei 554 nm und entspricht dem Maximum der PL-Kurve von 20% PSA in Durel, das bei 559 nm liegt (vgl. Abb. 34). Das Minimum liegt mit 513 nm fast genau zwischen den beiden Maxima. Die Morphologie des Blends entspricht dabei einer Verteilung von dispergierten Teilchen (Größe der verteilten Phase (PN) ca. 4 µm) in einer Matrix (siehe Abb. 43) und bleibt bis zu Temperaturen von 150° C stabil. Etwas problematisch ist allerdings die erhöhte Oberflächenrauigkeit des so hergestellten Blends.

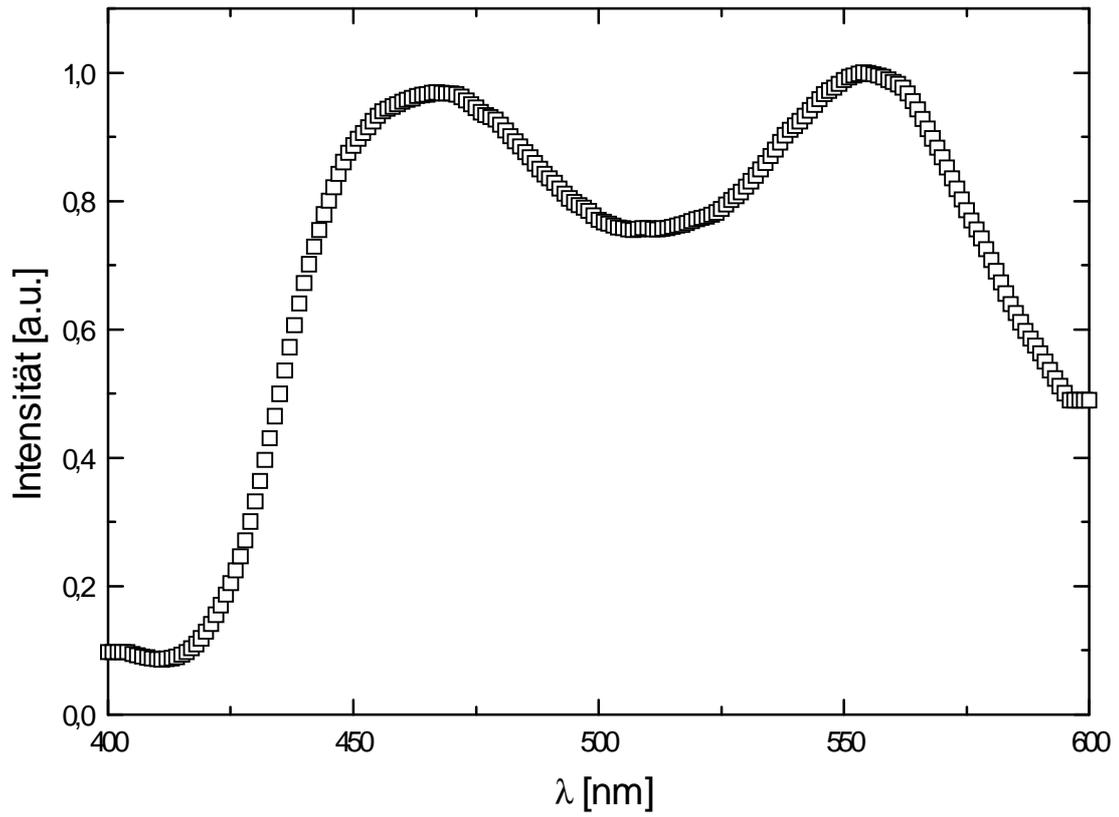


Abbildung 42 PL-Spektrum von 20% PSA in PN/Durel™ (1:2)

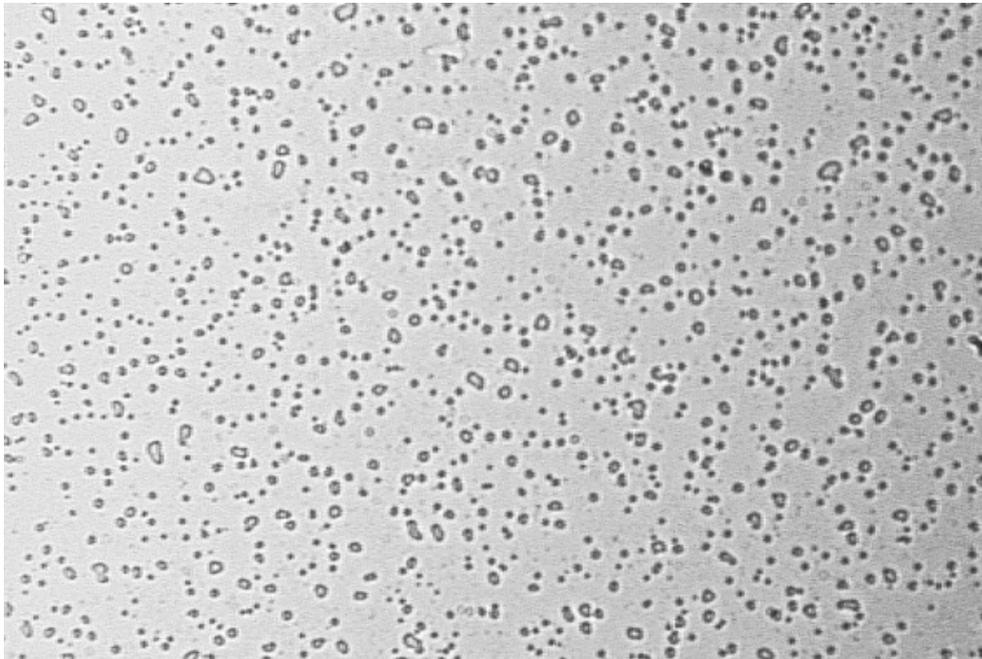


Abbildung 43 Lichtmikroskopische Aufnahme des Systems PSA/Durel™/PN

4.4.3 Elektrolumineszenz

Um zu überprüfen, ob sich die Form des PL-Spektrums auch im EL-Spektrum widerspiegelt, wurden Dioden aus diesem System hergestellt. In Abb. 44 ist das EL-Spektrum zusammen mit dem PL-Spektrum dargestellt.

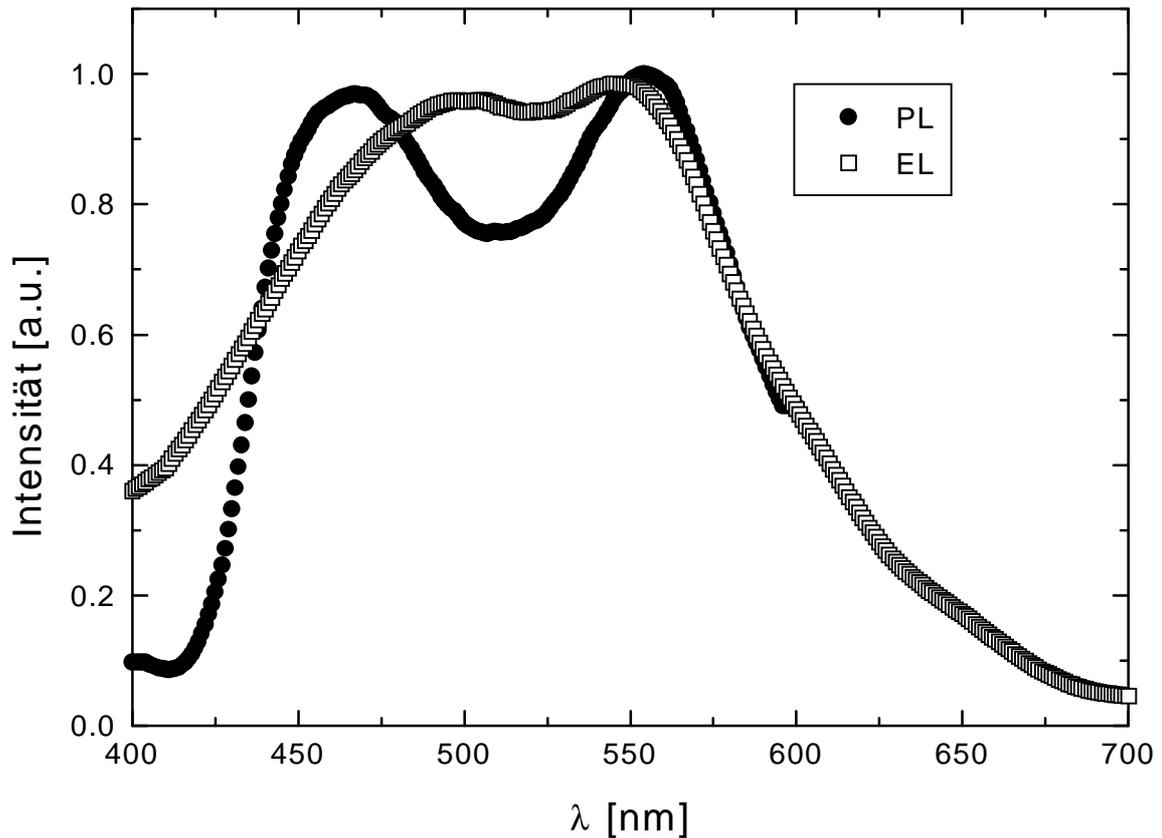


Abbildung 44 PL- und EL-Spektrum von 20% PSA in PN/Durel™ (1:2)

Das EL-Spektrum zeigt im wesentlichen die gleiche Form wie das PL-Spektrum. Die Lage des zweiten Maximums sowie der Abfall der Kurve sind für beide Spektren nahezu identisch. Allerdings sind das erste Maximum und das Minimum des EL-Spektrums leicht bathochrom verschoben. Der Anstieg der beiden Kurven unterscheidet sich jedoch etwas. Vorteilhaft ist, daß das Minimum nicht so stark ausgebildet ist, so daß man so eine fast konstante Intensität der Emission über einen Bereich von 80 nm hat. Das könnte auf die gleichen Gründe zurückzuführen sein, wie im Falle von 20% PSA in PN.

Der subjektive Farbeindruck der Emission dieser Mischfarben-LED ist fast weiß. Bei der Bestimmung des Farbeindrucks nach CIE (Abb. 45) zeigt sich, daß die Abweichung von anderen „weissen“ Leuchtdioden (hier Dodabalapur et. Al.), die mit wesentlich aufwendigeren Methoden (wie zum Beispiel Mikroresonatoren oder Mehrschichtanordnungen) erzielt wurden, gering ist.

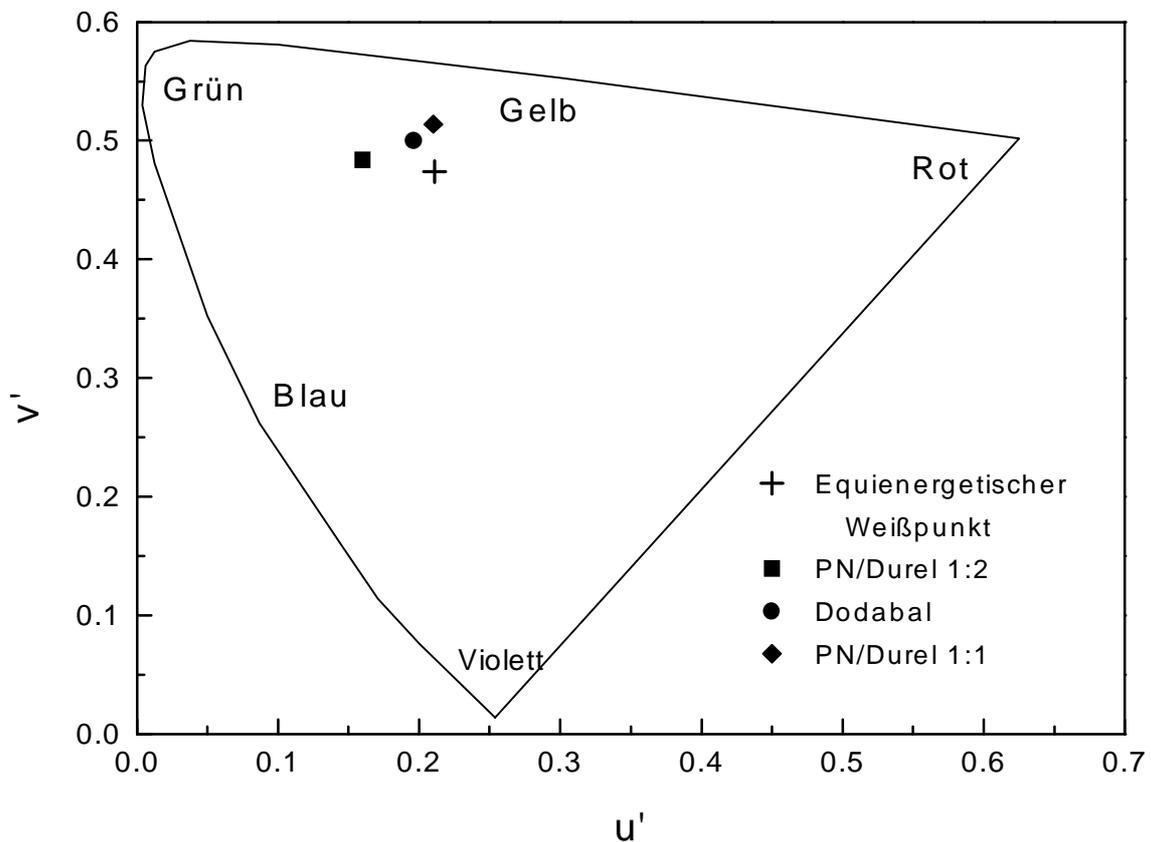


Abbildung 45 Farbeindruck der Mischfarben-LED (grünlich-weiß) und der weiß emittierenden LED von Dodabalapur et al. [7] nach Auswertung im Rahmen des CIE-Systemes

In Abb. 46 wird noch einmal anhand dreier EL-Spektren verglichen, ob wirklich eine Superposition der Spektren der reinen Matrices mit PSA erzielt wurde.

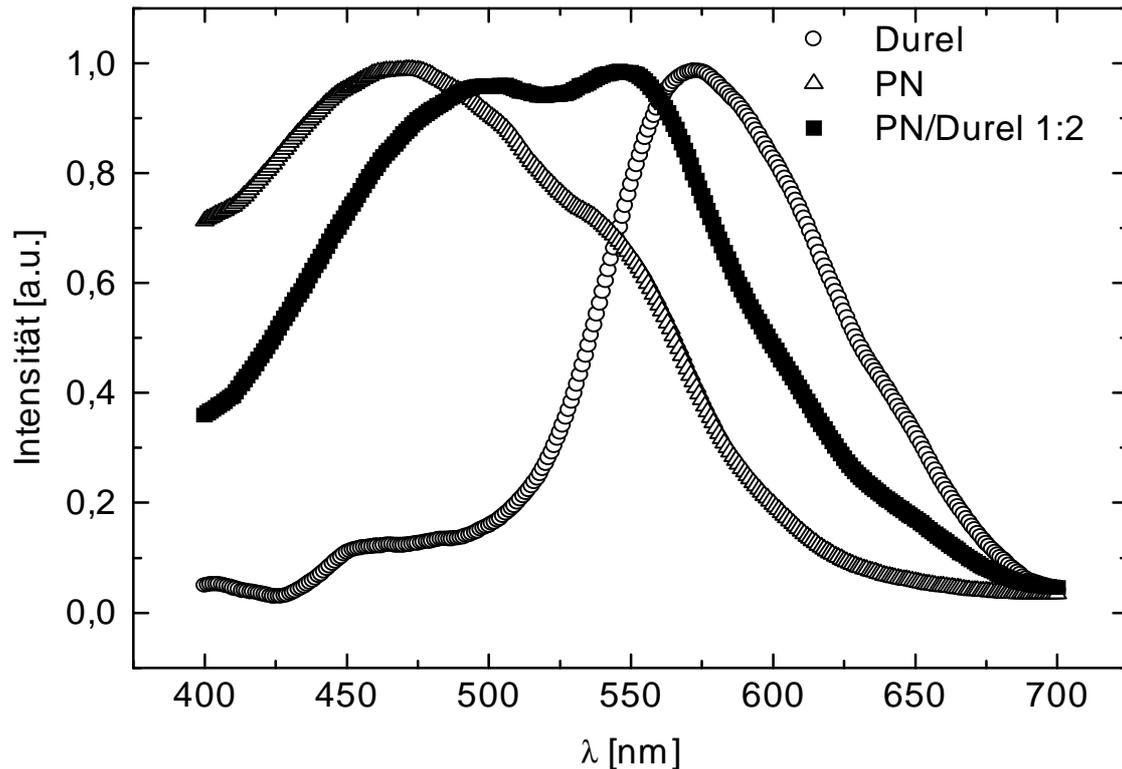


Abbildung 46 EL-Spektren von 20% PSA in PN, in Durel und in PN/DurelTM (1:2)

Die Breite der Emission der fast weiß emittierenden LED ist etwas schmäler als der Abstand, den die Maxima der EL-Kurven von PSA in jeweils nur einem Matrixpolymer aufweisen. Ein Grund dafür könnte die Größe der phasenseparierten Bereiche sein. Dies sollte aber durch weitere Optimierung der Mischungsverhältnisse der Polymere, der Prozessparameter oder durch Austausch eines der Matrixpolymere zu verbessern sein.

4.4.4 Diodencharakteristik

Die in Abb. 47 gezeigte Strom-Spannungs-Kennlinie der Mischfarben-LED zeigt, wie bei DurelTM, einen fast symmetrischen Verlauf. Auffallend ist hier vor allem die niedrige Einsatzfeldstärke, die mit Werten von $\pm 6 \cdot 10^5$ V/cm um etwa $5 \cdot 10^5$ V/cm unter der Einsatzfeldstärke der Einzelsysteme liegt. Auch hier konnte wie bei PSA in DurelTM bei Umpolung der Spannung, wegen Degradierung der Aluminiumelektrode, kein EL-Spektrum aufgenommen werden.

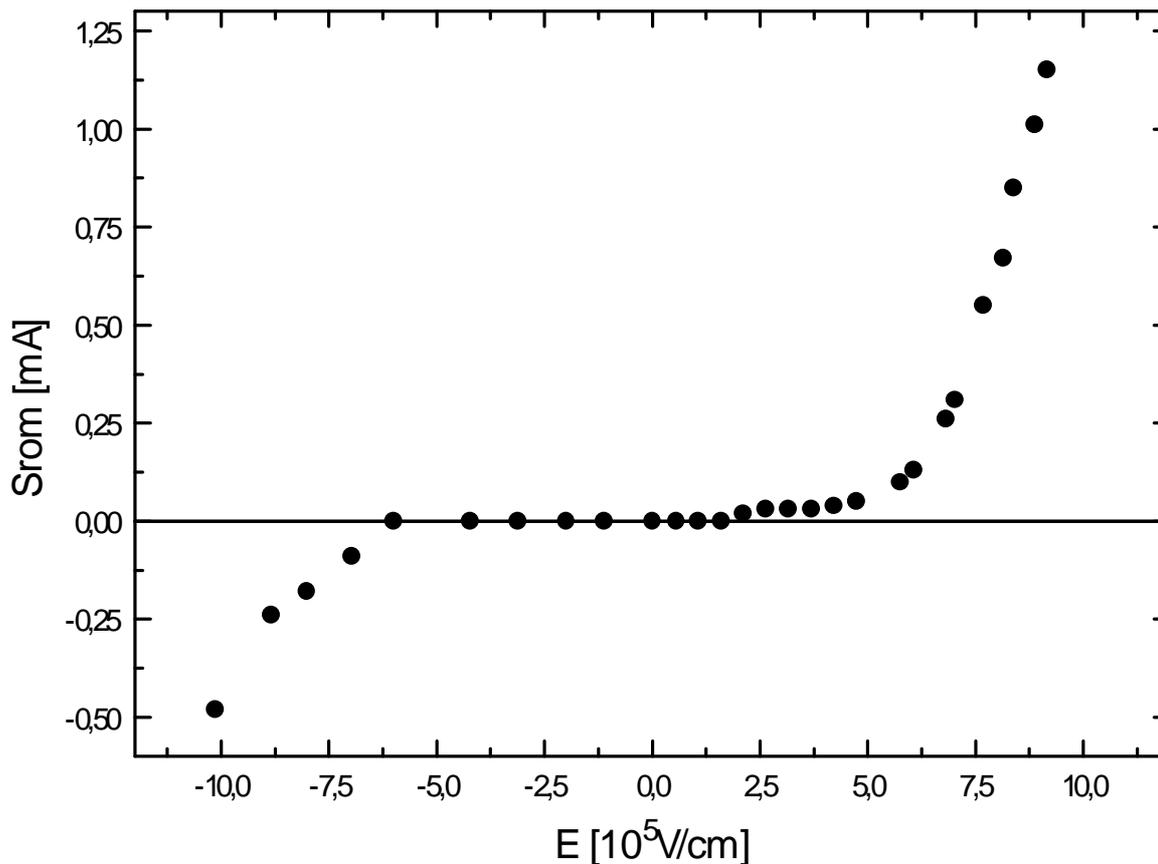


Abbildung 47 Strom-Spannungs-Kennlinie von 20% PSA in PN/Durel™ (1:2)

4.4.5 Abschließende Betrachtungen

Bisher waren drei Möglichkeiten bekannt, weißes Licht emittierende LEDs herzustellen. Die einfachste Methode beruht auf der Einmischung unterschiedlicher Chromophore in eine Polymermatrix [56]. Eine weitere Methode besteht im Aufbau eines Mikroresonators, dessen optische Dicke so gewählt wird, daß mehrere sich zu weiß ergänzende Emissionsmoden existieren [7]. Bei der dritten Methode wurde eine Mischung aus verschiedenen substituierten Polythiophenen verwendet, die gleichzeitig Matrix und aktives Material darstellten, und die durch Phasenseparation zu unterschiedlichen Emissionen führten [57]. Durch eine Optimierung des hier vorgestellten Systems wird eine vierte sehr viel einfachere Möglichkeit geboten, weiße Elektrolumineszenz zu erzeugen.

4.5 Blockcopolymere

Phasenseparation läßt sich auch durch die Verwendung von Blockcopolymeren erzielen. Dabei entmischen Bereiche im nm-Bereich. Dies hat den Vorteil, daß die oben beschriebenen Rauigkeiten der phasenseparierten Blends vermieden werden sollte. Außerdem können sich durch den Aufbau von inneren Grenzflächen die Diodencharakteristik und die Quanteneffizienz solcher Systeme ändern, da dadurch quasi eine Art Mehrschichtaufbau realisiert wird [58].

4.5.1 Photolumineszenz

Um zu überprüfen, ob die oben beschriebenen Eigenschaften der reinen Polymersysteme, aus denen das Blockcopolymer aufgebaut ist, erhalten bleiben, wurden Untersuchungen am Blockcopolymer PS/PVP und an den reinen Polymeren PS und PVP durchgeführt. Abb. 48 zeigt die PL-Spektren im Vergleich.

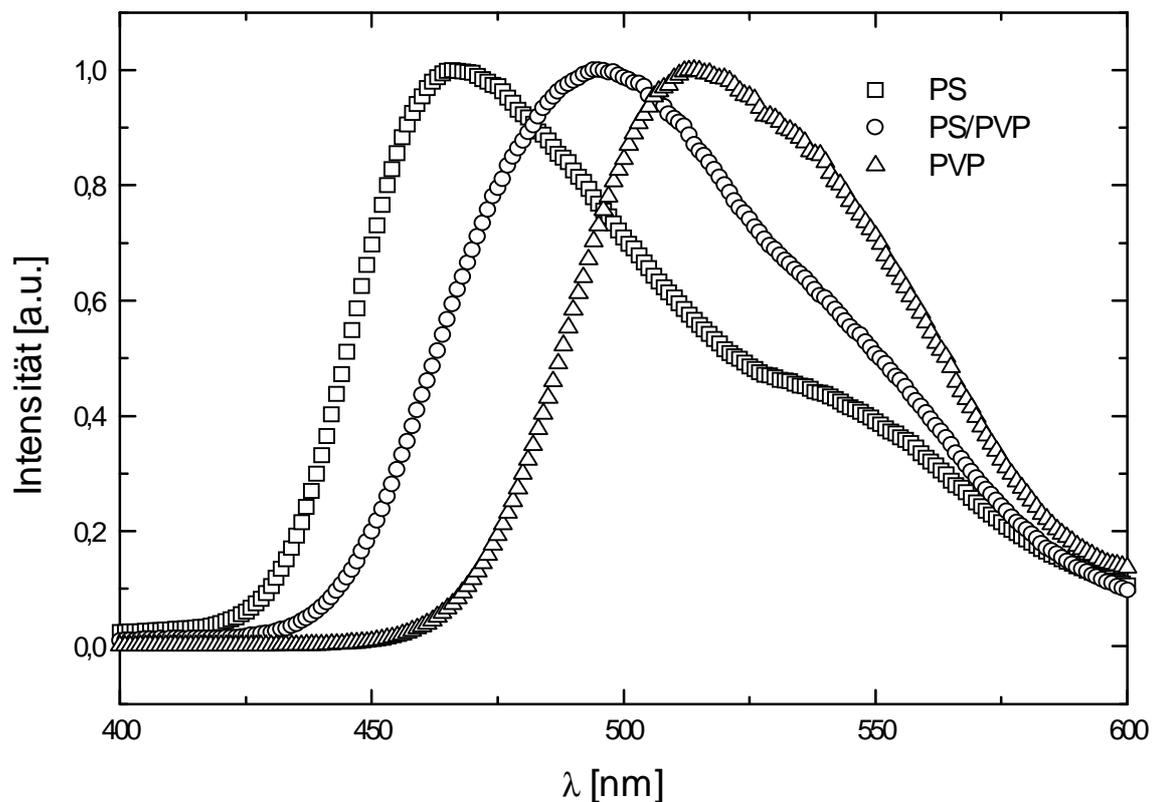


Abbildung 48 PL-Spektren von 20% PSA in PS, in PVP und in PS/PVP

Das PL-Spektrum von PVP wurde bereits in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, das Maximum liegt bei 514 nm. Das PL-Spektrum von PS hat sein Maximum bei 465 nm und eine Schulter bei etwa 550 nm. Bemerkenswert ist, daß die Verschiebung um fast 50 nm in der Lage der Maxima hier nicht aus einer Umkehr des Verhältnisses zweier Banden, wie im Falle von PN und Durel™ als Matrix, stammt. Vielmehr beobachtet man hier einen bathochromen Shift der ersten Bande, die in beiden Fällen dominant gegenüber der zweiten Bande ist. Deswegen kommt es bei der Verwendung des Blockcopolymeres PS/PVP als Matrix nicht zu einer Addition der beiden Spektren von PSA in PS und PSA in PVP (wie man es aus den vorherigen Ergebnissen erwarten würde), sondern zu einem in die Mitte verschobenen Spektrum. Die Form des so gewonnenen Spektrums unterscheidet sich nur geringfügig von den Ausgangsspektren, und das Maximum liegt mit 490 nm zwischen den Maxima der Ausgangsspektren.

4.5.2 Elektrolumineszenz

Es ergibt sich also die Möglichkeit, auch mit Blockcopolymeren die Emissionswellenlänge von LEDs zu steuern. So sollte je nach Mengenanteil der beiden Monomere im Blockcopolymer PS/PVP eine stufenweise Verschiebung des Maximums und des ganzen Spektrums der PL und EL erzielt werden kann. Bei der Betrachtung der EL-Spektren von 20% PSA in PS/PVP (Abb. 49) stellte sich jedoch heraus, daß sich die EL- und PL-Spektren doch stärker unterscheiden.

Die Formen der beiden Spektren unterscheiden sich deutlich voneinander. Während die PL ein Maximum bei 490 nm und eine Schulter bei 555 nm hat, besitzt die EL zwei Maxima bei 478 nm und 556 nm und ein Minimum bei 520 nm. Bei der EL ist jetzt wieder deutlich das Auftreten der zweiten Bande zu erkennen. Es werden hier offensichtlich wieder diejenigen Zustände angeregt, die auch bei Durel und ähnlichen Polymeren auftreten. Möglicherweise ist aber auch eine chemische Umsetzung des PSA für die unterschiedliche Form der Spektren verantwortlich. Um dies zu klären wurde das EL-Spektrum von PSA/PSPVP mit dem PL-Spektrum von PSA/PN/Durel (Abb. 50) verglichen.

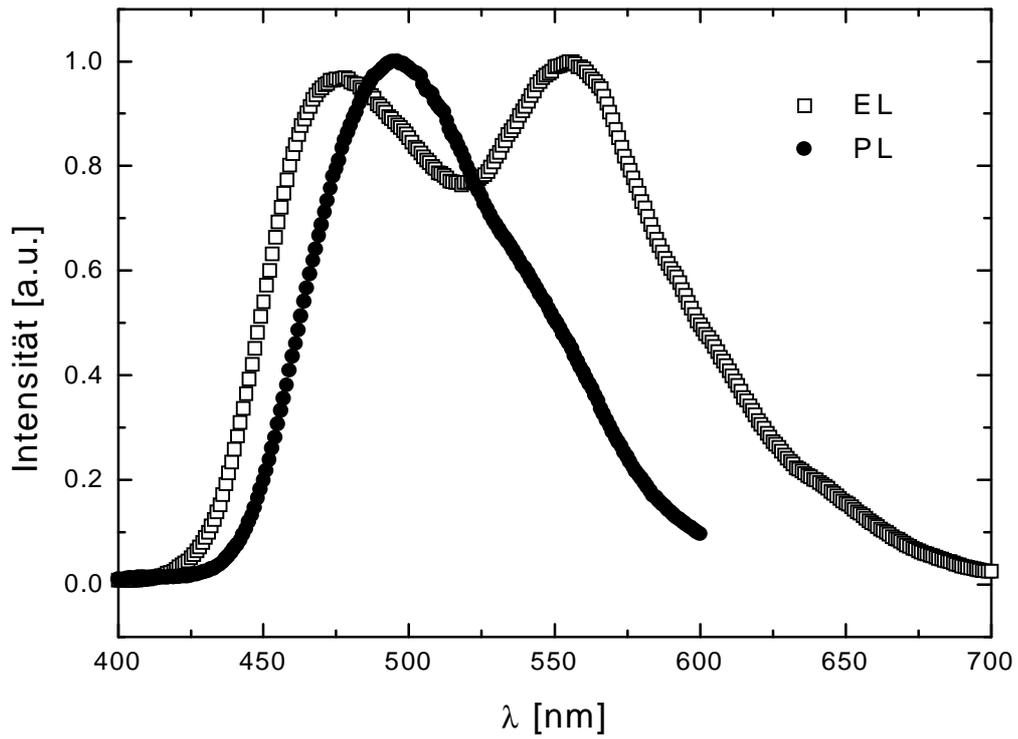


Abbildung 49 PL- und EL-Spektrum von 20% PSA in PS/PVP

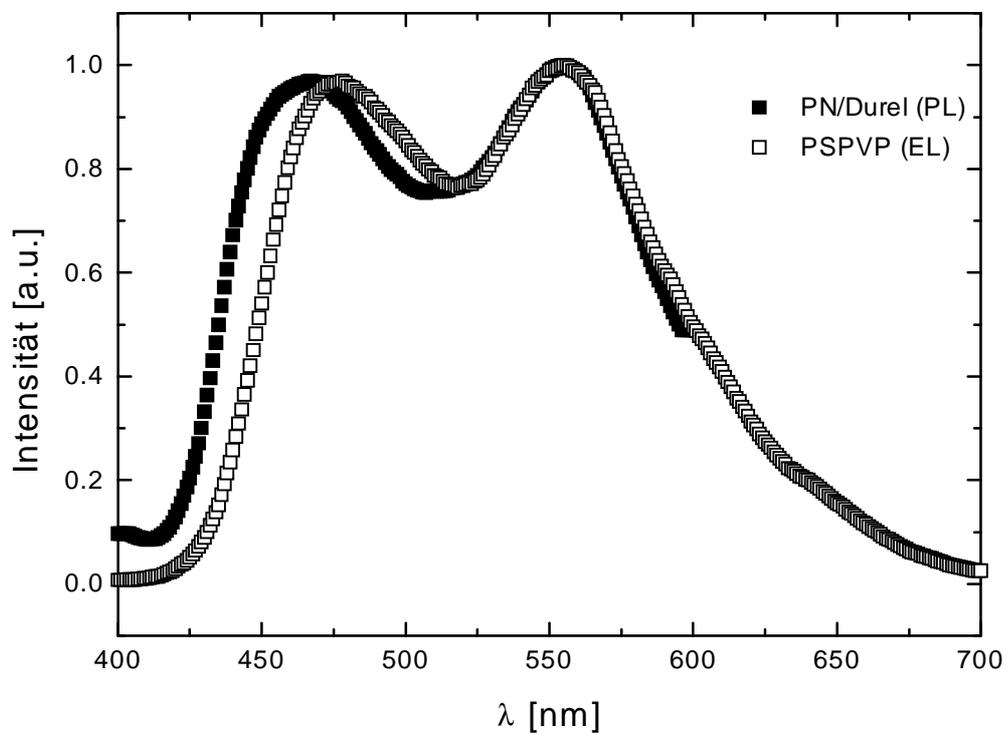


Abbildung 50 PL von 20% PSA in PN/Durel™ (1:2) und EL 20% PSA in PS/PVP

Die erste Bande der EL ist zwar um 11 nm bathochrom gegen die erste Bande der PL verschoben, die zweiten Banden unterscheiden sich praktisch nicht. Da auch das Anstiegs- und Abfallverhalten der beiden Kurven fast identisch ist, kann man schließen, daß die EL von PSA stammt. Eine chemische Veränderung von PSA scheidet also als Grund für die unterschiedliche Form der EL und PL von PSA in PS/PVP aus.

4.5.3 Elektrolumineszenz bei höheren Feldern

Ein weiteres ungewöhnliches Verhalten wurde beim Betreiben einer Diode aus 20% PSA in PN festgestellt. Hierbei veränderte sich das EL-Spektrum bei nachfolgenden Messungen erheblich. Die Diode wurde mit einer Spannung von 20,4 Volt betrieben, und nacheinander wurden 20 Messungen der EL durchgeführt. Die ersten 10 Messungen zeigten den normalen, an der PL orientierten Verlauf, wie er auch in Abb. 50 wiedergegeben ist. Im Verlauf der weiteren Messungen änderte sich die Form der Spektren drastisch (Abb. 51). Zum einen verschwand die - bisher auch nur bei PN als Matrix aufgetretene - Emission im kurzwelligen Bereich von 300-400 nm. Zum anderen wuchs die zweite Bande zunehmend heraus, verschob sich zum langwelligeren Bereich und wurde schließlich dominant. Auffallend war, daß die am Anfang von Messung zu Messung stetig abnehmenden Intensitäten parallel zur Veränderung der Form plötzlich zunahmen. Dennoch unterscheiden sich diese Spektren von den EL-Spektren aus 20% PSA in Durel™, in denen von vorneherein die zweite Bande dominant war (vgl. Abb. 38). In Abb. 51 sind die 15., 16. und 17. Messung dargestellt. Es scheint, als ob diese Veränderung nur bei hohen Feldern auftritt, da sie für niedrigere Felder in dieser Weise nicht reproduzierbar war. So konnte auch für PSA in Durel™ bei einer Spannung von 30 V eine starke Verschiebung in der Emission festgestellt werden, der hier allerdings sogar ein Maximum bei 680 nm zeigte. Die Veränderungen für diese Systeme sind sehr wahrscheinlich elektrochemischer Natur, da bei einer Erniedrigung der Feldstärken die neuen Banden nicht wieder verschwanden.

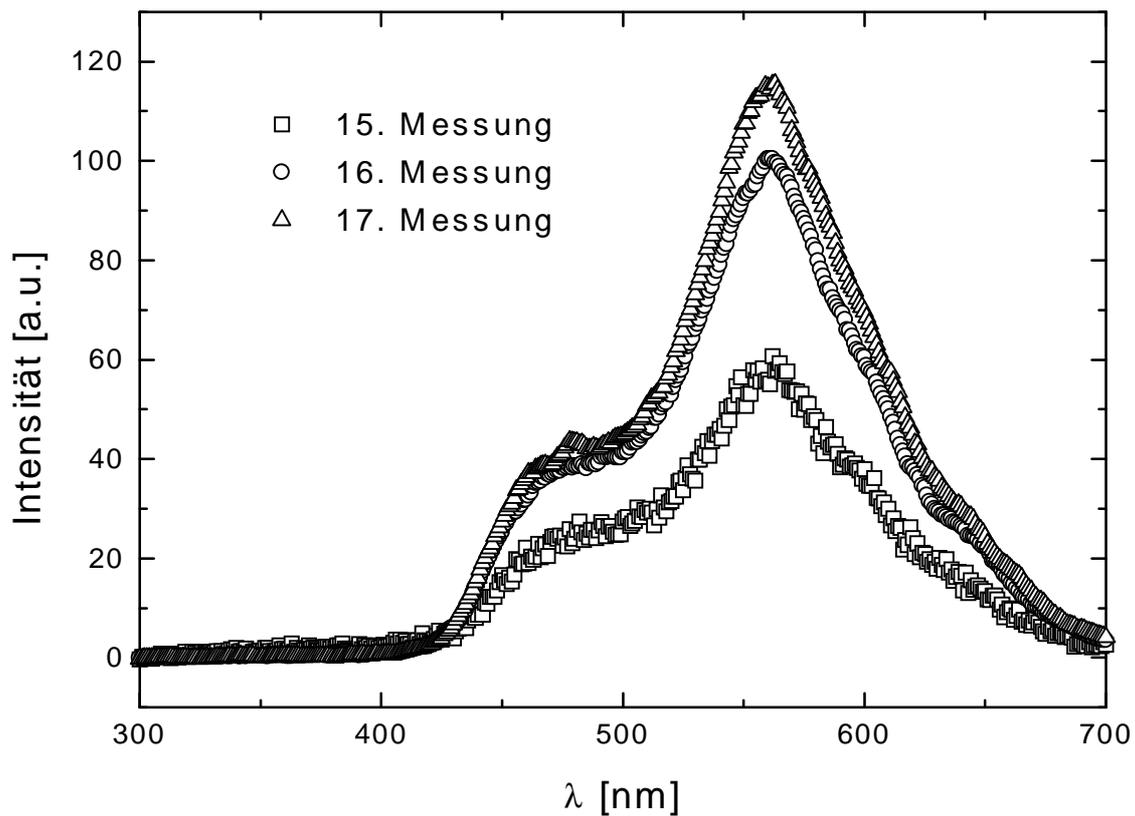


Abbildung 51 EL-Spektren von 20% PSA in PN, 15. bis 17. Messung

4.6 Abschließende Betrachtungen

Es konnte festgestellt werden, daß sich die Trisilbenamine als geeignete Materialien für Guest-Host-Systeme erwiesen haben. Vor allem PSA hat aufgrund seines ungewöhnlichen Fluoreszenzshifts ein interessantes Anwendungspotential für verschiedenfarbige Leuchtdioden. Mit geeigneten Mehrkomponentensystemen konnten interessante Strukturierungen erzielt werden. Durch phasenseparierte Polymerblends lassen sich so unterschiedlichste Mischfarben (bis hin zu weiß) erzeugen. Durch die Verwendung von Polynorbornen und Durel™ stehen dabei zwei sehr stabile und interessante Polymere zur Verfügung, die sich durch eine hohe thermische Stabilität auszeichnen. Ebenfalls war es möglich, durch Verwendung von Blockcopolymeren unter Ausnutzung der Mikrophasenseparation Systeme darzustellen, die in der Lage waren, die Emissionsfarbe von PSA zu verändern.

5 Erniedrigung der Einsatzfeldstärken in diskotischen Systemen

5.1 Einleitung

Amorphe polymere Systeme zeichnen sich im allgemeinen nicht durch allzu hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten aus. So erreicht beispielsweise der beste amorphe polymere Lochleiter lediglich Werte von 10^{-4} cm^2/Vs . Wünschenswert für Elektronen- und Lochleiterschichten in Mehrschichtdevices wären jedoch recht hohe Beweglichkeiten, wie sie beispielsweise in organischen Einkristallen auftreten. Diese für großflächige und nach Möglichkeit flexible Devices zu verwenden, ist technisch nahezu unmöglich. Polykristalline Materialien wären zwar auch in dünnen Schichten leicht herzustellen, die Korngrenzen zwischen den Kristalliten führen jedoch zu Fallen in denen die Ladungsträger gefangen und deaktiviert werden (dem sog. Trapping). Wünschenswert wäre deswegen die Verwendung von Materialien mit sehr hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten (ähnlich denen von organischen Einkristallen), die keine Kristallite ausbilden können. Materialien, die diese Anforderungen erfüllen können, sind einige diskotische Flüssigkristalle.

Flüssigkristalline Substanzen sind aufgrund ihrer anisotropen Molekülstruktur dazu in der Lage, zwischen der festen Phase und der isotropen flüssigen Phase eine oder mehrere Mesophasen auszubilden. Die anisotrope Form der Moleküle bedingt dabei eine intermediäre Ordnung, ohne daß eine definierte Kristallstruktur ausgebildet wird. Da die Ordnung der Flüssigkristalle zwischen der Ordnung amorpher und kristalliner Festkörper liegt, sollten auch viele ihrer physikalischen Eigenschaften dazwischen liegen. Daraus folgt, daß es zum Beispiel möglich sein sollte Flüssigkristalle zu verwenden, deren Ladungstransporteigenschaften ähnlich denen aromatischer Einkristalle sind. Die Mobilität der Moleküle in der LC-Phase sollte dabei allerdings die Ausbildung von Korngrenzen zwischen den geordneten Bereichen verhindern.

5.1.1 Allgemeine Betrachtungen zu Flüssigkristallen

Flüssigkristalle besitzen meist eine calamitische (stäbchenförmige) [59] oder diskotische (scheibchenförmige) [60] Struktur. Daneben gibt es auch eine Reihe weiterer Mesogene mit komplexeren Strukturen, wie zum Beispiel sanidische (brettartige) Mesogene.

Die verschiedenen Phasen der Mesogene lassen sich nach der Struktur und ihrer Ordnung klassifizieren. Am wenigsten geordnet sind die nematischen bzw. nematisch-diskotischen (s. Abb. 52) Mesophasen der calamitischen und diskotischen Mesogene. Die annähernd parallel ausgerichteten Mesogene besitzen zwar eine Orientierungsfernordnung aber keine Positionsfernordnung. Bei den höher geordneten smektischen Phasen ist diese vorhanden. Hier sind die Moleküle in Schichten angeordnet. In Abhängigkeit von der Packungsart innerhalb dieser Schichten werden die smektischen Phasen weiter unterteilt [61].

Scheibchenförmige Moleküle bilden, analog zu den smektischen Phasen bei calamitischen Mesogenen, kolumnare diskotische Phasen aus (Abb. 52). Hierbei sind die Moleküle in regelmäßigen oder unregelmäßigen Abständen in Säulen gestapelt. Diese Säulen sind in der Regel in einem zweidimensionalen Gitter (hexagonal oder rechteckig) angeordnet. Neben einer Orientierungsfernordnung besteht zusätzlich auch eine zweidimensionale Positionsfernordnung. Bei diskotischen Mesogenen, die auf einem Triphenylkern basieren, sind hexagonale Phasen sehr häufig. Diese sind durch unterschiedliche Ordnungen innerhalb der Kolumnen voneinander unterscheidbar. So findet man beispielsweise hexagonal ungeordnete (D_{hd}), geordnete (D_{ho}) oder sog. plastische Phasen (D_{hp}) (s. Abb. 52).

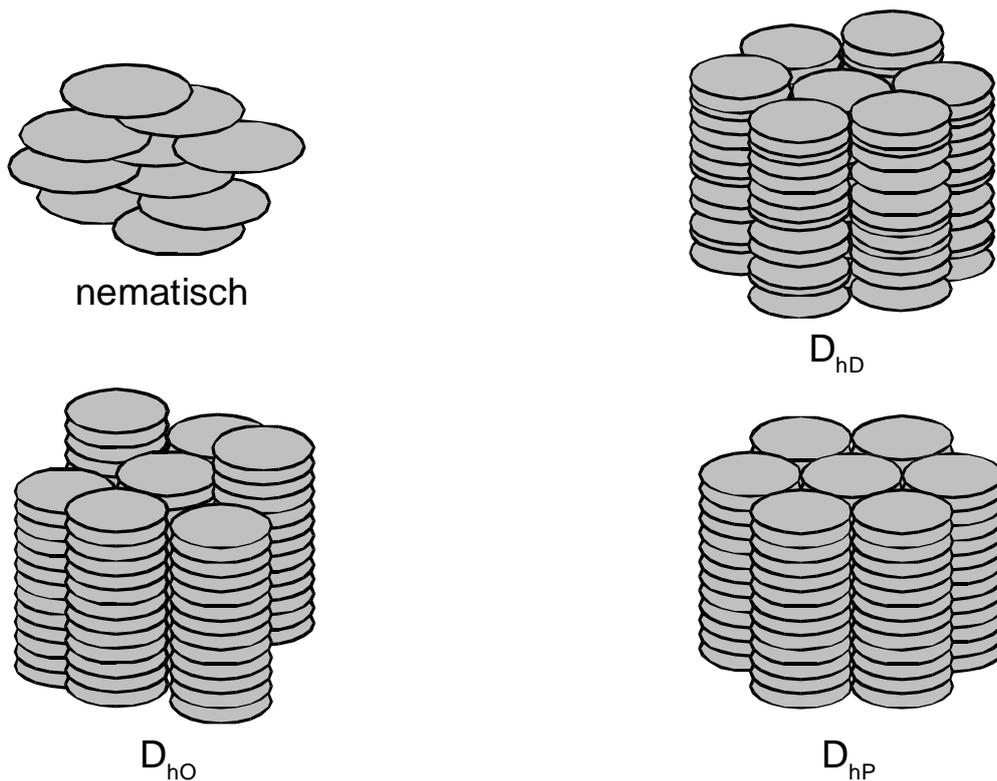


Abbildung 52 Unterschiedliche Phasen von diskotischen Mesogenen

Die von mir verwendeten Substanzen zeigen zum Teil sehr hohe Ordnungsgrade. Diese sind der sog. plastisch kolumnaren Phase zuzuschreiben. Die plastisch kolumnare Phase ist von ihrer Ordnung her zwischen der hexagonal kolumnaren Phase und der kristallinen Phase einzuordnen². Die plastische Phase ist am ehesten mit einem plastischen Kristall zu vergleichen. Im Gegensatz zum plastischen Kristall, bei dem eine dreidimensionale Positionsfernordnung ohne Orientierungsordnung vorliegt, weist die D_{hP} -Phase jedoch zusätzlich zur dreidimensionalen Positionsfernordnung der Kernbereiche ungeordnete Randbereiche auf. Es wird davon ausgegangen, daß die Moleküle nur noch um die Kolumnenachse rotieren können. Die erhöhte Ordnung bedingt eine niedrigere Fluidität des Systems und macht die plastische Phase schon wegen ihrer erhöhten mechanischen Stabilität für die LED-Anwendung attraktiv.

² Es ist bemerkenswert, daß von Kettner et. al. [Lit.] auch ein System gefunden wurde, welches unterhalb der plastischen Phase noch einmal eine hexagonale diskotische Phase aufweist. Das Auftreten dieser Phase ist aufgrund der niedrigeren Ordnung bei tiefen Temperaturen sehr ungewöhnlich und wird als reentrant Phase bezeichnet.

5.1.2 Ladungsträgerbeweglichkeiten kolumnar diskotische Systeme

Es ist seit einiger Zeit bekannt, daß kolumnar-diskotische Systeme eine ungewöhnlich hohe Ladungsträgerbeweglichkeit zeigen. Das prädestiniert diese Systeme für eine Anwendung im Bereich der Photoleitung [62,63,64,65]. Die Beweglichkeit hängt dabei stark vom Ordnungsgrad der kolumnaren Phase ab. Allgemein wird als Hauptgrund für die hohe anisotrope Ladungsträgerbeweglichkeit die Überlappung der π -Orbitale innerhalb der Kolumnen angesehen. Je nach Substituenten und intrakolumnarer Ordnung findet man dabei unterschiedliche Ladungsträgerbeweglichkeiten, für Lochleitung z.B. Werte bis zu $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Die höchsten Werte für Ladungsträgerbeweglichkeiten wurden bei der sehr hoch geordneten D_{HP} -Phase gefunden. Dies zeigt sich deutlich in Photoleitungsexperimenten, bei denen die Diskoten zwischen zwei Elektroden eingebracht und mit einem Laser belichtet werden. Der dabei entstehende Photostrom wird zeitaufgelöst gemessen, und aus der Transientenzeit läßt sich dann einfach die Ladungsträgerbeweglichkeit berechnen (s. Abb. 53).

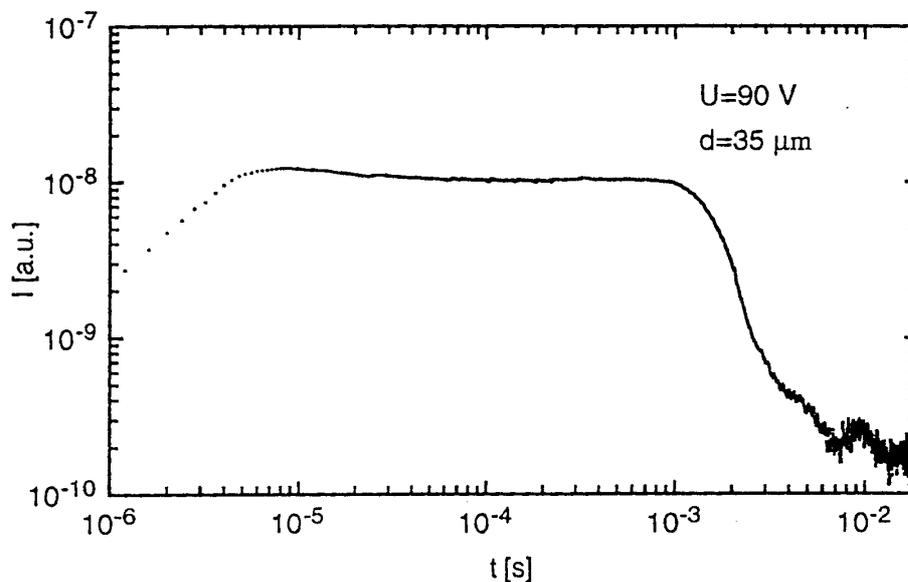


Abbildung 53 Photostromkurve von Pivaloat

Bei einer Einordnung der Lochladungsträgerbeweglichkeiten (Abb. 54) zeigt sich, daß die Beweglichkeiten bei den diskotischen Systemen eher denen von organischen Einkristallen entsprechen, als denen von amorphen organischen Polymeren. So ist beispielsweise die Ladungsträgerbeweglichkeit von Polyvinylkarbazol mit $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zwar um etwa zwei

Größenordnungen besser als bei herkömmlichen LED-Polymeren, aber immer noch zwei Größenordnungen schlechter als bei den besten diskotischen Systemen.

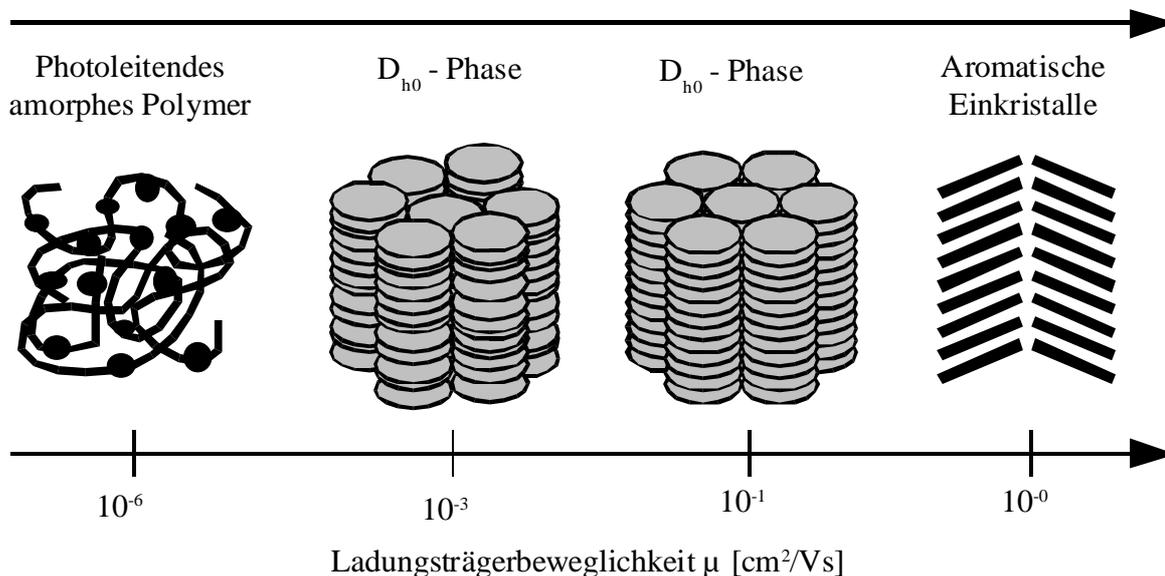


Abbildung 54 Ladungsträgerbeweglichkeiten verschiedener organischer Materialien

5.2 Niedermolekulare diskotische Modellsysteme

Obwohl sich die niedermolekularen Diskoten schon bei Raumtemperatur deutlich über ihrer Glasübergangstemperatur befinden und die Filme deswegen mechanisch nicht sehr stabil sind, eignen sie sich trotzdem zur Überprüfung der wesentlichen Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. Da alle Diskoten (selbst in ca. 100 nm dicken Schichten) sehr gute Filmbildner sind, ist selbst die Herstellung einiger Quadratzentimeter großer Schichten unproblematisch.

Im folgenden (Abb. 55) sind die chemischen Strukturen der verwendeten Materialien dargestellt. Es handelt sich dabei um 3,6,7,10,11-Pentapentyloxytriphenylen-2-ylpivaloat (Pivaloat), 3,6,7,10,11-Pentapentyloxytriphenylen-2-ylcyclohexanoat (Hexanoat), 3,6,7,10,11-Pentapentyloxytriphenylen-2-ylcyanobenzoat (Cyanobenzoat) und 3,6,7,10,11-Pentapentyloxytriphenylen-2-yladamantanoat (Adamantanoat). Sowohl Adamantanoat als auch Pivaloat liegen dabei in der D_{hP} -Phase vor [66].

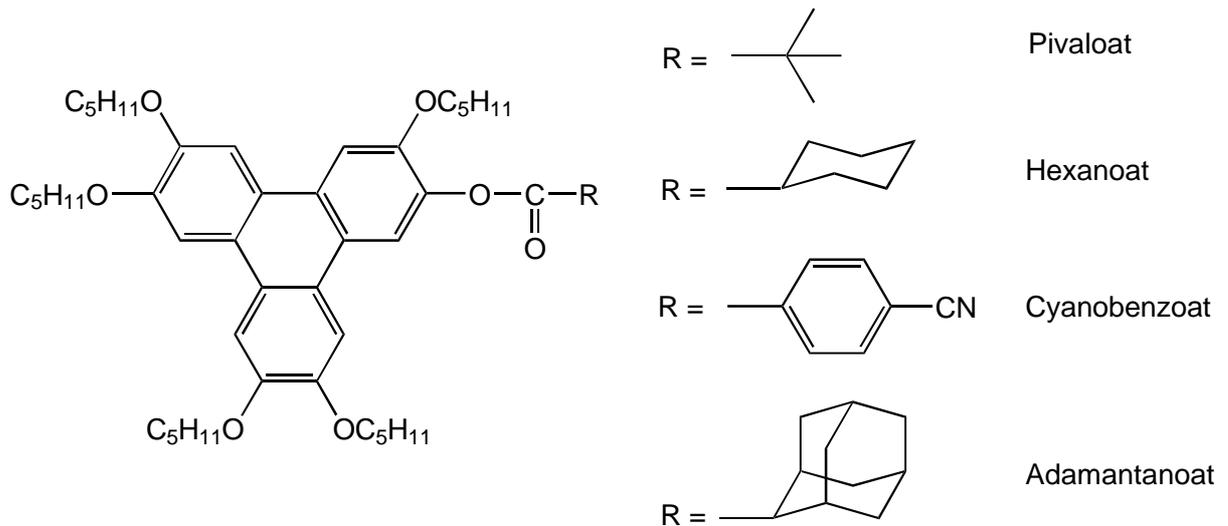


Abbildung 55 Strukturen der verwendeten Materialien

Das Phasenverhalten ist in Tab. 1 aufgelistet (aus DSC-Messungen).

Pivaloat	T_g -43°C D_{ho} -5°C D_{hp} 65°C D_{ho} 186°C i
Hexanoat	T_g -43°C D_{ho} 190°C i
Cyanobenzoat	T_g 0°C D_{ho} 186°C i
Adamantanoat	T_g $?^\circ\text{C}$ D_{hp} 135°C D_{ho} 186°C i

Tabelle 1 Phasenverhalten einiger Diskoten

Als Chromophore wurden für diese Systeme sowohl TSA als auch PSA verwendet. Vergleicht man die räumliche Ausdehnung der beiden planaren Moleküle (s. Abb 56), stellt man fest, daß diese ungefähr gleich sind.

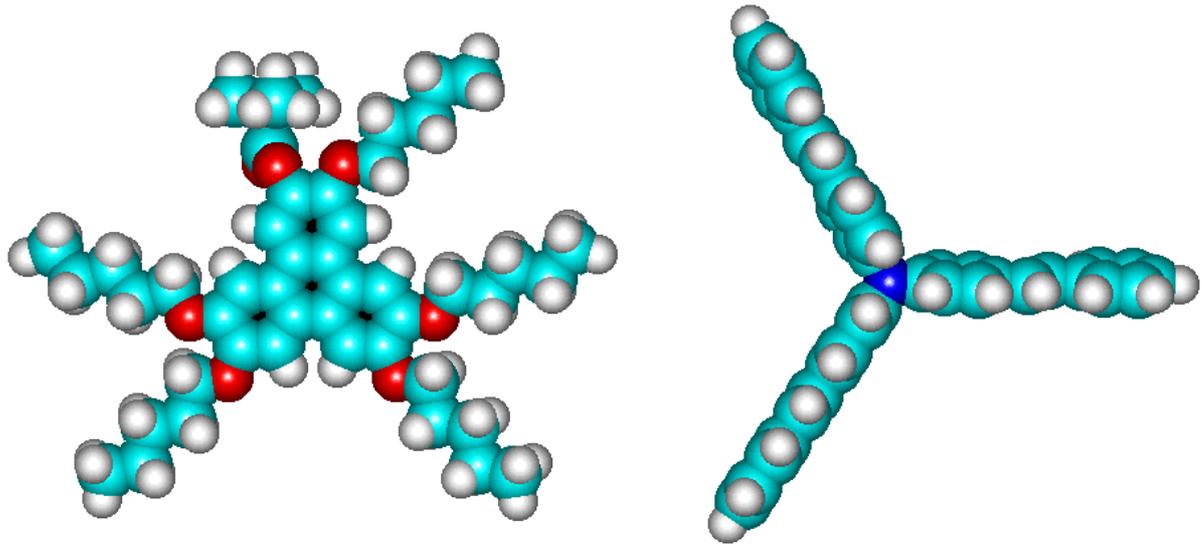


Abbildung 56 Geometrie von Pivaloat und TSA

Dies legt die Vermutung nahe, daß die Farbstoffe nicht separiert zwischen den Kolumnen liegen, sondern in die Kolumnen eingebaut werden. Außerdem ändern sich Übergangstemperaturen beim Einmischen der Chromophore in die Diskoten kaum. Tab. 2 zeigt beispielsweise einen Vergleich von undotiertem und mit 10 Gew.-% PSA dotiertem Hexanoat. Man erkennt deutlich, daß die hexagonale Phase kaum gestört wird.

	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_i / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / \text{J/g}^{-1}$
Hexanoat	-43	190	30.1
PSA / Hexanoat	-42	187	21.7

Tabelle 2 Beeinflußung des Phasenverhaltens durch PSA

5.3 Innere Struktur von diskotischen Einschichtanordnungen

5.3.1 Röntgenreflektometrie

Die innere Struktur und Qualität der diskotischen Filme wurde hauptsächlich mittels Röntgenreflektometrie charakterisiert. Dazu wurden die gemessenen Daten mit Simulationen verglichen und angepaßt. Im folgenden soll das an zwei verschieden dicken Filmen von je 10 Gew.-% PSA in Hexanoat erläutert werden. Abb. 57 zeigt, daß die simulierte Kurve mit der experimentellen Kurve in den wesentlichen Merkmalen wie den Kiessig fringes und der Bragg-Reflexion entspricht. Das erste interessante Ergebnis war, daß bei den verwendeten Substraten die ITO-Schicht mit einer Dicke von $23,1 \pm 0,5$ nm lediglich eine Oberflächenrauigkeit von ca. 1 nm aufwies. Dies ist für die LED-Anwendung von großer Bedeutung, da bei glatten Schichten damit eine homogene Feldverteilung während des Betriebs gewährleistet ist. Der Vergleich der Simulationen mit den Messergebnissen erlaubte weiterhin eine genaue Charakterisierung des diskotischen Filmes, z.B. in Bezug auf seine Dicke und Rauigkeit, die Periodizität, die Dichteverteilung und die Gesamtdicke der untersuchten Probe.

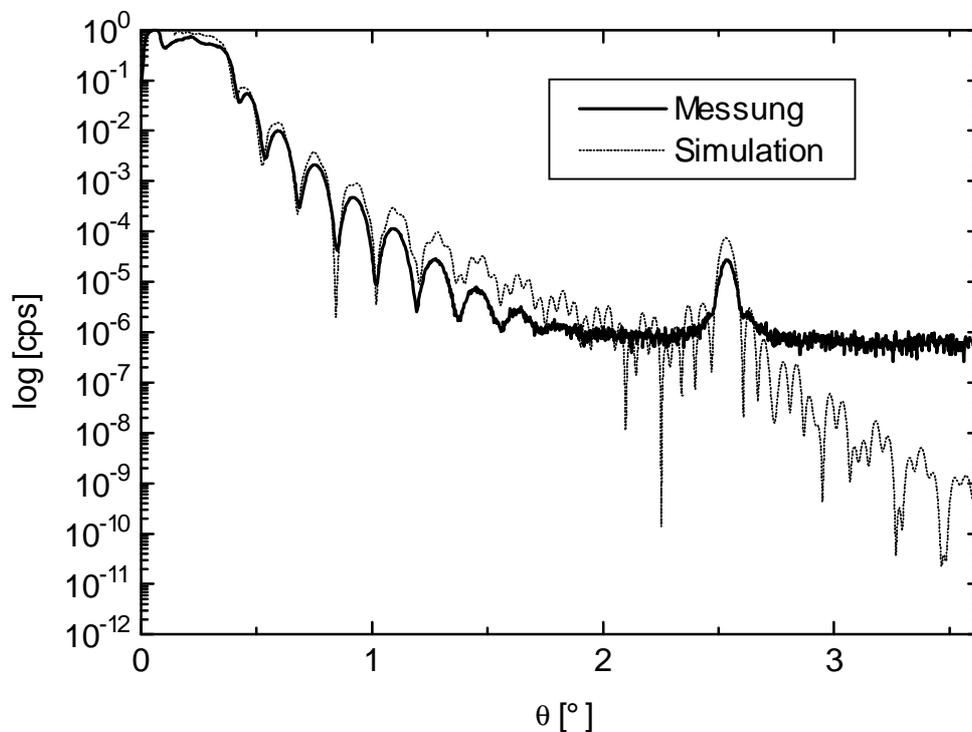


Abbildung 57 Reflektometrie-Diagramm eines Films aus 10% PSA in Hexanoat

Die kolumnare Phase wird offensichtlich während des Spincoatings in dünnen Filmen genauso gebildet wie im Bulk. Des Weiteren konnte aus den Röntgendaten geschlossen werden, daß die Kolumnen parallel zum Substrat orientiert sind (siehe Abb. 60). Eine solche Orientierung von diskotischen Phasen auf festen Substraten ist für diese Art von Substanzen bekannt, sie wurde bereits schon für Langmuir-Blodgett-Filme und gegossene Filme beobachtet [67,68,69].

Es wurden zwei Filme untersucht, die mittels Spincoaten aus verschiedenen konzentrierten Lösungen hergestellt worden waren. Die strukturellen Parameter finden sich in Tab. 3.

Diskotischer Film	Film 1	Film 2
Dicke (nm)	70	123
Rauhigkeit (nm)	2,6	3,6
Periodizität (nm)	1,75	1,76

Tabelle 3 Strukturelle Parameter diskotischer Filme

Die geringe Rauigkeit der Filme von 2,6 bzw. 3,6 nm, die etwa 3% der absoluten Dicke entspricht, ist für die LED-Anwendung sehr vorteilhaft. Die Analyse der inneren Struktur der Filme ergab, daß sie aus 39 bzw. 70 parallel orientierten Kolumnen bestanden.

Diese Orientierung ist allerdings nicht optimal. Wünschenswert wäre eine Orientierung der Kolumnen parallel zur Substratnormalen, um einen möglichst guten Ladungsträgertransport zwischen Anode und Kathode zu gewährleisten. Aus diesem Grund wurden die dünnen, diskotischen Filme getempert. Abb. 58 zeigt dabei den Vergleich zwischen einem getemperten und einem ungetemperten Film. Man erkennt zum einen, daß der Bragg-Peak bei $\Theta = 2,5$ verschwunden ist, und zum anderen, daß auch die Kiessig fringes nicht mehr vorhanden sind. Das Verschwinden des Bragg-Peaks kann dahingehend interpretiert werden, daß sich die vorher parallel zum Substrat liegenden Kolumnen parallel zur Substratnormalen umorientieren. Dadurch ist im Kleinwinkelbereich der interkolumnare Abstand nicht mehr beobachtbar. Eine schematische Darstellung dieser Umorientierung ist in Abb. xx zu sehen. Das Verschwinden der Kiessig fringes läßt sich dadurch interpretieren, daß offenbar die Rauigkeit der Oberfläche zunimmt und dadurch die Moden nicht mehr auftreten. Diese Vermutung korreliert mit den Ergebnissen aus der

Oberflächenprofilanalyse, die bei getemperten Filmen eine, in Abhängigkeit der thermischen Vorgeschichte, rauhe bis sehr rauhe Oberfläche ergaben. So verschlechtert sich die Qualität der Oberfläche mit längeren Temperzeiten drastisch, es bilden sich sogar charakteristische Strukturen aus, die im folgenden noch näher beschrieben werden.

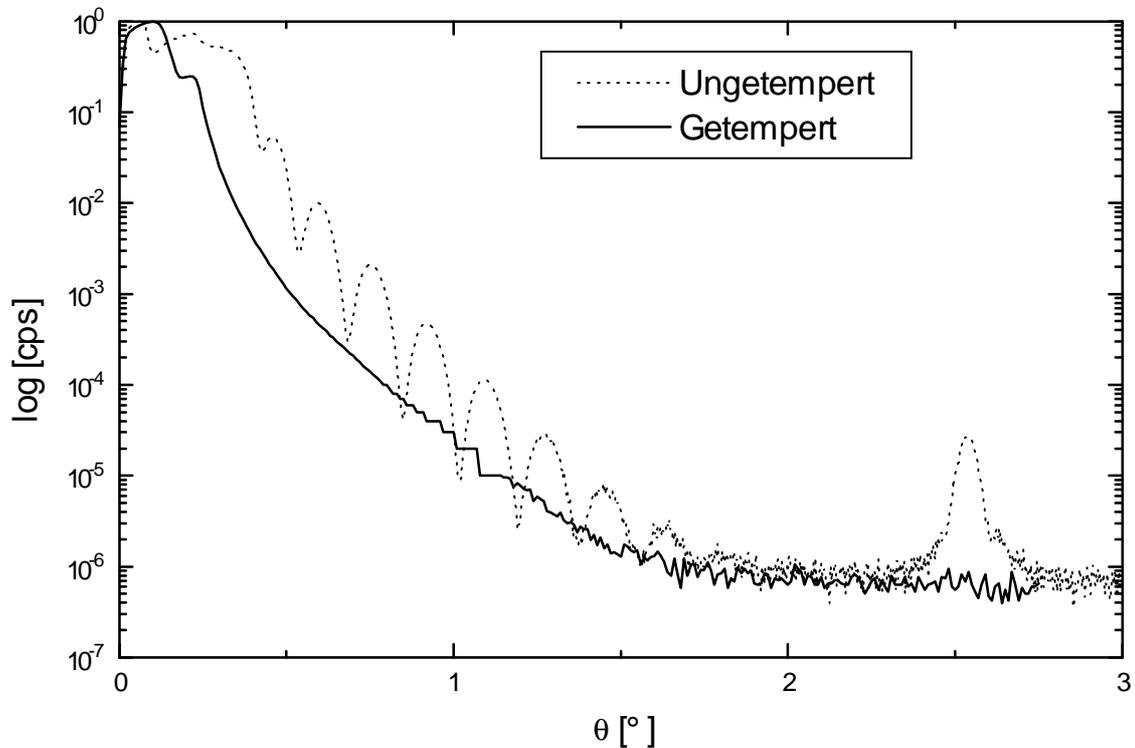


Abbildung 58 Röntgendiffraktogramm eines getemperten und ungetemperten Films

5.3.2 Mikroskopische Untersuchungen

Bei Flüssigkristallen verursacht die Orientierung der Moleküle eine optische Doppelbrechung und damit eine Drehung der Polarisationsrichtung des Lichtes. Bei lichtmikroskopischer Betrachtung unter gekreuzten Polarisatoren beobachtet man deswegen charakteristische Texturen. An den Grenzen zwischen einheitlich orientierten Bereichen bilden sich Disklinationslinien, die die Struktur durchziehen und ein mesophasenspezifisches Bild liefern [70]. Gleichzeitig ist eine Bestimmung der Übergangstemperaturen möglich.

Die mittels Spincoating präparierten Leuchtdioden zeigten unter gekreuzten Polarisatoren allerdings keine Texturbildung. Dies läßt sich zum einen darauf zurückführen, daß die untersuchten Filme zu dünn sind. Andererseits besteht die Möglichkeit, daß bei den nicht getemperten Filmen die Domänengröße so klein ist, daß sie lichtmikroskopisch nicht mehr

aufgelöst werden kann. Die getemperten Proben hingegen sollten bei vollständiger Umorientierung onehin keine Anisotropie zeigen, da alle Diskoten einheitlich ausgerichtet sind und entlang der Kolumnen betrachtet werden. Bei den mikroskopischen Untersuchungen ohne Polarisatoren konnte jedoch festgestellt werden, daß sich - nach dem Erhitzen in die isotrope Phase beim anschließenden Abkühlen in die diskotische Phase - zum Teil sehr charakteristische Strukturen gebildet hatten (Bsp. Hexanoat/PSA s. Abb. 59). Diese Strukturen traten bei ungetemperten Filmen nicht auf.

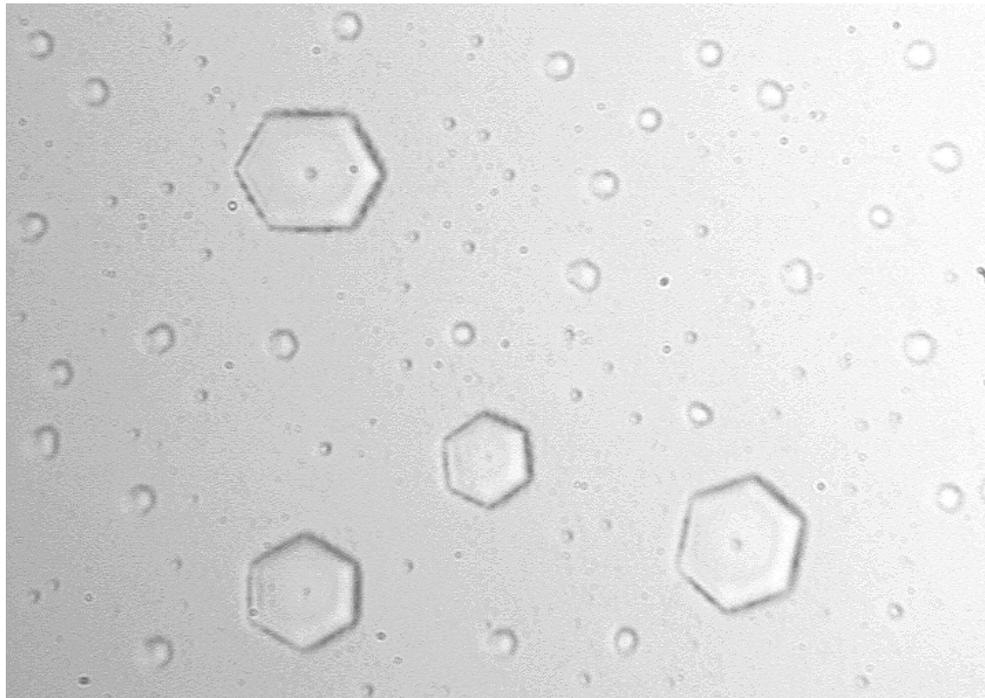


Abbildung 59 Vergrößertes Photo von den nach Erhitzen des Hexanoat-PSA-Blends auftretenden Strukturen (1 cm = 13 μ m)

Röntgenreflektometrische Untersuchungen an den getemperten Filmen zeigten, daß der vorher vorhandene Bragg-Peak bei $\Theta = 2,5$ verschwunden war (Abb. 58).

Dies muß dahingehend interpretiert werden, daß sich die vorher parallel zur Substratoberfläche liegenden Kolumnen parallel zur Substratnormalen umorientieren. Eine schematische Darstellung dieser Neuorientierung ist in Abb. 60 zu sehen.

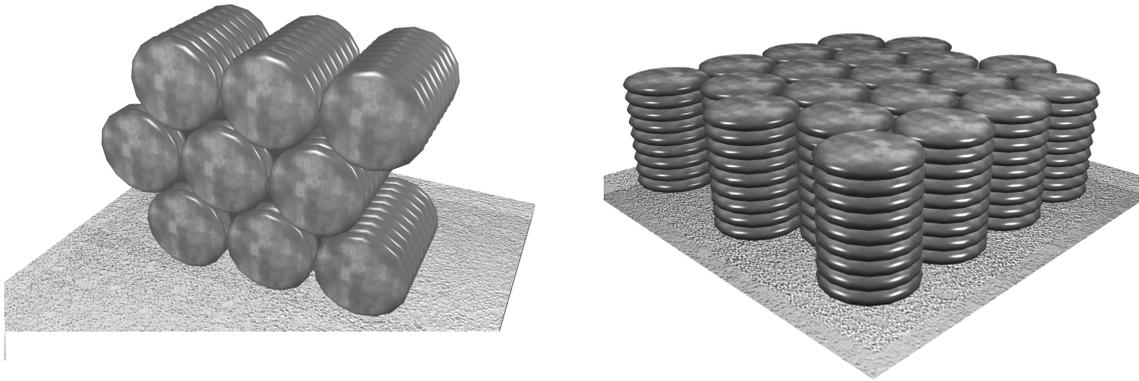


Abbildung 60 Unterschiedliche Orientierungen der Diskoten

Dies ist besonders wichtig für die Anwendung in polymeren Leuchtdioden, da nun eine optimale Ladungsträgerbeweglichkeit zwischen beiden Elektroden gewährleistet ist. Es ist also möglich, die diskotischen Systeme auf zwei verschiedene Arten zu orientieren. Die auf dem Photo (Abb. 59) zu sehenden Hexagons stammen von den umorientierten Kolumnen, die aufgrund von unterschiedlichen Höhen als Struktur erkennbar sind. Dies steht im Einklang mit den Röntgenreflektometrie-Ergebnissen sowie der Oberflächenprofilanalyse eines solchen Filmes. Aus ersteren geht hervor, daß die Oberfläche sehr rauh wird, nachdem die Filme getempert wurden, da man in den Röntgenreflektometrie-Diagrammen keine Kiessig fringes mehr erkennt.

In Abb. 61 ist das dazugehörige Oberflächenprofil abgebildet. Deutlich zu sehen sind Rauigkeiten in der Oberfläche von bis zu 100 nm. Die scharfe Kante bei ca. 240 nm rührt von der Aluminium-Elektrode her. Diese ist hier etwa 200 nm dick und besitzt ebenfalls eine sehr rauhe Oberfläche. Um die Rauigkeit bei den Dioden möglichst gering zu halten, wurden alle Dioden stets erst nach dem Aufdampfen von Aluminium getempert.

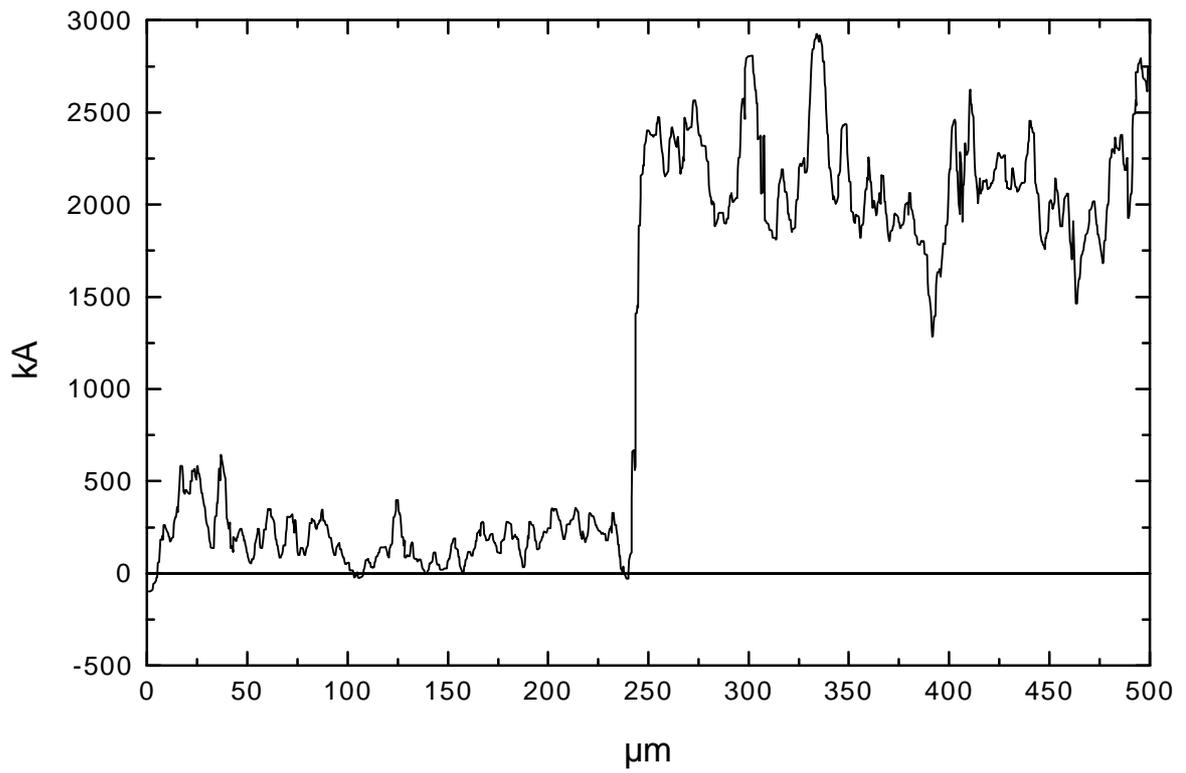


Abbildung 61 Oberflächenprofil eines umorientierten Filmes aus 10% PSA in Hexanoat

5.4 Undotierte diskotische Systeme

Das ausgedehnte π -System und das relativ steife Gerüst der Diskoten sollte dazu führen, daß auch die reinen Diskoten in der Lage sind, PL und EL zu zeigen. Ein System, daß am ehesten Fluoreszenz im sichtbaren Bereich zeigen sollte, ist das 4-Cyanobenzoat, da seine Absorptionsbande zu längeren Wellenlängen als die der anderen Diskoten verschoben ist (siehe Abb. 62).

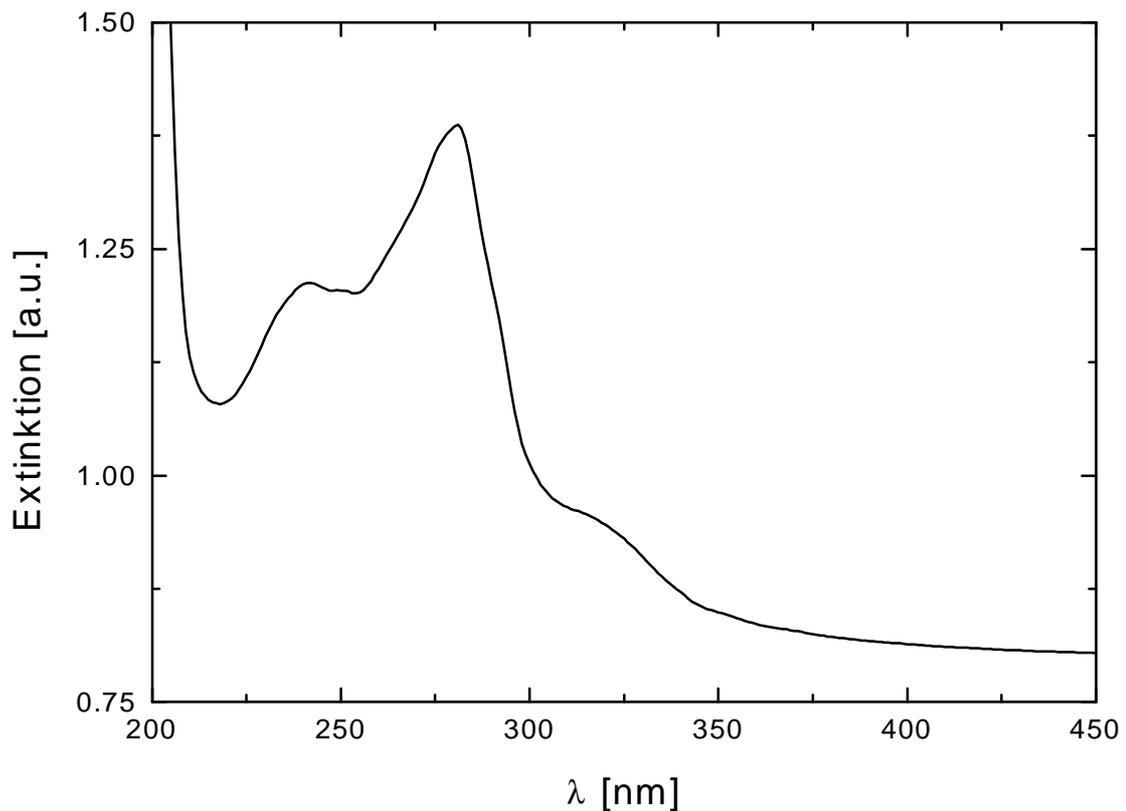


Abbildung 62 UV/Vis-Spektrum von 4-Cyanobenzoat

Das UV/Vis-Spektrum zeigt im Bereich von 200 bis 450 nm zwei Banden bei 241 nm und 281 nm, die dem Triphenylenkern zuzuordnen sind, und eine Schulter zwischen 305 und 350 nm. Desweiteren findet sich bei 197 nm noch eine sehr starke Absorptionsbande, die der Cyanobenzoatgruppe zuzuordnen ist.

5.4.1 Innere Struktur

Wie sich im Weitwinkeldiffraktogramm zeigte, war es möglich die Kolumnen durch Tempern umzuorientieren. So zeigt Abb. 63 das Röntgendiffraktogramm eines Filmes aus reinem 4-Cyanobenzoat vor und nach dem Tempern. Es ist deutlich zu erkennen, daß der scharfe Bragg-Peak bei dem getemperten Film verschwunden ist. Bei der getemperten Probe ist lediglich der bereits oben erklärte amorphe Halo zu sehen. Es sollten sich eigentlich bei der ungetemperten Probe Reflexe höherer Ordnung finden. Da die Meßdauer an den ca. 100 nm dicken Filmen nicht allzu lang war, konnten schwächere Reflexe nicht mehr genau aufgelöst werden. Dies ist auf das wesentlich geringere durchstrahlte Volumen bei größeren Winkeln zurückzuführen.

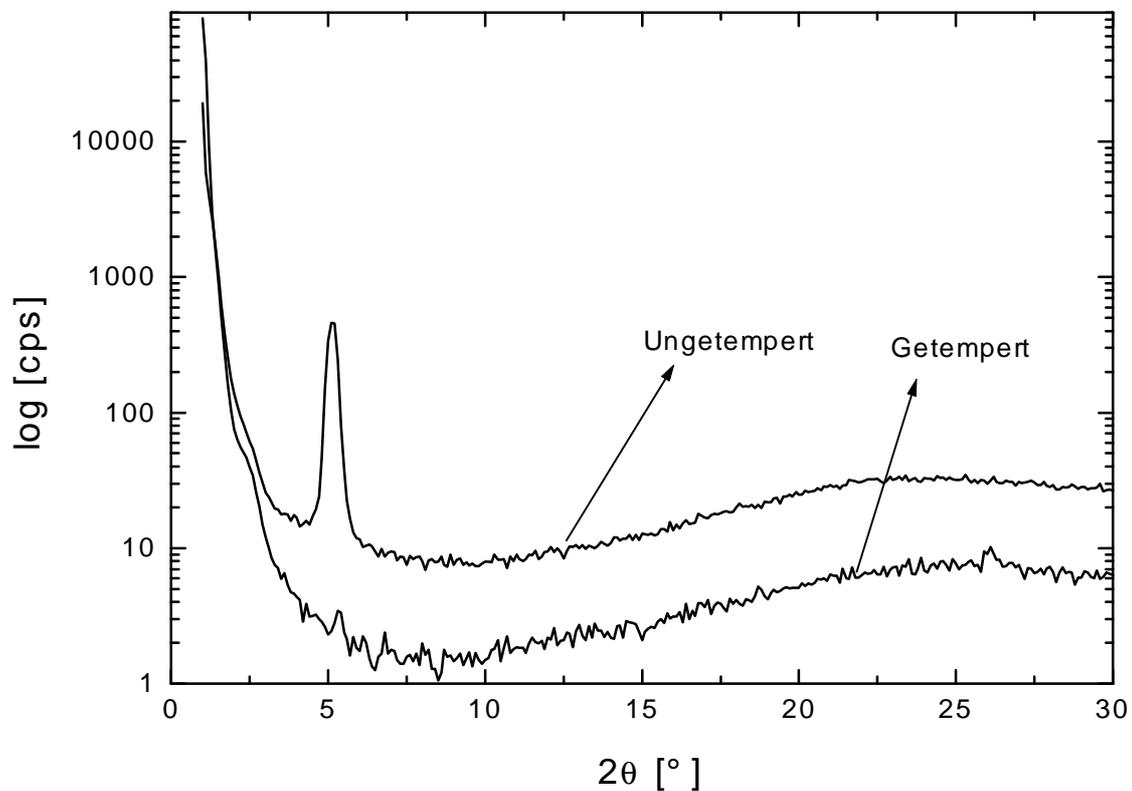


Abbildung 63 Diffraktogramme getemperter und ungetemperter 4-Cyanobenzoat Filme

Die Strukturen, die beim Abkühlen eines nicht mit Aluminium bedampften Films aus der isotropen Phase entstehen, waren allerdings im Vergleich zum oben erwähnten PSA/Hexanoat-System nicht sehr charakteristisch. Es handelte sich dabei um unregelmäßige, schlierenförmige Strukturen ohne Symmetrie.

5.4.2 Diodencharakteristik

Abgesehen von dem EL-Spektrum, sind für die Dioden in erster Linie die I/U-Charakteristiken von Interesse. Zum einen war die Frage, ob diskotische Materialien Unterschiede zu konventionellen polymeren oder organischen Materialien zeigen, deren Einsatzfeldstärken typischerweise im Bereich von 10^6 V/cm liegen. Zum anderen stellte sich die Frage, ob die unterschiedlichen Orientierungen der Kolumnen ebenfalls die Kennliniencharakteristik beeinflussen können. Abb. 64 zeigt die zwei Strom-Spannungs-Kennlinien von 4-Cyanobenzoat vor und nach dem Tempern.

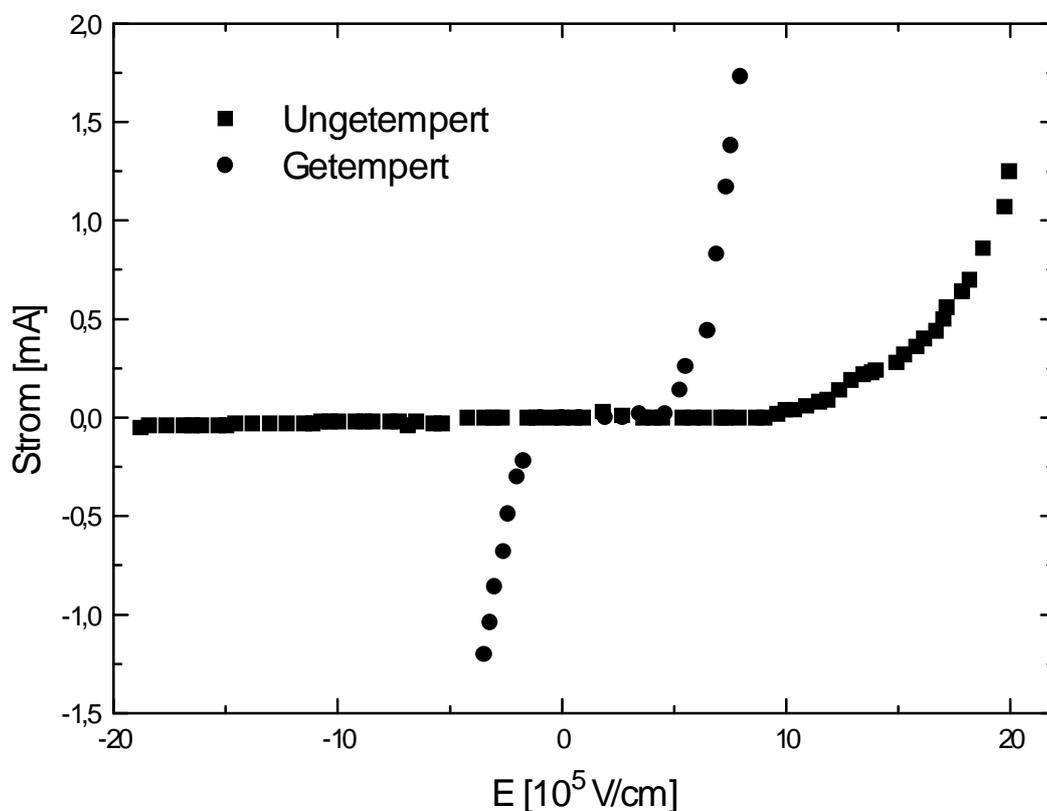


Abbildung 64 I/U-Charakteristiken von getemperten und ungetemperten Cyanobenzoat

Schon bei der Betrachtung der Kennlinienverläufe im positiven Ast zeigt sich sehr deutlich, daß sich die Einsatzfeldstärken von getemperten Proben im Vergleich zu nicht getemperten Proben deutlich zu niedrigeren Werten verschoben haben. Liegt die Einsatzfeldstärke der nicht getemperten Probe bei einem sehr niedrigen Wert von $12 \cdot 10^5$ V/cm, wird er nach dem Orientieren der Kolumnen parallel zur Substratnormalen auf $5 \cdot 10^5$ V/cm reduziert. Die Reduktion der Einsatzfeldstärken um etwa $7 \cdot 10^5$ V/cm bedeutet, daß Dioden mit einer 50

nm dicken aktiven Schicht zwischen 2,5 und 3 V signifikante Lichtemission zeigen können. Weiterhin ist der Anstieg der Kennlinie der getemperten Probe deutlich steiler als bei der ungetemperten Probe. Auffällig ist weiterhin der negative Ast der Kennlinien. Während bei der ungetemperten Probe die Kennlinie stark asymmetrisch ist und die Diode nur in einer Richtung durchlässig ist, ist die Kennlinie der getemperte Probe fast symmetrisch, d.h. in beiden Richtungen stromdurchlässig. Bemerkenswert ist, daß die Diode unter Rückwärtsspannung schon bei niedrigeren Feldstärken ($-2,5 \cdot 10^5$ V/cm) stromdurchlässig wird als unter Vorwärtsspannung.

5.4.3 Elektrolumineszenz

Wie bereits angedeutet, zeigten die reinen Diskoten unter Vorwärtsspannung Elektrolumineszenz, die aber für beide Orientierungsarten nicht unter Rückwärtsspannung beobachtet werden konnte. Das EL-Spektrum ist in Abb. 65 beispielhaft für ein ungetempertes Device dargestellt.

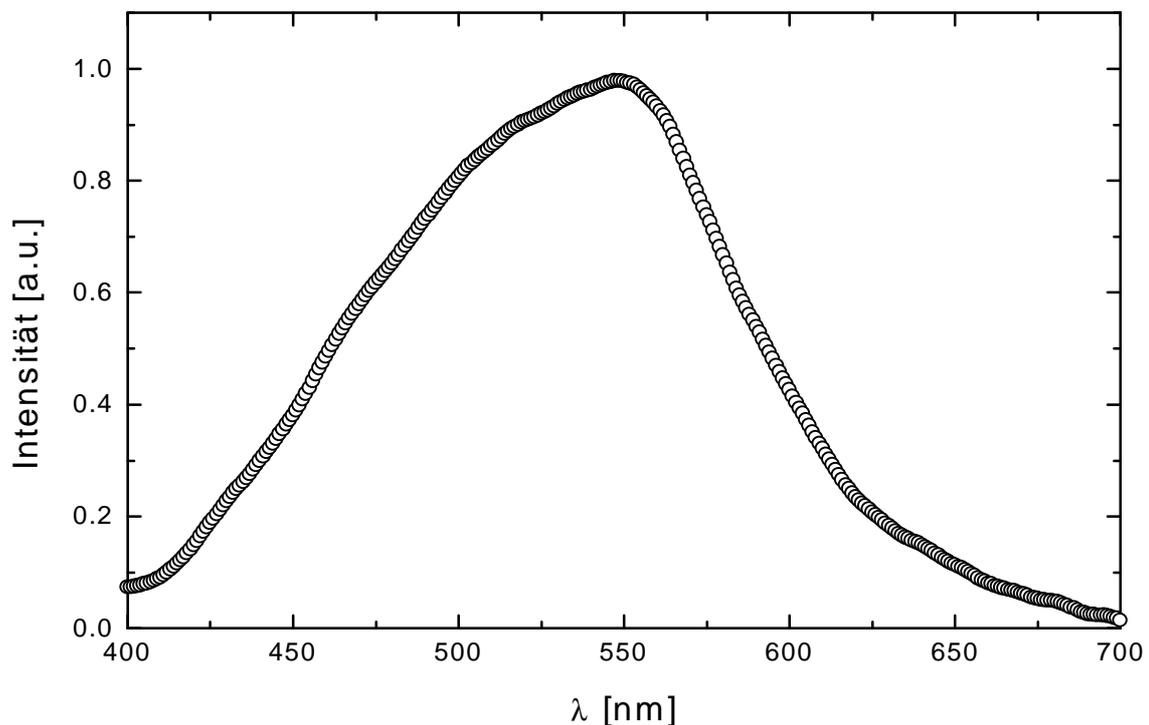


Abbildung 65 EL-Spektrum von reinem 4-Cyanobenzoat, ungetemperte Diode

Das Spektrum ist im sichtbaren Spektralbereich relativ breit mit einem Anstieg bei 410 nm, einem Maximum bei 555 nm und einem steilen Abfall bei ca. 570 nm. Es ist davon auszugehen, daß die EL überwiegend vom Triphenylen-Kern stammt.

5.4.4 Dioden mit Diskoten in der D_{hP} -Phase

Wie bereits in Abschnitt 5.2 erwähnt, befindet sich das Adamantanoat bei Raumtemperatur in der D_{hP} -Phase, die sich durch eine noch höhere Ordnung als die D_{hO} -Phase auszeichnet. Von Interesse war es nun zu überprüfen, ob diese höher geordnete Phase die gleichen oder sogar bessere Eigenschaften zeigt, wie Systeme, die sich in der D_{hO} -Phase befinden.

Die Röntgendiffraktogramme von ungetemperten und getemperten Proben des Adamantanoats unterschieden sich dabei nicht von den Diffraktogrammen des 4-Cyanobenzoates. Auch die beim Abkühlen nach Erhitzen entstehenden, schlierenförmigen Strukturen gleichen denen des 4-Cyanobenzoates. Man kann daraus folgern, daß sich die Kolumnen beim Adamantanoat ebenfalls durch Tempern umorientieren.

Es wurden nun Dioden hergestellt und die Strom-Spannungs-Kennlinien vor und nach dem Tempern gemessen (s. Abb. 66).

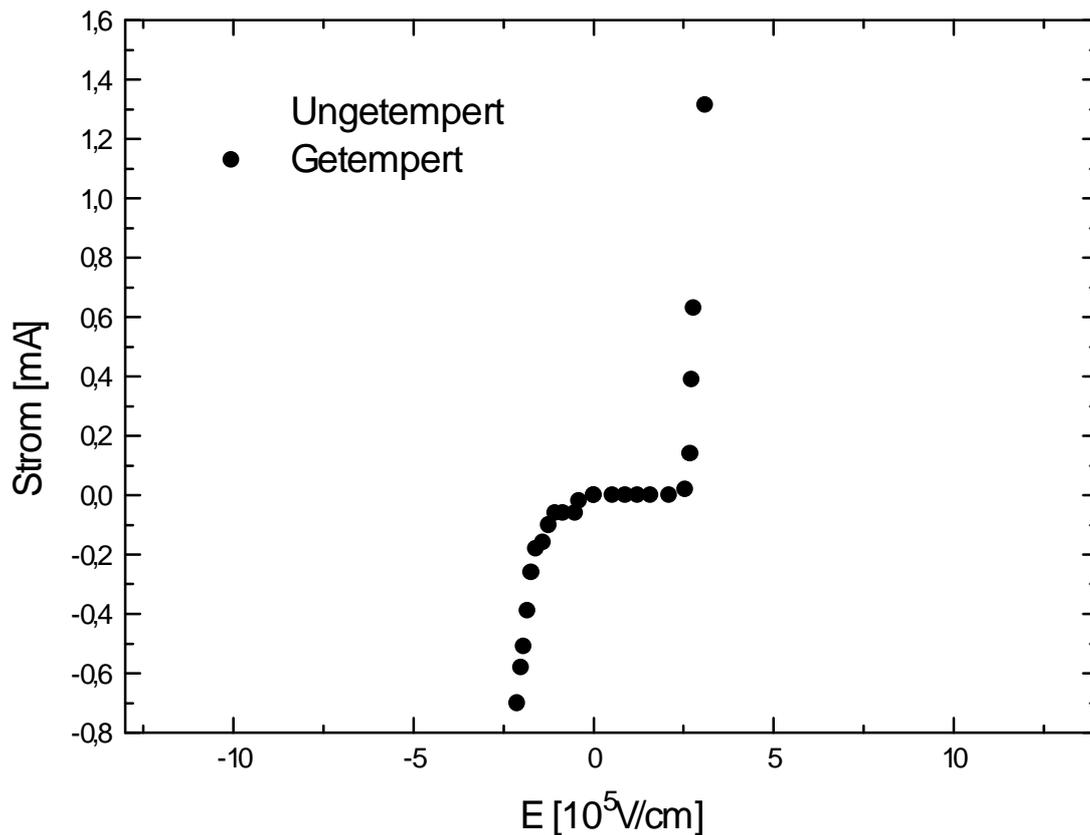


Abbildung 66 I/U-Kennlinien von reinem Adamantanoat vor und nach dem Tempern

Die Kennlinien zeigen eine Analogie zu denen von Dioden aus 4-Cyanobenzoat. Die ungetemperte Diode zeigt ebenfalls ein stark asymmetrisches Verhalten, sie ist nur unter Vorwärtsspannung stromdurchlässig. Allerdings ist die Einsatzfeldstärke mit $10 \cdot 10^5$ V/cm deutlich niedriger als bei 4-Cyanobenzoat. Auch die getemperte Diode zeigt wieder einen fast symmetrischen Verlauf, sie ist in beiden Richtungen stromdurchlässig. Bei Betreiben unter Rückwärtsspannung wird die Diode bereits bei kleineren Feldstärken stromdurchlässig als unter Vorwärtsspannung. Die Einsatzfeldstärken liegen hier mit weniger als 3 bzw. $-2,5 \times 10^5$ V/cm noch einmal niedriger als im Falle des reinen Cyanobenzoat. Besonders auffällig ist der sehr steile Anstieg im positiven Ast der Kennlinie der getemperten Adamantanoat-Diode. Dieser legt die Vermutung nahe, daß dies eine Folge der D_{hP} -Phase ist. Allerdings müßten zur Überprüfung mehr als die zwei mir zur Verfügung stehenden Diskoten, die eine plastische Phase ausbilden, untersucht werden.

5.5 Mit Chromophoren dotierte diskotische Systeme

Im vorigen Unterkapitel konnten bereits wesentliche Eigenschaften diskotischer Einschichtdioden aufgezeigt werden. Da die Intensität der Elektrolumineszenz im Vergleich zu konventionellen Chromophoren für die LED-Anwendung nicht sehr hoch ist, wende ich mich wieder den bereits zu Beginn des Kapitels erläuterten dotierten Systemen zu. Dabei wird zunächst exemplarisch an einem mit 10 Gew.-% PSA dotierten diskotischen System, das eine hexagonal geordnete Phase ausbildet, die Eigenschaften dieser Systeme erläutert werden. Für die dotierten Systeme wurden nur Diskoten verwendet, deren Absorption, deutlich im UV lagen (s. Abb. 67 am Beispiel von Hexanoat). Dadurch sollen Effekte wie Absorption der emittierten Strahlung durch die Diskoten weitestgehend vermieden werden.

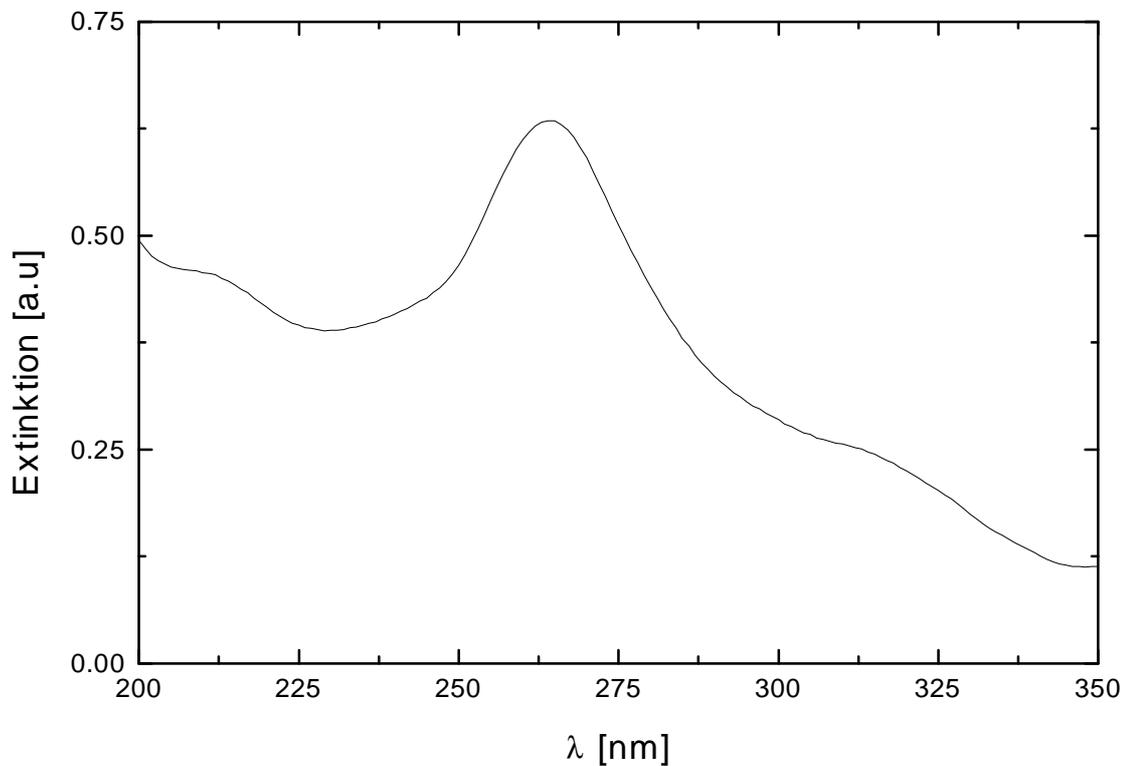


Abbildung 67 UV/Vis von 10% PSA in Hexanoat

Das bei 255 nm liegende Maximum der Absorption rührt dabei vom PSA her (vergl. Kapitel 4.2 [71]), während die Absorption zwischen 230 und 350 nm in beiden Systemen vom Triphenylen-Kern stammt.

5.5.1 Diodencharakteristiken

Für die Diodenpräparation wurde dabei Hexanoat mit 10 Gew.-% PSA verwendet. Die Strom-Spannungs-Charakteristik dieser Dioden wurde sowohl vor als auch nach dem Tempern gemessen (s. Abb. 68).

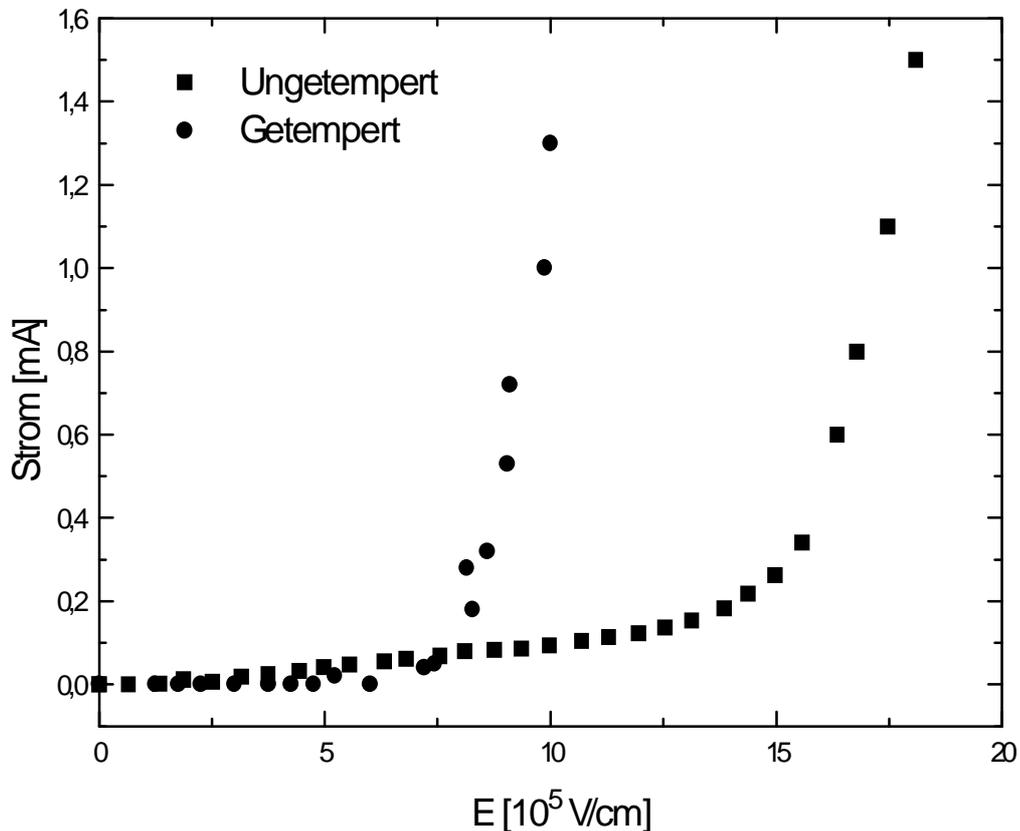


Abbildung 68 I/U-Charakteristik einer Hexanoat/PSA Diode

Die Umorientierung der Kolumnen macht sich erwartungsgemäß in den Kennlinien stark bemerkbar. Die Einsatzfeldstärke wird von $15 \cdot 10^5$ V/cm für die ungetemperte Diode auf $8 \cdot 10^5$ V/cm für die getemperte Diode verringert. Man erreicht durch die Umorientierung also ebenfalls eine Verringerung der Einsatzfeldstärke um einen Faktor zwei. Ungewöhnlich erscheint der bei dem nichtgetemperten System beobachtete stetige Stromanstieg bei kleinen Feldern. Dieses Verhalten konnte allerdings auch bei dotierten und undotierten Pivaloat-Dioden beobachtet werden. In allen Fällen konnte ich jedoch erst bei höheren Feldern Elektrolumineszenz beobachten.

5.5.2 Elektrolumineszenz

Abb. 69 zeigt die Photo- und Elektrolumineszenz des ungetemperten, dotierten Systems. Die PL-Kurve entspricht dabei im wesentlichen den Kurven der in Kapitel 3 beschriebenen Filme, in denen 20% PSA in Durel™ eingemischt war. Sie hat ein Maximum bei 552 nm und eine Schulter bei 515 nm.

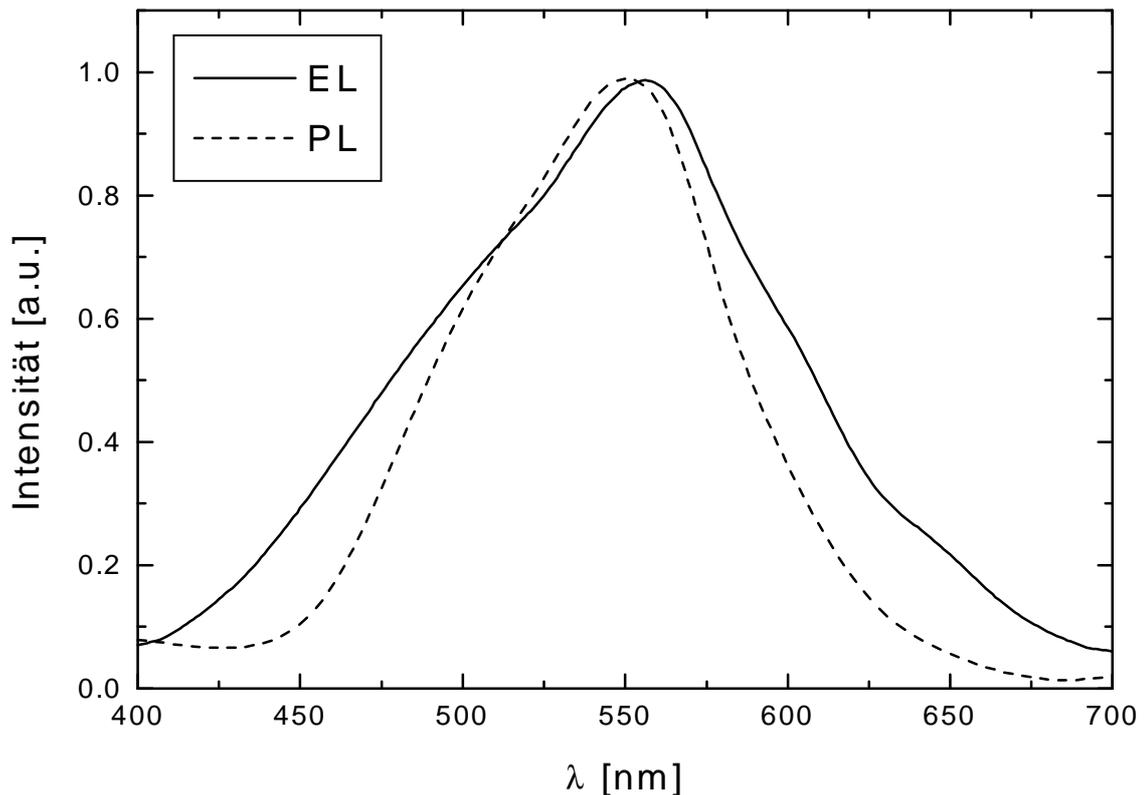


Abbildung 69 PL und EL von 10% PSA in Hexanoat

Die EL-Kurve ist im Vergleich zur PL leicht verbreitert und liegt einige Nanometer bathochrom verschoben, weist aber die gleiche Form auf. Bei 556 nm findet sich in der EL ein Maximum mit einer leichten Schulter bei etwa 500 nm. Die Ergebnisse für getemperte Dioden sind analog. Bemerkenswert ist aber, daß die Dioden nach dem Tempern deutlich flächiger strahlten. Dies ist sehr wahrscheinlich auf das Ausheilen struktureller Defekte zurückzuführen.

Ein weiterer Effekt der eventuell auf das Ausheilen von Defekten oder aber auf eine bessere Orientierung der Diskoten im elektrischen Feld zurückzuführen ist, zeigte sich in

Langzeitmessungen. Dabei wurde eine konstante Spannung an eine Diode angelegt, und die EL anschließend in sich wiederholenden zeitlichen Abständen gemessen (s. Abb. 70).

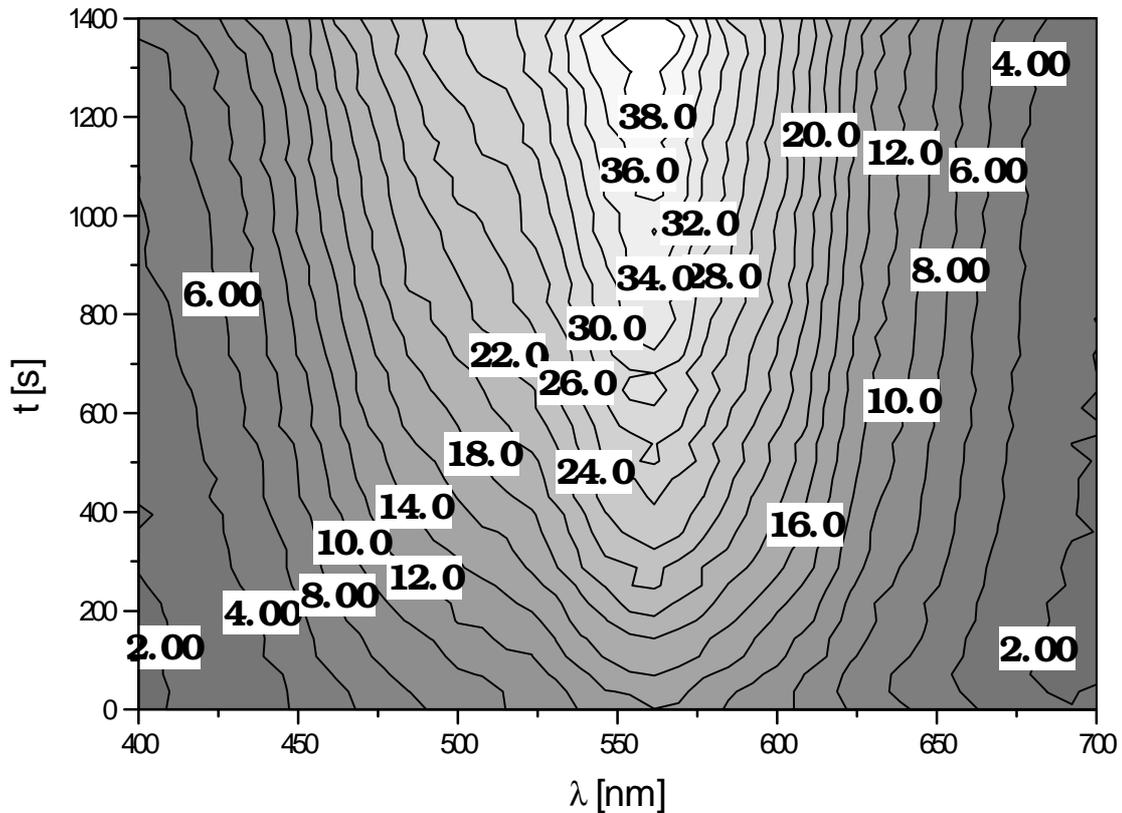


Abbildung 70 Änderungen der EL-Intensität von 10% PSA in Hexanoat bei gleicher Spannung

Es zeigt sich innerhalb von 15 min eine deutliche Intensitätszunahme um mehr als 200%. Erstaunlicherweise wurde eine Intensitätszunahme bei gleichzeitiger Abnahme des geflossenen Stromes beobachtet. So sank bei der angelegten Spannung von 12 V der Strom von zuerst 11 mA auf 5 mA ab. Ob tatsächlich eine Umorientierung stattfand, und wenn ja, ob diese auf das elektrische Feld oder auf eine betriebsbedingte Temperaturerhöhung der Diode zurückzuführen ist, war nicht zu klären, da durch die aufgedampfte Aluminiumschicht eine Strukturüberprüfung mittels Röntgenweitwinkeldiffraktometrie nicht mehr möglich ist.

Um zu überprüfen, ob ähnliche Effekte in der Intensitätszunahme auch spannungsabhängig sind, wurden spannungsabhängige EL-Messungen durchgeführt (s. Abb. 71).

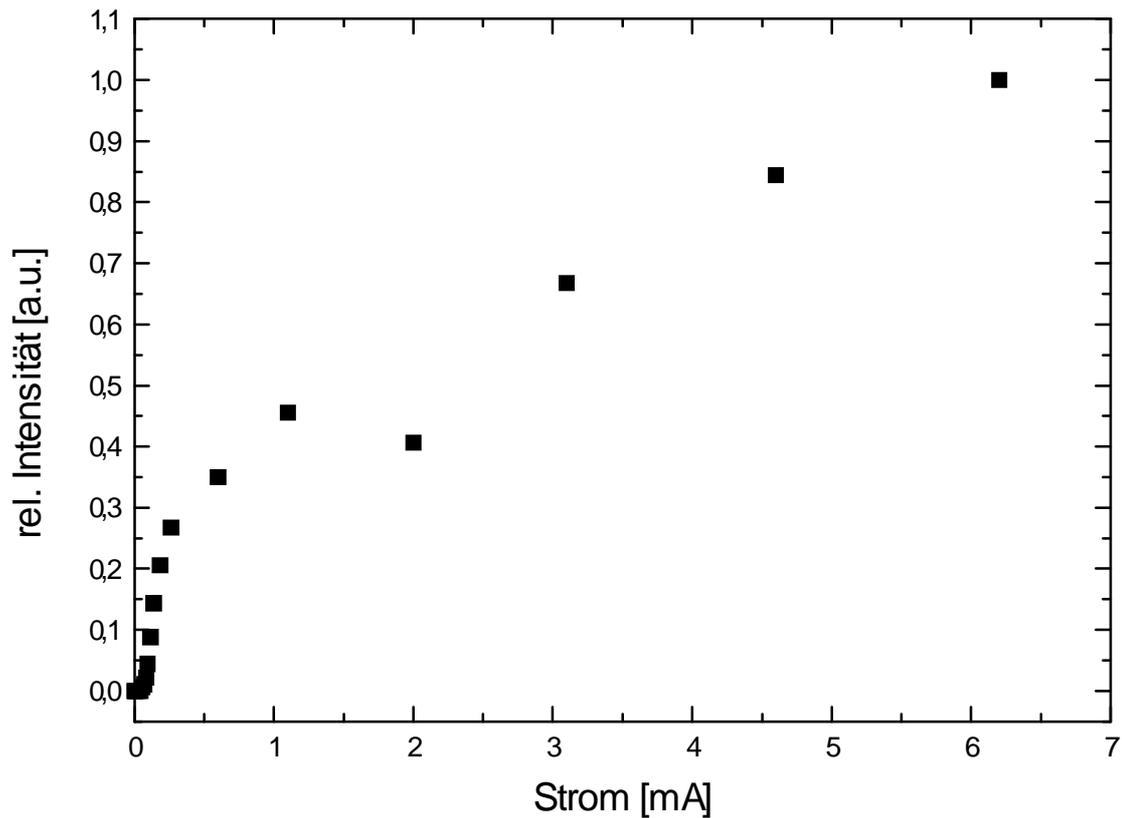


Abbildung 71 Spannungsabhängige EL-Messungen von 10% PSA in Hexanoat (0-18 V, Schrittweite 1 V); aufgetragen ist der geflossene Strom gegen die rel. Intensität

Betrachtet man die Änderung der Intensität für kleine Ströme, so zeigt sich ein ähnlicher Effekt wie in der zeitabhängigen Messung. Obwohl die Spannung und die Intensität sehr schnell ansteigen, ändert sich der Strom nur wenig. Erst ab ca. 10-12 V wird die Kurve flacher, und es müssen höhere Spannungsdifferenzen angelegt werden, um die Intensitäten stark zu steigern.

Auf eine Diskussion von dotierten D_{HP} -Diskoten wird in diesem Abschnitt verzichtet, da ich diese im Rahmen der Mehrschichtdioden mitbehandeln werde.

5.6 Mehrschichtanordnungen von Leuchtdioden

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, besitzen Einschichtanordnungen eine Reihe von Nachteilen, die man mit Mehrschichtanordnungen zu umgehen versucht. Da sich Diskoten als Lochleiter eignen, sollten diese nun auch in Mehrschichtdevices als Lochtransportschicht eingesetzt werden können.

5.6.1 Aufbau

Unvorteilhafterweise sind die niedermolekularen Diskoten in sehr vielen Lösungsmitteln gut löslich. Dadurch entfällt die Methode, die Dioden durch Spincoating herzustellen. Beim Auftragen einer zweiten Schicht würden die Diskoten unweigerlich an- oder abgelöst werden. Eine bessere Möglichkeit wäre natürlich, die Dioden mittels Aufdampfen der Diskoten und der zusätzlichen Schichten darzustellen. Problematisch bei dieser Methode ist allerdings zum einen der sehr hohe apparative Aufwand. Man benötigt dabei spezielle Aufdampfanlagen mit einem sehr guten Vakuum, um einer Degradierung der organischen Materialien beim Aufdampfen vorzubeugen. Zum anderen ist man mit dieser Methode auf die Verarbeitung niedermolekularer, gut aufdampfbarer Substanzen beschränkt. Die Verwendung von Polymeren als zweite oder dritte Schicht ist hier nicht möglich.

Eine elegante Lösung, diese Probleme zu umgehen, stellt aber die LB-Technik dar. Bei ihr ist es möglich, nicht nur sehr sauber unterschiedlichste Materialien aufeinander abzuscheiden, sondern auch sehr definierte dünne Schichten bis hinab zu monomolekularen Filmen zu präparieren. Man kann deswegen eine folgendermaßen aufgebaute Diode herstellen (Abb. 72).

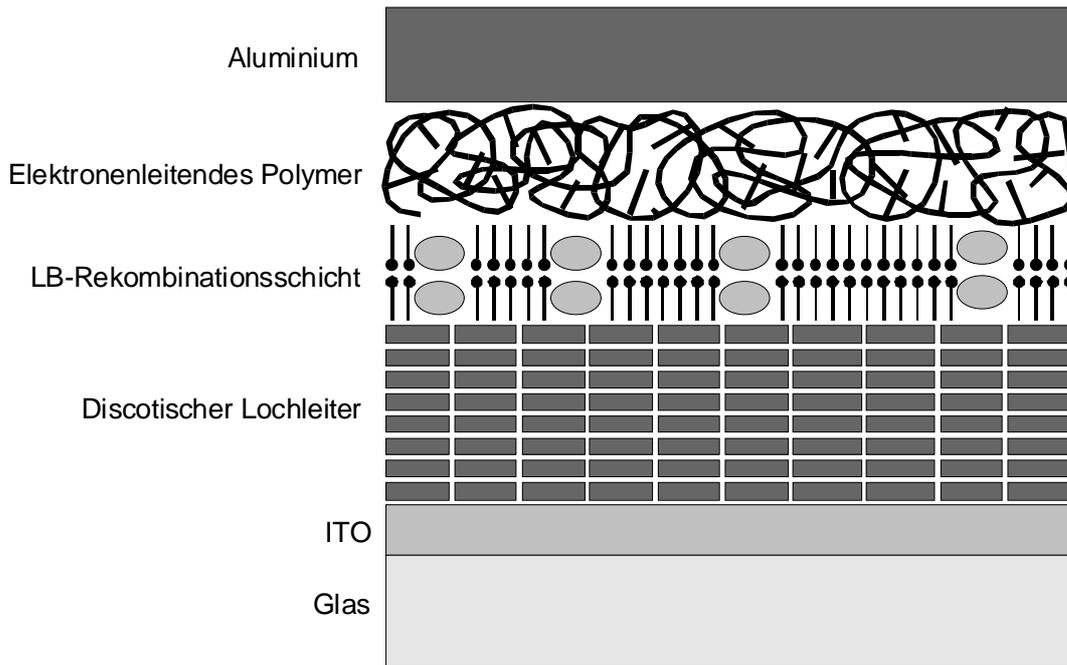


Abbildung 72 LB-Diode bestehend aus drei Schichten

Dabei ist das ITO-Substrat mit einer etwa 50-100 nm dicken Schicht eines niedermolekularen Diskoten durch Spincoating beschichtet. Auf diese Schicht können dann mit der LB-Technik eine oder mehrere Schichten eines Chromophors aufgebracht werden. Anschließend wird ein elektronenleitendes Polymer aufgebracht und mit einer Aluminiumelektrode beschichtet. Dieser Aufbau wurde von mir im wesentlichen so, wie beschrieben, realisiert.

5.6.2 Materialien und Präparation

Um das Chromophor und das Polymer zu übertragen, mußten die Systeme allerdings mit speziellen Matrixmolekülen gemischt werden. Außer dem Diskoten Pivaloat und dem Chromophor TSA wurden deswegen noch folgende Substanzen verwendet (s. Abb. 73).

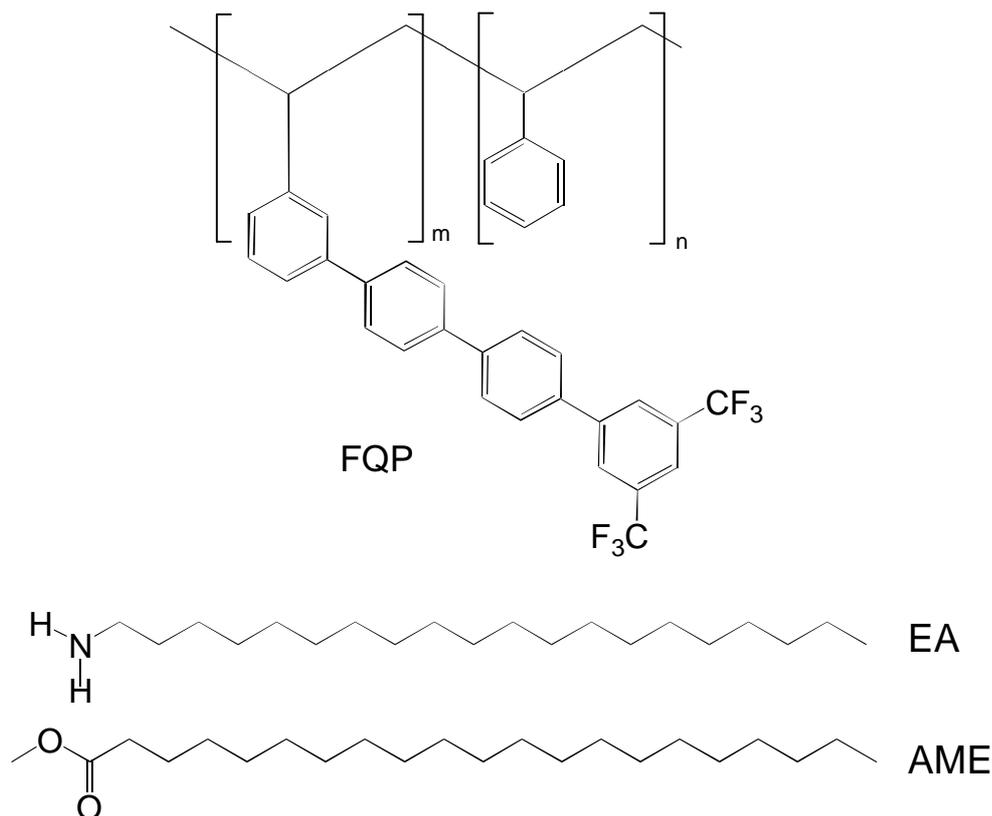


Abbildung 73 Strukturen der zusätzlich verwendeten Materialien

Zum Übertragen wurden dabei im Verhältnis 1:5 $1 \cdot 10^{-3}$ M TSA mit $1 \cdot 10^{-3}$ M Eicosylamin (im folgenden EA genannt) in Chloroform kogespreitet und übertragen. Ein Gew.-% des Polymers FQP (ein Copolymer aus Styrol und einer mit zwei CF₃-Gruppen substituierten Quaterphenylengruppe) wurde mit einer $1 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von Arachnidinsäure-methylester (im folgenden AME genannt) im Verhältnis 1:2 kogespreitet und in zehn Schichten übertragen. TSA/EA wurden dabei mit 40 mN/m und FQP/AME mit 20 mN/m komprimiert.

Es wurden Dioden mit zwei, vier, sechs und zehn Monolayern der Chromophorschicht untersucht. Da überraschenderweise die Elektrolumineszenzintensitäten der Dioden mit nur zwei Monolagen am höchsten waren, ansonsten aber keine Veränderungen der Diodeneigenschaften zu beobachten waren, werden im folgenden die Ergebnisse für die erstgenannten beschrieben. Da ein Vergleich der Dreischichtanordnungen mit Ein- und Zweischichtanordnungen im Bezug auf eine Verbesserung der Diodeneigenschaften (vor allem der Intensitäten und Einsatzfeldstärken) von großem Interesse ist, wurden vergleichbare Ein- und Zweischichtanordnungen hergestellt. Um eine vergleichbare

Einschichtanordnung zu erhalten wurden als Referenz Einschichtdioden aus 33 Gew.-% TSA in Pivaloat hergestellt. Die Zweischichtanordnungen wurden analog den Dreischichtanordnungen hergestellt, allerdings ohne die FQP/AME-Schichten.

5.6.3 Photo- und Elektrolumineszenz

Vergleicht man die Photolumineszenzspektren aller drei Anordnungen (Abb. 74), erkennt man jeweils ein Maximum der Emission bei 450 nm. Die Emissionsbanden besitzen eine leichte Schulter, die typisch für TSA ist [12]. Auffällig ist lediglich eine etwas schmalere Bande für die Dreischichtanordnung. Die EL-Spektren (Abb. 75) ähneln denen der PL, sind allerdings einige nm bathochrom verschoben. Die Gründe dafür sind bereits in der Einleitung behandelt worden. Bemerkenswert ist das stark reduzierte Signal-Rausch-Verhältnis, das sich bereits beim Übergang von der Ein- zur Zweischichtanordnung zeigt.

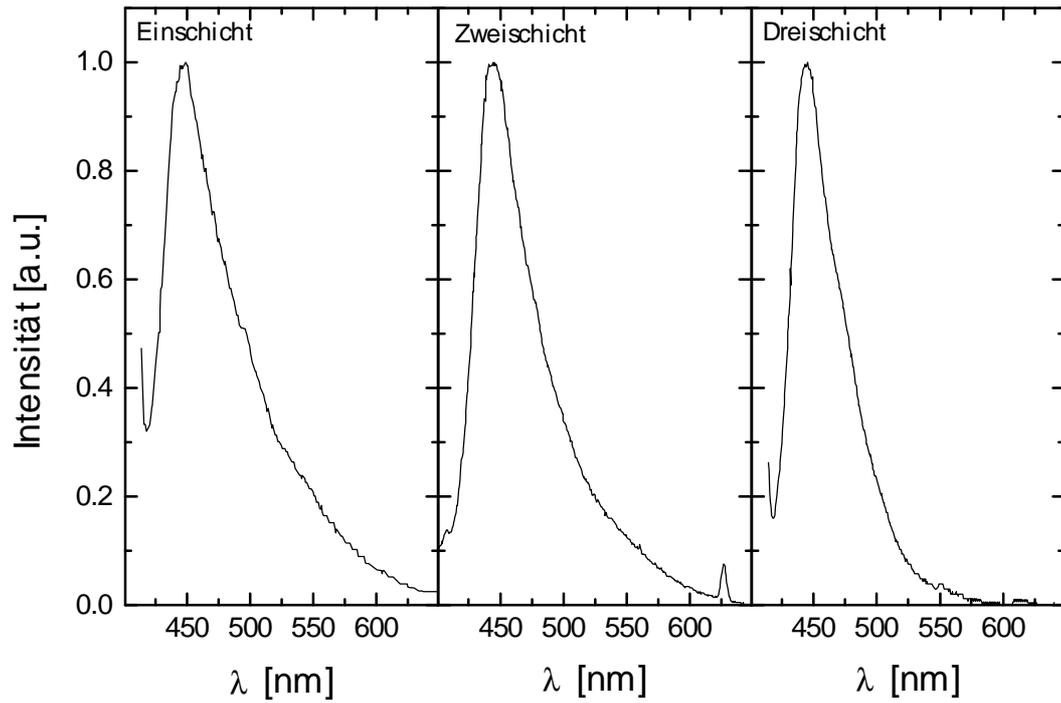


Abbildung 74 Photolumineszenzen unterschiedlicher Dioden (Ein- bis Dreischicht)

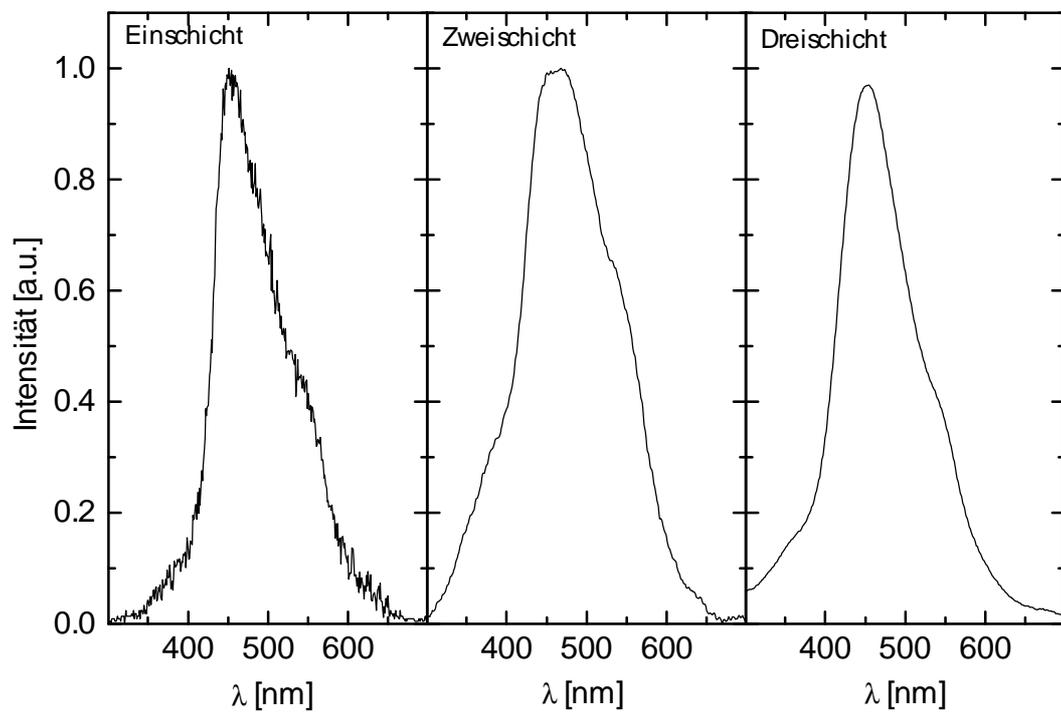


Abbildung 75 Elektrolumineszenzen unterschiedlicher Dioden (Ein- bis Dreischicht)

5.6.4 Diodencharakteristiken

Die Diodencharakteristiken der Ein-, Zwei- und Dreischichtanordnungen unterscheiden sich deutlich (s. Abb. 76). Beobachtet wird eine starke Reduzierung der Einsatzfeldstärken mit zunehmender Schichtanzahl. Die Einsatzfeldstärken sinken von $5 \cdot 10^5$ V/cm für die Einschichtanordnung über $2.5 \cdot 10^5$ V/cm für die Zweischichtanordnung auf $2 \cdot 10^5$ V/cm für die Dreischichtanordnung. Es ist anzumerken, daß die Einsatzfeldstärken der dotierten Einschichtanordnungen mit dem Diskoten, der sich in der D_{HP} -Phase befindet, im Vergleich zu Diskoten, die eine hexagonal geordnete Phase ausbilden, (s. Kapitel 5.5) weiter reduziert sind. Der gleiche Effekt wurde von mir bereits bei undotierten Systemen gefunden (Abb. 77). Durch Tempern der diskotischen Schicht (also Orientieren der Kolumnen senkrecht zum Substrat) läßt sich eine weitere Reduzierung auf etwa $1.5 \cdot 10^5$ V/cm erreichen. Diese Erniedrigung ist nicht so signifikant wie bei den reinen Einschichtanordnungen. Der Grund dafür liegt in der kurzen Temperzeit, die eine Aufrauung der Oberfläche vermeiden sollte. Denn im Gegensatz zu den Einschichtdiskoten wurde hier vor der Auftragung weiterer Schichten getempert, um eine Diffusion der Chromophore über T_i in den Diskoten zu vermeiden. Dadurch werden offensichtlich die Kolumnen nicht vollständig umorientiert.

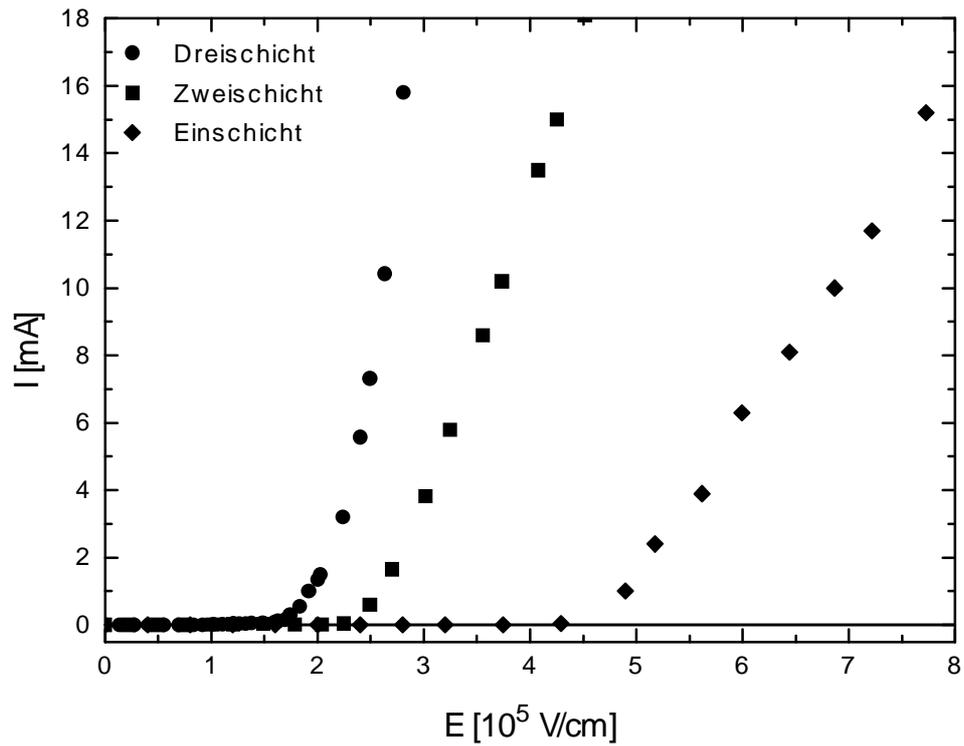


Abbildung 76 I/U-Charakteristiken von Ein-, Zwei- und Dreischichtanordnungen

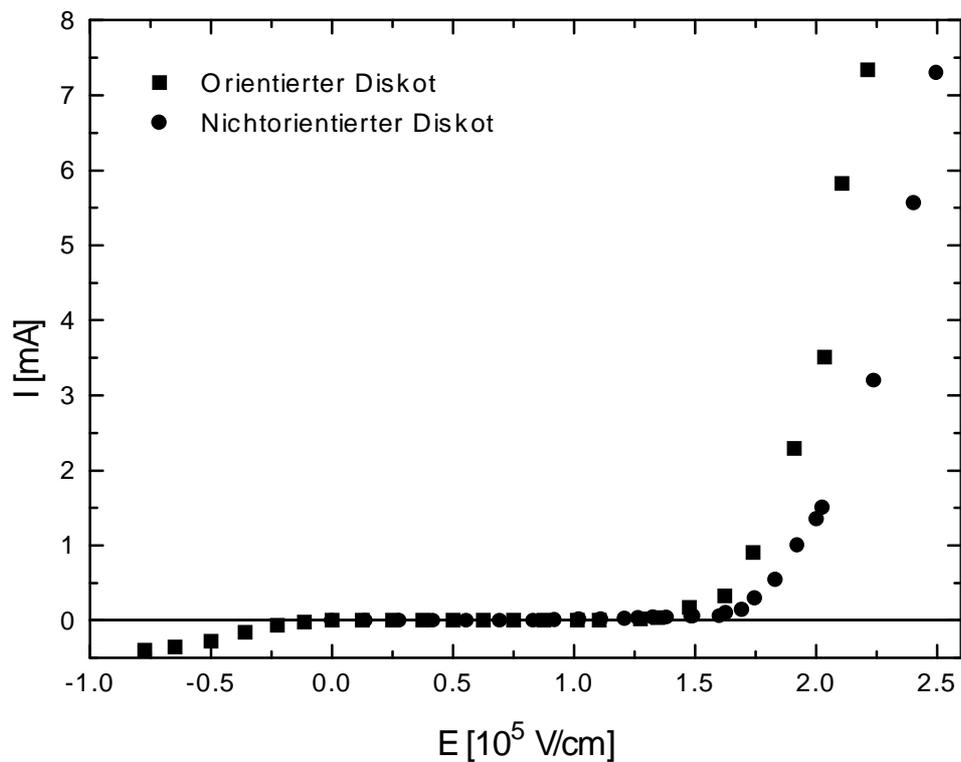


Abbildung 77 Dreischichtanordnungen mit orientiertem und nichtorientiertem Diskoten

Die Einsatzfeldstärken wurden durch den Dreischichtaufbau drastisch reduziert. Allerdings sollte durch die Einführung der Löcherblockierschicht auch die Quanteneffizienz der Dioden erhöht werden. Die Intensität des emittierten Lichts sollte also bei gleicher Stromdichte steigen. Aus diesem Grund verglich ich die integrierten Intensitäten (im Bereich von 300 bis 700 nm), die von Dioden mit unterschiedlicher Schichtzahl emittiert wurden. Beim Vergleich einer Einschichtdiode mit einer Dreischichtdiode findet sich bei einer Stromdichte von 15.7 mA/cm^2 eine relative Erhöhung der Intensitäten um mehr als eine Größenordnung. Und das, obwohl die Dreischichtanordnung lediglich zwei Monolagen des Chromophors enthielt. Dies ist ein Beweis dafür, daß die Trennung der Rekombinationsschicht von Löcher- und Elektronentransportschicht die bereits in der Einleitung erwähnten Verbesserungen der Quanteneffizienzen erzielt.

5.7 Diskotische Hauptkettenpolymere

Eines der Probleme bei der Verwendung niedermolekularer Diskoten ist, daß aufgrund ihrer guten Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln, die Präparation von Mehrschichtdioden erschwert ist. Weiterhin zeigen sie nur eine geringe mechanische Stabilität. Diese wird dadurch bedingt, daß die von mir verwendeten Diskoten bei Raumtemperatur in der flüssigkristallinen Phase vorliegen und deswegen noch sehr fluide sind. Eine Möglichkeit, diesen Nachteil zu umgehen, ist die Verwendung von diskotischen Einheiten, die in ein polymeres System eingebaut sind. Dieses System sollte die Eigenschaft besitzen, daß die flüssigkristalline Phase unterhalb der Glas-temperatur eingefroren werden kann. Die Wahl fiel deswegen auf ein diskotisches Hauptkettenpolymer (s. Abb. 78). Es zeigt bis zu einer Klärtemperatur von 145°C eine hexagonal geordnete kolumnare Phase, diese kann unterhalb von 60°C eingefroren werden [72].

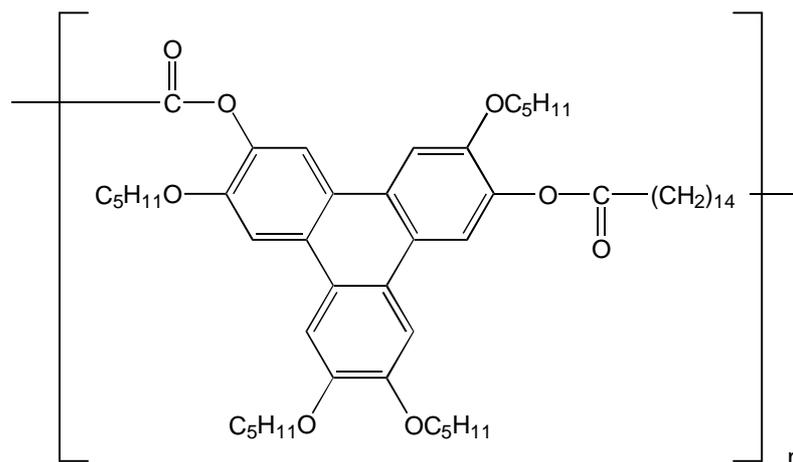


Abbildung 78 Struktur von P314

5.7.1 Innere Struktur

Um zu überprüfen, wie das mit 10 Gew.-% dotierte P314 nach dem Spincoaten vorliegt, wurden die Filme mittels der Röntgendiffraktometrie untersucht. Das Weitwinkeldiffraktogramm zeigte dabei einen breiten Halo mit einem Maximum bei etwa $24^\circ 2\theta$. Dies bedeutet, daß das Polymer amorph vorliegt. Wie bereits oben dargelegt, ist aber die Ausbildung einer diskotisch kolumnaren Phase wünschenswert, um so eine möglichst gute Ladungsträgerbeweglichkeit innerhalb der Kolumnen zu gewährleisten. Aus

diesem Grund wurden die Proben bei 160°C getempert und anschließend langsam abgekühlt. Vergleicht man die Weitwinkeldiffraktogramme von einer gecoateten Probe und einer getemperten Probe (s. Abb. 79), so zeigt sich bei der getemperten Probe deutlich das Auftreten eines Bragg-Reflexes bei 5,8° 2 θ . Dieser Reflex ist der Ausbildung von Kolumnen zuzuordnen [71].

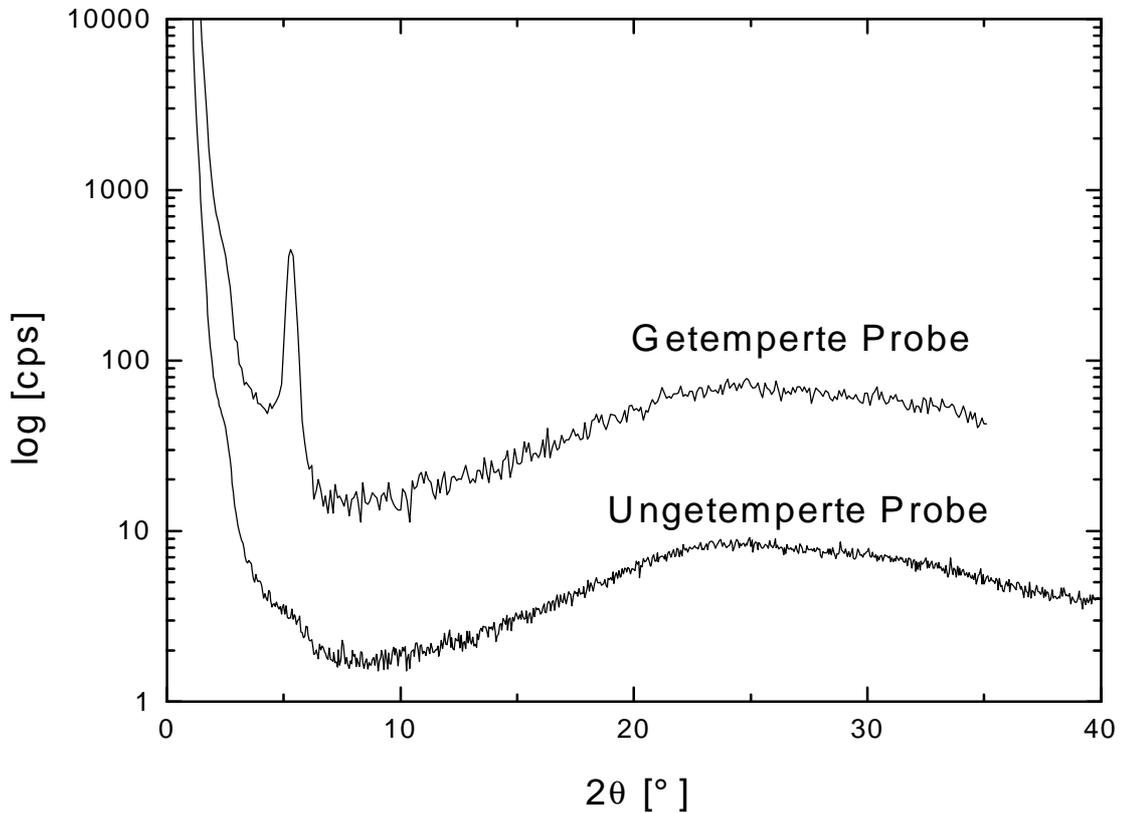


Abbildung 79: Weitwinkeldiffraktogramme einer getemperten und einer gecoateten Probe

5.7.2 Diodencharakteristik

Die Ausbildung der Kolumnen hat nun eine eindeutige Auswirkung auf die Strom-Spannungscharakteristik der Dioden. In Abb. 80 sind die I/U-Kennlinien von unterschiedlich getemperten Dioden und einer ungetemperten Diode aufgezeigt. Die eine getemperte Diode wurde von 160°C auf Raumtemperatur abgeschreckt, während die andere mit -5 K/min von 160°C aus langsam abgekühlt wurde.

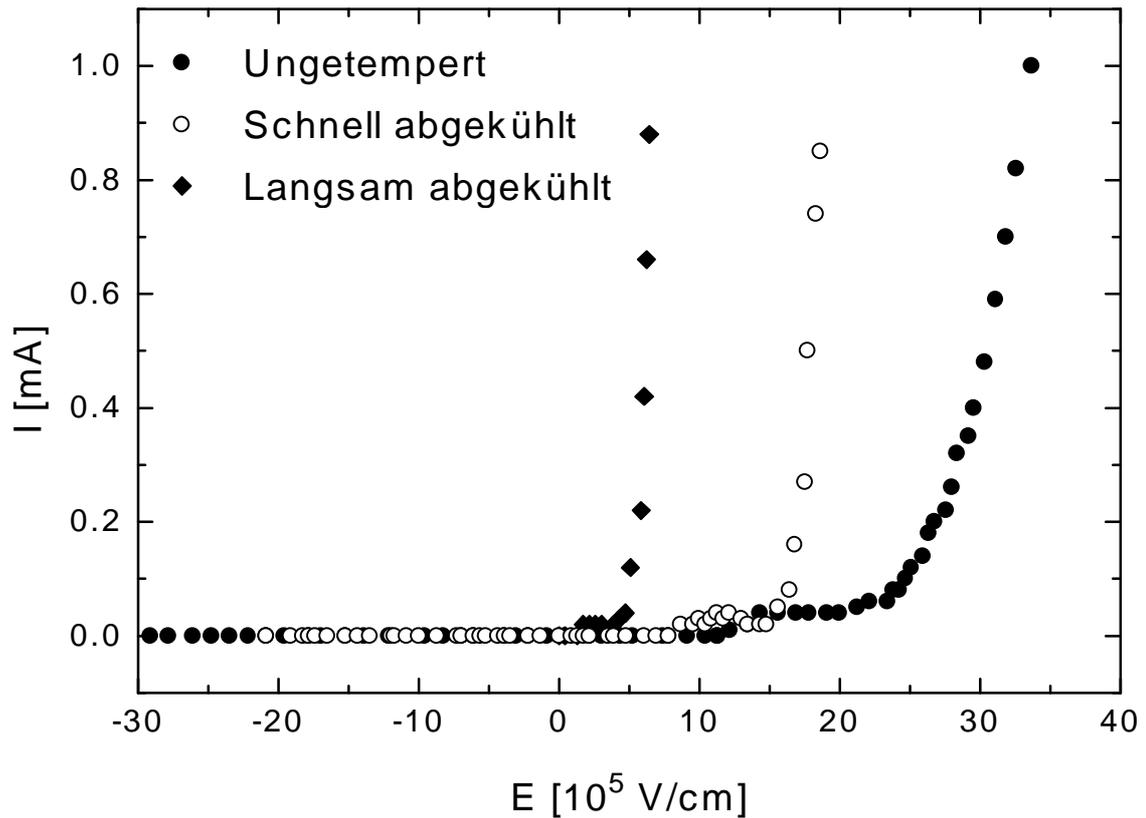


Abbildung 80: I-U-Kennlinien unterschiedlich getemperter Dioden

Alle Kennlinien sind asymmetrisch und nur im positiven Ast stromdurchlässig. Die Einsatzfeldstärken sinken von 25 (ungetempert) auf $5 \cdot 10^5$ V/cm (getempert). Das entspricht im wesentlichen den Unterschieden zwischen amorphen polymeren LED-Materialien und den weiter oben genannten niedermolekularen Systemen.

5.7.3 Elektrolumineszenz

Die Elektrolumineszenz von PSA/P314-Dioden zeigt eine Emission, die mit der von PSA in Polyvinylpyridin vergleichbar ist (s Abb. 81). Das Maximum der Emission liegt bei etwa 500 nm und weist eine bathochrome Schulter bei etwa 550 nm auf. Auch das reine P314 zeigte Elektrolumineszenz, die aber nur schwach ausgeprägt war. Deshalb wurde kein EL-Spektrum aufgenommen.

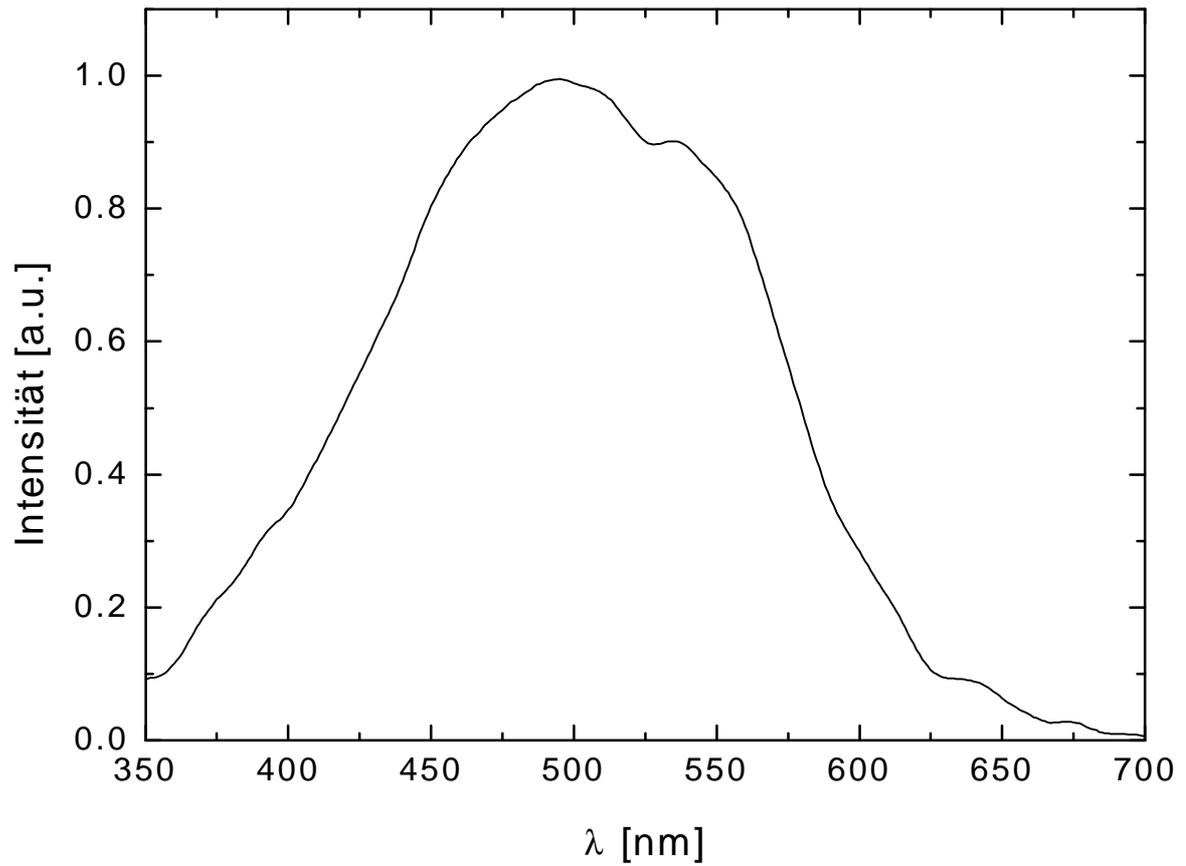


Abbildung 81 Elektrolumineszenz von PSA in P314

5.8 Ausblick

Die großen Abstände der HOMO-/LUMO-Lagen und ihre Eigenschaft, nicht nur Löcher, sondern auch Elektronen zu leiten, könnte die Diskoten auch für die Anwendung in Quantentrogstrukturen interessant machen. Dabei ist es notwendig, sowohl HOMO- als auch LUMO-Lagen der Diskoten und der Chromophore so zu wählen, daß die Ladungsträger in einer sehr dünnen (einige Moleküllagen dicken) Rekombinationsschicht in einer Art Potentialtopf gefangen werden können (s. Abb. 82).

Um zu überprüfen, ob dies für Diskoten und ein Chromophor, wie TSA, wirklich möglich ist, werden im folgenden die Grenzorbitale energetisch mittels semiempirisch-quantenmechanischen Rechnungen und soweit möglich, mittels experimenteller Methoden wie die UV/Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie [12], abgeschätzt. Für die quantenmechanischen Rechnungen wurde zuerst Pivaloat mittels DreidingII-Kraftfeldrechnungen voroptimiert [73]. Anschließend wurde eine genauere Geometrieoptimierung mittels einer SEQM-Rechnung durchgeführt (PM3 Lit[74]). Daraus ergaben sich schon recht genaue Energielagen. Zur Verfeinerung wurden auf Basis dieser Geometrien noch INDO1/S-Rechnungen angeschlossen Lit[75] und mit experimentellen Methoden verglichen (s. Tab. 4).

		Pivaloat		TSA	
Absorption		262 nm; 4.73 eV	38168,0 cm ⁻¹	394 nm 3.15 eV	25380.7 cm ⁻¹
HOMO	Mopac	-8.22 eV		-8.08 eV	
	CV	-5.36 eV		-5.20 eV	
LUMO	Mopac	-0.60 eV		-0.76 eV	
	CV			-2.00 eV	
	Argus (+ CV)	-1.04 eV		-1.62 eV	(-0.83 eV)
	Spektrum	(-0.63 eV)	-1.37 eV	-2.05 eV	

Tabelle 4 Berechnete und gemessene Energielagen von Pivaloat und TSA

Auf Basis der Cyclovoltammetrie- und ARGUS-Daten (INDO1/S) ergab sich dann für Pivaloat/TSA folgendes Bild

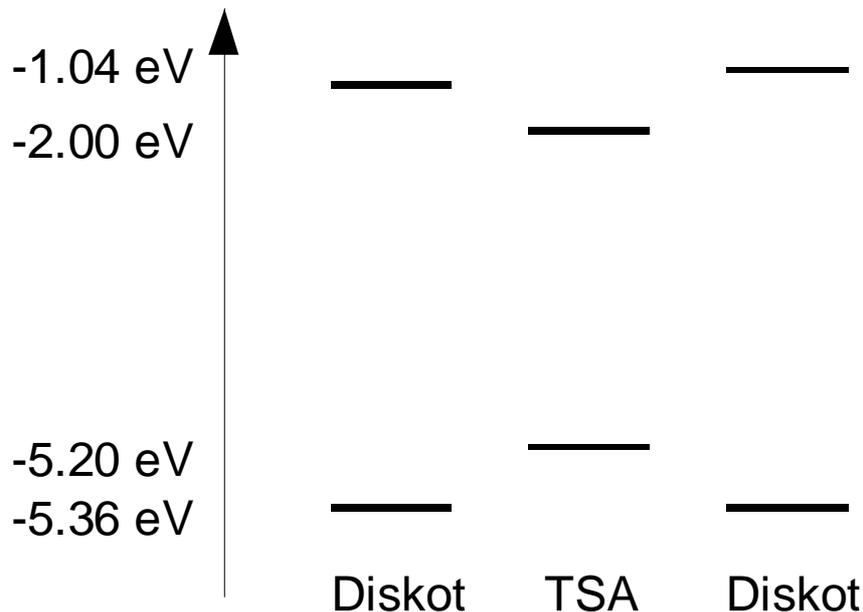


Abbildung 82 Energielagen für Pivaloat/TSA

Es ist deutlich zu erkennen, daß die Grenzorbitale des Diskoten und des TSA in der Lage sind Potentialtöpfe auszubilden: man findet, daß das HOMO von TSA im Vergleich zum Pivaloat angehoben ist, also als Potentialtopf für Löcher dienen kann. Analog dazu ist das LUMO des TSA abgesenkt und kann so als Potentialtopf für Elektronen dienen. Stellt man nun die Schichtdicke des TSA so ein, daß sie der Ausdehnung eines Excitons entspricht, erzielt man Confinement-Effekte [76] und erwartet stark verbesserte Emissionseigenschaften.

Diskoten sind allerdings nicht nur für Quantumwellstrukturen interessant, sondern (wie die LUMO-Lagen zeigen) auch als Löcherblockierschicht in einer Dreischichtanordnung, da die Elektronenleitfähigkeit lediglich zwei Größenordnungen unter der für Löcher liegt. Dadurch sollten sich auch sehr schnell ansprechende Dioden herstellen lassen.

6 Zusammenfassung

Organische Leuchtdioden weisen gegenüber anorganischen Leuchtdioden eine Reihe von Vorteilen auf, die zum Beispiel in der leichten Einstellbarkeit der Wellenlänge des emittierten Lichtes, der einfachen Präparationsmethoden aber auch der Möglichkeit flexibler, strukturierbarer Dioden liegen. Gegenwärtig besteht jedoch trotz intensiver Forschungsarbeit ein signifikanter Optimierungsbedarf. Dies betrifft vor allem Parameter wie Quanteneffizienzen, Stabilität, Einsatzfeldstärken, Kontrolle der emittierenden Farbe aber auch des Polarisationszustandes des emittierenden Lichtes.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Guest-Host-Systemen und dabei insbesondere mit der Frage, welche Effekte sich über eine Strukturierung des Hosts auf molekularer Ebene erzielen lassen.

Ausgewählt wurden als Modellsysteme Polymerlegierungen, die zur Phasenseparation neigen, Blockcopolymere, die eine Mikrophasenseparation aufweisen, und schließlich kolumnare diskotische Systeme, die unterschiedliche räumliche Ordnungen aufweisen und deren dynamische Eigenschaften stark anisotrop sind. Untersucht wurde insbesondere, wie sich das Fluoreszenzverhalten und die Ladungsträgerinjektion durch die in diesen Systemen auftretende Strukturierung beeinflussen lassen.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß das Chromophor PSA in amorphen Matrices eine Photolumineszenz zeigt, die stark von der umgebenden Matrix abhängt. Dabei wurden Verschiebungen um bis zu 100 nm beobachtet. Es handelt sich hierbei offensichtlich nicht um einen der Solvatochromie ähnlichen Effekt, da mittels dielektrischer Relaxationspektroskopie gezeigt werden konnte, daß die Beweglichkeit der Matrix keinen Einfluß auf die Lage des Emissionsmaximum hat. Vielmehr scheint es sich um Excimere zu handeln, die allerdings nur in bestimmten Matrices ausgebildet werden.

Die Emission wird dabei im wesentlichen von zwei Banden bestimmt, wobei die bathochrome Bande in der Regel in Matrices mit C=O-Gruppen auftaucht.

Der Effekt konnte in unterschiedlichen Matrices auch in der Elektrolumineszenz genutzt werden, um mit nur einem Chromophor unterschiedliche Emissionen über einen weiten Bereich hervorzurufen. Durch die Verwendung von Polynorbornen und dem damit nicht kompatiblen Durel™, konnte durch gezielte Phasenseparation eine Mikrostrukturierung

erzielt werden. Diese führte zu unterschiedlich emittierten Regionen, der Gesamteindruck war ein fast weißes Spektrum. Ferner war es möglich, mit Blockcopolymeren unterschiedliche Farbverschiebungen zu erzielen, die zwischen den Emissionen von PSA in PN und Durel™ lagen.

Der zweite Teil der Arbeit befaßte sich mit flüssigkristallinen Systemen. Es handelte sich dabei um kolumnar-diskotische Systeme, die eine ungewöhnlich hohe und anisotrope Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen. Diese hängt zusätzlich stark von der jeweiligen Phase ab. Diskoten, die in der D_{hp} -Phase vorliegen zeigen aufgrund ihrer sehr hohen Ordnung Werte von bis zu $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für die Lochleitung. Damit liegen sie zwischen zwei und fünf Größenordnungen höher wie bei amorphen Polymeren.

Beobachtet wurde, daß sich die Diskoten durch geeignete Methoden auf zwei Arten orientieren lassen. Bei den durch Spincoaten hergestellten Filmen liegen die Kolumnen parallel zum Substrat. Erhitzt man die Filme über die Klärtemperatur der diskotischen Materialien und läßt sie langsam abkühlen, so orientieren sich die Kolumnen um, und zwar so, daß sie parallel zur Substratnormalen liegen. Dadurch ist für Anwendung in polymeren LEDs eine optimale Ladungsträgerbeweglichkeit zwischen beiden Elektroden gewährleistet. Die Umorientierung wurde sowohl an reinen Diskoten, als auch an mit einem Chromophor dotierten Systemen beobachtet. Die dotierten Systeme haben somit alle Vorteile der reinen Systeme, sind aber in bezug auf die Farbe des emittierenden Lichtes wesentlich variabler.

Weiterhin wurde beobachtet, daß die Einsatzfeldstärken stark von der Orientierung der Kolumnen abhängt. Bei einer Orientierung der Kolumnen senkrecht zur Substratebene liegen die Einsatzfeldstärken teilweise um 70% unter denen der Filme, die nur durch Spincoaten präpariert wurden. Dies führt zu Betriebsspannungen für 100 nm dicke Filme von 5 V und darunter. Der Nachteil der geringen mechanischen Belastbarkeit konnte durch die Verwendung von polymeren Diskoten ausgeglichen werden.

Der Aufbau von Mehrschichtdioden mit der LB-Technik führte zu weiteren drastischen Reduzierungen der Einsatzfeldstärken und zu einer um eine Größenordnung höheren Lichtintensität im Vergleich zu Einschichtanordnungen. Es konnte dabei gezeigt werden, daß es sich dabei um eine sehr leistungsfähige Methode handelt um sehr komplexe Mehrschichtsysteme darzustellen. Durch Verwendung geeigneter Matrixmoleküle war es

möglich, Substanzen zu übertragen die selbst nicht amphiphil sind. Verschiedenste niedermolekulare Chromophore, aber auch polymere Materialien konnten so auf molekularer Ebene in jeder beliebiger Reihenfolge kombinieren werden.

Diese Arbeit hat somit gezeigt, daß durch die Verwendung von strukturierten Guest-Host-Systemen beliebige Farbeinstellungen möglich sind; dies ist im Hinblick auf Anwendungen in der Beleuchtungs- oder Display-Technologie ein sehr vielversprechender Ansatz. Es wurde weiterhin deutlich, daß orientierte diskotische Systeme viele Vorteile aufweisen, die sie bereits für technologische Anwendungen interessant machen.

7 Literatur

- [1] C.W. Tang, S.A. VanSlyke; *Appl. Phys. Lett.* 51, 913, **1987**
- [2] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K.Mackey, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes; *Nature* 347, 539 **1990**
- [3] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, C.H. Chen; *J. Appl. Phys.* 65, 3610, **1989**
- [4] C. Adachi, S. Tokito, C. Tsutsui, S. Saito; *Jap. J. Appl. Phys.* 27, 59, **1988**
- [5] C. Adachi, C. Tsutsui, S. Saito; *Appl. Phys. Lett.* 55, 1489, **1988**
- [6] C. Adachi, C. Tsutsui, S.Saito; *Appl. Phys. Lett.* 56, 799, **1989**
- [7] A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, T.M. Miller; *Appl. Phys. Lett.* 65, 2308, **1994**
- [8] M. Breggren, O. Inganäis, G. Gustafsson, J. Rasmussen, M.R. Anderson, O. Wennerström, T. Hjertberg; *Nature* 372, 444, **1994**
- [9] Th. Christ, A. Greiner, R. Sander, V. Stümpflen, J. H. Wendorff; *Adv. Mat.*, 5, **1997**
- [10] O.Schäfer, J.Pommerehne, W. Gus, H.Vestweber, H.-Y. Tak, H.Bässler, G.Lüssem, B.Schartel, C.Schmidt, V.Stümpflen, J.H.Wendorff, S.Spiegel, C.Müller, A.Greiner, *Synth. Metals*, 1, 82, **1996**
- [11] R. Festag, A. Greiner, G. Lüssem, C. Schmidt, V. Stümpflen, J.H. Wendorff; 1995, in "Organic Thin Films for Photonics Applications", Vol. 21 OSA Technical Digest Series (Optical Society of America, Washington D.C.), 448-451
- [12] C. Unterlechner; *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **1995**
- [13] Bergmann/Schäfer; *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. 6, S. 621, Gruyeter-Verlag **1992**
- [14] J. Simmerer, B. Glösen, W. Paulus, A. Kettner, P. Schuhmacher, D. Adam, K. Siemensmeier, K.H. Etzbach, J.H. Wendorff, H. Ringsdorf, D. Haarer; in press by *Adv. Mater.*
- [15] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häußling, K. Siemensmeyer, K.H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer; *Nature* 371, 141, **1994**
- [16] H. Vestweber, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **1993**
- [17] Weißmantel/Hamann; *Grundlagen der Festkörperphysik*, S. 744, Springer-Verlag **1980**

- [18] M.Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn; *Polymeranalytik II*; Thieme Verlag, Stuttgart **1977**
- [19] J. M. G. Cowie; *Chemie und Physik der Polymeren*; Weinheim, Verlag Chemie **1967**
- [20] W. Holzmüller; *Colloid & Polymer Science*, 66, 260, **1982**
- [21] W.H. de Jeu; *Physical Properties of Liquis Cristalline Materials*, Gordon Breach Sci. Publ., New York **1979**
- [22] A. Guinier; *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Freman-Verlag, San Francisco, **1963**
- [24] J. Lekner; *Theory of reflection*, Martinus Nijhoff Publ. **1987**
- [25] *REFSIM 1.0*, Siemens AG, Karlsruhe, **1994**
- [26] C.J.F Böttcher, P. Bordewijk: *Theory of Electric Polarization Volume II Dielectrics in time-dependent fields*; Elsevier Science Publishers B. V., **1987**
- [27] P. Debye, S. Hirzel: *Polare Molekeln*; Leipzig: **1929**
- [28] P. Debye: *Polar Molecules*; Dover Publications, New York **1945**
- [29] K.S Cole, R.H. Cole: *Dispersion and Absorption in Dielectrics*; *Journal of Chemical Physics* 9 (**1941**) 341-351
- [30] S. Havriliak, S. Negami: *A Complex Plane Analysis of Dispersions in Some Polymer Systems*; *Journal of Polymer Science: Part C*, No. 14 (**1966**), 99-117
- [31] S. Havriliak, S. Negami: *A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in some Polymers*; *Polymer* 8 (**1967**) 161-210
- [32] M. Hoffmann, H. Krämer, R. Kuhn; *Polymeranalytik*, Bd. 2, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1977**
- [33] Blodgett, K. B., 1935, *J. Am. chem. Soc.*, **57**, 1007.
- [34] Langmuir, J., 1939, *Proc. R. Soc. London, Ser. A.*, **170**, 15.
- [35] Z. Yang, F.E. Karasz, H.J. Geise; *Macromolecules* 26, 6570, **1993**
- [36] Z. Yang, I. Sokolik, F.E. Karasz; *Macromolecules* 26, 1188, **1993**
- [37] A. Greiner, P. Hesemann, J.M. Oberski; *Am. Chem. Soc., Polymer Prep.* 34, 176, **1993**
- [38] H. v. Seggern, P. Schmidt-Winkel, C. Zhang, H.W. Schmidt; *Macromol. Chem. Phys.* 195, 2023, **1994**
- [39] P. Hesemann, H. Vestweber, J. Pommerehne, R.F. Mahrt, A. Greiner; *Adv. Mater* 7, 388, **1995**
- [40] J. Salbeck, *Synth. Met.*, in press

- [41] R.Sander, V.Stümpflen, J.H.Wendorff, A.Greiner, *Macromolecules*, 29, 7705, **1996**
- [42] H. Vestweber, R. Sander, A. Greiner, R.F. Mahrt, W. Heitz, H. Bässler; *Synth. Met.* 64, 141 **1994**
- [43] D. Braun and A.J. Heeger; *Appl. Phys. Lett.* 58, 1982, **1991**
- [44] M. Breggren, O. Inganäis, G. Gustafsson, J. Rasmussen, M.R. Anderson, O. Wennerström, T. Hjertberg; *Nature* 372, 444, **1994**
- [45] R. Sander, Diplomarbeit, Marburg **1994**
- [46] S. A. Krügel, Diplomarbeit, Marburg **1995**
- [47] E. Lippert; *Angew. Chem.* 73, 695, **1995**
- [48] M. Hopmeier, persönliche Mitteilung
- [49] H. Vestweber, J. Pommerehne, R. Sander, A. Greiner, R.F. Mahrt, W. Heitz, H. Bässler; *Synth. Met.* 68, 263, **1995**
- [50] H. Vestweber, J. Pommerehne, R. Sander, A. Greiner, R.F. Mahrt, W. Heitz, H. Bässler; *Synth. Met.* 68, 263, **1995**
- [51] M. Deußen; *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg **1995**
- [52] Commission internationale de l'éclairage, Publ. CIE Nr. 15 **1971**
- [53] Th. Christ, Diplomarbeit, Marburg **1996**
- [54] Deutsche Normen DIN 5033: Farbmessung
- [55] Recommendations on uniform colour spaces , Publ. CIE Nr 15.2 **1978**
- [56] J. Kido, K. Hongawa, K. Okoyama, K. Nagai; *Appl. Phys. Lett.* 64, 815, **1994**
- [57] M. Breggren, O. Inganäis, G. Gustafsson, J. Rasmussen, M.R. Anderson, O. Wennerström, T. Hjertberg; *Nature* 372, 444, **1994**
- [58] I. H. Stapff, Diplomarbeit in Vorbereitung
- [59] G. Vertogen, W.H. de Jeu; *Thermotropic Liquid Crystals*, Fundamentals, Springer Verlag, Heidelberg, **1988**
- [60] S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Suresh; *Pramana* 9, 471, **1977**
- [61] P.G. de Gennes; *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, **1979**
- [62] J. Simmerer, B. Glüsen, W. Paulus, A. Kettner, P. Schuhmacher, D. Adam, K. Siemensmeier, K.H. Etzbach, J.H. Wendorff, H. Ringsdorf, D. Haarer; in press by *Adv. Mater.*
- [63] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häußling, K. Siemensmeyer, K.H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer; *Nature* 371, 141, **1994**

- [64] D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, K. Siemensmeier; *Phys. Rev. Lett.* 70, 457, **1993**
- [65] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häußling, W. Paulus, K. Siemensmeier, K.H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer; *Adv. Mater.* 7, 276, **1995**
- [66] A. Kettner; *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **1995**
- [67] V.V. Tsukruk, J.H. Wendorff, O. Karthaus und H. Ringsdorf; *Langmuir* 9, 614, **1993**
- [68] V.V. Tsukruk, D.H. Reneker, H. Bengs, H. Ringsdorf; *Langmuir* 9, 2141, **1993**
- [69] O. Karthaus, H. Ringsdorf, V.V. Tsukruk and J.H. Wendorff; *Langmuir* 8, 2279, **1992**
- [70] D. Demus, L. Richter; *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, New York **1978**
- [71] T. Christ, B. Glüsen, A. Greiner, A. Kettner, R. Sander, V. Stümpflen, V.V. Tsukruk, J.H. Wendorff; *Adv. Mater.*, 8, 48, **1997**
- [72] M. Ebert; *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **1990**
- [73] A.K. Rappe, C.J Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard, W.M. Skiff, J. Am. Chem. Soc., 114, 10024, **1992**
- [74] I.N. Levine; *Quantum Chemistry*, Fourth Edition, Prentice-Hall International, Inc., **1991**
- [75] Die INDO/S-Berechnungen wurden mit dem Programm ArgusTM von M.A. Thompson, 1992, durchgeführt.
- [76] S. M. Sze; *Physics of Semiconductor Devices* 2nd Ed.; Wiley-Interscience Publication, **1981**

Lebenslauf

Geboren	11.06.1967 in Stuttgart
1973-1977	Grundschule Gerlingen
1977-1986	Gymnasium Gerlingen
1986	Abitur
WS 1986- SS 1991	Chemiestudium an der Universität Stuttgart
SS 1990	Vordiplom Chemie
WS 1991 - SS 1993	Fortsetzung des Chemiestudiums an der Philipps-Universität Marburg
SS 1993	Diplomprüfung Chemie
1.11.93 - 1.8.94	Diplomarbeit bei Prof. J. H. Wendorff im Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg, Thema : „Starre Multipoden : Charakterisierung und Simulation“
17.10.94 - 27.7.97	Dissertation bei Prof. J. H. Wendorff im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Thema : „Organische Leuchtdioden aus strukturierten Guest-Host-Systemen“

Publikationen

Rigid Cross-Shaped Multipodes: Molecules Designed for Molecular Reinforcement, B.Schartel, V.Stümpflen, J.Wendling, J.H.Wendorff, *Polymer for Applied Technologies*, 1996, 7, 160

Rigid Star-Shaped Multipodes: Molecules Designed for Molecular Reinforcement, B.Schartel, V.Stümpflen, J.Wendling, J.H.Wendorff, *Colloid Polym. Sci.*, 1996, 274, 911

Polarized Electroluminescence in Liquid Crystalline Main Chain Polymers Containing Arylene Vinylene Units; R. Festag, A. Greiner, G. Lüssem, C. Schmidt, V. Stümpflen, J.H. Wendorff; 1995, in *Organic Thin Films for Photonics Applications*, Vol. 21 OSA Technical Digest Series (Optical Society of America, Washington D.C.), p. 448-451

Synthesis, properties und guest host systems of triphenylamine based oligo (arylenevinylene)s: Advanced materials for LED-applications, R.Sander, V.Stümpflen, J.H.Wendorff, A.Greiner, *Macromolecules* 1996, 29, 7705

Multicoloured chromophores for white light emitting diodes, Th.Christ, A.Greiner, R.Sander, V.Stümpflen, J.H. Wendorff, *Adv.Mat.*, 1997, 5

Poly (p-phenylenevinylene) by chemical vapor deposition: Synthesis, structural evaluation, glass transition, electroluminescence and photoluminescence, O.Schäfer, J.Pommerehne, W. Gus, H.Vestweber, H.-Y. Tak, H.Bässler, G.Lüssem, B.Schartel, C.Schmidt, V.Stümpflen, J.H.Wendorff, S.Spiegel, C.Müller, A.Greiner, *Synth. Metals* 1996, 82, 1

Analysis of light emitting diodes by X-ray reflectivity investigations, Th.Christ, F.Geffart, A.Kettner, G.Lüssem, O.Schäfer, V.Stümpflen, V.V.Tsukruk, J.H. Wendorff, *Thin Solid Films*, 1997, 302, 214

Columnar discotics for light emitting diodes, Th. Christ, B.Glügen, A.Greiner, A.Kettner, R.Sander, V.Stümpflen, V.Tsukruk, J.H.Wendorff, *Adv. Mat.*, 1997, 9, 48

Light emitting diodes based on a discotic main chain polymer, Th.Christ, V.Stümpflen, J.H.Wendorff, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 1997, 18, 93

Design of Multilayer Light Emitting Diodes with the Langmuir-Blodgett Technology, D. B. Spohn, V. Stümpflen, J. H. Wendorff, D. Möbius, *Thin Solid Films* in press

Multi-layer light emitting diodes based on columnar discotics; I.H.Stapff, V.Stümpflen, J.H.Wendorff, D.B.Spohn, D.Möbius, *Liq. Cryst.*, 1997, 23(4), 613

Light Emitting Diodes with Discotic Molecules by Langmuir-Blodgett Technique; V. Stümpflen, D. B. Spohn, Th. Christ, I. H. Stapff, J. H. Wendorff, *Thin Solid Films* in press

Design of Multilayer Light Emitting Diodes with the Langmuir-Blodgett Technology, D. B. Spohn, V. Stümpflen, J. H. Wendorff, D. Möbius, *Thin Solid Films* in press

Weitere Publikationen sind in Vorbereitung

Vorträge auf Tagungen

Nonlinear Rigid Molecules Aimed at Molecular Reinforcement, B. Schartel; V. Stümpflen, J. Wendling, J.H. Wendorff, Europhysics Conference on Macromolecular Physics, Structure Development during Polymer Processing, Eindhoven, Niederlande, 1994.

Starre Multipoden; B. Schartel, V. Stümpflen, J. Wendling, J.H. Wendorff, Makromolekulares Kolloquium, Freiburg, 1995.

Nichtlineare steifkettige Moleküle für die molekulare Verstärkung: Simulationen und Experimente; B. Schartel, V. Stümpflen, J. Wendling, J.H. Wendorff; Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Jülich, 1995.

Nonlinear Rigid Molecules for Molecular Reinforcement : A Combination of Computer Simulation and Experiment; B. Schartel, V. Stümpflen, J. Wendling, J.H. Wendorff; BIOSYM/MSI International Materials Science Symposium, Cambridge, 1995;

Multicoloured Chromophores for Light Emitting Diodes; V. Stümpflen, Th. Christ, J.H. Wendorff; EPF (6th European Polymer Federation) Symposium on Polymeric Materials, Aghia Pelaghia, Kreta, 1996.

Discotics: New Materials for Light Emitting Diodes; Th. Christ, V. Stümpflen, I.H. Stapff, J. H. Wendorff; Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg, 1997

Discotics: A new class of Materials for Light Emitting Diodes; V. Stümpflen, D. B. Spohn, I.H. Stapff, D. Möbius, J. H. Wendorff; ICEL (International Conference on Electroluminescence and related Phenomena, Fukuoka, Japan, 1997

Design of Multilayer Light Emitting Diodes with the Langmuir-Blodgett Technology, D. B. Spohn, V. Stümpflen, J. H. Wendorff, D. Möbius, LB8 The Eight International Conference on Organized Molecular Films, Asilomar CA, USA, 1997

Posterbeiträge auf Tagungen

Computersimulationen zur Konformation und zu Eigenschaften von starren Molekülen; B. Schartel, V. Stümpflen, J. Wendling, J.H. Wendorff, Makromolekulares Kolloquium, Freiburg, 1995.

Novel Host-Systems for Light Emitting Diodes : Discotics and Binary Blends; V. Stümpflen, Th. Christ, J.H. Wendorff; Third European Conference on Molecular Electronics, Leuven, 1996.

Kontrollierte Verschiebung des Emissionsmaximums von Tris(4-phenylphenyl)amin-Farbstoffen in Guest-Host-Systemen (LED Anwendung); Th. Christ, A. Greiner, W. Heitz, R. Sander,

V. Stümpflen, C. Unterlechner, J.H.Wendorff, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Marburg, 1996.

Nonlinear Rigid Molecules Aimed at Molecular Reinforcement; J. Wendling, B. Schartel, V. Stümpflen, J.H. Wendorff; EPF (6th European Polymer Federation) Symposium on Polymeric Materials, Aghia Pelaghia, Kreta, 1996.

Novel Systems for Light Emitting Diodes: Discotics and Binary Blends; Th. Christ, I. H. Stapff, V. Stümpflen, J. H. Wendorff, Bayreuther Polymersymposium, Bayreuth, 1997

Design of Multilayer Light Emitting Diodes with the Langmuir-Blodgett Technology, D. B. Spohn, V. Stümpflen, J. H. Wendorff, D. Möbius, ICEL (International Conference on Electroluminescence and related Phenomena, Fukuoka, Japan, 1997

Light Emitting Diodes with Discotic Molecules by Langmuir-Blodgett Technique;
V. Stümpflen, D. B. Spohn, Th. Christ, I. H. Stapff, J. H. Wendorff, LB8 The Eight International Conference on Organized Molecular Films, Asilomar CA, USA, 1997

Danksagung

Ich danke vor allem meinen Eltern nicht nur für die stetige Unterstützung, sondern auch dafür, daß sie es mir ermöglicht haben mein Studium, so wie ich es getan habe, zu absolvieren.

Herrn Prof. J. H. Wendorff danke ich für die stete Diskussionsbereitschaft, die interessante Aufgabenstellung und den wissenschaftlichen Freiraum, der mir nicht nur interessante Tagungsteilnahmen sondern auch die Mitarbeit an anderen Projekten ermöglicht hat. Außerdem danke ich ihm für die Übernahme des Hauptreferats.

Herrn Prof. W. Heitz danke ich für das stete Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Koreferats.

Den Diplom-Chemikern Thomas Christ, Mark Roth und Inga Stapff danke ich ganz besonders für die hervorragende und fruchtbare Zusammenarbeit im Rahmen ihrer Diplomarbeiten und die vielen Aktivitäten auch außerhalb der Arbeitszeit. Dipl.Chem. C. Unterlechner danke ich besonders für die Untersuchungen an dem PSA-Farbshift.

Den Herren Dr. A. Greiner, Dipl.-Chem. R. Sander danke ich für die Synthese der Chromophore und Dipl.-Chem. A. Kettner für die Synthese der Diskoten.

Dr. A. Schaper danke ich besonders für die freundliche Unterstützung beim Aufdampfen der Aluminiumelektroden.

Ganz besonders möchte ich mich zum Schluß noch bei Dipl.-Chem. Daniela Spohn vom MPI für Biophysikalische Chemie in Göttingen für die außerordentlich gute Zusammenarbeit im Rahmen der Mehrschicht-LEDs und die seelische und moralische Unterstützung während meiner Dissertation danken.

Erklärung

Ich versichere, daß ich meine Dissertation selbstständig ohne unerlaubte Hilfen angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Volker Stümpflen

Marburg, den 7.7.1997