

Photophysikalische Prozesse und Lichtextraktion in organischen Leuchtdioden

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
im Fach Physik

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg

vorgelegt von

Nils André Reinke

geb. am 27. Januar 1978 in Dinslaken

II

Erster Gutachter: Prof. Dr. W. Brütting
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. A. Wixforth
Dritter Gutachter: Prof. Dr. H. Franke

Tag der mündlichen Prüfung: 10. November 2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	9
2.1	Organische Halbleiter	9
2.1.1	Quanteneffizienz organischer Leuchtdioden	10
2.1.2	Energieniveaus in organischen Halbleitern	14
2.1.3	Klassifizierung von Exzitonen	17
2.1.4	Deaktivierungsprozesse von Exzitonen	18
2.1.5	Phosphoreszenz und verzögerte Fluoreszenz	22
2.1.6	Energietransfermechanismen	23
2.2	Wechselwirkung von Licht mit Materie	28
2.2.1	Der komplexe Brechungsindex	28
2.2.2	Dielektrische Grenzflächen	30
2.2.3	Transfermatrix-Formalismus	33
2.2.4	Wellenleitung in planaren Schichten	35
2.2.5	Oberflächenplasmonen	39
3	Experimentelles	43
3.1	Probenpräparation	43
3.1.1	Aufdampfanlage	43
3.1.2	Substratpräparation	45
3.1.3	Organische Materialien	46
3.1.4	Dünnschichtdeposition	48
3.2	Dünnschicht-Charakterisierung	50
3.2.1	Spektrale Ellipsometrie	50
3.2.2	UV/Vis-Absorptionsspektroskopie	52
3.2.3	Strom-Spannung-Luminanz-Kennlinien	52
3.2.4	Winkelabhängige Emissionsspektren	54
3.2.5	Quantenausbeuten	55

4	Photophysik organischer Halbleiter	57
4.1	Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Alq ₃ -Filmen	57
4.1.1	Probenpräparation	59
4.1.2	Versuchsaufbau	60
4.1.3	Photolumineszenzlebenszeiten	62
4.2	Alq ₃ in PMMA-Matrix	72
4.2.1	Fluoreszenz	72
4.2.2	Phosphoreszenz	77
4.3	Pump-Probe Lebenszeitmessung	81
4.3.1	Versuchsaufbau	84
4.3.2	Triplettlebenszeiten	86
4.3.3	Mono-/biexzitonisches Grundzustandsausbleichen	88
4.4	Phosphoreszenz von Alq ₃ :Ir(ppy) ₃ -Mischsystemen	95
5	Lichtextraktion aus OLEDs	103
5.1	Lichtextraktion aus Vielschichtsystemen	103
5.1.1	Absorptionsmodell	104
5.1.2	Dipolmodell	106
5.2	Winkelabhängige Emissionsspektren	116
5.2.1	OLED-Referenzbauteile	116
5.2.2	OLEDs mit metallischen Elektroden	123
5.2.3	Resümee	136
5.3	Transmission durch metallische Schichten	138
5.3.1	Problemstellung	138
5.3.2	Versuchsaufbau	139
5.3.3	Optische Modellierung	140
5.3.4	Ergebnisse	141
5.4	Optische Verlustkanäle in OLEDs	151
5.4.1	Dipolstrahlung in der Nähe dielektrischer Grenzflächen	151
5.4.2	Leistungsdissipation in organischen Leuchtdioden	155
6	OfP-Spektroskopie mit OLEDs	161
6.1	Problemstellung	161
6.2	Versuchsaufbau	162
6.3	Ergebnisse	164
6.3.1	Metall/Luft Grenzflächen	164
6.3.2	Metall/Wasser Grenzflächen	166
6.3.3	Messung des Lösungsvorgangs von Kochsalz	167
6.4	Resümee und Ausblick	169
7	Zusammenfassung	171

8 Anhang	177
8.1 Formeln zum Dipolmodell	177
8.2 Optische Konstanten der verwendeter Materialien	178
Literaturverzeichnis	183
Erklärung	196
Lebenslauf	197
Danksagung	198

Kapitel 1

Einleitung

Seit der Entdeckung der Elektrolumineszenz in dünnen organischen Schichten im Jahre 1987 durch C. W. Tang und S. A. Van Slyke[1] wurden organische Leuchtdioden (OLEDs) stetig weiterentwickelt. Ihr besonderer Reiz liegt in der dünnen Bauart, des großen Betrachtungswinkels und der hohen theoretisch erreichbaren Effizienz. Vereinzelt lassen sich seit ca. 10 Jahren OLEDs in kommerziellen Produkten wiederfinden. Bevorzugt werden OLEDs in Displays von Mobiltelefonen und MP3 Abspielgeräten eingesetzt. Zudem ist seit kurzem ein OLED-basiertes Fernsehgerät mit einer Bildschirmdiagonalen von 11" (27,94 cm) (Fa. Sony) kommerziell erhältlich. OLEDs haben aufgrund ihrer Eigenschaft als Flächenstrahler außerdem das Potential, für allgemeine Beleuchtungszwecke eingesetzt zu werden. Aus ästhetischen Gesichtspunkten sind dabei transparente OLEDs von Interesse, die gezielt Teile des generierten Lichts zur Vorder- und Rückseite abstrahlen. OSRAM OS und Philips haben kürzlich OLEDs vorgestellt, die unter Laborbedingungen Effizienzen von Halogenlampen und eine Transparenz deutlich über 50% erreichen.

Dennoch haben OLEDs bisher keinen Einzug in den Massenmarkt gefunden. Als Gründe hierfür können ihre derzeit noch niedrige Effizienz und kurze Lebensdauer genannt werden. Allgemein setzt sich die Effizienz einer OLED als ein Produkt aus einer Ladungsträgerbalance zwischen Elektronen und Löchern, der Bildungswahrscheinlichkeit für strahlende Exzitonen, deren strahlenden Quanteneffizienz und der Extraktionseffizienz generierter Photonen zusammen.[2] Die Ladungsträgerbalance kann durch die Verwendung mehrerer funktioneller organischer Schichten für die Ladungsträgerinjektion und den Transport von Elektronen und Löchern gut kontrolliert werden.[3] Dadurch wird gewährleistet, dass nahezu jedes injizierte Elektron und Loch zur Ladungsträgerrekombination führt.

Infolge der Spinstatistik entstehen bei der Ladungsträgerkombination Ex-

zitonen mit einer Wahrscheinlichkeit von 25% im kurzlebigen Singulett- und 75% im langlebigen Triplettzustand. In fluoreszierenden Materialien trägt hingegen nur der kleinere Anteil aller Exzitonen im Singulettzustand zur strahlenden Ausbeute einer OLED bei, während der strahlungslose Triplettzustand zur Erwärmung des Bauteils führt.[4] Aufgrund seiner Langlebigkeit ist zu erwarten, dass es im Betrieb der OLED zu einer erheblichen Akkumulation von Exzitonen im Triplettzustand kommt. Diese Akkumulation kann sich negativ auf die Effizienz des Bauteils und die chemische Stabilität des organischen Materials auswirken.[5, 6] Für ein quantitatives Verständnis der Exzitonendynamik ist eine genaue Kenntnis der photophysikalischen Eigenschaften des Singulett- und Triplettzustands sowie der exzitonischen Umwandlungsmechanismen notwendig. Insbesondere für den Triplettzustand sind die photophysikalischen Kenngrößen wie seine Energie und Lebenszeit aufgrund der üblicherweise verschwindend geringen Phosphoreszenzintensität fluoreszierender Materialien nicht bekannt. Zudem sind die Umwandlungsmechanismen zwischen dem Singulett- und dem Triplettzustand mangels geeigneter Untersuchungsmethoden bisher nicht vollständig entdeckt und charakterisiert worden. Ein gängiges Verfahren zur Untersuchung der Lebenszeit und der Energie des Triplettzustands nutzt den Schweratomeffekt.[7, 8] Dieser erlaubt die Phosphoreszenzintensität in sonst fluoreszierenden Materialien durch die Zugabe von schwermetallhaltigen Materialien zu verstärken. In diesem Kontext stellt sich jedoch die Frage, ob der Schweratomeffekt einen Einfluss auf die Lebenszeit und die Energie des Triplettzustands ausübt und somit dieses Verfahren zur Untersuchung des Triplettzustands in fluoreszierenden Materialien überhaupt geeignet ist.

Die strahlende Quanteneffizienz setzt sich aus den Ratenkonstanten für strahlende- und nichtstrahlende Übergänge zusammen.[7] Zu den nichtstrahlenden Übergängen gehören neben der internen und externen Konversion, Vorgänge wie Intersystem-Crossing und die Singulett-Singulett-Annihilation. Mit üblichen Untersuchungsmethoden, wie der zeitaufgelösten Photolumineszenzspektroskopie, kann nicht zwischen den einzelnen Beiträgen differenziert, sondern nur eine Summe aus den Ratenkonstanten des strahlenden und der nichtstrahlenden Übergänge ermittelt werden. Eine gezielte Unterdrückung der nichtstrahlenden Übergänge setzt allerdings ein genaues Verständnis der beteiligten Verlustmechanismen voraus. Die Entwicklung einer Untersuchungsmethode, welche eine differenzierte Analyse strahlender sowie nichtstrahlender Übergänge erlaubte, wäre daher lohnenswert.

Als weiterer Aspekt kann die strahlende Quanteneffizienz eines Emitters innerhalb eines Schichtsystems, dessen Gesamtdicke kleiner ist als die Kohärenzlänge des emittierten Lichts, erheblich von ihrem natürlichen Wert abweichen.[9] An den Grenzflächen des Schichtsystems wird das elektroma-

gnetische Feld des Emitters teils reflektiert, wodurch es wiederum mit dem Emitter selbst wechselwirken und die strahlende Übergangsrate beeinflussen kann. Auswirkungen des Schichtsystems auf die strahlende Quanteneffizienz des Emitters innerhalb einer organischen Leuchtdioden wurden bisher nicht gesamtheitlich untersucht, sind jedoch für ein vollständiges photophysikalisches Verständnis erforderlich.

Organische Leuchtdioden lassen sich grob den beiden Typen der Resonator- und der nicht-Resonator-OLEDs zuordnen. Je nach Typ besitzen sie ein stark dispergierendes oder ein schwach winkelabhängiges Emissionsspektrum.[73] Die anteiligen Beiträge derjenigen Prozesse, die zur Formgebung des Emissionsspektrums beitragen, sind allerdings nicht vollständig bekannt. Extraktionseffizienzen aus OLEDs werden üblicherweise im Rahmen der geometrischen Strahlenoptik abgeschätzt. Solche Abschätzungen stellen jedoch eine grobe Vereinfachung dar, da sie Interferenzeffekte und Verlustkanäle, wie Wellenleitung im Film und Oberflächenplasmonen, nicht berücksichtigen.[10] Genauere Studien berücksichtigen solche Effekte, vernachlässigen jedoch spektrale Effekte durch dispergierende Moden und Absorptionsverluste der Elektroden bei der Abstrahlung aus dem Bauteil.[11] Angesichts des breiten Emissionsspektrums in organischen Materialien und einer nicht zu vernachlässigenden Absorption durch die Elektroden, sind diese Effekte zwingend bei der Ermittlung der Extraktionseffizienz zu berücksichtigen.

In der jüngsten Vergangenheit wurden Untersuchungen zu ungewöhnlichen Transmissionseigenschaften dünner Metallfilme durchgeführt.[12]–[14] Unter bestimmten Bedingungen zeigen metallische Filme einen sehr hohen Transmissionsgrad, welcher sich mit der gängigen strahlenoptischen Vorstellung nicht vereinbaren lässt. Zur Beschreibung der Transmission wurde daher die Kopplung an Oberflächenplasmonen auf der metallischen Oberfläche vorgeschlagen. Eine vollständige Aufklärung der Transmission durch dünne metallische Schichten wurde in diesem Zusammenhang nicht erbracht, wäre aber insbesondere in Anwendung auf die Lichtauskopplung aus OLEDs von hohem Interesse.

Neben der Anwendung von OLEDs zur Beleuchtung und in Displays finden OLEDs auch Einsatz in Nischenprodukten, wie zum Beispiel als optische Anregungsquellen und in Näherungssensoren.[15, 16] Aufgrund ihres hohen Miniaturisierungspotentials und ihrer in weiten Bereichen einstellbaren Emissionseigenschaften könnten OLEDs zusätzlich attraktive Lichtquellen für die chemische Analytik darstellen.

Ziel dieser Arbeit ist zum Verständnis derjenigen Faktoren beizutragen, welche die Effizienz von OLEDs begrenzen. Mit einem besseren Verständnis dieser Faktoren sollten sich die Verlustmechanismen in OLEDs unterdrücken

lassen, wodurch ihre Effizienz gesteigert werden kann. Die Unterdrückung der Verlustmechanismen sollte darüber hinaus einer übermäßigen Erwärmung der OLED im Betrieb entgegenwirken und ihr zu einer höheren Lebenszeit verhelfen.

Viele Modellsysteme für OLEDs basieren auf dem organischen elektrolumineszierenden Molekül Tris(8-hydroxyquinolin) Aluminium (Alq_3). Bei Alq_3 handelt es sich um ein elektronenleitendes und fluoreszierendes niedermolekulares Material. Trotz seiner Beliebtheit sind viele seiner photophysikalischen Eigenschaften unbekannt. In dieser Arbeit wird sein Singulett- und Triplettzustand durch zeitaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie untersucht. Zur Trennung von interner und externer Konversion werden aufgedampfte Alq_3 -Filme bei tiefen Temperaturen untersucht. Für eine vollständige Unterdrückung der externen Konversion sowie der intermolekularen Wechselwirkung zwischen benachbarten Alq_3 -Molekülen, wurde in dieser Arbeit eine neue Technik entwickelt, in welcher das Material in eine feste Matrix aus Polymethylmethacrylat eingebettet wird. Durch eine Kombination von zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie und Messung der Photolumineszenz-Quanteneffizienz des eingebetteten Materials sollen die Ratenkonstanten zur strahlenden und nichtstrahlenden Deaktivierung der angeregten Zustände ermittelt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neuartige Methode zur Charakterisierung des langlebigen Triplettzustands konzipiert. Dazu wird der Grundzustand des untersuchten Materials durch einen kontinuierlichen und intensiven Laserstrahl ausgebleicht. Infolgedessen kommt es zu einem Abklingen der Fluoreszenzintensität durch Akkumulation von Molekülen im Triplettzustand. In einem zweiten Schritt wird die Probe durch kurze Laserpulsen angeregt und eine Zunahme der Fluoreszenzintensität aufgrund einer Repopulation des Grundzustands detektiert. Ein Vergleich der Zeitkonstanten, mit welcher der Grundzustand wiederbevölkert wird, und der Phosphoreszenzlebenszeit soll Auskunft über die Natur des bevölkerten Triplettzustands geben. Zusätzlich sollen numerische Simulationen zum Verständnis derjenigen Prozesse beitragen, die zu einer Bevölkering des Triplettzustands führen.

Des Weiteren soll der Einfluss des Schweratomeffekts auf die Lebenszeit des Triplettzustands fluoreszierender Materialien untersucht werden. Anhand des Mischsystems $\text{Alq}_3\text{:Ir(ppy)}_3$ soll die Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenzlebenszeit analysiert werden. Ein Vergleich mit der Phosphoreszenzlebenszeit des reinen Alq_3 -Films soll Rückschlüsse auf den Einfluss des Schweratoms auf den Triplettzustand liefern.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Einflüsse verschiedener Anodenmaterialien einer stark unterschiedlichen Reflektivität auf die Emissionscharakteristik von OLEDs ermittelt werden. Hierzu werden die Emissionseigenschaften

ten von nicht-Resonator OLEDs mit transparenter ITO-Anode und Resonator OLEDs mit Metallanoden untersucht.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist, die dominanten Beiträge zur Entstehung der Emissionsspektren von Resonator- und nicht-Resonator-OLEDs zu identifizieren. Dazu sollen Emissionsspektren anhand zwei verschiedener Methoden simuliert werden. Das Absorptionsmodell stellt eine im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelte Simulationsmethode dar, welche ohne eine Angabe der Position des Emitters den Beitrag der Vielstrahlinterferenz zum Emissionsspektrum berechnet. Die zweite Methode ist ein Dipolmodell, welches in dieser Arbeit erstmals zur Simulation von OLED-Emissionsspektren wird und unter Angabe der Position des Emitters sowohl Beiträge der Weitwinkel- als auch der Vielstrahlinterferenz berechnet. Ein Vergleich dieser beiden Methoden untereinander und mit winkelabhängigen Emissionsspektren hergestellter OLEDs soll Rückschlüsse auf den Beitrag der Vielstrahl- und der Weitwinkelinterferenz erlauben. Neben diesem Vergleich soll das kommerziell erhältliche Programm ETFOS V1.4 zur Simulation von OLED-Emissionsspektren zur Validierung der entwickelten Methoden eingesetzt werden.

In dieser Arbeit sollen die einzelnen optischen Verlustmechanismen in OLEDs möglichst umfassend analysiert werden. Dazu zählen die spektrale Untersuchung der Verlustkanäle und die Berücksichtigung der Absorption bei der Abstrahlung als zusätzlicher Verlustkanal. Zusätzlich sollen die Auswirkungen des Mehrschichtsystems auf die strahlende Quanteneffizienz des Emitters berücksichtigt werden. Dies ermöglicht die präzise Ermittlung der Extraktionseffizienz von OLEDs. Experimentell ermittelte Werte für die elektrische Quanteneffizienz sollen mit den berechneten Extraktionseffizienzen in Beziehung gebracht werden. Der Unterschied zwischen der elektrischen Quanteneffizienz und der Extraktionseffizienz liefert einen Hinweis auf die interne Quanteneffizienz organischer Leuchtdioden.

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag zum Verständnis der Transmission von Licht durch dünne metallische Schichten geleistet werden. Dazu sollen Systeme mit dünnen Alq_3 und Silberschichten unterschiedlicher Dicke auf Glassubstraten experimentell untersucht werden. Darüber hinaus soll die Vorstellung des Transmissionsvorgangs als eine Oberflächenplasmonen-gekoppelte Emission auf eine Leckmoden-gekoppelte Emission verallgemeinert werden. Die Modellierung der Transmission von Licht durch Silberschichten soll zum quantitativen Verständnis dieses Vorgangs beitragen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein chemischer Sensor mit einer OLED-Lichtquelle konzipiert. Es soll die Machbarkeit eines solchen Sensors gezeigt und das Auflösungsvermögen des Sensors untersucht werden. Mit dem Sensor wird der Dispersionsverlauf des Oberflächenplasmons für Silber- und Goldfilme in unterschiedlichen dielektrischen Umgebungen untersucht. Außerdem

wird der Sensor verwendet, um den Lösungsvorgang von Kochsalz in einer wässrigen Umgebung zu untersuchen.

Die vorliegende Arbeit gruppiert sich in drei Teilen. Der erste Teil (*siehe Kapitel 2*) fasst grundlegende Aspekte zur Photophysik von OLEDs und der Dünnschichtoptik zusammen. Im zweiten Teil (*siehe Kapitel 3*) werden die Probenpräparation und die experimentellen Untersuchungsmethoden vorgestellt. Der dritte Teil (*siehe Kapitel 4–6*) stellt den Hauptteil dieser Arbeit dar. Darin werden die Ergebnisse zur Photophysik organischer Halbleiter, der Lichtextraktion aus OLEDs und der Oberflächenplasmonen-Spektroskopie mit OLEDs vorgestellt.

Kapitel 2 beginnt mit einer kurzen Erläuterung zur Quanteneffizienz von OLEDs. Es werden die optischen Eigenschaften von organischen Halbleitern erläutert. Dazu gehören die Absorption und Emission von Licht, die Klassifizierung von Exzitonen, deren Transfermechanismen sowie strahlende und nichtstrahlende Deaktivierungsprozesse. Anschließend werden die Grundbegriffe der Wechselwirkung von Licht und Materie eingeführt. Es werden der Transfermatrix-Formalismus zur Berechnung der Reflektivität und des Transmissionsgrads von Vielschichtsystemen sowie die Grundzüge der Wellenleitung und Oberflächenplasmonen vermittelt.

Kapitel 3 bildet den zweiten Teil dieser Arbeit. Es wird zunächst die konzipierte und aufgebaute Vakuumdepositionsanlage vorgestellt. Nach einer Beschreibung der Substratpräparation werden die Herstellungsschritte der OLEDs im einzelnen erläutert. Im Anschluss werden die verwendeten optischen und elektrischen Charakterisierungsmethoden kurz beschrieben. Zu den Untersuchungsmethoden dünner organischer Filme gehören die spektrale Ellipsometrie, die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie und die Messung der Photolumineszenz-Quantenausbeute. Zu den Untersuchungsmethoden der OLEDs gehören die Messung von Strom-Spannung-Luminanz-Kennlinien, der winkelabhängigen Emissionsspektren und die Bestimmung der externen Elektrolumineszenz-Quantenausbeute.

In Kapitel 4 wird der Messplatz zur photophysikalischen Charakterisierung organischer Materialien vorgestellt. Dieser erlaubt die zeitaufgelöste Spektroskopie in einem Zeitbereich vom Nanosekunden-bis in den Sekundenbereich in einem Temperaturintervall zwischen 10K und 300K. Es werden die Ergebnisse zur Messung der Fluoreszenz und Phosphoreszenz an Alq₃-Filmen, PMMA-Vergüssen und Alq₃:Ir(ppy)₃-Mischsystemen vorgestellt. Darüber hinaus wird eine neu entwickelte Pump-Probe-Messmethode vorgestellt und Ergebnisse diskutiert.

In Kapitel 5 werden experimentelle Ergebnisse der elektro-optischen Eigenschaften der OLEDs mit transparenter ITO-Anode und Resonator-OLEDs

mit Nickel, Gold und Silberanode vorgestellt. Weiter werden die experimentellen und simulierten winkelabhängigen Emissionsspektren miteinander verglichen und interpretiert. Außerdem werden die optischen Verlustkanäle der aufgebauten OLEDs durch Modellierung identifiziert und quantifiziert, sowie mit Messungen der elektrischen Quanteneffizienz in Beziehung gebracht. Das Kapitel wird mit einer Abhandlung des Transmissionsvorgangs durch dünne metallische Schichten abgeschlossen.

Kapitel 6 stellt Ergebnisse zur Oberflächenplasmonenspektroskopie mit OLEDs vor. Es wird die Funktionsweise des konzipierten Sensors illustriert und am Beispiel einer zeitdynamischen Messung in wässriger Umgebung veranschaulicht.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Optoelektronische Eigenschaften organischer Halbleiter

Organische Halbleiter sind konjugierte organische Verbindungen mit in weiten Bereichen durchstimmbaren funktionellen Eigenschaften.[17] Zu diesen Eigenschaften gehören beispielsweise die Leitfähigkeit sowie das Emissions- und Absorptionsverhalten. In organischen Halbleitern wird das im Grundzustand gesättigte π -Orbital als HOMO¹-Niveau bezeichnet. Ein π -bindendes Elektron kann durch elektronische Anregung in das niedrigste unbesetzte antibindende π^* -Orbital (LUMO²-Niveau) überführt werden. In anorganischen Halbleitern entsteht die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband durch eine Translationsinvarianz des Kristallgitters, wobei die Größe der energetischen Lücke von dessen Gitterkonstante abhängt.[18] In molekularen Materialien wird der energetische Abstand zwischen HOMO- und LUMO-Niveau durch die Größe und die strukturellen Eigenschaften des Moleküls bestimmt.[19] Der energetische Abstand zwischen HOMO- und LUMO-Niveau ähnelt mit Energien zwischen 1 und 4 eV der Bandlücke in anorganischen Halbleitern, entsprechend dem infraroten bis ultravioletten Wellenlängenbereich. Ein wesentlicher Unterschied zwischen anorganischen und organischen Halbleitern ist ihr Bindungstyp. Während die Moleküle in organischen Halbleitern durch van-der-Waals Kräfte zusammengehalten werden, wirken zwischen Atomen in anorganischen Halbleitern kovalente Bindungskräfte. Dieser Unterschied wirkt sich auf die mechanischen und thermodynamischen Eigenschaften organischer Halbleiter aus, z.B. in einer geringeren Härte und einer niedrigen Schmelztemperatur. Vor allem aber be-

¹highest occupied molecular orbital

²lowest unoccupied molecular orbital

wirken die schwachen intermolekularen Bindungskräfte in organischen Halbleitern eine Lokalisierung der elektronischen Wellenfunktion, während sich diese im anorganischen Halbleiter über mehrere Gitterperioden erstrecken kann. Dies hat weitreichende Konsequenzen auf die elektrischen und optischen Eigenschaften von organischen Halbleitern. So erfolgt der Ladungstransport über einen Hüpfmechanismus und es besteht eine große Ähnlichkeit zwischen den Absorptions- und Emissionsspektren des gasförmigen und festen Zustands.[20]

2.1.1 Quanteneffizienz organischer Leuchtdioden

Organische Leuchtdioden (OLEDs) bestehen aus einer oder einer Abfolge mehrerer dünner organischer Schichten, welche von zwei metallischen Elektroden umschlossen werden (siehe Abb. 2.1). In modernen OLEDs können bis 10 oder mehr funktionelle Schichten zum Einsatz kommen.[21]

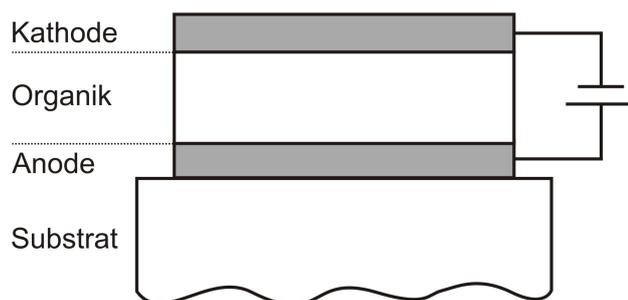


Abbildung 2.1: Typischer Aufbau einer OLED. Die organische Schicht wird von zwei metallischen Elektroden eingeschlossen. Die Schichtdicken der einzelnen Lagen liegen in der Regel unterhalb von 100 nm.

Die Funktionsweise einer OLED beruht auf dem Prinzip der Elektrolumineszenz. Wie in Abbildung 2.2 dargestellt, werden Ladungsträger über die Elektroden in den organischen Halbleiter injiziert. Bei der Injektion von Ladungsträgern werden positiv geladene Molekülkationen (Löcher) generiert, indem anodenseitig ein Elektron des HOMO-Niveaus der organischen Schicht an die angrenzende Elektrode abgegeben wird. Auf der gegenüberliegenden Seite entstehen an der Kathode durch Elektroneninjektion in das LUMO-Niveau der halbleitenden Schicht negativ geladene Molekülanionen.

Elektronen und Löcher bewegen sich im Feld einer äußeren Spannung infolge einer Drift-Diffusion durch den organischen Halbleiter.[22, 23] Innerhalb der Rekombinationszone werden durch Wechselwirkung von Molekülkationen und Anionen ladungsneutrale Exzitonen generiert (siehe Kapitel 2.1.3).

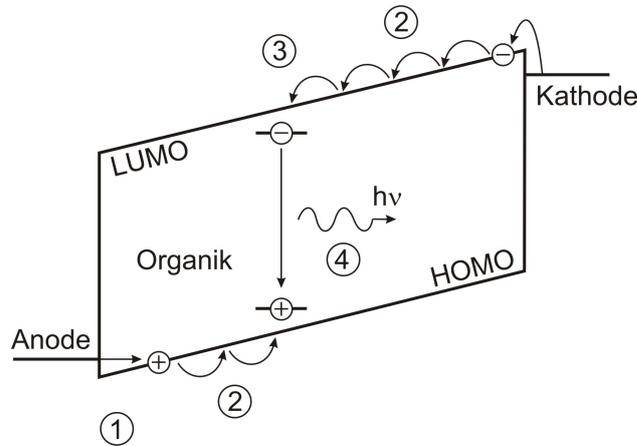


Abbildung 2.2: Grundlegende Prozesse in einer OLED: (1) Ladungsträgerinjektion, (2) Transport, (3) Exzitonengeneration und (4) Rekombination. Nach oben ist die Energie aufgetragen und nach rechts die Position innerhalb der halbleitenden Schicht.

Durch den strahlenden Zerfall der Exzitonen entstehen Photonen, welche teilweise zur Lichtabstrahlung aus der OLED führen. Die Quantenausbeute organischer Leuchtdioden, d.h. das Verhältnis aus vom Bauteil emittierten Photonen zu injizierten Elektronen, lässt sich als das Produkt von vier Faktoren schreiben:[2]

$$n_{ext} = \gamma \cdot r_{st} \cdot q_f \cdot \eta_{aus} \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnet γ die Ladungsträgerbalance, r_{st} die Bildungswahrscheinlichkeit für ein (strahlungsfähiges) Singulettexziton, q_f die Fluoreszenzausbeute und η_{aus} die Auskoppelleffizienz für generierte Photonen.

Die Ladungsträgerbalance γ ist ein Maß für das Gleichgewicht zwischen injizierten Elektronen und Löchern. Bei OLEDs mit nur einer einzelnen organischen Schicht und einem starken Ungleichgewicht zwischen den Ladungsträgerspezies kann ein Teil der Majoritätsladungsträger, ohne zu rekombinieren, von einer Elektrode zur anderen fließen. Die Ladungsträgerbalance in einer OLED kann z.B. durch separate Transportschichten für Elektronen und Löcher verbessert werden. Dies führt zu einer Akkumulation von Löchern und Elektronen an der Grenzfläche zwischen den organischen Transportschichten und erhöht damit ihre Rekombinationswahrscheinlichkeit.

Bei der Rekombination von Elektronen und Löchern bilden sich aufgrund der Spinstatistik mit einer Wahrscheinlichkeit von 75% nichtstrahlende Triplettexzitonen und nur zu 25% strahlende Singulettexzitonen. Die erzeugten Triplettexzitonen können zur strahlenden Ausbeute der OLED beitra-

gen, wenn die organische Matrix mit phosphoreszenten schwermetallhaltigen Farbstoffen dotiert wird.[24] In schwermetallhaltigen Farbstoffen erhöht sich infolge einer Spin–Bahn Wechselwirkung des Elektrons im angeregten Zustand die Wahrscheinlichkeit für den strahlenden Übergang.

Die Fluoreszenzeffizienz q_f gibt die Wahrscheinlichkeit für den strahlenden Zerfall eines Singulettexzitons an. Der strahlende Übergang im angeregten Molekülen steht mit nichtstrahlenden Übergängen, wie der inneren und äußeren Konversion und Quenching von Exzitonen an metallischen Elektroden, in Konkurrenz.[7] Da die natürliche Rate für den strahlenden Übergang durch das Strahlungsfeld innerhalb der Probe beeinflusst wird, variiert die Fluoreszenzeffizienz je nach Probengeometrie.[9] Die Fluoreszenzeffizienz aufgedampfter Filme aus dem niedermolekularen Material Tris(8-hydroxyquinolin) Aluminium (Alq_3) Filmen beträgt ca. 20%. [25]

Als letzter Faktor im Produkt der Quanteneffizienz steht die Auskoppel-effizienz η_{aus} für die Wahrscheinlichkeit eines Photons das Bauteil nach seiner Erzeugung zu verlassen. Wie in Abb. 2.3 dargestellt lässt sich ein organisches lichtemittierendes Bauelement (ohne Betrachtung der Elektroden) in drei Brechungsindexregionen unterteilen. Durch Brechungsindex–

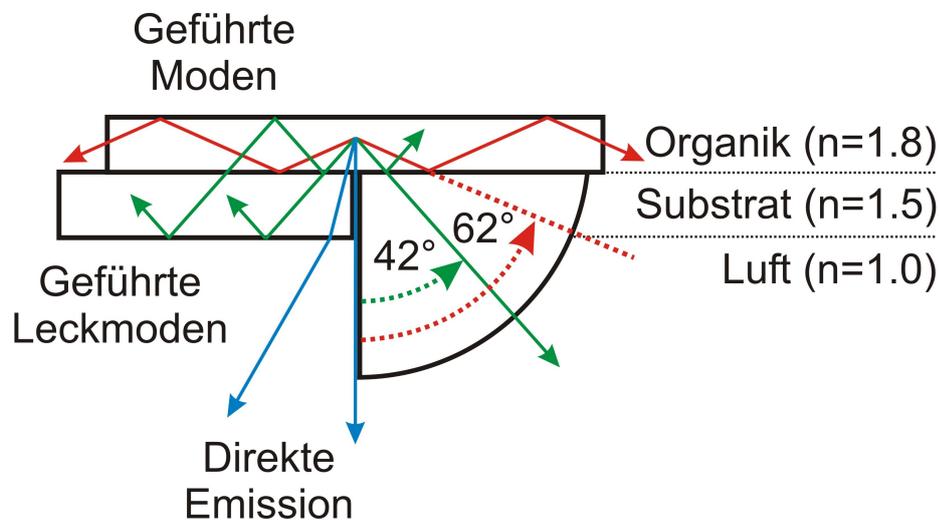


Abbildung 2.3: Moden in organischen Leuchtdioden: Nur Licht, welches unter einem Winkel zwischen 0° und 42° zur Substratnormalen abgestrahlt wird, kann das Bauteil verlassen. Im Winkelbereich zwischen 42° und 62° wird das erzeugte Licht durch Totalreflexion innerhalb des Substrats geführt. Das innerhalb des Substrats geführte Licht kann mit einem halbzylindrischen Prisma ausgekoppelt werden (siehe rechts). Ab einem Abstrahlwinkel von 62° wird Licht durch Totalreflexion in der organischen Schicht geführt.

Diskontinuitäten an den Grenzflächen kommt es oberhalb bestimmter Abstrahlwinkel zur Totalreflexion (vgl. Tabelle 2.1).

	Direkte Emission	Geführte Leckmoden	Geführte Moden
Propagationsmedium	Luft (n=1)	Substrat (n=1.5)	Organik (n=1.8)
eff. Brechungsindex	0..1	1..1.5	1.5..1.8
Winkelbereich	0°-42°	42°-62°	62°-90°

Tabelle 2.1: Effektive Brechungsindizes und zugehörige Propagationswinkel in den einzelnen Regionen.

Damit lässt sich ausgehend von der organischen Schicht die Abstrahlung aus der OLED in drei Winkelbereiche einordnen. Die unterschiedlichen Winkelbereiche werden in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Unter einem Winkel zwischen 0° und 42° zur Substratnormalen findet die direkte Emission aus dem Bauteil statt. Im Winkelbereich zwischen 42° und 62° wird Licht in das Substrat abgestrahlt und dort geführt. Geführte Moden innerhalb der Organik und Oberflächenplasmonen an metallischen Elektroden treten im Winkelbereich zwischen 62° und 90° auf. Das Kriterium für die Propagationsfähigkeit sowohl von geführten Moden, als auch Oberflächenplasmonen ist die konstruktive Interferenz der Welle innerhalb des kohärenten Ausbreitungsmediums (vgl. dazu Kapitel 2.2.4).

Die Auskoppelleffizienz η_{aus} aus einem Vielschichtsystem wird typischerweise durch die folgende Formel grob abgeschätzt, welche unter Annahme einer geometrischen Strahlenoptik die Abstrahlung aus der organischen Emitterschicht beschreibt:[10]

$$\eta_{out} = \frac{1}{2n_{org}^2} \quad (2.2)$$

Damit ergibt sich für Alq₃ mit einem Brechungsindex von $n_{org} = 1.8$ eine Auskoppelleffizienz von ca. 15%. Dieser Wert steht in einem deutlichen Kontrast zu einer internen Quanteneffizienz um 90%, welche in modernen OLEDs mit effizienten phosphoreszenten Emitttern möglich ist.[26] Im Hinblick auf die geringe Auskoppelleffizienz ist dies der entscheidende Faktor, welcher die Effizienz der organischen Leuchtdiode bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Modelle entwickelt, welche die präzise Quantifizierung der Verlustkanäle in organischen Leuchtdioden ermöglichen. Die entwickelten Modelle sollen zum Verständnis der optischen Verlustkanäle in OLEDs beitragen und

deren Minimierung ermöglichen. Des Weiteren erlaubt die Kenntnis der genauen Auskoppel-effizienz die Berechnung der internen Quanteneffizienz einer OLED anhand experimentell ermittelter externer Quanteneffizienzen.

2.1.2 Energieniveaus in organischen Halbleitern

In Abbildung 2.4 sind molekulare Potentialkurven für den elektronischen Grund- und Anregungszustand aufgetragen. Die horizontalen Linien repräsentieren die energetische Lage der Schwingungsniveaus. Ein durch Absorption induzierter elektronischer Übergang bewirkt eine Umverteilung der Ladung im Molekül. Aufgrund der Trägheit des Kerngerüsts verläuft diese Umordnung wesentlich schneller als dessen Reaktion auf die neue Ladungsverteilung. Klassisch betrachtet befinden sich damit die Kernorte nach einem elektronischen Übergang an Umkehrpunkten einer harmonischen Oszillation. Das sich auf diesen Sachverhalt gründende Frank-Condton-Prinzip[33] besagt, dass elektronische Übergänge mit vibronischen Übergängen verbunden sind. Absorptions- bzw. Emissionsprozesse können daher durch vertikale Pfeile dargestellt werden. Abbildung 2.4 illustriert die beteiligten elektronischen und vibronischen Übergängen mit den zugehörigen Absorptions- und Emissionsspektren.[33, 34]

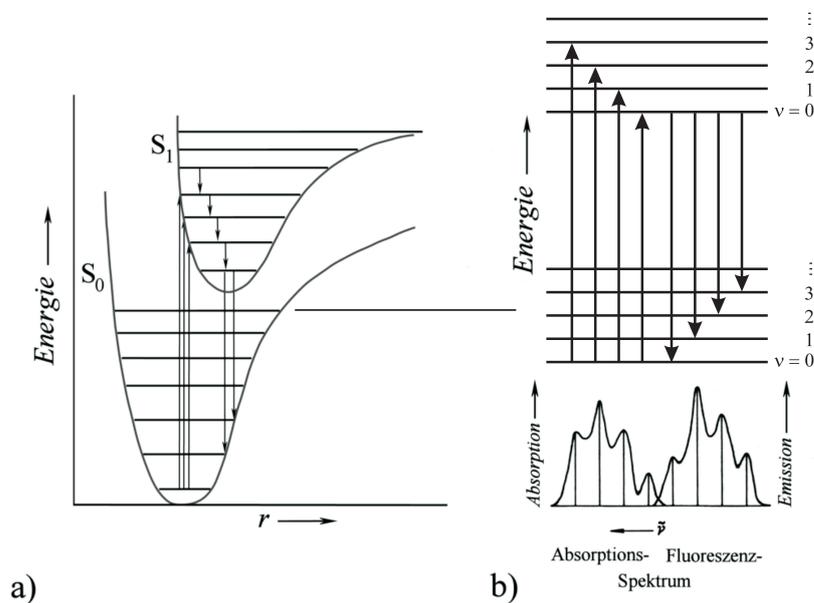


Abbildung 2.4: a) Potentialkurve mit elektronischen und vibronischen Übergängen; b) Elektronische Übergänge, die das Absorptions- und Emissionsspektrum erzeugen (nach [34]).

Bei der Absorption geht ein Molekül vom niedrigsten Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustands S_0 in angeregte Schwingungsniveaus des elektronischen Anregungszustand S_1 über. Emission erfolgt entsprechend nach vibronischer Relaxation vom niedrigsten Schwingungszustand des elektronisch angeregten Zustands S_1 in Schwingungszustände des Grundzustands S_0 . Absorptions- und Emissionsspektren sind damit im Idealfall spiegelbildlich. Sie sind hinsichtlich vibronischer Relaxationen gegeneinander verschoben, so dass einzig die elektronischen Übergänge zwischen den vibronischen Grundzuständen energetisch überlappen. Absorptionsspektren enthalten damit Informationen der Schwingungszustände im elektronisch angeregten Zustand S_1 , die Emissionsspektren solche des elektronischen Grundzustands S_0 . Durch Absorption energiereicher Photonen bzw. durch Zweiphotonenabsorption können auch höhere elektronische Anregungszustände S_n angeregt werden.[7]

Das Jablonski-Diagramm in Abbildung 2.5 zeigt die unterschiedlichen Molekülzustände und zugehörige Elektronenübergänge, die bei Absorption und Emission eines Photons auftreten.

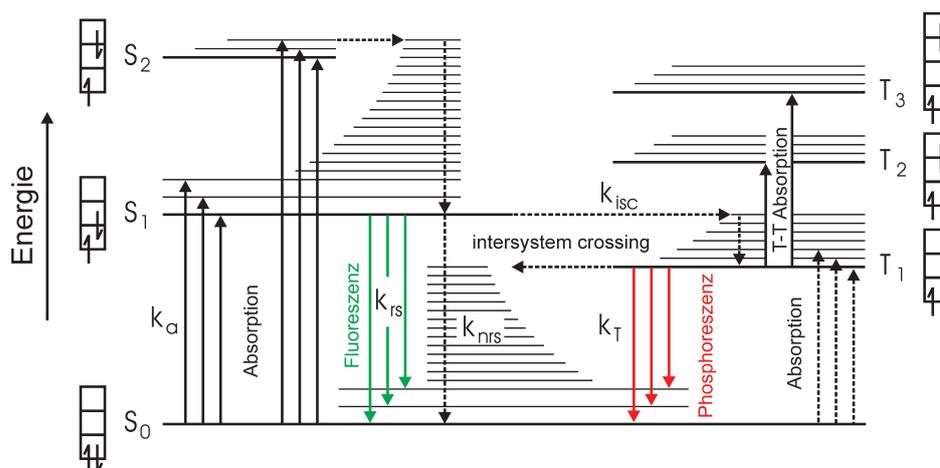


Abbildung 2.5: Schematisches Diagramm der elektronischen Niveaus und der beteiligten strahlenden und nichtstrahlenden molekularen Übergänge.

Molekülzustände werden durch die Multiplizität $(2S+1)$ ihres Gesamtspins S gekennzeichnet. Die Multiplizität des Spins bezieht sich hierbei auf die Anzahl der räumlichen Orientierungsmöglichkeiten des Spinvektors bezüglich einer ausgezeichneten Achse. Bei antiparalleler Paarung der Elektronen ist der Gesamtspin gleich 0. Daraus ergibt sich eine Multiplizität von 1 und man spricht von einem Singulettzustand. Bei einer parallelen Paarung der Elektronen beträgt der Gesamtspin 1, woraus sich eine Multiplizität von

3 ergibt. In diesem Fall liegt ein Triplettzustand mit drei möglichen, ohne äußeres Magnetfeld näherungsweise energetisch entarteten Spinorientierungen vor.

Der Singulettzustand besitzt einen antisymmetrischen Spinzustand, der Triplettzustand dagegen einen symmetrischen. Aus der Multiplizität ergeben sich drei mögliche Spin-Kombinationen für Triplettexzitonen, jedoch nur eine für Singulettexzitonen:[28]

$$\begin{aligned} \text{Singulett} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(\uparrow\downarrow) - (\downarrow\uparrow)] \\ \text{Triplett} &= \begin{cases} (\uparrow\uparrow) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [(\uparrow\downarrow) + (\downarrow\uparrow)] \\ (\downarrow\downarrow) \end{cases} \end{aligned}$$

Bei dem elektronischen Grundzustand handelt es sich um einen Singulettzustand mit antiparalleler Spinstellung. Dieser wird in Abbildung 2.5 mit S_0 gekennzeichnet. S_1 und T_1 bezeichnen den ersten elektronisch angeregten Singulett bzw. Triplettzustand. Höhere elektronische Anregungszustände werden entsprechend durch Indizierung gekennzeichnet. Durch die Auswahlregeln sind nur elektronische Übergänge zwischen Zuständen gleicher Multiplizität erlaubt. Diese zeichnen sich, wie der Fluoreszenzübergang von S_1 nach S_0 , durch eine hohe Ratenkonstante k_{rs} aus und damit durch eine kurze Lebenszeit, welche typischerweise im ns-Bereich liegt. Dagegen besitzen elektronische Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität, wie z.B. die Phosphoreszenz, sehr geringe Ratenkonstanten und lange Lebenszeiten im ms-Bereich. In diesem Fall spricht man auch von schwach erlaubten Übergängen. Die strahlenden Übergänge konkurrieren mit nichtstrahlenden Übergängen wie der internen und externen Konversion.

Ein weiterer wichtiger Prozess in Abbildung 2.5 ist das Intersystem-Crossing. Bei diesem Vorgang erfolgt eine Spinumkehr des Elektrons im angeregten Zustand. Damit kann ein elektronisch angeregter Singulettzustand in den Triplettzustand übergehen.

Die Fluoreszenzeffizienz q_f eines organischen Halbleiters kann als Wechselspiel der im Jablonski-Diagramm dargestellten Prozesse verstanden werden. Mit den zugehörigen Übergangsratenkonstanten k ergibt sich die Fluoreszenzeffizienz q_f zu:

$$q_f = \frac{k_{rs}}{k_{rs} + k_{nrs} + k_{isc}} \quad (2.3)$$

Hierin bezeichnen k_{rs} , k_{nrs} und k_{isc} die Ratenkonstanten für den strahlenden und den nichtstrahlenden elektronischen Übergang sowie für das Intersystem-Crossing. Die Fluoreszenzeffizienz von Alq₃ beträgt in aufgedampften

Filmen etwa 20%. [20] Da die strahlende Übergangsrate k_{rs} keine unveränderliche Größe darstellt und vom umgebenden Strahlungsfeld abhängt (vgl. dazu [35] und Kapitel 5.1.2), kann die Quanteneffizienz q_f eines Materials je nach Probengeometrie variieren.

2.1.3 Klassifizierung von Exzitonen

Bei einem Exziton handelt es sich um ein gebundenes Elektron–Loch Paar und ursprünglich um den Anregungszustand eines Kristalls. Im Van–der–Waals–gebundenen molekularen Halbleiter sind die elektronischen Zustände in der Regel stark lokalisiert und entsprechen weitgehend denen einzelner Moleküle. [20] Einflüsse der molekularen Nachbarschaft auf angeregte Zustände eines einzelnen Moleküls sind in der Regel schwach. Ebenso wie Phononen, Polaritonen, Plasmonen und Magnonen können Exzitonen als Quasiteilchen aufgefasst werden.

Exzitonen können durch Bestrahlung eines molekularen bzw. anorganischen Halbleiters mit kurzwelligem Licht entstehen. Dabei kann unter Absorption eines Photons ein Elektron aus dem HOMO–Niveau ins LUMO–Niveau, respektive ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband, befördert werden. Dieser Prozess erzeugt ein Loch im HOMO–Niveau. Durch elektrostatische Wechselwirkung des Elektrons innerhalb des LUMO–Niveaus mit dem generierten Loch im HOMO–Niveau entsteht ein gebundenes Elektron–Loch–Paar, das Exziton.

Das Exziton stellt einen neutralen Anregungszustand dar, der sich diffusiv durch den Festkörper fortbewegen kann. Bindungsenergien und die Abstände zwischen den Ladungen sind abhängig von der Art des Exzitons. Hierbei wird zwischen Mott–Wannier–, Frenkel– und Ladungstransfer–Exzitonen unterschieden (vgl. Abbildung 2.6).

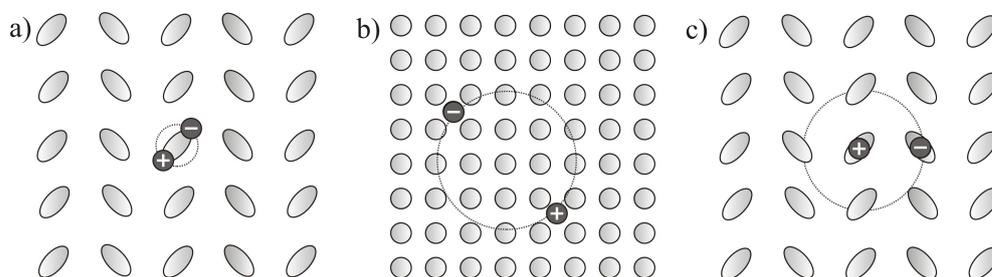


Abbildung 2.6: Verschiedene exzitonische Zustände in Festkörpern: a) Frenkel–Exziton, b) Mott–Wannier–Exziton und c) Ladungstransferexziton.

Beim Frenkel-Exziton handelt es sich um ein lokalisiertes Elektron-Loch-Paar. Im molekularen Halbleiter ist sein Anregungszustand auf ein einzelnes Molekül lokalisiert. Die Exzitonendbindungsenergie kann in organischen Halbleitern stark variieren und beträgt je nach Material 0.5 bis 1eV.[20]

Exzitonen des Mott-Wannier Typs beschreiben den Grenzfall des schwach gebundenen Elektron-Loch-Paars. Hier umkreisen Elektron und Loch bei ihrer Bewegung durch die Matrix einen gemeinsamen Schwerpunkt, wobei dem Einfluss des Festkörperkontinuums auf das Mott-Wannier Exziton durch eine effektive Dielektrizitätskonstante Rechnung getragen wird. Der Radius von Mott-Wannier-Exzitonen liegt mit 4 nm bis 10 nm um eine Größenordnung über dem atomaren Abstand. Daraus und aus der höheren Dielektrizitätskonstanten begründen sich auch die relativ schwachen Exzitonendbindungsenergien von ca. 5-15meV in anorganischen Halbleitern.

Die starke Lokalisierung von Frenkel-Exzitonen ist die Ursache für die wohldefinierten Spinzustände in molekularen Halbleitern. Dieser Umstand ist die Konsequenz für die besonderen photophysikalischen Eigenschaften von molekularen Halbleitern und muss bei der Entwicklung organischer optoelektronischer Bauelemente berücksichtigt werden. Beispielsweise können Triplettexzitonen zu einer erheblichen Reduktion der strahlenden Ausbeute in OLEDs führen. Des Weiteren wirken sich die hohen Bindungsenergien nachteilig bei der Dissoziation von Exzitonen in organischen photovoltaischen Zellen aus. Da die Bindungsenergien für Mott-Wannier Exzitonen unter der thermischen Energie bei Raumtemperaturen liegen, spielen diese Prozesse für anorganische Halbleiter eine untergeordnete Rolle.

Eine weitere Klasse von Anregungszuständen sind die Ladungstransferexzitonen. Diese bilden einen Zwischenzustand zwischen einem freien Elektron-Loch-Paar, sowie einem gebundenen Exziton. Beim Ladungstransferexziton geht einer der beiden Ladungsträger eines Exzitons unter Aufrechterhaltung der Spinkorrelation auf ein benachbartes Molekül über, wobei sein Partner auf dem Molekül verbleibt. Eine Trennung des Ladungstransferexzitons kann erfolgen, wenn die thermische Energie die elektrostatische Bindungsenergie übersteigt. Eine Dissoziation kann sich ebenso in einem äußeren elektrischen Feldes ereignen.[31, 32]

2.1.4 Deaktivierungsprozesse von Exzitonen

Die in Kapitel 2.1.2 beschriebenen exzitonischen Anregungszustände des Festkörpers können durch unterschiedliche Prozesse in den Grundzustand relaxieren. In diesem Kapitel werden die einzelnen strahlenden und nichtstrahlenden Übergänge von Exzitonen diskutiert.

Die strahlende Quanteneffizienz q_{f+p} eines organischen Halbleiters setzt sich wie folgt zusammen:

$$q_{f+p} = \eta_r \cdot q_f + (1 - \eta_r) \cdot q_p \quad (2.4)$$

mit der Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Singulettexzitons η_r , der Fluoreszenz-Quanteneffizienz q_f und der Phosphoreszenz-Quanteneffizienz q_p . Der Parameter η_r ist bei optischer Anregung, wie in Photolumineszenzuntersuchungen, nahezu 1, während er für die Elektrolumineszenz 0.25 beträgt. Für hohe Quantenausbeuten in OLEDs ist daher neben einer hohen Fluoreszenzeffizienz eine hohe Phosphoreszenzeffizienz wesentlich. Bei der Elektrolumineszenz wird durch die Rekombination eines Elektron-Loch Paares im organischen Halbleiter ein Singulett- bzw. ein Triplettexziton generiert.[117]



Zur Veranschaulichung der im Folgenden vorgestellten exzitonischen Deaktivierungsprozesse sei auf Abbildung 2.5 aus Kapitel 2.1.2 verwiesen. Die strahlende Deaktivierung des Singulett bzw. des Triplett Exzitons kann in Form einer Reaktionsgleichung notiert werden:



bzw.



Hierin bezeichnet h das Plancksche Wirkungsquantum und ν die Frequenz des emittierten Photons. Die Energie $h\nu_1$ der Fluoreszenz ist, aufgrund der höheren Exzitononenbindungsenergie im Triplettzustand, stets größer als die Energie $h\nu_2$ der Phosphoreszenz. In diesem Zusammenhang spricht man von einer energetischen Absenkung des Triplett-niveaus. Diese Absenkung resultiert aus der Austauschwechselwirkung des Elektrons im HOMO- mit dem Elektron im LUMO-Niveau. Da die strahlende Relaxation des Triplettexzitons nur schwach erlaubt ist, hat der angeregte Triplettzustand in der Regel eine um viele Größenordnungen höhere Lebensdauer als der Singulettzustand. In molekularen Halbleitern aus leichten Elementen konkurrieren nichtstrahlende Deaktivierungsprozesse so erfolgreich mit strahlenden Übergängen des Triplettzustands, dass bei Raumtemperatur praktisch keine Phosphoreszenz detektierbar ist.

Die Fluoreszenzausbeute kann durch Dotierung der organischen Matrix mit effizienten Laserfarbstoffen gesteigert werden. Bei einem hinreichend großen Überlapp des Absorptionsspektrums des Dotierstoffs mit dem Emissionsspektrum der organischen Matrix, kann der Anregungszustand der Matrix über einen Förstertransfer auf den Dotierstoff übertragen werden.[151] Mit dem Energieübertrag auf einen effizienten Farbstoff lässt sich die Wahrscheinlichkeit für eine strahlende Rekombination des Exzitons und damit die Quanteneffizienz der OLED erhöhen.[128]

Die Phosphoreszenzausbeute kann durch Verwendung von schweratomhaltigen Dotierstoffen erfolgen. In Anwesenheit eines Schweratoms kann durch eine Spin–Bahn Wechselwirkung die quantenmechanische Mischung des angeregten Triplettzustands mit dem Singulett–Grundzustand und damit die strahlende Ausbeute erhöht werden.[7] Methoden zur Erhöhung der Fluoreszenz– bzw. der Phosphoreszenzausbeute werden im Kapitel 2.1.6 im Zusammenhang mit den Energietransfermechanismen diskutiert.

Die ladungsneutralen Exzitonen können sich durch Diffusion durch eine Matrix bewegen und sind damit in der Lage ihre Anregungsenergie zu transportieren. Für die mittlere Diffusionslänge L eines Exzitons gilt:

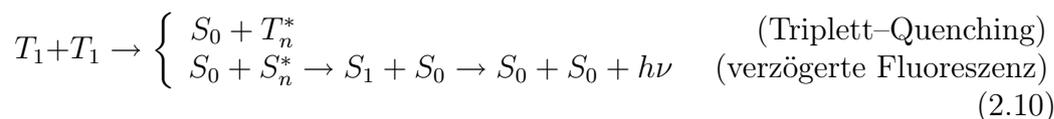
$$L = \sqrt{zD\tau} \quad (2.9)$$

mit der Lebenszeit des Exzitons τ und der Diffusionskonstanten D . z stellt einen numerischen Faktor dar, der von der Dimensionalität des Systems abhängt ($z=6, 4, 2$ für 3–, 2–, 1–dim. Systeme). Die Triplettendifusionslänge ist in organischen Halbleitern trotz ihrer viel geringeren Diffusionskonstanten aber wesentlich höheren Lebenszeit deutlich länger als die Singulettendifusionslänge. Die Triplettendifusionslänge beträgt in aufgedampften Alq₃–Filmen mehr als 140 nm, die Singulettendifusionslänge dagegen ca. 10 nm [116].

Im Folgenden werden biexzitonische Deaktivierungsprozesse unter Beteiligung von jeweils zwei Molekülen beschrieben. Aussagen über die biexzitonische Reaktionskinetik dieses Kapitels gelten sowohl für die Exzitonendynamik nach optischer (Photolumineszenz), als auch nach elektrischer Anregung (Elektrolumineszenz). Der Unterschied zwischen den beiden Anregungsarten ist das Singulett zu Triplett–Verhältnis unmittelbar nach der Anregung. Bei der Elektrolumineszenz entsteht das Triplettexziton als Produkt der Elektron–Loch Rekombination. Bei optischer Anregung eines Moleküls entsteht das Triplettexziton durch Intersystem–Crossing des angeregten Singulettzustands.[117] Unmittelbar nach der optischen Anregung ist daher das Singulett zu Triplett–Verhältnis wesentlich größer als bei der Elektrolumineszenz.

Bei der Triplett–Triplett–Annihilation können zwei angeregte Triplettzustände ihre Energie auf einen angeregten Singulettzustand übertragen, dessen

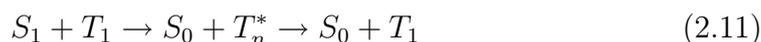
strahlender Zerfall als verzögerte Fluoreszenz bekannt ist. Als Bedingung für das Auftreten der verzögerten Fluoreszenz muss die Summe der Energien der beiden Triplettzustände größer als die Energie des ersten angeregten Singulettzustands sein:[109]



Der * in Gleichung 2.10 bezeichnet einen höheren vibronischen Anregungszustand. Da die verzögerte wie die spontane Fluoreszenz auf einer strahlenden Relaxation des ersten angeregten Singulettzustands basieren, sind ihre Emissionsspektren deckungsgleich. Ein großer Unterschied besteht dagegen in ihrem zeitlichen Abklingverhalten. Während die spontane Fluoreszenz Lebenszeiten im ns-Bereich besitzt, weist die verzögerte Fluoreszenz wesentlich höhere Lebenszeiten im ms-Bereich auf. Der Zusammenhang zwischen der Phosphoreszenz und der verzögerten Fluoreszenz wird in Kapitel 2.1.5 näher diskutiert.

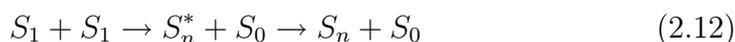
In einem weiteren Zerfallsweg für die Triplett-Triplett-Annihilation wird ein Triplettexziton in einen höheren elektronischen Zustand überführt, welcher in der Regel strahlungslos in den ersten angeregten Triplettzustand relaxiert.

Bei hohen Exzitonendichten kann in molekularen Halbleitern zusätzlich eine Singulett-Triplett-Annihilation auftreten:[129]



Für diesen Zerfallsweg wird die Anregungsenergie des angeregten Singulettzustands in thermische Energie umgewandelt.

Ähnlich wie bei der Triplett-Triplett-Annihilation kann es bei hohen Dichten von Singulettzuständen zu einer Singulett-Singulett-Annihilation kommen:[124, 125]



Nach vibronischer Relaxation kann das Molekül im Zustand S_n entweder in den elektronisch angeregten Zustand S_1 oder in den Grundzustand S_0 übergehen. In Molekülen mit niedriger Exzitonendbindungsenergie kann es alternativ zu einer Autoionisation des Moleküls im Zustand S_n^* kommen:



Einen Sonderfall stellt zusätzlich die sog. Fission dar, welche bei hohen Exzitonendichten in kristallinen Festkörpern beobachtet wurde:[127]



Die strahlenden Übergänge, die zur Fluoreszenz und Phosphoreszenz führen, konkurrieren mit nichtstrahlenden Übergängen wie der internen und externen Konversion. Diese Konversionsvorgänge sind besonders effizient, wenn ein vibronisch relaxierter elektronischer Anregungszustand mit einem höheren vibronischen Zustand des elektronischen Grundzustands desselben bzw. eines benachbarten Moleküls überlappt. Weitere Beispiele für eine strahlungslose Deaktivierung von Exzitonen sind der Ladungsübertrag an Molekülonen und Verunreinigungen [117] bzw. Quenching an metallischen Oberflächen[9].

2.1.5 Phosphoreszenz und verzögerte Fluoreszenz

Das Auftreten der verzögerten Fluoreszenz in organischen Halbleitern ist eng mit der Phosphoreszenz verbunden. Unmittelbar nach der optischen Anre-

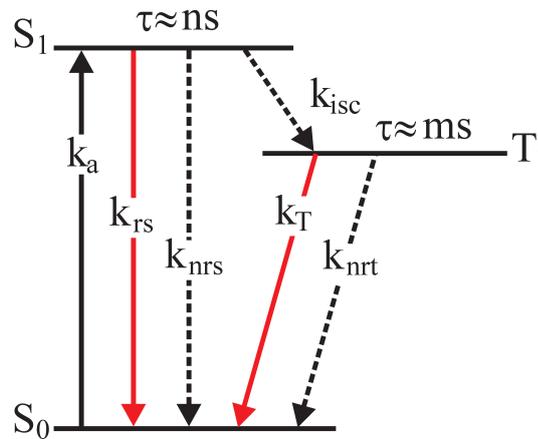


Abbildung 2.7: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm der elektronischen Niveaus und Übergänge in organischen Halbleitern. Zur Erläuterung der Bezeichnungen und Ratenkonstanten sei auf das vollständige Jablonski-Diagramm in Abbildung 2.5 verwiesen.

gung klingt die spontane Fluoreszenz auf der ns-Zeitskala ab (vgl. Abbildung 2.7). Dagegen stellt sich für die langlebigen Prozesse (verzögerte Fluoreszenz und Phosphoreszenz) ein dynamisches Gleichgewicht ein, d.h. ein Gleichgewicht zwischen dem Zerfall der angeregten S_1 -Zustände und der Neubildung weiterer S_1 -Zustände durch die Auslöschung zweier T_1 -Zustände.

Mit der Ratenkonstante k_{rs} für den strahlenden Übergang des Singulettzustands (siehe Abbildung 2.7) kann unter Annahme einer zur Singulettkonzentration proportionalen Fluoreszenzintensität, die Intensität der verzögerten Fluoreszenz I_{vF} wie folgt notiert werden:[109]

$$I_{vF} = k_{rs}[S_1] = q_f \frac{1}{2} f \gamma_{tot} [T_1]^2 \quad (2.15)$$

Für die zeitliche Entwicklung der Triplettkonzentration $[T_1]$ gilt:

$$\frac{d[T_1]}{dt} = -k_T [T_1] - \gamma_{tot} [T_1]^2 \quad (2.16)$$

$[S_1]$ und $[T_1]$ stehen dabei für die Dichten der jeweiligen Singulett- bzw. Triplettzustände. f ist die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung eines Singulettexzitons als Folge der Triplett–Triplett–Annihilation und γ_{tot} die Ratenkonstante für die Triplett–Triplett–Annihilation. Der Entstehung eines einzelnen Singulettexzitons aus der Triplett–Triplett–Annihilation wird durch den Vorfaktor $\frac{1}{2}$ Rechnung getragen. Die Konzentration der Triplettzustände taucht in Gleichung 2.16 als quadratischer Term auf, da die Triplett–Triplett–Annihilation ein bimolekularer Prozess und damit proportional zum Quadrat der Triplettkonzentration ist. Nach Abklingen der spontanen Fluoreszenz kann damit spektral neben der Phosphoreszenz auch die verzögerte Fluoreszenz beobachtet werden.

Für den Grenzfall geringer Triplettkonzentration kann der quadratische Term in Gleichung 2.16 vernachlässigt werden. Durch Integration von Gleichung 2.16 ergibt sich:

$$[T_1] \propto e^{-k_T t} \quad (2.17)$$

und zusammen mit Gleichung 2.15:

$$I_{vF}(t) \propto e^{-2k_T t} \quad (2.18)$$

Für den Grenzfall einer geringen Triplett-dichte ist für die Intensität der verzögerten Fluoreszenz ein monoexponentielles Abklingverhalten zu erwarten, mit einer im Vergleich zur Phosphoreszenz halb so langen Lebenszeit $\tau_{vF} = 1/2k_T$. Bei höheren Triplett-dichten kommt es zu Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit.

2.1.6 Energietransfermechanismen

Die Quanteneffizienz von organischen Halbleitern lässt sich durch Dotierung mit effizienten Fluoreszenz- und Phosphoreszenzfarbstoffen steigern.

Beim Übertrag des Anregungszustands der Matrix auf den Farbstoff unterscheidet man zwischen zwei verschiedenen Mechanismen: Dem Förster- und dem Dexter-Energietransfer. Beim Förster-Energietransfer handelt es sich um eine langreichweitige Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen.[151] Beim Dexter-Energietransfer handelt es sich dagegen um einen spinerhaltenden und kurzreichweitigen Energietransfer, der auf dem Überlapp der Wellenfunktionen benachbarten Moleküle basiert.[123]

Förster-Energietransfer

Beim Förster-Energietransfer wird durch eine langreichweitige Dipol-Dipol-Wechselwirkung ($\approx 10nm$) ein Anregungszustand von einem Donor- auf ein Akzeptormolekül übertragen (vgl. Abbildung 2.8).

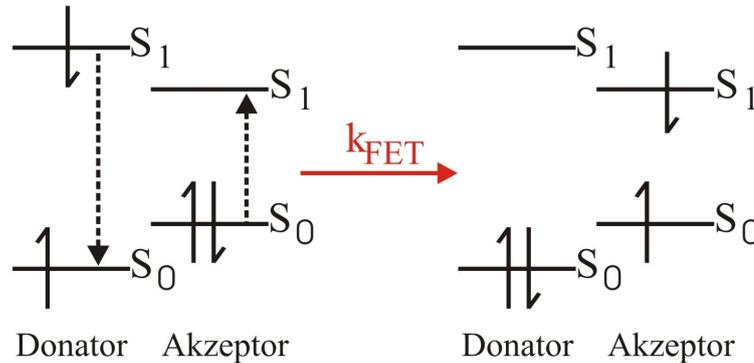


Abbildung 2.8: Schema des exzitonischen Energietransfers nach Förster.[151]

Für die Effizienz des Energietransfers gilt:[117]

$$\eta_{FET} = \frac{k_{FET}}{k_{FET} + k_r + k_{nr}} \quad (2.19)$$

Hierin bezeichnet k_{FET} die Förster-Energietransferrate, k_r die strahlende und k_{nr} die nicht-strahlende Ratenkonstante des Donatormoleküls. Beim Förster-Energietransfer müssen das Emissionsspektrum des Donators und das Absorptionsspektrums des Akzeptors einen Überlapp bilden. Der Energietransfer erfolgt durch zeitgleiche Emission des Donators und Absorption durch den Akzeptor (siehe Abbildung 2.9).

Die Förster-Energietransfer-Rate k_{FET} ergibt sich aus:[117]

$$k_{FET} = \frac{1}{\tau_D R^6} \int \frac{3c^4}{4\pi\omega^4 n^4} E_D(\omega) A_A(\omega) d\omega \quad (2.20)$$

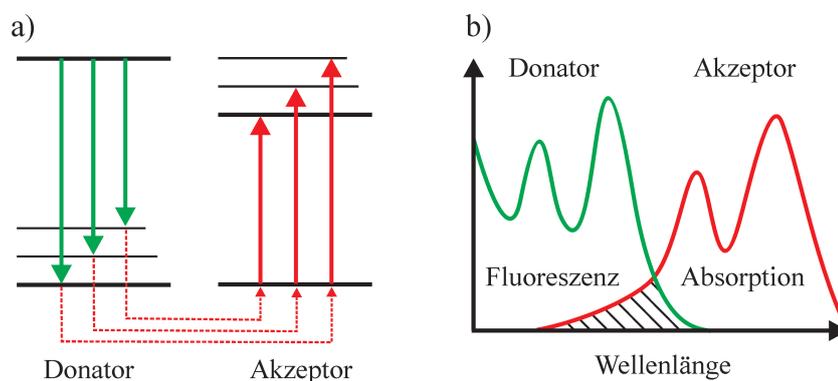


Abbildung 2.9: a) Emission und Absorption beim Förster–Energietransfer und b) erforderlicher spektraler Überlapp am Beispiel eines fiktiven Emissions- und Absorptionsspektrums.

Der Ausdruck $E_D(\omega)A_A(\omega)d\omega$ in Gleichung 2.20 beschreibt den differentiellen spektralen Überlapp des Donator-Emissionsspektrum mit dem Akzeptor-Absorptionsspektrum. R bezeichnet die Distanz zwischen Donator- und Akzeptormolekül, n den Brechungsindex des Lösungsmittels bzw. der Matrix und τ_D die Lebenszeit des Donators.

Gleichung 2.20 kann in die folgende reduzierte Form überführt werden:[117]

$$k_{D \rightarrow A} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\bar{R}_0}{R} \right)^6 \quad (2.21)$$

Hier bezeichnet \bar{R}_0 den Försterradius und τ die Lebenszeit des Donators in Anwesenheit eines Akzeptors. Der Försterradius umfasst typischerweise einen Wertebereich zwischen 30–100 Å[117]. Der Transferprozess wird sehr ineffizient, wenn der intermolekulare Abstand R wesentlich größer wird als der Försterradius.

Die Bedingungen für den Förster–Energietransfer sind optimal, wenn wie in Abbildung 2.8 dargestellt, das elektronische Niveau des Akzeptors leicht unterhalb unter dem des Donators liegt. Bei gleichartigen Moleküle wird der Energietransfer durch die Anregungen von vibronischen Zuständen bei höheren Temperaturen ermöglicht. Bei tiefen Temperaturen wird der Energieübertrag ineffizient und der Beitrag des Förster–Energietransfers zum Transport von Singulettexzitonen nimmt ab.[151]

Der Förster–Energietransfer erklärt den Mechanismus des Energietransfers für Singulett– jedoch nicht den für Triplettexzitonen. Dementsprechend liefert Gleichung 2.19 für Triplettexzitonen eine sehr geringe Effizienz eines

Förster–Energietransfers, da die Ratenkonstante k_{nr} für nichtstrahlende Prozesse hier typischerweise sehr hoch ist. Für den Energietransfer von Triplettexzitonen ist der im folgenden Abschnitt beschriebene Dexter–Energietransfer verantwortlich.

Dexter–Energietransfer

Beim Dexter–Energietransfer handelt es sich im Gegensatz zum Förster–Energietransfer um einem kurzreichweitigen aber spinerhaltenen Energietransfer. Er basiert auf einem doppelten Elektronenaustausch zwischen dem Donator– und Akzeptormolekül. Wie in Abbildung 2.10 dargestellt, wird ein Elektron aus dem LUMO–Niveau des Donators in das LUMO–Niveau des Akzeptors überführt, während ein Elektron aus dem HOMO–Niveau des Akzeptors auf das HOMO–Niveau des Donators übertragen wird.

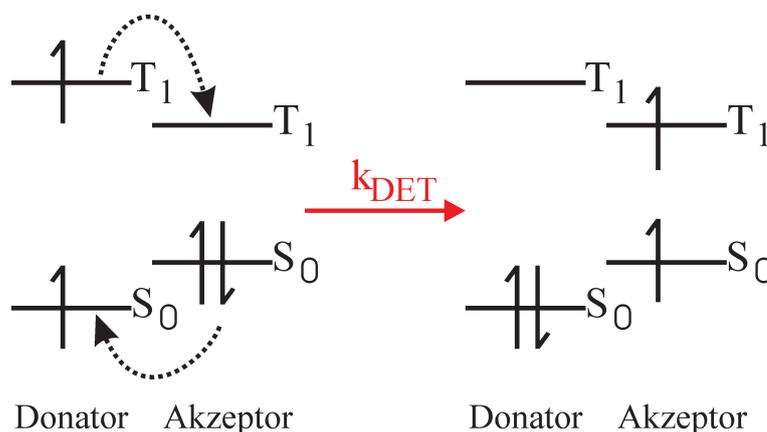


Abbildung 2.10: Schema des Dexter-Energietransfers am Beispiel des Triplettexzitons.

Der Dexter-Energietransfer erfordert einen räumlichen Überlapp der am Elektronenaustausch beteiligten Molekülorbitale des Donators und des Akzeptors. Dieser Transferprozess trägt für den Fall eines Elektronenaustauschs zwischen identischen Molekülen zur Diffusion von Singulett- und Triplettexzitonen im organischen Festkörper bei. Man beobachtet ein exponentielles Abklingen des Energietransfers mit dem Abstand. Deshalb wirkt der Mechanismus nur im Nahbereich von Molekülen bei ca. 0.5–1 nm. Die Energietransferkonstante k_{DET} ergibt sich wie folgt:[123]

$$k_{DET} = KJ \exp\left(-\frac{2R}{L}\right) \quad (2.22)$$

Wie beim Förster–Energietransfer spielt die geometrische Anordnung von Donor– und Akzeptormolekül eine wichtige Rolle, die durch die spezifische Orbital–Wechselwirkung K wiedergegeben wird. Ebenso stellt das spektrale Überlappintegral J eine grundlegende Voraussetzungen für den Energietransfer dar.

Phosphoreszente Dotierstoffe in elektrolumineszierenden Matrizen werden eingesetzt, um die Energie nichtstrahlender Triplett–Exzitonen in OLEDs nutzbar zu machen. Der Energieübertrag erfolgt hier über einen Dexter–Energietransfer ausgehend vom Triplettexziton des Matrixmaterials zum phosphoreszenten Dotierstoff. Beim phosphoreszenten Dotierstoff handelt es sich häufig um metallorganische Schwermetallkomplexe mit stark ausgeprägter Spin–Bahn–Kopplung. Diese Kopplung bewirkt eine Mischung des Triplettzustands T_1 mit dem Singulett Grundzustand S_0 , wodurch der strahlende Zerfall des Triplettexzitons begünstigt wird. Die Stärke der Kopplung ist proportional zur vierten Potenz der Kernladungszahl des Schwermetallatoms.

Wie in Abbildung 2.11 dargestellt, wird zwischen zwei unterschiedlichen phosphoreszenten Materialklassen unterschieden.[117] Beim Typ I Phosphor

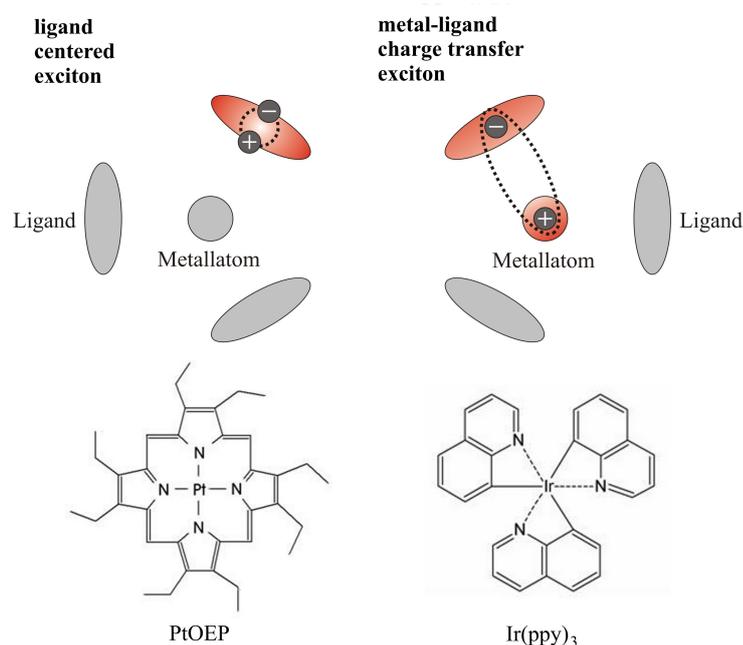


Abbildung 2.11: Lokalisierung der Exzitonen bei Typ I– (links) und Typ II– (rechts) phosphoreszierenden Materialien, zusammen mit den Vertretern dieser Materialklassen PtOEP und Ir(ppy)₃.

ist das Triplettexziton nahezu vollständig auf einem Liganden (ligand centered exciton) lokalisiert. Durch Lokalisierung des Triplettexzitons ist die Spin-Bahn Kopplung mit dem zentralen Metallatom schwach und die Lebenszeit für den strahlenden Übergang verhältnismäßig hoch. Ein Beispiel für diese Materialklasse stellt Pt(II)-Octaethylporphyrin (PtOEP, siehe Abbildung 2.11) mit einer Lebenszeit von $100\mu s$ dar. In Typ II Phosphoren kommt es zu einem Ladungsübertrag vom zentralen Metallatom zum Liganden (metal-ligand charge transfer exciton). Materialien dieser Klasse zeigen in der Regel starke Phosphoreszenz und eine kurze strahlende Lebensdauer, welche typischerweise im sub μs -Bereich liegt. Ein Vertreter dieses Phosphortyps ist Tris(phenylpyridine)Iridium ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$, siehe Abbildung 2.11) mit einer Lebensdauer von $1\mu s$.

2.2 Wechselwirkung von Licht mit Materie

2.2.1 Der komplexe Brechungsindex

Der komplexe Brechungsindex n kann durch das Drude-Lorenz Modell mit atomaren Größen eines Festkörpers verknüpft werden. Hierbei handelt es sich um ein Oszillatormodell, bei welchem die negativ geladene Elektronenhülle gegen den positiv geladenen Hintergrund des Atomkerns ausgelenkt wird. n kann als Funktion der Frequenz ω der elektromagnetischen Welle wie folgt notiert werden:[61]

$$n = 1 + \frac{Ne^2}{2\epsilon_0 m (\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)} \quad (2.23)$$

Hierin bezeichnet N die Elektronendichte sowie m , ω_0 und γ die Masse, die Eigenfrequenz und die Dämpfung des Oszillators. Bei näherer Betrachtung von Gleichung 2.23 stellt man fest, dass mit wachsender Frequenz ω und bei Annäherung an ω_0 der Brechungsindex n betragsmäßig ebenfalls zunimmt. Dieser Zusammenhang gilt für fast alle transparenten Materialien. Damit ist der Brechungsindex für blaues Licht höher als für rotes Licht. Die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Frequenz des einfallenden Lichts $n = n(\omega)$ wird Dispersion und Gleichung 2.23 Dispersionsgleichung genannt.

Der Ausdruck $i\omega\gamma$ im Nenner von 2.23 wirkt als Dämpfungsterm und bewirkt eine Absorption von Licht im Medium. Bei Annäherung von $\omega \rightarrow \omega_0$ wird der Nenner in Gleichung 2.23 durch den Term $i\omega\gamma$ bestimmt und der Imaginärteil des Brechungsindex nimmt einen maximalen Wert an. Durch Zerlegung der Gleichung 2.23 in Real- und Imaginärteil kann der komplexe Brechungsindex in einen Anteil für die Brechung n' und einen Anteil für die

Absorption κ zerlegt werden:

$$n = n' - i\kappa = 1 + \frac{Ne^2 (\omega_0^2 - \omega)}{2\epsilon_0 m [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]} - i \frac{Ne^2 \gamma \omega}{2\epsilon_0 m [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]} \quad (2.24)$$

Der Imaginärteil $-\kappa$ des komplexen Brechungsindex wird Extinktionskoeffizient genannt, da er die Absorption bzw. Abschwächung einer einfallenden elektromagnetischen Welle beschreibt. Aus Gleichung 2.24 folgt, dass ein Absorptionsmaximum bei einer bestimmten Wellenlänge mit einem Wendepunkt im Verlauf des Brechungsindex n' zusammenfällt (vgl. Abbildung 2.12).

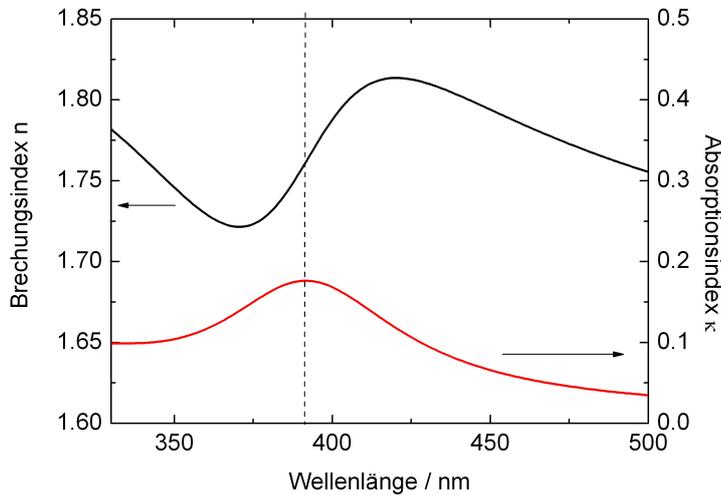


Abbildung 2.12: Spektraler Verlauf des Real- und Imaginärteils des komplexen Brechungsindex von Alq₃ im Spektralbereich anormaler Dispersion.

Eine ebene Lichtwelle in einem Medium mit komplexem Brechungsindex n ist durch eine ebenfalls komplexe Wellenzahl k gekennzeichnet:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} n = \frac{2\pi}{\lambda} (n' - i\kappa) \quad (2.25)$$

Eingesetzt in den Ausdruck für das elektrische Feld ebener Wellen, ergibt sich ein oszillierender und exponentiell abklingender Dämpfungsterm entlang der Propagationsrichtung:

$$E_z = A \exp[i(\omega t - kz)] = A \exp\left[i\left(\omega t - \frac{2\pi n'}{\lambda} z\right)\right] \exp\left[-\frac{2\pi \kappa}{\lambda} z\right] \quad (2.26)$$

Üblicherweise wird der Abschwächungskoeffizient α definiert als:

$$\alpha = \frac{1}{I} \frac{\partial I}{\partial z} \quad (2.27)$$

worin I die Intensität der elektromagnetischen Strahlung beschreibt. Nach Trennung der Variablen ergibt sich aus dieser Gleichung die Intensität I_z einer Welle der anfänglichen Intensität I_0 nach Durchschreiten eines Mediums der Dicke z und des Abschwächungskoeffizienten α :

$$I_z = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (2.28)$$

Dieser Zusammenhang entspricht dem Lambert–Beerschen Gesetz. Für den Zusammenhang zwischen dem Abschwächungskoeffizienten α und dem Extinktionskoeffizienten κ gilt demnach:

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \kappa \quad (2.29)$$

2.2.2 Dielektrische Grenzflächen

Reflexion und Transmission

Das Reflexions- und Transmissionsverhalten einer elektromagnetischen Welle an einer dielektrischen Grenzfläche wird durch die komplexen Brechungsindizes der angrenzenden Medien bestimmt. Für die Wellenvektoren der einfallenden \vec{k}_i , der transmittierten \vec{k}_t und der reflektierten Welle \vec{k}_r muss unabhängig von Randbedingungen am Ort $z = 0$ der Grenzfläche zwischen den beiden Medien 1 und 2 die Bedingung erfüllt sein (vgl. Abbildung 2.13):

$$(\vec{k}_i \cdot \vec{r})_{z=0} = (\vec{k}_r \cdot \vec{r})_{z=0} = (\vec{k}_t \cdot \vec{r})_{z=0} \quad (2.30)$$

Aus dieser Gleichung lässt sich ablesen, dass die Wellenvektoren \vec{k}_t , \vec{k}_i und \vec{k}_r in einer Ebene liegen müssen, die als Einfallsebene bezeichnet wird. Mit den Brechungsindizes n_1 und n_2 zweier angrenzender Medien lässt sich der Wellenvektor schreiben als:

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_r| = \frac{\omega}{c} |n_1|, |\vec{k}_t| = \frac{\omega}{c} |n_2| \quad (2.31)$$

Darüber hinaus muss die Tangentialkomponente der Wellenvektoren \vec{k}_i , \vec{k}_r und \vec{k}_t übereinstimmen. Mit anderen Worten: Die Tangentialkomponente des Wellenvektors ist eine Erhaltungsgröße. Wenn θ_i , θ_r und θ_t der einfallende, der reflektierte und der transmittierte Winkel bezüglich der Grenzflächennormalen sind, muss also die folgende Gleichung erfüllt sein:

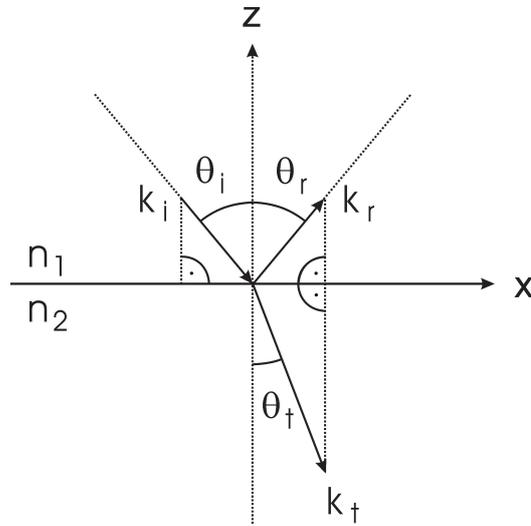


Abbildung 2.13: Wellenvektoren einer einfallenden, reflektierten und transmittierten elektromagnetischen Welle an einer dielektrischen Grenzfläche zwischen zwei Medien mit den Brechungsindizes n_1 und n_2 .

$$n_1 \sin \theta_i = n_1 \sin \theta_r = n_2 \sin \theta_t \quad (2.32)$$

Daraus ergibt sich die Gleichheit von Einfallswinkel und Reflexionswinkel sowie das Snelliussche Brechungsgesetz. Beim Einfall von elektromagnetischer Strahlung auf eine Grenzfläche unterscheidet man zwischen zwei verschiedenen Polarisationsrichtungen, je nach Orientierung des oszillierenden elektrischen Feldstärkevektors. Bei der *s*-Polarisation oszilliert der elektrische Feldstärkevektor senkrecht, bei *p*-Polarisation innerhalb der Einfallsebene in Abbildung 2.13. Anhand von Stetigkeitsbedingungen für das elektrische Feld an der Grenzfläche zweier Medien, kann die Abschwächung der Amplitude des elektrischen Feldstärkevektors bei Reflexion und Transmission für beide Polarisationsrichtungen berechnet werden:

$$r_s = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \quad (2.33)$$

$$t_s = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \quad (2.34)$$

$$r_p = \frac{n_1 \cos \theta_t - n_2 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_t + n_2 \cos \theta_i} \quad (2.35)$$

$$t_p = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_t + n_2 \cos \theta_i} \quad (2.36)$$

Die Verhältnisse aus den Amplituden der reflektierten und transmittierten elektrischen Feldstärke zur einfallenden, werden Fresnelkoeffizienten genannt. Das Betragsquadrat aus den Fresnelkoeffizienten ergibt die zugehörigen Werte für die Reflektivität und dem Transmissionsgrad dieser Grenzfläche.

Totalreflexion

Beim Übergang von einem optisch dichten Medium 1 in ein optisch dünnes Medium 2 (mit $n_1 > n_2$) nimmt der Term $\sin \theta_t$ in Gleichung 2.32 oberhalb eines bestimmten Einfallswinkels Funktionswerte größer 1 an. Daraus ergibt sich ein komplexer Brechungswinkel θ_t und damit eine exponentiell gedämpfte Welle im Medium 2.[154] Der Grenzwinkel $\theta_i = \theta_c$, bei welchem $\sin \theta_t$ den Funktionswert 1 annimmt, bzw. der Brechungswinkel $\theta_2 = 90^\circ$ ist, wird Grenzwinkel der Totalreflexion genannt und ergibt sich aus Umstellung von Gleichung 2.32 mit $\sin \theta_t = 1$:

$$\theta_c = \arcsin \frac{n_2}{n_1} \quad (2.37)$$

Für eine ebene Welle, die unter dem Winkel $\theta_i = \theta_c$ auf die Grenzfläche trifft, breitet sich der gebrochene Strahl entlang der Oberfläche aus. Damit kann kein Energietransfer über die Oberfläche stattfinden. Unabhängig vom Polarisationszustand der einfallenden Welle muss daher sämtliche Energie der einfallenden Welle totalreflektiert werden.

Evaneszente Wellen

Da bei der Totalreflexion kein Energietransfer über die Grenzfläche stattfindet, ist die Normalkomponente des Poyntingvektors im Medium 2 gleich null. Es gilt:

$$\vec{S} \cdot \vec{e}_z = 0 \quad (2.38)$$

Dennoch ergibt die Berechnung der Transmissionskoeffizienten t_p und t_s nach Gleichung 2.36 einen von null verschiedenen Wert. Daraus folgt, dass obwohl sämtliche auf die Grenzfläche einfallende Lichtleistung bei Totalreflexion reflektiert wird, das elektrische Feld teilweise in das optisch dünnere Medium eindringen kann. Das elektrische Feld E_t der transmittierten Welle ist proportional zum Realteil der komplexen Größe:

$$E_t = \exp i \left(\omega t - \vec{k}_t \vec{r} \right) \quad (2.39)$$

$$E_t = \exp [i\omega t - ik_t (x \sin \theta_t + z \cos \theta_t)] \quad (2.40)$$

Mit dem Snelliusschen Brechungsgesetzes ergibt sich daraus:

$$E_t = \exp [i (\omega t - k_i x \sin \theta_i) - wz] \quad (2.41)$$

mit

$$w = k_2 \left[\left(\frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_c} \right)^2 - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.42)$$

Der Wurzelausdruck in w ist unter der Voraussetzung reeller Brechungsindizes $n_{1,2}$ und $\theta_i > \theta_c$ eine positive und reelle Größe. Damit ergibt sich ein in z -Richtung abklingendes elektrisches Feld. Bei komplexen $n_{1,2}$ zeigt das elektrische Feld ein in z -Richtung abklingendes oszillatorisches Verhalten. Die beiden Gleichungen zeigen auch ein oszillierendes Verhalten der Wellen entlang der Grenzfläche, und damit eine propagierende Welle entlang der Grenzfläche. Wellen dieser Art werden evaneszente Wellen genannt. Ihre Abklinglänge ist gleich w^{-1} und beträgt, ausgenommen von θ_i in der Nähe von θ_c , nur wenige Wellenzüge.

2.2.3 Transfermatrix-Formalismus

Die Reflektivität und der Transmissionsgrad einer einzelnen Grenzfläche kann über die zugehörigen Fresnelkoeffizienten bestimmt werden. Innerhalb einer oder mehrerer dünner Schichten treten hingegen Vielfachreflexionen und Interferenzeffekte auf, wodurch sich die Berechnung ihrer Reflektivität und des Transmissionsgrads eines Vielschichtsystems aufwendiger gestaltet. Eine systematische Methode zur Berechnung der Reflektivität und des Transmissionsgrads von kohärenten Vielschichtsystemen stellt der Transfermatrix-Formalismus dar.[61]

Abbildung 2.14 zeigt ein Schichtsystem aus $(N-1)$ -Lagen. Das Schichtsystem wird zur linken und rechten Seite durch die zwei halbunendlich ausge dehnte Halbräume 0 und N begrenzt. Innerhalb des Schichtsystems stellt die Transmissionsmatrix $\mathbf{D}_{i-1,i}$ einen Zusammenhang zwischen den elektrischen Feldamplituden A und B der nach rechts und links laufenden Welle auf der linken und rechten Seite der Grenzfläche zwischen dem $(i-1)$ -ten und i -ten Medium her:³

$$\begin{pmatrix} A_{i-1} \\ B_{i-1} \end{pmatrix} = \mathbf{D}_{i-1,i} \begin{pmatrix} A_i \\ B_i \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

³Matrizen werden im Folgenden durch fette kursive Buchstaben dargestellt.

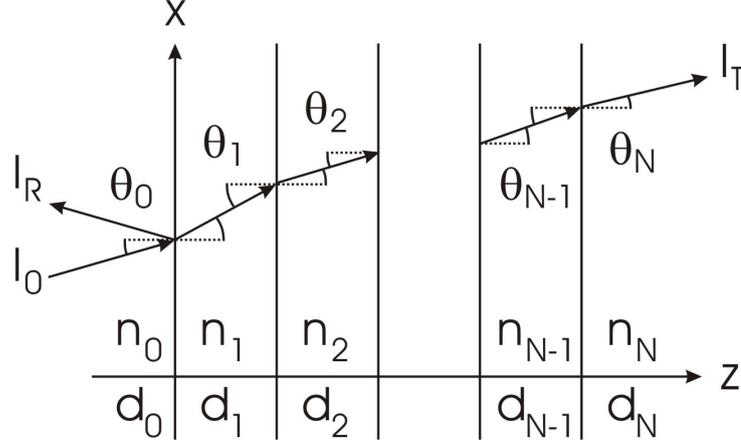


Abbildung 2.14: Zur Erläuterung des Transfermatrix-Formalismus: Unter einem Winkel θ_0 einfallender Lichtstrahl der Intensität I_0 sowie die reflektierten und transmittierten Lichtstrahlen der Intensitäten I_R und I_T .

Die Transmissionsmatrix beinhaltet die Fresnelkoeffizienten $r_{i-1,i}$ und $t_{i-1,i}$ für die Reflexion und Transmission dieser Grenzfläche:

$$\mathbf{D}_{i-1,i} = \frac{1}{t_{i-1,i}} \begin{pmatrix} 1 & r_{i-1,i} \\ r_{i-1,i} & 1 \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

Während der Propagation durch die i -te Schicht kommt es zu einer Retardierung und Dämpfung der Lichtwelle. Die elektrische Feldstärkeamplitude für die nach rechts und links laufende Welle nach Propagation durch die i -te Schicht kann analog zur Transmissionsmatrix mit einer Propagationsmatrix \mathbf{P}_i berechnet werden:

$$\mathbf{P}_i = \begin{pmatrix} 1 & e^{-i\phi_i} \\ e^{i\phi_i} & 1 \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

mit

$$\phi_i = \frac{2\pi}{\lambda} n_i d_i \cos \theta_i \quad (2.46)$$

Hierin bezeichnen d_i die Dicke und θ_i den Propagationswinkel der i -ten Schicht. Mehrfachreflexionen in den einzelnen Schichten können durch Matrixmultiplikation der Transmissionsmatrix für jede Grenzfläche und Propagationsmatrix für jede Schicht analytisch erfasst werden. Die Transfermatrix \mathbf{T} für das gesamte Schichtsystem lautet also:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} = \left[\prod_{l=0}^{N-1} \mathbf{D}_{l-1,l} \mathbf{P}_l \right] \mathbf{D}_N \quad (2.47)$$

Die Transfermatrix verknüpft die elektrischen Feldstärkeamplituden A_0 und B_0 der im Medium 0 einfallenden und reflektierten Wellen mit den Feldstärkeamplituden A_N und B_N der transmittierten und einfallenden Wellen im Medium N:

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_N \\ B_N \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

Die Feldstärkeamplitude der aus dem Medium N auf das Schichtsystem einfallenden Welle B_N kann im Allgemeinen gleich 0 gesetzt werden. Damit erhält man die Fresnelkoeffizienten für die Reflexion r und die Transmission t des Schichtsystems:

$$r = \frac{B_0}{A_0} = \frac{M_{21}}{M_{11}} \quad (2.49)$$

$$t = \frac{A_N}{A_0} = \frac{1}{M_{11}} \quad (2.50)$$

Das Betragsquadrat aus dem Verhältnis der Transfermatrix-Komponenten M_{21} und M_{11} ergibt damit die Reflektivität $R(\lambda, \theta_0)$ des Schichtsystems:

$$R(\lambda, \theta_0) = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2 \quad (2.51)$$

Vorausgesetzt $\theta_{0,N}$ sind reelle Größen, ergibt sich der Transmissionsgrad $T(\lambda, \theta_0)$ nach [61] zu:

$$T(\lambda, \theta_0) = \frac{n_N \cos \theta_N}{n_0 \cos \theta_0} |t|^2 = \frac{n_N \cos \theta_N}{n_0 \cos \theta_0} \left| \frac{1}{M_{11}} \right|^2 \quad (2.52)$$

Für den Absorptionsgrad des Schichtsystems gilt unter Berücksichtigung der Energieerhaltung $R + T + A = 1$:

$$A(\lambda, \theta_0) = 1 - R(\lambda, \theta_0) - T(\lambda, \theta_0) \quad (2.53)$$

2.2.4 Wellenleitung in planaren Schichten

Geführte elektromagnetische Wellen in dünnen Schichten sind von grundlegendem Interesse für das Verständnis opto-elektronischer Bauelemente. Je nach Ausbreitungswinkel einer elektromagnetischen Welle kann ein Schichtsystem durchstrahlt oder in seinem Inneren geführt werden. Abbildung 2.15 ist die Grundlage der weiteren Diskussion.

Aus Gründen besserer Übersichtlichkeit beschränkt sich die Diskussion in diesem Kapitel auf eindimensionale Wellenleitung in einem zweidimensionalen Film (d.h. unendliche Ausdehnung in y -Richtung) mit dem Brechungsindex n_F . An diesen Film angrenzend befinden sich das Substrat mit

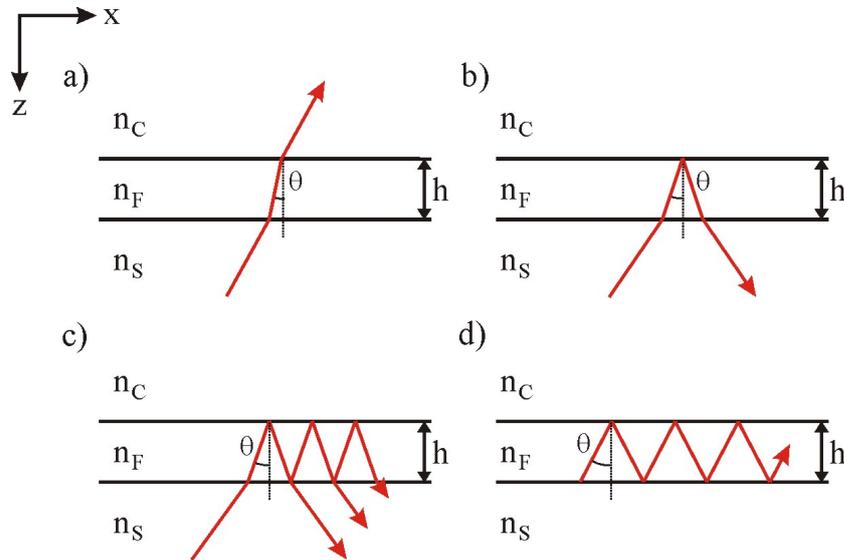


Abbildung 2.15: a) Raum-, b) Substrat-, c) Leck- und d) Filmwelle in einer dünnen Schicht.

dem Brechungsindex n_S , sowie eine Deckschicht mit dem Brechungsindex n_C . Totalreflexion an beiden Begrenzungsflächen setzt $n'_F > n'_S, n'_C$ voraus. Darüber hinaus gelte:

$$n'_F > n'_S \geq n'_C. \quad (2.54)$$

Die Grenzwinkel der Totalreflexion am Grenzübergang vom Film zur Deckschicht θ_C sowie zum Substrat θ_S ergeben sich aus Gleichung 2.37:

$$\theta_C = \arcsin \frac{n'_C}{n'_F} \quad (2.55)$$

und

$$\theta_S = \arcsin \frac{n'_S}{n'_F}. \quad (2.56)$$

Man spricht von einer Raumwelle, wenn ein Lichtstrahl unter einem Winkel $\theta < \theta_C$ filmseitig auf die begrenzenden Schichten trifft. Dort wird der Strahl gebrochen und dringt in das Substrat und in die Deckschicht ein (vgl. Abbildung 2.15 a)). Überschreitet θ den Wert θ_C wird der Lichtstrahl an der Grenzfläche Film-Deckmaterial totalreflektiert. Man spricht von Substratwellen, wenn für Winkel θ die folgende Ungleichung erfüllt ist:

$$\theta_C < \theta < \theta_S. \quad (2.57)$$

Hier erfolgt der Energietransport entlang der x -Richtung im Substrat und der Filmschicht (vgl. Abbildung 2.15 b)). Mit wachsendem Winkel θ nimmt die Reflektivität der Substrat/Film-Grenzfläche zu. Für diskrete Einfallswinkel knapp unterhalb des Winkels θ_S kann ein Teil des einfallenden Lichtes in den Film gekoppelt und geführt werden. Da das geführte Licht an der Film/Substrat-Grenzfläche nicht totalreflektiert wird, strahlt das geführte Licht während der Propagation in das Substrat ab. Diese Art von geführten Wellen werden als Leckmoden bezeichnet. (vgl. Abbildung 2.15 c)) Wächst der Winkel θ schließlich über θ_S hinaus, findet Totalreflexion an beiden Grenzflächen statt. Lichtstrahlen pflanzen sich innerhalb der Filmebene zickzackförmig fort, während sie im Substrat und in der Deckschicht exponentiell abklingen (vgl. Abbildung 2.15 d)). Das wellengeleitete Licht kann entweder über ein Prisma oder ein Gitter in den Film eingekoppelt bzw. wie im Falle der OLED im Inneren des Films erzeugt werden. Je nach Brechungsindexunterschied zwischen Filmmaterial und der den Film umgebenden Schichten ist die geführte Lichtenergie mehr oder weniger auf die Filmebene begrenzt. Der Energietransport erfolgt in Abwesenheit von Absorption bzw. absorbierenden Schichten verlustfrei in x -Richtung und wird durch die Tangentialkomponente des Wellenvektor⁴ k_x charakterisiert. Dieser entspricht der Projektion des Wellenvektors in x -Richtung.

$$k_x = \omega/v_{ph} = kn_F \sin \theta. \quad (2.58)$$

ω bezeichnet die Kreisfrequenz, v_{ph} die Phasenausbreitungsgeschwindigkeit und k den Betrag des Vakuumwellenvektors der Lichtwelle. Die für Filmwellen notwendige Bedingung

$$\theta \geq \theta_S \geq \theta_C \quad (2.59)$$

kann mit den Gleichungen 2.55 und 2.56 wie folgt geschrieben werden:

$$\sin \theta \geq n'_S/n'_F \geq n'_C/n'_F. \quad (2.60)$$

Nach Gleichung 2.58 ist damit auch der Wertebereich der Tangentialkomponente des Wellenvektors k_x eingegrenzt. Aus dem Vergleich der Ausdrücke 2.58 und 2.60 erhält man für k_x folgende Ungleichung:

$$kn'_S \leq k'_x \leq kn'_F. \quad (2.61)$$

Zweckdienlich ist außerdem die Einführung eines effektiven Brechungsindex n_{eff} mit:

$$n_{eff} = \omega/k' = n'_F \sin \theta. \quad (2.62)$$

⁴Die Tangentialkomponente des Wellenvektors wird auch als in-plane Wellenvektor bezeichnet.

Für Wellenleitung muss der effektive Brechungsindex gemäß dem Ausdruck 2.61 der Ungleichung

$$n'_S \leq n_{eff} \leq n'_F \quad (2.63)$$

genügen. Ist die Kohärenzlänge des geführten Lichtes größer als die optische Schichtdicke, so kommt es zu einer weiteren Einschränkung der Tangentialkomponente des Wellenvektors k_x bzw. des effektiven Brechungsindex n_{eff} . Betrachtet man bei festem x die Ausbreitung einer Lichtwelle in $+z$ -Richtung (vgl. Abbildung 2.16), wird diese an der Grenzfläche Film-Deckschicht totalreflektiert.

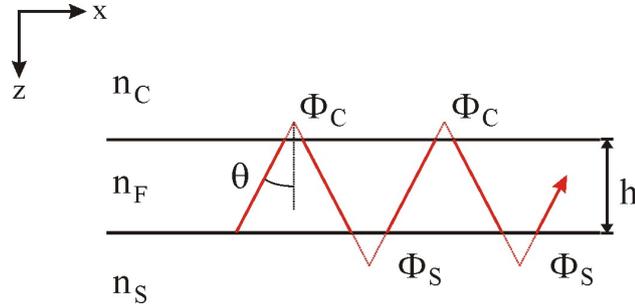


Abbildung 2.16: Propagation einer Mode mit dem effektiven Brechungsindex $n_F \sin \theta$ in einer dünnen Schicht. Bei der Totalreflexion an den Grenzflächen zur darunter und darüber liegenden Deckschicht erfährt die Mode einen Phasensprung um jeweils $2\Phi_C$ und $2\Phi_S$.

Hier erfährt die Lichtwelle einen Phasensprung von $2\Phi_C$, um anschließend in $-z$ -Richtung fortzuschreiten. Der Phasensprung der Lichtwelle bei der Totalreflexion an der Grenzfläche Film-Substrat beträgt $2\Phi_S$. Anschließend pflanzt sich die Lichtwelle in ursprünglicher Propagationsrichtung fort. Für konstruktive Interferenz muss die Phasendifferenz der Lichtwelle bei vollem Umlauf ein positiv ganzzahliges Vielfaches von 2π ergeben:

$$2kn_F h \cos \theta_m - 2\Phi_C - 2\Phi_S = 2\pi \cdot m \quad (2.64)$$

oder

$$2kh \sqrt{n_F^2 - n_{eff,m}^2} - 2\Phi_C - 2\Phi_S = 2\pi \cdot m. \quad (2.65)$$

$kn_F \cos \theta_m$ bezeichnet die Wellenvektorkomponente in x -Richtung und h die Filmdicke. Die Gleichungen 2.64 bzw. 2.65 ergeben diskrete Winkel θ_m oder effektive Brechungsindizes $n_{eff,m}$ für konstruktive Interferenz. Für alle anderen effektiven Brechungsindizes herrscht destruktive Interferenz vor und zugehörige Lichtwellen sind nicht ausbreitungsfähig. Die Phasensprünge Φ_C

und Φ_S folgen aus den Fresnel-Koeffizienten und unterscheiden sich für transversal elektrische (TE) und transversal magnetische (TM) Polarisationsrichtungen der Filmwelle. Für TE-polarisierte Wellen gilt nach [60]:

$$\tan \Phi_{C,S}^{TE} = \sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_{C,S}^2}{n_F^2 - n_{eff}^2}}, \quad (2.66)$$

für TM-polarisierte Wellen gilt entsprechend:

$$\tan \Phi_{C,S}^{TM} = \frac{n_F^2}{n_{C,S}^2} \sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_{C,S}^2}{n_F^2 - n_{eff}^2}}. \quad (2.67)$$

Es existieren daher getrennte Sätze ausbreitungsfähiger Filmmoden für die TE- und TM-Polarisation. Die Gesamtzahl ausbreitungsfähiger Filmmoden korreliert mit der Filmdicke h . Im asymmetrischen Wellenleiter (d. h. $n_s \neq n_c$) gibt es eine kritische Filmdicke, unterhalb derer keine Filmwellen existieren können. Nach Gleichung 2.63 ist der minimale Wert des effektiven Brechungsindex gleich dem Brechungsindex des Substrates. Mit dieser Annahme sowie den Gleichungen 2.65 bis 2.67 lässt sich die minimale Filmdicke in der noch Wellenleitung möglich ist, für TE-Polarisation angeben (vgl. [59, 60]):

$$h_{min} = \frac{\arctan\left(\sqrt{(n_S^2 - n_C^2)/(n_F^2 - n_S^2)}\right)}{2k\sqrt{n_F^2 - n_S^2}}. \quad (2.68)$$

h_{min} wird Cutoff-Dicke des Wellenleiters genannt. Mit dem Ausdruck $k = 2\pi/\lambda$ kann auf gleiche Weise eine Cutoff-Wellenlänge λ_{max} für den Wellenleiter gefunden werden:

$$\lambda_{max} = \frac{2\pi h \sqrt{n_F^2 - n_S^2}}{\sqrt{(n_S^2 - n_C^2)/(n_F^2 - n_S^2)}}. \quad (2.69)$$

Für eine gegebene Wellenleitergeometrie existiert also eine Wellenlänge λ_{max} oberhalb derer die Wellenleitung ausgeschlossen ist.

2.2.5 Oberflächenplasmonen

Oberflächenplasmonen sind kohärente Ladungsdichtewellen welche an Grenzflächen zwischen leitfähigen und dielektrischen Medien auftreten. Sie stellen longitudinale elektromagnetische Moden dar, deren Eigenschaften durch den komplexen Brechungsindex der leitfähigen Schicht und des angrenzenden Mediums definiert werden. Wie Abbildung 2.17 zeigt, fällt das elektrische Feld

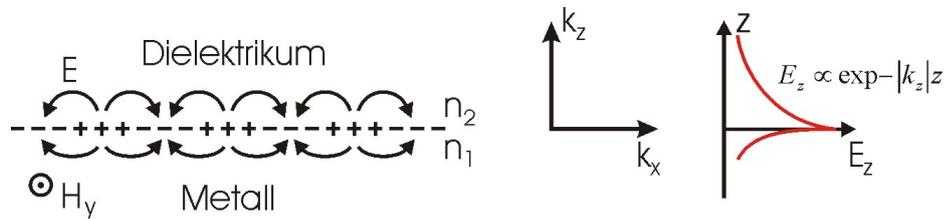


Abbildung 2.17: Ladungen und elektromagnetisches Feld eines Oberflächenplasmons, welches sich entlang einer metallischen Grenzfläche in x -Richtung fortpflanzt. Die z -Komponenten des elektrischen Feldes fällt senkrecht zu beiden Seiten der Grenzfläche exponentiell ab.

des Oberflächenplasmons senkrecht zu beiden Seiten der Grenzfläche exponentiell ab.

Oberflächenplasmonen folgen als elektromagnetische Wellen einer wohl definierten Dispersionsrelation[37]:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (2.70)$$

Hierin bezeichnen k_x die tangentielle Wellenvektorkomponente, $\epsilon_1 = n_1^2$ und $\epsilon_2 = n_2^2$ die komplexe dielektrische Funktion einer leitfähigen Schicht und eines angrenzenden Mediums, ω die Kreisfrequenz und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Die komplexe dielektrische Funktion $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ lässt sich in einen Real- und einen Imaginärteil aufteilen. Damit und unter der Voraussetzung eines reellen ϵ_2 erhält man den Realteil von k_x :

$$k_x' = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1' \epsilon_2}{\epsilon_1' + \epsilon_2}} \quad (2.71)$$

Die Anregung von Oberflächenplasmonen kann entweder durch eine Elektronenquelle oder durch p -polarisiertes Licht einer externen Lichtquelle erfolgen. Für reelle k_x Werte muss $\epsilon_1'(\omega) < 0$ und $-\epsilon_1'(\omega) > \epsilon_2$ erfüllt sein, was für ein Metall oder einen dotierten Halbleiter in der Nähe seiner longitudinalen Eigenfrequenz der Fall ist.[36] Der Imaginärteil des Wellenvektors k_x'' bestimmt die Abschwächung der Oberflächenplasmonenmode während der Propagation.

Wenn man das Metall als freies ungedämpftes Elektronengas annimmt, folgt für seine dielektrische Funktion:[36]

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.72)$$

zusätzlichen Gitterimpuls, welcher unter einem bestimmten Einfallswinkel und für eine feste Wellenlänge zu einer Anregung des Oberflächenplasmons führt.

In der Kretschmann-Konfiguration (vgl. Abbildung 2.19) grenzt ein dünner metallischer Film an ein Prisma, dessen Brechungsindex größer ist, als der des umgebenden Mediums. Innerhalb des Prismas ist die Steigung der Lichtgeraden im $\omega(k_x)$ -Diagramm um den Faktor $1/n_0$ geringer. Für die Dispersionsrelation des Lichts innerhalb des Prismas gilt:

$$\omega = \frac{c}{n_0 \sin \theta} k_x \quad (2.74)$$

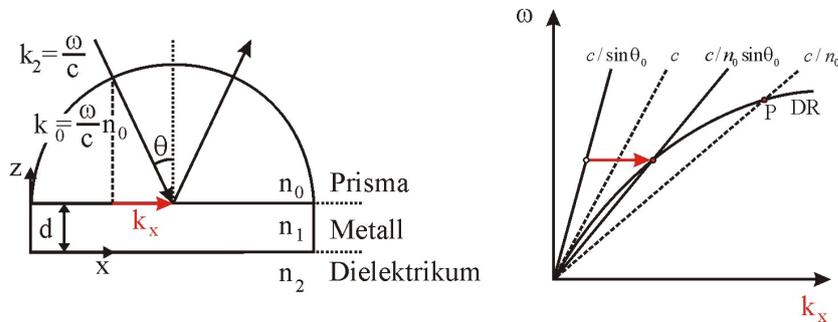


Abbildung 2.19: Anregung von Oberflächenplasmonen über die Kretschmann-Konfiguration. Der Punkt P im Diagramm markiert die Maximalfrequenz und den zugehörigen Wellenvektor zur Anregung eines Oberflächenplasmons über ein Prisma mit einem Brechungsindex n_0 .

Die Lichtwelle dringt radial in das halbzylindrische Prisma ein und wird an der Grenzfläche zum Metallfilm totalreflektiert. Bei der Reflexion der Welle entsteht ein evaneszentes Feld, welches exponentiell in den Metallfilm abklingt. Im Resonanzfall ist Energie und Impulserhaltung gewährleistet und es wird ein Oberflächenplasmon an der dem Prisma abgewandten Metalloberfläche angeregt. Im Diagramm in Abbildung 2.19 ist der Resonanzfall durch den Schnittpunkt der Dispersionsrelation für die Oberflächenplasmonen mit der Lichtgeraden im Medium gekennzeichnet.

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Probenpräparation

Die Herstellung organischer Leuchtdioden basierend auf niedermolekularen Materialien oder Polymeren ist im Vergleich zu ihren anorganischen Antagonisten verhältnismäßig leicht. So bedarf es für ihre Herstellung keiner epitaktischen Substrate bzw. Depositionstechniken. Die Deposition erfolgt für den Fall der niedermolekularen Materialien durch thermisches Verdampfen bei relativ geringen Temperaturen im Vakuum bzw. durch Spin-Coating im Fall von Polymeren. Die Entwicklung von effizienten und stabilen organischen Leuchtdioden erfordert neben einem Verständnis der zugrunde liegenden opto-elektronischen Prozesse eine Optimierung der einzelnen Prozessschritte bei ihrer Herstellung. Im Folgenden wird die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Infrastruktur für die Herstellung von OLEDs sowie die zugehörigen optimierten Prozessschritte vorgestellt.

3.1.1 Aufdampfanlage

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vakuumdepositionsanlage für dünne metallische und organische Schichten konzipiert und aufgebaut. Grundlage dafür bildet eine kubische Vakuumkammer mit einer Kantenlänge von 50 *cm* innerhalb einer Handschuhbox. Die Vakuumkammer ist über eine Schiebetür von der Handschuhbox und durch eine weitere Tür von außen zugänglich. Die Vakuumkammer wird über eine Drehschieberpumpe (Typ D16B, Fa. Leybold) und eine Turbomolekularpumpe (Typ 1000c, Fa. Leybold) evakuiert. Das Eindringen von Öldämpfen aus der Drehschieberpumpe in die Vakuumkammer wird mit einer Adsorptionsfalle vor der Turbomolekularpumpe reduziert. Des Weiteren befindet sich zwischen Turbomolekularpumpe und Drehschieberpumpe ein elektrisches Magnetventil, welches das Eindringen

von Öl in die Kammer im Falle eines Stromausfalles verhindert. Nach einer Pumpzeit von ca. 1h wird ein Vakuum mit einem Restdruck von 10^{-7} mbar erreicht. Abbildung 3.1 zeigt eine Aufnahme der aufgebauten Aufdampfanlage.

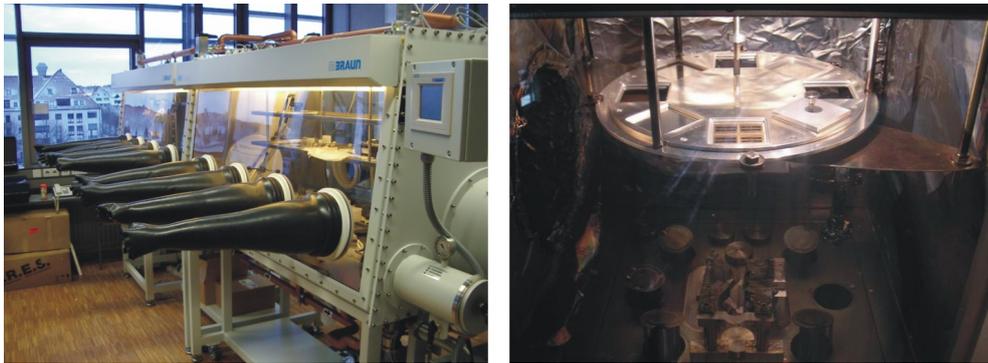


Abbildung 3.1: Handschuhbox und aufgebaute Vakuumanlage für die thermische Dünnschicht-Deposition. Im rechten Bild sind der drehbar gelagerte Probenteller mit Probenhalter und der Maskenteller mit eingesetzten Masken zu erkennen. Zur Deposition von organischen und anorganischen Materialien befinden sich unten links und rechts sechs thermische Effusionszellen (siehe Abbildung 3.2) und unten mittig sechs wassergekühlte Stromdurchführungen für die thermische Deposition aus Metallbooten.

Die Aufdampfanlage ist mit zweimal drei je seitlich angeordneten thermischen Effusionszellen und zentral mit sechs wassergekühlten Stromdurchführungen für die thermische Deposition von Metallen und Salzen aus Booten, Körben und Tiegeln ausgestattet. Abbildung 3.2 zeigt eine montierte und eine teilzerlegte Effusionszelle.

In den Effusionszellen befindet sich das organische Material in Quarzglas-tiegeln, welche durch umlaufende Molybdänspiralen geheizt werden. Die Effusionszellen können jeweils durch Shutterbleche abgedeckt werden. Die Temperatur der Quarztiegel wird durch ein Thermoelement (Typ K) gemessen, welches im Boden des Tiegels eingelassen ist. Die Heizleistung wird über Thyristorsteller und Temperaturreglern (Fa. Eurotherm, Typ 2602) geregelt.

Abbildung 3.3 zeigt die beiden Halterungen für Substrate und Masken. Die Substrate in der Probenplatte können im Vakuum mit einer Lineardrehdurchführung zu vier verschiedenen Verdampferplätzen befördert werden. An den vier Verdampferplätzen befinden sich die Schattenmasken in einer starren Maskenplatte zur strukturierten Beschichtung der Substrate. Die Verdampferplätze können durch Drehdurchführungen mit Shutterblechen abgedeckt werden.



Abbildung 3.2: Teilerlegte Effusionszelle mit geöffnetem Shutterblech.

Die Bestückung der Kammer mit den zu verdampfenden Substanzen und Proben erfolgt aus der Handschuhbox, was die Zeit für die Evakuierung gering und die Substanzen wasser- und sauerstofffrei hält.

3.1.2 Substratpräparation

Die Substratvorbereitung findet in einem Reinraum der Klasse 10000 innerhalb einer Flowbox bzw. in einer Stickstoffhandschuhbox der Fa. MBraun mit einem Sauerstoff- und Wasserpartialdruck von kleiner als 1ppm statt. Für die Herstellung der organischen Leuchtdioden werden kommerziell erhältliche, mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtete, 0.7 mm dicke Glassubstrate für den speziellen Einsatz in OLEDs aus niedermolekularen Materialien (Typ 859, Fa. Merck) und 1 mm dicke Glassubstrate aus der Mikroskopiertechnik verwendet.

In der Flowbox werden die Substrate in verschiedenen Lösungsmitteln im Ultraschallbad für jeweils 15 min. gereinigt. Die Substrate durchlaufen

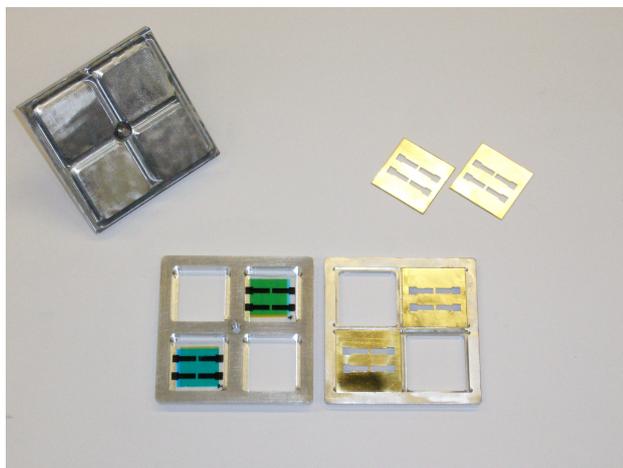


Abbildung 3.3: Probenträger mit eingesetzten Proben (links) und Maskenhalter mit eingesetzten Masken (rechts).

sequentiell ein Aceton, ein Isopropanol und Reinstwasserbad, bevor sie für die Dauer einer Stunde in einem Ofen bei einer Temperatur von 60°C getrocknet werden.

Die nachfolgende Strukturierung der ITO-Substrate erfolgt mittels optischer Kontaktlithographie. Hierzu werden die gereinigten ITO-Substrate durch Spin-Coating (6000 rpm, 30s) mit einem Photolack (Typ 1813, Fa. Shipley) beschichtet. Als Maske für die Lithographie wird eine bedruckte Folie (Fa. X-Work Druckvorstufe, Offsetdruck) verwendet. Die beschichteten Substrate werden in Kontakt mit den Masken gebracht und für den Zeitraum von einer Minute mit UV-Licht bestrahlt. Im Anschluss werden die Substrate für 20s in ein Entwicklerbad gegeben. Der Photolack wird an den belichteten Stellen abgelöst und die darunter liegende ITO-Schicht freigelegt. An den freigelegten Stellen wird ITO in einem Bad aus konzentrierter Salzsäure innerhalb von sechs Minuten bis auf das Substrat abgetragen. Nach der Strukturierung der ITO-Schicht werden die Substrate erneut und wie oben beschrieben gereinigt. Eine abschließende Behandlung des ITO-Substrats im Sauerstoffplasma führt zu einer Steigerung der Austrittsarbeit des ITO-Kontakts und zu einer strukturellen Glättung der Oberfläche.[131, 130]

3.1.3 Organische Materialien

Abbildung 3.4 zeigt die Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten organischen Materialien. Für die organischen Leuchtdioden mit ITO-Anode wird Poly(3,4-ethyldioxythiophen):Poly(styrolsulfonat) (**PEDOT:PSS**) aus

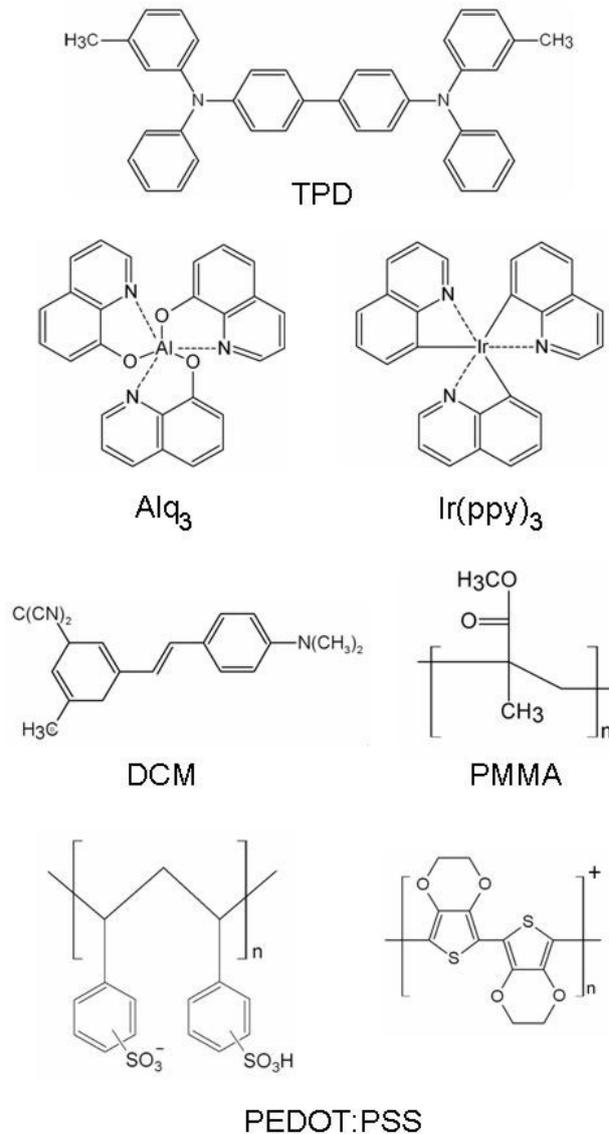


Abbildung 3.4: Strukturformeln der verwendeten organischen Materialien.

wässriger Lösung durch Spin-Coating aufgebracht. PEDOT:PSS hat einen im Vergleich zu den in dieser Arbeit verwendeten niedermolekularen Materialien geringen Brechungsindex. Die Absorptivität ist im kurzwelligen Spektralbereich vernachlässigbar klein und wächst mit zunehmender Wellenlänge.

Tris(8-hydroxyquinolin) Aluminium (**Alq₃**) gehört zu der Gruppe der

Metallchelatekomplexe und dient als Elektronentransportmaterial und Emissionsschicht. Alq_3 ist eins der bestuntersuchten Materialien für organische Leuchtdioden. Neben seiner Eigenschaft als Elektronentransportmaterial zeigt Alq_3 Elektrolumineszenz mit einer Spitzenwellenlänge von 530 nm und einer spektralen Halbwertsbreite von etwa 100 nm. Sein Brechungsindex liegt im optischen Spektralbereich zwischen 1.7 und 1.85. Alq_3 absorbiert kurzwelliges Licht unterhalb einer Wellenlänge von 450 nm. Aufgrund der Stokesverschiebung ist die Absorptivität im Spektralbereich seiner Emissionswellenlänge vernachlässigbar klein.[7]

Bei den Triphenylaminderivaten handelt es sich um reine Lochtransportmaterialien mit relativ hohen Lochbeweglichkeiten. In dieser Arbeit wird N,N' -bis(4-methylphenyl)- N,N' -diphenyl-4,4'-diaminobiphenyl (**TPD**) verwendet. Der Brechungsindex von TPD liegt im optischen Spektralbereich zwischen 1.7 und 1.9 und ist damit ähnlich hoch wie Alq_3 . TPD besitzt einen relativ großen energetischen Abstand von 5.1eV zwischen dem HOMO- und dem LUMO-Niveau. Damit liegt das Absorptionsmaximum von TPD im ultravioletten Spektralbereich und ist im spektralen Emissionsbereich von Alq_3 weitgehend transparent.

Bei Tris(phenylpyridine) Iridium (**Ir(ppy)₃**) handelt es sich um ein niedermolekulares phosphoreszierendes Material. Sein Emissionsmaximum liegt bei einer Wellenlänge von 550 nm. Bei 4-dicyanomethylen-2-methyl-6-p-dimethylaminostyryl-4H-pyran (**DCM**) handelt es sich um einen effizienten fluoreszierenden Laserfarbstoff mit einer Spitzenwellenlänge von 620 nm.

Polymethylmethacrylat (**PMMA**) ist ein hochtransparenter Kunststoff, der vielseitige Verwendung als splitterfreier und leichter Ersatz für Glas findet. Er entsteht durch Polymerisation des monomeren Methacrylsäuremethylesters. PMMA lässt sich in gängigen Lösungsmitteln wie Chloroform lösen und wird in dieser Arbeit als feste Matrix für Untersuchungen an Alq_3 verwendet.

3.1.4 Dünnschichtdeposition

Abbildung 3.5 zeigt die Probengeometrie der aufgebauten OLEDs mit ITO- und Metallanode. Die leuchtende Fläche der OLED beträgt $2 \times 2 \text{ mm}^2$ für die ITO- und $2 \times 4 \text{ mm}^2$ für die Metallanode.

Die OLEDs mit ITO-Anode werden im Spin-Coating Verfahren bei 6000 Umdrehungen pro Minute und einer Zeitdauer von 30s mit 30 nm PEDOT:PSS beschichtet. Im Anschluss werden die Proben in der Vakuumkammer bei einem Druck von 10^{-7} mbar mit TPD (Quellentemperatur: 105°C , Rate: 1 \AA/s) und Alq_3 (Quellentemperatur: 125°C , Rate: 1 \AA/s) beschichtet. Anschließend wird der obere Elektrodenkontakt bestehend aus 15 nm Ca und

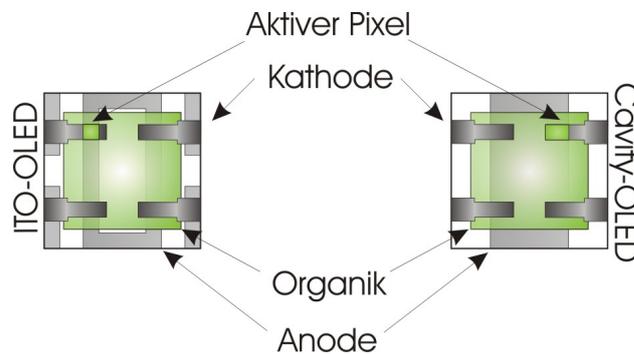


Abbildung 3.5: Geometrien für die OLEDs mit ITO- und metallischer Anode.

100 nm Ag aufgedampft. Silber lässt sich thermisch problemlos verdampfen, besitzt eine hohe Reflektivität im sichtbaren Spektralbereich und eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Abschließend werden die OLEDs mit einem lösungsmittelfreien Epoxidkleber und einem Glassubstrat verkapselt.

Zur strukturierten Deposition der metallischen Anoden werden Schattenmasken verwendet. Anschließend wird je nach verwendetem Metall entweder eine Sauerstoffplasma- bzw. eine Ozonbehandlung der Anode durchgeführt, um die Austrittsarbeit der Anode zu erhöhen. Bei Gold- und Nickelanoden kann durch eine Sauerstoffplasmabehandlung die Austrittsarbeit des Materials erhöht werden und damit die Injektion in den organischen Halbleiter verbessert werden.[137] Aus der Literatur ist bekannt, dass eine Plasmabehandlung von Silberfilmen ebenfalls zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit führt.[142] Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop im Rahmen dieser Arbeit zeigen jedoch, dass eine Sauerstoffplasmabehandlung der aufgedampften Silberfilme die Rauigkeit aufgedampfter Metallfilme stark erhöht. Daher wurde eine Ozonanlage zur schonenden Behandlung aufgedampfter Silberfilme konzipiert und aufgebaut. Die Anlage besteht aus einem Glasrezipienten, welcher mit Sauerstoff gespült werden kann, einem drehbaren Probenteller und zwei Metallelektroden mit Hochspannungsversorgung. Über die Metallelektroden kann eine Coronaentladung erzeugt werden. Die Entladung generiert innerhalb der Sauerstoffatmosphäre Sauerstoffradikale, die zusammen mit molekularem Sauerstoff Ozon ausbilden. Das Ozon reagiert seinerseits an der Metalloberfläche unter Ausbildung eines Metalloxyds, welches die Austrittsarbeit der behandelten Metallschichten erhöht, sowie die Metalloberfläche glättet. Eine detaillierte Beschreibung dieser Methode befindet sich in der Bachelorarbeit von Christian Bergner[52].

Die nachfolgenden Prozessschritte bei der Herstellung der OLEDs mit Metallanode sind identisch mit der Herstellung der OLEDs mit ITO-Anode.

3.2 Dünnfilm–Charakterisierung

3.2.1 Spektrale Ellipsometrie

Mittels spektraler Ellipsometrie können durch eine Reflexionsmessung an einem Schichtsystem zerstörungsfrei die Schichtdicken und die spektralen Brechungsindizes der einzelnen Schichten bestimmt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten ellipsometrischen Untersuchungen werden mit dem Spektral–Ellipsometer SE 850 der Fa. Sentech durchgeführt.

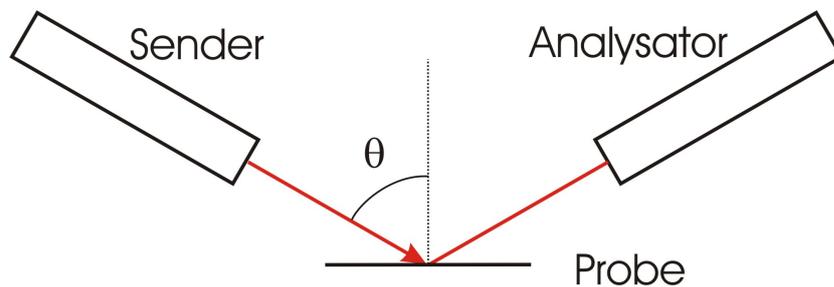


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau eines Ellipsometers

Das zu untersuchende Schichtsystem wird mit linear polarisiertem Licht unter einem Winkel θ bestrahlt (vgl. Abbildung 3.6). Dabei ist die Polarisationsebene unter einem bestimmten Winkel (typischerweise 45°) zur Einfallsebene geneigt. Das einfallende Licht besitzt damit einen senkrechten und einen parallel polarisierten Anteil. Aufgrund unterschiedlicher Fresnelkoeffizienten für die parallele und die senkrechte Komponente des einfallenden Lichts, besitzt das Licht nach der Reflexion an der Probenoberfläche in der Regel eine elliptische Polarisation. Das reflektierte Licht passiert im Analysator einen rotierenden Polarisationsfilter und wird über eine Faser in ein Spektrometer geführt. Damit können für jede Wellenlänge die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ bestimmt werden:

$$\Delta = \delta_p - \delta_s; \tan \Psi = r_p/r_s \quad (3.1)$$

mit Δ , der Differenz zwischen den Phasenverschiebungen δ_s und δ_p für s- und p-polarisiertes Licht nach Reflexion an der Probenoberfläche sowie $\tan \Psi$, dem Verhältnis aus den Fresnelkoeffizienten r_p/r_s . Der gemessene spektrale Verlauf von Δ und Ψ enthält Informationen über die Schichtdicken und den komplexen Brechungsindex der einzelnen Schichten.

Für jede Schicht werden Startwerte für die Schichtdicken und physikalische Modelle zur Beschreibung der zugehörigen komplexen Brechungsindizes angenommen. Mit dem Transfermatrix–Formalismus (siehe Kapitel 2.2.3)

können daraus die Fresnelkoeffizienten des Gesamtsystems und theoretische Werte für Ψ und Δ berechnet werden. Durch Variation der gewählten spektralen Brechungsindizes der Schichten bzw. durch Variation der Schichtdicken kann der experimentell ermittelte spektrale Ψ und Δ -Verlauf angefitet werden. Für die Ellipsometrie an wasser- oder luftempfindlichen Substanzen wurde eine optische Vakuummesszelle konzipiert.¹

Bei der Ellipsometrie an Metallfilmen erhält man typischerweise relativ unstrukturierte Ψ und Δ -Spektren. Dies erschwert die Ermittlung physikalisch aussagekräftiger Daten, da eine Kurvenanpassung an die experimentellen Daten mehrdeutige Ergebnisse bezüglich Brechungsindex und Schichtdicke liefern kann.

Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit ein Verfahren zur ellipsometrischen Untersuchungen von Metallfilmen unter Totalreflexion entwickelt. Dazu wird ein dünner Film des zu untersuchenden metallischen Films auf die Hypotenuseseite eines rechtwinkligen Prismas aufgebracht. Der einfallende und der reflektierte Lichtstrahl treffen jeweils senkrecht auf die Katheten-seiten des Prismas. Die gewählte Anordnung entspricht der im Kapitel 2.2.5 diskutierten Kretschmann-Konfiguration. Hier kann über das evaneszente elektrische Feld am Reflexionsort ein Oberflächenplasmon angeregt werden, welches entlang der Metall/Luft-Grenzfläche propagiert. Durch die Anregung des Oberflächenplasmons ergibt sich in der Auftragung von Ψ als Funktion der Wellenlänge ein Minimum, da im Resonanzfall die p-polarisierte Reflektivität minimal wird. Gleichzeitig ist die Anregung eines Oberflächenplasmons im Δ -Spektrum durch einen Phasensprung gekennzeichnet.

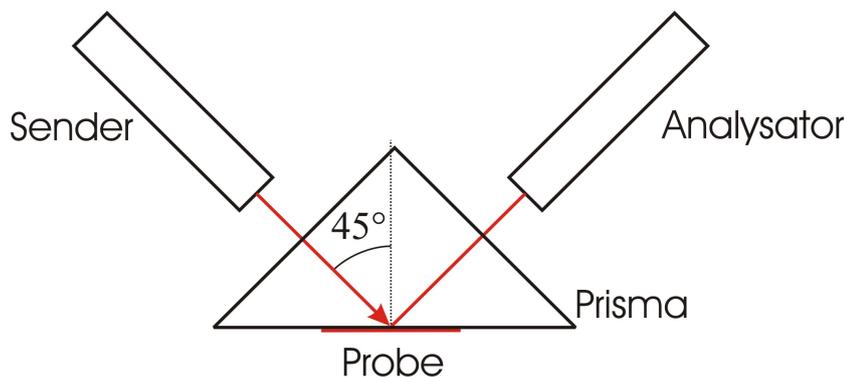


Abbildung 3.7: Verfahren zur ellipsometrischen Messung unter Totalreflexionsbedingungen.

Mit dieser Methode lässt sich der komplexe Brechungsindex bzw. die

¹Die optische Vakuummesszelle wurde als Dienstleistung durch die Universität Augsburg in Anspruch genommen und zum Patent angemeldet.[87]

Schichtdicke von dünnen metallischen Filmen mit einer Genauigkeit bestimmen, die sonst mit der reflektometrischen Oberflächenplasmonen-Spektroskopie möglich ist. Darüber hinaus erhält man durch die ellipsometrische Oberflächenplasmonen-Spektroskopie eine zusätzliche Phaseninformation bei der Reflexion von s- und p-polarisiertem Licht.

3.2.2 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Zur Untersuchung des Absorptionsverhaltens organischer Filme wird ein UV/Vis-Spektrometer (Fa. Varian, Cary 50) verwendet, welches den Spektralbereich zwischen 190 nm und 1100 nm abdeckt. Hierbei handelt es sich um ein Einstrahlgerät, welches als Funktion der Wellenlänge den Transmissionsgrad $T(\lambda)$ einer Probe (das Verhältnis aus der transmittierten Intensität $I(\lambda)$ und der Intensität $I_0(\lambda)$ in Abwesenheit der Probe) bestimmt. Die optische Dichte der Probe hängt mit dem Absorptionskoeffizienten α und der Dicke der Probe d zusammen:

$$T(\lambda) = \frac{I}{I_0} = 10^{-OD(\lambda)} = e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (3.2)$$

Damit ergibt sich ein Ausdruck für den spektralen Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ des untersuchten Materials:

$$\alpha(\lambda) = \frac{OD(\lambda) \cdot \ln(10)}{d} \quad (3.3)$$

Zum Vergleich mit ellipsometrisch ermittelten komplexen Brechungsindizes, lässt sich der spektrale Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ in den Absorptionsindex κ überführen:

$$\kappa = \frac{\alpha(\lambda) \cdot \lambda}{4\pi} \quad (3.4)$$

Um eine Verfälschung des Absorptionindex durch Interferenzeffekte zu vermeiden, werden mit dem UV/Vis-Spektrometer Proben mit Schichtdicken, die klein gegen die optische Wellenlängen sind, untersucht. Des Weiteren können Reflexionsverluste des Messstrahls bei der Untersuchung von hochbrechenden Materialien zu einem rechnerisch höheren Absorptionsindex führen. Dieser Effekt kann durch eine geeignete Referenzprobe reduziert werden, welche bis auf die Schichtdicke der zu untersuchenden Probe gleicht.

3.2.3 Strom-Spannung-Luminanz-Kennlinien

Die opto-elektronische Charakterisierung der OLEDs wird in einer lichtundurchlässigen Messvorrichtung (vgl. Abbildung 3.8) in der Stickstoffatmo-

sphäre der Handschuhbox durchgeführt. Die Messvorrichtung besteht aus

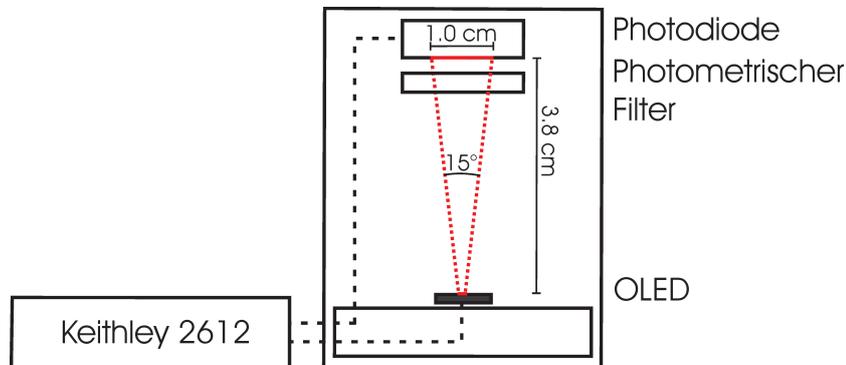


Abbildung 3.8: Messvorrichtung zur Aufnahme von IUL-Kennlinien.

einer innenseitig geschwärzten Messkammer und einem entnehmbaren Probenhalter aus Plexiglas. Der Probenhalter besitzt gefederte Kontakte zur Kontaktierung der OLED-Elektroden. Die Probe wird über den Deckel des Probenhalters gegen die Kontakte gepresst. Der Deckel besitzt eine kreisrunde Aussparung, durch welche das emittierte Licht der OLED abstrahlen kann. Im Oberteil der Messvorrichtung befindet sich eine Silizium-Photodiode zusammen mit einem photometrischen Filter zur Detektion des abgestrahlten Lichts. Die Photodiode liefert einen der emittierten Lichtintensität proportionalen Photostrom.

Die Messung des Photostroms der Photodiode und des Stromflusses durch die OLED bei angelegter Spannung erfolgt mit einem Dual-Source-Meter (Typ 2612, Fa. Keithley). Die Kennlinien der OLED werden in einem Spannungsbereich von -4V bis 8V in Schritten von 0.1 V aufgenommen. Die Steuerung des Dual-Source-Meters und die Messdatenerfassung erfolgt mittels eines PCs.

Zur Ermittlung des Faktors zur Umrechnung des Photostroms in die Einheiten der Leuchtdichte, wird der Photostrom einer Referenz OLED zunächst in dieser Messvorrichtung und ihre absolute Leuchtdichte mit einem kalibrierten Messsystem (Fa. SphereOptics) ermittelt. Aus dem Verhältnis des ermittelten Wertepaars wurde ein Umrechnungsfaktor von $1.879 \cdot 10^{10} \text{ cd.}/(\text{A} \cdot \text{m}^2)$ bestimmt. Die Photodiode der Messvorrichtung besitzt einen Akzeptanzwinkel von ca. 15° für das von der OLED emittierte Licht. Ihr schmaler Akzeptanzwinkel kann bei OLEDs mit einem räumlich gerichteten Strahlprofil, zu einem geringen Wert der detektierten Leuchtdichte führen.

3.2.4 Winkelabhängige Emissionsspektren

Für die Anwendung von OLEDs zur Beleuchtung oder in Displays müssen neben ihrer Effizienz und Lebenszeit besondere Anforderungen an die Emissionsscharakteristik erfüllt werden. Zu diesen Anforderungen gehören eine möglichst winkelunabhängige Leuchtdichte und Spektralform.

Es wurde ein Messplatz aufgebaut, der eine automatisierte Aufnahme winkel- und wellenlängenabhängiger Emissionsspektren von OLEDs erlaubt (vgl. Abbildung 3.9). Die OLED wird auf einem motorisierten Drehtisch montiert, so dass ihre Emittierfläche mittig mit der Drehachse des Drehtisches zusammenfällt. Um eine zeitlich konstante Leuchtdichte während der Messung zu gewährleisten, wird die OLED mit einer Konstantstromquelle (Fa. Keithley, Typ 220) betrieben. Das von der OLED emittierte Licht wird durch einen Polarisationsfilter in seine s- und p-polarisierten Anteile zerlegt. Eine Kollimatorlinse, fokussiert den Anteil des von der OLED emittierten Lichts, welches parallel zur optischen Achse der Linse verläuft, auf das Ende eines Lichtwellenleiters. Der Lichtwellenleiter führt das gesammelte Licht zu einem Faserspektrometer (Fa. Avantes), welches mithilfe eines feststehenden Gitters und einer CCD-Zeile die emittierte Intensität in Abhängigkeit der Wellenlänge ermittelt. Durch schrittweise Drehung kann mit diesem Aufbau die winkel- und wellenlängenabhängige Intensität einer OLED für beide Polarisationsrichtungen getrennt aufgenommen werden.

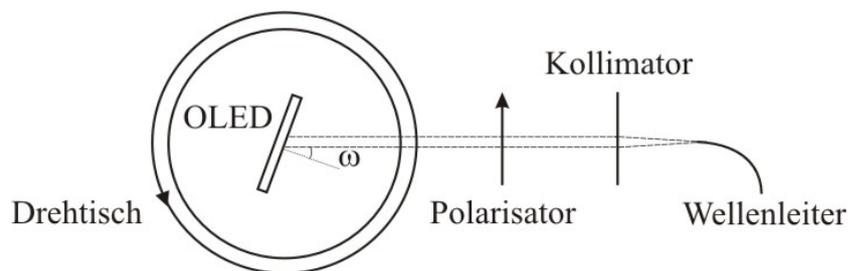


Abbildung 3.9: Messvorrichtung zur Aufnahme winkel- und wellenlängenabhängiger Emissionsspektren von OLEDs

In der Messkonfiguration nach Abbildung 3.9 wird das emittierte Licht bei substratseitig emittierenden OLEDs nach Brechung an der Substrat/Glas-Grenzfläche gemessen. Lichtstrahlen, welche oberhalb eines kritischen Winkels auf die Substrat/Luft-Grenzfläche treffen, werden totalreflektiert und im Substrat geführt. Folglich wird dieser Anteil des Lichts mit der beschriebenen Messanordnung nicht detektiert.

Das im Substrat geführte Licht kann durch eine geeignete Modifikation der Substrat/Luft-Grenzfläche ausgekoppelt werden. Dies kann beispielsweise

se durch eine Oberflächenbeschichtung mit streuenden Mikropartikeln [115] bzw. durch eine Aufrauung der Oberfläche[10] erfolgen. Daher ist die Messung der spektralen und winkelabhängigen Intensitätsverteilung des im Substrat geführten Lichts von grundsätzlichem Interesse. In der Literatur wurde dieses Licht mit einem hemispährischen Glaslinse untersucht, welches mit einem Indexmatching-Gel mit dem Substrat verbunden wird.[138] Hierbei müssen die Abmessungen der OLED klein gegen den Radius der Linse sein, um eine Lichtbrechung nicht-radialer Strahlen am Linse/Luft-Übergang zu vermeiden.

In dieser Arbeit wird ein halbzyklindrisches Prisma verwendet, welches eine Ausdehnung der Lichtquelle entlang der Zylinderachse erlaubt. Damit kann der Anteil des detektierbaren Lichts wesentlich gesteigert werden. Des Weiteren bietet das Halbzyklinderprisma gegenüber dem halbsphärischen Prisma in der gewählten Messanordnung (vgl. Abbildung 3.10) mit ortsfestem Detektor Vorteile bei Montage und Justage.

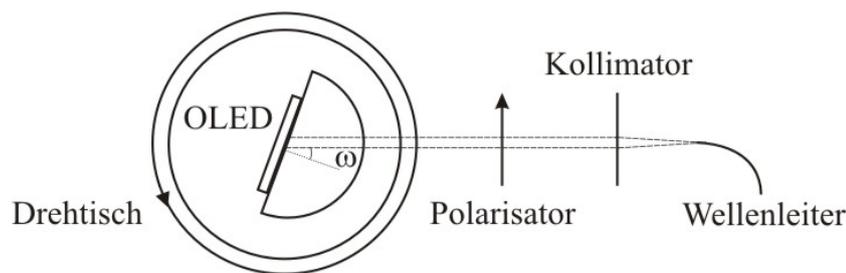


Abbildung 3.10: Messvorrichtung zur Aufnahme von winkel- und wellenlängenabhängigen Emissionsspektren im Substrat der OLED.

3.2.5 Quantenausbeuten

Die Kenntnis von Photolumineszenz-Quantenausbeuten ist von kritisch für das Verständnis und die Optimierung organischer Halbleiterbauelemente. Eine Reduzierung von nichtstrahlenden Verlustkanälen von angeregten Molekülzuständen führt zu einer direkten Erhöhung der Effizienz sowie zu einer gesteigerten Lebenszeit organischer Leuchtdioden.

Die Messung der Photolumineszenz-Quantenausbeute erfolgt in dieser Arbeit in einer Ulbrichtkugel (Fa. Gigahertz, $D = 10$ cm), deren Innenwand mit Bariumsulfat beschichtet ist. Die zu untersuchende Probe wird über eine Öffnung in die Kugel eingebracht und durch eine kurzwellige LED mit einer Spitzenwellenlänge von 400 nm und einer Halbwertsbreite von ca. 20 nm angeregt. Die LED wird durch eine Konstantstromquelle (Typ 220, Fa.

Keithley) bei 20mA betrieben, um eine konstante Anregungsintensität zu gewährleisten. An einer zweiten Öffnung der Ulbrichtkugel wird eine Faser angeschlossen, welche zu einem Faserspektrometer (Fa. Avantes) führt. Eine direkte Bestrahlung der Faser mit dem Fluoreszenzlicht der Probe wird durch eine Streuscheibe zwischen Faser und Probe verhindert.

In einem ersten Schritt wird die abgestrahlte Leistung der LED ohne Probe gemessen und in einem darauffolgenden Schritt die Messung mit Probe wiederholt. Die Photolumineszenz–Quantenausbeute η_{PL} ergibt sich aus dem Verhältnis von reemittierten Photonen ϕ_e zu absorbierten Photonen ϕ_a der Anregungsquelle durch die Probe:

$$\eta_{PL} = \frac{\phi_e}{\phi_a} \quad (3.5)$$

Wenn die Photolumineszenz–Quantenausbeute η_{PL} durch die Probengeometrie nicht beeinflusst wird, entspricht sie der strahlenden Quantenausbeute q_0 . Für die Bestimmung der Elektrolumineszenz–Quantenausbeute wird das Verhältnis aus emittierten Photonen zu injizierten Elektronen gebildet:

$$\eta_{EL} = \frac{\phi_e}{I_e} \quad (3.6)$$

Es sei darauf hingewiesen, dass die mit diesem Aufbau an Filmproben ermittelten Photolumineszenz–Quanteneffizienzen keine exakten Materialkenngrößen darstellen. Innerhalb der Filmproben kommt es in der Regel zu einer Reabsorption von wellengeleitetem Licht. Abhängig von der Probenform ist damit die ermittelte Photolumineszenzausbeute stets kleiner als die zugehörige Materialkenngröße. Ein weiterer Effekt ist die Modifikation der Lebenszeit des angeregten Zustands in dünnen Schichten durch Interferenzeffekte. Die Modifikation der Lebenszeit kann die Photolumineszenz–Quantenausbeute des Emitters sowohl erhöhen als auch verringern.[35]

Kapitel 4

Photophysik organischer Halbleiter

4.1 Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Tris 8-hydroxyquinolin Aluminium

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den elektronischen Anregungszuständen von Tris (8-hydroxyquinolin) Aluminium (Alq_3 , siehe Abb. 4.1) Seine grundlegenden photophysikalischen Eigenschaften werden im Rahmen dieser Arbeit mittels temperatur- und zeitaufgelöster optischer Spektroskopie untersucht. Neben der Fluoreszenz und Phosphoreszenz aufgedampfter Alq_3 -Filme wer-

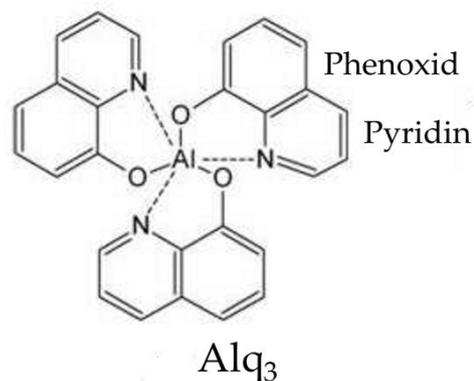


Abbildung 4.1: Strukturformeln von Alq_3

den die optischen Eigenschaften isolierter Alq_3 -Moleküle untersucht. Dazu wird Alq_3 in einer festen und transparenten Matrix eingebettet und damit benachbarte Alq_3 -Moleküle räumlich voneinander getrennt. Des Weiteren

werden die Vorgänge während des Grundzustandsausbleichen in Alq_3 untersucht. Anhand numerischer Modellierung der Exzitonendynamik können die dominanten physikalischen Prozesse, die zum Grundzustandsausbleichen führen, identifiziert werden. Es wird ein neuartiges Pump–Probe–Verfahren entwickelt, welches eine Analyse der Erholungsphase nach erfolgtem Grundzustandsausbleichen erlaubt.

Bei Tris (8–hydroxyquinolin) Aluminium handelt es sich um einen Organometallkomplex, mit einem Aluminium–Zentralatom umgeben von drei 8–hydroxyquinolin (kurz: *Oxin*) Liganden. Nach Sugiyama et al. stabilisiert das Al^{3+} –Kation die Molekülorbitale der Oxin–Anionen durch Wechselwirkung des Metallkations mit dem Sauerstoffatom des Phenoxidrings aufgrund seiner hohen Elektronendichte.[132] Die Wechselwirkung des Metallkations mit dem Stickstoffatom des Phenoxidrings ist verhältnismäßig schwach und wirkt als koordinative Bindung.

Unter Umgebungsbedingungen ist Alq_3 nur innerhalb des elektronischen Grundzustands stabil. Für die Degradation von Alq_3 basierten OLEDs ist insbesondere das chemisch instabile kationische Alq_3 verantwortlich[134], welches unter Ausbildung eines Exzitonquencher zerfällt. Ferner degradiert Alq_3 in einer sauerstoff– bzw. wasserhaltigen Atmosphäre und Lichtbestrahlung durch Photooxidation.[133] Tang und VanSlyke haben im Jahre 1987 gezeigt, dass Alq_3 als Emissionsschicht in organischen Leuchtdioden eine relativ hohe Elektrolumineszenzeffizienz besitzt.[1] Seit dem wurde es vielfach als Emissionsschicht in organischen Elektrolumineszenzdioden eingesetzt.

Die Lumineszenz von Alq_3 beruht auf dem strahlenden Zerfall von Singulettexzitonen ($S_1 \rightarrow S_0$) nach optischer Anregung bzw. elektrischer Anregung, infolge einer Rekombination eines Alq_3 –Anions und –Kations. Die Erzeugung des Alq_3 –Singulettexzitons wird einem ligandenzentrierten $\pi \rightarrow \pi^*$ –Übergang zugeordnet, der durch einen Ladungsübertrag eines Elektrons aus dem Phenoxidring des höchst besetzten Elektronenorbitals zum Pyridinring in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital entsteht. Die räumliche Ausdehnung des Singulettexzitons in Alq_3 ist durch den Abstand des Phenoxid– zum Pyridinring von ca. 0.5 nm gegeben. Die Bindungsenergie des Singulettexzitons kann aus der räumlichen Ausdehnung des Exzitons und durch Dissoziation in einem externen elektrischen Feld auf 1 eV abgeschätzt werden.[31, 135] Alq_3 wird neben dem Einsatz als Emissionsschicht und als Elektronentransportschicht [1, 119] auch als Matrix für lumineszierende Dopingstoffe verwendet[118].

Alq_3 ist hinsichtlich seiner strukturellen [72, 132] und elektrischen [1, 136] Eigenschaften ein wohl charakterisiertes Material. Eine Vielzahl von Untersuchungen beschäftigen sich mit der Charakterisierung seiner elektronischen Anregungszustände. Aufgrund der Spinstatistik wird bei der Rekombinati-

on eines Alq₃-Anions und -Kations mit einer Wahrscheinlichkeit von 25% ein strahlendes Singulett- und zu 75% ein Triplettexziton gebildet. In den meisten Materialien handelt es sich bei dem Triplettexziton um einen sogenannten *dunklen* Zustand, dessen strahlender Übergang $T_1 \rightarrow S_0$ in den Grundzustand quantenmechanisch nur schwach erlaubt ist. Daraus ergibt sich eine lange Lebensdauer für den strahlenden Übergang in den elektronischen Grundzustand. Der Zerfall des Triplettzustands wird damit in der Regel durch strahlungslose thermische Deaktivierungsprozesse dominiert und reduziert erheblich die Quantenausbeute des Bauteils. Durch die bevorzugt strahlungslose Deaktivierung des Triplettzustands ist außerdem seine experimentelle Charakterisierung schwierig.

In OLEDs führt die verhältnismäßig lange Lebenszeit des Triplettexzitons zu einer Akkumulation von Molekülen im Triplettzustand. Der Triplettzustand spielt beim Photobleaching organischer Materialien eine wichtige Rolle. [5, 6] Die Akkumulation im Triplettzustand kann folglich zur Degradation organischer Leuchtdioden beitragen.

4.1.1 Probenpräparation

Aufgedampfte Filme

Zur Untersuchung der spontanen und der verzögerten Fluoreszenz sowie der Phosphoreszenz werden Siliziumsubstrate mit natürlichem Oxid durch thermisches Verdampfen mit 300 nm dicken Alq₃-Filmen bei einer Rate von 0.1 nm/s und einem Hintergrunddruck von 10^{-7} mbar beschichtet. Der Proben-transport von der Aufdampfanlage zum Messplatz erfolgte über ein Transfersystem an der Glovebox unter Ausschluss von Sauerstoff.

Polymervergüsse

Zur Analyse der spektralen Eigenschaften voneinander isolierter Alq₃-Moleküle wird Alq₃ zu 10%, 1%, 0,1%, 0,01% Massenprozent in eine Polymermatrix eingebettet. Um eine Stammlösung zu erhalten, wird zunächst Alq₃ zu einem Massenprozent in Chloroform gelöst. Lösungen mit einem Massenanteil Alq₃ 0,1%, 0,01% und 0,001% werden durch weitere Verdünnung der Stammlösung erhalten.

Als Matrixmaterial für die Polymervergüsse wird dreifach umgefälltes Polymethylmethacrylat in Pulverform verwendet. Das Pulver wird zu Anteilen von 10 Gew.-% in die zuvor präparierten Chloroform-Lösungen gegeben. Die Lösung wird in Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur eingetrocknet.

Die so erzeugten Polymervergüsse hatten eine Dicke von ca. $200\ \mu\text{m}$ bei einem Durchmesser von ca. 2 cm (vgl. Abb. 4.2).

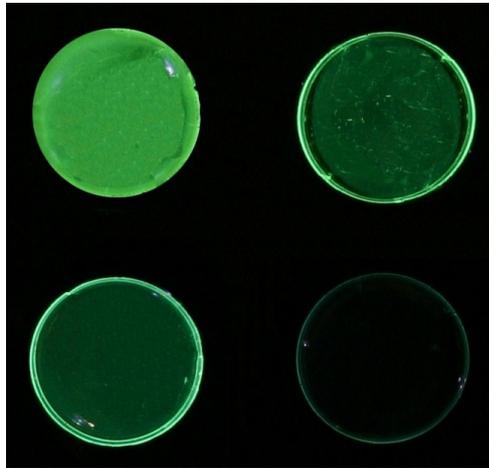


Abbildung 4.2: Von links oben nach rechts unten: Polymervergüsse mit Alq_3 zu Anteilen von 10 Gew.-%, 1 Gew.-%, 0,1 Gew.-% und 0,01 Gew.-% in PMMA.

4.1.2 Versuchsaufbau

Im Rahmen dieser Arbeit und der Masterarbeit von J. Höchtl[56] wurde ein Messplatz zur Bestimmung von Fluoreszenz- und Phosphoreszenzlebenszeiten aufgebaut. Abbildung 4.3 zeigt eine schematische Skizze des Aufbaus.

Als optische Anregungsquelle stehen im Messaufbau zwei gepulste sowie ein kontinuierlich betriebener Laser zur Verfügung. Zur Erzeugung kurzer Laserpulse mit einer durchstimmbaren Wellenlänge wird ein N_2 -Laser (Fa. Laser Technik Berlin, Typ: MNL 202) verwendet. Der N_2 -Laser erzeugt mit einer Repetitionsrate von bis zu 20 Hz Laserpulse einer Pulslänge von 700 ps, bei einer Pulsenergie von bis zu $130\ \mu\text{J}$ und einer Grundwellenlänge von 337.1 nm. Zur Konversion der Grundwellenlänge wird ein Farbstofflaser (Fa. Lasertechnik Berlin, Typ: ATM) verwendet. Mittels verschiedener Laserfarbstoffe kann mit dem Farbstofflaser ein Wellenlängenbereich zwischen dem nahen Ultravioletten bis zum nahen Infrarot abgedeckt werden. Durch die Konversion der Wellenlänge sinkt die Pulsenergie je nach Konversionsfarbstoff auf 10% bis 30% des ursprünglichen Werts.

Zur Erzeugung von Laserpulsen höherer Energie wird ein Nd:YAG-Laser (Fa. Continuum, Typ: Minilite II) verwendet. Der Nd:YAG-Laser generiert mit einer Repetitionsrate von bis zu 15 Hz Laserpulse einer Energie von 50

4.1. FLUORESCENZ UND PHOSPHORESZENZ VON ALQ₃-FILMEN⁶¹

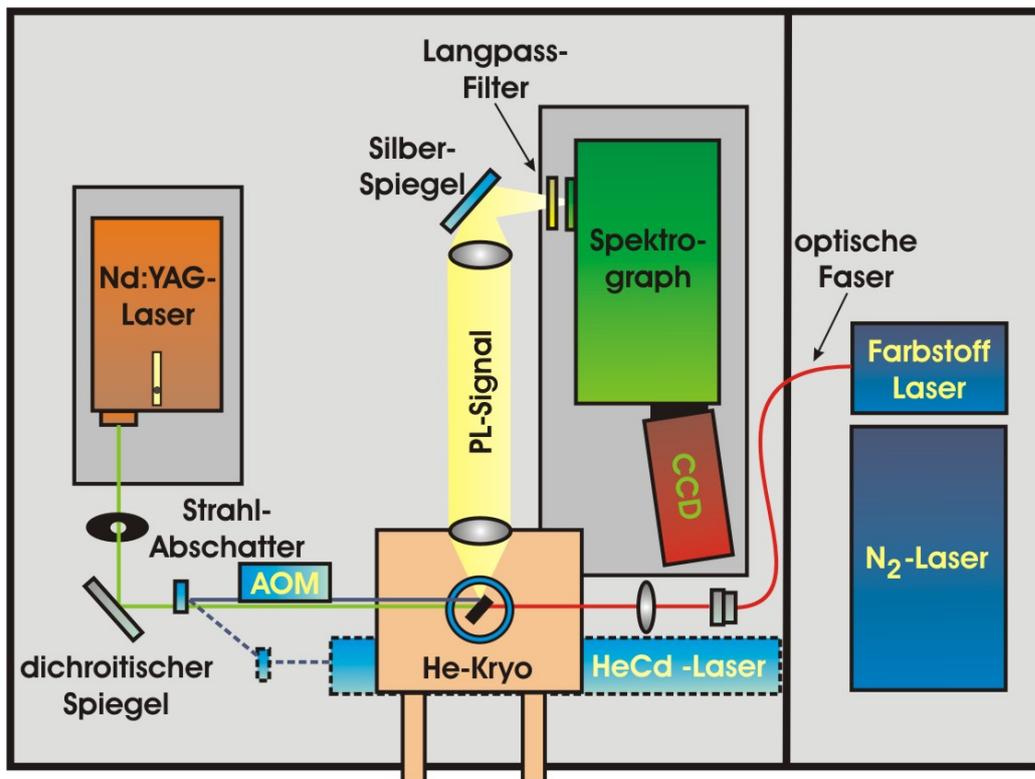


Abbildung 4.3: Aufgebauter Photolumineszenz–Lebenszeitmessplatz.

mJ, einer Pulslänge von 5 ns und einer Grundwellenlänge von 1064 nm. Die Grundwellenlänge kann durch Frequenzverdopplung, Vervielfachung und Mischung in die Wellenlängen 532, 355 und 266 nm umgewandelt werden. Die relevante Pulsenergie bei der Wellenlänge 355 nm liegt bei 5 mJ.

Ferner wird ein Helium–Cadmium Laser (Fa. Kimmon) mit den Wellenlängen $\lambda = 325\text{nm}$ bzw. 441.6nm und zugehörigen Intensitäten von $I_{325\text{nm}} = 10\text{mW}$ und $I_{441.6\text{nm}} = 70\text{mW}$ als kontinuierliche Lichtquelle verwendet. Für die Umwandlung des kontinuierlichen Laserstrahls in eine intensitätsmodulierte Pulsfolge wird ein akusto–optischer Modulator (Fa. Isomet) (AOM) mit einer analogen Treiberstufe verwendet.

Für temperaturabhängige Studien wird ein He–Durchflusskryostat (Fa. Cryovac) verwendet. Der Kryostat deckt einen Temperaturbereich zwischen 10K und 320K ab. Für elektrische Messungen führen vier Stromdurchführungen in den Probenraum. Proben sind über vier Quarzfenster ($D = 2.5\text{cm}$) für optische Messungen zugänglich. Das von einer Probe emittierte Licht wird mittels einer Kollimatorlinse gesammelt. Eine weitere Linse fokussiert das von der Probe emittierte Licht über ein Spiegel und ein Kantenfilter auf den

Eintrittsspalt eines Gitterspektrographen (Fa. Bruker). Zur Entfernung des Anregungssignals nach optischer Anregung dienen zwei Langpassfilter mit $\lambda_c = 400\text{nm}$ und $\lambda_c = 500\text{nm}$. Der Gitterspektrograph hat eine fokale Länge von 30 cm und verfügt über drei unterschiedliche Gitter mit einer jeweiligen Liniendichte von 1800, 300 und 100 mm^{-1} . Das spektral aufgefächerte Licht wird von einer gatebaren CCD-Kamera (Fa. Stanford Computer Optics, Typ 4Picos) detektiert. Die CCD hat eine Auflösung von 768×576 Pixeln und besitzt eine Mehrkanalplatte mit einer einstellbaren Beschleunigungsspannung bis 1000V. Die Kamera besitzt ein minimales Integrationsfenster von 200 ps welches bis in den Sekundenbereich ausgedehnt werden kann. Im non-Interlaced Modus arbeitet die Kamera mit einer Bilderfassungsrate von 25s^{-1} , im Interlaced Modus von bis zu 50s^{-1} . Das Integrationsfenster kann bezüglich eines Triggerimpulses mit einer minimalen Schrittgröße von 20 ps verschoben werden. Durch sukzessive Erhöhung des zeitlichen Abstands des Integrationsfensters zum Triggerimpuls des anregenden Laserpulses, wird eine spektrale Transiente des Photolumineszenzsignals aufgenommen. Für eine automatisierte Aufnahme von zeitaufgelösten Spektren wurde eine Windows Script Host-Routine entwickelt. Eine ausführliche Beschreibung des Messaufbaus sowie der zugehörigen Mess- und Auswertungsprogramme befindet sich in der Masterarbeit von J. Höchtl.[56]

4.1.3 Photolumineszenzlebenszeiten

In diesem Kapitel wird der strahlende Zerfall der elektronischen Anregungszustände in aufgedampften Alq_3 -Filmen im ns- und ms-Zeitbereich nach der optischen Anregung untersucht. Anhand transienter Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren sollen Rückschlüsse auf die Exzitonendynamik von Singulett- und Triplettzuständen in aufgedampften Alq_3 -Filme gezogen werden. Zur Untersuchung kurzlebiger Prozesse im ns-Bereich, wie der spontanen Fluoreszenz, wird aufgrund seiner zeitlich kürzeren Pulse der N_2 -Laser verwendet. Zur Analyse langlebiger und von Natur aus lichtschwacher Prozesse im μs - und ms-Bereich, wie der Phosphoreszenz, dient der Nd:YAG-Laser mit seiner höheren Pulsenergie.

Abbildung 4.4 fasst die wichtigsten exzitonischen Prozesse in aufgedampften Alq_3 -Filmen zusammen. Nach elektronischer Anregung des Grundzustands $S_0 \rightarrow S_1$ kann spontane Fluoreszenz auftreten $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ oder das Molekül durch einen Intersystem-Crossing-Prozess in den Triplettzustand übergehen $S_1 \rightarrow T_1$, um seinerseits durch Phosphoreszenz strahlend zu zerfallen $T_1 \rightarrow S_0$. In aufgedampften Alq_3 -Filmen kann zusätzlich eine Triplett-Triplett-Annihilation als bimolekularer Prozess unter Beteiligung zweier Triplettexzitonen auftreten. Infolge der Triplett-Triplett-Annihilation

4.1. FLUORESZENZ UND PHOSPHORESZENZ VON ALQ₃-FILMEN⁶³

entsteht ein Singulettzustand, welcher durch Fluoreszenz zerfallen kann. Das zeitliche Abklingverhalten dieses Prozesses liegt, infolge der Kopplung an den Triplettzustand, im Zeitbereich der Phosphoreszenz und wird als verzögerte Fluoreszenz bezeichnet.

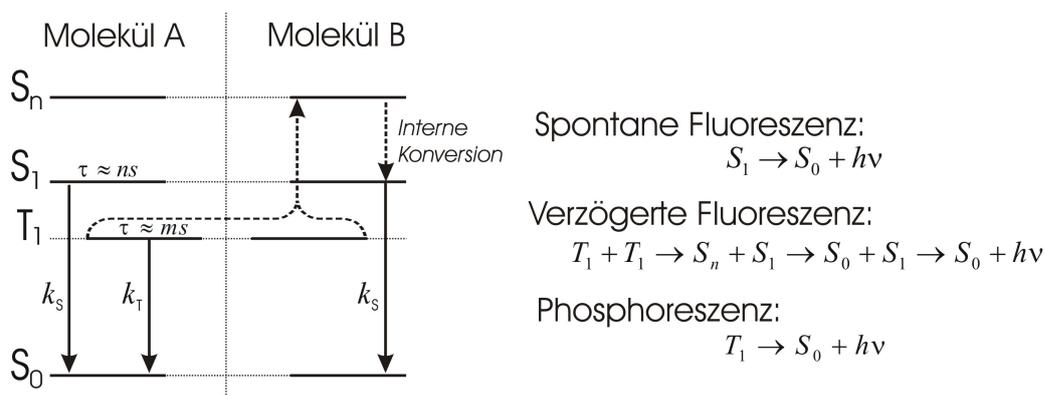


Abbildung 4.4: Schema zur Veranschaulichung von spontaner und verzögerter Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

Spontane Fluoreszenz

Abbildung 4.5 zeigt das transiente Photolumineszenzspektrum des Alq₃-Films nach der optischen Anregung. Das Fluoreszenzspektrum des Alq₃-Films besitzt eine zeitunabhängige Spektralform mit einer Spitzenwellenlänge von 525 nm und einer Halbwertsbreite von 110 nm.

Insgesamt werden zeitaufgelöste Spektren für einen Temperaturbereich zwischen 7K und Raumtemperatur ermittelt. Diese werden in Abbildung 4.6 bei einer festen Wellenlänge von 525 nm als Funktion der Zeit nach Anregung durch den N₂-Laser dargestellt. Die Lebenszeiten des Singulettzustands werden im angegebenen Bereich durch bi-exponentielle Kurvenanpassungen an die Fluoreszenztransienten bestimmt, dargestellt durch die roten durchgezogenen Linien.

Im zeitlichen Verlauf der Intensitäten bei tiefen Temperaturen in Abbildung 4.6 lassen sich zwei unterschiedliche Steigungen erkennen. Unmittelbar nach Anregung des Films durch den Laserpuls fällt die Fluoreszenztransiente zunächst rasch ab und setzt sich dann gradlinig mit flacherer Steigung fort. Das rasche Abklingverhalten der Photolumineszenzintensität zu Beginn der Transienten kann auf eine Singulett-Singulett-Annihilation zurückgeführt werden.[100] Hierbei handelt es sich um einen bimolekularen Prozess zweier Singulettexzitonen der vorzugsweise bei hohen Exzitonendichten auftritt

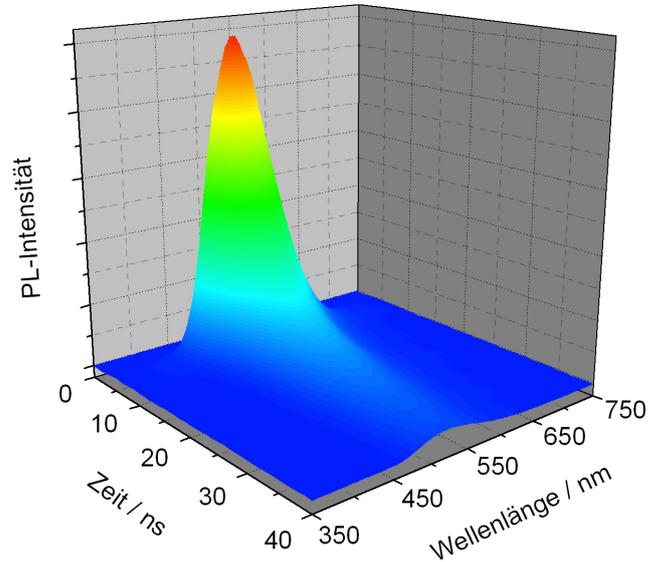


Abbildung 4.5: Transientes Photolumineszenzsignal eines Alq_3 -Films im ns -Bereich nach der optischen Anregung durch den N_2 -Laser als Funktion der Wellenlänge, aufgenommen bei einer Temperatur von $T=100\text{K}$.

und zu einer nichtstrahlenden Deaktivierung eines Singulettexzitons führt. Die Übergangsrate dieses Prozess ist aufgrund seiner biexzitonischen Natur proportional zum Quadrat der Exzitonendichte. Etwa 50 ns nach der optischen Anregung verläuft die Photolumineszenzintensität mit einem flacheren Steigung. In diesem Zeitbereich wird der Verlauf der Transienten durch ein Zerfall der Singulettexzitonen durch strahlende Übergänge sowie innere und externe Konversion bestimmt und die Übergangsrate $d[S_1]/dt$ ist direkt proportional zur Exzitonendichte.

Insgesamt ergibt sich für die zeitliche Änderung der Anzahl an Singulettexzitonen nach optischer Anregung die folgende Ratengleichung:

$$\frac{d[S_1]}{dt} = -k[S_1] - f\gamma_{SS}[S_1]^2 \quad (4.1)$$

Hierin bezeichnet I die Anregungsdichte, k die Ratenkonstante des monomolekularen Zerfalls der Singulettexzitonen und γ_{SS} die Ratenkonstante der bimolekularen Rekombination. Prozesse wie Selbstionisation oder direkte nichtstrahlende Relaxation zum Grundzustand S_0 werden durch den Parameter f beschrieben. Je nachdem, ob die Selbstionisation oder der direkte nichtstrahlende Zerfall vernachlässigbar oder überwiegend sind, ergeben sich für den

4.1. FLUORESZENZ UND PHOSPHORESZENZ VON ALQ₃-FILMEN⁶⁵

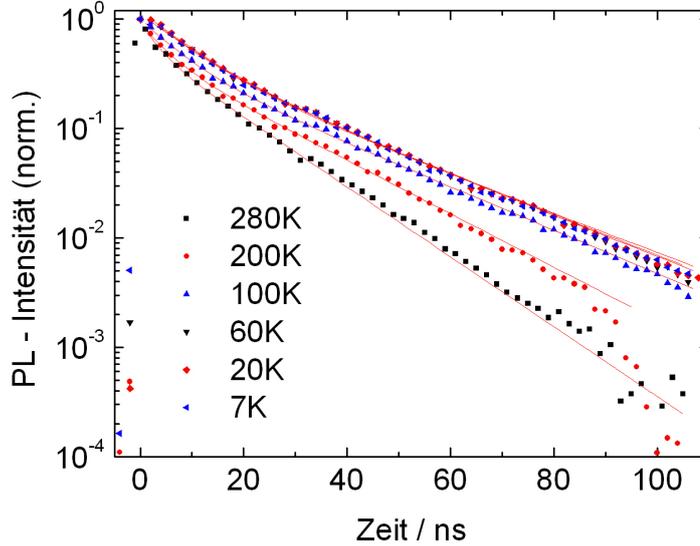


Abbildung 4.6: Photolumineszenzsignal eines Alq₃-Films bei einer festen Wellenlänge von 525 nm als Funktion des Zeitpunkts nach optischer Anregung durch den N₂-Laser für einen Temperaturbereich von 7K bis Raumtemperatur.

Parameter f Werte von $1/2$ bzw. 1 . [101] A.D. Walser et al. haben gezeigt, dass die Autoionisation in Alq₃ ein unwahrscheinlicher Prozess ist und deswegen für f ein Faktor von $1/2$ angenommen werden kann. [102]

Zur Bestimmung der Lebenszeiten der beteiligten Prozesse wird zur Lösung von Gleichung 4.1 ein biexponentieller Verlauf der Photolumineszenztransienten angenommen:

$$y = A_1 \cdot e\left(\frac{-t}{t_1}\right) + A_2 \cdot e\left(\frac{-t}{t_2}\right) + y_0 \quad (4.2)$$

A_1 und A_2 in Gleichung 4.2 sind dabei Konstanten, t entspricht dem Zeitpunkt nach der optischen Anregung und y_0 ist die Intensität des experimentellen Rauschniveaus nach vollständigem Abklingen des Photolumineszenzsignals. Der Ausdruck 4.2 wird zur Kurvenanpassung an die Transienten in Abbildung 4.6 verwendet. Daraus ergeben sich die in Abbildung 4.7 dargestellten Lebenszeiten t_1 und t_2 der spontanen Fluoreszenz als Funktion der Temperatur.

Die ermittelte kurze Lebenszeit t_1 des biexzitonischen Zerfall fällt aus-

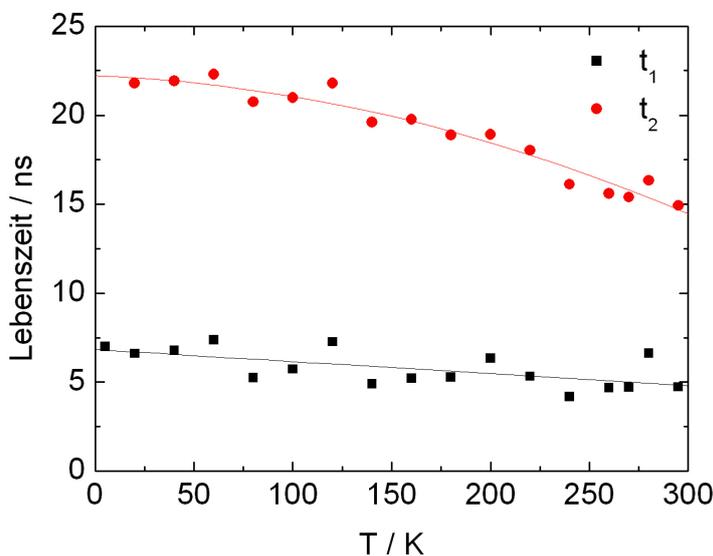


Abbildung 4.7: Lebenszeiten der spontanen Fluoreszenz als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Linien im Graph deuten den Temperaturverlauf der Lebenszeiten an.

gehend von einer Lebenszeit von 7 ns bei tiefen Temperaturen auf 4 ns bei Raumtemperatur ab. Mit wachsender Temperatur steigt die Beweglichkeit der Exzitonen und die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen zweier Singulettexzitonen und einer möglichen Singulett–Singulett–Annihilation. Aufgrund ihres bimolekularen Charakters und des angenommenen monoexponentiellen Verlaufs der Kurvenanpassung, sind die ermittelten Lebenszeiten keine guten Kenngrößen zur Beschreibung des Annihilationsprozesses.

Die längere Lebenszeit t_2 für den monoexzitonischen Zerfallsprozess zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur. Es erhöht sich ausgehend von Raumtemperatur die Lebenszeit t_2 von 14 ns auf 22.5 ns bei 5K. Der Anstieg der Lebenszeit mit sinkender Temperatur hängt in Farbstoffen mit der Unterdrückung nichtstrahlender Zerfallswege wie der externen Konversion zusammen.[7] Die ermittelten Lebenszeiten stehen in Einklang mit Messdaten aus der Literatur zur Fluoreszenzlebensdauer von aufgedampften Alq_3 -Filmen bei Raum-[1] und Stickstofftemperatur[100].

Verzögerte Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Im Folgenden sollen die photophysikalischen Prozesse im ms-Bereich nach optischer Anregung untersucht werden. In diesem Zeitbereich liegt eine spektrale Überlagerung der verzögerten Fluoreszenz und der Phosphoreszenz vor. Abbildung 4.8 stellt die Intensität des Photolumineszenzsignals der Alq₃-

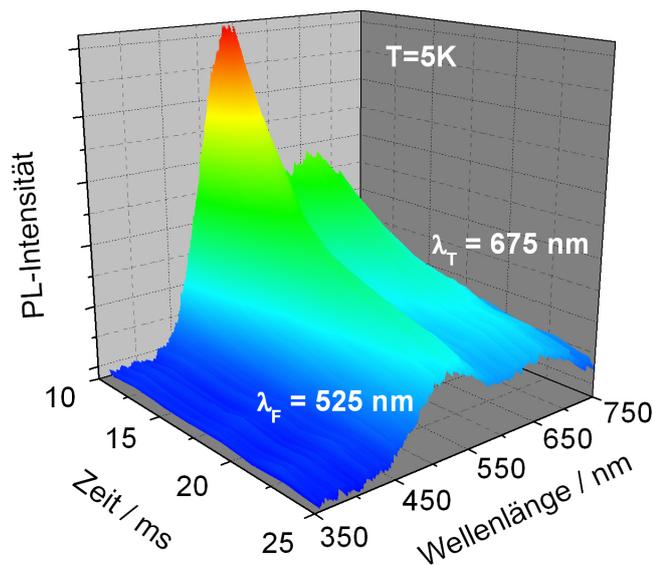


Abbildung 4.8: Transientes Photolumineszenzsignal eines Alq₃-Films im ms-Bereich nach einer optischen Anregung durch den Nd:YAG-Laser bei einer Temperatur von 5K als Funktion der Wellenlänge.

Probe bei einer Temperatur von 5K als Funktion der Wellenlänge und des Zeitpunkts nach der elektronischen Anregung dar. Das Spektrum wird durch zwei Emissionsbanden mit Spitzenwellenlängen von 525 nm und 675 nm dominiert. Die beiden Emissionsbanden können der verzögerten Fluoreszenz und der Phosphoreszenz spektral zugeordnet werden.

Die verzögerte Fluoreszenz beruht auf dem strahlenden Zerfall eines Singulettexzitons, welches durch eine Triplett-Triplett-Annihilation generiert wird. Folglich ist die spektrale Form der verzögerten Fluoreszenz mit der spontanen Fluoreszenz deckungsgleich und ihre Lebenszeit mit der Lebenszeit des Triplettzustands verknüpft. Der direkte strahlende Übergang des Triplettexzitons wird Phosphoreszenz genannt. Im Triplettexziton sind die Elektronen im angeregten und im Grundzustand eine parallele Spinorientierung. Dies bewirkt eine Austauschwechselwirkung zwischen den beiden

Elektronen und eine energetische Absenkung des Triplettzustands gegenüber dem Singulettzustand. Das Phosphoreszenzspektrum ist daher relativ zum Fluoreszenzspektrum rotverschoben.

Abbildung 4.9 zeigt die Transienten der verzögerten Fluoreszenz und der Phosphoreszenz entlang fester Wellenlänge von 500 nm und 700 nm als Funktion der Zeit für verschiedene Temperaturen. Aus der halblogarithmi-

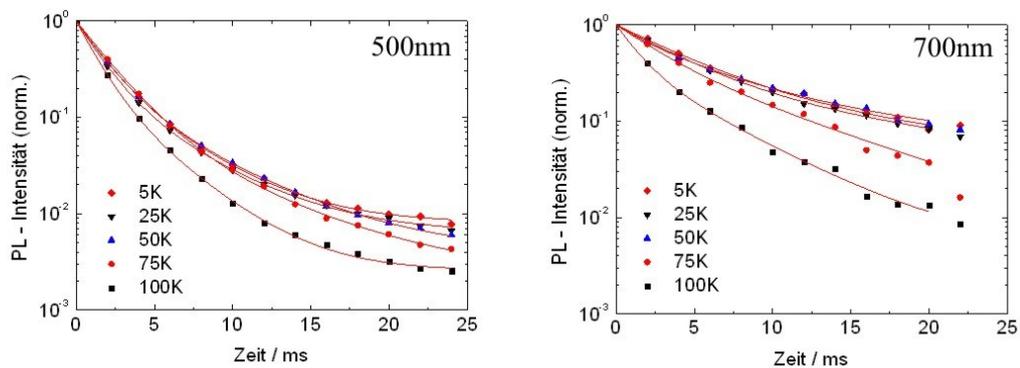


Abbildung 4.9: Verzögerte Fluoreszenz und Phosphoreszenz entlang einer festen Wellenlänge von 500 nm und 700 nm als Funktion des Zeitpunkts nach optischer Anregung, aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen.

sehen Darstellung der Transienten für die verzögerte Fluoreszenz ergeben sich zwei unterschiedliche Steigungen. Das deutliche Abklingen der Transienten, kurz nach dem optischen Anregungspuls, hängt mit einer Triplett–Triplett–Annihilation bei hohen Exzitonendichten zusammen und die Intensität der verzögerten Fluoreszenz fällt mit $I \propto 1/t^2$ ab. Etwa 10 ms nach der optischen Anregung nimmt die Intensität einen flacheren Verlauf an. Dieser Zeitbereich korrespondiert mit dem Grenzfall der niedrigen Triplett-dichte aus Kapitel 2.1.5. In diesen Grenzfall ist ein monoexponentielles Abklingen der Intensität mit der halben Phosphoreszenzlebenszeit zu beobachten. Näherungsweise wird zur Ermittlung der Lebenszeiten für die verzögerten Fluoreszenz eine bi-exponentielle Funktion angenommen. Der Verlauf der Phosphoreszenztransienten kann 10 ms nach der optischen Anregung alternativ durch eine monoexponentielle Funktion beschrieben werden.

Die bestimmten Lebenszeiten für die verzögerte Fluoreszenz für den Fall niedriger Triplett-dichten und die Phosphoreszenz werden in Abbildung 4.10 zusammengefasst. Die Kürzere der beiden Lebenszeiten aus der bi-exponentiellen Kurvenanpassung ergibt sich durch das nicht-exponentielle Abklingen der Intensität im Bereich der Triplett–Triplett–Annihilation und wird daher nicht ausgewertet.

4.1. FLUORESCENZ UND PHOSPHORESLENZ VON ALQ₃-FILMEN⁶⁹

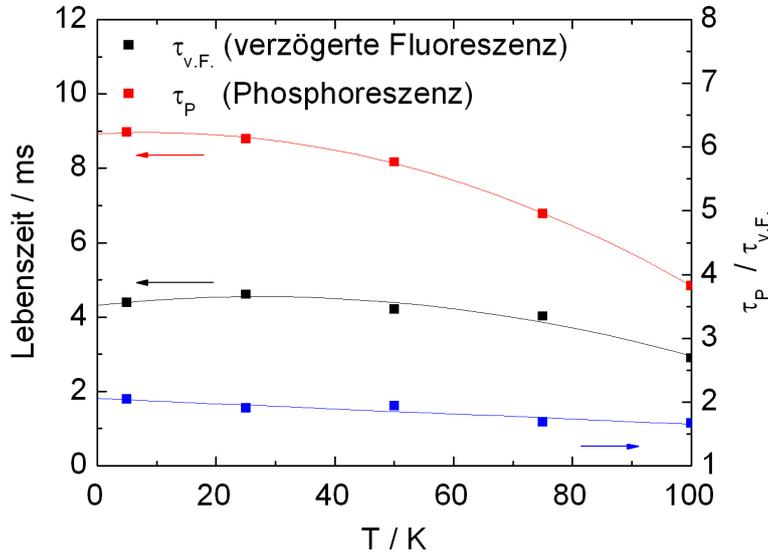


Abbildung 4.10: Lebenszeiten der verzögerten Fluoreszenz und Phosphoreszenz als Funktion der Temperatur. Das Verhältnis aus den Lebenszeiten der verzögerte Fluoreszenz und der Phosphoreszenz ist gleich 2 und erfüllt damit das erwartete Verhalten im Falle niedriger Triplettedichten (vgl. Kapitel 2.1.5).

Die Phosphoreszenzlebenszeit sinkt ausgehend von tiefen Temperaturen von 9 auf 4,5 ms bei 100K ab. Die Abnahme der Lebenszeit kann auf die erhöhte Diffusionslänge der Triplettexzitonen bei höheren Temperaturen zurückgeführt werden, womit eine strahlungslose Deaktivierung durch externe Konversion wahrscheinlicher wird. Wie in Abbildung 4.10 dargestellt, ergibt sich aus dem Verhältnis der Lebenszeiten für verzögerte Fluoreszenz und Phosphoreszenz rechnerisch ein Wert von nahezu 2. Erhebliche Abweichungen des Faktors treten erst für Temperaturen oberhalb von 100K auf, für welche die experimentelle Bestimmung der Lebenszeit sowohl für die verzögerte Fluoreszenz, als auch für die Phosphoreszenz aufgrund abnehmender Intensität stark fehlerbehaftet ist. Dennoch liegen die auftretenden Abweichungen vom Faktor 2 sowie die zugehörigen Lebenszeiten der verzögerten Fluoreszenz und Phosphoreszenz in einem mit Literaturwerten vergleichbaren Rahmen.[109]

Abbildung 4.11 zeigt den spektralen Verlauf des Photolumineszenzsignals bei einem zeitlich festen Abstand von 25 ms zum Anregungspuls für verschie-

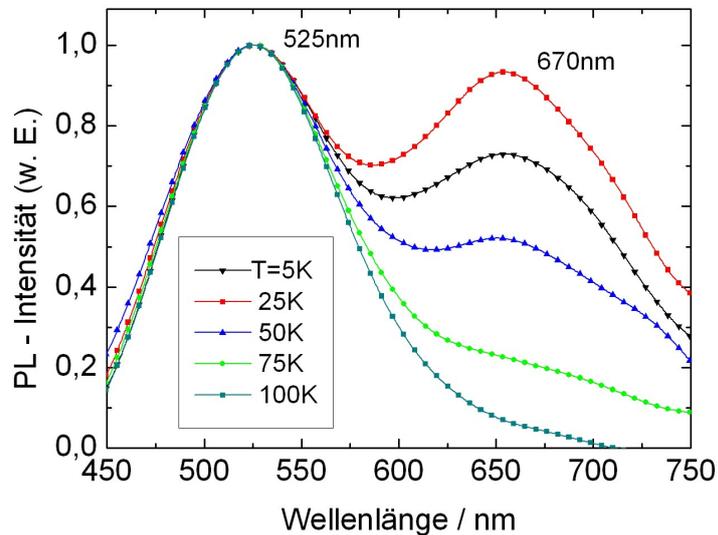


Abbildung 4.11: Photolumineszenzspektrum bei einem zeitlich festen Abstand von 25 ms zum Anregungspuls, aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen. (Normiert auf die verzögerte Fluoreszenz)

dene Temperaturen. Spektral deutlich voneinander getrennt ist die Emissionsbande der verzögerten Fluoreszenz und der Phosphoreszenz zu erkennen. Die relative Intensität der beiden Emissionsbanden hängt stark mit der Proben-temperatur zusammen und kann als ein Wechselspiel zwischen der Triplett-diffusionslänge und -lebensdauer verstanden werden. Im Verhältnis zur verzögerten Fluoreszenz zeigt die Phosphoreszenz ein Emissionsmaximum bei einer Temperatur von 25K und verschwindet bei Temperaturen größer als 100K. Während eine geringe Diffusionslänge und eine hohe Lebenszeit des Triplettzustands, infolge einer Reduzierung nicht-strahlender Verluste, den phosphoreszenten Übergang $T_1 \rightarrow S_0$ begünstigen, findet bei höheren Temperaturen bedingt durch die erhöhte Diffusionslänge und verringerte Lebenszeit der strahlende Übergang verstärkt über die verzögerte Fluoreszenz statt.

Neben der Lebenszeit des Triplettzustands ist seine energetische Lage kritisch. Bei deren Ermittlung wirkt sich der starke spektrale Überlapp der verzögerten Fluoreszenz und der Phosphoreszenz erschwerend bei der Ermittlung der Triplettenergie aus (vgl. Abbildung 4.11). Für eine klare spektrale Auftrennung wird daher in Abbildung 4.12 das 100K Spektrum mit ver-

4.1. FLUORESZENZ UND PHOSPHORESZENZ VON ALQ₃-FILMEN⁷¹

schwindend geringer Phosphoreszenzintensität vom Spektrum bei 25K abgezogen.

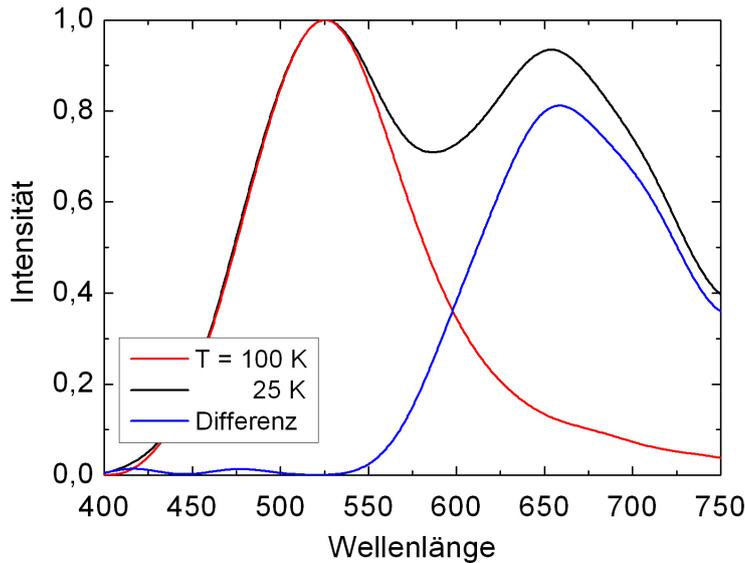


Abbildung 4.12: Spektraler Verlauf des Photolumineszenzsignals bei einem zeitlich festen Abstand zum Anregungspuls von 25 ms, aufgenommen bei 25K und 100K, sowie die Differenz aus beiden Spektren.

Das Differenzspektrum weist ein dominantes Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 660 nm auf. Außerdem zeigt das Spektrum einen Knick bei einer Wellenlänge von ca. 700 nm. Während die Lage des Emissionsmaximum gut mit Literaturdaten übereinstimmt (vgl. [8]), kann der Knick bei 700 nm auf die Existenz eines Mehrphasengemisches des aufgedampften Alq₃-Films hinweisen.[106], [108]

Die Triplettenergie ergibt sich aus dem Übergang des niedrigsten vibronischen Niveaus des Triplettzustands [T_1] in das niedrigste vibronische Niveau des Grundzustands [S_0], also bei der Einsatzwellenlänge von 550 nm des Phosphoreszenzspektrums. Daraus ergibt sich eine Energie von 2.2eV. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten (2,0 - 2,13eV, [106], [108], [103])

4.2 Alq₃ in PMMA–Matrix

Die Stärke der Wechselwirkung zwischen benachbarten Alq₃–Molekülen in bimolekularen Prozessen hängt von ihrer relativen Orientierung zu- und der Entfernung voneinander ab. Eine Möglichkeit den intermolekularen Abstand zwischen benachbarten Alq₃–Molekülen einzustellen, ist die Variation ihrer Konzentration in einer Lösung oder einer Festkörpermatrix.[94] Bei Erhöhung des intermolekularen Abstands ist zu erwarten, dass bimolekulare Prozesse zwischen benachbarten Alq₃–Molekülen, die beispielsweise zur verzögerten Fluoreszenz führen, oberhalb eines kritischen intermolekularen Abstands ausbleiben.

In dieser Arbeit wird Alq₃ in eine PMMA–Matrix eingebettet. Im Festkörper ist gegenüber einem flüssigem Lösungsmittel auch die auf Diffusion beruhende Wechselwirkung zwischen Alq₃–Molekülen ausgeschlossen. Alq₃ wird zu Massenanteilen von 10%, 1%, 0,1% und 0,01% in die PMMA–Matrix eingebettet. Daraus ergeben sich mit einem Molgewicht von 459 *g/mol* für Alq₃ und einer Dichte der umschließenden PMMA–Matrix von 1,18 *g/cm*³ mittlere intermolekulare Entfernungen von 1,75 nm, 3,50 nm, 6,97 nm, 13,9 nm zwischen den Zentren benachbarter Alq₃–Moleküle. Zum Vergleich beträgt in aufgedampften Alq₃–Filmen (Dichte 1.44 *g/cm*³) der mittlere Abstand zwischen den Zentren benachbarter Moleküle 0.82 nm. Abbildung 4.13 zeigt die Absorptionsspektren der untersuchten Polymervergüsse mit unterschiedlichen Alq₃–Massenanteilen.

Die Absorption durch das verdünnte Alq₃ findet im aufgenommenen Wellenlängenbereich bis 450 nm statt. Das Absorptionsmaximum von Alq₃ in PMMA liegt bei einer Wellenlänge von 390 nm und ist relativ zum Absorptionsmaximum des aufgedampften Alq₃–Films geringfügig zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Die optische Dichte und die zugehörigen Alq₃–Massenanteile der Polymervergüsse stehen in einem linearen Verhältnis zueinander.

4.2.1 Fluoreszenz

Im Vergleich zu aufgedampften Alq₃–Filmen besitzt PMMA einen vergleichweisen niedrigen Brechungsindex um 1.49. Nach [117] ist mit einem sinkenden Brechungsindex eines Lösungsmittels ein Lösungsmittelleffekt in Form einer zunehmenden Blauverschiebung eines gelösten Farbstoffs verbunden. Abbildung 4.14 zeigt die Emissionsspektren für Alq₃–Polymervergüsse mit Massenanteilen von 0.01, 0.1, 1 und 10 Gew.-%–Alq₃. Die Fluoreszenzmaxima der Polymervergüsse mit 1 und 10 Gew.-% Alq₃ sind mit einer Wellenlänge von 505 nm um ca. 20 nm zum aufgedampften Alq₃–Film blauverschoben.

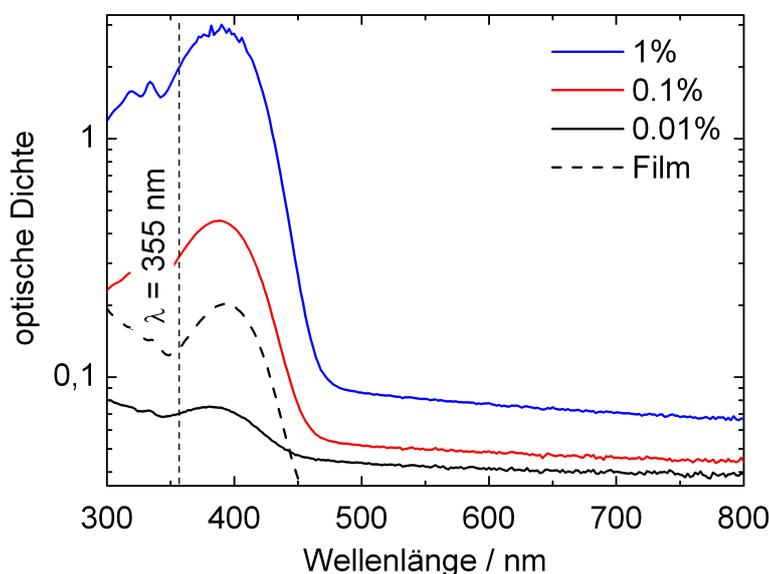


Abbildung 4.13: Absorptionsspektren der Polymervergüsse mit unterschiedlichen AlQ_3 -Massenanteilen. Zum Vergleich werden die verwendete Anregungswellenlänge von 355 nm des Nd:YAG-Lasers und das Absorptionsspektrum des aufgedampften AlQ_3 -Films miteingezeichnet.

Die Verschiebung kann auf einen Lösungsmittelleffekt der PMMA-Matrix auf die AlQ_3 -Emission zurückgeführt werden. Für 1 und 10 Gew.-% AlQ_3 sind die aufgenommenen Spektren nahezu deckungsgleich. Bei kleineren AlQ_3 -Konzentrationen tritt eine weitere abrupte Blauverschiebung des Emissionsmaximum um 15 nm auf 491 nm auf. Ein Emissionsmaximum bei der gleichen Wellenlänge kann bei intensiver Anregung von reinen PMMA-Proben beobachtet werden und resultiert möglicherweise aus Verunreinigungen in der PMMA-Matrix. Die Emissionseigenschaften der Polymervergüsse mit einem Massenanteil von 0,1 und 0,01 Gew.-% AlQ_3 werden daher nicht weiter untersucht.

Abbildung 4.15 zeigt das zeitaufgelöste Fluoreszenzspektrum des Polymervergusses mit 10 Gew.-% AlQ_3 bei einer Temperatur von 10K. In Abbildung 4.16 werden die ermittelten Transienten der Fluoreszenz für verschiedene Temperaturen für 1 und 10 Gew.-% AlQ_3 in PMMA dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit des Abklingverhaltens ist bei 1 Gew.-% AlQ_3 deutlich geringer als bei 10 Gew.-% AlQ_3 . Die gemessenen Transienten der Fluoreszenz lassen sich gut durch eine monoexponentielle Funktion beschreiben.

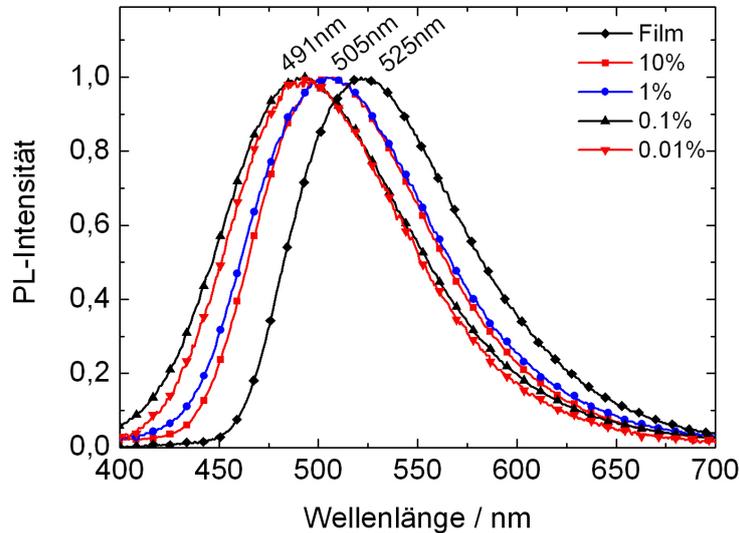


Abbildung 4.14: Emissionsspektren der Polymervergüsse mit Massenanteilen von 0.01, 0.1, 1 und 10 Gew.-% Alq₃ in PMMA im Vergleich zum Emissionsspektrum des aufgedampften Alq₃-Films. Die Spektren werden 60 ns nach einer pulsformigen Anregung bei einer Temperatur von 10K aufgenommen.

Abbildung 4.17 zeigt die für 1 und 10 Gew.-% Alq₃ ermittelten Lebenszeiten als Funktion der Temperatur.

Die Fluoreszenzlebenszeiten der Polymervergüsse zeigen im Gegensatz zum aufgedampften Alq₃-Film nur eine geringe Temperaturabhängigkeit. Die Lebenszeit bei 10 Gew.-% Alq₃ fällt ausgehend von ca. 24 ns bei einer Temperatur von 10K um 25 % auf einen Wert von 18 ns bei Raumtemperatur ab. Im Alq₃-Film nimmt die Lebenszeit im gleichen Temperaturintervall um 36% von 22.5 ns auf 14.4 ns ab. Die verringerte Temperaturabhängigkeit der Lebenszeit des angeregten Singulettzustands von Alq₃ in PMMA kann auf den erhöhten zwischenmolekularen Abstand zwischen benachbarten Alq₃-Molekülen in gelöster Form zurückgeführt werden. Bei 10 Gew.-% gelösten Alq₃ in PMMA beträgt der Abstand zwischen benachbarten Molekülen 1.75 nm. Dies entspricht im Vergleich zum aufgedampften Film einer Verdopplung des Molekülabstands, wodurch die Exzitonendiffusion behindert und biexzitonische Annihilationsprozesse unterdrückt werden. Aus der verbleibenden Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit kann geschlossen werden, dass die Diffusions- und Annihilationsprozesse durch die Verdopplung des

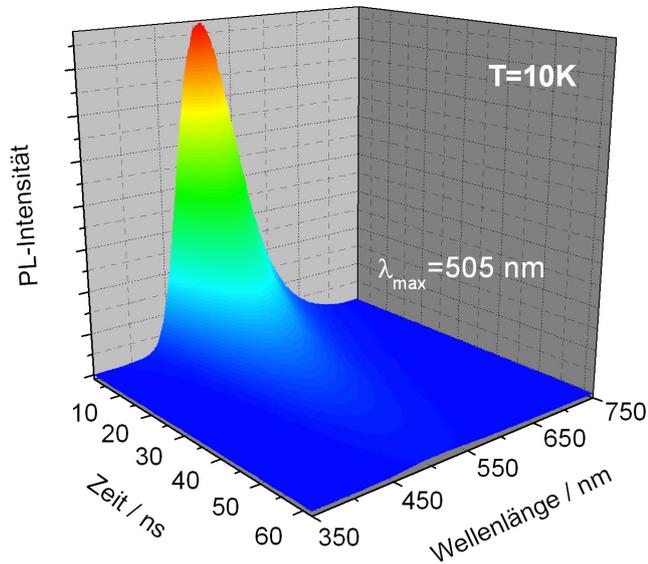


Abbildung 4.15: Zeitaufgelöstes Fluoreszenzspektrum des Polymervergusses mit 10 Gew.-% Alq₃ in PMMA aufgenommen bei einer Temperatur von 10K.

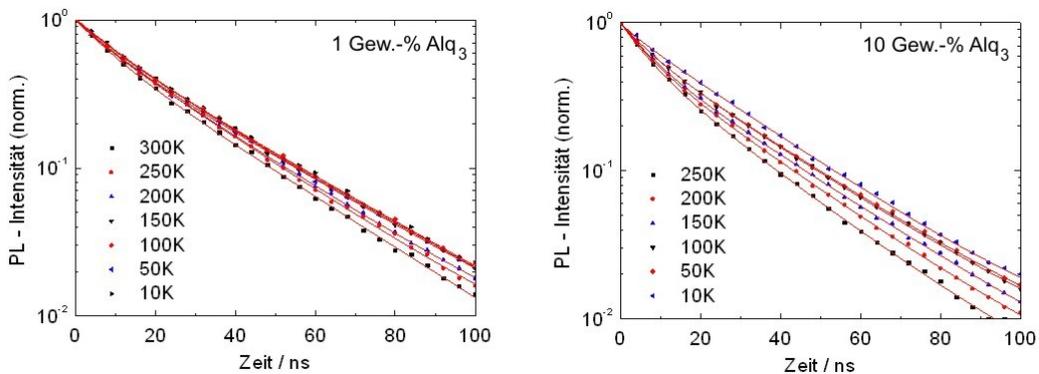


Abbildung 4.16: Intensitätsverlauf des Polymervergusses mit 1 und 10 Gew.-% Alq₃ in PMMA, aufgenommen für verschiedene Temperaturen im ns-Bereich nach der optischen Anregung bei einer festen Wellenlänge von 505 nm.

Molekülabstandes nicht vollständig unterdrückt werden.

Bei einem Massenanteil von 1 Gew.-% Alq₃ in PMMA beträgt der Abstand zwischen benachbarten Molekülen 3.5 nm, was im Vergleich zum Alq₃-Film vier Molekülabstände entspricht. Bei diesem Massenanteil Alq₃ beträgt

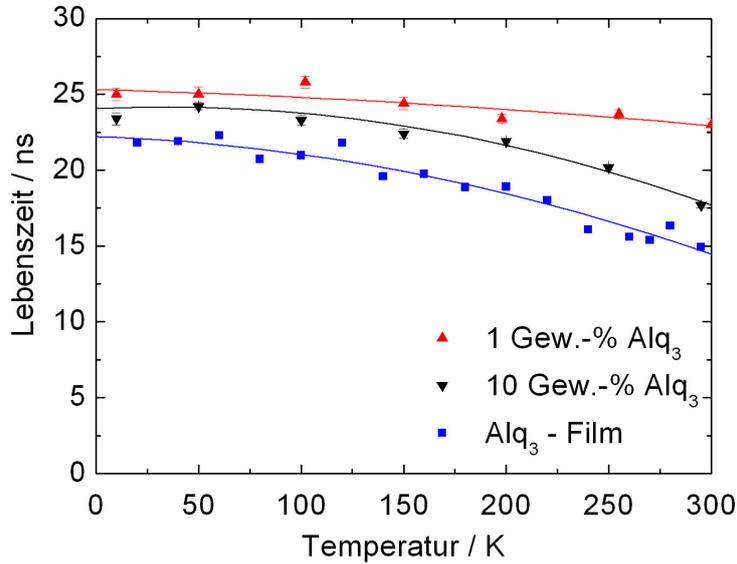


Abbildung 4.17: Fluoreszenzlebenszeiten als Funktion der Temperatur für 1 und 10 Gew.-% Alq₃ im PMMA im Vergleich zu Fluoreszenzlebenszeiten im aufgedampften Film.

die Fluoreszenzlebenszeit etwa 25 ns und ist weitgehend temperaturunabhängig. Aus dieser Beobachtung ergeben sich die folgenden beiden Schlussfolgerungen: Erstens können bei einem Molekülabstand von 3.5 nm Exzitonendiffusion und biexzitonische Prozesse in Alq₃ praktisch ausgeschlossen werden. Zweitens ist die innere Konversion in Alq₃ praktisch temperaturunabhängig. Bei tieferen Temperaturen konvergiert die Fluoreszenzlebenszeit bei 10 Gew.-% Alq₃ zu einem konstanten Wert von 24 ns und erreicht damit die Fluoreszenzlebensdauer von 1 Gew.-% Alq₃ in PMMA. Dieser Wert kann als der dem Alq₃-Molekül intrinsische Lebenszeit τ_{iL} angesehen werden. Sie ergibt sich wie folgt aus der Ratenkonstanten für den strahlenden Übergang k_{st} und Summe k_i aus der inneren Konversionsrate und der Intersystem-Crossing-Rate $k_i = k_{ic} + k_{isc}$:

$$\tau_{iL} = (k_{st} + k_i)^{-1} \quad (4.3)$$

Für den Zusammenhang zwischen der Photolumineszenz-Quantenausbeute q und den Ratenkonstanten gilt:

$$q = \frac{k_{st}}{k_{st} + k_i} \quad (4.4)$$

Für den Polymerversguss wird eine Photolumineszenz–Quantenausbeute von $q = 0.316$ für 1 Gew.-% Alq₃ ermittelt (siehe auch [54]). Unter der Annahme einer Lebenszeit von $\tau_{iL} = 23ns$ für 1 Gew.-% Alq in PMMA können die Ratenkonstanten für den strahlenden Übergang und die interne Konversion für Alq₃ angegeben werden:

$$\begin{aligned} k_{st} &= 0.0137ns^{-1} \\ k_i &= 0.0297ns^{-1} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Im aufgedampften Alq₃–Film beträgt die Fluoreszenzlebensdauer bei Raumtemperatur ca. 14 ns. Über den Zusammenhang:

$$\tau = (k_{st} + k_i + k_{ec})^{-1} \quad (4.6)$$

ergibt sich eine Ratenkonstante der externen Konversion von $k_{ec} = 0.0260ns^{-1}$ für aufgedampfte Alq₃–Filme bei Raumtemperatur. Mit den ermittelten Werten für die Ratenkonstanten ergibt sich eine Fluoreszenzquanteneffizienz für den Alq₃–Film von $q = 0.197$. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit Messungen der Alq₃ Fluoreszenzquanteneffizienzen aus der Literatur[25] und eigenen Messungen[94]. Mit fallender Temperatur nimmt die Fluoreszenzlebensdauer im aufgedampften Film zu und wegen Gleichung 4.6 die externe Konversionsrate ab. Im Film sinkt mit fallender Temperatur die Exziton–Diffusionslänge und damit die Wahrscheinlichkeit für eine strahlungslose Deaktivierung des Exzitons durch bimolekulare Prozesse. Unterhalb einer Temperatur von 50K erreicht die Fluoreszenzlebensdauer im Film eine nahezu konstante Lebenszeit von ca. 22 ns. Dieser Wert entspricht nahezu der inneren Fluoreszenzlebensdauer des in PMMA gelösten Alq₃. Also erfolgt eine externe Konversion nach Diffusion eines Exzitons im reinen Film also nur oberhalb einer Temperatur von 50K.

4.2.2 Phosphoreszenz

Wie oben gezeigt hat der intermolekulare Abstand zwischen benachbarten Alq₃–Molekülen einen wesentlichen Einfluss auf die Stärke einer bimolekularen Wechselwirkung wie der externen Konversion eines Singulettexzitons. In diesem Kapitel soll der Abstand zwischen benachbarten Alq₃–Molekülen auf die Kinetik von Triplettexzitonen untersucht werden.

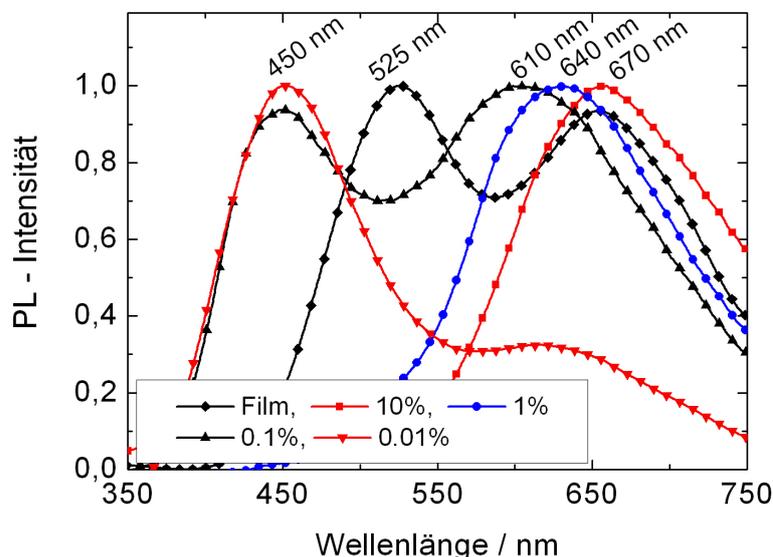


Abbildung 4.18: Phosphoreszenzspektren der Polymervergüsse für verschiedene Massenanteile Alq_3 im Vergleich zum aufgedampften Alq_3 -Film.

Abbildung 4.18 zeigt die Phosphoreszenzspektren der Polymervergüsse für verschiedene Massenanteile Alq_3 . Bei einem Massenanteil von 10 und 1 Gew.-% befindet sich das Emissionsmaximum der Phosphoreszenz bei einer Wellenlänge im Bereich zwischen 630 nm und 670 nm und kann der Triplettemission der Alq_3 -Moleküle zugeordnet werden. Bei einem geringeren Massenanteil Alq_3 taucht eine weitere Emissionsspitze bei 450 nm auf. Durch vergleichende Messungen an reinem PMMA kann die zugehörige Emissionsbande einer spektralen Eigenschaft des PMMA zugeordnet werden. Massenanteile kleiner 1 Gew.-%- Alq_3 werden daher wie bei der Fluoreszenz nicht näher behandelt.

Abbildung 4.19 zeigt das zeitaufgelöste Phosphoreszenzspektrum des Polymervergusses mit 10 Gew.-% Alq_3 aufgenommen bei einer Temperatur von 10K. Anders als im korrespondierenden Spektrum des aufgedampften Alq_3 -Films wird die Phosphoreszenz im Polymerverguss nicht von einer verzögerten Fluoreszenz begleitet. Dies kann auf eine wirksame Unterdrückung einer bimolekularen Triplet-Triplet-Annihilation zurückgeführt werden. Die spektrale Position der Phosphoreszenz korrespondiert dagegen mit einem Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 670 nm gut mit dem beobachteten Emissionsmaximum des aufgedampften Films.

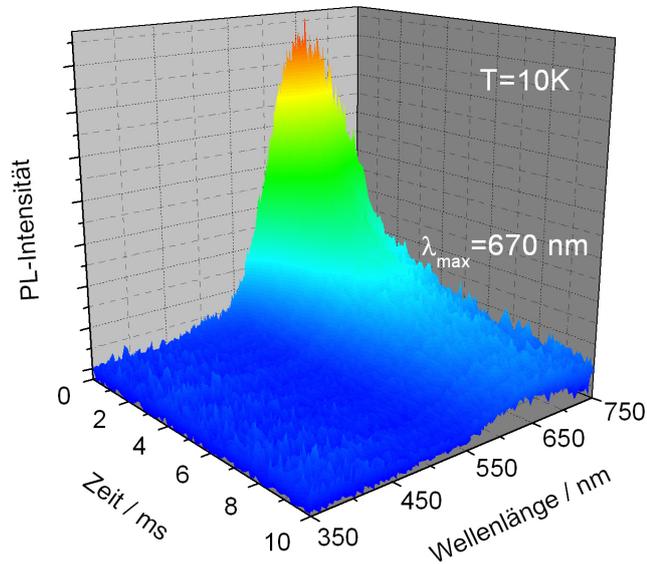


Abbildung 4.19: Zeitaufgelöstes Phosphoreszenzspektrum des Polymervergusses mit 10 Gew.-% Alq₃ aufgenommen bei einer Temperatur von 10K.

Abbildung 4.21 zeigt die ermittelten Phosphoreszenzlebenszeiten für verschiedene Temperaturen für einen Alq₃-Massenanteil von 10 und 1 Gew.-%.

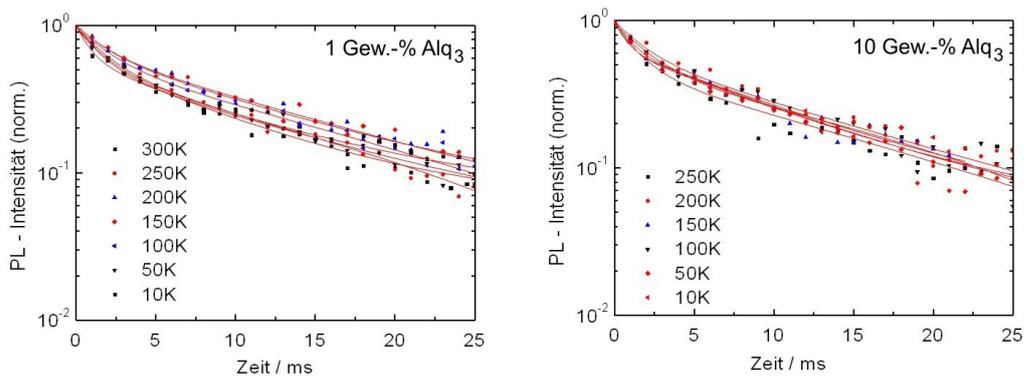


Abbildung 4.20: Phosphoreszenztransienten der Polymervergüsse mit Massenanteilen von 1 und 10 Gew.-% Alq₃ in PMMA, aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen.

Bemerkenswert ist, dass beide Systeme Phosphoreszenz bis Raumtemperatur zeigen, während sie in aufgedampften Alq₃-Filmen oberhalb einer Tempera-

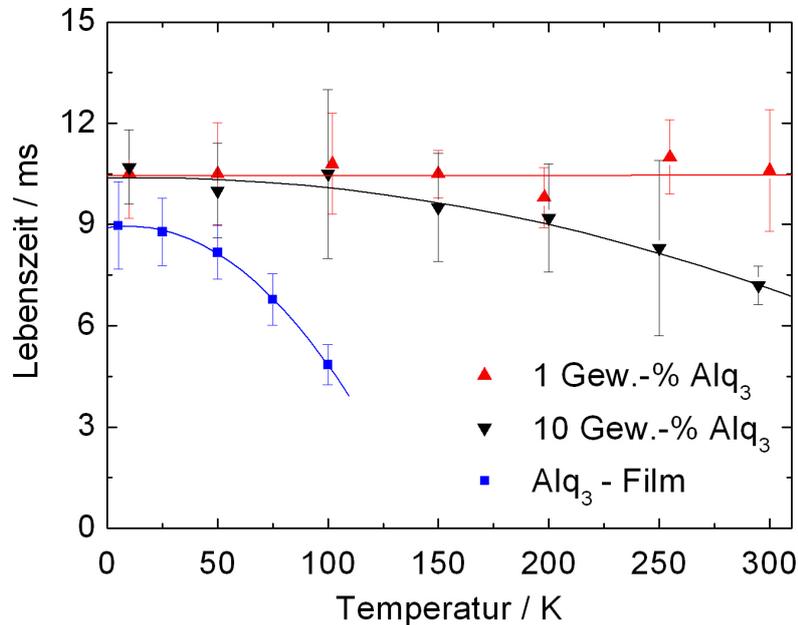


Abbildung 4.21: Phosphoreszenzlebenszeit von Alq₃ in PMMA für Massenanteile von 1 und 10 Gew.-% als Funktion der Temperatur im Vergleich zum aufgedampften Film.

tur von 100K praktisch nicht mehr detektierbar ist. Wie beim Verlauf der Fluoreszenzlebensdauer als Funktion der Temperatur fällt die Phosphoreszenzlebenszeit bei 10 Gew.-% Alq₃ in PMMA ausgehend von 10.5 ms bei einer Temperatur von 7K auf einen Wert von 7 ms bei Raumtemperatur ab. Dies ist ein Hinweis auf eine nicht vollständig unterdrückte Exzitonendiffusion und externe Konversion. Dagegen hat die Phosphoreszenzlebensdauer des Systems mit 1 Gew.-% Alq₃ innerhalb des Messfehlers einen weitgehend temperaturunabhängigen Wert von 10.5 ms. Eine externe Deaktivierung des Triplettzustands bei einem intermolekularen Abstand zwischen benachbarten Alq₃-Molekülen von mehr als 3.5 nm kann damit ausgeschlossen werden. Bei Temperaturen unterhalb von 100K konvergiert der Polymerverguss mit 10 Gew.-% Alq₃ auf die konstante Phosphoreszenzlebensdauer von 10.5 ms von 1 Gew.-% Alq₃ in PMMA. Im Vergleich erreicht die Phosphoreszenzlebensdauer im aufgedampften Alq₃-Film eine Lebensdauer von 9 ms bei 10K. In Alq₃-Filmen besitzen Singulettexzitonen eine rund zwei Größenordnungen höhere Diffusionskonstante als Triplettexzitonen.[103] Nach Gleichung 2.9 ist

die Diffusionslänge der Triplettexzitonen aufgrund der ca. sechs Größenordnungen höheren Lebensdauer deutlich länger als die der Singulettexzitonen. Daher wird die bimolekulare und strahlungslose Deaktivierung von Triplettzuständen im reinen Film durch Abkühlen erst bei Temperaturen deutlich unterhalb von 20K unterdrückt. Als Folge ergibt sich eine wesentlich stärkere Abhängigkeit der Triplettlebensdauer von der Temperatur.

4.3 Lebenszeitmessung mit einer neuartigen Pump-Probe Technik

Bei intensiver und kurzweiliger Bestrahlung aufgedampfter Alq₃-Filme oder pulverförmigen Proben des kristallinen Materials, kommt es, wie in Abbildung 4.22 dargestellt, zu einem deutlichen Abklingen der Intensität des Fluoreszenzsignals innerhalb einiger weniger Millisekunden.

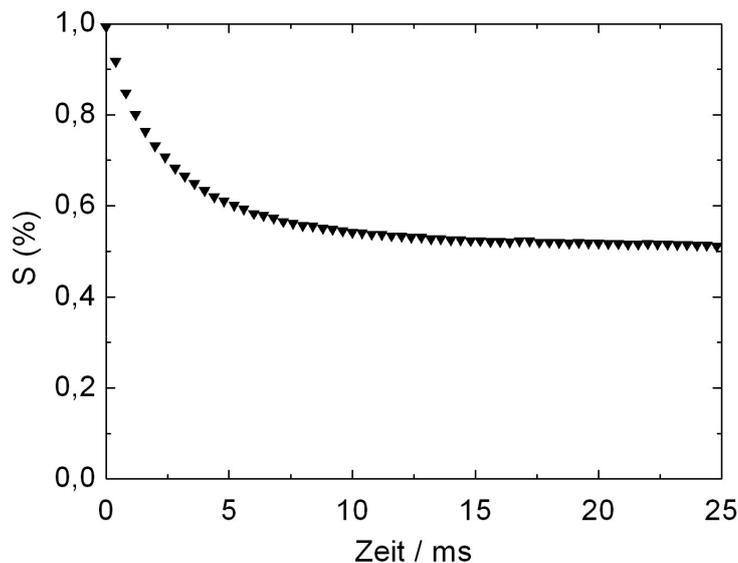


Abbildung 4.22: Abklingen des Fluoreszenzsignals eines aufgedampften Alq₃-Films während einer kontinuierlichen optischen Anregung mit einer Wellenlänge von 441.6 nm und einer Intensität von 15W/cm².

Dieses aus der Literatur bekannte Phänomen wird Grundzustandsausbleichen genannt. Gemäß aktueller Vorstellung basiert dieser Vorgang auf

einer Umwandlung von Singulett- in Triplettexzitonen durch Intersystem-Crossing (ISC).[109] Aufgrund der relativ langen Lebenszeit des Triplettexzitons kommt es zu einer Akkumulation von Exzitonen im Triplettzustand an der beleuchteten Stelle. Dadurch verringert sich die Anzahl von Molekülen im elektronischen Grundzustand und es werden weniger Moleküle durch optische Anregung in den elektronisch angeregten Singulettzustand angehoben. Folglich nimmt die Intensität der von der Probe emittierten Strahlung ab. Im Gleichgewichtszustand, nach wenigen Millisekunden der Bestrahlung, sind, nach dem gängigen Bild, die Generationsrate von Triplettexzitonen durch ISC und die Übergangsrate von Triplettexzitonen identisch. Die Intensität des von der Probe emittierten Lichts nimmt also einen konstanten Plateauwert an. Die Höhe dieses Werts hängt mit der Anzahl von Triplettexzitonen im Gleichgewichtszustand zusammen. Je intensiver das Licht der Anregungsquelle ist, desto mehr Exzitonen befinden sich im Gleichgewicht im nichtstrahlenden Triplettzustand. Demzufolge sinkt der Plateauwert der von der Probe emittierten Intensität in Abbildung 4.22 relativ zum Ausgangswert mit einer wachsenden Anregungsintensität.

Die Vorgänge während des Grundzustandsausbleichens können durch ein lineares Differentialgleichungssystem wiedergegeben werden, welches die Besetzung des Grundzustands S_0 , des elektronisch angeregten Singulettzustands S_1 , und des Triplettzustands T_1 beschreibt.

Die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen $[S_0]$, $[S_1]$ und $[T_1]$ für den S_0 -, S_1 - und T_1 -Zustand kann über das folgende lineare Differentialgleichungssystem bestimmt werden:

$$\frac{d[S_0]}{dt} = -k_a[S_0] + k_{rs}[S_1] + k_{nrs}[S_1] + k_T[T_1] \quad (4.7)$$

$$\frac{d[S_1]}{dt} = k_a[S_0] - k_{rs}[S_1] - k_{nrs}[S_1] - k_{ISC}[S_1] \quad (4.8)$$

$$\frac{d[T_1]}{dt} = k_{ISC}[S_1] - k_T[T_1] \quad (4.9)$$

k_a bezeichnet die Ratenkonstante für den Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ bei optischer Anregung, k_{rs} und k_{nrs} für den strahlenden und nichtstrahlenden Übergang $S_1 \rightarrow S_0$, k_{ISC} für ein Intersystem-Crossing $S_1 \rightarrow T_1$ und k_T für den Übergang $T_1 \rightarrow S_0$.

Die Ratengleichungen für den S_0 - und den S_1 -Zustand können zu einer gemeinsamen Ratengleichung zusammengefasst werden, welche die zeitliche Änderung der Anzahl aller Moleküle im Singulettzustand $[S] = [S_0] + [S_1]$ beschreibt. Es gilt:

$$\frac{d[S]}{dt} = \frac{d[S_0]}{dt} + \frac{d[S_1]}{dt} = -\frac{d[T]}{dt} = +k_T[T_1] - k_{ISC}[S_1] \quad (4.10)$$

Es kann eine reduzierte, dimensionslose Anregungsintensität $I_{red.}$ als Verhältnis aus der Zahl der Moleküle im angeregtem Zustand und Molekülen im Grundzustand definiert werden. Es kann gezeigt werden, dass dieses Verhältnis bis auf einen Proportionalitätsfaktor δ der optischen Anregungsintensität entspricht:

$$I_{red} = \delta I_{ex} = \frac{[S_1]}{[S_0]} \quad (4.11)$$

Damit ergibt sich ein einfaches Differentialgleichungssystem, welches die zeitliche Entwicklung der Zahl der Moleküle im Singulett- bzw. Triplettzustand wiedergibt:

$$\frac{d[S]}{dt} = +k_T[T_1] - \frac{k_{ISC}I_{red}[S]}{I_{red} + 1} \quad (4.12)$$

$$\frac{d[T_1]}{dt} = -k_T[T_1] + \frac{k_{ISC}I_{red}[S]}{I_{red} + 1} \quad (4.13)$$

Bei kontinuierlicher Bestrahlung ist, unter Voraussetzung einer homogenen Anregung über die Schichtdicke, die Zahl der Moleküle im elektronisch angeregten Singulettzustand $[S_1]$ direkt proportional zur Gesamtzahl der Moleküle im Singulettzustand $[S]$ und zur Zahl emittierter Photonen. Also kann die Intensität des von der Probe emittierten Lichts als Maß für die Zahl aller Moleküle im Singulettzustand angesehen werden. Nach Abschalten der Anregungsquelle ist wegen Gleichung 4.11 $I_{red} = 0$ und der Singulettzustand $[S]$ wird durch den Zerfall des Triplettzustands bevölkert. Das Gleichungssystem 4.12 vereinfacht sich weitgehend zu:

$$\frac{d[S]}{dt} = +k_T[T_1] \quad (4.14)$$

$$\frac{d[T_1]}{dt} = -k_T[T_1] \quad (4.15)$$

In Kapitel 4.1.3 wird die Lebenszeit $\tau_T = k_T^{-1}$ durch den strahlenden und nichtstrahlenden Zerfall von Triplettexzitonen $d[T_1]/dt = -k_T[T_1]$ durch eine Messung des transienten Phosphoreszenzsignals bestimmt. Erwartungsgemäß sollte im Anschluss an das Grundzustandsausbleichen das Singulettniveau mit der Rate $k_T[T_1]$ bevölkert werden.

Eine Methode, die es erlaubt, die Zahl der Moleküle im Singulettgrundzustand zeitaufgelöst zu bestimmen, sollte es also auch ermöglichen, die Lebenszeit des Triplettzustands zu ermitteln. Im nachfolgenden Abschnitt wird eine adäquate Methode[93] vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Bei dieser Methode wird die Fluoreszenzintensität des von der Probe emittierten Lichts durch eine Abfolge kurzzeitiger Abfragepulse gemessen. Dies setzt voraus, dass die von der Probe emittierte Lichtintensität proportional zur Anzahl der Moleküle im Singulettgrundzustand ist und der Dosisbeitrag durch die Abfragepulse nicht zur Repopulation des Triplettzustands führt. Erstes kann durch eine gleichmässige Anregung einer hinreichend dünnen Schicht und zweites durch zeitlich ausreichend kurzer Anregungspulse erreicht werden.

4.3.1 Versuchsaufbau

Abbildung 4.23 zeigt den für die Pump–Probe Messung verwendeten Aufbau. Als Anregungsquelle wird ein Helium–Cadmium Laser (Fa. Kimmon) mit ei-

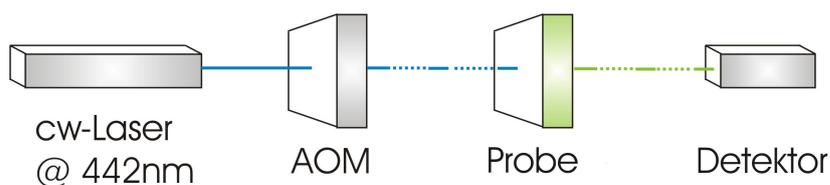


Abbildung 4.23: Schema des im Text beschriebenen Pump–Probe Verfahrens.

ner Wellenlänge von $\lambda = 441.6nm$ und einer Leistung von $P_{441.6nm} = 70mW$ verwendet. Für die Umwandlung des kontinuierlichen Laserstrahls in eine intensitätsmodulierte Pulsfolge wird ein akustooptischer Modulator (AOM) (Fa. Isomet) mit einer analogen Treiberstufe verwendet. Der AOM arbeitet mit einer Trägerfrequenz von 80 MHz und erzeugt eine digitale optische Pulsfolge mit einer Flankensteilheit von ca. 100 ns. Die Form der optischen Pulsfolge wird mit einem elektrischen Arbiträr–Wellenformgenerator (Fa. Tabor) erzeugt. Die Pulsfolge besteht aus einem Anregungspuls konstanter Intensität (Pump) von 25 ms Länge und einer Abfolge von kurzen Abfrage–Pulse (Probe) einer zeitlichen Länge von $5 \mu s$ und einem zeitlichen Abstand von 1 ms. Die Detektion erfolgt mittels eines Photomultipliers (Fa. Hamamatsu), dessen Signal über einen Strom–Spannungswandler mit einem digitalen Speicheroszilloskop (Fa. LeCroy, Typ: WaveSurfer 350 Mhz) aufgenommen wird.

Der in Abbildung 4.24 eingepflegte Graph stellt das mit dem AOM generierte optische Anregungsmuster schematisch dar. Die Intensität eines 300

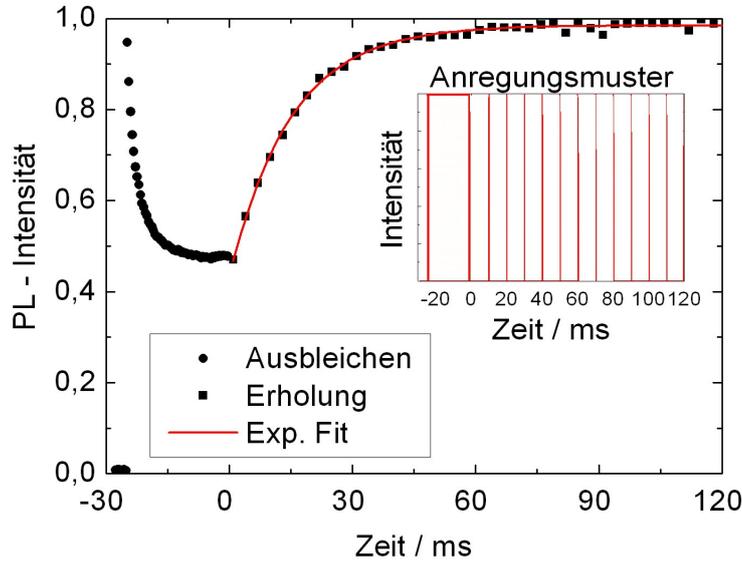


Abbildung 4.24: Transiente PL-Intensität eines 300 nm dicken Alq_3 -Films auf einen Siliziumsubstrat, aufgenommen bei einer Temperatur von 10K. Der eingepflegte Graph zeigt die schematische Pulsfolge des optischen Anregungssignals. Zugunsten der besseren Übersichtlichkeit wird nur jeder zehnte Abfragepuls dargestellt.

nm dicken Alq_3 -Films auf einen Siliziumsubstrat zeigt bei Bestrahlung mit dem Pump-Puls das typische Ausbleichverhalten, welches nach einer Zeit von ca. 10 ms einen konstanten Wert annimmt. Im Abfrage-Bereich ist die zeitliche Erholung des Grundzustands deutlich zu erkennen. Die Intensität wächst exponentiell und erreicht innerhalb von ca. 60 ms die ursprüngliche Ausgangsintensität wie zu Beginn des Pump-Pulses. Der zeitliche Verlauf der Abfrage-Intensität I_{Probe} gibt die Erholung des Grundzustands wieder und kann durch einen exponentiellen Verlauf beschrieben werden:

$$I_{Probe} = I_{max} - (I_{max} - I_0)e^{-t/\tau_{recovery}} \quad (4.16)$$

Hierin bezeichnet I_0 die Plateauintensität der Emission während des Pump-Pulses, I_{max} die Plateauintensität im erholten Zustand und $\tau_{recovery}$ eine für die Erholung des Grundzustands charakteristische Zeit.

4.3.2 Triplettlebenszeiten

Abbildung 4.25 zeigt den Verlauf der Abfrage-Pulse des Alq_3 -Films für verschiedene Temperaturen nach Anregung durch den Pump-Puls. Der erste Wert in der Folge der Abfrage-Pulse beginnt jeweils auf der Höhe des Plateauwerts des Pump-Pulses. Dieser Plateauwert verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu größeren Intensitäten. Des Weiteren verringert sich die Zeit, die das System benötigt, um während der Abfrage-Pulse zum Ausgangszustand zurückzukehren.

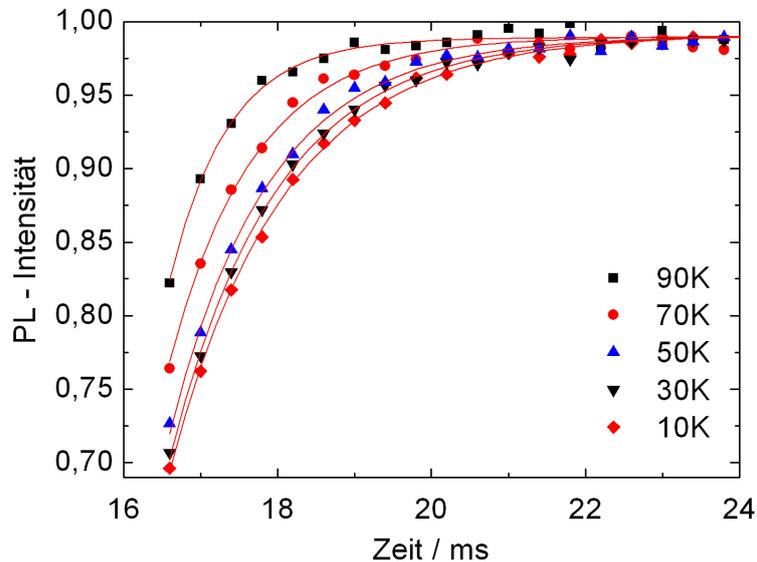


Abbildung 4.25: Intensitätsverlauf der Abfrage-Pulse für verschiedene Temperaturen zusammen mit einer Kurvenanpassungen nach Gleichung 4.16.

Der Intensitätsverlauf der Abfrage-Pulse wird gut durch die Gleichung 4.16 wiedergegeben. In Abbildung 4.26 sind die durch die Kurvenanpassung nach Gleichung 4.16 ermittelten Erholungszeiten des aufgedampften Alq_3 -Films als Funktion der Temperatur dargestellt.

Die Lebenszeit zur Erholung des Grundzustands nach erfolgtem Grundzustandsausbleichen nimmt einen Wert von 7 ms bei einer Temperatur von 100K an und erreicht einen Wert von fast 15 ms bei 10K. Interessanterweise liegen im gesamten Temperaturbereich die mit der Pump-Probe Technik ermittelten Lebenszeiten deutlich über den direkt bestimmten Lebenszeiten der Phosphoreszenz. Eine Störung des Systems durch zusätzlichen Dosisbeitrag

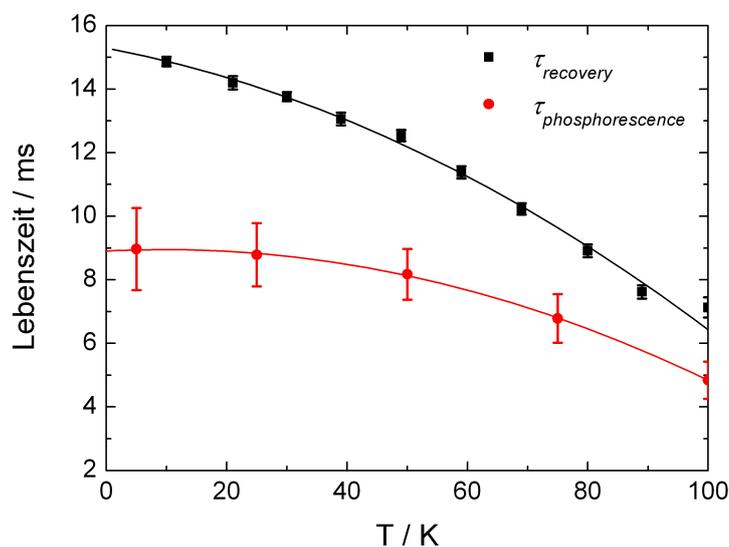


Abbildung 4.26: Lebenszeiten τ_{recovery} zur Erholung des Grundzustands nach dem Ausbleichvorgang und der strahlenden Phosphoreszenzlebenszeit $\tau_{\text{phosphorescence}}$.

wurde durch Variation der Pulsbreiten, Pulszahl und Pulsintensität ausgeschlossen. Die ermittelten Lebenszeiten stellen einen asymptotischen Wert für einen minimalen Doseintrag dar. Bei einer Erhöhung des Doseintrags bei der Abfrage durch z.B. zeitlich breitere Abfragepulse wird die Ausgangsintensität zu Beginn des Pump-Pulses nicht mehr erreicht und eine vermeintlich geringere Lebenszeit ermittelt.

Im Vergleich der Triplettlebenszeiten aus der direkten Messung der transienten Phosphoreszenzintensität und der Pump-Probe Methode liegen die ermittelten Werte in derselben Größenordnung. Dies ist ein Hinweis für eine Akkumulation von Molekülen im Triplettzustand während des Grundzustandsausbleichens. Die Unterschiede zwischen den ermittelten Lebenszeiten in Abbildung 4.26 können auf unterschiedliche Weise gedeutet werden:

Erstens die Existenz von strahlenden und nichtstrahlenden Triplett-niveaus mit jeweils unterschiedlichen Lebenszeiten. Unterschiedliche Triplett-niveaus konnten durch ODMR-Messungen identifiziert werden.[17] Ferner kann aus der Pump-Probe Messung gefolgert werden, dass bei optischer Anregung bevorzugt der nichtstrahlende Triplettzustand bevölkert wird.

Zweitens kann die die Generation des Triplettexzitons über die Bildung

eines langlebigen Zwischenzustands, beispielsweise eines Charge-Transfer-Komplexes, ablaufen. Die Bevölkerung dieses langlebigen Zustands würde zu einer Entleerung des Grundzustands beitragen.

4.3.3 Mono-/biexzitonisches Grundzustandsausbleichen

In Abbildung 4.27 erreicht die vom Alq₃-Film emittierte Intensität während des Pump-Pulses ausgehend von einer anfänglichen Intensität einen Plateauwert, der von der Anregungsintensität abhängig ist. Die Höhe des Plateauwerts der emittierten Intensität ist mit der Anzahl von Triplettexzitonen im Gleichgewichtszustand verknüpft. Je grösser die optische Anregungsintensität ist, desto mehr Exzitonen befinden sich im Gleichgewicht im nichtstrahlenden Tripletzustand. Demzufolge sinkt der Plateauwert der von der Probe emittierten Intensität in Abbildung 4.27 relativ zum Ausgangswert mit wachsender Anregungsintensität.

Bei einer Anregungsintensität von 1.5 W/cm^2 liegt der Plateauwert der emittierten Intensität 30% unterhalb der Ausgangsintensität und nimmt bei einer Anregungsintensität von 3.0 W/cm^2 um 60% ab. Das rasche Abklingen der Fluoreszenzintensität insbesondere bei größeren Anregungsintensitäten ist ein Hinweis, dass für die Bevölkerung des nichtstrahlenden Tripletzustands ein biexzitonischer Prozess verantwortlich ist. Um diese Annahme zu belegen, wird Alq₃ zu einem Massenanteil von 10 Gew.-% in eine feste PMMA-Matrix eingebettet. Durch die Einbettung in die PMMA-Matrix kann der intermolekulare Abstand zwischen benachbarten Alq₃-Molekülen geregelt und bimolekulare Prozesse blockiert werden. Bei einem Massenanteil von 10 Gew.-% Alq₃ in PMMA verdoppelt sich der intermolekulare Abstand im Vergleich zum aufgedampften Film.

Abbildung 4.28 zeigt den Verlauf der emittierten Intensität des Polymervergusses während des Pump-Pulses. Bei einer Verdünnung von 10 Gew.-% Alq₃ in PMMA verschwindet das Grundzustandsausbleichen nahezu. Bei fokussiertem Laserstrahl (entspricht einer Anregungsintensität von 30 W/cm^2) fällt die Intensität durch das Grundzustandsausbleichen auf einen Wert 7% unterhalb der anfänglichen Intensität ab. Bei einer Anregungsintensität von 15 W/cm^2 nimmt die Intensität des emittierten Lichts nach einer Zeit von 25ms nur um 3% vom ursprünglichen Wert ab. Die zugehörigen Transienten für Anregungsintensitäten von 1.5 W/cm^2 und 3 W/cm^2 werden nicht aufgetragen, da sie nur zu einem sehr schwachen Ausbleichen des Grundzustands führen.

Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass der nichtstrahlende Tripletzustand bei hoher Anregungsintensität im aufgedampften Alq₃ Film (vgl. Abbildung 4.27) durch Singulett-Singulett Annihilation bevölkert wird.

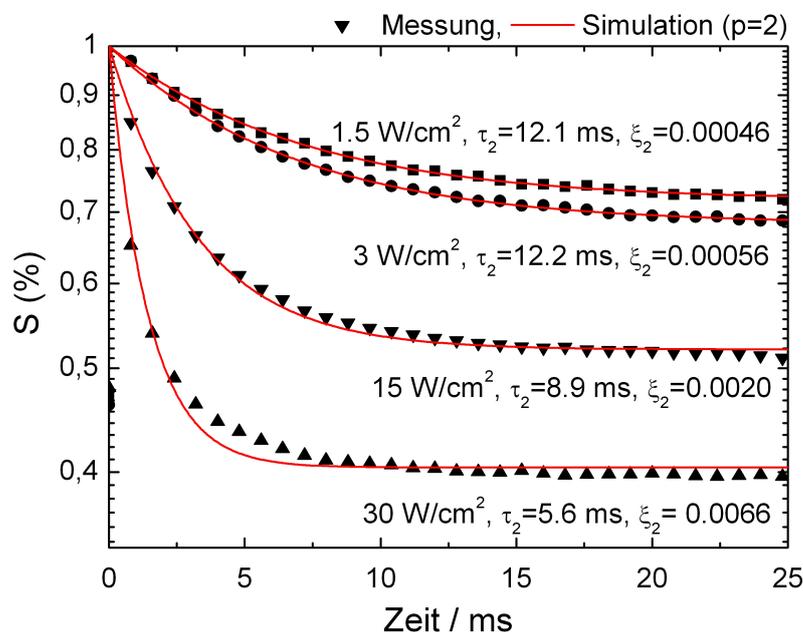


Abbildung 4.27: Abklingen des Fluoreszenzsignals eines aufgedampften Alq_3 -Films während der optischen Anregung mit einer Wellenlänge von 441.6 nm, aufgenommen bei unterschiedlichen Bestrahlungsintensitäten. Im Film kann das Ausbleichen des Grundzustands auf einen biexzitonischen Reaktionsprozess zurückgeführt werden. Der Verlauf des Fluoreszenzsignals kann daher durch eine Integration des Differentialgleichungssystem 4.20 für den biexzitonischen Reaktionsprozess ($p=2$) beschrieben werden (durchgezogene Linie).

Dabei spielt die Bevölkerung des Triplettzustands durch ISC eine untergeordnete Rolle. Dagegen wird bei der optischen Anregung von Alq_3 in der PMMA-Matrix der Triplettzustand durch ISC bevölkert, da hier die Singulett-Singulett Annihilation durch den erhöhten bimolekularen Abstand blockiert wird. Dieses Ergebnis ist konform mit jüngsten Untersuchungen der Tripletttdichte in Alq_3 -Filmen in Abhängigkeit der Anregungsintensität von Watanabe et al.[155] Danach wird der Triplettzustand in Alq_3 -Filmen bei einer hinreichend großen Anregungsintensität durch eine Singulett-Singulett Annihilation bevölkert. Die Lebenszeit des erzeugten Triplettzustands wurden in diesem Zusammenhang von Watanabe et al. jedoch nicht bestimmt. Larson et al. haben das Grundzustandsausbleichen in Zn-Porphyrin Dendrimer Filmen bei hohen Anregungsintensitäten auf eine Singulett-Singulett-

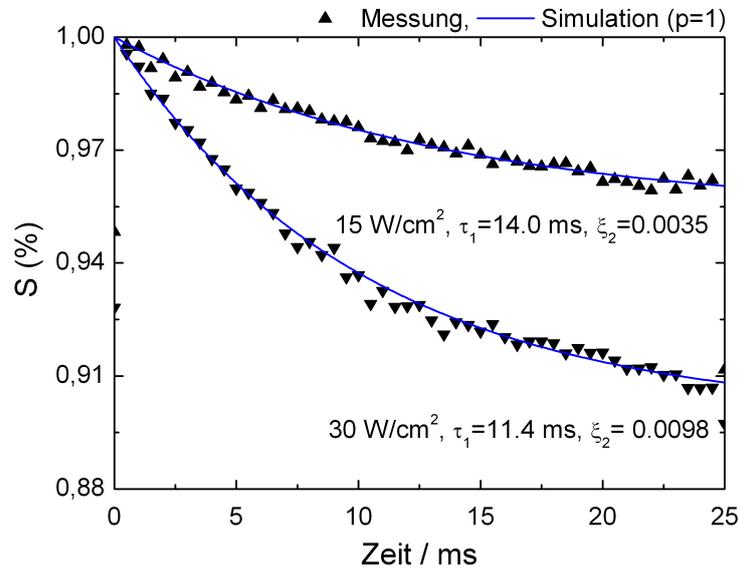
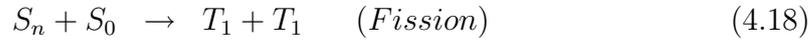
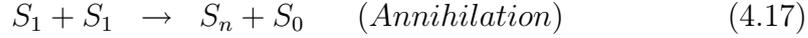


Abbildung 4.28: Abklingen des Fluoreszenzsignals von 10 Gew.-% Alq₃ in PMMA während der optischen Anregung bei einer Wellenlänge von 441.6 nm, aufgenommen bei unterschiedlichen Bestrahlungsintensitäten. Im Polymerverguss ist ein Intersystem-Crossing für das Ausbleichen des Grundzustands verantwortlich. Der Verlauf des Fluoreszenzsignals kann daher durch eine Integration des Differentialgleichungssystem 4.20 für den monoexzitonischen Umwandlungsprozess ($p=1$) beschrieben werden (durchgezogene Linie).

Annihilation zurückgeführt.[121]. Eine Triplettakkumulation wie sie beim Grundzustandsausbleichen in Alq₃ basierten Systemen bekannt ist, wurde jedoch für das Zn-Porphyrin Dendrimersystem nicht untersucht.

Nach Kapitel 2.1.4 können infolge einer Singulett-Singulett-Annihilation, Moleküle in einen höheren Anregungszustand S_n^* befördert werden.[124, 125] In molekularen Kristallen und bei hohen Exzitonendichten kann eine sogenannte Fission der Exzitonon auftreten. Bei der Fission wird ein Molekül eines höheren elektronischen Anregungszustands gemeinsam mit einem Molekül des Grundzustands in den Triplettzustand befördert.[127] Es gibt Hinweise, dass aufgedampfte Alq₃-Filme eine polykristalline Struktur aufweisen,[104] womit die Fission auch in Alq₃-Filmen möglich ist. Insgesamt kann das Grundzustandsausbleichen in Alq₃ also nach dem folgenden Reaktionsschema ablaufen:[155]



Zur Analyse des Triplett-Generationsprozesses wird der Verlauf der emittierten Intensität während des Pump-Pulses durch numerische Lösung des Differentialgleichungssystem 4.12 modelliert. Dazu wird das Differentialgleichungssystem 4.12 mit der folgenden Substitution in eine vereinfachte Form überführt:

$$\xi_p = \frac{I_{red}}{I_{red} + 1} k_p \quad (p = 1, 2) \quad (4.19)$$

Mit Hilfe des Parameters p kann in der Rechnung zwischen monoexzitonischen ($p=1$) und biexzitonischen ($p=2$) Prozessen unterschieden werden. Es wird vereinfachend angenommen, das sowohl durch das monoexzitonische Intersystem-Crossing, als auch durch die biexzitonische Singulett-Singulett-Annihilation jeweils ein Singulett- in ein Triplettexziton umgewandelt wird. Auf eine gemischte Behandlung von mono- und biexzitonischen Reaktionen wird zugunsten einer klaren Trennung zwischen beiden Prozessen verzichtet.

Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} d[S]/dt &= -[S]^p \cdot \xi_p + [T_1] \cdot k_T \\ d[T_1]/dt &= +[S]^p \cdot \xi_p - [T_1] \cdot k_T \quad (p = 1, 2) \end{aligned} \quad (4.20)$$

Im linearen Fall $p = 1$ kann das Differentialgleichungssystem durch ein Eigenwertproblem analytisch gelöst werden. Für $p = 2$ gestaltet sich die Lösung dagegen etwas aufwendiger.[120] Das Differentialgleichungssystem 4.20 wird daher einheitlich durch numerische Integration gelöst.

Mithilfe des Differentialgleichungssystems 4.20 wird eine Kurvenanpassung an den experimentellen ermittelten Verlauf der Intensität während des Pump-Pulses im aufgedampften Alq₃-Film und im Alq₃-Polymerverguss vorgenommen (vgl. Abbildungen 4.27 und 4.28). Auf diese Weise wird der Parameter ξ_p und die Lebenszeit $\tau_p = k_T^{-1}$ mit der Methode kleinster Fehlerquadrate numerisch für den Polymerverguss (monoexzitonisch mit $p=1$) und den ausgedampften Film (biexzitonisch mit $p=2$) ermittelt.

Die Kurvenanpassungen für den aufgedampften Alq₃-Film bei einer Temperatur von 10K und den vier verschiedenen Anregungsintensitäten werden in Abbildung 4.27 durch die durchgezogenen Linien zusammen mit den ermittelten Parametern dargestellt.

Der Intensitätsverlauf während des Grundzustandsausbleichens kann durch das Differentialgleichungssystem 4.20 unter Annahme eines biexzitonischen Prozesses ($p=2$) gut wiedergegeben werden. Bei höheren Anregungsintensitäten ergeben sich leichte Abweichungen zwischen den experimentellen Daten und dem numerisch ermittelten Verlauf.

Gemäß den Gleichungen 4.11 und 4.19 nimmt die Anregungsintensität mit wachsenden ξ -Parameter zu. Dieser Zusammenhang wird durch die Kurvenanpassung wiedergegeben. Bei schwacher Anregungsintensität liegt die mit

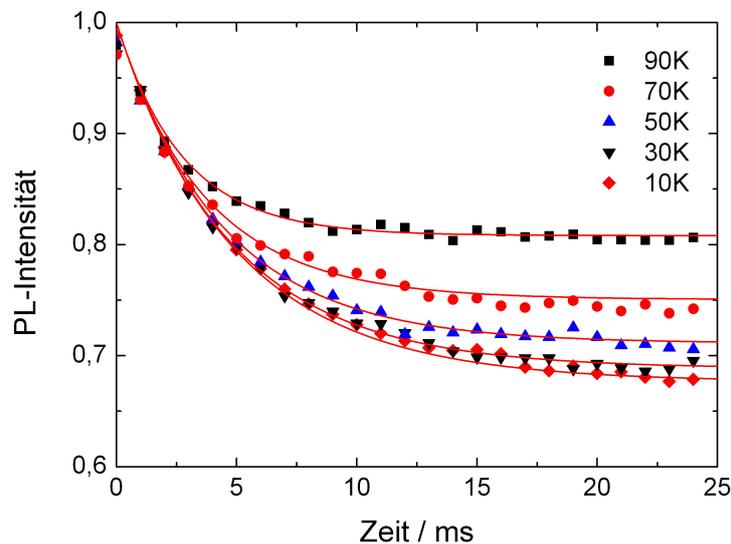


Abbildung 4.29: Transienten des Fluoreszenzsignals des aufgedampften Alq₃-Films während der optischen Anregung bei einer Wellenlänge von 441.6 nm, aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen.

der biexponentiellen Kurvenanpassung ermittelte Lebenszeit dicht an der ermittelten Lebenszeit aus dem Pump-Probe Experiment. Allerdings nimmt mit wachsender Anregungsintensität die ermittelte Lebenszeit deutlich ab. Die Abnahme in der Lebenszeit kann auf unterschiedliche Weise gedeutet werden. Zum einen führt die wachsende Anregungsintensität zu einem erheblichen Wärmeeintrag in den Film und damit zu einer erhöhten Temperatur innerhalb des Messortes. Die erhöhte Temperatur am Messort führt, wie zuvor gezeigt, zu einer reduzierten Lebenszeit des Triplettzustands. Zudem nimmt mit wachsender Anregungsintensität die Singulettexzitonendichte am Messort zu. In diesem Bereich kann ein Annihilationsprozess zwischen

Triplet- und Singulettexzitonen als zusätzlicher Zerfallskanal zu einer kleineren Triplettlebenszeit führen.

Abbildung 4.28 zeigt den zeitlichen Verlauf der emittierten Intensität von 10 Gew.-% Alq₃ in einer PMMA-Matrix bei einer Temperatur von 10K und zwei verschiedenen Anregungsintensitäten. Die Kurvenanpassungen werden für den monoexzitonischen (p=1) Prozess zusammen mit den ermittelten Parametern in die Abbildung eingepflegt. Die Kurvenanpassungen führen für beide Intensitäten zu einer sehr guten Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

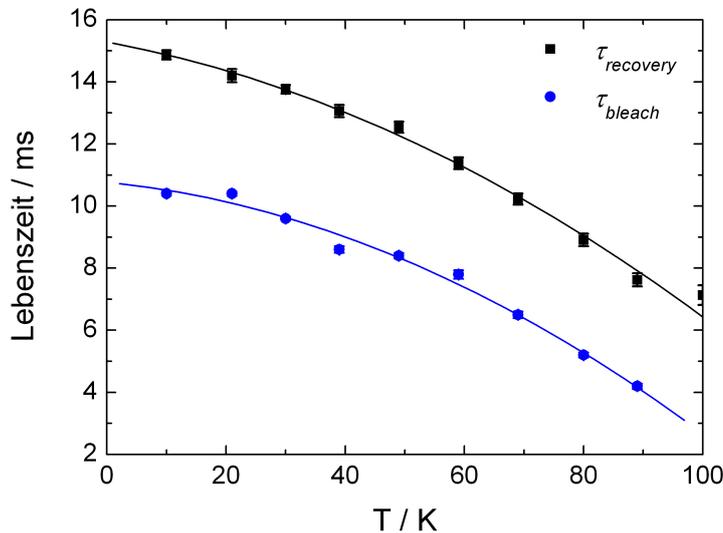


Abbildung 4.30: Numerisch ermittelte Lebenszeiten τ_{bleach} während des Grundzustandsausbleichens im Vergleich zu den Lebenszeiten τ_{recovery} zur Erholung des Grundzustands.

Bei der schwächeren Anregungsintensität ergeben sich Lebenszeiten, die sehr dicht an den experimentell ermittelten Lebenszeiten aus dem Pump-Probe Experiment heranreichen. Analog zum aufgedampften Alq₃-Film nimmt die Lebenszeit des Triplettzustands mit zunehmender Anregungsintensität ab. Wieder kann diese Beobachtung auf einen wachsenden Wärmeeintrag mit zunehmender Anregungsintensität zurückgeführt werden. Im Vergleich zum Alq₃-Film ist bei gleicher Anregungsintensität ihr Einfluss wesentlich geringer. Daher kann die Lebenszeit des Triplettzustands nur bei niedrigen Anregungsintensitäten aus dem Verlauf der Intensität während Grundzustands-

ausbleichen durch das Differentialgleichungssystem 4.20 ermittelt werden. Abschließend soll die Temperaturabhängigkeit der Lebenszeit des Triplettzustands während dem Grundzustandsausbleichen ermittelt werden. Abbildung 4.29 zeigt den Verlauf der Intensität während des Grundzustandsausbleichens zusammen mit den Kurvenanpassungen unter Annahme eines biexzitonischen Reaktionsprozesses ($p=2$). Der experimentelle Intensitätsverlauf wird über den gesamten Temperaturbereich sehr gut durch die Kurvenanpassung wiedergegeben. In Abbildung 4.30 werden die durch die Kurvenanpassung in Abbildung 4.29 ermittelten Lebenszeiten mit den Lebenszeiten zur Erholung des Grundzustands aus Abbildung 4.25 verglichen. Der Verlauf der beiden Lebenszeiten τ_{bleach} während des Grundzustandsausbleichens und $\tau_{recovery}$ zur Erholung des Grundzustands zeigen einen ähnlichen, jedoch zeitlich parallel verschobenen Kurvenverlauf. Während des Grundzustandsausbleichens liegt die Lebenszeit, wahrscheinlich aufgrund des eingebrachten Wärmebeitrags, ca. 4 ms unter der charakteristischen Zeit zur Erholung des Grundzustands. Die Ähnlichkeit im Verlauf der Lebenszeiten als Funktion der Temperatur ist ein Hinweis, dass der Triplettzustand während des Grundzustandsausbleichens durch eine Singulett–Singulett–Annihilation bevölkert wird.

Zusammenfassend kann gezeigt werden, dass ein *dunkler* Triplettzustand in molekularen Alq₃-Filmen infolge einer Singulett–Singulett–Annihilation bevölkert wird. Dieser *dunkle* Triplettzustand grenzt sich durch seine kinetischen Eigenschaften vom Triplettzustand, der in molekularen Alq₃-Filmen zur Phosphoreszenz führt, ab. Der beobachtete Umwandlungsprozess stellt einen neuen fundamentalen Zerfallskanal dar und hat weitreichende Konsequenzen für die Funktionsweise organischer lichtemittierender Halbleiterbauelemente, insbesondere für mögliche Laseranwendungen. Die Bevölkering des entdeckten *dunklen* Zustands kann möglicherweise zu einer Degradation des organischen Materials und damit zu Alterung des organischen Halbleiterbauteils beitragen, sowie die Effizienz des Bauteils herabsetzen.

4.4 Phosphoreszenz von $\text{Alq}_3:\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Mischsystemen

Wie in den vorangehenden Kapiteln thematisiert, kann sich der langlebige Triplettzustands negativ auf die Effizienz und Lebensdauer einer organischen Leuchtdiode auswirken. Für das Verständnis der kinetischen Prozesse in organischen Halbleitern ist daher neben der Charakterisierung des Singulettzustands, die Kenntnis der Triplett-Energie und Lebensdauer von besonderem Interesse.

Die exakte Bestimmung der Triplett-Energie und der Phosphoreszenz-Lebensdauer von schwach phosphoreszierenden Materialien wie Alq_3 stellt hohe Anforderungen an die Sensitivität des experimentellen Messaufbaus. In

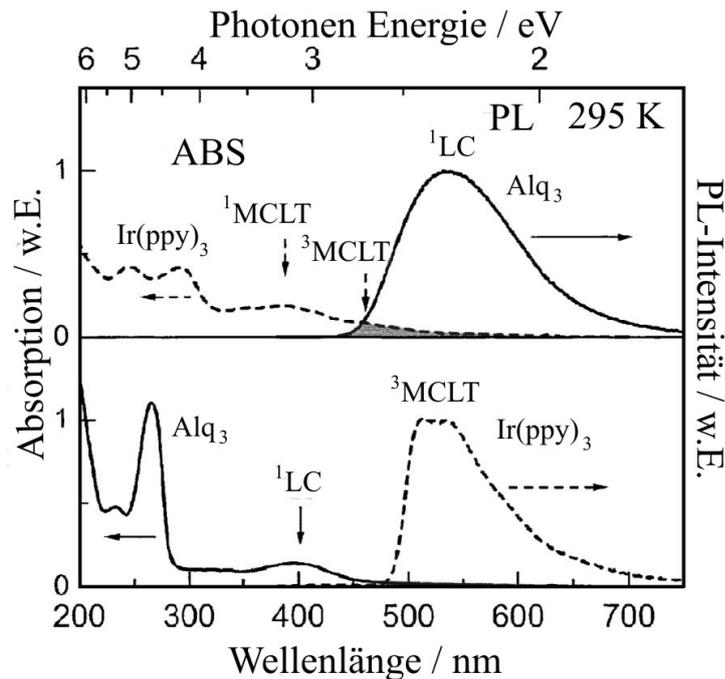


Abbildung 4.31: Absorptions- und Emissionsspektren von Alq_3 und $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ bei Raumtemperatur (nach [8]).

der jüngsten Vergangenheit wurden daher verschiedene Methoden entwickelt, um die Untersuchung der Phosphoreszenz von Materialien zu erleichtern. So kann der Analyt in eine schweratomhaltige Matrix wie z.B. Ethyliodid eingebettet werden, welche das Intersystem-Crossing ($S_1 \rightarrow T_1$) sowie die Phosphoreszenz ($T_1 \rightarrow S_0$) verstärkt (sog. Schweratomeffekt).[7] Mit dieser Methode fand Burrows et al. einen Wert von $2.17 \pm 0.1 \text{ eV}$ [110] für die

Triplett-Energie in Alq_3 und liegt damit Nahe an dem von Martin et al. angegebenen Wert von 2.13 eV [111] aus zeitabhängigen Dichtefunktional-Rechnungen. Die Lebenszeit von Alq_3 in Ethyliodid bei einer Temperatur von 77K wurde von Burrows et al. zu weniger als $50 \mu\text{s}$ angegeben.[110] Dieser Wert steht im starken Widerspruch zu der von Cölle et al. ermittelten Lebenszeit von ca. 7ms für 77K .

Eine verwandte Methode zur Ermittlung der Tripletenergie wurde von Goushi et al. vorgeschlagen. Darin wurde TPD mit $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ dotiert. Hier ist die Tripletenergie des Phenylpyridin Komplexes $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ größer als die des TPD Moleküls, so dass ein Dexter-Energietransfer vom T_1 -Zustand des $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ auf den T_1 -Zustand des TPD Moleküls stattfinden kann.[112] Diese

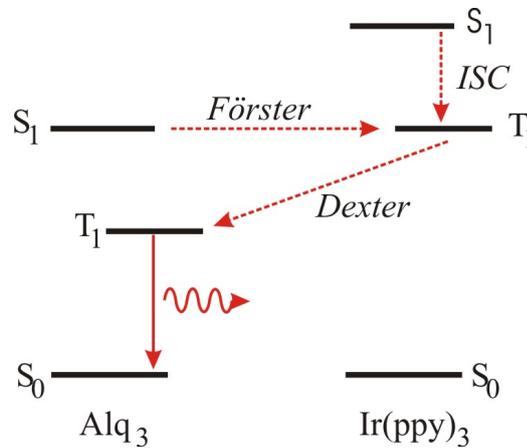


Abbildung 4.32: Energieniveaus des angeregten Singulett- und Tripletzustands (S_1 und T_1) und des Grundzustands (S_0).

Methode wurde von Tanaka et al. [8, 113] verwendet um die Tripletenergie von Alq_3 zu bestimmen. Dazu wurden Alq_3 und $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ in verschiedenen Verhältnissen zueinander koverdampft. Es wurden unabhängig von der $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Konzentration eine Triplet-Energie von 2.0eV ermittelt, was nahe am theoretisch ermittelten Wert liegt.[111] Die Lebenszeiten für das Mischsystem $\text{Alq}_3:\text{Ir}(\text{ppy})_3$ wurden mit 4.5 ms bei 8K bis $5.2 \mu\text{s}$ für 295K angegeben. Damit liegen die für den Temperaturbereich von 8K bis 100K von Tanaka et al. angegebenen Lebenszeiten für den aufgedampften Alq_3 -Film ca. 50% unter den Werten von Cölle et al. [106] und den in dieser Arbeit ermittelten Werten.

Im Folgenden wird der von Tanaka et al. vorgeschlagene Mechanismus zur sensibilisierten Phosphoreszenz vorgestellt. Nach der optischen Anregung durch einen Lichtpuls werden S_1 -Zustände des Alq_3 und des $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Moleküls erzeugt. Ein Teil der S_1 -Zustände im Alq_3 geht durch spontane

Fluoreszenz oder nicht strahlende Deaktivierung in den Grundzustand S_0 über. In der Abbildung 4.31 werden die Absorptions- und die Emissionsspektren reiner Schichten aus AlQ_3 und $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ miteinander verglichen.

Beim elektronischen Übergang in den Triplettzustand in $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ geht ein Elektron aus der d-Schale des Zentralmetallatoms auf einen Liganden über (3^{MLCT}). Der grauschraffierte Bereich kennzeichnet den spektralen Überlapp zwischen dem $S_1 \rightarrow S_0$ Fluoreszenzband des Liganden-zentrierten (1^{LC}) AlQ_3 -Singulettexzitons mit der $S_0 \rightarrow T_1$ Absorptionsbande des 3^{MLCT} des $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ Triplettexzitons. Der spektrale Überlapp ist wesentlich größer als der Überlapp zwischen der $T_1 \rightarrow S_0$ Phosphoreszenzbande des 3^{MLCT} -Zustands im $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ und dem $S_0 \rightarrow S_1$ Absorptionsband des 1^{LC} im AlQ_3 . Zum einen kann also ein langreichweitiger Förster-Energieübertrag durch Dipol-Dipol-Kopplung ausgehend vom S_1 -Zustand des AlQ_3 zum T_1 -Zustand des $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ablaufen. Auf der anderen Seite kann aufgrund des geringen spektralen Überlapps ein Förster-Energietransfer vom T_1 -Zustand des $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ zum S_1 -Zustand des AlQ_3 ausgeschlossen werden. Ebenso kann ein Energieübertrag ausgehend vom S_1 -Zustand des AlQ_3 zum S_1 -Zustand des $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ausgeschlossen werden.

In phosphoreszierenden Materialien wie $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ führt ein ausgeprägtes Intersystem-Crossing zu einer Umwandlung nahezu aller Singulett- in Triplettexzitonen, was zu einer Akkumulation von Molekülen im Triplettzustand führt.[152] Für das Mischsystem $\text{AlQ}_3:\text{Ir}(\text{ppy})_3$ kann jedoch keine Phosphoreszenz $T_1 \rightarrow S_0$ aus dem $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ nachgewiesen werden. Diese Beobachtung lässt den Schluss eines effizienten Dexter-Energieübertrags vom T_1 -Zustand des $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ auf den T_1 -Zustand des AlQ_3 zu (vgl. Abbildung 4.32).

Im Zusammenhang mit dem verhältnismäßig kleinen Überlappintegral zwischen dem $S_1 \rightarrow S_0$ Übergang des 1^{LC} im AlQ_3 und dem $S_0 \rightarrow T_1$ Übergang des 3^{MLCT} im $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ und der effizienten Steigerung der Phosphoreszenzintensität im Vergleich zum reinen AlQ_3 -Film stellt sich die Gültigkeit des von Tanaka et al. [8] vorgeschlagenen Modells jedoch in Frage.

Zudem weichen die ermittelten Triplett-Lebenszeiten für AlQ_3 in schweratomhaltigen Matrizen bzw. Mischsystemen mit schweratomhaltigen Molekülen deutlich von den für reine Schichten ermittelten Werten aus der Literatur[107] und dieser Arbeit ab.

Aktuell gibt es nur wenige Untersuchungen zur Photophysik von AlQ_3 in Anwesenheit von schweren Atomen. Vor diesem Hintergrund sollen die ermittelten Lebenszeiten für die AlQ_3 -Mischsysteme verifiziert und das ISC in diesem System untersucht werden.

Verifizierung der Lebenszeiten

Durch einen Vergleich der Lebenszeiten im Mischsystem und des reinen Alq_3 -Films soll der Schweratomeffekt von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ auf den Zerfall des T_1 -Zustands im Alq_3 untersucht werden. Dazu werden durch thermisches Koverdampfen im Vakuum $\text{Alq}_3:\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (5 Gew.-%)-Mischfilme hergestellt. Abbildung 4.33 zeigt das Fluoreszenznachleuchten der Probe nach pulsartiger Anregung.

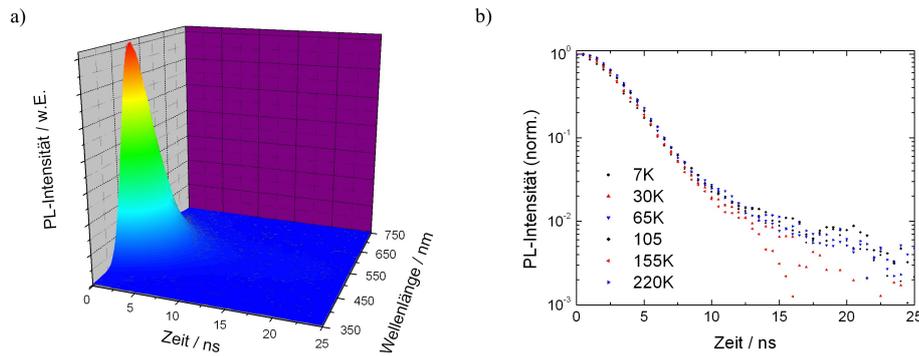


Abbildung 4.33: a) Zeitaufgelöstes Spektrum der spontanen Fluoreszenz, aufgenommen bei einer Temperatur von 7K, b) Transienten der spontanen Fluoreszenz entlang einer festen Wellenlänge von 520 nm für verschiedene Temperaturen.

Die Transiente für die spontane Fluoreszenz besitzt bei sämtlichen Temperaturen zwei deutlich von einander verschiedene Steigungen. Das anfänglich starke Abklingen der Transienten kann auf dem Nachleuchten des anregenden N_2 -Laserpulses und einer Singulett-Singulett-Annihilation bei hohen Exzitonendichten beruhen und wird daher nicht weiter ausgewertet. Eine Kurvenanpassung im weniger steilen Bereich der Transienten ergibt eine Lebenszeit von 12 ns. Dieses Ergebnis stimmt mit der durch Tanaka[8] ermittelten Fluoreszenzlebenszeit für das $\text{Alq}_3:\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (10 Gew.-%) Mischsystem überein. Die Lebenszeit von 12 ns ergibt sich aus einer Überlagerung verschiedener Zerfallsprozesse:

$$\tau_s = \frac{1}{k_r + k_{nr} + k_{ISC} + k_{FET}} \quad (4.21)$$

Hierin bezeichnen k_r und k_{nr} die Ratenkonstante für den strahlenden und nichtstrahlenden Zerfall, k_{ISC} die Intersystem-Crossing-Rate und k_{FET} die Rate für den Förster-Energietransfer in den T_1 -Zustand des $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. Im Vergleich zum reinen Film ist die Lebenszeit des Mischsystems stark reduziert.

Dies wurde in der Literatur mit einem zusätzlichen Zerfallskanal über einen Förster-Energietransfers begründet.[8] Alternativ kann es in der Umgebung des Schwermetallkomplexes zu einer erhöhten Ratenkonstante für das Intersystem-Crossing vom Singulett- in den Triplettzustand des AlQ_3 vorliegen.

Abbildung 4.34 zeigt das Photolumineszenzsignal in einem zeitlichen Abstand von mehreren 100 μs nach der optischen Anregung. Das Spektrum zeigt

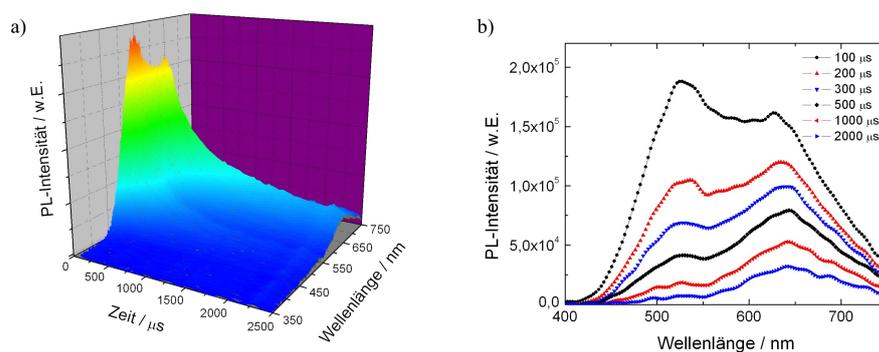


Abbildung 4.34: a) Transienter Verlauf der verzögerten Fluoreszenz und Phosphoreszenz im ms-Bereich nach der optischen Anregung aufgenommen bei einer Temperatur von 7K und b) Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten nach der optischen Anregung.

zwei deutlich voneinander getrennte Emissionsbanden mit Spitzenwellenlängen bei 525 nm und 650 nm. Die kurzwellige Bande kann der verzögerten Fluoreszenz und die langwellige Bande der Phosphoreszenz zugeordnet werden. Wie zu erwarten, fällt die verzögerte Fluoreszenz wesentlich rascher ab als die Phosphoreszenz. Dieser Sachverhalt deutet auf einen sehr effizienten Annihilationseffekt hin.

In Abbildung 4.35 a) und b)) werden die Abklingkurven der verzögerten Fluoreszenz und der Phosphoreszenz entlang fester Wellenlängen von 500 nm und 660 nm dargestellt. So kann eine gegenseitige Beeinflussung der Lebenszeiten durch den spektralen Überlapp der beiden Emissionsbanden von verzögerter Fluoreszenz und Phosphoreszenz minimiert werden.

Für die Ermittlung der Lebenszeit für die verzögerte Fluoreszenz und die Phosphoreszenz wird ein biexponentielles Abklingverhalten angenommen. Die ermittelten Lebenszeiten können der nachfolgenden Abbildung 4.36 entnommen werden. In Abbildung 4.35 wird der kurzlebige, von einer Triplett-Triplett-Annihilation herrührenden Zerfall, für die Bestimmung der Lebenszeiten für die verzögerte Fluoreszenz und die Phosphoreszenz nicht analysiert.

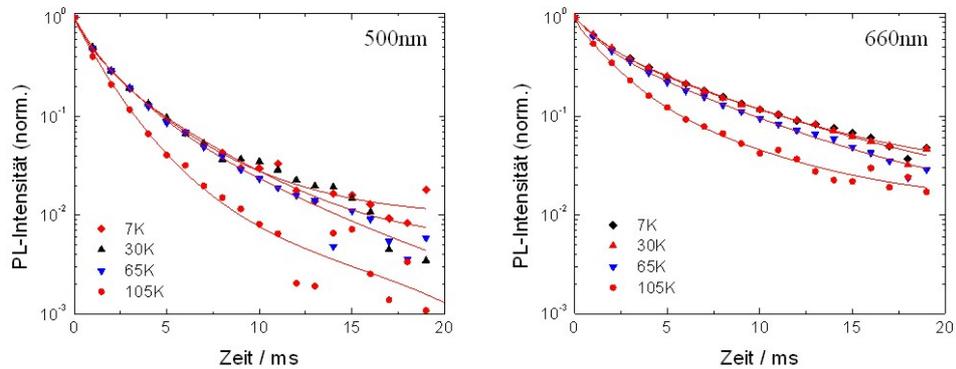


Abbildung 4.35: Transienter Verlauf der Photolumineszenzintensität der verzögerten Fluoreszenz (500 nm) und Phosphoreszenz (660 nm) aufgenommen bei einer Temperatur von 7K.

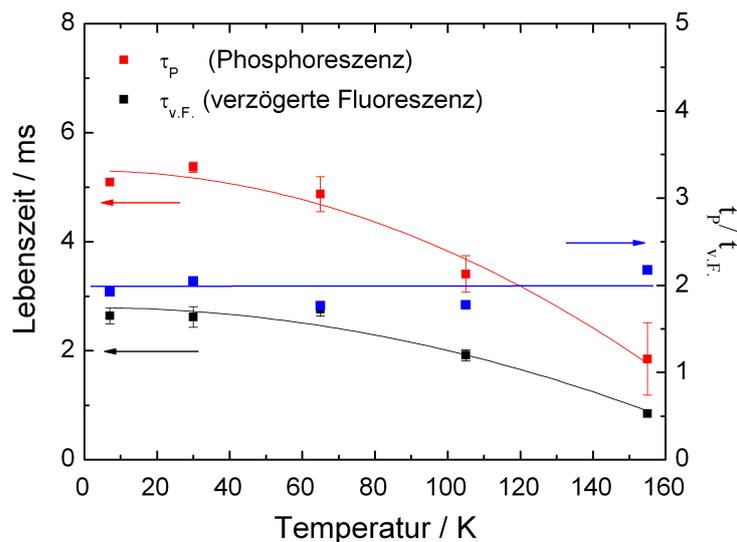


Abbildung 4.36: Verzögerte Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Lebenszeiten im Alq_3 -Film mit 5 Gew.-% $Ir(ppy)_3$. Das Verhältnis zwischen den Lebenszeiten entspricht näherungsweise einem Wert von zwei.

Aufgrund der schwachen Intensität der verzögerten Fluoreszenz als auch der Phosphoreszenz kann die Lebenszeiten nur bis zu einer Temperatur von

100K ermittelt werden. In diesem Temperaturbereich ist eine gegenüber dem reinen AlQ_3 -Film deutlich verkürzte Triplettlebenszeit auffällig. Bei einer Temperatur von 7K wird eine Phosphoreszenz-Lebenszeit von ca. 5ms für das Mischsystem ermittelt, in Übereinstimmung mit Daten aus der Literatur.[8]

Es ist daher zweifelhaft, ob die intrinsische Phosphoreszenz-Lebenszeit von AlQ_3 ermittelt wurde. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, dass AlQ_3 in der Umgebung schwereratomhaltiger Moleküle eine verringerte Triplett-Lebensdauer besitzt. Dies lässt sich zurückführen auf einen Einfluss des Schwermetalls auf das AlQ_3 . [114]

Die Lebenszeit der verzögerten Fluoreszenz sollte wie im reinen Film ungefähr halb so groß sein wie die Lebenszeit der Phosphoreszenz. Tanaka et al. konnten aufgrund der ermittelten Lebenszeit von unter $200\mu\text{s}$ [8] für die verzögerte Fluoreszenz dieses Verhältnis nicht nachweisen. In den hier durchgeführten Messungen wird dieses Lebenszeitverhältnis wie im reinen AlQ_3 -Filme auch für das Mischsystem gut wiedergeben (siehe Abbildung 4.36, blaue Gerade). Eine mögliche Erklärung stellen die unterschiedlichen Konzentrationen von 5 Gew.-% $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ in AlQ_3 in dieser Arbeit und 10 Gew.-% $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ in der Arbeit von Tanaka et al.[8] dar. Zudem können voneinander abweichende Reinheitsgrade des verwendeten organischen Materials als Erklärung nicht ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend zeigen die vergleichenden Messungen an reinen und $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -versetzten AlQ_3 -Filmen, dass die Dotierung zu einer deutlichen Intensivierung der Phosphoreszenz führt. Die Dotierung von schwach phosphoreszierenden Materialien mit Schwermetallkomplexen kann zur Bestimmung von Triplett-Energien eingesetzt werden. Diese Beobachtung kann entweder, wie von Tanaka et al. vorgeschlagen, durch den Mechanismus der sensibilisierten Phosphoreszenz oder ein verstärktes Intersystem-Crossing im AlQ_3 in Anwesenheit des Schwermetallkomplexes erklärt werden.

Bei der Messung der Phosphoreszenz-Lebenszeiten ergeben sich, wie Abbildung 4.37 zu entnehmen ist, deutliche Unterschiede zwischen dem reinen und dem dotierten Film. So führt die Dotierung von AlQ_3 mit dem Phenylpyridinkomplex $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ zu einer Reduktion der Phosphoreszenzlebenszeit um fast 50%. Diese Beobachtung kann durch das Modell der sensibilisierten Phosphoreszenz nicht erklärt werden und deutet darauf hin, dass Schwermetallkomplexe in der molekularen Nachbarschaft zum AlQ_3 Auswirkungen auf die Übergangsratenkonstanten zwischen dem Singulett- und dem Triplettzustand haben. Der mit dem Schwermetallkomplex verbundene Schweratomeffekt erklärt sowohl die intensive Phosphoreszenz des Dotiersystems infolge eines verstärkten Intersystem-Crossings als auch die verkürzte Phosphoreszenzlebenszeit durch eine Erhöhung der strahlenden Übergangsrate vom Triplett- zum Grundzustand.

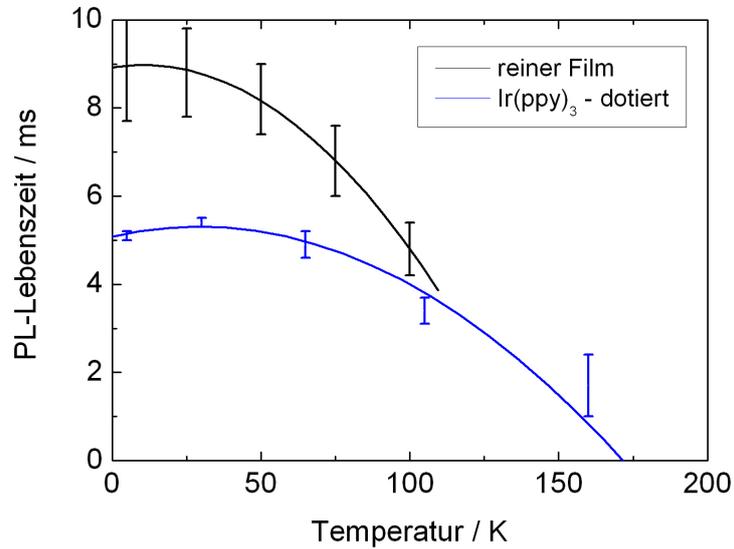


Abbildung 4.37: Vergleich der Phosphoreszenzlebenszeiten des reinen und des Ir(ppy)₃ dotierten Alq₃-Films als Funktion der Temperatur.

Bei Temperaturen um 100 K ist in Abbildung 4.37 eine Annäherung zwischen den Phosphoreszenzlebenszeiten des reinen und des dotierten Films zu erkennen. Es ist anzunehmen, dass in diesem Temperaturbereich eine konkurrierende thermische Deaktivierung über den beobachteten Schwermetallatomeffekt dominiert.

Kapitel 5

Lichtextraktion aus organischen Leuchtdioden

5.1 Grundlagen zur Lichtextraktion aus planaren Vielschichtsystemen

Die Emissionscharakteristik des einzelnen Moleküls entspricht weitgehend der des Hertzschen Dipols. Dagegen ergibt sich im unendlich ausgedehnten Medium mit isotrop orientierten Molekülen eine homogene Abstrahlung in alle Raumrichtungen. Werden die Moleküle in eine dünne Schicht eingebettet, so kommt es an den Grenzflächen zu Reflexionen des emittierten Lichts und Interferenzeffekte beeinflussen das Abstrahlverhalten der Moleküle.

Typischerweise ist die emittierende Schicht Teil eines Vielschichtsystems. Bei einer Modellierung der Lichtemission müssen daher Vielfachreflexionen und Interferenzeffekte innerhalb des Vielschichtsystems berücksichtigt werden. Die unterschiedlichen Vorgehensweisen bei der Modellierung können den folgenden drei Modellgruppen zugeordnet werden:

Interferenzmodelle: Ausgehend von den optischen Eigenschaften des gesamten Schichtsystems (Reflektivität, Transmissions- und Absorptionsgrad) werden Rückschlüsse auf seine Emissionseigenschaften getroffen.[23, 122, 73]

Dipolmodelle: Die strahlenden Moleküle innerhalb eines Vielschichtsystems werden als Hertzsche Dipole behandelt. Die Berechnung des elektromagnetischen Fernfelds der Dipole erlaubt, die aus dem Vielschichtsystem abgestrahlte Leistung zu berechnen.[44, 45]

Quantenmechanische Modelle: In der quantenmechanischen Beschreibung des Vielschichtsystems wird das elektromagnetische Feld als Summe von Eigenmoden berechnet. Die Übergangswahrscheinlichkeiten in die einzelnen

Moden werden mit Fermi's goldener Regel ermittelt.[138]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Methoden zur Berechnung der Abstrahlcharakteristik von Vielschichtsystemen entwickelt, die den ersten beiden Gruppen zugeordnet werden können.

Bei den interferometrischen Modellen der Literatur wird zwischen zwei Vorgehensweisen zur Berechnung des Abstrahlverhaltens dünner Schichtsysteme unterschieden: Neher et al. beschreiben eine Methode, bei welcher das Transmissionsverhalten eines Schichtsystems mit dem Emissionsverhalten verglichen wird. Für normale Inzidenz fallen die Transmissionsmaxima in der Auftragung gegen die Wellenlänge mit den Maxima der Emission zusammen.[122] Mit diesem Modell ist man jedoch auf die Berechnung der Lichtemission in Normalrichtung beschränkt. So ergibt sich beispielsweise, bei einem Übergang von einem optisch dichten zu einem optisch dünnen Medium und einem Winkel größer als der Grenzwinkel der Totalreflexion, ein Transmissionsgrad von Null. Die emittierte Intensität kann dagegen einen von Null verschiedenen Wert annehmen. Eine weitere Methode berechnet die Reflektivität einer OLED ohne und mit einer Schicht mit negativem Absorptionsindex, gleichbedeutend einer optischen Verstärkung.[23] Die spektrale Form des Absorptionsindex entspricht dabei dem Photolumineszenzspektrum der Emissionsschicht. Die Reflektivitäten des Vielschichtsystems können mit einem Transfermatrix-Formalismus berechnet werden. Diese Methode kann verwendet werden, um Abschätzungen über den Einfluss der Lage der Emissionszone auf das Emissionsspektrum zu treffen.

Das in dieser Arbeit entwickelte Absorptionsmodell erlaubt die Berechnung der winkel- und wellenlängenabhängigen Emission aus einem dünnen Vielschichtsystem, ohne dass die Lage der Emissionszone spezifiziert werden muss.

5.1.1 Absorptionsmodell

In dieser Arbeit wurde das Absorptionsmodell[73], als eine physikalisch intuitive Methode zur Berechnung von Emissionsspektren lumineszierender Vielschichtsysteme, entwickelt. Es basiert auf der Umkehrbarkeit des Lichtwegs bei der Absorption und Emission des Vielschichtsystems. Im Absorptionsmodell wird zunächst mithilfe des in Kapitel 2.2.3 vorgestellten Transfermatrix-Formalismus die winkel- und wellenlängenabhängige Absorption $A(\lambda, \theta_1)$ des Vielschichtsystems berechnet. Die Berechnung der Absorption erfolgt ausgehend von der Region 1 in Abbildung 5.1, in welche die Abstrahlung erfolgt. An Extremstellen von $A(\lambda, \theta_1)$ für einen gegebenen Satz (λ, θ_1) wird Licht effizient in das Schichtsystem eingekoppelt. Aufgrund der Umkehrbarkeit des

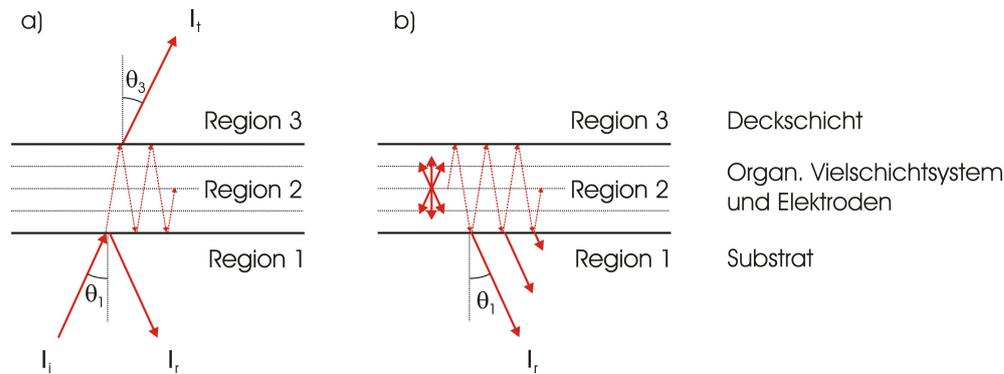


Abbildung 5.1: Zur Erläuterung des Absorptionsmodells.

Lichtwegs sind die Wahrscheinlichkeiten für die Absorption eines einfallenden Photons aus einer äußeren Lichtquelle und die Emission eines Photons aus dem Schichtsystem identisch. Die Abstrahlung aus dem Schichtsystem ergibt sich also aus der Multiplikation der winkel- und wellenlängenabhängigen Absorption $A(\lambda, \theta_1)$ und dem Emissionsspektrum I_0 des Emitters zu:

$$I_{em} = A(\lambda, \theta_1) \cdot I_0(\lambda) \quad (5.1)$$

Die Eingabeparameter für die Berechnung der winkel- und wellenlängenabhängigen Absorption $A(\lambda, \theta_1)$ sind die komplexen Brechungsindizes der einzelnen Schichten. Das Spektrum des Emitters $I_0(\lambda)$ kann durch Photolumineszenzspektroskopie an Proben des Emittermaterials gewonnen werden.

Alternativ kann die winkel- und wellenlängeabhängige Absorption eines Vielschichtsystems experimentell bestimmt werden. Diese Vorgehensweise ist insbesondere dann nützlich, wenn die komplexen Brechungsindizes oder die genauen Schichtdicken der einzelnen Lagen nicht bekannt sind. Das winkel- und wellenlängenabhängige Emissionsspektrum der OLED erhält man durch Multiplikation mit dem Photolumineszenzspektrum des Emitters mit der experimentell ermittelten winkel- und wellenlängenabhängigen Absorption des Vielschichtsystems.

In dieser Arbeit wurde das Absorptionsmodell (ABSCalc) innerhalb einer Maple-Umgebung implementiert. Die Struktur des zu simulierenden Schichtsystems wird in den Kopfzeilen des Programms festgelegt. Die komplexen Brechungsindizes der einzelnen Schichten sowie das Emissionsspektrum werden über ASCII-Dateien eingelesen.

Die im Absorptionsmodell vernachlässigte Position der Emissionszone kann bei der Behandlung von OLEDs mit transparenten Elektroden zu Schwierigkeiten führen. In diesem Fall kann das im folgenden Kapitel beschriebene Dipolmodell angewendet werden. Ein Vergleich von Simulationsergebnissen

des Absorptions- und Dipolmodells zu einem gegebenen Vielschichtsystem, erlaubt den Einfluss der Lage der Emissionszone auf die Emissionscharakteristik zu ermitteln.

5.1.2 Dipolmodell

In diesem Kapitel wird ein Modell zur Beschreibung der spontanen Emission in planaren Vielschichtsystemen vorgestellt. Dieses Modell beschreibt den Einfluss nahegelegener Grenzflächen auf die strahlende Übergangsrate fluoreszierender Moleküle und basiert auf der klassischen Theorie für die Abstrahlung eines oszillierenden elektrischen Dipols. Die Grundlage des Modells lieferte Sommerfeld durch die Analyse elektromagnetischer Strahlung einer Radiosendeanenne oberhalb einer elektrisch leitfähigen Erdoberfläche.[62] Chance et al.[9] erweiterten dieses Verfahren zur Beschreibung von Fluoreszenzexperimenten in optischen Kavitäten.

Das Modell ermöglicht eine quantitative Analyse der verschiedenen Zerfallskanäle, durch welche ein Emittor seine Leistung abstrahlen kann. Dazu gehören die Kopplung an das Fernfeld außerhalb und Moden innerhalb des Vielschichtsystems sowie Absorptionsverluste[65] innerhalb einzelner Schichten. Die emittierenden Moleküle werden gemäß der Natur strahlender molekularer Übergänge als oszillierende elektrische Dipole aufgefasst. Die grundlegenden Annahmen die im Rahmen des Modells getroffen werden, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- (1) Jedes Medium im Vielschichtsystem wird als isotrop angenommen, charakterisiert durch seine dielektrische Permittivität ϵ .
- (2) Das Medium, in welchem sich der Dipol befindet, wird als verlustfrei angenommen (d.h. reelle Permittivität ϵ).
- (3) Bei den Grenzflächen handelt es sich um unendlich ausgedehnte Ebenen.
- (4) Die Wellenlänge λ der Strahlung sowie die Entfernung zwischen Emittor und den einzelnen Grenzflächen ist groß gegen die räumliche Ausdehnung des Dipols (Punktdipolnäherung).
- (5) Der Dipol befindet sich in einem Abstand von $> \lambda/50$ zu Gebieten mit komplexer Permittivität ϵ .

Zudem werden die Medien als nicht magnetisch angenommen. Trotz dieser Einschränkungen, ist das Modell für einen weiten Bereich physikalischer Problemstellungen gültig.

Im Kuhnschen Modell wird der Dipol oberhalb eines planaren metallischen Reflektors [153] als getriebener gedämpfter Oszillator betrachtet. Der Oszillator wird gedämpft durch die Abstrahlung von Leistung und getrieben

durch das an der Metalloberfläche reflektierte elektromagnetische Feld. Dieses Modell lässt sich auf den allgemeinen Fall eines Emitters innerhalb eines Vielschichtsystems erweitern.

Die zeitliche Entwicklung des elektrischen Dipolmoments p kann durch die folgende Differentialgleichung ausgedrückt werden:

$$\frac{d^2}{dt^2}p + \omega^2 p = \frac{e^2}{m} E_R - D_0 \frac{dp}{dt} \quad (5.2)$$

Hierin bezeichnet ω die Oszillatorfrequenz für den ungedämpften Fall, e die Elementarladung, m die effektive Masse des Dipols, E_R das elektrische Feld am Ort des Dipols und D_0 die Übergangsrate (inverse Lebenszeit) im unendlich ausgedehnten isotropen Medium. Das reflektierte Feld und der Dipol oszillieren mit der gleichen Frequenz, so dass eine Lösung die folgende Form hat:

$$p(t) = p_0 \exp[-(i\omega + i\Delta\omega + D/2)t] \quad (5.3)$$

$$E_R(t) = E_0 \exp[-(i\omega + i\Delta\omega + D/2)t] \quad (5.4)$$

mit der Frequenzverschiebung $\Delta\omega$ und der Übergangsrate D in der Umgebung einer Grenzfläche. Einsetzen von Gleichung 5.3 und 5.4 in 5.2 ergibt:

$$\Delta\omega \approx \frac{D^2}{8\omega} - \frac{DD_0}{4\omega} - \frac{e^2}{2p_0 m \omega} \operatorname{Re}(E_0) \quad (5.5)$$

$$D = D_0 + \frac{e^2}{p_0 m \omega} \operatorname{Im}(E_0) \quad (5.6)$$

Die Übergangsrate eines Dipols in einem unendlich ausgedehnten Medium mit dem Brechungsindex n_1 beträgt nach Kuhn[153]:

$$D_0 = \frac{e^2 k_0^3 n_1}{6\pi \epsilon_0 m \omega} \frac{1}{q_0} \quad (5.7)$$

mit der strahlenden Quanteneffizienz des angeregten Zustands q_0 . Mit Gleichung 5.7 lässt sich die Gleichung 5.6 folgendermaßen umstellen:

$$\frac{D}{D_0} = 1 + \frac{6\pi \epsilon_0 q_0}{p_0 k_0^3 n_1} \operatorname{Im}(E_0) \quad (5.8)$$

Um relative Änderungen in der Übergangsrate des Dipols in der unmittelbaren Umgebung von Grenzschichten zu berechnen, muss das reflektierte Feld am Ort des Dipols ermittelt werden. Dazu wird zunächst die Feldverteilung des Emitters im unendlich ausgedehnten Mediums ermittelt.

Feldkomponenten des Emitters im freiem Raum

Im Folgenden wird die Zeitabhängigkeit $\exp(-i\omega t)$ sämtlicher Feldkomponenten als implizit angenommen. Vektorielle Größen werden im Text durch fette Symbole gekennzeichnet.

Die Felder eines oszillierenden Dipols in einem homogenen, isotropen Medium sind zylindersymmetrisch und können durch ein Hertzches Vektorfeld $\mathbf{\Pi}$ dargestellt werden:

$$\mathbf{\Pi} = \frac{\mathbf{p}_0 \exp(ikr)}{4\pi\epsilon_r} \quad (5.9)$$

mit der Wellenzahl $k = 2\pi/\lambda$, dem Dipolmoment \mathbf{p}_0 und dem Abstand r zwischen dem Ort des Dipols und dem Beobachtungspunkt. Bezüglich des Hertzvektors ist das elektrische und das magnetische Feld gegeben durch:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= k^2\mathbf{\Pi} + \Delta \cdot \mathbf{\Pi} \\ \mathbf{H} &= -i\omega\nabla \times \mathbf{\Pi} \end{aligned} \quad (5.10)$$

mit dem Nabla-Operator ∇ und dem Laplace-Operator Δ . Diese Felder erfüllen die Helmholtzgleichung ausgenommen am Ort des Dipols:

$$(\Delta + k^2)\mathbf{\Pi} = 0 \quad (5.11)$$

Gleichung 5.9 kann durch eine Sommerfeldentwicklung bezüglich der Eigenfunktionen von Gleichung 5.11 in zylindrischen Koordinaten dargestellt werden[63]:

$$\mathbf{\Pi} = \frac{\mathbf{p}_0}{4\pi\epsilon_r} \int_0^\infty \frac{k_x}{k_z} J_0(k_x\rho) \exp(ik_z|z|) dk_x \quad (5.12)$$

mit der Besselfunktion 0. Ordnung J_0 , der Tangentialkomponenten des Wellenvektors als Integrationsvariable k_x und der Wellenvektorkomponente entlang der z-Richtung $k_z = (k^2 - k_x^2)^{1/2}$ (vgl. Abbildung 5.2).

Befindet sich der Emitter innerhalb eines Vielschichtsystems, kann das elektromagnetische Randwertproblem durch die Entwicklung des Hertzchen Vektorfeldes nach ebenen Wellen gelöst werden.

Feldkomponenten eines Dipols innerhalb eines Vielschichtsystems

Die Felder eines Dipols innerhalb eines Vielschichtsystems können analog zum Dipol im unendlichen ausgedehnten Medium ermittelt werden. Dieses

beinhaltet die Konstruktion eines Hertzvektors mit dem bekannten Quellenterm aus Gleichung 5.12 und zusätzlicher Terme, welche Reflexion und Transmission an den Grenzflächen zwischen den Regionen 1 und 2 sowie zwischen Regionen 1 und 3 berücksichtigen. Die zusätzlichen Terme stellen eine Erwei-

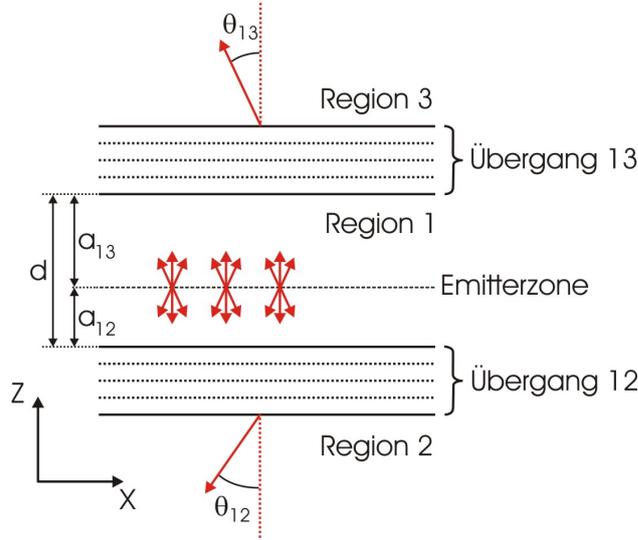


Abbildung 5.2: Zur Erläuterung der Strahlungsdissipation eines Hertzschen Dipols in einem Vielschichtsystem.

terung von Gleichung 5.12 dar, welche als Randbedingung die Kontinuität der Tangentialkomponenten von \mathbf{E} und \mathbf{H} bei $z = a_{13}, -a_{12}$ erfordern.[61] Aus den Gleichungen 5.10 ergeben sich damit die Kontinuitätsbedingungen von $\nabla \cdot \mathbf{\Pi}$, $k^2 \Pi_x$, $k^2 \Pi_z$ sowie $k^2 \partial \Pi_z / \partial z$ an den Grenzflächen. Daraus ergeben sich die Ausdrücke für die beiden orthogonalen Dipolorientierungen, also senkrechte bzw. parallele Orientierung zu den Schichten der Kavität[64, 65, 66].

Für den senkrecht orientierten Dipol erhält man damit den Hertzvektor $\mathbf{\Pi} = (0, 0, \Pi_z)$, mit:

$$\Pi_z = \frac{p_{0z}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1} = \int_0^\infty W(k_x, z) J_0(k_x \rho) dk_x \quad (5.13)$$

und

$$W(k_x, z) = \begin{cases} i \frac{k_x}{k_{z1}} \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} \right)^{1/2} T_{\perp p \uparrow} \exp [ik_{z3} (z - a_{13}) + ik_{z1} a_{13}], & z > a_{13} \\ i \frac{k_x}{k_{z1}} [\exp (ik_{z1} |z|) + R_{\perp p \uparrow} \exp [ik_{z1} (z + 2a_{12})] + R_{\perp p \downarrow} \exp [-ik_{z1} (z - 2a_{13})]], & -a_{12} < z < a_{13} \\ i \frac{k_x}{k_{z1}} \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \right)^{1/2} T_{\perp p \downarrow} \exp [-ik_{z2} (z + a_{12}) + ik_{z1} a_{12}], & z < -a_{12} \end{cases} \quad (5.14)$$

Für den parallel orientierten Dipol gilt $\mathbf{\Pi} = (\Pi_x, 0, \Pi_z)$, mit:

$$\Pi_x = \frac{p_{0x}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1} = \int_0^\infty X(k_x, z) J_0(k_x \rho) dk_x \quad (5.15)$$

$$\Pi_z = \cos \phi \frac{p_{0x}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1} = \int_0^\infty Y(k_x, z) J_0(k_x \rho) dk_x \quad (5.16)$$

$$X(k_x, z) = \begin{cases} i \frac{u}{k_{z1}} \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} \right) T_{\parallel s \uparrow} \exp [ik_{z3}(z - a_{13}) + ik_{z1}t], & z > a_{13} \\ i \frac{k_x}{k_{z1}} [\exp(ik_{z1}|z|) + R_{\parallel s \uparrow} \exp [ik_{z1}(z + 2a_{12})] + R_{\parallel s \downarrow} \exp [-ik_{z1}(z - 2a_{13})]], & -a_{12} < z < a_{13} \\ i \frac{k_x}{k_{z1}} \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \right) T_{\parallel s \downarrow} \exp [-ik_{z2}(z + a_{12}) + ik_{z1}a_{12}], & z < -a_{12} \end{cases} \quad (5.17)$$

und

$$Y(k_x, z) = \begin{cases} \sqrt{\frac{\epsilon_1}{\epsilon_3}} T_{\parallel p \uparrow} \exp [ik_{z3}(z - a_{13}) + ik_{z1}a_{13}], & z > a_{13} \\ (R_{\parallel p \uparrow} - R_{\parallel s \uparrow}) \exp [ik_{z1}(z + 2a_{12})] - (R_{\parallel p \downarrow} - R_{\parallel s \downarrow}) \exp [-ik_{z1}(z - 2a_{13})], & -a_{12} < z < a_{13} \\ \left(-\sqrt{\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}} T_{\parallel s \downarrow} + \frac{k_{z2}}{k_{z1}} \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \right) T_{\parallel s \downarrow} \right) \exp [-ik_{z2}(z + a_{12}) + ik_{z1}t], & z < -a_{12} \end{cases} \quad (5.18)$$

Die Terme T, R und η_i werden im Anhang erläutert und beinhalten die Fresnelkoeffizienten für Transmission und Reflexion $r_{12}, r_{13}, t_{12}, t_{13}$ an den Übergängen von Region 1 nach Region 2 und 3. Wenn mehrere kohärente Schichten durch die Regionen 1,2 und 3 umschlossen werden, können die zugehörigen Fresnelkoeffizienten der Übergänge zwischen den Regionen mit dem Transfermatrix-Formalismus berechnet werden.

Die abgestrahlte Leistung lässt sich mit Gleichung 5.6 und den berechneten Feldern des Dipols im Vielschichtsystem berechnen. Des Weiteren kann die insgesamt abgestrahlte Leistung des Dipols und die abgestrahlte Leistung in die angrenzenden Regionen durch Integration des Poyntingvektors über geeignet gewählte Flächen ermittelt werden.

Einfluss des Vielschichtsystems auf die spontane Emission

Die von einem Dipol innerhalb eines unendlich ausgedehnten Mediums abgegebene Gesamtleistung b_0 kann mit Gleichung 5.7 und dem Zusammenhang $b_0 = D_0 \cdot \hbar\omega$ folgendermaßen berechnet werden:

$$b_0 = \frac{e^2 \hbar k_0^3 n_1}{6\pi\epsilon_0 m} \frac{1}{q_0} \quad (5.19)$$

mit der Quanteneffizienz q_0 des Emitters im unendlich ausgedehnten Medium. Zur Herleitung von Gleichung 5.19 kann alternativ der Poynting-Vektor über eine den Dipol einschließende und in sich geschlossene Fläche integriert werden.

Nach Abbildung 2.7 setzt sich die Übergangsrate D eines Dipols aus einer strahlenden Rate k_r und einer nichtstrahlenden Rate k_{nr} zusammen. Es gilt:

$$D = k_r + k_{nr} \quad (5.20)$$

In der unmittelbaren Umgebung einer oder mehrerer Grenzflächen kommt es zu einer Änderung der Übergangsrate D_0 des unendlich ausgedehnten Mediums. Die aus Reflexion an dielektrischen Grenzflächen resultierende photonische Modendichte wirkt sich am Ort des Dipols auf die strahlende Übergangsrate k_r aus, während k_{nr} konstant bleibt.[35]

Dies kann zu einer Begünstigung des strahlenden gegenüber des nichtstrahlenden Übergangs und damit zu einer erhöhten Quanteneffizienz führen. Änderungen in den Übergangsraten können durch das Verhältnis P_G aus modifizierter Übergangsrate D und der Übergangsrate im unendlich ausgedehnten Medium D_0 bzw. der modifizierten abgegebenen Gesamtleistung b und der abgegebenen Gesamtleistung im unendlich ausgedehnten Medium b_0 ausgedrückt werden. Die Größe P_G ist damit ein Maß für den Einfluss des Vielschichtsystems auf die Übergangsrate des Dipols. Es gilt:

$$P_G = \frac{D}{D_0} = \frac{b}{b_0} = \frac{1}{D_0} (k_{nr} + k_r) \quad (5.21)$$

Für die nichtstrahlende Übergangsrate gilt:

$$k_{nr} = D_0 \cdot (1 - q_0) \quad (5.22)$$

Für die modifizierte strahlende Übergangswahrscheinlichkeit k_r gilt für den Fall isotrop orientierter Dipole:

$$k_r = D_0 \cdot \frac{1}{2} \frac{q_0}{k_1^3} \operatorname{Re} \int_0^\infty \left[\begin{array}{l} k_x^2 (1 + R_{\perp p \uparrow} \exp 2ik_{z1} a_{13} + R_{\perp p \downarrow} \exp 2ik_{z1} a_{12}) \\ + k_1^2 (1 + R_{\parallel s \uparrow} \exp 2ik_{z1} a_{13} + R_{\parallel s \downarrow} \exp 2ik_{z1} a_{12}) \\ + k_{z1}^2 (1 + R_{\parallel p \uparrow} \exp 2ik_{z1} a_{13} + R_{\parallel p \downarrow} \exp 2ik_{z1} a_{12}) \end{array} \right] \frac{k_x}{k_{z1}} dk_x \quad (5.23)$$

Die einzelnen Beiträge zur isotropen Dipolorientierung setzen sich zusammen aus parallelen und senkrechten Orientierungen. Die Dipolorientierungen sind im Integranden innerhalb der eckigen Klammern gegliedert und indiziert durch \parallel und \perp . Für viele physikalische Problemstellungen ist die Annahme einer isotropen Dipolverteilung gültig. In diesem Fall ist die strahlende Lebenszeit groß gegen die Zeit für eine molekulare Umorientierung des Übergangsdipolmomentes.

In der Regel erzeugt die Dipolemission eine polychromatische Strahlung. Also wird die Änderung der Übergangsrate in Gleichung 5.21 eine Funktion der Emissionswellenlänge: $P_G = P_G(\lambda)$. Die Änderung der Übergangsrate $P(\lambda)$ kann dann durch eine spektral gemittelte Übergangsrate $\overline{P_G}$ ersetzt werden.

Zur Berechnung der abgegebenen Leistung eines Dipols mit ausgedehntem Emissionsspektrum $I(\lambda)$ und den spektralen Grenzen a und b gilt dann:

$$\overline{P}_G = \frac{\int_a^b \partial P_G / \partial \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda}{\int_a^b I(\lambda) d\lambda} \quad (5.24)$$

Mit einer modifizierten strahlenden Übergangsrate k_r für den Dipol in der Umgebung von Grenzflächen ist eine Änderung der Wahrscheinlichkeit für eine nichtstrahlende Deaktivierung v verbunden. Es gilt:

$$v = \frac{k_{nr}}{k_{nr} + k_r} = \frac{1 - q_0}{P_G} \quad (5.25)$$

Also ergibt sich für die strahlende Quanteneffizienz q des Dipols in der Umgebung von Grenzflächen:

$$q = \frac{P_G + q_0 - 1}{P_G} \quad (5.26)$$

Mit den Gleichungen 5.21 und 5.26 kann durch eine stückweise Integration der strahlenden Übergangsrate k_r über k_x in Gleichung 5.23 der dissipierte Bruchteil der Leistung in die verschiedenen optischen Kanäle berechnet werden. Die abgestrahlte Leistung lässt sich folgenden Bereichen zuordnen:

$$\begin{aligned} k_x &= 0 \dots n_{3,2}k_0 && \text{Raummoden} \\ &= n_{3,2}k_0 \dots n_1k_0 && \text{Wellenleitermoden} \\ &= n_1k_0 \dots \infty && \text{evaneszente Moden} \end{aligned} \quad (5.27)$$

mit dem jeweils kleineren Brechungsindex $n_{2,3}$ in den Regionen 2 und 3, n_1 dem Brechungsindex in der Region 1 und dem Vakuumwellenvektor k_0 .

Abgestrahlte Leistung

Ausgehend von Region 1 in Abbildung 5.2 passieren Raummoden die Übergänge 12 und 13 und erreichen die Regionen 2 und 3. Beim Passieren der Übergänge 12 und 13 kann ein Teil der emittierten Strahlung reflektiert bzw. absorbiert werden. Mit den bekannten elektrischen Feldern in den Regionen 2 und 3 kann die aus dem Vielschichtsystem abgestrahlte Leistung $b_{1 \rightarrow 2}$ und $b_{1 \rightarrow 3}$ durch die Berechnung des Poynting-Vektors ermittelt werden (vgl. Abbildung 5.2). Die Abstrahlung aus dem Schichtsystem setzt voraus, dass die angrenzenden Regionen 2 und 3 absorptionsfrei sind.

Die Integration des Poynting-Vektor über eine Fläche F ist gleich dem Leistungsfluss S durch F :

$$dS = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \int_F (\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*) \cdot \mathbf{n}_f df \quad (5.28)$$

mit dem Flächeninkrement df und seinem Einheitsnormalenvektor \mathbf{n}_f . Ausgehend von einer isotropen Verteilung von Dipolen lässt sich eine auf die abgestrahlte Leistung b_0 aus der grenzflächenfreien Situation normierte in Region 2 abgestrahlte Leistung $P_{1 \rightarrow 2}$ berechnen:

$$\begin{aligned} P_{1 \rightarrow 2} &= \frac{b_{1 \rightarrow 2}}{b_0} \quad (5.29) \\ &= \frac{q_0}{4k_1^3} \int_0^{k_2} k_x k_{z2} \left(k_1^2 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \left| \frac{T_{\parallel s \downarrow}}{k_{z1}} \exp ik_{z1} a_{12} \right|^2 + |T_{\parallel p \downarrow} \exp ik_{z1} a_{12}|^2 + k_x^2 \left| \frac{T_{\perp p \downarrow}}{k_{z1}} \exp ik_{z1} a_{12} \right|^2 \right) dk_x \end{aligned}$$

für die normierte in die Region 3 abgestrahlte Leistung ergibt sich entsprechend:

$$\begin{aligned} P_{1 \rightarrow 3} &= \frac{b_{1 \rightarrow 3}}{b_0} \quad (5.30) \\ &= \frac{q_0}{4k_1^3} \int_0^{k_3} k_x k_{z3} \left(k_1^2 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} \left| \frac{T_{\parallel s \uparrow}}{k_{z1}} \exp ik_{z1} a_{13} \right|^2 + |T_{\parallel p \uparrow} \exp ik_{z1} a_{13}|^2 + k_x^2 \left| \frac{T_{\perp p \uparrow}}{k_{z1}} \exp ik_{z1} a_{13} \right|^2 \right) dk_x \end{aligned}$$

Die Größen $T_{\parallel, \perp, p, s, \downarrow, \uparrow}$ werden im Anhang definiert. Sie beinhalten die Transmissionskoeffizienten des Schichtsystems zum angrenzenden halbbunendlichen Medium. Die Extraktionseffizienzen η_{12} und η_{13} für die Abstrahlung in die Regionen 2 und 3 ergeben sich aus dem Verhältnis der abgestrahlten Leistungen $b_{1 \rightarrow 2}$ und $b_{1 \rightarrow 3}$ und der vom Dipol abgegebenen Gesamtleistung b :

$$\eta_{1 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 3} = \frac{b_{1 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 3}}{b} = \frac{P_{1 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 3}}{P_G} \quad (5.31)$$

Insgesamt beträgt damit die Extraktionseffizienz des Bauteils η_{out} :

$$\eta_{out} = \frac{P_{1 \rightarrow 2} + P_{1 \rightarrow 3}}{P_G} \quad (5.32)$$

Bei der Berechnung der Extraktionseffizienz für polychromatische Emittoren muss daher das Emissionsspektrum analog zu Gleichung 5.24 berücksichtigt werden.

Gleichungen 5.29 und 5.30 eignen sich für die Berechnung von OLED-Emissionsspektren. Dabei kann die Integrationsvariable k_x durch die Abstrahlwinkel θ_{12} und θ_{13} (vgl. Abbildung 5.2) bezüglich der Substratnormalen substituiert werden:

$$\frac{b_{12, 13}}{b_0} = \frac{q_0}{4} \int_0^{\pi/2} F(k_x) \sin \theta_{12, 13} d\theta_{12, 13} \quad (5.33)$$

wobei $F(k_x) \sin \theta_{12,13}$ die in einem durch den Winkel $\theta_{12,13}$ bestimmten Raumwinkel in die Regionen 2 und 3 abgestrahlte Leistung $F(k_x) = F_s(k_x) + F_p(k_x)$ entspricht. Für die abgestrahlten s- und p-polarisierten Spektren gilt:

$$F_s(k_x) = \frac{k_{2,3} k_{z2,z3}^2}{k_1^3} \left(k_1^2 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_{2,3}} \left| \frac{T_{\parallel s}}{k_{z1}} \exp i k_{z1} a_{12}, a_{13} \right|^2 \right) \quad (5.34)$$

$$F_p(k_x) = \frac{k_{2,3} k_{z2,z3}^2}{k_1^3} \left(\left| T_{\parallel p} \exp i k_{z1} a_{12}, a_{13} \right|^2 + k_x^2 \left| \frac{T_{\parallel p}}{k_{z1}} \exp i k_{z1} a_{12}, a_{13} \right|^2 \right) \quad (5.35)$$

Programm zur Berechnung der dissipierten optischen Leistung in Vielschichtsystem

In dieser Arbeit wurde in einer Maple-Umgebung das Programm *Power Dissipation Calculator* (PDCalc) entwickelt, welches neben der Berechnung der Abstrahlcharakteristik aus kohärenten Vielschichtsystemen, die Quantifizierung von optischen Verlustkanälen wie die Kopplung an Wellenleitermoden und Oberflächenplasmonen erlaubt. Damit ist es möglich Extraktionseffizienzen für die Lichtauskopplung aus Dünnschichtsystemen zu berechnen. Abbildung 5.3 erläutert anhand eines Blockdiagramms die Funktionsweise von PDCalc.

Die Eingabeparameter von PDCalc sind die spektralen komplexen Brechungsindizes und die Schichtdicken des Dünnschichtsystems. Daraus werden mit einem Transfermatrix-Formalismus die Fresnelkoeffizienten für den Übergang von Region 1 in die Regionen 2 und 3 (vgl. Abbildung 5.2) berechnet. Gemäß den Gleichungen 5.21, 5.29 und 5.30 wird die insgesamt vom Dipol abgegebene Leistung, sowie die in die Regionen 2 und 3 abgestrahlte Leistung ermittelt. Die abgegebene Leistung wird dabei mit dem Emissionsspektrum der emittierenden Schicht spektral gewichtet. Die stückweise Integration dieser Gleichungen ermöglicht die Quantifizierung der abgestrahlten Leistung, der Transmissionsverluste bei der Abstrahlung sowie die Verlustkopplung an Wellenleitermoden und Oberflächenplasmonen. Aus der abgestrahlten Lichtleistung wird überdies die spektrale Abstrahlcharakteristik als Funktion des Emissionswinkels ermittelt.

In dieser Arbeit wird neben dem eigenhändig implementierten Absorptions- (ABSCalc) und Dipolmodell (PDCalc) das kommerzielle Programm ETFOS 1.4 der Firma Fluxim für die Berechnung von OLED-Emissionsspektren verwendet. Die Berechnung von Emissionsspektren in ETFOS basiert auf einem von Neyts entwickelten Dipolmodell[45]. In Kapitel 5.2 werden

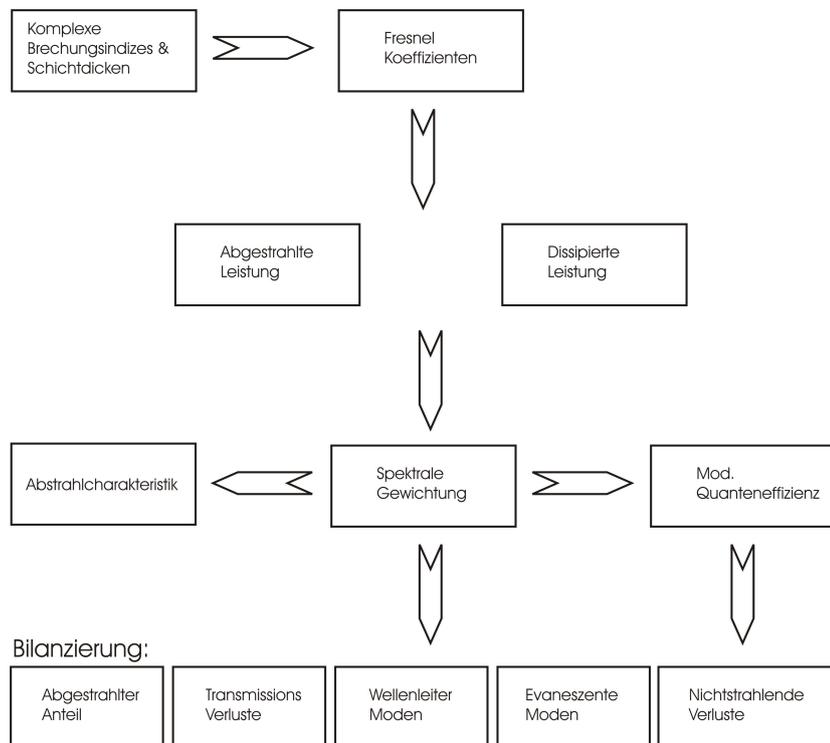


Abbildung 5.3: Ablaufschema des Programms *Power Dissipation Calculator (PDCalc)*.

die verwendeten Modellierungsansätze anhand von experimentell ermittelten OLED-Emissionsspektren verifiziert.

5.2 Winkelabhängige Emissionsspektren

Im Rahmen dieser Arbeit werden organische LEDs mit transparenten und spiegelnden Anodenmaterialien aufgebaut. Als Folge der unterschiedlichen optischen Eigenschaften der Anodenmaterialien besitzen die darauf aufgebauten OLEDs charakteristische opto-elektronische Eigenschaften. Die Emissionsspektren von OLEDs mit transparenter Anode besitzen in der Regel eine lambertförmige, OLEDs mit spiegelnden Anoden dagegen eine gerichtete Abstrahlcharakteristik. In der Praxis werden häufig organische Leuchtdioden mit transparenten Anoden aus Indium-Zinn-Oxid verwendet, da sich aufgrund seiner hohen Transparenz eine hohe Extraktionseffizienz erzielen lässt. Zudem sind kommerziell ITO-beschichtete Gläser mit sehr geringer Oberflächenrauigkeit (< 1 nm) erhältlich, was sich positiv auf die elektrische Stabilität und die Lebensdauer der OLED auswirkt.

5.2.1 OLED-Referenzbauteile

In diesem Kapitel werden die opto-elektronischen Eigenschaften von OLEDs mit transparenter ITO-Anode untersucht. Diese zeichnen sich durch eine hohe Reproduzierbarkeit aus und eignen sich damit als Referenz. Abbildung 5.4 zeigt die Schichtstruktur der aufgebauten Referenz-OLED.

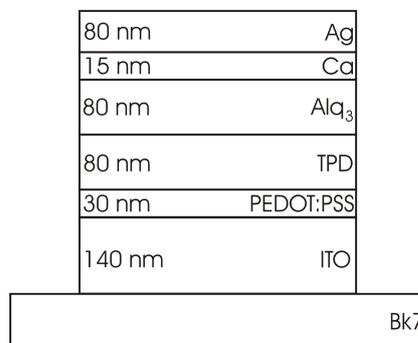


Abbildung 5.4: Schichtstruktur der Referenz-OLED.

Das verwendete Loch- bzw. Elektronentransportmaterial ist TPD bzw. Alq₃. Die Kathode setzt sich aus einer 15 nm dicken Calciumschicht und einer abschließenden 100 nm dicken Silberschicht zusammen. Calcium ermöglicht aufgrund seiner geringen Austrittsarbeit die Elektroneninjektion aus der Silberschicht in das Elektronentransportmaterial Alq₃. Die Anode besteht aus einer 140 nm dicken ITO-Schicht und einer 30 nm PEDOT:PSS-Schicht. PEDOT:PSS verbessert die Lochinjektion aus der ITO-Elektrode in das angrenzende Lochtransportmaterial TPD. Darüber zeigen Aufnahmen mit dem

Rasterkraftmikroskop, dass PEDOT:PSS die Oberfläche der ITO-Schicht glättet und damit parasitäre Ströme durch die OLED verringert.[55] Elektronen und Löcher treffen sich und rekombinieren strahlend an der Organik-Organik-Grenzfläche zwischen TPD und Alq₃. Die Lichtemission erfolgt in Substratrichtung durch die transparente ITO-Elektrode.

Abbildung 5.5 zeigt den Verlauf der Stromdichte und der Leuchtdichte in senkrechter Richtung in Abhängigkeit der angelegten Spannung in halblogarithmischer Darstellung.

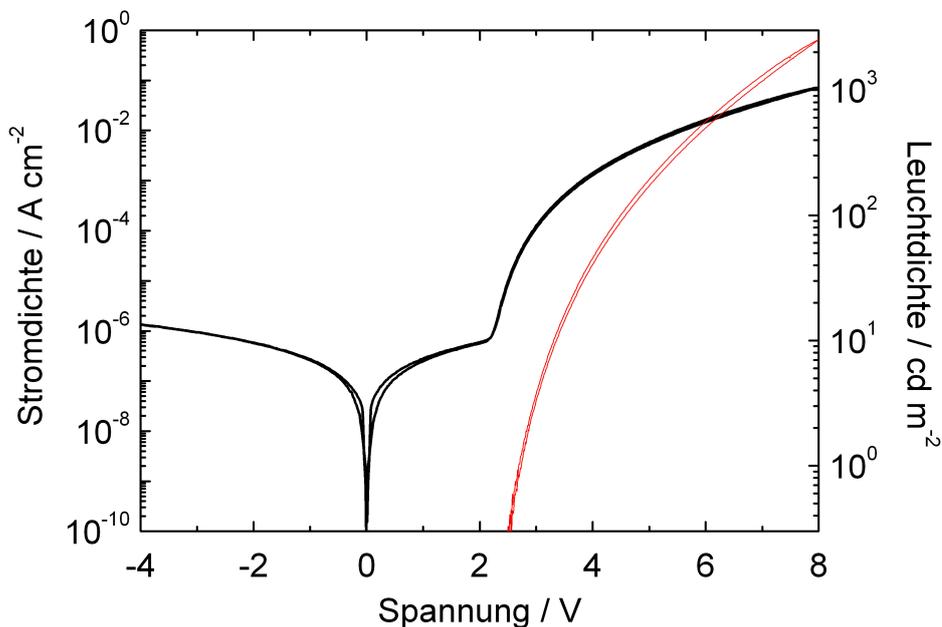


Abbildung 5.5: IUL-Kennlinie der Referenz-OLED mit transparenter ITO-Anode, aufgenommen mit dem in Abbildung 3.8 dargestellten Messaufbau.

Innerhalb des Spannungsintervalls zwischen -2V und +2V verläuft die Kennlinie nahezu spiegelsymmetrisch zum Spannungsnullpunkt. In diesem Spannungsbereich ist keine der Elektroden injizierend und der Strom durch die OLED wird im wesentlichen durch parasitäre Strompfade (z.B. Pinholes) getragen. In Rückwärtsrichtung liegt die Stromdichte bei ca. 10^{-6} A/cm^2 bei einer Spannung von -4V. In Vorwärtsrichtung kommt es bei einer Spannung von etwa 2,2V zur Injektion von Ladungsträgern durch beide Elektroden in die organischen Schichten. Hier wird der lineare ohmsche Bereich verlassen und der Strom steigt durch die Injektion von Ladungsträgern über die

Kontakte exponentiell an. Die Einsatzspannung der OLED (hier definiert als Spannung, bei welcher die Leuchtdichte $1\text{cd}/\text{m}^2$ erreicht) liegt bei 2.8V. Die Strom- und Leuchtdichte wachsen exponentiell mit der angelegten Spannung und erreichen bei einer Betriebsspannung von 8V Werte von $8 \cdot 10^{-2} \text{A}/\text{cm}^2$ und $2800\text{cd}/\text{m}^2$.

Im Gegensatz zu den Resonator-OLEDs im folgenden Kapitel emittiert die Referenz-OLED einen großen Teil des im Schichtsystem generierten Lichts in Vorwärtsrichtung. Damit erreicht die mit dem Aufbau aus Abbildung 3.8 ermittelte Leuchtdichte wesentlich höhere Werte als die untersuchten Resonator-OLEDs.

Optische Charakterisierung Abbildung 5.6 zeigt das Emissionsspektrum der Referenz-OLED in Normalrichtung zur Substratoberfläche. Das Emissionsmaximum liegt bei einer Wellenlänge von 530 nm und besitzt eine Halbwertsbreite von 110 nm. Das Spektrum des senkrecht aus der OLED abgestrahlten Lichts entspricht weitgehend dem Photolumineszenzspektrum von aufgedampften Alq_3 -Filmen.

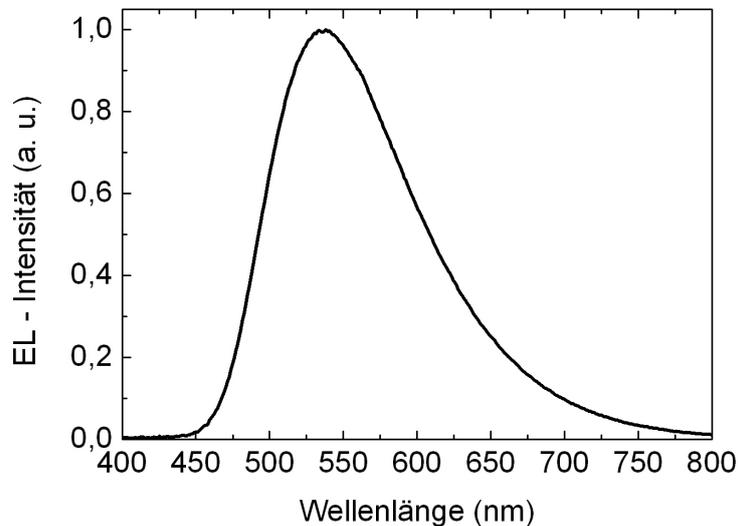


Abbildung 5.6: Elektrolumineszenzspektrum der OLED mit ITO-Anode in Vorwärtsrichtung.

Abbildung 5.7 zeigt die winkelabhängigen Spektren der Referenz-OLED für s- und p-polarisierte Emission. Das Emissionsmaximum der Referenz-

OLED liegt bei senkrechter Emission in Übereinstimmung mit Abbildung 5.6 bei einer Wellenlänge von ca. 530 nm. Mit wachsendem Blickwinkel nimmt die emittierte Intensität, bei einer weitgehend winkelunabhängigen Spektralform, stetig ab. Im Vergleich nimmt die Intensität des p-polarisierten Anteils der Emission etwas rascher mit dem Blickwinkel ab als die Intensität des s-polarisierten Anteils. Wie im Kapitel 3.2.4 gezeigt, wird der Lichtstrahl an der Glas/Luft Grenzfläche gebrochen und oberhalb eines substratseitigen Einfallswinkels von 42° totalreflektiert. Der in Abbildung 5.7 dargestellte Winkelbereich entspricht damit einem substratinternen Winkelbereich von 0° bis 42° .

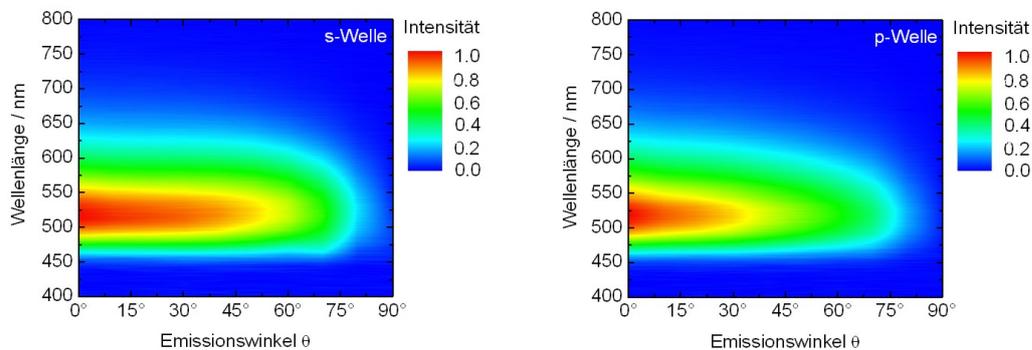


Abbildung 5.7: Freistrahlemission der Referenz-OLED, für den s- (links) und den p-polarisierten Fall (rechts) in Abhängigkeit der Wellenlänge und des Blickwinkels.

Abbildung 5.8 zeigt die Intensität des abgestrahlten s- und p-polarisierten Lichts der Referenz-OLED als Funktion des Emissionswinkels bei einer festen Wellenlänge von $\lambda = 530\text{nm}$. Der Intensitätsverlauf der abgestrahlten Intensität entspricht für beide Polarisationsrichtungen näherungsweise einer Kosinusfunktion ($I_L \propto \cos \theta$), was maßgeblich auf der abnehmenden Projektionsfläche der OLED mit wachsendem Betrachtungswinkel beruht. Also wird die Emissionsform der Referenz-OLED gut durch die Lambertcharakteristik wiedergegeben.

Zur Untersuchung des winkelabhängigen Emissionsspektrums im Glassubstrat der OLED wird, wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben, die OLED substratseitig mittels eines Indexmatching-Gels mit einem halbzyklindrischen Prisma verbunden. Abbildung 5.9 zeigt die spektrale Intensitätsverteilung des abgestrahlten Lichts der Referenz-OLED innerhalb des Substrats in Abhängigkeit des Emissionswinkels. Der Winkelbereich von 0° bis 42° in Abbildung 5.9 entspricht dem in Abbildung 5.7 dargestellten Emissionsbereich der OLED ohne Prisma. Im Winkelbereich zwischen 0° und 55° ist die spektrale

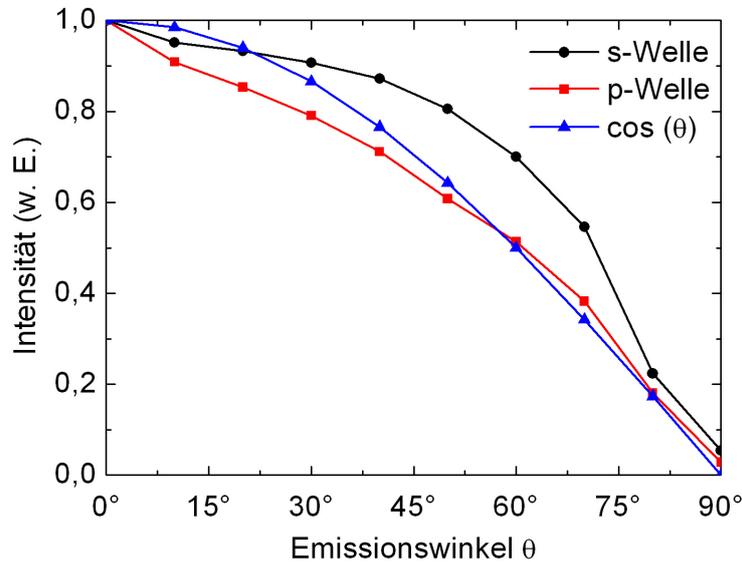


Abbildung 5.8: Abgestrahlte Intensität bei einer Wellenlänge von 530 nm der Referenz-OLED als Funktion des Emissionswinkels.

Form für s- und p-polarisiertes Licht weitgehend winkelunabhängig. Während die Intensität jedoch für den s-polarisierten Anteil bis 50° relativ konstant verläuft, nimmt sie im p-polarisierten Fall kontinuierlich mit wachsendem Blickwinkel ab. Dies erklärt die etwas schnellere Intensitätsabnahme des p-polarisierten Anteils der Emission ohne Prisma in Abbildung 5.7. Für Emissionswinkel über 50° fällt die emittierte Intensität im p-polarisierten Fall rasch ab, während im s-polarisiertem Fall ein Intensitätsmaximum zwischen 65° und 75° erreicht wird. In diesem Winkelbereich verschiebt sich das Intensitätsmaximum von 550 nm bei 65° zu 490 nm bei einem Emissionswinkel von 75° . Die dispersive Abstrahlung deutet auf eine Lichtabstrahlung aus der OLED durch geführte Leckwellen hin, deren Entstehung durch eine mit dem Blickwinkel anwachsende Reflektivität der ITO/Glas-Grenzfläche begünstigt wird (vgl. Kapitel 2.2.4). Die Abstrahlung geführter Leckwellen ist wesentlich für die Beschreibung der Emissionscharakteristik von OLEDs mit zwei spiegelnden Elektroden. Mittels Simulation soll im nächsten Abschnitt der Einfluss von Interferenzeffekten bei der Entstehung des Emissionsspektrums analysiert werden.

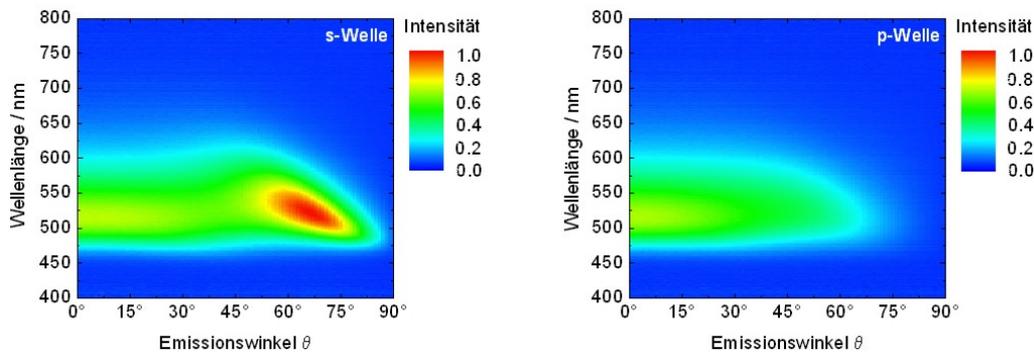
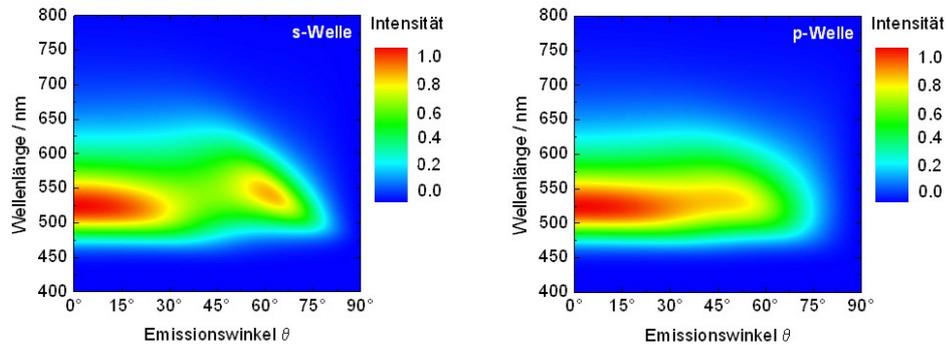


Abbildung 5.9: Emissionsspektrum der Referenz-OLED mit halbzyklindrischen Prisma, für den s- (links) und p-polarisierten Fall (rechts) in Abhängigkeit der Wellenlänge und des Blickwinkels.

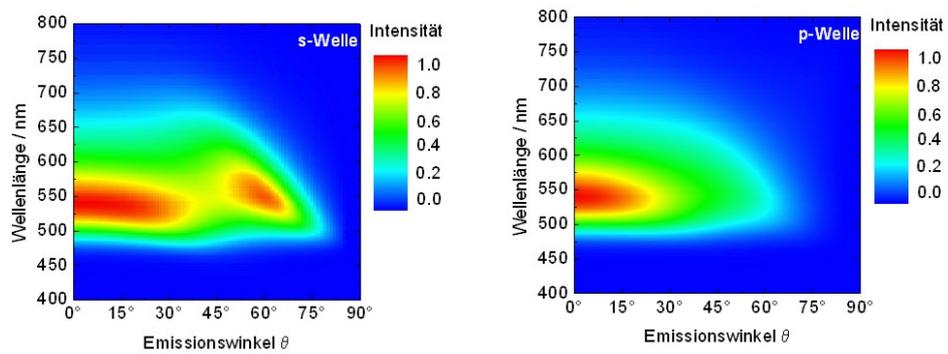
Simulation von Emissionsspektren Das Emissionsspektrum der Referenz-OLED wird mit dem Absorptionsmodell (ABSCalc) nach [73] und den Dipolmodellen (PDCalc und ETFOS V1.4) nach [65] und [45] simuliert. Abbildung 5.10 zeigt die Ergebnisse der durchgeführten Simulationen.

Die Simulationsmodelle geben jeweils gut die experimentell beobachteten Spektralformen wieder. Unterschiedlich gut wird jedoch die winkelabhängige Intensitätsverteilung der Emissionsspektren abgebildet. Nach dem Absorptionsmodell ist die emittierte Intensität in Normalrichtung maximal. Im Experiment liegt das Emissionsmaximum bei der Referenz-OLED in einem Winkelbereich zwischen 60° und 70° und senkrechter Polarisationsrichtung. Die in PDCalc und der kommerziellen Software ETFOS V1.4 implementierten Dipolmodelle ergeben in Übereinstimmung mit dem Experiment ein Emissionsmaximum bei einem Winkel zwischen 60° und 70° . Die Weitwinkel-Interferenz und damit die Position der Emissionszone innerhalb der Referenz-OLED ist also verantwortlich für die winkelabhängige Intensitätsverteilung, während sich aus der Vielstrahl-Interferenz die spektrale Form der Emission ergibt. Es sei darauf hingewiesen, dass die angenommene deltaförmige Emissionszone eine Näherung der Simulation ist. Im Experiment besitzt die Emissionszone typischerweise eine räumliche Ausdehnung. Die räumliche Ausdehnung Alq_3 basierter OLEDs kann bis zu 15 nm betragen und ergibt sich durch das Rekombinationsprofil der beiden Ladungsträgerspezies innerhalb der OLED sowie durch anschließende Diffusion der Exzitonen.

Absorptionsmodell (ABSCalc):



Dipolmodell (PDCalc):



Dipolmodell (ETFOS 1.4):

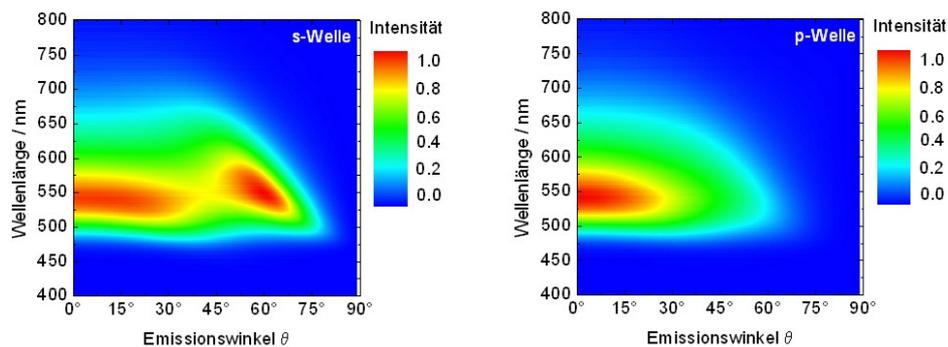


Abbildung 5.10: Simulation des Emissionsspektrums der Referenz-OLED mit dem Absorptionsmodell (ABSCalc) nach [73] und den Dipolmodellen (PDCalc und ETFOS V1.4) nach [65] und [45]. Bei den Dipolmodellen wird vereinfachend eine deltaförmige Emissionszone an der Alq_3/TPD -Grenzfläche angenommen.

5.2.2 OLEDs mit metallischen Elektroden

In diesem Kapitel werden die optischen Eigenschaften von Resonator-OLEDs mit zwei spiegelnden Elektroden vorgestellt. Dazu werden, anstelle des transparenten ITOs, spiegelnde Metallanoden aus Nickel, Gold und Silber verwendet. Mit den geringen Dicken der Metallanoden von 15 nm sind die Anoden teiltransparent und ermöglichen die Lichtabstrahlung der OLED. Im Aufbau und dem optischen Verhalten ähneln Resonator-OLEDs einem Fabry-Perot-Interferometer, in welchem eine absorptionsarme dielektrische Schicht von zwei Spiegeln umschlossen wird. In Resonator-OLEDs umschließen zwei spiegelnde Elektroden organische Schichten für den Loch- und Elektronentransport, sowie die elektrolumineszierende Schicht. Die Absorption der organischen Schichten im gewählten Aufbau ist im Spektralbereich des Emitters gering. Abbildung 5.11 zeigt ein Schema der in diesem Kapitel untersuchten Schichtsysteme. Die optischen Eigenschaften eines Fabry-

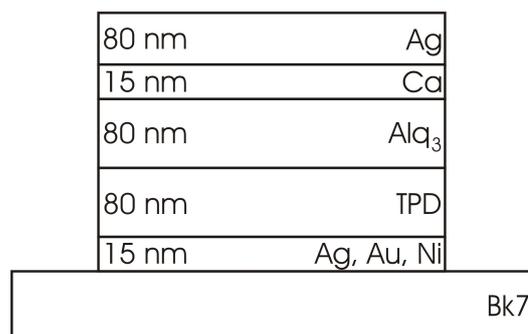


Abbildung 5.11: Schichtabfolge der Resonator-OLEDs mit spiegelnder Anode und Kathode.

Perot-Interferometers werden maßgeblich durch die optische Länge der dielektrischen Schicht und die Reflektivität der begrenzenden Schichten bestimmt. In Analogie zum Fabry-Perot-Interferometer ist zu erwarten, dass das Abstrahlverhalten aus Resonator-OLEDs maßgeblich von der Reflektivität der Elektroden und der optischen Länge der organischen Schichten bestimmt wird. Abbildung 5.12 zeigt die berechnete Reflektivität verschiedener Metalloberflächen bei senkrechtem Lichteinfall aus dem Medium Luft. Über den gesamten optischen Spektralbereich treten bei Nickel starke Reflexionsverluste. Goldoberflächen zeigen dagegen starke Reflexionsverluste unterhalb einer Wellenlänge von 550 nm. Oberhalb dieser Wellenlänge hat Gold eine vergleichsweise hohe Reflektivität. Silber besitzt dagegen eine Reflektivität von über 90 % über den gesamten Spektralbereich hinweg. Nickel und Gold sind aufgrund ihrer hohen Austrittsarbeit typische Anodenmaterialien.

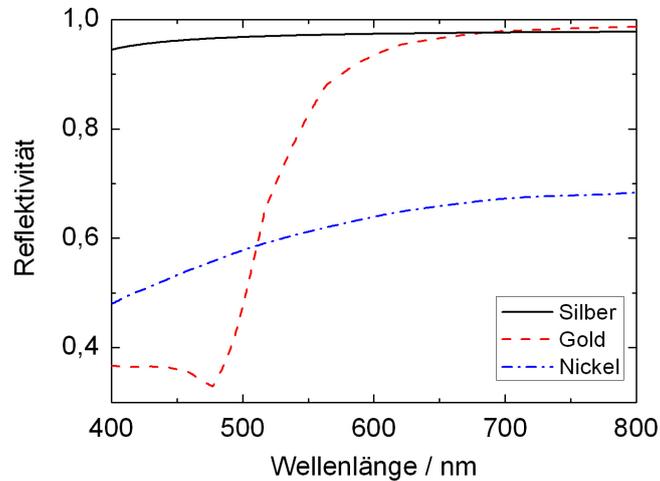


Abbildung 5.12: Reflektivität einer Silber-, Gold- und Nickeloberfläche mit Lichteinfall aus dem Medium Luft, berechnet mit dem Transfermatrix-Formalismus.

en in organischen Leuchtdioden. Silber ist nach Oberflächenbehandlung als Anodenmaterial in organischen Leuchtdioden geeignet.[141] Alternativ kann zur Optimierung der Ladungsträgerinjektion aus metallischen Elektroden der angrenzende organische Halbleiter dotiert werden.[143]

In dieser Arbeit werden bei einem festen Aufbau der organischen Schichten und der Kathode jeweils 15 nm dicke Anoden aus Nickel, Gold und Silber verwendet. Es wird die Wirkung der unterschiedlichen Reflektivitäten der Metalle auf die Emissionseigenschaften der OLEDs im Experiment und durch Simulation untersucht.

Nickelanode

Nickel ist ein interessantes Anodenmaterial für OLEDs, da durch die Ausbildung eines Oxid bei Sauerstoffplasmabehandlung die Lochinjektion verbessert werden kann. Oxidierte Nickelelektroden erlauben eine effiziente Lochinjektion in den organischen Halbleiter.[137]

Ergebnisse zum Einfluss der O_2 -Plasmabehandlung von Nickel Elektroden auf die Lochinjektion in den organischen Halbleiter können in der Masterarbeit von Michael Hutzel nachgelesen werden.[55] Abbildung 5.13 zeigt die aufgenommene Kennlinie einer OLED mit Nickel-Anode nach der Plasmabehandlung bei einer Leistung von 300 W, einem Sauerstoffpartialdruck von 0,6 Torr und einer Einwirkzeit des Plasmas von 60 Sekunden.

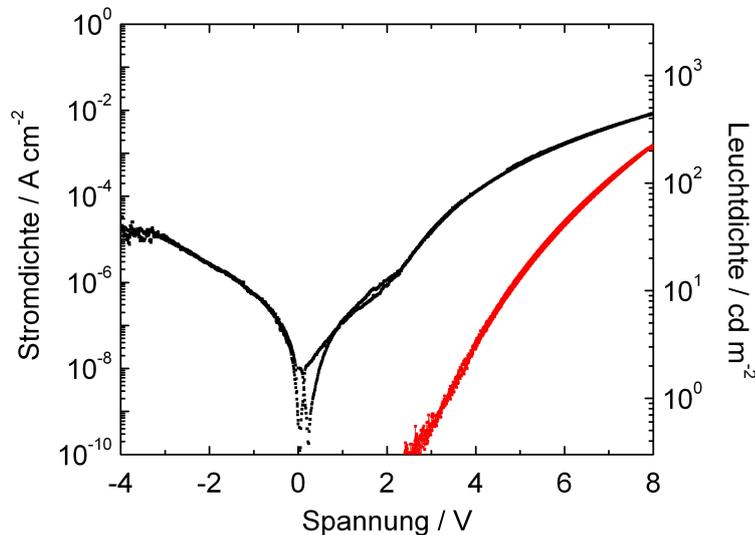


Abbildung 5.13: IUL-Kennlinie einer organischen Leuchtdiode mit Nickel-elektrode.

Die Stromdichte durch die OLED in Sperrrichtung bei einer Spannung von -4V beträgt 10^{-5}A/cm^2 . Dieser Wert liegt ca. eine Größenordnung über der bei gleicher Spannung gemessenen Stromdichte der Referenz-OLED. Daraus kann abgeleitet werden, dass parasitäre Strompfade in OLEDs mit ITO-Anode geringer sind als mit Nickelanode. Wie Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop belegen, stehen die parasitären Ströme im direkten Verhältnis zur Rauigkeit der Nickelanode¹. Der Sperrbereich wird bei einer Spannung von 2.5V verlassen. Die Stromdichte erreicht einen Wert von ca. 10^{-2}A/cm^2 bei einer Spannung von 8V . Eine Leuchtdichte von 1cd/m^2 wird bei einer Spannung von 3.5V erreicht. Die Leuchtdichte beträgt bei 8V ca. 200cd/m^2 und liegt damit eine Größenordnung unter der Referenz-OLED. Die verringerte Leuchtdichte kann auf eine geringere Stromdichte zurückgeführt werden, die bei einer angelegten Spannung von 8V rund eine Größenordnung unter der Stromdichte der Referenz-OLED liegt.

Abbildung 5.14 zeigt das winkelabhängige Emissionsspektrum der organischen Leuchtdiode mit Nickel-Elektrode und halbzyklrischen Prisma. Bei einem Emissionswinkel von 0° liegt das Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 545nm und ist damit gegen das 0° -Spektrum der Referenz leicht

¹Einzelheiten dazu befinden sich in der Masterarbeit von Michael Hutzl.[55]

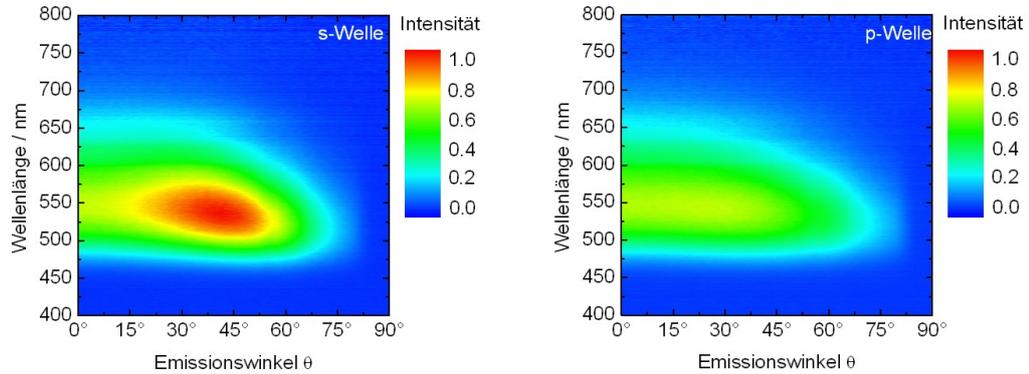


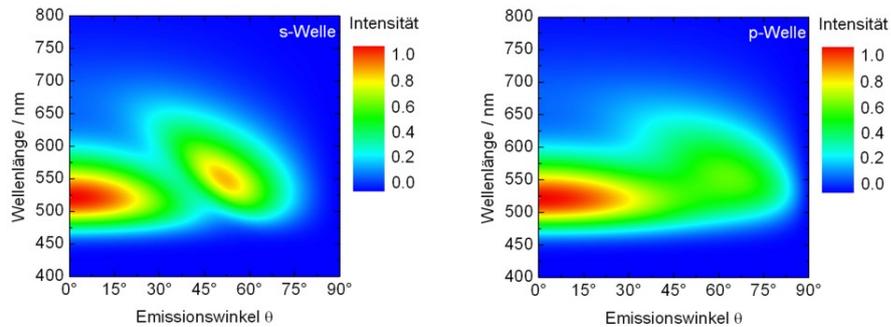
Abbildung 5.14: Winkelabhängiges Emissionsspektrum der OLED mit Nickel-Elektrode, aufgenommen mit dem halbzyklindrischen Prisma.

rotverschoben. Bei der OLED mit Nickelanode ist die Spektralform weitgehend winkelnunabhängig, abgesehen von einer leichten Blauverschiebung des Emissionsmaximums mit wachsendem Blickwinkel für die s-Polarisation. Bei einem Blickwinkel von 45° zeigt das Bauteil ein stark ausgeprägtes Emissionsmaximum im s-polarisierten Spektrum. Dagegen sinkt die Intensität im p-polarisierten Spektrum monoton mit wachsendem Blickwinkel. Im Vergleich findet man bei OLEDs mit transparenter ITO-Elektrode ein wesentlich schärferes Dispersionsverhalten im s-polarisierten Spektrum. Dies lässt darauf schließen, dass die Reflektivität des ITO/Glas-Übergangs deutlich höher ist, als die der Nickel/Glas-Grenzfläche. Dies kann auf Absorptionsverluste innerhalb der Nickel-Elektrode zurückgeführt werden, welche sich dämpfend auf die Wellenleitung im Bauteil auswirkt. Die OLEDs mit transparenter ITO-Elektrode und teiltransparenter Nickel-Elektrode ähneln sich in ihrem weitgehend winkelnunabhängigen p-polarisierten Spektrum.

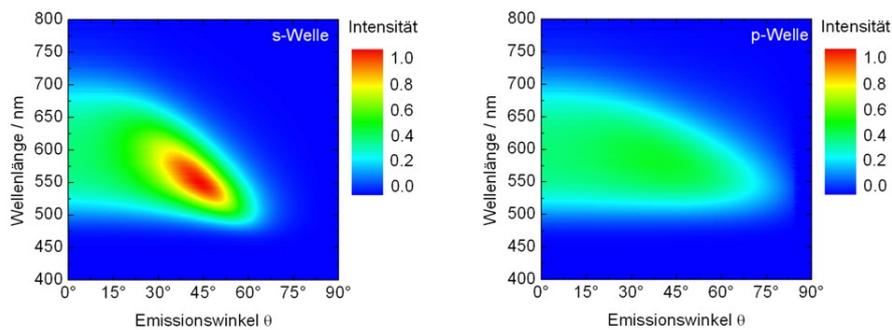
Abbildung 5.15 zeigt die simulierten Emissionsspektren der Nickel-OLED. Im Absorptionsmodell liefert die Nickel-Elektrode einen Anteil zur Absorption der organischen Leuchtdiode. Damit leistet die Nickel-Elektrode in diesem Modell einen rechnerischen Beitrag zur Gesamtemission. Des Weiteren wird die Vielstrahl-Interferenz innerhalb des Bauteils durch die Absorptionsverluste der Nickelschicht stark gedämpft. Daraus ergibt sich eine schlechte Übereinstimmung zwischen dem Absorptionsmodell und dem Experiment. Die dipolbasierten Modelle liefern untereinander übereinstimmende Ergebnisse im s-polarisierten Spektrum. Für den p-polarisierten Fall findet man mit den Dipomodellen ein flaches Emissionsmaximum mit PDCalc nach [65] bei einem Winkel von 45° und mit ETFOS 1.4 nach [45] ein Maximum in normaler Emissionsrichtung. Im Vergleich geben beide Dipolmodelle die spek-

trale Form als auch die Intensitätsverteilung der experimentell ermittelten Spektren gut wieder. In der s-polarisierten Emission ist das Dispersionsverhalten im Dipolmodell stärker ausgeprägt als in der Realität. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine Oxidation der Calcium-Elektrode, der unter Laborbedingungen im unverkapselten Zustand vermessenen OLED. Die Oxidation führt zu einer reduzierten Reflektivität der Kathode und damit zu einer Dämpfung des auf Interferenz beruhenden Dispersionsverhaltens. Im p-polarisierten Fall findet man mit dem in PDCalc implementierten Dipolmodell nach [65] eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment als mit dem Dipolmodell nach [45] in ETFOS 1.4.

Absorptionsmodell (ABSCalc):



Dipolmodell (PDCalc):



Dipolmodell (ETFOS 1.4):

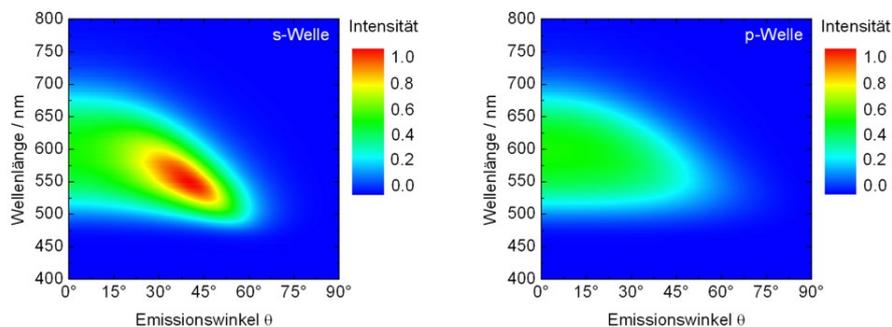


Abbildung 5.15: Simulation des Emissionsspektrums der organischen Leuchtdiode mit Nickelanode mit dem Absorptionsmodell (ABSCalc) nach [73] und den Dipolmodellen (PDCalc und ETFOS V1.4) nach [65] und [45]. Bei den Dipolmodellen wird eine deltaförmige Emissionszone an der Alq₃/TPD-Grenzfläche angenommen.

Goldanode

In der Elektronikindustrie wird Gold aufgrund seiner guten Kontaktgabe, Korrosionsbeständigkeit und leichten Prozessierbarkeit eingesetzt. In der Optik ist Gold wegen seiner hohen Reflektivität im infraroten Spektralbereich als Material zur Verspiegelung von Bedeutung. In OLEDs ist Gold insbesondere wegen seiner hohen Austrittsarbeit ein mögliches Anodenmaterial. Erfolgversprechend ist auch ein Ansatz aus der jüngsten Zeit, dünne Goldschichten ($d < 7$ nm) auf selbstorganisierten Monolagen als Anodenmaterial einzusetzen.[139] Trotz seiner Reaktionsträgheit kann die Austrittsarbeit von Gold und damit die Injektionsbarriere in den organischen Halbleiter durch eine Sauerstoff-Plasmabehandlung erhöht werden.[140]

In dieser Arbeit werden daher die aufgedampften Goldanoden für einen Zeitraum von 60 Sekunden mit einem Sauerstoffplasma bei einer Mikrowellenleistung von 300W und einem Sauerstoffpartialdruck von 600mTorr behandelt. Abbildung 5.16 zeigt eine typische Kennlinie einer OLED mit Goldanode.

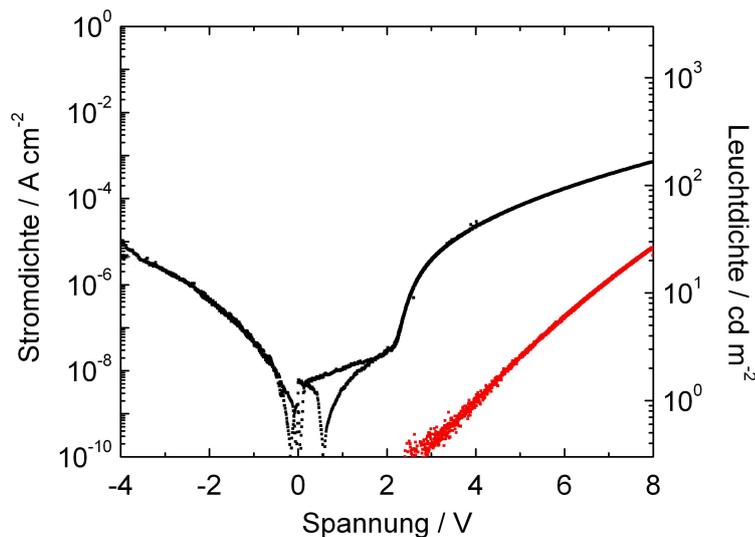


Abbildung 5.16: IUL-Kennlinie der organischen Leuchtdiode mit Goldanode.

Die OLEDs mit Gold- und Nickel-Anode ähneln sich im Verlauf ihrer Kennlinie in Sperrrichtung. Bei einer angelegten Spannung von -4 V erreicht die Stromdichte für beide Bauteiltypen einen Wert von 10^{-5} A/cm^2 . Dieser Wert liegt ca. eine Größenordnung über der Stromdichte in Sperrrichtung, welcher für die Referenz-OLED bestimmt wird. Der Sperrstrom (d.i. der Strom-

fluss im negativen Spannungsbereich) durch die OLED wird typischerweise durch parasitäre Strompfade getragen. Der erhöhte Sperrstrom der OLEDs mit metallischer Anode kann unterschiedliche Ursachen haben. Erstens können die Filmbildungseigenschaften des Lochtransportmaterials TPD auf Metallen schlechter sein, als auf der PEDOT:PSS-Schicht der Referenz-OLED. Zweitens kann das verwendete Substrat vereinzelte Spitzen aufweisen, welche im elektrischen Betrieb der OLED zu Kurzschlüssen führen. Mittels Rasterkraftmikroskopie wurde im Vergleich zur Referenz eine erhöhte Rauigkeit der metallischen Anoden festgestellt.[55] Die Rauigkeit liegt jedoch deutlich unter einem Zehntel der Gesamtschichtdicke der OLED. Daher ist es unwahrscheinlich, dass der im Vergleich zur Referenz-OLED höhere Sperrstrom ausschließlich auf eine höhere Rauigkeit der Anode zurückgeführt werden kann.

Die elektrische Einsatzspannungen der OLEDs mit Gold- und Nickelanode von ca. 2V sind identisch. Bei einer Spannung von 4V wird für die OLED mit Goldanode eine Leuchtdichte von 1 cd/m^2 erreicht. Bei 8 V wird eine Stromdichte von $10^{-3} \text{ A/cm}^{-2}$ erreicht, und liegt damit eine Größenordnung unter OLEDs mit Nickelanode. Die OLEDs mit Goldanode erreichen eine Leuchtdichte von 25 cd/m^2 bei einer Spannung von 8V. Die geringe Leuchtdichte kann auf eine geringere Stromdichte zurückgeführt werden.

Abbildung 5.17 zeigt das Emissionsspektrum der OLED mit Goldanode als Funktion des Winkels und der Wellenlänge. Bei einem Emissionswinkel

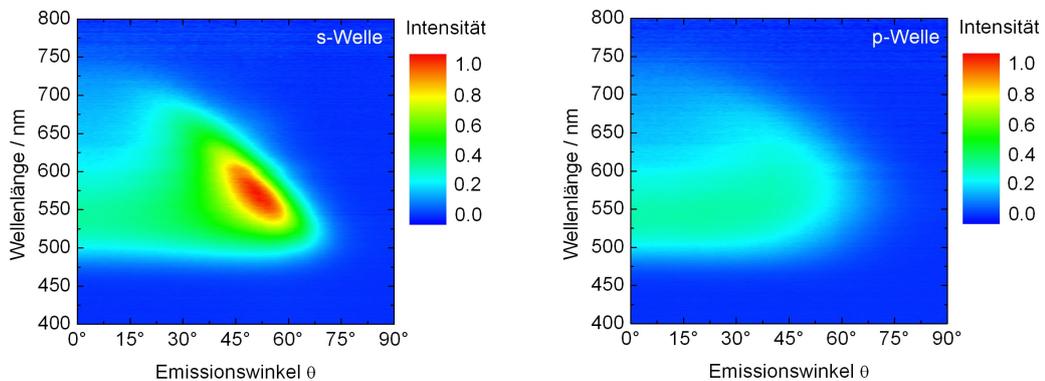


Abbildung 5.17: Winkelabhängiges Emissionsspektrum der organischen Leuchtdiode mit Gold-Anode, aufgenommen mit dem halbzylindrischen Prisma.

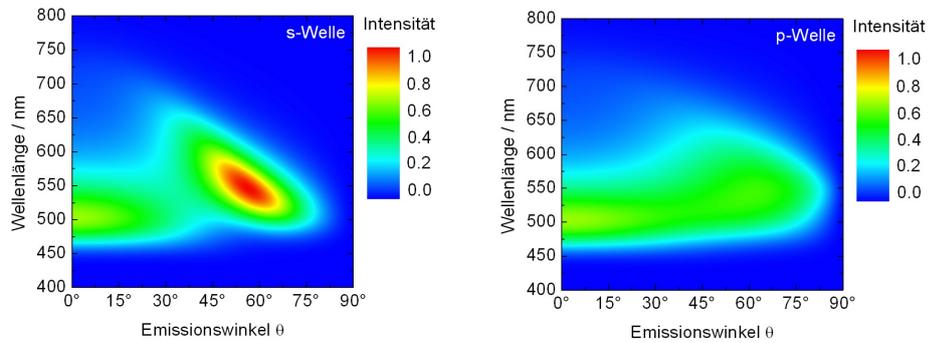
von 0° befindet sich das Emissionsmaximum wie bei der Referenz bei einer Wellenlänge von 530 nm. Im langwelligen Bereich hat das 0° -Spektrum ein weiteres Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von ca. 750 nm. Das Emissionsmaximum ist jedoch wegen der geringen PL-Intensität von Alq_3

in diesem Spektralbereich sehr schwach ausgeprägt. So beträgt das Verhältnis der Intensitäten des PL-Signals bei den Wellenlängen 750 nm und 525 nm etwa eins zu zehn. Mit wachsendem Emissionswinkel verschiebt sich das Emissionsmaximum von 750 nm zu einer Wellenlänge von 500 nm bei einem Winkel von ca. 60° . Das Emissionsmaximum liegt bei einem Emissionswinkel von ca. 55° und einer Wellenlänge von ca. 530 nm. Das p-polarisierte Spektrum deckt sich bei senkrechter Emission mit dem s-polarisierten Spektrum. Die Intensität des p-polarisierten Anteils nimmt mit wachsendem Emissionswinkel bei einer leichten Rotverschiebung stetig ab.

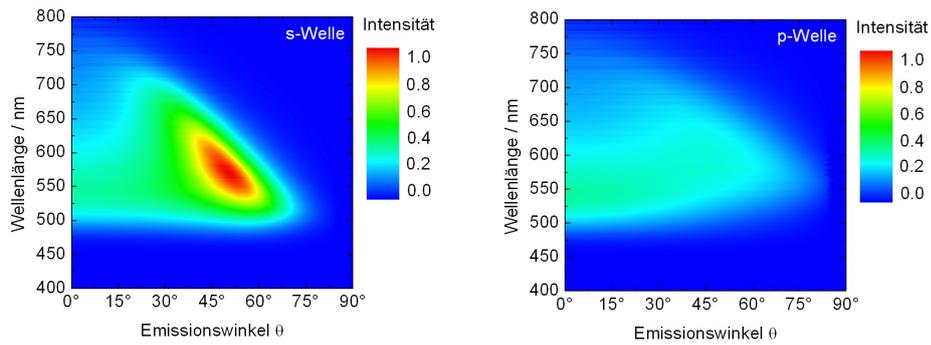
Der Hauptteil der emittierten Intensität konzentriert sich auf das s-polarisierte Spektrum im Winkelbereich zwischen 45° und 60° . Dieser Winkelbereich liegt oberhalb des Grenzwinkels zur Totalreflexion am Glas/Luft Übergang. Bei den aufgebauten OLEDs mit Goldanode wird also ohne das halbzylindrische Prisma der überwiegende Teil des abgestrahlten Lichts in Substratmoden geführt. Abbildung 5.18 zeigt die Simulationsergebnisse für die organischen Leuchtdioden mit Goldanode. Die einhüllende Emissionsform des Spektrums wird durch jedes Simulationsmodell gut wiedergegeben. Im s-polarisierten Spektralanteil ergibt sich nach dem Absorptionsmodell ein deutliches Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 530 nm für den Winkelbereich um 0° . Dieses im Experiment relativ schwach ausgeprägte Emissionsmaximum wird in der Simulation mit beiden Dipolmodellen gut wiedergegeben. Die Abweichungen im s-polarisierten Spektrum zwischen dem Absorptionsmodell und den Dipolmodellen können auf den Beitrag der Lage der Emissionszone, also die Weitwinkel-Interferenz, zurückgeführt werden.

Das p-polarisierte Spektrum setzt sich im Experiment aus einem winkelunabhängigen Spektralanteil mit einem Emissionsmaximum bei 530 nm und einem dispersiven Spektralanteil mit einem winkelabhängigen Emissionsmaximum zwischen 750 nm und 530 nm zusammen. Beide Anteile werden durch das Absorptionsmodell und das in PDCalc implementierte Dipolmodell nach [65] wiedergegeben, wobei letzteres eindeutig die bessere Übereinstimmung mit dem Experiment liefert. Mit dem in ETFOS V1.4 implementierten Dipolmodell nach [45] kann nicht zwischen den beiden Spektralanteilen unterschieden werden. Die Abweichungen zwischen den Simulationsergebnissen für das Emissionsspektrums mit dem Absorptionsmodell und den Dipolmodellen sind nicht so stark ausgeprägt, wie bei der Simulation von OLEDs mit transparenter ITO- oder Nickelanode. Die bessere Übereinstimmung kann auf die höhere Reflektivität der Goldanode und einer Dominanz der Vielstrahl- über die Weitwinkel-Interferenz im betrachteten Spektralbereich zurückgeführt werden.

Absorptionsmodell (ABSCalc):



Dipolmodell (PDCalc):



Dipolmodell (ETFOS 1.4):

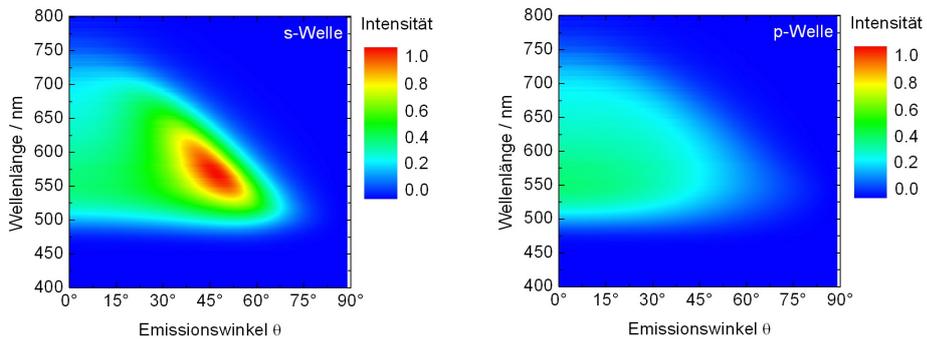


Abbildung 5.18: Simulation des Emissionsspektrums der organischen Leuchtdiode mit Goldanode mit dem Absorptionsmodell (ABSCalc) nach [73] und den Dipolmodellen (PDCalc und ETFOS V1.4) nach [65] und [45]. Bei den Dipolmodellen wird eine deltaförmige Emissionszone an der Alq₃/TPD-Grenzfläche angenommen.

Silber Anode

Bei Raumtemperatur besitzt Silber die höchste elektrische Leitfähigkeit aller Metalle. Aufgrund seiner niedrigen Austrittsarbeit ist es für die Injektion von Löchern in organische Lochtransportschichten allerdings eher ungeeignet. Die Lochinjektion in den organischen Halbleiter aus angrenzenden Silberschichten kann durch unterschiedliche Behandlungsmethoden erleichtert werden. Erstens kann der organische Halbleiter dotiert und damit der Kontaktwiderstand zu einem angrenzenden Metall gesenkt werden.[143] Zweitens kann die Lochinjektion aus der Silberschicht in den organischen Halbleiter analog zu den Nickelanoden durch eine O_2 -Plasmabehandlung optimiert werden.[142, 141] Durch die O_2 -Plasmabehandlung entsteht eine dünne Ag_xO -Schicht, welche die energetische Barriere für eine Ladungsträgerinjektion aus dem Metall in den organischen Halbleiter absenkt.

Als Folge der hohen Reaktivität von Silber ergeben sich allerdings Probleme bei der Oberflächenmodifikation durch eine O_2 -Plasmabehandlung. So führt die hohe Reaktivität zu einer rapiden und schlecht kontrollierbaren Ausbildung der Ag_xO -Schicht. Aufnahmen mit dem Rasterkraftmikroskop im Rahmen dieser Arbeit zeigen, dass die oberflächenmodifizierten Silberschichten eine wesentlich erhöhte Rauigkeit aufweisen, welche durch Verspannungen² in der ausgebildeten Oxidschicht entstehen können. Damit sind plasmabehandelte Silberfilme für den Einsatz als Anodenmaterial in organischen Leuchtdioden nur bedingt geeignet.

Um Ag_xO -Schichten mit einer möglichst ebenen Oberflächentopologie zu erzeugen, wurde in dieser Arbeit ein alternatives Verfahren zur Modifikation metallischer Oberflächen entwickelt. In dem Verfahren wird die Metalloberfläche bei Normaldruck einer ozonhaltigen Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt. Das Ozon wird innerhalb eines gläsernen Rezipienten erzeugt. Dazu wird der Rezipient mit der zu behandelnden Probe mit reinem Sauerstoffgas gespült. Innerhalb des Rezipienten befinden sich zwei Stahlelektroden, welche über eine elektrische Zuleitung mit einer Hochspannungsquelle verbunden sind. Durch Anlegen der Hochspannung kann eine Corona-Entladung erzeugt werden, welche in der Sauerstoffatmosphäre des Rezipienten Ozon erzeugt. Das Ozon reagiert mit der Metalloberfläche unter Ausbildung eines Ag_xO Films. Um eine möglichst homogene Oxidschicht zu erzeugen, wird die Probe während der Ozonbehandlung innerhalb des Rezipienten rotiert.[52]

Abbildung 5.19 zeigt die Kennlinie einer OLED mit Silberanode. Die Sperrstromdichte bei einer Spannung von $-4V$ beträgt $4 \cdot 10^{-4} A/cm^2$. Dieser Wert liegt ca. 3 Größenordnungen über der Sperrstromdichte der Referenz.

²Einzelheiten dazu befinden sich in der Masterarbeit von Michael Hutzl.[55]

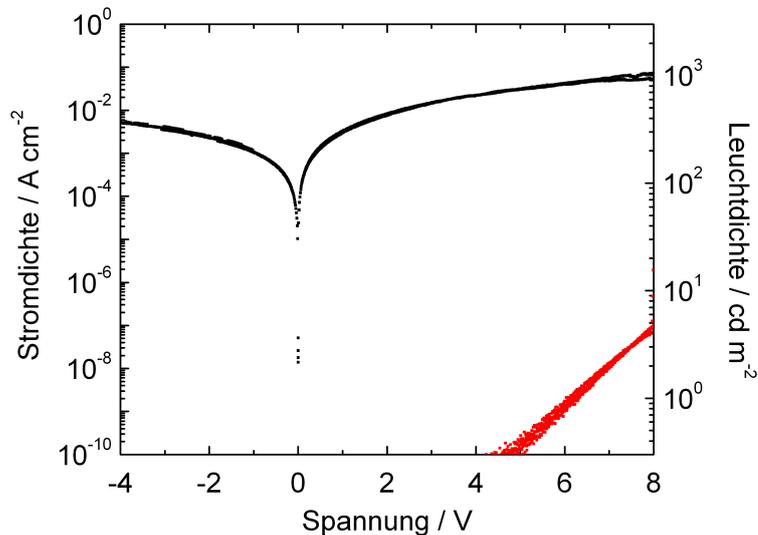


Abbildung 5.19: IUL-Kennlinie der organischen Leuchtdiode mit Silber-Anode

Typischerweise liefern erhöhte Sperrstromdichte in OLEDs einen Hinweis auf parasitäre Strompfade. Mögliche Ursachen für parasitäre Strompfade sind eine hohe Rauigkeit des Anodenmaterials, schlechte Filmbildungseigenschaften des organischen Lochtransportmaterials auf der metallischen Schicht und eine Migration des Silbers[144]. Bei einer Spannung von 8V erreicht die Stromdichte einen Wert von 10^{-1} A/cm^2 in Vorwärtsrichtung. Mit der hohen Sperrstromdichte wird auch in Vorwärtsrichtung ein großer Anteil der Stromdichte von parasitären Strömen getragen. In der Konsequenz ist die Einsatzspannung für die Strominjektion in den organischen Halbleiter aus der Kennlinie nicht ersichtlich. Die Einsatzspannung für die Elektrolumineszenz beträgt ca. 5V und erreicht einen Wert von 4 cd/m^2 bei einer Spannung von 8V. Die verhältnismäßig geringe Leuchtdichte kann einerseits auf ohmsche Verluste durch parasitäre Ströme und andererseits auf ein gerichtetes Strahlprofil, welches außerhalb des Akzeptanzwinkels der Photodiode liegt, zurückgeführt werden.

Abbildung 5.20 zeigt das Elektrolumineszenzspektrum in Abhängigkeit des Emissionswinkels für die s- und p-polarisierte Emission. Das 0° -Spektrum besitzt ein schwach ausgeprägtes Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von ca. 670 nm. In senkrechter Polarisationsrichtung verschiebt sich mit wachsendem Blickwinkel und zunehmender Intensität das Emissionsmaxi-

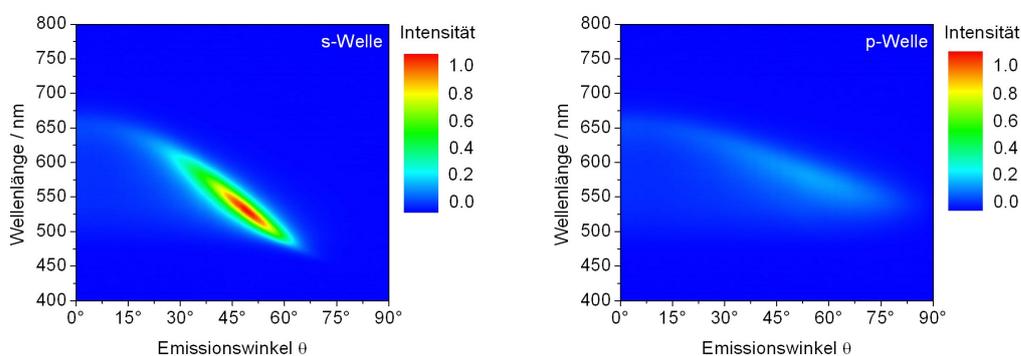


Abbildung 5.20: Winkelabhängiges Emissionsspektrum der organischen Leuchtdiode mit Silber-Anode, aufgenommen mit dem Halbzylinder-Prisma.

zum zu kleineren Wellenlängen. Die emittierte Intensität wird bei einem Emissionswinkel von 50° und einer Wellenlänge von 530 nm maximal. Bei einem Emissionswinkel von 70° liegt das Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 470 nm. Im p-polarisierten Spektrum ist die Dispersion vergleichsweise schwach ausgeprägt. Das Emissionsmaximum ist ca. eine Größenordnung schwächer als bei der s-Polarisation und liegt bei einer Wellenlänge von 575 nm und einem Winkel von 55° .

In Abbildung 5.21 wird das Emissionsspektrum der OLED mit Silberanode simuliert. Für den s-polarisierten Spektralanteil gibt es eine gute Übereinstimmung zwischen den simulierten Spektren und dem experimentellen Emissionsspektrum. Für den p-polarisierten Spektralanteil wird die Spektralform durch das Absorptionsmodell und dem in PDCalc implementierten Dipolmodell nach [65] korrekt wiedergegeben. Das Verhältnis der Intensitäten zwischen dem s-polarisierten und dem p-polarisierten Spektralanteil wird allein durch PDCalc korrekt wiedergegeben.

Das modellierte s-polarisierte Spektrum des in ETFOS V1.4 implementierten Dipolmodells nach [45] stimmt wie bei der Modellierung mit ABSCalc und PDCalc hervorragend mit dem experimentellen Spektrum überein. Im p-polarisierten Fall weichen die mit ETFOS V1.4 modellierte Spektralform sowie das Intensitätsverhältnis zwischen der s- und p-Polarisation deutlich vom experimentellen Befund ab.

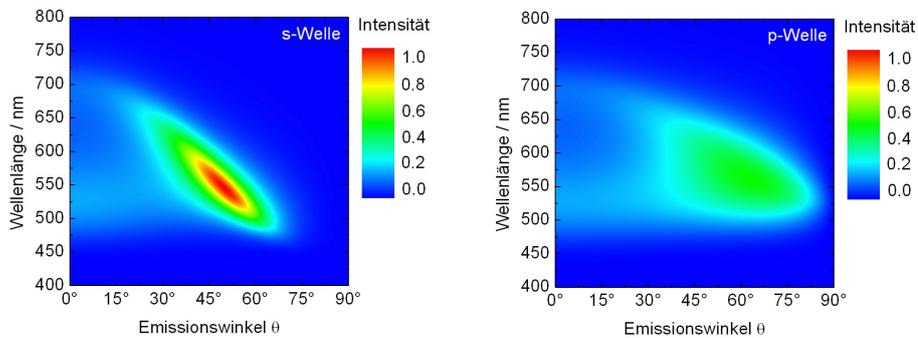
Aus der guten Übereinstimmung des Absorptionsmodells mit dem experimentellen Spektren kann gefolgert werden, dass das Emissionsspektrum in der organischen Leuchtdiode mit Silberanode durch Vielstrahl-Interferenz dominiert wird. Die Schwäche des Absorptionsmodells bei der Modellierung der Intensität des p-polarisierten Spektrums bei höheren Emissionswinkeln kann auf eine verringerte Reflektivität des Organik/Glas-Übergangs in der

Nähe des Brewsterwinkels zurückgeführt werden. In diesem Winkelbereich und einer p-Polarisation ist die Weitwinkel-Interferenz und damit die Lage der Emissionszone nicht zu vernachlässigen.

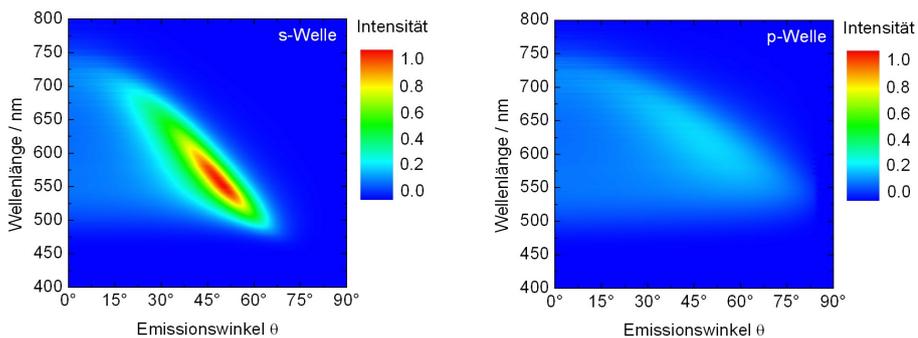
5.2.3 Resümee

Es wurden OLEDs mit unterschiedlich stark reflektierenden Anodenmaterialien untersucht. Die unterschiedlichen Reflektivitäten führen in den organischen Leuchtdioden zu unterschiedlich hohen optischen Güten. Es wurde gezeigt, dass für den Grenzfall hoher optischer Güten das Emissionsprofil der OLED durch Vielstrahl-Interferenz dominiert wird und die Weitwinkel-Interferenz und damit die Lage der Emissionszone vernachlässigt werden kann. Im Grenzfall niedriger optischer Güten beeinflusst die Weitwinkel-Interferenz das Emissionsprofil der OLED, weswegen die genaue Lage der Emissionszone berücksichtigt werden muss. Es wurde gezeigt, dass das in dieser Arbeit entwickelte Absorptionsmodell im Grenzfall hoher optischer Güten gute Resultate liefert, während das in ETFOS V1.4 implementierte Dipolmodell nach [45] für den Grenzfall kleiner optischer Güten anwendbar ist. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass das in dieser Arbeit entwickelte Simulationsprogramm PDCalc mit dem Dipolmodell nach [65] Allgemeingültigkeit für die Modellierung von OLEDs mit hoher und niedriger optischer Dichte besitzt.

Absorptionsmodell (ABSCalc):



Dipolmodell (PDCalc):



Dipolmodell (ETFOS 1.4):

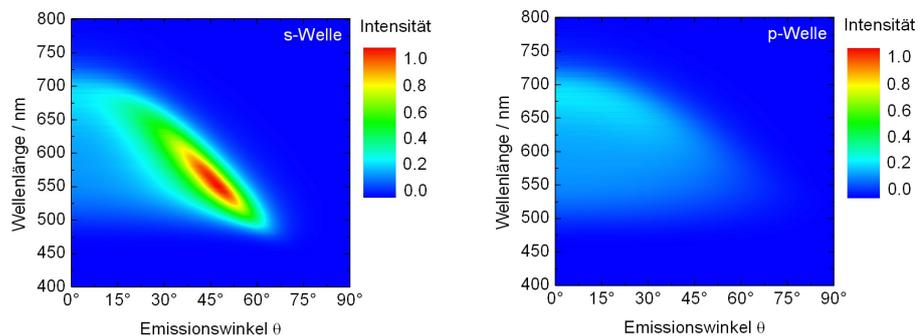


Abbildung 5.21: Simulation des Emissionsspektrums der organischen Leuchtdiode mit Silberanode mit dem Absorptionsmodell (ABSCalc) nach [73] und den Dipolmodellen (PDCalc und ETFOS V1.4) nach [65] und [45]. Bei den Dipolmodellen wird eine deltaförmige Emissionszone an der Alq_3/TPD -Grenzfläche angenommen.

5.3 Transmission von Licht durch dünne metallische Schichten

In diesem Kapitel wird der Mechanismus der Lichttransmission aus fluoreszierenden Filmen durch angrenzende dünne Metallschichten untersucht. Für das Verständnis der Lichttransmission spielt die Abstrahlung aus geführten Moden des fluoreszierenden Films eine entscheidende Rolle. Zur quantitativen Beschreibung wird ein Modell entwickelt, welches zum Verständnis des Transmissionsvorgangs beitragen soll.

5.3.1 Problemstellung

Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass dünne Silberfilme auf einem Glassubstrat einen senkrecht einfallenden Laserstrahl in diskrete Richtungen ablenken können.[13] Hierbei vermittelt die natürliche Rauigkeit der Silberoberfläche eine Kopplung des einfallenden Laserstrahls an ein Oberflächenplasmon (OfP). Das OfP kann wiederum unter einem bestimmten Winkel strahlend in das angrenzende Glassubstrat koppeln. Liu et al. haben gezeigt, dass die transmittierte Lichtintensität maximal für eine Silberschichtdicke von 50 nm ist.[13] Fang et al. führten diese Beobachtung auf eine evaneszente Feldamplitude zurück, die für eine bestimmte Silberschichtdicke maximal wird.[14] Winter et al. untersuchten das Abstrahlverhalten eines dünnen fluoreszierenden Films auf einer Silberschicht und stellten auch hier fest, dass die emittierte Intensität bei einer bestimmten Silberschichtdicke maximal wird.[47] Dieser Wert entspricht der Schichtdicke, für welche die Transmission einer ebenen Lichtwelle ein Maximum annimmt. Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, da sich in Anwesenheit der metallischen Schicht auch die Emissionseigenschaften des fluoreszierenden Films verändern. Giannattasio et al. machten ähnliche Beobachtungen für die Transmission von Licht einer fluoreszierenden Schicht durch einen angrenzenden Silberfilm mit einem aufgeprägtem Gitter. Die Periode des Gitters lag hierbei in der Größenordnung der Lichtwellenlänge. Der zugrundeliegende Mechanismus der Transmission des Lichts durch ein Wechselspiel aus einer wachsenden Absorption und einer optischen Feldverstärkung des angeregten OfPs mit zunehmender Dicke des Silberfilms beschrieben.[49] Für den Prozess der optischen Kopplung der fluoreszierenden Moleküle an ein OfP und dessen Abstrahlung wurde der Begriff der OfP-gekoppelten Emission eingeführt. Es kann gezeigt werden, dass die Winkel- und Wellenlängenposition des Emissionsmaximums der gekoppelten Emission und das Reflektivitätsminimum des Systems übereinstimmen. Die Position des Emissionsmaximums und des Reflektivitätsminimums

folgt ihrerseits der Dispersionsrelation des OfPs.[47] Die Position des Reflektivitätsminimums verschiebt sich zunächst zu höheren Einfallswinkeln, wenn die Schichtdicke des fluoreszierenden Films zunimmt.[37] Wenn diese Schichtdicke einen kritischen Wert überschreitet, ergeben sich zusätzliche Reflektivitätsminima durch die resonante Anregung von s- und p-polarisierten Filmmoden.

Analog zur OfP-gekoppelten Emission wäre bei optischer Anregung der fluoreszierenden Schicht an den Positionen der Reflektivitätsminima eine Filmmoden-gekoppelte Emission zu erwarten. Hierbei ist zu überprüfen, ob eine Silberschichtdicke existiert, für welche die Filmmoden-gekoppelte Emission maximal wird.

Für die Untersuchung der gekoppelten Emission aus Filmmoden wird der im folgenden Kapitel vorgestellte Aufbau und das in Kapitel 5.1.1 vorgestellte Absorptionsmodell verwendet. Dadurch soll sowohl der Einfluss einer Variation der Silber- als auch der Farbstoffschichtdicke auf das Spektrum, sowie auf die Intensität des emittierten Lichts untersucht analysiert werden.

5.3.2 Versuchsaufbau

Die untersuchten Systeme bestehen aus einem dünnen Silber- und Alq_3 -Film jeweils variabler Schichtdicke. Die Schichten werden durch thermisches Verdampfen im Vakuum auf vorgereinigte Glassubstrate aufgebracht. Die beschichteten Substrate werden mit einem halbzyklrischen Prisma (vgl. Abb. 5.22) mittels eines Index-Matching-Gels verbunden. Wie in Abbildung 5.22 dargestellt, wird der Alq_3 Film über eine optische Faser mit der UV-Linie eines HeCd-Lasers ($\lambda = 325 \text{ nm}$, 12 mW) angeregt. Der Laser bestrahlt eine Stelle auf der Probe mit einem Durchmesser von ca. 2 mm. Das Prisma und das Faserende für die optische Anregung sind fest an einem motorisierten Drehtisch angebracht. In diesem Aufbau haben das halbzyklrische Prisma und der Drehtisch eine gemeinsame Achse. Diese Achse durchschneidet den angeregten Bereich im fluoreszierenden Film.

Nach der optischen Anregung dringt das in der fluoreszierenden Schicht generierte Licht in den angrenzenden Silberfilm und das darunterliegende Prisma ein. Im Prisma erreicht das abgestrahlte Licht die Glas/Luft-Grenzfläche und verlässt ohne Brechung das halbzyklrische Prisma. Das abgestrahlte Licht wird mit einem Polarisationsfilter in seine parallele und senkrechte Komponente zerlegt. Eine Kollimatorlinse sammelt das Licht parallel zur optischen Achse und fokussiert es auf das Ende einer optischen Faser. Mit einem Faserspektrometer am anderen Ende der Faser wird das emittierte Licht in seine spektralen Anteile zerlegt und analysiert.

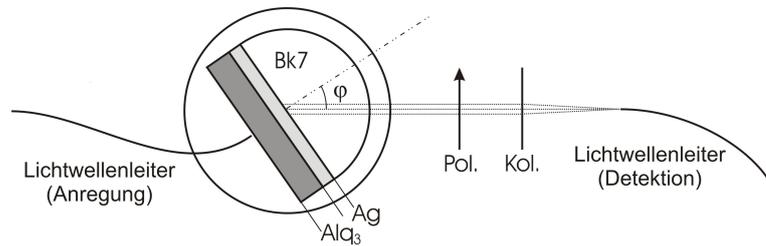


Abbildung 5.22: Experimenteller Aufbau zur Charakterisierung der Winkel- und Wellenlängenabhängigkeit der gekoppelten Emission aus OfPs und Filmmoden.

5.3.3 Optische Modellierung

Mit dem Versuchsaufbau in Abbildung 5.22 werden Intensitätsmaxima an resonanten Winkel- und Wellenlängenpositionen einer OfP- bzw. Filmmoden-gekoppelten Emission detektiert. Aufgrund der Umkehrbarkeit des Lichtwegs ist im Falle einer Bestrahlung des Systems durch eine monochromatische Lichtquelle bei dieser Winkel- und Wellenlängenposition ein Reflektivitätsminimum zu erwarten. Die Reflektivität des Systems kann mit dem Transfermatrix-Formalismus berechnet und damit Vorhersagen über die Position und die Intensität der gekoppelten Emission getroffen werden.

Abbildung 5.23 a) zeigt die p-polarisierte Reflektivität eines Systems, bestehend aus einem Glassubstrat, 50 nm Ag, Alq₃-Schicht einer variablen Schichtdicke und Luft bei einer festen Wellenlänge von 550 nm. In Abwesenheit des Alq₃-Films gibt es eine scharfe OfP-Resonanz bei einem Winkel von 45°. Die Winkelposition der Resonanz verschiebt sich mit wachsender Filmdicke der Alq₃-Schicht zu höheren Werten. In Abbildung 5.23 b) wird die Reflektivität eines Systems aus einem Glassubstrat, 50 nm Ag, 1500 nm Alq₃ und Luft gezeigt. Die dem System zugehörigen TM_n- und TE_n-Leckmoden sind als Minimum in der Reflektivität zu erkennen. Die Reflektivitätsminima ergeben sich durch die Kopplung des einfallenden Lichts an die geführten Leckmoden des Alq₃-Films und Absorption durch den angrenzenden Silberfilm. Nach optischer Anregung der fluoreszierenden Alq₃-Schicht, wird Licht durch den angrenzenden Silberfilm transmittiert. Der verbleibende Teil wird an der Grenze zum Metallfilm rückreflektiert und an der Alq₃/Luft-Grenzfläche totalreflektiert. Davon wird wiederum ein Teil des Lichts durch die Silberschicht transmittiert. Wie in einem Fabry-Perot Interferometer kommt es durch Interferenz des vielfachreflektierten Lichts zu einer wellenlängen-, winkel-, schichtdicken- und polarisationsabhängigen Lichtemission. Die Position der gekoppelten Emission aus Oberflächenplasmonen und Filmmoden entspricht der Position der Reflektivitätsminima in Abbildung 5.23. Diese

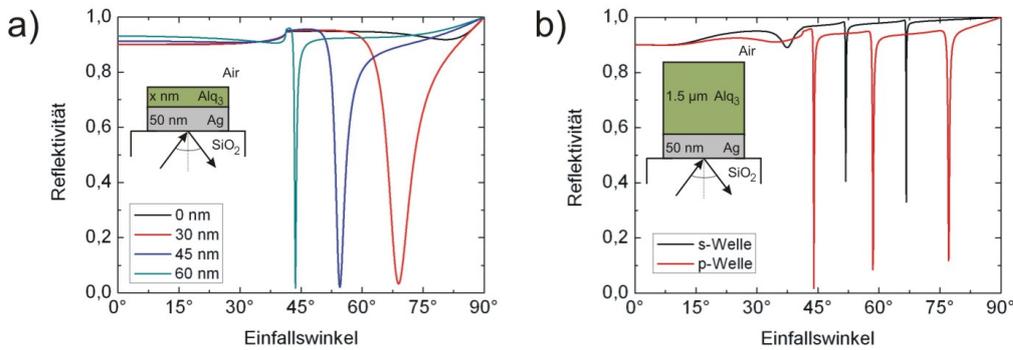


Abbildung 5.23: a) p-polarisierte Reflektivität eines Systems, bestehend aus einem Glassubstrat, 50 nm Ag, einer Alq₃-Schicht variabler Schichtdicke und Luft. b) p- und s-polarisierte Reflektivität eines Systems aus einem Glassubstrat, 50 nm Ag, 1500 nm Alq₃ und Luft. Die Reflektivitäten werden für eine feste Wellenlänge von 550 nm berechnet.

Reflektivitätsminima fallen mit Absorptionsmaxima zusammen. Also geben die Absorptionsmaxima die resonanten Winkel- und Wellenlängenposition der OfP- und der Filmmoden-gekoppelten Emission wieder. Das in Kapitel 5.1.1 beschriebene Absorptionsmodell eignet sich damit als quantitatives Modell für die Beschreibung der gekoppelten Emission.

5.3.4 Ergebnisse

Abbildung 5.24 zeigt die Absorption von Alq₃ und 50 nm Silber auf einem Glassubstrat, als Funktion der Alq₃-Schichtdicke und des Einfallswinkels, berechnet für eine konstante Wellenlänge von 550 nm. Die Absorption wird mit dem Transfermatrix-Formalismus und Brechungsindizes aus ellipsometrischen Messungen an den verwendeten Materialien ermittelt. Die Emission der fluoreszierenden Schicht findet an den Stellen hoher Absorption in Abbildung 5.24 statt.

Aus dem p-polarisierten Absorptionsspektrum der Abbildung 5.24 kann entnommen werden, dass für dünne organische Schichten (<50 nm) die OfP-Mode durch den Silberfilm strahlend an Raummoden im Prisma koppeln kann. Der Emissionswinkel hängt dabei von der Schichtdicke des Alq₃-Films ab. Die OfP-Mode verschiebt sich rasch mit wachsender Alq₃-Schichtdicke zu höheren Emissionswinkeln. Wenn die Schichtdicke 50 nm überschreitet, verliert die OfP-Mode ihren strahlenden Charakter und verschwindet im Absorptionsspektrum. Ab dieser Alq₃-Schichtdicke wird das OfP zu einer gebundenen Mode, da der Brechungsindex von Alq₃ größer ist als der des Pris-

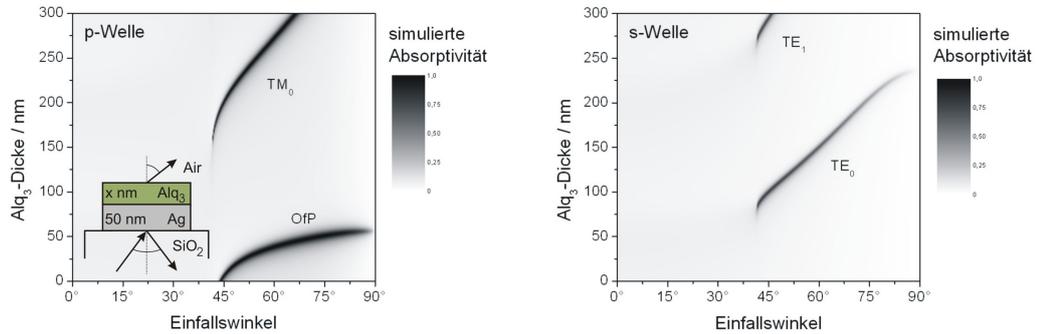


Abbildung 5.24: Absorption eines Alq₃ Films variabler Dicke und 50 nm Silber auf Glas, als Funktion der Alq₃-Schichtdicke und des Einfallswinkels bei einer konstanten Wellenlänge von 550 nm, berechnet mit dem Transfermatrix-Formalismus. Die Emission des fluoreszierenden Films findet an den Stellen hoher Absorption statt.

mas. Steigt die Alq₃-Schichtdicke weiter an, kann der Emitter an Filmmoden koppeln. Diese Moden können, wie OfPs bei geringen Alq₃-Schichtdicken, zu einer gekoppelten Emission in das zugrundeliegende Substrat führen. Aus Abbildung 5.24 lässt sich entnehmen, dass für den s-polarisierten Fall eine Filmmode (TE₀) ab einer Alq₃-Schichtdicke größer als 75 nm auftritt. Der Emissionswinkel der TE₀-Mode verschiebt sich langsam mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke zu größeren Einfallswinkeln. Bei einer Schichtdicke von 150 nm kann die TM₀-Mode und ab einer Schichtdicke von 250 nm die TE₁-Mode angeregt werden.

Abbildung 5.25 zeigt die Absorption des Schichtsystems als Funktion der Silberschichtdicke und des Einfallswinkels für eine Wellenlänge von 550 nm. Die Absorption wird für beide Polarisationsrichtungen und drei verschiedenen Alq₃-Schichtdicke, 30 nm, 150 nm und 300 nm, durchgeführt. In Abbildung 5.25 a) ist die Absorption durch die OfP-Mode maximal für eine Silberschichtdicke von ca. 50 nm. Für kleine Silberschichtdicken ist die OfP-Resonanz breit und flach und wird schärfer und tiefer mit wachsender Schichtdicke. Bei dem Winkel und der Silberschichtdicke, für welche die Absorption maximal wird, nimmt die Emission ein Maximum ein.[47] Abbildung 5.25 b) zeigt die winkel- und schichtdickenabhängige Absorption bei einer Alq₃-Schichtdicke von 100 nm. Eine hohe Absorption ergibt sich hier nur für den s-polarisierten Fall durch die Kopplung an die TE₀-Mode. Ohne Silberfilm kommt es nur zu einer schwachen Absorption bei streifendem Lichteinfall. Mit wachsender Silberschichtdicke verschiebt sich das Absorptionsmaximum zu einem Winkel von ca. 50° und wird für eine Silberschichtdicke von 50 nm

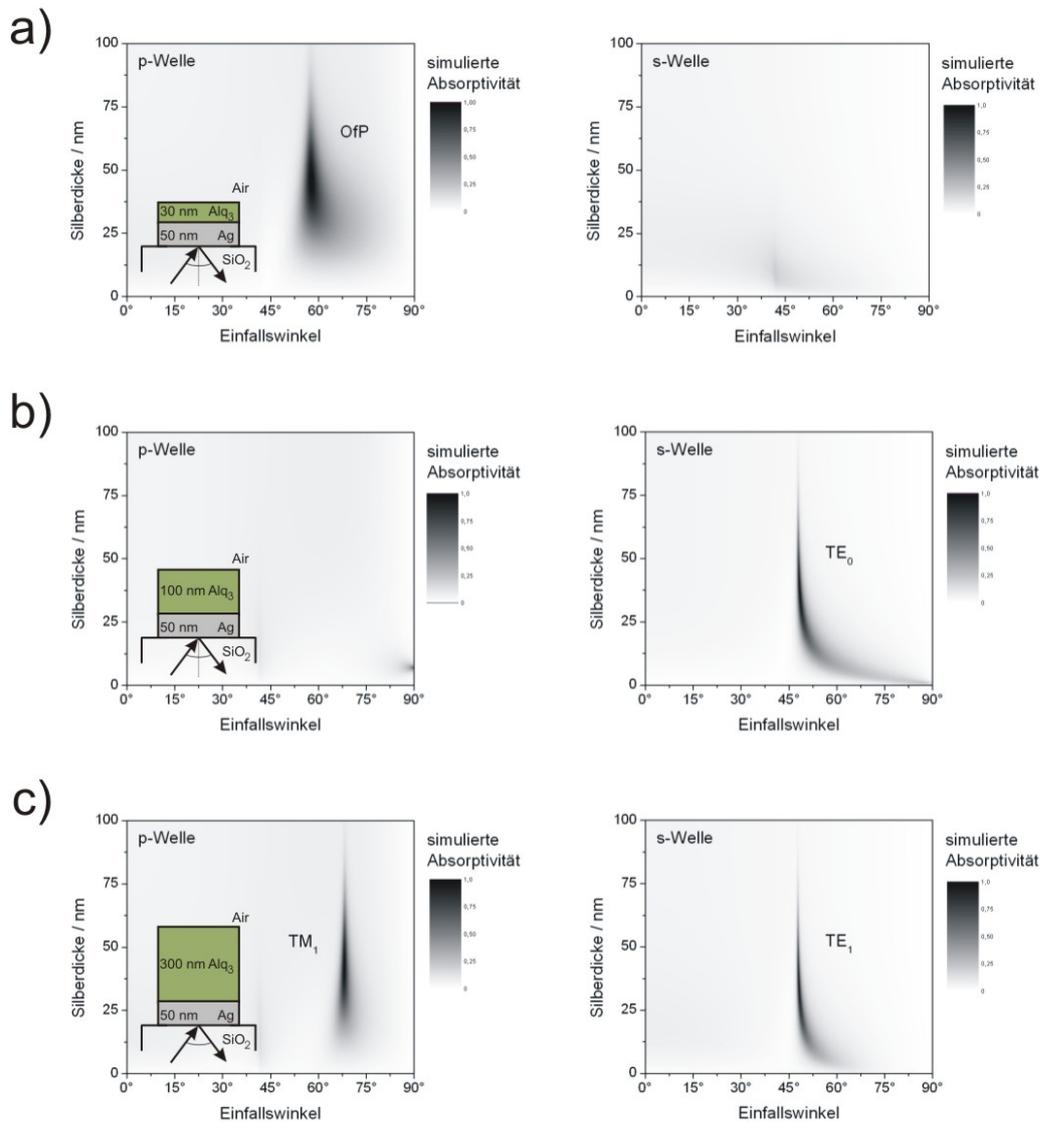


Abbildung 5.25: Berechnete Absorption von Alq₃ auf Silber auf Glas, als Funktion der Silberschichtdicke und des Einfallswinkels für eine feste Wellenlänge von 550 nm. Die Fluoreszenz der Probe findet an den Winkel- und Wellenlängenpositionen hoher Absorption statt.

maximal.

Experimentell kann gezeigt werden, dass es auch ohne einen reflektierenden Silberfilm zu einer gekoppelten Emission der Filmmoden der fluoreszierenden Schicht kommen kann.[145] Hierbei kommt es zu einer Abstrahlung in das Substrat knapp unterhalb des kritischen Winkels zur Totalreflexion und

die Mode breitet sich unter kleinen Winkeln zur Substrat/Film-Grenzfläche aus. In diesem Fall ist die Reflektivität der Grenzfläche zwischen dem fluoreszierenden Film und dem Glassubstrat hinreichend hoch, so dass es durch konstruktive Interferenz zu einer gerichteten Emission kommt.

Mit wachsender Dicke der Silberschicht, nimmt die Reflektivität des Übergangs von der fluoreszenten Schicht in das angrenzende Glassubstrat zu. Dadurch treten Interferenzeffekte auch bei steileren Propagationswinkeln auf, was eine schmalbandige und intensive Emission erwarten lässt. In Übereinstimmung mit dem Absorptionsmaximum ist ein Emissionsmaximum für einen Emissionswinkel von ca. 50° und eine Silberschichtdicke von etwa 50 nm zu erwarten. Abbildung 5.25 c) zeigt die winkel- und schichtdickenabhängige Absorption für eine Alq₃-Schichtdicke von 300 nm. Hier kommt es zu einer Absorption für den p-polarisierten und den s-polarisierten Fall durch resonante Kopplung an die TM₀- und TE₁-Moden. Für die resonanten Positionen hoher Absorption in Abbildung 5.25 c) ist ein jeweils ein Fluoreszenzmaximum zu erwarten.

OfP- und Film-Leckmoden

Abbildung 5.26 zeigt das winkelabhängige Emissionsspektrum für 30 nm Alq₃ auf 50 nm Silber aus der Simulation und dem Experiment sowohl für die senkrechte als auch parallele Polarisationsrichtung. Die Emission wird durch die p-polarisierte OfP-gekoppelte Emission dominiert. Die berechneten Daten stehen in hervorragender Übereinstimmung mit dem Experiment. Das beobachtete dispersive Emissionsverhalten beruht auf der Dispersion des OfPs. Abbildung 5.27 zeigt die berechneten und die gemessenen Emissionsspektren einer Probe mit 100 nm Alq₃ und 50 nm Silber. Diesmal zeigt die Emission eine dispersive s-polarisierte Emissionsbande, welche zur gekoppelten Emission der TE₀-Filmmode gehört. Wieder sind Spektren aus Simulation und Experiment nahezu deckungsgleich.

Bei hinreichender Dicke der organischen Schicht können sowohl p- als auch s-polarisierte Moden angeregt werden. Abbildung 5.28 zeigt die berechneten und die gemessenen Emissionsspektren eines Schichtsystems mit 300 nm Alq₃ und 50 nm Silber. Das System zeigt eine intensive Emissionsbande der TM₁-Filmmode im p-polarisierten Spektrum und zwei Emissionsbanden der TE₁- und TE₂-Filmmode im s-polarisierten Spektrum. Die Emission der TE₂-Filmmode ist aufgrund seiner spektralen Position und der schwachen Photolumineszenz-Intensität von Alq₃ im roten Spektralbereich nur schwach ausgeprägt. Während die schwache TE₂-Filmmode im simulierten Spektrum nicht hervortritt, stehen die Simulation und das Experiment im Falle der TM₁- und der TE₁-Filmmode in einer hervorragenden Übereinstimmung.

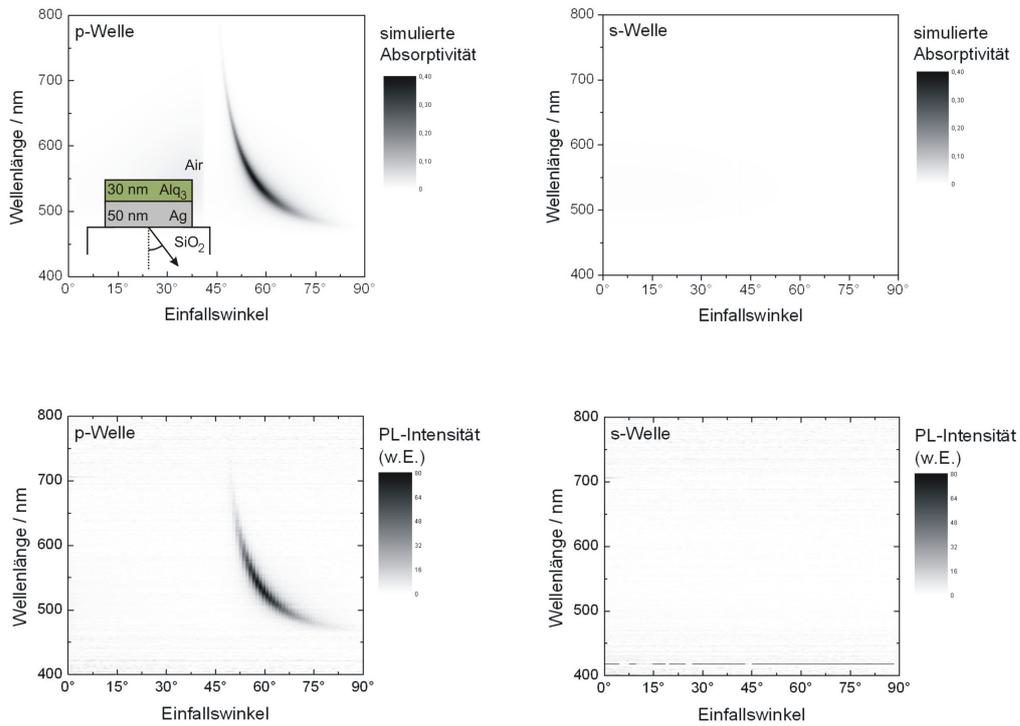


Abbildung 5.26: Berechnete und experimentell ermittelte Dispersion der OffP-Mode einer Probe mit 30 nm Alq₃, 50 nm Silber auf einem Glassubstrat.

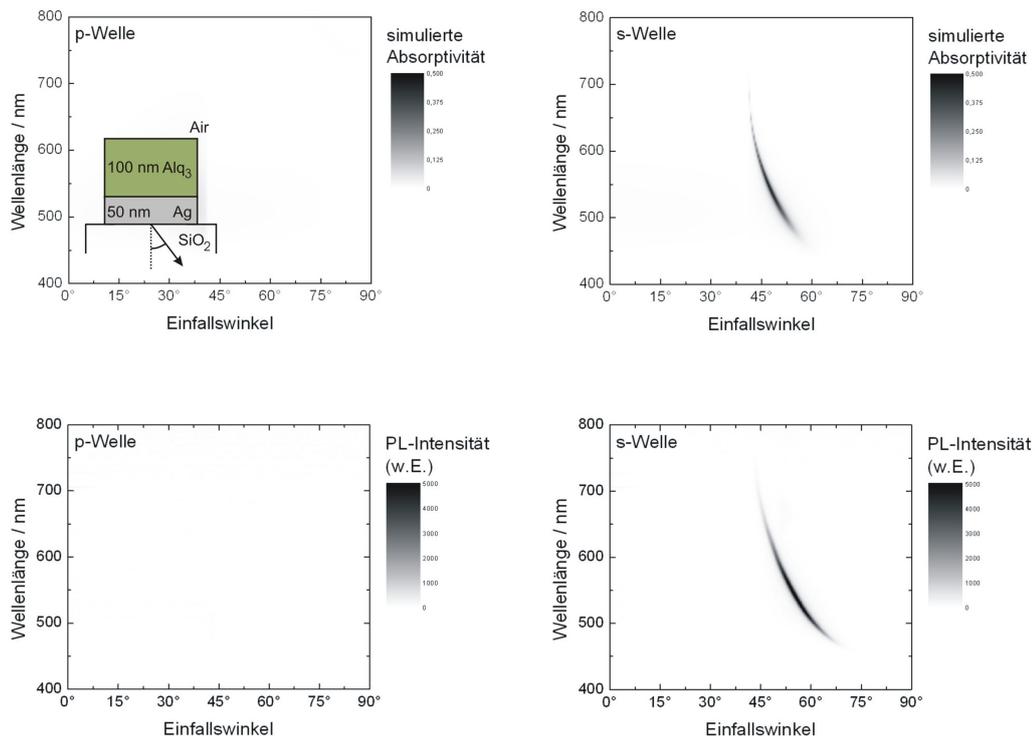


Abbildung 5.27: Berechnete und experimentell ermittelte Dispersion der TE_0 -Mode einer Probe aus einem 50 nm Silberfilm, 100 nm Alq_3 auf einem Glassubstrat.

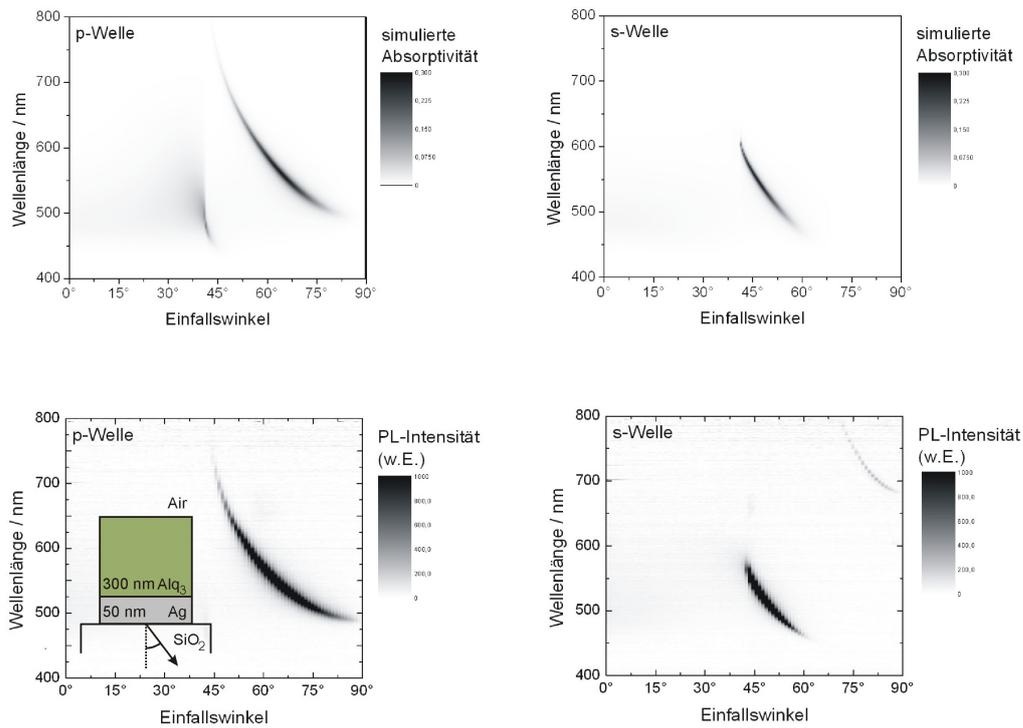


Abbildung 5.28: Berechnete und experimentell ermittelte Dispersion der TM_0 - und TE_1 -Mode einer Probe aus einem 50nm Silberfilm, 300nm Alq_3 auf einem Glassubstrat. Der Verlauf der TE_2 -Mode ist ansatzweise im experimentellen Spektrum zu erkennen.

Wie bei der an OfP-gekoppelten Emission[47] ist für die Abstrahlung aus der an Filmmoden gekoppelten Emission ein Maximum der abgestrahlten Intensitäten für eine bestimmte Silberschichtdicke zu erwarten. Zur Untersuchung dieses Sachverhaltes werden Proben mit unterschiedlicher Silberschichtdicke und einer konstanten Alq_3 -Schichtdicke von 100 nm hergestellt. Das nach optischer Anregung von den Proben emittierte Licht wird spektral und als Funktion des Winkels untersucht. Die emittierte Intensität nimmt bei einer Wellenlänge von 550 nm und einem Winkel von 47° einen maximalen Wert an. Abbildung 5.29 zeigt das Intensitätsmaximum bei diesem Winkel und Wellenlänge als Funktion der Silberschichtdicke.

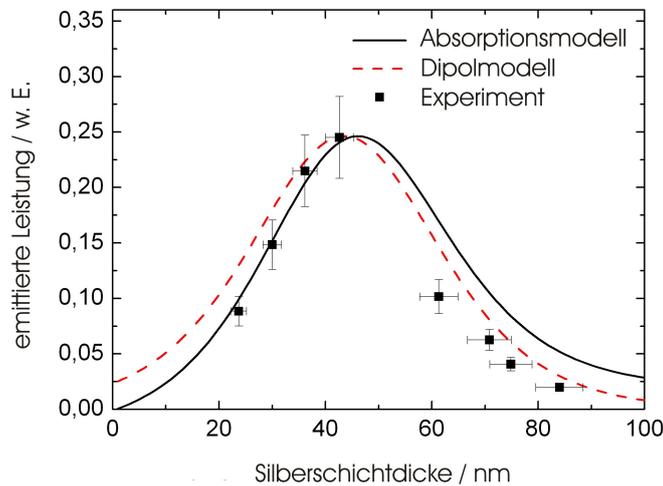


Abbildung 5.29: Gemessene und berechnete Intensität beim Winkel maximaler Intensität für die Emission aus Leckmoden und Oberflächenplasmonen in Abhängigkeit von der Silberschichtdicke. Für die Berechnung mit dem Dipolmodell wird eine deltaförmige Emissionszone in der Mitte der Alq_3 -Schicht angenommen.

Zum Vergleich werden in Abbildung 5.29 die mit dem Absorptionsmodell berechnete Intensität bei einem Winkel von 47° und einer Wellenlänge von 550 nm dargestellt. Aus dem Vergleich lässt sich ableiten, dass der experimentelle Verlauf gut durch die Theorie wiedergegeben werden kann. Die Erwartungen werden also erfüllt und es tritt wie bei der gekoppelten Emission aus Oberflächenplasmonen auch bei der gekoppelten Emission aus Filmwellen eine optimale Silberschichtdicke auf, für welche die Emission maximal wird. Zusätzlich ist in Abbildung 5.29 der Verlauf der emittierten Intensität

aus dem Dipolmodell, welches in Kapitel 5.1.2 vorgestellt wird, dargestellt. Es ergeben sich leichte Unterschiede zwischen den beiden Modellen. Es kann jedoch anhand der Messdaten und im Rahmen der Messunsicherheit nicht entschieden werden, welches Modell die bessere Übereinstimmung liefert.

Transmissionsmechanismus durch dünne metallische Filme

Das Dipolmodell erlaubt neben der Berechnung der durch den Silberfilm transmittierten Intensität auch die Berechnung der vom Dipol abgegebenen Leistung. Daraus lassen sich Rückschlüsse über den Transmissionsvorgang durch den Metallfilm ziehen. Abbildung 5.30 gibt die Filmmoden-gekoppelte Emission der Probe und die transmittierte Intensität als Funktion der Silberschichtdicke wieder.

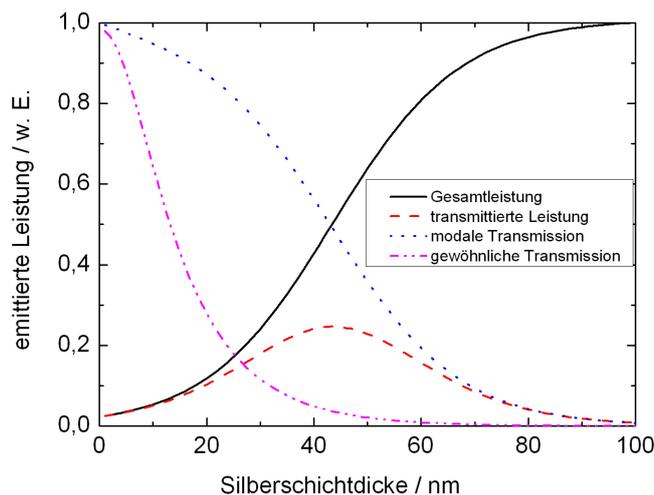


Abbildung 5.30: Von der Alq_3 -Schicht abgestrahlte und transmittierte Leistung, sowie die modale und die gewöhnliche Transmission durch den Silberfilm, berechnet für ein Schichtsystem bestehend aus 100 nm Alq_3 , einer variablen Silberschichtdicke und einem Glassubstrat.

Die Leistung, die durch den Dipol an die Filmmode gekoppelt wird, wächst mit zunehmender Silberschichtdicke und erreicht ihren maximalen Wert für eine Silberschichtdicke von 100 nm. Gleichzeitig sinkt die Transmission durch die Silberschicht mit wachsender Blickdicke des Silberfilms. Die transmittierte Leistung wird maximal für eine Silberschichtdicke von ca. 50 nm. Das Auftreten einer maximalen transmittierten Leistung bei die-

ser Schichtdicke kann nicht als einfaches Wechselspiel zwischen einer steigenden Kopplungsstärke und einer sinkenden strahlenoptischen Transparenz mit wachsender Silberschichtdicke erklärt werden. Wie Abbildung 5.30 zu entnehmen ist, würde dies zu einer wesentlich geringeren Silberschichtdicke für das Intensitätsmaximum führen. In der Strahlenoptik ist die Transmission durch eine Schicht definiert als Verhältnis aus einfallender Leistung durch die transmittierte Leistung. An der Silberschicht wird das Licht teilweise transmittiert, absorbiert bzw. rückreflektiert. Die Intensität des transmittierten Lichts sinkt mit ansteigender Reflektivität des Silberfilms. Daher sinkt die gewöhnliche Transmission in Abbildung 5.30 rapide mit wachsender Silberschichtdicke.

Die Transmission einer Mode durch einen angrenzenden Metallfilm unterscheidet sich jedoch grundlegend von der strahlenoptischen Transmission des freien Lichtstrahls. Beim Transmissionsvorgang einer geführten Lichtwelle durch einen angrenzenden Silberfilm kommt es zu einer Teilreflexion der einfallenden Lichtwelle. Der teilreflektierte Anteil der Lichtwelle wird an der gegenüberliegenden Grenzfläche des fluoreszierenden Films zurückreflektiert. Ein Teil des zurückreflektierten Lichts wird abermals durch die angrenzende Metallschicht transmittiert. Auf diese Weise kommt zu einem multiplen Transmissionsvorgang der Lichtwelle, was zu einer betragsmäßig höheren Transparenz des Silberfilms führt. Analog zur Strahlenoptik soll hier die Größe der modalen Transmission definiert werden, als das Verhältnis von transmittierter Leistung und der vom Dipol abgestrahlten Leistung. Die modale Transmission sinkt mit wachsender Silberschichtdicke. In Abbildung 5.30 verschwindet bei einer Silberschichtdicke von 100 nm die modale Transmission nahezu. Im Vergleich zur strahlenoptischen Transmission eines freien Lichtstrahls nimmt die modale Transmission wesentlich langsamer mit wachsender Silberschichtdicke ab, was den Unterschied zwischen der modalen und der strahlenoptischen Transmission deutlich macht. Also kann die an Oberflächenplasmonen und Filmmoden gekoppelte Abstrahlung verstanden werden, als ein Wechselspiel zwischen einer erhöhten Kopplungsstärke des Emitters an eine bestimmte Mode und einer abnehmenden modalen Transmission mit wachsender Schichtdicke des Silberfilms. Die untersuchten Schichtkonfigurationen aus einer Kombination einer metallischen und einer lumineszierenden Schicht ähneln in ihrem Aufbau den Resonator-OLEDs aus Kapitel 5.2.2. Damit kann der Vorgang der modalen Transmission auch als Basis dienen, das Abstrahlverhalten aus Resonator-OLEDs zu erklären.

5.4 Quantifizierung von optischen Verlustkanälen in OLEDs

Dieser Abschnitt befasst sich mit dem Einfluss von dielektrischen Grenzflächen in Mehrschichtsystemen auf das Abstrahlverhalten fluoreszierender Moleküle. Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, kann die Abstrahlung der fluoreszierenden Moleküle aus dem Mehrschichtsystem durch strahlende Dipole beschrieben werden. Neben diesem Beitrag können die Dipole in der Umgebung metallischer Schichten an Oberflächenplasmonen (OfP) und in der Umgebung dünner transparenten Filme an Wellenleitermoden koppeln (vgl. Kapitel 2.2.5 und 2.2.4). Diese Moden zählen zu den Verlustkanälen für die vom Dipol abgegebene Leistung, da sie mit der direkten Abstrahlung aus dem Mehrschichtsystem konkurrieren.

Zur Quantifizierung dieser Verlustkanäle wird der im Kapitel 5.1.2 beschriebene Formalismus verwendet. Anhand einfacher Modellsysteme wird zunächst der Einfluss einzelner dielektrischer Grenzflächen auf die Dipolemission untersucht. Anschließend werden die optischen Verlustkanäle in der Referenz-OLED und den Resonator-OLEDs mit metallischer Anode analysiert und die zugehörigen Extraktionseffizienzen ermittelt. Die ermittelten Extraktionseffizienzen werden mit Elektrolumineszenz-Quanteneffizienzen aus eigenen Messungen verglichen. Ein Vergleich dieser beiden Kenngrößen gestattet, die interne Quanteneffizienz in OLEDs zu ermitteln.

5.4.1 Dipolstrahlung in der Nähe dielektrischer Grenzflächen

Zunächst soll die dissipierte Leistung für eine Lage isotrop orientierter Dipole in einem unendlich ausgedehnten Medium (hier: Alq_3) berechnet werden. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit wird die spektrale Form des Emitters anfangs nicht berücksichtigt. Zudem wird die Extinktion der emittierenden Schicht vernachlässigt, um die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit des Dipolmodells nach Kapitel 5.1.2 zu erfüllen. Abbildung 5.31 zeigt die dissipierte Leistung der Dipollage als Funktion der Wellenlänge und des in-plane Wellenvektors. Rote Stellen des Spektrums stehen für einen hohen Wert in der dissipierten Leistung. Das Spektrum unterteilt sich in einen strahlenden Bereich mit $k_x < n_{org} \cdot k_0$ und einem nichtstrahlenden, evaneszenten Bereich mit $k_x > n_{org} \cdot k_0$. Im Spektrum werden die beiden Bereiche durch die hellgrau gestrichelte Linie voneinander getrennt. Die dissipierte Leistung wächst im strahlenden Bereich stetig mit dem in-plane-Wellenvektor bis zu einem Wert von $n_{org} \cdot k_0$ und fällt im evaneszenten Bereich abrupt ab.

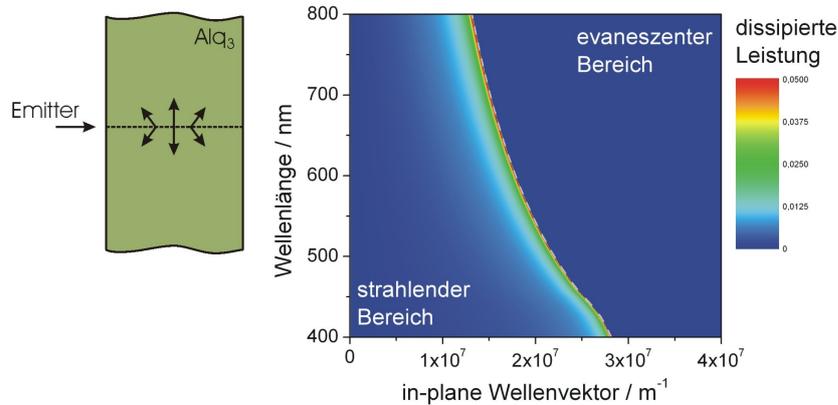


Abbildung 5.31: Leistungsdissipation isotrop verteilter Dipole als Funktion der Wellenlänge und des in-plane-Wellenvektors, eingebettet in einem unendlich ausgedehnten Medium. Rote Stellen im Spektrum markieren einen hohen Wert der dissipierten Leistung.

Mit der Dipolschicht in der Äquatorialebene verteilt sich die abgestrahlte Leistung auf die angrenzenden Halbräume auf einen Polarwinkelbereich ϑ^3 zwischen 0° und 90° . Der Anstieg in der dissipierten Leistung steht im Zusammenhang mit einem wachsenden Kugelfächenelement⁴ mit zunehmenden Polarwinkel bis zu einem Wert von 90° , respektive einem in-plane-Wellenvektor von $n_{org} \cdot k_0$. Für grössere in-plane-Wellenvektoren erfolgt erwartungsgemäß keine Leistungsdissipation in den evaneszenten Bereich hinein. Für die evaneszente Kopplung bedarf es einer nicht verschwindenden Modendichte z.B. hervorgerufen durch einen Wellenleiter im Nahfeld des Dipols.[67]

In Abbildung 5.32 wird die dissipierte Leistung isotrop verteilter Dipole innerhalb einer halbunendlich ausgedehnten Alq₃-Schicht berechnet, die an eine Silberschicht angrenzt. Die Dipole befinden sich in einem Abstand von 20 nm oberhalb der Alq₃/Silber-Grenzfläche. Analog zum grenzflächenfreien Fall nimmt die dissipierte Leistung mit wachsendem in-plane-Wellenvektor zu. Zusätzlich koppelt der Dipol im evaneszenten Bereich an das OfP der Alq₃/Silber-Grenzfläche. Durch Dispersion des OfPs wächst die Resonanzwellenlänge der Kopplung mit zunehmenden in-plane Wellenvektor.

Für die Quantifizierung der dissipierten Leistung an das OfP wird in Abbildung 5.33 ein Schnitt durch das Spektrum der Abbildung 5.32 bei einer festen Wellenlänge von 530 nm gelegt. Zum Vergleich wird ein Schnitt bei

³Die unter dem Polarwinkelbereich ϑ abgestrahlte Leistung ergibt sich aus der Summe einer in den unteren und oberen Halbraum abgestrahlten Leistung.

⁴Die Funktionaldeterminante in Kugelkoordinaten lautet $r^2 \cdot \sin \vartheta$. Mit dem Azimutwinkel ϕ ergibt sich damit das Kugelfächenelement zu $r^2 \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\phi$

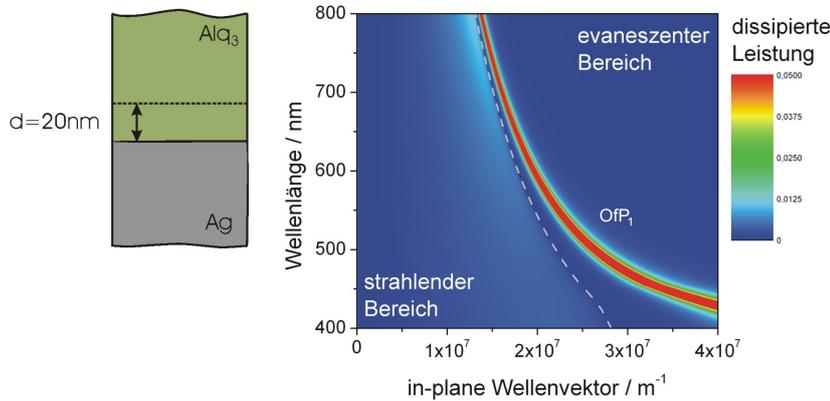


Abbildung 5.32: Leistungsdisipation einer Schicht isotrop verteilter Dipole als Funktion der Wellenlänge und des in-plane-Wellenvektors. Die Dipol-schicht ist eingebettet in eine Alq_3 -Schicht 20 nm oberhalb einer halbunendlich ausgedehnten Silberschicht. Rote Stellen im Spektrum markieren einen hohen Wert der dissipierten Leistung.

der gleichen Wellenlänge durch das Spektrum in Abbildung 5.31 für den Fall ohne Silberschicht mit eingezeichnet. In Abbildung 5.31 werden 20% der dissipierten Leistung vom Dipol abgestrahlt. Dagegen werden insgesamt 80% an das Ovp gekoppelt, womit der überwiegende Teil der dissipierten Leistung strahlungslos verloren geht. In Abbildung 5.34 wird die dissipierte Leistung für eine Dipollage in der Mitte einer 200 nm dicken Alq_3 -Schicht berechnet. Nach oben schließt sich eine halbunendlich ausgedehnte Silberschicht an, nach unten eine 30 nm dicke Silberschicht und ein halbunendlich ausgedehntes Glassubstrat.

Es wird neben der Grenze zum evaneszenten Bereich (hellgrau-gestrichelte Linie mit $k_x = n_{org.} \cdot k_0$) eine weitere Grenze (dunkelgrau-gestrichelte Linie mit $k_x = n_{Bk7} \cdot k_0$) für die in Substratrichtung abgestrahlte Leistung eingezeichnet. Im Bereich, welcher durch die hell- und dunkelgrau-gestrichelten Linien eingeschlossen wird, kann der Dipol strahlend an geführte und an das Vielschichtsystem gebundene Moden koppeln.

Im strahlenden Bereich in Abbildung 5.34 koppelt der Dipol an die beiden durch TE_0 und TM_0 gekennzeichneten Leckmoden. Die beiden Leckmoden führen zu einer einer s- bzw. p-polarisierten Emission aus dem Mehrschichtsystem. Die TE_0 - und TM_0 -Leckmode werden Bereich $n_{Bk7} \cdot k_0 < k_x < n_{org.} \cdot k_0$ zu geführten Wellenleitermoden innerhalb der Alq_3 -Schicht. Die Wellenleitermoden besitzen gegenüber den Leckmoden einen deutlich schärferen Verlauf.

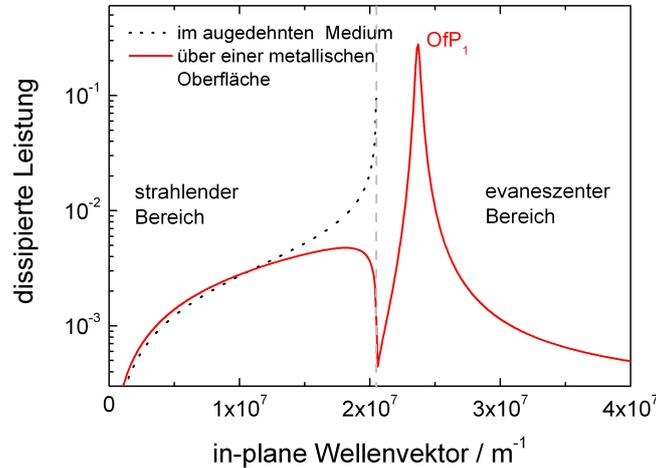


Abbildung 5.33: Leistungsdispersion isotrop verteilter Dipole in einer Alq₃-Schicht 20 nm oberhalb einer Silberschicht, berechnet für eine konstante Wellenlänge von 530 nm. Zur Illustration wird ein Schnitt durch das Spektrum in Abbildung 5.31 für den Fall ohne Silberschicht mit eingezeichnet.

Das Spektrum in Abbildung 5.34 enthält außerdem die beiden Moden OfP₁ und OfP₂, welche zu den OfPs entlang der Silber/Alq₃- und der Silber/Bk7-Grenzfläche gehören. Die an das Oberflächenplasmon OfP₂ entlang der Silber/Bk7-Grenzfläche gekoppelte Leistung ist deutlich schwächer als die Leistung welche an das Oberflächenplasmon OfP₁ entlang der Silber/Alq₃-Grenzfläche gekoppelt wird. Dieser Unterschied resultiert aus unterschiedlichen Modendichten der Oberflächenplasmonen OfP₁ und OfP₂ am Ort des Dipols.

Die Kopplung des Dipols mit der OfP₁-Mode ist über den gesamten Spektralbereich evaneszent. Die Kopplung des Dipols mit dem OfP₂-Mode ist dagegen nur unterhalb einer Wellenlänge von 600 nm evaneszent. Oberhalb dieser Wellenlänge von 600 nm kommt es zu einer strahlenoptischen Kopplung (Kretschmann-Konfiguration) des Dipols mit der OfP₂-Mode. Die strahlenoptische Kopplung zeichnet sich gegenüber der evaneszenten Kopplung durch einen schärferen Verlauf der dissipierten Leistung an die OfP₂-Mode in Abbildung 5.34 aus.

Abbildung 5.35 zeigt einen Schnitt durch das berechnete Dissipationspektrum. 45,9% der durch den Emitter abgestrahlten Leistung werden über die TE₀-Leckmode in das Bk7 Substrat abgestrahlt, 12,7% werden in die

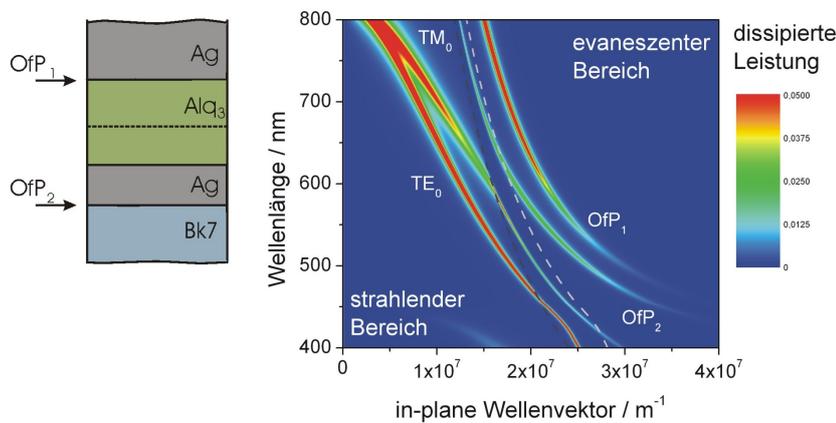


Abbildung 5.34: Leistungsdissoipation einer Schicht isotrop orientierter Dipole als Funktion der Wellenlänge und des in-plane-Wellenvektors. Die Dipollage befindet sich in der Mitte einer 200 nm dicken Alq₃-Schicht. Nach oben schließt sich eine halbbeschränkt ausgedehnte Silberschicht an, nach unten eine 30 nm dicke Silberschicht und ein nach unten unendlich ausgedehntes Glassubstrat (Bk7). Rote Bereiche im Spektrum markieren einen hohen Wert für die dissipierte Leistung.

TM₀ Wellenleitermode gekoppelt. Der restliche Teil der emittierten Leistung werden zu 21% und zu 20,4% an die beiden Oberflächenplasmonen OfP₁ und OfP₂ dissipiert.

5.4.2 Leistungsdissoipation in organischen Leuchtdioden

In OLEDs ergibt sich die Verteilung der Exzitonen aus dem Profil der Ladungsträger-Rekombination und der nachfolgenden Exzitonendiffusion. Damit ist die Emissionszone typischerweise örtlich ausgedehnt. Zugunsten einer kürzeren Rechenzeit wird jedoch bei der Ermittlung der Leistungsdissoipation in den aufgebauten OLEDs eine delta-förmige Emissionszone an der Alq₃/TPD-Grenzfläche angenommen.

In Abbildung 5.36 wird die dissipierte Leistung für die Referenz-OLED und den OLEDs mit metallischer Anode als Funktion der Wellenlänge und der dissipierten Leistung berechnet. Die berechnete dissipierte Leistung wird mit dem Photolumineszenzspektrum von Alq₃ spektral gewichtet. Die abgestrahlte Leistung wird mit einer wachsenden Reflektivität des Anodenmaterials schärfer. In der Referenz-OLED koppelt der Dipol an die beiden Wellenleitermoden TM₀ und TE₁, für die OLEDs mit metallischer Anode dagegen nur an die TM₀-Mode. Hierfür verantwortlich ist die höhere optische

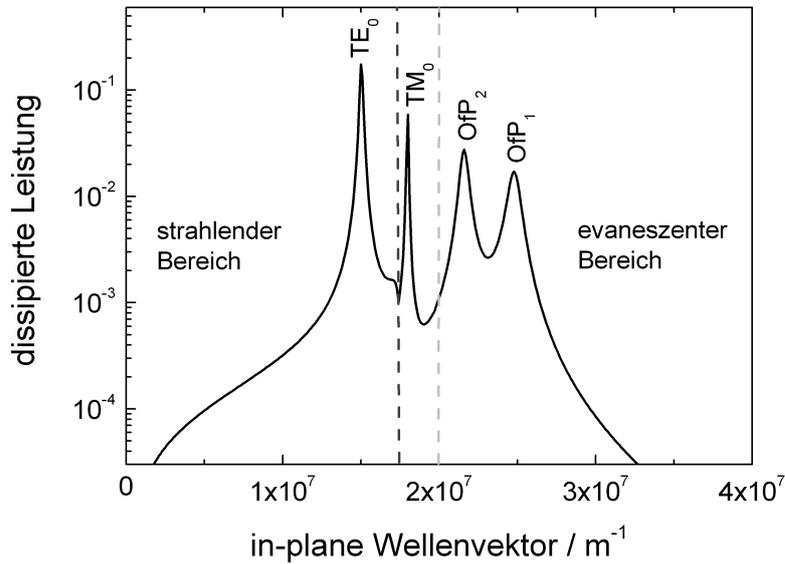


Abbildung 5.35: Schnitt durch das Dissipationspektrums aus Abbildung 5.34 bei einer konstanten Wellenlänge von 530 nm.

Länge der Referenz-OLED mit relativ hochbrechender ITO-Elektrode. In der Referenz-OLED koppelt der Dipol direkt an die vollständig im Bereich zwischen dem strahlenden und dem nichtstrahlenden Bereich liegende TM_0 -Mode. Die TE_1 -Mode liegt dagegen zum größten Teils im evaneszenten Bereichs. Bei den OLEDs mit den Metallanoden liefern die TM_0 -Moden nur einen geringen Beitrag zur Leistungsdissipation des Dipols.

Mit Ausnahme der OLEDs mit Gold- und Silberanoden koppelt der Dipol seine Leistung an ein einzelnes OfP. Die Position der zugehörigen OfP-Resonanz ist unabhängig vom gewählten Anodenmaterial. Hieraus kann geschlossen werden, dass es sich um das Oberflächenplasmon der Kathode OfP_K entlang der $Alq_3/Ca/Ag$ -Grenzfläche handelt.

Bei den OLEDs mit der Gold- bzw. Silberanode koppelt der Dipol zusätzlich an die anodenseitige OfP_A -Mode der Gold/Bk7- bzw. Silber/Bk7-Grenzfläche. Aufgrund der wesentlich geringeren Modendichte des OfP_A am Ort des Dipols ist die Kopplung wesentlich schwächer.

Wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben, wirkt sich die optische Feldverteilung innerhalb der organischen Leuchtdiode auf die Ratenkonstante des strahlenden Übergangs aus. Dies hat eine direkte Auswirkung auf die Quanteneffizienz des Emitters aus. Je nach Schichtstruktur und Emitterposition können damit al-

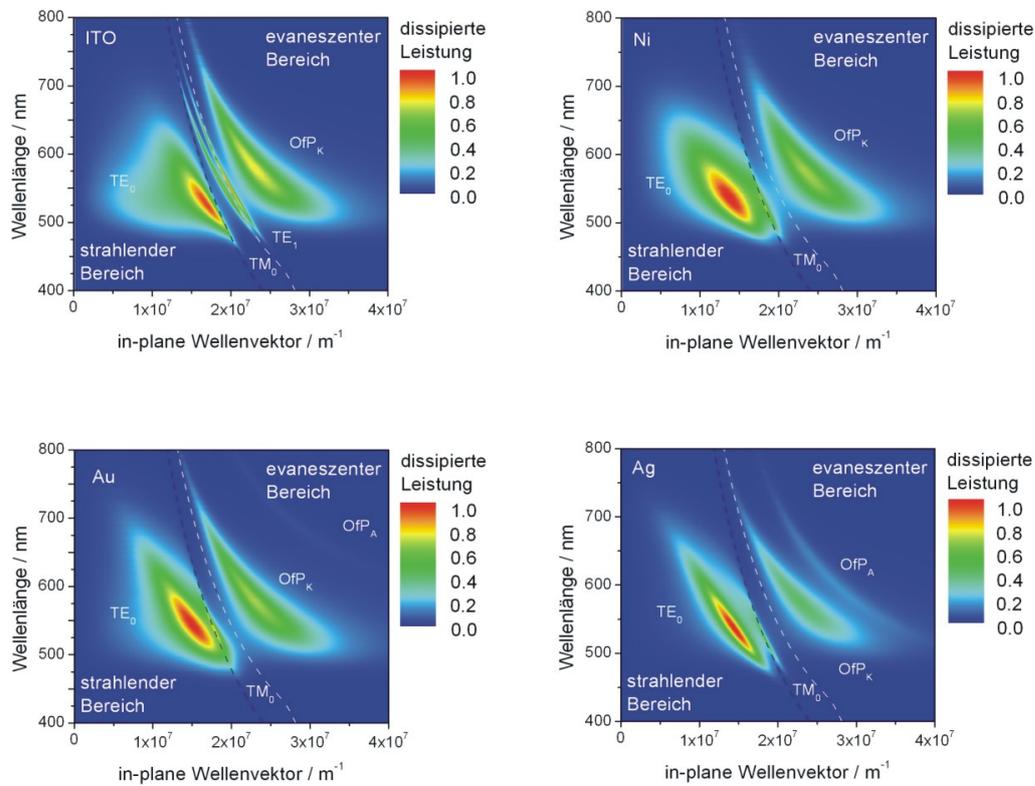


Abbildung 5.36: Dissipierte Leistung der Referenz-OLED sowie der OLEDs mit metallischer Anode als Funktion der Wellenlänge und der dissipierten Leistung berechnet. Die berechnete dissipierte Leistung wird mit dem Alq_3 -Photolumineszenzspektrum spektral gewichtet.

so die nichtstrahlenden Verluste in organischen Leuchtdioden gegenüber dem unendlich ausgedehnten Medium reduziert oder erhöht werden. Aus dem Integral über die dissipierte Leistung in Abbildung 5.36 erhält man eine durch das Vielschichtsystem modifizierte strahlende Quanteneffizienz q . Die Werte für q der Referenz-OLED und den OLEDs mit metallischen Anoden sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Anodenmaterial:	Alq_3 -Film	ITO	Nickel	Gold	Silber
Quanteneffizienz:	20%	29%	31%	30%	31%

Tabelle 5.1: Modifizierte strahlende Quanteneffizienzen q in der Referenz-OLED und den OLEDs mit metallischen Anoden im Vergleich zur Quanteneffizienz des reinen Films.

Sowohl für die Referenz-OLED als auch für die OLEDs mit metallischen Anoden liegen die modifizierten Quanteneffizienzen q ca. 50 % Prozent über der strahlenden Quanteneffizienz q_0 eines dicken Alq_3 -Films. Der strahlende Übergang des Emitters wird anschaulich durch das Einbringen in das Vielschichtsystem durch das an den Grenzflächen reflektierte Feld beschleunigt.

Zusätzlich zur Leistungsdissipation des Dipols kann die durch das Elektrodenmaterial transmittierte Leistung berechnet werden (vgl. Kapitel 5.1.2). Damit können die optischen Verlustkanäle in einer OLED in einen abgestrahlten, einen absorbierten, einen wellengeleiteten und einen evaneszenten Anteil unterteilt werden. Die Anteile können durch Integration der dissipierten Leistung über das Spektrum und schrittweise Integration über den in-plane Wellenvektor ermittelt werden. Tabelle 5.2 fasst die unterschiedlichen Verlustkanäle und die experimentell ermittelten Elektrolumineszenz-Quanteneffizienzen (E.L.Q.E.) zusammen.

Anode	abgestrahlt	absorbiert	Wellenleitung	evaneszent	E.L.Q.E.
ITO	35%	11%	6%	48%	1,41%
Nickel	16%	38%	4%	42%	0,86%
Gold	31%	21%	5%	44%	0,77%
Silber	28%	25%	3%	43%	0,05%

Tabelle 5.2: Berechnete optische Verluste in den OLEDs im Vergleich zu experimentell ermittelten externen Quanteneffizienzen (E.L.Q.E.). Die simulierten Anteile werden durch Integration der dissipierten Leistung über das Spektrum sowie schrittweise Integration über den in-plane Wellenvektor ermittelt.

Nach Tabelle 5.2 besitzt die Referenz-OLED anteilig die größte abgestrahlte Leistung (35%), in der Summe jedoch auch die größten Verluste (54 %) durch Kopplung an Wellenleitermoden und Oberflächenplasmonen (evaneszent). Aufgrund der hohen Transparenz der ITO-Elektrode sind die Absorptionsverluste (11 %) der Referenz-OLED minimal. In Hinblick auf minimale Verlustanteile durch die Kopplung an Wellenleitermoden und Oberflächenplasmonen ist die OLED mit Silberanode optimal. Die Absorptionsverluste (25 %) sind hier allerdings doppelt so hoch wie in der Referenz-OLED, woraus sich anteilig an eine geringere abgestrahlte Leistung (28%) ergibt.

Die vergleichsweise hohen Absorptionsverluste sind symptomatisch für die OLEDs mit metallischen Anoden. Eine Reduktion der Absorptionsverluste und damit eine Steigerung der Effizienz der OLEDs lässt sich durch eine Verringerung der Anodenschichtdicke[139] erzielen. Eine weitere Reduktion der Absorptionsverluste ist kathodenseitig durch Erhöhung der Reflektivität möglich, indem die Calciumschichtdicke verringert wird.

Das Verhältnis aus den berechneten Extraktionseffizienzen und den experimentell ermittelten externen Quanteneffizienzen ergibt einen Wert für die interne Quanteneffizienz. Für die OLEDs mit ITO- und Nickelanode ergeben sich internen Quanteneffizienzen von 4,03% und 5,38%. Unter der Annahme eines Singulett:Triplet-Verhältnisses von 1:3 können zusammen mit den modifizierten strahlenden Quanteneffizienzen in Tabelle 5.1 die Ladungsträgerbalancen in den OLEDs mit ITO- und Nickelanode zu 56,28% und 69% berechnet werden. Aus dieser Rechnung wird deutlich, dass an der TPD/Alq₃-Grenzfläche der aufgebauten OLEDs ein großer Teil, wenn auch nicht alle, der injizierten Ladungsträger zur Rekombination führen. Die bessere Ladungsträgerbalance der OLEDs mit Nickelanode kann ein Hinweis auf eine ausgewogenere Injektion von Elektronen- und Löchern sein. Ein weiterer Faktor, der zu einer Herabsetzung der Ladungsträgerbalance führt, wäre ein parasitärer Strom, der durch Kurzschlusskanäle der OLED getragen wird. Bei den OLEDs mit Goldanode liegt die interne Quanteneffizienz bei 2,40% und die Ladungsträgerbalancen bei 32%. Der herabgesetzte Wert der Ladungsträgerbalance ist ein deutlicher Hinweis auf einen verstärkt parasitären Stromtransport durch die OLED. Die OLEDs mit Silberanode sind exemplarisch für einen extremen Beitrag des parasitären Stromtransports. So liegt die interne Quanteneffizienz bei einem Wert von 0,17% und die Ladungsträgerbalance bei 2,2%. Damit führt nur jedes 50. injizierte Elektron/Loch-Paar zur Bildung eines Exzitons.

Kapitel 6

Oberflächenplasmonen– Spektroskopie mit OLEDs

In diesem Kapitel wird ein neuartiges optisches Sensorkonzept mit einer integrierten planaren und polychromatischen Lichtquelle vorgestellt.¹ Der Sensor basiert auf der Anregung von Oberflächenplasmonen und besteht aus einem metallischen Sensorfilm und einer organischen Leuchtdiode auf gegenüberliegenden Seiten eines gemeinsamen Glasprismas.[91, 95] In dieser Arbeit werden Prototypensensoren basierend auf diesem Konzept entworfen und erfolgreich erprobt, sowie individuell für die Messungen an Metall/Luft- bzw. Metall/Wasser-Grenzflächen optimiert. Im Folgenden werden winkel- und wellenlängenabhängige OfP-Dispersionsrelationen für Silber- und Gold-Sensorfilme und eine in-situ Messung des Brechungsindex einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung demonstriert. Die vorgestellte Messkonfiguration eröffnet neue Möglichkeiten für eine weitgehende Miniaturisierung von OfP-Sensoren und neue Einsatzgebiete in der Bio- und Medizintechnik.[86]

6.1 Problemstellung

Wie in Kapitel 2.2.5 illustriert wird, ist die OfP-Resonanz sensitiv für Änderungen des Brechungsindex innerhalb des an den metallischen Sensorfilm angrenzenden Halbraums.[69] Die OfP-Resonanz kann als Minimum im reflektierten Licht als Funktion des Einfallswinkels oder der Wellenlänge detektiert werden. Änderungen des Brechungsindex können als Verschiebung des Resonanzminimums detektiert werden.[37, 148] Sensoren, die auf einer Detektion der Oberflächenplasmonenresonanz basieren, sind aus unterschiedlichen

¹Das Sensorkonzept wurde durch die Universität Augsburg als Dienstleistung in Anspruch genommen und zum Patent angemeldet.[86]

Gründen interessant: Sie erlauben eine nicht-invasive und markierungsfreie Sensorik biologischer Prozesse, kombiniert mit einer hohen Sensitivität und Auflösung.[71, 79, 147] In den vergangenen Jahren ist das kommerzielle Interesse an OfP-Sensoren [85, 83, 84] insbesondere durch die Entwicklung von miniaturisierten und stromsparenden Detektoren stark gestiegen. So berichteten verschiedene Gruppen über miniaturisierte Sensoren: Vidal et al. stellten einen Sensor basierend auf einer speziellen Prismenkopplergeometrie vor[75]. Forster et al. demonstrierten eine Anordnung zur Anregung von Oberflächenplasmonen mit einem konvergenten monochromatischen Lichtstrahl.[76]

In herkömmlichen Sensoren stellt die Lichtquelle ein Hindernis für die Entwicklung von kompakten OfP-Sensoren dar. Traditionell verwendet die OfP-Spektroskopie Lichtquellen mit einem hohen Energieverbrauch, wie Laser oder Halogenlampen. Ansätze diese traditionellen Lichtquellen durch lichtemittierende Dioden (LED) zu ersetzen, basieren entweder auf der Detektion der spektralen[78] oder der Winkelposition[77] der OfP-Resonanz. Ein entscheidender Nachteil ist, dass die epitaktische Fabrikation anorganischer LEDs auf kristalline Substrate angewiesen ist. Dies erfordert einen zusätzlichen Vergusschritt[77] oder eine Kopplung des Lichts durch optische Komponenten [78] zum metallischen Sensorfilm, um eine Integration der LED mit dem Oberflächenplasmonendetektor zu realisieren. Dadurch ergibt sich eine wesentliche Einschränkung für das Potential einer Miniaturisierung des Detektors. Als ein nächster Schritt in der Detektorminiaturisierung wäre es daher erstrebenswert, die Lichtquelle und den metallischen Sensorfilm auf einem monolithischen Substrat zu kombinieren. Für diesen Zweck stellen OLEDs geeignete Lichtquellen dar. Im Gegensatz zu anorganischen LEDs können OLEDs auf jedem hinreichend glatten Substrat aufgebaut werden. In ihrer Natur sind OLEDs Flächenstrahler mit einer spektral ausgedehnten Emission.

Typische Anwendungsfelder für organische LEDs sind die Raumbeleuchtung und die Displaytechnologie. Zudem hält die organische Elektronik seit jüngster Zeit Einzug in Nischenanwendungen. So integrierten Wang et al. eine OLED und einen Photodetektor auf Polymerbasis zur Fluoreszenzdetektion für eine mikrofluidische Flusszelle aus Polydimethylsiloxan (PDMS).[70] Bürgi et al. entwickelten einen Annäherungssensor mit einer polymeren LED und Photodiode auf einem monolithischen Substrat.[16]

6.2 Versuchsaufbau

Es werden drei OLED-Typen mit verschiedenen Emissionsspektren als Lichtquelle verwendet: (A) Eine blaue OLED bestehend aus 40 nm des Lochtrans-

portmaterials 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren (S-TAD), 10 nm des blauen Emitters 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-spirobiphenyl (S-DPVBi) und 20 nm des Elektronentransportmaterials Tris-(8-hydroxyquinolin) Aluminium (Alq_3); (B) eine grüne OLED mit 80 nm des Lochtransportmaterials N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD) und 80 nm des Elektronentransportmaterials und grünen Emitters Alq_3 ; (C) eine rote OLED mit dem Aufbau wie (B) bis auf eine 10 nm breite Emissionszone aus Alq_3 an der Grenzfläche zu TPD dotiert mit dem roten Laserfarbstoff 4-dicyanomethylen-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM). Die organischen Leuchtdioden haben jeweils eine 15 nm dicke Calciumschicht und 85 nm Aluminium als Kathode. Zum Schutz vor Sauerstoff und Wasser werden die Bauteile mit einem Deckglas und einem lösungsmittelfreiem Epoxidharzkleber verkapselt. Als Sensorfilme werden 50 nm Silber oder Gold auf vorgereinigte Glassubstrate durch thermische Deposition im Vakuum abgeschieden. Bei der Messung der Oberflächenplasmonenresonanz in wässriger Umgebung wird eine Flüssigkeitsküvette mithilfe eines zweiten Glassubstrats und eines U-förmigen Epoxidharzklebers mit Metallkörnern (\varnothing 1 mm) als Abstandshalter aufgebaut.

Abbildung 6.1 zeigt die verwendete experimentelle Messanordnung. Für die OfP-Messungen an der Metall/Luft-Grenzfläche werden zwei rechtwinklige Prismen zu einem Prisma mit einem Index-Matching-Gel verbunden. Ebenso werden die OLED und der metallische Sensorfilm auf den gegenüberliegenden Seiten dieses Prismas aufgebracht (vgl. Abbildung 6.1). Für Messungen in wässriger Umgebung befindet sich, wie in Abbildung 6.1 b) dargestellt, die OLED auf der linken Kante eines trapezförmigen Plexiglasprismas und der metallische Sensorfilm auf der Basis desselben Prismas. Eine Konstantstromquelle (Fa. Keithley, Typ 220) stellt einen konstanten Lichtstrom der OLED sicher. Im Inneren des Glasprismas bestrahlt die OLED (O) den metallischen Sensorfilm (M) mit polychromatischem Licht unter verschiedenen Einfallswinkeln. Das reflektierte Licht verlässt das Prisma durch eine Seitenfläche, passiert einen Polarisationsfilter (P), wird von einer Kollimatorlinse (C) auf das Ende einer optischen Faser (F) fokussiert und mit einem Faserspektrometer (Ocean Optics USB2000) spektral analysiert.

Für die Messung der Dispersionsrelation der Oberflächenplasmonen wird das Prisma derart auf einem motorisierten Drehtisch montiert, dass der beleuchtete Metallfilm in der Drehachse liegt. Die winkelaufgelöste Reflektivität des Metallfilms wird durch Rotation des Drehtisches in 0.1° -Schritten und Messung eines Spektrums nach jedem Schritt aufgenommen. Zur Berechnung des Einfallswinkels bei der Reflexion am Metallfilm, ist hierbei die Lichtbrechung beim Austritt des Lichts aus dem Prisma zu berücksichtigen.

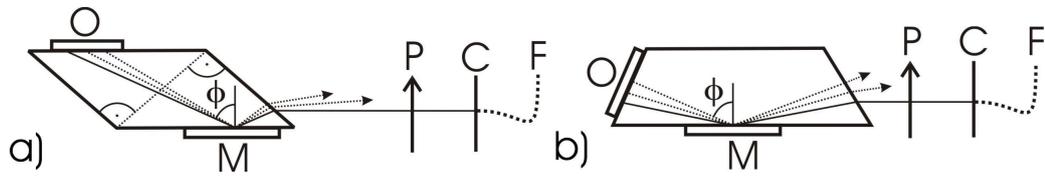


Abbildung 6.1: Experimenteller Aufbau: (a) Für Messungen in Luftumgebung befinden sich die organische Leuchtdiode (O) und der metallische Sensorfilm (M) auf gegenüberliegenden Seiten eines rhombischen Glasprismas auf einem motorisierten Drehtisch. Das Prisma besteht aus zwei rechtwinkligen Prismen, welche mithilfe eines Index-Matching-Gels verbunden sind. Das reflektierte Licht verlässt das Glassubstrat über eine Kante und passiert einen Polarisationsfilter (P) welches die p-polarisierte Komponente transmittiert. Eine Kollimatorlinse (C) fokussiert das Licht auf einen Lichtwellenleiter (F) und leitet es zu einem Faserspektrometer. (b) Für Messungen in wässriger Umgebung wird die OLED mit der Kante und der Metallfilm mit der Basis eines trapezförmigen Plexiglasprismas verbunden. Die Kanten und die Basis schließen einen Winkel von 76° ein.

6.3 Ergebnisse

6.3.1 Metall/Luft Grenzflächen

Abbildung 5.6 zeigt Emissionsspektren der drei organischen LEDs, aufgenommen in Normalrichtung zur Substratoberfläche. Die Wellenlänge der Emissionsmaxima für die blaue, grüne und rote OLED liegt bei 450 nm, 530 nm und 630 nm. Die Emissionsspektren der OLEDs haben eine Halbwertsbreite von ca. 20% der Spitzenwellenlänge und decken damit nahezu den gesamten optischen Spektralbereich ab. Die Emissionscharakteristik von OLEDs mit transparenter Anode ist für sämtliche Emissionswinkel bei paralleler Polarisationsrichtung weitgehend winkelunabhängig.[73] Mit den verwendeten OLEDs können die Emissionsspektren in Abbildung 6.1 als Referenz zur Berechnung der Reflektivität als Funktion des Winkels herangezogen werden.

Es gilt der folgende Zusammenhang zwischen dem Realteil des in-plane Wellenvektors k'_x , der Frequenz ω und der dielektrischen Funktion des Metalls und des Dielektrikums (vgl. Kapitel 2.2.5):

$$k'_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon'_1(\omega)\epsilon_2}{\epsilon'_1(\omega) + \epsilon_2}} \quad (6.1)$$

Mit der Kontinuität des in-plane Wellenvektors über die Grenzflächen und dem Zusammenhang $k'_x = (\omega/c) n_S \sin \theta$ mit dem Brechungsindex des

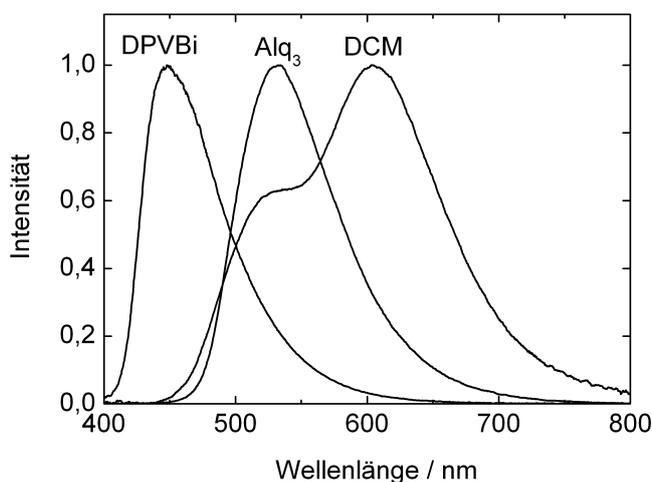


Abbildung 6.2: OLED-Emissionsspektren, aufgenommen in Normalrichtung zur Substratoberfläche unter Verwendung drei verschiedener Farbstoffe (siehe Text).

Substrats n_S erhält man einen Ausdruck für den Resonanzwinkel θ eines einfallenden Lichtstrahl von der Glasseite:

$$\sin \theta = \frac{1}{n_S} \sqrt{\frac{\epsilon'_1(\omega)\epsilon_2}{\epsilon'_1(\omega) + \epsilon_2}} = \frac{1}{n_S} \sqrt{\frac{\epsilon'_1(\lambda)\epsilon_2}{\epsilon'_1(\lambda) + \epsilon_2}} \quad (6.2)$$

Abbildung 6.3 zeigt die gemessene p-polarisierte Reflektivität der Silber/Luft-Grenzfläche über einen breiten Wellenlängenbereich unter Verwendung von drei verschiedenen OLEDs. Die beobachtete Winkelabhängigkeit des Reflektivitätsminimums steht in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen zur Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons (gestrichelte Linie).

Abbildung 6.4 zeigt die gemessene Dispersionsrelation des Gold-Sensorfilms, aufgenommen mit der roten OLED. Für Wellenlängen kleiner als 520 nm verschwindet die Oberflächenplasmonenresonanz. In diesem Bereich wird der Radikand in Gleichung 6.2 negativ und damit der Sinus des Einfallswinkels imaginär. Als Konsequenz reduziert sich die Propagationslänge des Oberflächenplasmons und das Resonanzminimum wird zunehmend flacher. Die beobachtete Winkelabhängigkeit des Oberflächenplasmons stimmt gut mit den theoretischen Vorhersagen aus Gleichung 6.2 für die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons überein (gestrichelte Linie in Abb. 6.4)

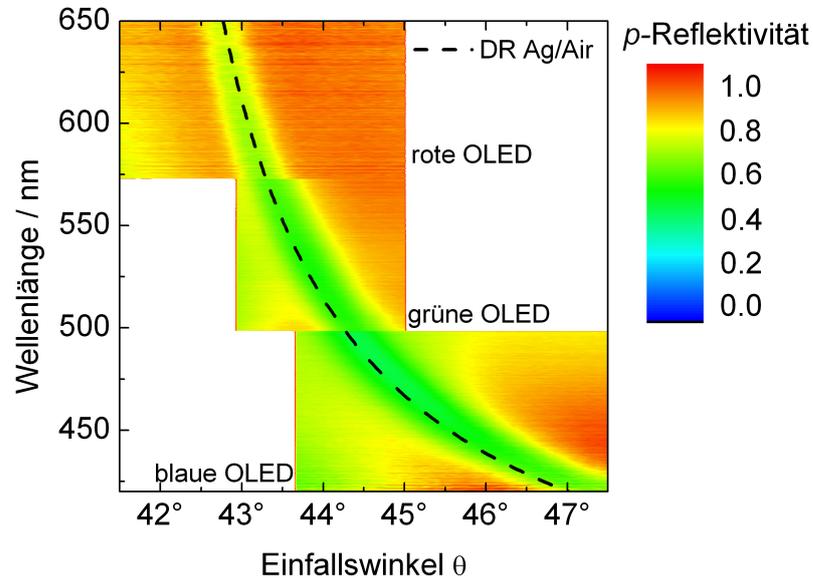


Abbildung 6.3: Reflektivität eines Silberfilms (55 nm) in Luftumgebung als Funktion der Wellenlänge und des Winkels. Die resonante Kopplung des einfallenden Lichts an das Oberflächenplasmon wird durch die blaugrünen Stellen im Graphen wiedergegeben. Die beobachtete Winkelabhängigkeit der OfP-Resonanz stimmt gut mit dem durch Gleichung 6.2 beschriebenen Verlauf überein (gestrichelte Linie).

6.3.2 Metall/Wasser Grenzflächen

Messungen in wässriger Umgebung werden aufgrund ihrer chemischen Stabilität mit Goldsensorfilmen durchgeführt. Abbildung 6.5 zeigt den winkel- und wellenlängenaufgelösten Verlauf des Reflektivitätsminimums der OfP-Resonanz für eine Goldschicht von 50 nm Dicke in wässriger Umgebung. Im Vergleich der Reflektivitätsminima der OfP-Resonanz an der Gold-Luft-Grenzfläche ist das Resonanzminimum in wässriger Umgebung zu höheren Einfallswinkeln und Wellenlängen verschoben. Diese Verschiebung steht in Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen für die Dispersionsrelation in Gleichung 6.2 (gestrichelte Linie in Abb. 6.5). Die Bestimmung der Reflektivität bei höheren Einfallswinkeln erfolgt durch Verwendung des Prismas aus Abbildung 6.1 b).

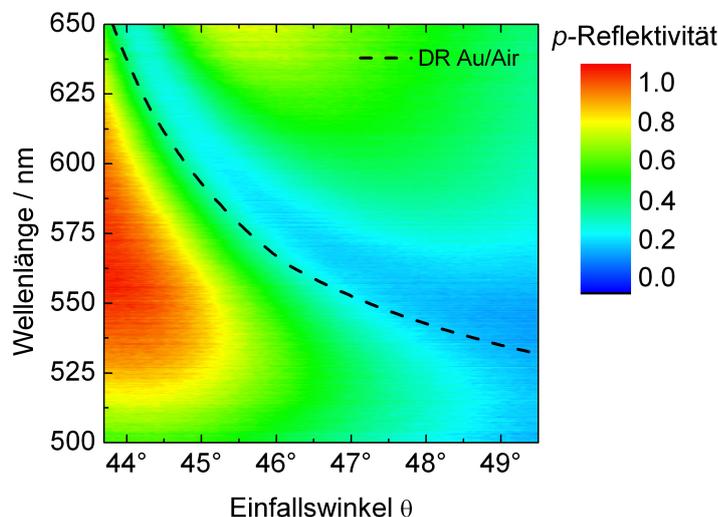


Abbildung 6.4: Reflektivität des Goldfilms (55 nm) unter Umgebungsbedingungen als Funktion der Wellenlänge und des Winkels. In den blauen Regionen des Graphs findet eine resonante Kopplung des emittierten Lichts an das OfP statt. Die beobachtete Winkelabhängigkeit der OfP-Resonanz liegt dicht an dem durch Gleichung 6.2 beschriebenen Verlauf (gestrichelte Linie).

6.3.3 Messung des Lösungsvorgangs von Kochsalz

Die Wellenlängenposition des Resonanzminimums des Oberflächenplasmons spiegelt bei festem Einfallswinkel den momentanen Brechungsindex in der Umgebung des Metallfilms wieder. Zur Veranschaulichung einer dynamischen Messung wird die Verschiebung des Resonanzminimums während eines Lösevorgangs von Natriumchlorid in einem Wasserreservoir beobachtet. Aus der Verschiebung des Resonanzminimums kann auf den zeitlichen Verlauf des Brechungsindex der wässrigen Lösung und damit des Natriumchloridgehalts zurückgeschlossen werden. Abbildung 6.6 zeigt die Reflektivität der Gold/Wasser-Grenzfläche als Funktion der Wellenlänge und der Zeit.

Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird 50 mg Kochsalz in ein Wasserreservoir ($200\mu\text{l}$) gegeben. Die Position der Oberflächenplasmonenresonanz verschiebt sich mit zunehmender Zeit zu höheren Wellenlängen. Diese Verschiebung beruht auf einem Anstieg im Brechungsindex des angrenzenden Wasserreservoirs mit wachsender Kochsalzkonzentration. Um den Brechungsindex der Lösung aus der spektralen Position zu berechnen, wird ein Brechungsindex des reinen

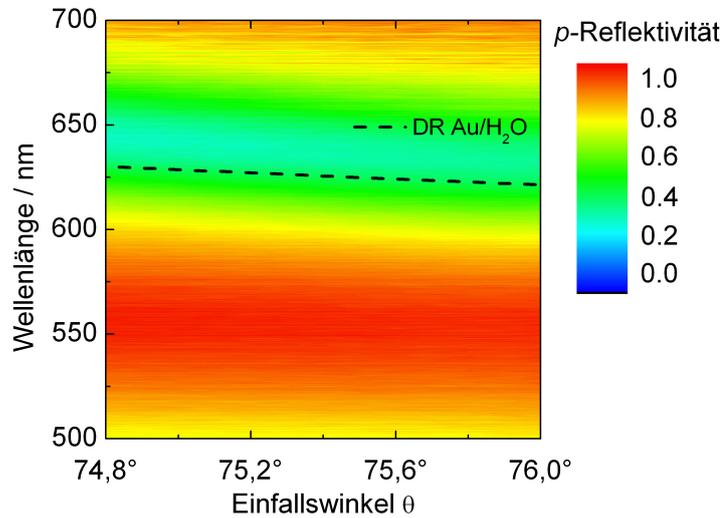


Abbildung 6.5: Reflektivität eines Goldfilms (50 nm) in wässriger Umgebung als Funktion der Wellenlänge und des Winkels. Die beobachtete Winkelabhängigkeit der OfP-Resonanz liegt dicht an dem durch Gleichung 6.2 beschriebenen Verlauf (gestrichelte Linie).

Wassers von $n=1.3329$ für die Position des Reflektivitätsminimums bei $t=0$ zugrunde gelegt. Für $t>0$ wird der Brechungsindex aus der spektralen Position des Minimums mit Gleichung 6.2 berechnet. Abbildung 6.7 zeigt den berechneten Brechungsindex der wässrigen Lösung als Funktion der Zeit. Der Anstieg des Brechungsindex mit dem Gehalt von gelöstem Natriumchlorid $c(\text{NaCl})$ (in Gew.-%) in der wässrigen Lösung wird gut durch nachfolgende Gleichung wiedergegeben:

$$n = 0.00177c(\text{NaCl}) + 1.3329 \quad (6.3)$$

welche mit Daten aus [149] erhalten werden kann. Mit Gleichung 6.3 kann der zeitliche Verlauf der Konzentration von Natriumchlorid in Lösung, wie in Abbildung 6.7 dargestellt, ermittelt werden. 40 Minuten nach Beginn des Lösungsprozesses wird eine Natriumchloridkonzentration von 9 Gew.-% erreicht. Dies entspricht etwa einem Drittel der Löslichkeitsgrenze von NaCl in Wasser.

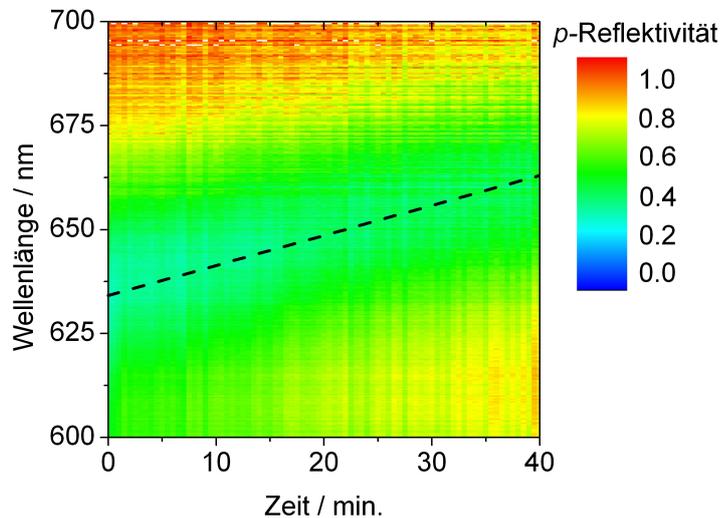


Abbildung 6.6: Reflektivität einer Gold/Wasser-Grenzfläche als Funktion der Wellenlänge und der Zeit. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird 50 mg Kochsalz in ein an den Goldfilm angrenzendes Wasserreservoir von $200 \mu\text{l}$ gegeben. Die Verschiebung des Resonanzminimums beruht auf einem Anstieg im Brechungsindex des angrenzenden Wasserreservoirs mit wachsender Kochsalzkonzentration. Die gestrichelte Kurve markiert den Verlauf des Resonanzminimums mit der Zeit.

6.4 Resümee und Ausblick

Es wurde ein neuartiges OfP-Sensorkonzept basierend auf der Kombination eines metallischen Sensor-Films und einer integrierten Lichtquelle auf gegenüberliegenden Seiten eines Prismas demonstriert. Die Auflösung dieses Sensors hängt von der spektralen und winkelaufgelösten Breite des Resonanzminimums der OfP-Resonanz ab. Die Auslösung des Sensors beträgt ca. 0.001 Brechungsindexeinheiten (RIU) für den spektralen Betrieb. Die Auflösung kann verbessert werden, wenn die spektrale Breite des OfP-Resonanz reduziert wird. Dies ist beispielsweise durch die Verwendung von Vielschichtsystemen möglich, welche symmetrisch gebundene OfP erlauben.[80] Zusätzlich kann der Einsatz weißer OLEDs in OfP-Sensoren zur Abdeckung eines breiteren spektralen Bereichs vorteilhaft sein.

Es ist hervorzuheben, dass die vorgestellte Messeinrichtung auf einem gemeinsamen Substrat monolithisch integriert werden kann. In der koplanaren

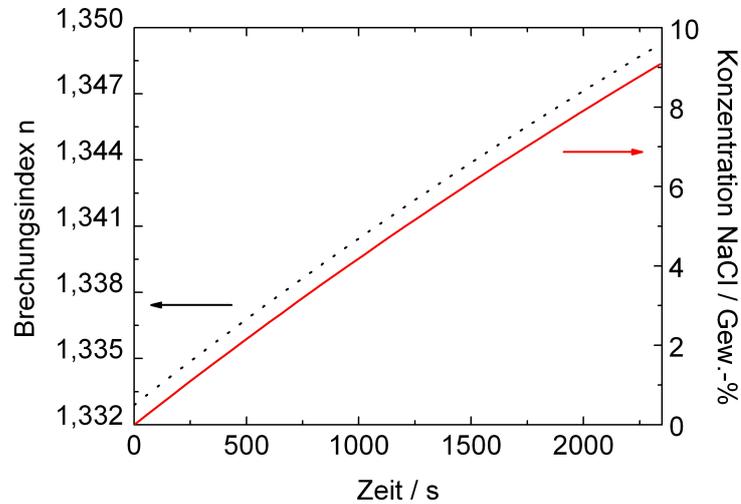


Abbildung 6.7: Zeitlicher Verlauf des Brechungsindex und der Kochsalzkonzentration in Wasser. Die Daten werden aus der Messung in Abbildung 6.6 extrahiert.

Anordnung der OLED und des metallischen Sensorfilms ist die vorgestellte Geometrie kompatibel mit der planaren Light-Pipe-Plattform für die Detektion der Oberflächenplasmonenresonanz, wie sie von verschiedenen Autoren berichtet wurden [81],[82]. Es ergeben sich durch die Kombination organischer Elektronik und der Light-Pipe-Technologie neue Möglichkeiten für die Konzeption und Miniaturisierung optischer Detektionssysteme.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die photophysikalischen Eigenschaften von Tris(8-hydroxyquinolin) Aluminium (Alq_3) untersucht. Alq_3 gehört zur Gruppe der Metallchelatekomplexe und ist das am häufigsten eingesetzte Material für den Elektronentransport und als Emissionsschicht in organischen Leuchtdioden. Dennoch sind viele seiner photophysikalischen Eigenschaften bisher wenig untersucht. Darunter fallen die energetischen und kinetischen Eigenschaften seines Triplettzustands, sowie Umwandlungsmechanismen zwischen den Singulett- und Triplettzuständen in aufgedampften Alq_3 -Filmen.

In dieser Arbeit wurden die energetischen und kinetischen Eigenschaften des elektronisch angeregten Singulett- und Triplettzustands aufgedampfter Alq_3 -Filme mittels zeit- und temperaturlöser Spektroskopie untersucht. Die Ratenkonstanten des strahlenden und der nichtstrahlenden Übergänge wurden durch Messung der Lebenszeiten des Singulett- und Triplettzustands ermittelt. Es wurde gezeigt, dass eine Auftrennung der Ratenkonstanten für intramolekulare Übergänge, wie den strahlenden Übergang und die innere Konversion und der intermolekularen externen Konversion, einerseits durch temperaturlöste Messungen und andererseits durch Einbettung des Materials in eine feste Matrix aus Polymethylmethacrylat (PMMA) möglich ist. In Alq_3 -Filmen bei tiefen Temperaturen bzw. für das in PMMA eingebettete Material können die externe Konversion des elektronisch angeregten Singulett- und Triplettzustands sowie biexzitonische Prozesse unterdrückt werden. Zusammen mit der Messung der Photolumineszenz-Quanteneffizienzen an Proben des in PMMA eingebetteten Alq_3 , konnten die Ratenkonstanten für den intramolekularen strahlenden Übergang und der inneren Konversion getrennt ermittelt werden. Die ermittelten Ratenkonstanten wurden durch Vergleich mit gemessenen Photolumineszenz-Quanteneffizienzen von aufgedampften Alq_3 -Filmen validiert.

Die Phosphoreszenz aufgedampfter Alq_3 -Filmen ist typischerweise sechs

Größenordnungen schwächer als seine Fluoreszenz. Zudem konkurrieren die nichtstrahlenden Übergänge des Triplettzustands zum Grundzustand so erfolgreich mit dem strahlenden Übergang, dass eine Phosphoreszenz bei Raumtemperatur praktisch nicht detektierbar ist. Daher handelt es sich bei der Phosphoreszenz aufgedampfter Alq₃-Filme um einen Tieftemperatureffekt, welcher typischerweise unterhalb einer Temperatur von 100K auftritt. Durch Lösen des Materials in PMMA liegen die Alq₃-Moleküle voneinander isoliert vor. Aufgrund des erhöhten intermolekularen Abstands wurden sowohl die Konversion wie auch biexzitonische Prozesse blockiert und somit konnte erstmals die Phosphoreszenz von Alq₃-Molekülen bei Raumtemperatur sichtbar gemacht werden

Bei intensiver und kurzweiliger Bestrahlung von aufgedampften Alq₃-Filmen oder pulverförmigen Proben des kristallinen Materials, kommt es innerhalb weniger Millisekunden zu einem deutlichen Abklingen der Intensität des Fluoreszenzsignals. Dieses Phänomen wird Grundzustandsausbleichen genannt und basiert auf einer Akkumulation von Molekülen in einem langlebigen Triplettzustand. Nach gängiger Vorstellung handelt es sich bei diesem Triplettzustand um ein Triplettexziton, welches durch einen monomolekularen Intersystem-Crossing Prozess generiert wird. In der vorliegenden Arbeit wurde ein neuartiges Messverfahren entwickelt, welches die Analyse des Triplettzustands erlaubt. Dabei wird die Fluoreszenzintensität während gepulster optischer Anregung des Alq₃-Films gemessen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Triplettzustand in Alq₃-Filmen während des Grundzustandsausbleichens infolge einer Singulett-Singulett Annihilation gebildet wird. Die Lebenszeit dieses *dunklen* Zustands liegt etwa 50% über der Phosphoreszenzlebenszeit. Dieses Ergebnis wurde durch numerische Modellierung der Prozesse während des Grundzustandsausbleichens gestützt. Daraus wurde geschlossen, dass es sich bei dem besetzten Triplettzustand nicht, wie fälschlicherweise allgemein angenommen wird, um das Triplettexziton handeln kann, welches in Alq₃-Filmen zur Phosphoreszenz führt. Die Entwicklung dieser neuartigen Messmethode ermöglichte somit die Identifikation eines bislang unbekanntem Umwandlungsprozess, ausgehend von einer Singulett-Singulett-Annihilation in einen nicht phosphoreszierenden Triplettzustand. Dieser Umwandlungsprozess stellt einen neuen fundamentalen Verlustkanal organischer Halbleiter dar und ist insbesondere für die Entwicklung von organischen Lasern von Interesse, in welchen sehr hohe Exzitonendichten anzutreffen sind.

Aus der Literatur ist bekannt, dass in der unmittelbaren Umgebung von schweren Atomen molekulare Materialien eine deutlich verstärkte Phosphoreszenzintensität aufweisen (sog. Schweratomeffekt). In jüngster Zeit wurde eine darauf basierende Methode verwendet um die Energie und die Lebenszeit

des Triplettexzitons in Alq_3 zu bestimmen. Dazu wurden Mischschichten aus Alq_3 und $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ durch Koverdampfen hergestellt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die erhöhte Phosphoreszenzintensität des Mischsystems auf eine erhöhte Ratenkonstante für den strahlenden Übergang des Triplettexzitons in den elektronischen Grundzustand zurückgeführt werden. Die vorgeschlagene Methode ist daher zwar geeignet, die Triplett-Energie zu bestimmen, jedoch nicht die Lebenszeit des Triplettexzitons in Alq_3 .

Im Rahmen dieser Arbeit wurden OLEDs mit transparenten und Resonator-OLEDs mit reflektierenden Anoden hergestellt und bezüglich ihrer elektro-optischen Eigenschaften charakterisiert. Dazu wurden unterschiedliche Anodenmaterialien wie Gold, Nickel und Silber eingesetzt. Zur Untersuchung der winkelabhängigen Emissionscharakteristik wurde ein Verfahren entwickelt, bei welcher die OLED über ein Index-Matching Gel mit einem halbzylindrischen Prisma verbunden wird. Dieses Verfahren erlaubt die Untersuchung der Strahlungsverteilung, wie sie im Substrat einer OLED vorliegt und ermöglicht somit die Quantifizierung der durch innere Totalreflexion im Substrat geführten Strahlungsleistung. Organische Leuchtdioden mit transparenter Anode besitzen typischerweise ein lambertartiges Emissionsspektrum. Es konnte gezeigt werden, dass sich dies bei hohen Abstrahlwinkeln grundlegend ändert. Mit wachsendem Emissionswinkel nimmt auch die Reflektivität des Übergangs der organischen Schichten in das zugrunde liegende Glassubstrat zu, woraus sich ein gerichtetes und dispersives Abstrahlungsverhalten der OLED ergibt. Bei den Resonator-OLEDs ist das Emissionsspektrum hingegen über weite Winkelbereiche dispersiv und schmalbandig. Zudem wurde gezeigt, dass das Emissionsspektrum von Resonator-OLEDs einen hohen Polarisationsgrad ($> 10:1$) aufweisen kann. Diese Beobachtung ist von potentiell Interesse für die Entwicklung einer OLED-basierten Hintergrundbeleuchtung für LCD-Displays.

Diese Arbeit befasst sich weiter mit der Simulation von Emissionsspektren lumineszierender Dünnschichtensysteme in der Anwendung auf organische Leuchtdioden. Dazu wurde für die Simulation ein neues Absorptionsmodell entwickelt und in eine Mapelumgebung implementiert (ABSCalc). Diese Simulationsmethode vernachlässigt die Position des Emitters und berechnet den Einfluss der Vielstrahlinterferenz auf das Emissionsspektrum eines Schichtsystems. Ein weiteres Modell aus der Literatur wurde erstmalig zur Berechnung von OLED-Emissionsspektren adaptiert (PDCalc). Es basiert auf der Berechnung der Abstrahlung eines Hertzschen Dipols. Es berücksichtigt die Position des Emitters und schließt optische Effekte mit ein, welche durch Weitwinkel- und Vielstrahlinterferenz entstehen. Im Vergleich zum Experiment zeigen beide Simulationsmodelle eine gute Übereinstimmung für OLEDs mit reflektierenden Anodenmaterialien bzw. in Winkelbereichen der

Emission, in denen die Grenzfläche zwischen Anode und Substrat eine hohe Reflektivität besitzt. In Bereichen in denen dieser Übergang eine geringe Reflektivität aufweist, verliert das Absorptionsmodell an Gültigkeit. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Vielstrahlinterferenz gegen die Weitwinkelinterferenzeffekte für Abstrahlungswinkel dominiert, in denen der Übergang von der organischen Schicht zum angeschlossenen Substrat eine hohe Reflektivität aufweist. Für Vergleichszwecke wurde ein kommerzielles Programm zur Berechnung von OLED-Emissionsspektren (ETFOS V1.4) eingesetzt. Im Vergleich zeigen PDCalc und innerhalb seines Gültigkeitsbereichs ABCalc eine hervorragende Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Spektren, während ETFOS V1.4 Abweichungen insbesondere bei der Simulation von p-polarisierten Emissionsspektren zeigt.

Als weiterer Aspekt wurde der Einfluss von OLED-typischen Schichtstrukturen auf die natürliche Quanteneffizienz eines fluoreszierenden Farbstoffs untersucht. In den simulierten Schichtstrukturen ergibt sich für Alq_3 eine modifizierte Quanteneffizienz von 30%, welche rund 50% über seiner natürlichen Quanteneffizienz von 20% liegt. Zu den aus der Literatur bekannten optischen Verlustmechanismen in OLEDs, wie Wellenleitung und Oberflächenplasmonen, werden in dieser Arbeit erstmals die Transmissionsverluste in der Bilanzierung von optischen Verlustkanälen erfasst. Durch Quantifizierung der einzelnen Verlustkanäle wird gezeigt, dass Absorptionsverluste auch bei der Verwendung von transparenten Elektrodenmaterialien nicht vernachlässigbar sind. Selbst bei OLEDs mit dem transparenten Anodenmaterial ITO betragen die Absorptionsverluste im spektralen Mittel etwa 11%. Beim Einsatz dünner metallischer Anodenmaterialien in den Resonator-OLEDs steigen die Absorptionsverluste auf bis zu 40% bei einer in erster Näherung konstanten Verlustkopplung an Filmmoden und Oberflächenplasmonenmoden. Die Extraktionseffizienz aus organischen Leuchtdioden hängt damit empfindlich von den Absorptionsverlusten beim Durchgang durch die Elektroden ab und erreichen ein Maximum für OLEDs mit transparenter ITO-Anode. Das Verhältnis aus den berechneten Extraktionseffizienzen und den experimentell ermittelten externen Quanteneffizienzen erlaubt die Extraktion der internen Quanteneffizienz. Unter der Annahme eines Singulett:Triplet-Verhältnisses von 1:3 und den berechneten modifizierten Quanteneffizienzen kann die Ladungsträgerbalance in einer OLED berechnet werden. Am Beispiel der aufgebauten OLEDs wurde so festgestellt, dass bis zu 69% der injizierten Ladungsträger zur Rekombination führen. Die vorgestellte Methode ermöglicht also eine exakte Bestimmung derjenigen Faktoren, welche die Effizienz von OLEDs limitieren.

Wenn Licht aus einer dünnen lumineszierenden Schicht durch einen angrenzenden dünnen Metallfilm abgestrahlt wird, kann ein Transmissionsgrad

erreicht werden, der nicht durch die geometrische Strahlenoptik erklärbar ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Abstrahlung als Funktion der Wellenlänge und des Emissionswinkels für verschiedene Filmdicken der metallischen und der lumineszierenden Schicht untersucht. Eine Simulation der Abstrahlung mit der in dieser Arbeit entwickelten Simulationemethode ABSCalc steht in hervorragender Übereinstimmung mit dem Experiment. Es konnte gezeigt werden, dass abhängig von der Dicke der lumineszierenden Schicht die Abstrahlung auf einer gekoppelten Emission von Oberflächenplasmonen bzw. Filmmoden basiert. Auf Basis eines Dipolmodells (PDCalc) wird in dieser Arbeit der Begriff der modalen Transmission eingeführt. Analog zum Transmissionsgrad in der geometrischen Optik wurde die modale Transmission als Verhältnis zwischen der vom Schichtsystem und vom Dipol abgestrahlten Leistung definiert. Bei der Abstrahlung einer propagationsfähigen Mode kann der Wert der modalen Transmission wesentlich über dem Transmissionsgrad der geometrischen Optik liegen. Die Einführung der modalen Transmission erlaubt daher eine anschauliche Erklärung und eine Quantifizierung des experimentellen Befundes und kann darüberhinaus zum Verständnis des Abstrahlverhaltens aus Resonator-OLEDs beitragen.

Derzeit liegen die Hauptanwendungsfelder für organische lichtemittierende Bauelemente im Display- und Beleuchtungsbereich. In alternativen Anwendungsfeldern findet man organische Leuchtdioden bisher nur als optische Anregungsquelle für Fluoreszenz und in Näherungssensoren. In dieser Arbeit wird der Einsatz organischer Leuchtdioden erstmals in einem chemischen Sensor demonstriert, welcher auf der Detektion der Oberflächenplasmonenresonanz basiert. Mit dem Sensor wurde die Dispersion des Oberflächenplasmons einer Silber- und einer Goldoberfläche in der Umgebung von Luft und Wasser vermessen. Die Messungen wurden mit theoretischen Verläufen der Dispersion validiert. Zudem wurde der Sensor erfolgreich zur zeitdynamischen Messung des Salzgehalts in einer wässrigen Umgebung getestet.

Kapitel 8

Anhang

8.1 Formeln zum Dipolmodel

Die in Kapitel 6 eingeführten Variablen R und T sind wie folgt definiert;

$$R_{\parallel, \perp \uparrow} = \frac{r_{12} (r_{13} e^{2ik_z t} \pm 1)}{1 - r_{12} r_{13} e^{2ik_z d}} \quad (8.1)$$

$$R_{\parallel, \perp \downarrow} = \frac{r_{13} (r_{12} e^{2ik_z b} \pm 1)}{1 - r_{12} r_{13} e^{2ik_z d}} \quad (8.2)$$

$$T_{\parallel, \perp \uparrow} = \frac{t_{13} (1 \pm r_{12} e^{2ik_z b})}{1 - r_{12} r_{13} e^{2ik_z d}} \quad (8.3)$$

$$T_{\parallel, \perp \downarrow} = \frac{t_{12} (1 \pm r_{13} e^{2ik_z t})}{1 - r_{12} r_{13} e^{2ik_z d}} \quad (8.4)$$

Hierbei bezeichnen $\eta = \sqrt{\epsilon_1 k_0^2 - u^2}$ und u die Horizontal- und Vertikalkomponente der normierten Wellenzahl. r_{1j} und t_{1j} ($j=2,3$) bezeichnen die Fresnel Reflexions- und Transmissionskoeffizienten des Schichtsystems zum oberen und unteren Halbraum. Die Polarisation wird über die Wahl der Fresnelkoeffizienten festgelegt. Die Wahl des Vorzeichen \pm richtet sich nach der Orientierung des Dipols \parallel und \perp zur Grenzfläche.

8.2 Optische Konstanten der verwendeter Materialien

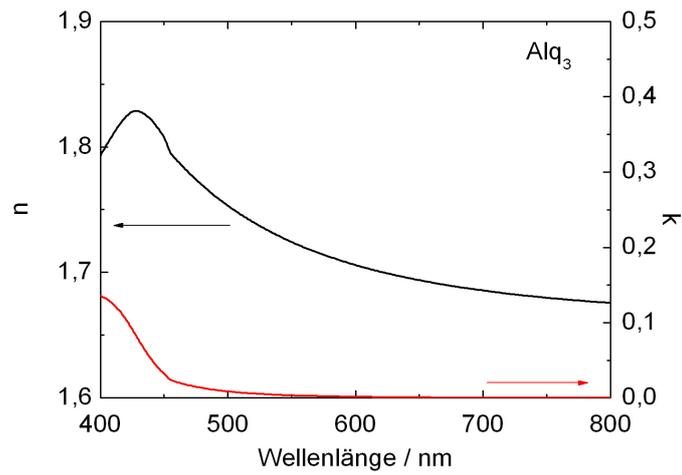


Abbildung 8.1: Verlauf des spektralen Brechungs- und Absorptionsindex für Alq₃.

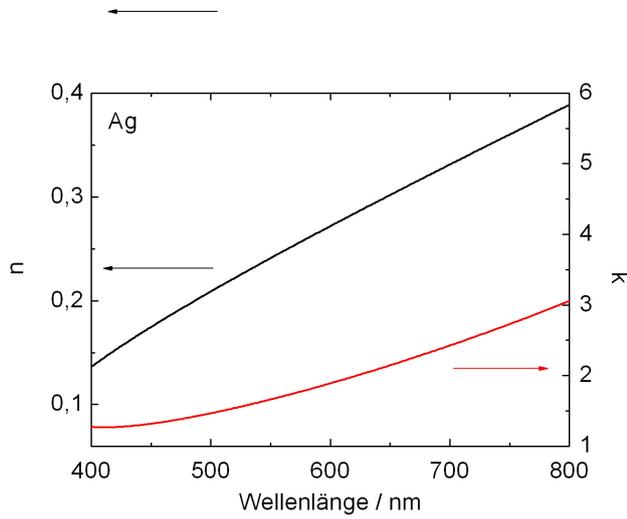


Abbildung 8.2: Verlauf des spektralen Brechungs- und Absorptionsindexes für Silber.

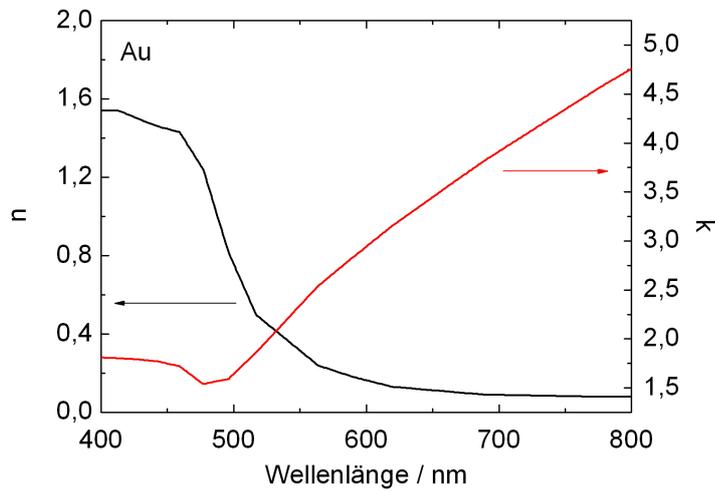


Abbildung 8.3: Verlauf des spektralen Brechungs- und Absorptionsindexes für Gold.

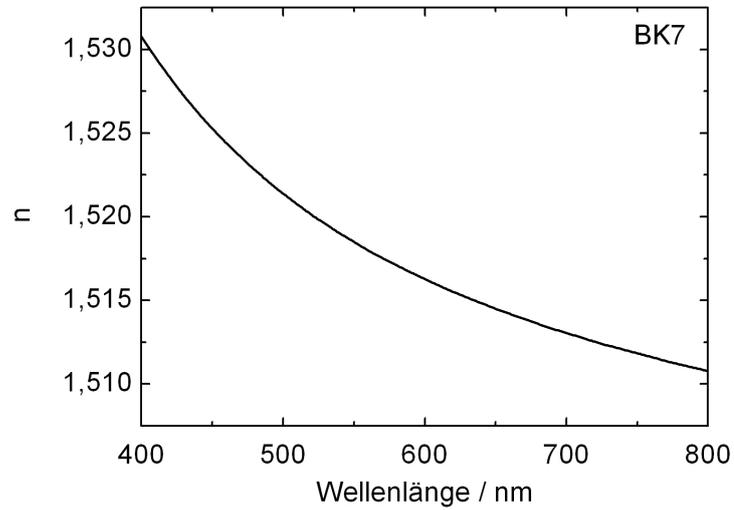


Abbildung 8.4: Verlauf des spektralen Brechungs- und Absorptionsindexes für Objektträgerglas.

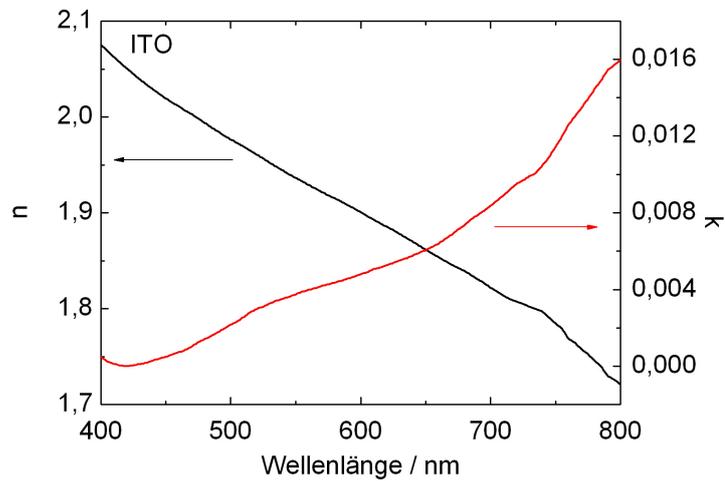


Abbildung 8.5: Verlauf des spektralen Brechungs- und Absorptionsindexes für Indium-Zinn-Oxid.

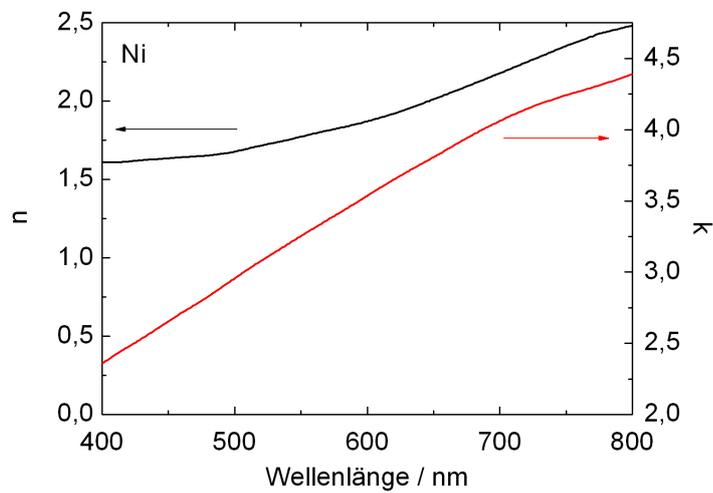


Abbildung 8.6: Verlauf des spektralen Brechungs- und Absorptionsindex für Nickel.

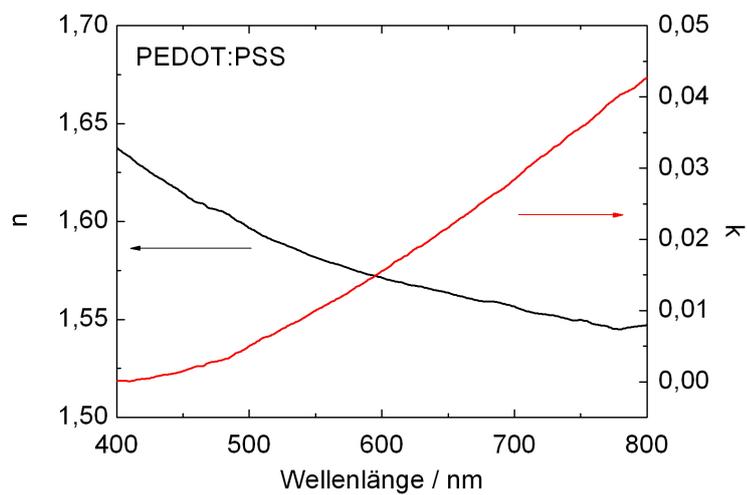


Abbildung 8.7: Verlauf des spektralen Brechungs- und Absorptionsindex für PEDOT:PSS.

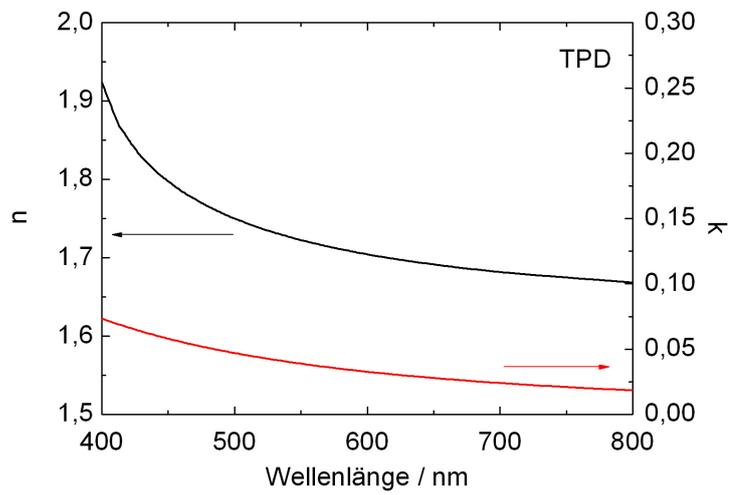


Abbildung 8.8: Verlauf des spektralen Brechungs- und Absorptionsindexes für TPD.

Literaturverzeichnis

- [1] C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Organic electroluminescent diodes*, Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987).
- [2] N. K. Patel, S. Cina, J.H. Burroughes, *High-efficiency organic light-emitting diodes*, IEEE J. Select. Topics Quantum Electron. **8**, 346 (2002).
- [3] G. E. Jabbour, Y. Kawabe, S. E. Shaheen, J. F. Wang, M. M. Morrell, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Highly efficient and bright organic electroluminescent devices with an aluminum cathode*, Appl. Phys. Lett. **71**, 1762 (1997).
- [4] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, *Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence*, Appl. Phys. Lett. **75**, 4 (1999).
- [5] P. P. Mondal, *Minimizing photobleaching in fluorescence microscopy by depleting triplet states*, Appl. Phys. Lett. **92**, 013902 (2008).
- [6] M. Talhavini, W. Corradini, T. Atvars, *The role of the triplet state on the photobleaching processes of xanthene dyes*, J. of Photochem. & Photobio. **139**, 187 – 197 (2001).
- [7] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer, 4. Auflage, Berlin (1996).
- [8] I. Tanaka, Y. Tabata, S. Tokito, *Observation of phosphorescence from tris(8-hydroxyquinoline) aluminum thin films using triplet energy transfer from iridium complexes*, Phys. Rev. B **71**, 205207 (2005).
- [9] R. R. Chance, A. Prock und R. Silbey, *Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface*, J. Chem Phys. **60**, 2744 – 2748 (1974).
- [10] K. Meerholz and D. C. Müller, *Outsmarting Waveguide Losses in Thin-Film Light-Emitting Diodes*, Adv. Func. Mat. **11**, 251 – 253 (2001).

- [11] L. H. Smith, J. A. E. Wasey, I. D. W. Samuel, W. L. Barnes, *Light Out-Coupling Efficiencies of Organic Light-Emitting Diode Structures and the Effect of Photoluminescence Quantum Yield*, Adv. Func. Mat. **15**, 1839 – 1844 (2005).
- [12] J. B. Pendry, *Negative refraction makes a perfect lens*, Phys. Rev. Lett. **85**, 3966 – 3969 (2000).
- [13] Z. Liu, N. Fang, T. J. Yen, X. Zhang, *Rapid growth of evanescent wave by a silver superlens*, Appl. Phys. Lett. **83**, 5184 – 5186 (2003).
- [14] N. Fang, Z. Liu, T. J. Yen, X. Zhang, *Regenerating evanescent waves from a silver superlens*, Opt. Exp. **11**, 682 – 687 (2003).
- [15] B. Yao, G. Luo, L. Wang, Y. Gao, Gangtie Lei, K. Ren, L. Chen, Y. Wang, Y. Hu and Y. Qui, *A microfluidic device using a green organic light emitting diode as an integrated excitation source*, Lab Chip **5**, 1041 – 1047 (2005).
- [16] L. Bürgi, R. Pfeiffer, M. Mucklich, P. Metzler, M. Kiy, C. Winnewisser, *Optical proximity and touch sensors based on monolithical integrated polymer photodiodes and polymer LEDs*, Organic Electronics **7**, 114 – 120 (2006).
- [17] M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper*, Wiley-VCH, 1. Auflage, Berlin (2005).
- [18] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, 12. Auflage, München (2002).
- [19] Y. Ruiz-Morales, *HOMO–LUMO Gap as an Index of Molecular Size and Structure for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Asphaltenes: A Theoretical Study. I*, J. Phys. Chem. A **106**, 11283 – 11308 (2002).
- [20] W. Brütting (Edt.), *Physics of Organic Semiconductors*, Wiley–VCH, 1. Auflage, Weinheim (2005).
- [21] L. S. Liao, K. P. Klubek, and C. W. Tang, *High-efficiency tandem organic light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **84**, 167 (2004).
- [22] I. G. Hill and A. Kahn, *Combined photoemission/in vacuo transport study of the indium tin oxide/copper phthalocyanine/N,N-diphenyl-N,N-bis(1-naphthyl)-1,1biphenyl-4,4diamine molecular organic semiconductor system*, J. Appl. Phys. **86**, 2116 (1999).

- [23] B. Ruhstaller, T. Beierlein, H. Riel, S. Karg, J. C. Scott, W. Riess, *Simulating electronic and optical processes in multilayer organic light-emitting devices*, IEEE J. Select. Topics Quantum Electron. **9**, 723 – 731 (2003).
- [24] J. M. Lupton et al., *Intrinsic Room-Temperature Electrophosphorescence from a π -Conjugated Polymer*, Physical Review Letters **89**, 167401-1–167401-4 (2002).
- [25] Y. Iwasaki et al., *Determination of the P.L. Quantum Yield of Alq₃ and Concentration Ratio of Singlet to Triplet Excitons in OLEDs*, International Discussion Meeting on Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III): Basic Properties and Secrets of Alq₃ as an EL Material, Wako, Japan (2004).
- [26] Chihaya Adachi, Marc A. Baldo, Mark E. Thompson and Stephen R. Forrest, *Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device*, J. Appl. Phys. **90**, 15 (2001).
- [27] J. Kalinowski, *Electroluminescence in organics*, J. Phys. D: Appl. Phys. **32**, R179-R250 (1999).
- [28] J. M. Lupton, *Nanoengineering of organic light-emitting diodes*, PhD Thesis, University of Durham (1999).
- [29] R. E. Gill, *Design, synthesis and characterization of luminescent organic semiconductors*, PhD Thesis, University of Groningen (1996).
- [30] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter & Co., 4. Auflage, Berlin (2002).
- [31] W. Stampor and J. Kalinowski, P. Di Marco and V. Fattori, *Electric field effect on luminescence efficiency in 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq₃) thin films*, Appl. Phys. Lett. **70**, 1935 – 1937 (1997).
- [32] J. Szmytkowski, W. Stampor, and J. Kalinowski, Z. H. Kafafi, *Electric field-assisted dissociation of singlet excitons in tris-(8-hydroxyquinolinato) aluminum (III)*, Appl. Phys. Lett. **80**, 1465 – 1467 (2002).
- [33] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, 3. Auflage, Berlin (2002).
- [34] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, 4. Auflage, Berlin (2004).

- [35] E. Yablonovitch, *Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics*, Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 – 2062 (1987).
- [36] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik*, Springer, 7. Auflage, Berlin (2003).
- [37] H. Raether, *Surface Plasmons*, Springer, 1. Auflage, Berlin (1988).
- [38] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley & Sons Inc., 1. Auflage, New York (1969).
- [39] W. Brütting, S. Berleb, A. G. Muckl, *Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials*, Organic Electronics **2**, 1 – 36 (2001).
- [40] U. Wolf, V.I. Arkhipov, H. Bassler, *Current injection from a metal to a disordered hopping System. I Monte-Carlo simulation*, Phys. Rev. B **59**, 7507 – 7513 (1999).
- [41] F. Gutmann, *Organic Semiconductors*, Wiley & Sons, Inc., 1. Auflage, Berlin (1967).
- [42] B. Sveshnikov, *On the theory of luminescence quenching in organic phosphors*, Z. Eksp. Teo. Fiz. **18**, 878 (1948).
- [43] P. Mark and W. Helfrich, *Space-charge-limited current in insulating crystals*, J. Appl. Phys. **33**, 205 – 215 (1962).
- [44] O. H. Crawford, *Radiation from oscillating dipoles embedded in layered system*, J. Chem. Phys. **89**, 6017 – 6027 (1988).
- [45] K. A. Neyts, *Simulation of light emission from thin-film microcavities*, J. Opt. Soc. Am. A **15**, 962 (1998).
- [46] K. B. Kahen, *Rigorous optical modeling of multilayer organic light-emitting diode devices*, Appl. Phys. Lett. **78**, 1649 – 1651 (2001).
- [47] G. Winter and W. L. Barnes, *Emission of light through thin silver films via near-field coupling to surface plasmon polaritons*, Appl. Phys. Lett. **88**, 051109 (2006).
- [48] A. Giannattasio, S. Wedge and W. L. Barnes, *Role of surface profiles in surface plasmon-polariton-mediated emission of light through a thin metal film*, J. Mod. Opt. **53**, 429 – 436 (2006).

- [49] A. Giannattasio, I. R. Hooper and W. L. Barnes, *Transmission of light through thin silver film via surface plasmon-polaritons*, Opt. Exp. **12**, 5881 – 5886 (2004).
- [50] C. Ackermann, *Lichtauskopplung aus geführten Leckwellen in organischen Leuchtdioden*, Bachelorarbeit, Universität Augsburg (2005).
- [51] J. Neumann, *Gitterinduzierte Oberflächenplasmonen für biosensorische Anwendungen*, Diplomarbeit, Universität Augsburg (2005).
- [52] C. A. Bergner, *Ellipsometrische Messungen an organischen Halbleitern und Metallen*, Bachelorarbeit, Universität Augsburg (2007).
- [53] V. Kamm, *Untersuchung der Triplettlebenszeit mit einer Pump-Probe Technik*, Universität Augsburg, Praktikumsbericht (2008).
- [54] F. Auras, *Photo physics of Nitridometallades - New Materials for Illumination*, Praktikumsbericht, Universität Augsburg (2007).
- [55] M. Hutzel, *Lichtauskopplung aus OLEDs*, Masterarbeit, Universität Augsburg (2007).
- [56] J. Höchtel, *Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Lebensdauer-messungen an organischen Halbleitern*, Masterarbeit, Universität Augsburg (2007).
- [57] C. Ostermayr, *Oberflächenplasmonen-Spektroskopie mit organischen Leuchtdioden*, Diplomarbeit, Universität Augsburg (2007).
- [58] G.W. Ford and W.H. Weber, *Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces*, Phys. Rep. **113**, 195 – 287 (1984).
- [59] R. Th. Kersten, *Einführung in die optische Nachrichtentechnik. Physikalische Grundlagen, Einzelelemente und Systeme*, Springer, 1. Auflage, Berlin (1983).
- [60] T. Tamir, *Integrated Optics (Topics in Applied Physics, Vol 7)*, Springer, 2. Auflage, Berlin (1979).
- [61] P. Yeh, *Electromagnetic Waves in Layered Media*, Wiley VCH, 2. Auflage, New Jersey (2005).
- [62] A. Sommerfeld, *Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie*, Ann. d. Phys. **28**, 665 – 736 (1909).
- [63] A. Sommerfeld, *Partial Differential Equations*, Academic Press, 1. Auflage, New York (1979).

- [64] W. Lukosz and R. E. Kunz, *Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane interface. I. Total radiated power*, J. Opt. Soc. Am. **67**, 1607 – 1615 (1977).
- [65] L. Novotny, *Allowed and forbidden light in near-field optics. I. A single dipolar light source*, J. Opt. Soc. Am. A **14**, 91 (1997).
- [66] J. A. E. Wasey und W. L. Barnes, *Efficiency of spontaneous emission from planar microcavities*, J. Mod. Opt. **47**, 725 – 741 (2000).
- [67] W. L. Barnes, *Fluorescence near interfaces: the role of photonic mode density*, J. Mod. Opt. **45**, 661 – 699 (1998).
- [68] W. L. Barnes, *Electromagnetic crystals for surface plasmon polaritons and the extraction of light from emissive devices*, J. Light. Tech. **17**, 2170 – 2182 (1999).
- [69] J. Homola and R. Slavik, *Fibre-optic sensor based on surface plasmon resonance*, Electron. Lett. **32**, 480 (1996).
- [70] X. Wang, O. Hofmann, J. Huang, E. M. Barrett, R. Das, A. J. de Mello, J. C. de Mello, D. D. C. Bradley, *Organic Light Emitting Diodes and Photodetectors: Towards applications in Lab-on-a-Chip Portable Devices*, Proc. of SPIE **6036**, 60361O (2006).
- [71] J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz, *Surface plasmon resonance sensors: review*, Sensors and Actuators B: Chemical **54**, 3 – 15 (1999).
- [72] M. Brinkmann, G. Gadret, M. Muccini, C. Taliani, N. Masciocchi and A. Sironi, *Correlation between molecular packing and optical properties in different crystalline polymorphs and amorphous thin films of mer-tris-(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III)*, J. Am. Chem. Soc. **121**, 5147 (2000).
- [73] N. A. Reinke, C. Ackermann, W. Brütting, *Light extraction via leaky modes in organic light emitting devices Reinke*, Optics Communications **266**, 191 – 197 (2006).
- [74] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, 7. Auflage, London (1999).
- [75] M. Manuel, B. Vidal, B., R. Lopez, S. Alegret, J. Alonso-Chamarro, I. Garcés, J. Mateo, *Determination of probable alcohol yield in musts by means of an SPR optical sensor*, Sensors and Actuators B: Chemical **11**, 455 – 459 (1993).

- [76] M. Foster, D. J. Ferrell, R. A. Liebermann, *Surface plasmon resonance biosensor miniaturization*, Proc. SPIE **2293**, 122 – 131 (1994).
- [77] J. Melendez, R. Carr, D. U. Bartholomew, K. Kukanskis, J. Elkind, R. Woodbury, C. Furlong, S. Yee, *A commercial solution for surface plasmon sensing*, Sensors and Actuators B: Chemical **35**, 212 – 216 (1996).
- [78] H. P. Ho, S. Y. Wu, M. Yang, A. C. Cheung, *Application of white light-emitting diode to surface plasmon resonance sensors*, Sensors and Actuators B: Chemical **80**, 89 – 94 (2001).
- [79] M. Leitz, A. Tamachkiarow, H. Franke and K. T. V. Grattan, *Monitoring of biofilm growth using ATR-leaky mode spectroscopy*, J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, 55 – 60 (2002).
- [80] R. Slavík and J. Homola, *Optical multilayers for LED-based surface plasmon resonance sensors*, Appl. Opt. **45**, 18 (2006).
- [81] S. R. Karlsen, K. S. Johnson, S. S. Yee, C. C. Jung, *First order surface plasmon resonance sensor system based on a planar light pipe*, Sensors and Actuators B: Chemical **32**, 137– 141 (1996).
- [82] J. Homola, S. Yee, *Surface plasmon resonance sensor based on planar light pipe, theoretical optimization analysis*, Sensors and Actuators B **37**, 10 – 16 (1996).
- [83] J. Homola, *Present and future of surface plasmon resonance biosensors*, Anal. Bioanal. Chem. **377**, 528 – 539 (2003).
- [84] B. K. Singh and A. C. Hillier, *Surface Plasmon Resonance Imaging of Biomolecular Interactions on a Grating-Based Sensor Array*, Anal. Chem. **78**, 2009 – 2018 (2006).
- [85] R. L. Rich and D. G. Myszka, *Advances in surface plasmon resonance biosensor analysis*, Current Opinion in Biotechnology **11**, 54 – 61 (2000).
- [86] N. A. Reinke, J. Neumann und W. Brütting, *Vorrichtung zur Messung der Oberflächenplasmonenresonanz mit organischen Leuchtdioden*, Universität Augsburg Patent, (2007).
- [87] N. A. Reinke und C. Bergner, *Optische Messzelle für ellipsometrische Messungen und zur Bestimmung des Transmissions und des Reflexionsgrads*, Universität Augsburg Patent, (2007).

- [88] N. A. Reinke und J. Neumann, *Markerfreie Detektion von Anlagerungsvorgängen mittels Oberflächenplasmonen-Resonanzspektroskopie*, Universität Augsburg Patent, (2007).
- [89] N. A. Reinke, J. Frischeisen, S. Nowy, W. Brütting, B. Krummacher, F. Schindler, *Nicht-transparente beidseitig emittierende organische Leuchtdiode*, OSRAM OS Patent, (2008).
- [90] S. Nowy, N. A. Reinke, J. Frischeisen and W. Brütting, *Light extraction and optical loss mechanisms in organic light-emitting diodes*, SPIE Proc. **6999**, 69992V (2008).
- [91] N. A. Reinke, C. Ostermayr, J. Neumann, J. Frischeisen, W. Brütting, *Surface plasmon resonance sensor based on a planar polychromatic OLED light source*, Submitted to Sensors & Actuators B: Chemical (2008).
- [92] N. A. Reinke, J. Frischeisen, W. Brütting, *Transmission through thin metallic Films*, To be submitted (2008).
- [93] N. A. Reinke, V. Kamm, J. Höchtel, W. Brütting, *Measurement of the Triplet-Lifetime in Alq₃ by a Novel Pump-Probe Technique*, To be submitted (2008).
- [94] N. A. Reinke, V. Kamm, J. Höchtel, W. Brütting, *Determination of Radiative and non-Radiative Rate-Constants in Alq₃*, To be submitted (2008).
- [95] J. Frischeisen, N. A. Reinke, C. Ostermayr, J. Neumann, S. Nowy, W. Brütting, *Surface plasmon resonance sensor based on a planar polychromatic OLED light source*, SPIE Proc. **7003**, 70031B (2008).
- [96] T. Fuhrmann, J. Salbeck, N. Reinke, H. Franke, M. Müller-Wiegand, E. Oesterschulze, *Holographic and Self-Organized Patterning of Semiconducting Molecular Glasses*, Proceedings of 4-th Chitose International Forum on Photonics, Chitose, Japan (2004).
- [97] N. Reinke, T. Fuhrmann, H. Franke, *Improved outcoupling of light in organic light emitting devices, utilizing a holographic DFB-structure*, J. Lumin. **110**, 413 – 417 (2004).
- [98] N. Reinke, A. Draude, T. Fuhrmann, H. Franke, R.A. Lessard, *Electric field assisted holographic recording of surface relief gratings in an azo-glass*, Appl. Phys. B **78**, 205 – 209 (2003).

- [99] A. Draude, N. Reinke, A. Perschke, H. Franke, R.A. Lessard, T. Fuhrmann, *Photoinduced surface-gratings in an azo-glass*, Proc. SPIE in Applications of Photonic Technology (5) **4833**, 602 – 611 (2003).
- [100] R. Priestley, A. D. Walser, and R. Drosinville, *Temperature dependence of transient photoluminescence in tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium (Alq₃)*, Optics Communications **158**, 93 – 96 (1998).
- [101] C. L. Braun, *Singlet Exciton-Exciton Interaction in Anthracene*, Phys. Rev. Lett. **21**, 215 – 219 (1968).
- [102] A. D. Walser, I. Sokolik, R. Priestley, R. Dorsinville, and C.W. Tang, *Bimolecular reactions of singlet excitons in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum*, Appl. Phys. Lett. **69**, 1677 (1996).
- [103] M. A. Baldo and S.R. Forrest, *Transient analysis of organic electrophosphorescence: I. Transient analysis of triplet energy transfer*, Phys. Rev. B **62**, 10958 – 10966 (2000).
- [104] M. Brinkmann, G. Gadret, M. Muccini, C. Taliani, N. Masciocchi, and A. Sironi, *Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of mer-Tris(8-hydroxyquinoline)aluminium(III)*, J. Am. Chem. Soc. **122**, 5147 – 5157 (2000).
- [105] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Electroluminescence of doped organic thin films*, J. Appl. Phys. **65**, 3610 (1989).
- [106] M. Cölle and W. Brütting, *Thermal, structural and photophysical properties of the organic semiconductor Alq₃*, Phys. Status Solidi A **201**, 1095 (2004).
- [107] M. Cölle and C. Gärditz, *Phosphorescence of aluminum tris (quinoline-8-olate)*, Applied Physics Letters **84**, 16 (2004).
- [108] M. Cölle, C. Gärditz, and M. Braun, *The triplet state in tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum*, J. Appl. Phys **96**, 6133 (2004).
- [109] M. Cölle, *Thermal, Structural and Photophysical Properties of Alq₃*, PhD Thesis, Universität Bayreuth (2003).
- [110] H. D. Burrows, M. Fernandes, J. S. de Melo, A. P. Monkman, and S. Navaratnam, *Characterization of the Triplet State of Tris(8-hydroxyquinoline)aluminium(III) in Benzene Solution*, J. Am. Chem. Soc. **125**, 15310 (2003).

- [111] R. L. Martin, J. D. Kress, I. H. Campbell and D. L. Smith, *Molecular and solid-state properties of tris-(8-hydroxyquinolate)-aluminum*, Phys. Rev. B **61**, 15804 – 15811 (2000).
- [112] K. Goushi, R. Kwong, J. J. Brown, H. Sasabe and C. Adachi, *Triplet exciton confinement and unconfinement by adjacent hole-transport layers*, J. Appl. Phys. **95**, 7798 (2004).
- [113] I. Tanaka, S. Tokito, *Phosphorescent-sensitized triplet-triplet annihilation in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum*, J. Appl. Phys. **97**, 113532 (2005).
- [114] C. Rothe, S. King, and A. Monkman, *Long-range resonantly enhanced triplet formation in luminescent polymers doped with iridium complexes*, Nature Materials **5**, 463 – 466 (2006).
- [115] J. J. Shiang, T. J. Faircloth and A. R. Duggal, *Experimental demonstration of increased organic light emitting device output via volumetric light scattering*, J. Appl. Phys. **95**, 2889 – 2895 (2004).
- [116] M.A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, F. R. Forrest, *Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film*, Phys. Rev. B **60**, 14422 (1999).
- [117] M. Pope, C. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford Science Publications, 2. Auflage, Oxford (1999).
- [118] T. Mori, K. Miyachi and T. Mizutani, *A study of the electroluminescence process of an organic electroluminescence diode with an Alq₃ emission layer using a dye-doping method*, J. Phys. D: Appl. Phys. **28**, 1461 – 1467 (1995).
- [119] H. Vestweber and W. Riess, *Highly efficient and stable organic light-emitting diodes*, Synthetic Metals **91**, 181 – 185 (1997).
- [120] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, *Taschenbuch der Mathematik*, Harri Deutsch Verlag, 6. Auflage, Frankfurt (2005).
- [121] J. Larsen, B. Brüggemann, T. Polívka, V. Sundström, E. Åkesson, J. Sly, M. J. Crossley, *Energy transfer and conformational dynamics in Zn-porphyrin dendrimers*, J. Phys. Chem. A **109**, 47 (10654 – 10662). 2005

- [122] V. Cimrova[´] and D. Neher, *Microcavity effects in single-layer light-emitting devices based on poly(p-phenylene vinylene)*, J. Appl. Phys. **79**, 6 (1996).
- [123] D. L. Dexter, *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*, J. Chem. Phys. **21**, 836 – 850 (1953).
- [124] H. Nakanotani, H. Sasabe and C. Adachi, *Singlet-Singlet and Singlet-Heat Annihilations in Fluorescence-based Organic Light-Emitting Diodes under Steady-State High Current Density*, Appl. Phys. Lett **86**, 213506-1-3 (2005).
- [125] Jakub Mezyk, Jan Kalinowski, Francesco Meinardi and Riccardo Tubino, *Singlet exciton interactions in solid films of Alq₃*, Chem. Phys. Lett. **395**, 321 – 326 (2004).
- [126] R. Katoh, and M. Kotani, , Chem. Phys. Lett. **196**, 108 – 112 (1992).
- [127] M. Segal and M. A. Baldo, R. J. Holmes and S. R. Forrest, Z. G. Soos, *Excitonic singlet-triplet ratios in molecular and polymeric organic materials*, Phys. Rev. B **68**, 075211 (2003).
- [128] Tatsuo Mori, Hitoshi Tsuge and Teruyoshi Mizutani, *Enhancement of electroluminescence efficiency for organic light-emitting-diodes due to the introduction of a co-evaporated layer*, J. Phys. D: Appl. Phys. **32**, (1999).
- [129] E. J. W. List, U. Scherf, K. Müllen, W. Graupner, C.-H. Kim, and J. Shinar, *Direct evidence for singlet-triplet exciton annihilation in π -conjugated polymers*, Phys. Rev. B **66**, 235203 (2002).
- [130] Soo Young Kim and Jong-Lam Lee, Ki-Beom Kim and Yoon-Heung Tak, *Effect of ultraviolet–ozone treatment of indium–tin–oxide on electrical properties of organic light emitting diodes*, J. Appl. Phys. **95**, 2560 – 2563 (2004).
- [131] C.N. Li, A.B. Djuricic, C.Y. Kwong, P.T. Lai, W.K. Chan und S.Y. Liu, *Indium tin oxide surface treatments for improvement of organic light-emitting diode performance*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **80**, (2005).
- [132] K. Sugiyama, D. Yoshimura, T. Miyamae, T. Miyazaki, H. Ishii, Y. Ouchi, and K. Seki, , J. Appl. Phys. **51**, 913 (1987).

- [133] F. Papadimitrakopoulos und X. M. Zhang, *Environmental stability of aluminum tris(8-hydroxyquinoline) (Alq₃) and its implications in light emitting devices*, Synthetic Metals **85**, 1997 (1221 – 1224).
- [134] J. D. Anderson, E. M. McDonald, P. A. Lee, M. L. Anderson, E. L. Ritchie, H.K. Hall, T. Hopkins, E. A. Mash, J. Wang, A. Padias, S. Thayumanavan, S. Barlow, S.R. Marder, G. E. Jabbou, S. Shaheen, B. Kippelen, N. Peyghambarian, R. U. Wightman, N. R. Armstrong, *Electrochemistry and Electrogenenerated Chemiluminescence Processes of the Components of Aluminum Quinolate/Triarylamine, and Related Organic Light-Emitting Diodes*, J. Am Chem Soc. **120**, 9646 – 9655 (1998).
- [135] V. Arkhipov, H. Bässler, E. Emelyanova, D. Hertel, V. Gulbinas, L. Rothberg, *Exciton dissociation in conjugated polymers*, Macromolecular Symposia **212**, 13 – 24 (2004).
- [136] T. Tsutsui, H. Tokuhisa, M. Era, *Charge carrier mobilities in molecular materials for electroluminescent diodes*, Proc. of SPIE **3281**, 230 (1998).
- [137] T. Beierlein, E. Haskal, H. Riel, W. Rieß, P. Seidler, S. Strite und H. Vestweber, *Anode Modification in Organic Light Emitting Devices*, IBM Patent, (1997).
- [138] V. Bulovic, V. B. Khalfin, G. Gu, and P. E. Burrows, D. Z. Garbuzov, S. R. Forrest, *Weak microcavity effects in organic light-emitting devices*, Phys. Rev. B **58**, 3730 – 3740 (1998).
- [139] R. A. Hatton, M. R. Willis, M. A. Chesters, F. J. M. Rutten and D. Briggs, *Enhanced hole injection in organic light-emitting diodes using a SAM-derivatised ultra-thin gold anode supported on ITO glass*, J. Mater. Chem. **13**, 38 – 43 (2003).
- [140] W. K. Kim and J. L. Lee, *In Situ Analysis of Hole Injection Barrier of O₂ Plasma-Treated Au with Pentacene Using Photoemission Spectroscopy*, Electrochem. Solid-State Lett. **10**, H104 –H106 (2007).
- [141] H. Peng, J. Sun, X. Zhu, X. Yu, M. Wong, and H. S. Kwok, *High-efficiency microcavity top-emitting organic light-emitting diodes using silver anode*, Appl. Phys. Lett. **88**, 073517 (2006).
- [142] H. Peng, X. Zhu, J. Sun, Z. Xie, S. Xie, M. Wong, and H. S. Kwok, *Efficient organic light-emitting diode using semitransparent silver as anode*, Appl. Phys. Lett. **87**, 173505 (2005).

- [143] A. R. Hosseini, Man Hoi Wong, Yulong Shen, and George G. Malliaras, *Charge injection in doped organic semiconductors*, J. Appl. Phys. **97**, 023705 (2005).
- [144] M. R. Stepniak, F. Bidstrup-Allen, S. A. Kohl, P.A., *Silver metallization for advanced interconnects*, Advanced Packaging, IEEE Transactions **22**, (1999).
- [145] A. Penzkofer, W. Holzer, H. Tillmann, H.-H. Horhold, *Leaky-mode emission of luminescent thin films on transparent substrates*, **229**, 279 – 290 (2004).
- [146] M.-H. Lu, M. S. Weaver, T. X. Zhou, M. Rothman, R. C. Kwong, M. Hack, and J. J. Brown, *High-efficiency top-emitting organic light-emitting devices*, **81**, 3921 – 3923 (2002).
- [147] R. Ziblat, V. Lirtsman, D. Davidov, B. Aroeti, *Infrared Surface Plasmon Resonance: A Novel Tool for Real Time Sensing of Variations in Living Cells*, Biophysical Journal **90**, 2592 – 2599 (2006).
- [148] S.A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, 1. Auflage, Berlin (2007).
- [149] R.C. Weast (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 64, CRC Press. Auflage, London (1983).
- [150] R. Slavík, J. Homola, *Optical multilayers for LED-based surface plasmon resonance sensors*, Applied Optics **45**, 3752 – 3759 (2006).
- [151] Th. Förster, *Transfer Mechanisms of Electronic Excitation*, Radiation Research Supplement **2**, 326 – 339 (1960).
- [152] A. K. Bansal, A. Penzkofer, W. Holzer and T. Tsuboi, *Photodynamics of OLED Triplet Emitters Ir(ppy)₃ and PtOEP*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **467**, 21 – 31 (2007).
- [153] V. Czikkely and H. D. Försterling and H. Kuhn, *Extended dipole model for aggregates of dye molecules*, Chem. Phys. Lett. **6**, (1970).
- [154] K. Jänich, *Funktionentheorie*, Springer, 6. Auflage, Berlin (2004).
- [155] S. Watanabe, A. Furube, and R. Katoh, *Generation and Decay Dynamics of Triplet Excitons in Alq₃ Thin Films under High-Density Excitation Conditions*, J. Phys. Chem. A **110**, 10173 – 10178 (2006).

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation selbst verfasst, mich keiner fremden Hilfe bedient, keine anderen als die im Schriftenverzeichnis der Dissertation angeführten Schriften und Hilfsmittel benutzt und sämtliche Hilfen angegeben habe, auf deren Grundlage die Arbeit angefertigt wurde.

Winterthur, den 29. April 2008

Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN:

Geburtstag 27. Januar 1978
Geburtsort Dinslaken (Deutschland)
Staatsangehörigkeit deutsch
Familienstand ledig

AUSBILDUNGSDATEN:

August 1988 - Juli 1997

Gymnasium Voerde, Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Juli 1997 – August 1998

Zivildienst im „Evangelischen Krankenhaus Dinslaken“

Oktober 1998 – September 2003

Studium der Physik an der Gerhard–Mercator–Universität in Duisburg, Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe „Organische Funktionsmaterialien“ von Prof. Dr. H. Franke, Titel der Diplomarbeit: „Charakterisierung einer organischen Leuchtdiode mit strukturierter Emissionsschicht“, Abschlussnote: „Mit Auszeichnung“ bestanden

November 2003 - September 2007

Promotionsstudium an der Universität Augsburg in der Arbeitsgruppe „Organische Halbleiter“ von Prof. Dr. W. Brütting

September 2007 - Juli 2008

Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Zürcher Hochschule für angewandte Wissenschaften, Institute for Computational Physics

Seit August 2008

Dozent für Physik an der Zürcher Hochschule für angewandte Wissenschaften

Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn Professor Dr. Wolfgang Brütting für die herzliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe, seine stete Hilfsbereitschaft bei allen auftretenden Problemen sowie den Freiraum, den er mir zur Verwirklichung eigener Ideen ließ. Sein Engagement trug einen entscheidenden Anteil zum Entstehen dieser Arbeit bei.

Mein aufrichtiger Dank gilt Prof. Dr. Achim Wixforth für die spontane Zusage, das Zweitgutachten dieser Arbeit zu erstellen.

Herzlichen Dank an Prof. Dr. Hilmar Franke für die freundliche Erstellung des dritten Gutachtens.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Bernd Stritzker für die Möglichkeit zur Promotion an seinem Lehrstuhl und dessen ausgezeichnete Infrastruktur nutzen zu dürfen.

Ein besonderer Dank geht an Johannes Höchtl für die tatkräftige Mithilfe beim Aufbau des zeitaufgelösten PL-Messplatzes. Ohne seine Geduld und Ausdauer wären viele Messungen in dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Ebenso danke ich Valentin Kamm für seine Unterstützung bei der Perfektionierung der Pump-Probe-Methode und seinen unermüdlichen Einsatz bei der Durchsicht dieser Arbeit.

Ein ganz lieber Dank geht an Jürgen Neumann für die vielen inspirierenden Diskussionen zur OfP-Spektroskopie und unerschrockene Kletterpartien in zahlreichen Steilwänden.

Für ihre wertvollen Beiträge zur OfP-Spektroskopie mit organischen Leuchtdioden möchte ich mich bei Cornelia Ostermayr herzlich bedanken.

Christian Bergner danke ich für die kreative Zusammenarbeit beim Aufbau der optischen Vakuummessezelle, der Ozonbehandlungsanlage und der Entwicklung der Methode zur ellipsometrischen Untersuchung mit der Prismenkopplergeometrie.

Dr. Claus Müller danke ich für die vielen spannenden Stunden im Labor auf den Spuren nach dem Lumineszenz-Quenching in Alq_3 durch SAWs: War die Temperatur oder doch das elektrische Feld fürs Quenching verantwortlich?

Dr. Andreas Opitz gilt mein Dank für seine Mithilfe bei der Konzeption der Vakuumdepositionsanlage und der OLED-Messbox.

Michael Hutzl und Cornelia Ostermayr danke ich für die Mithilfe beim Aufbau und bei der Charakterisierung von OLEDs.

Für die experimentelle Unterstützung beim Nachweis der Leckwellen-gekoppelten Emission durch dünne Silberfilme geht mein herzlicher Dank an Jörg Frisch-eisen.

Silviu Greco danke ich für seine Kompetente und ständige Hilfsbereitschaft bei allen Labviewfragen.

Mein lieber Dank gilt nicht zuletzt Roger Häusermann und Alexander Renz für die Durchsicht meiner Arbeit.

Für fachliche Hilfe und technische Unterstützung insbesondere im Zusammenhang mit defekten Vakuumpumpen danke ich Wolfgang Reiber.

Weiter danke ich Roland Grenz für die geduldige Beratung bei patentrechtlichen Fragen.

Daniel Steppich danke ich für die vielen gemeinsamen Ausflüge an die TUM im CompInt Rahmen, die damit verbundenen Billiard-Lektionen und Einblicke in das fußballerische Geschehen der Kreisliga.

Meinen Mitstreitern und Bürokollegen Stefan Gsell und Markus Bronner danke ich für die nicht immer fachlichen aber immer amüsanten Diskussionen während der Arbeit und bei Ausflügen in die Berge.

Für Fachdispute zur Stringtheorie, zu Funktionenräumen und Stickstoff gebundene heterozyklischen Systemen danke ich Thomas Bauer.

Besonderen Dank bin ich den Teams der feinmechanischen Werkstatt und der Elektronikwerkstatt verpflichtet. Ihr Engagement hat diese Arbeit erst ermöglicht. Bernd Hettenkofer danke ich in diesem Zusammenhang für seine geduldige Hilfe bei der Entwicklung und dem Aufbau von Messelektronik.

Mein ganz besonderer Dank gilt außerdem den Kollegen des Instituts für Physik, darunter namentlich Alexander Achtstein, Florian Auras, Marcel Götzenbrugger, Jan Hanss, Jörg Lindner, Cornelia Ludescher, Julia Wagner, Thomas Wolf, Bernhard Ecker, Andreas Kalytta, Helmut Karl, Jasmin Martin, Stefan Nowy, Martin Roggenbuck, Matthias Schreck und Silke Weigel, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben, sowie für die freundliche Zusammenarbeit und das nette Arbeitsklima.

Für die Finanzierung dieser Arbeit danke ich der Deutschen Forschungsgesellschaft, dem Bundesministerium für Bildung und Forschung sowie dem Elitenetzwerk Bayern.

Abschließend gilt mein tief empfundener Dank meinen Eltern, meiner lieben Schwester Angela und der lieben Ilaria für die kontinuierliche Unterstützung in jeder Hinsicht. Ohne Euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen!