Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Poly(4,4'-dimethoxybithiophen)-Filme als polymere Anoden mit variabler Austrittsarbeit

Untersuchung der Injektionseigenschaften an polymeren löcherleitenden Systemen und Leuchtdioden

von
Dipl.-Chem. Markus Groß
aus Kaufbeuren
2000

Erkärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13, Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29.01.1998 am Lehrstuhl von Prof. Dr. Christoph Bräuchle durchgeführt und von Priv.-Doz. Dr. Klaus Meerholz betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel erarbeitet.

München, am 06.01.2001

Dissertation eingereicht am 14.11.2000
1.Gutachter: Priv.-Doz. Dr. Klaus Meerholz
2. Gutachter: Prof. Dr. Christoph Bräuchle
Mündliche Prüfung am 19.12.2000

Danksagung:

Mein Dank gilt all denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonders bedanken möchte ich mich aber bei PD Dr. Klaus Meerholz nicht nur für die Stellung und Betreuung dieses interessanten und hochaktuellen Themas, sondern auch für die Unterstützung an Konferenzen teilnehmen zu können, sowie der Hilfsbereitschaft bei der Bewältigung aller Probleme.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. Christoph Bräuchle für die finanzielle Unterstützung und die Überlassung eines Labor- und Büroplatzes.

Darüber hinaus gilt mein Dank meinen Kollegen David Müller, Holger Frohne, Reinhard (Django) Bittner, Erwin Mecher, und Francisco (Paco) Gallego Gomez für ihre Hilfsbereitschaft während der letzten Monate und Jahre.

Ausserdem möchte ich mich bei Helmut Hänsel und Clemens Barth für die Aufnahme der AFM-Bilder bedanken.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG 1

2. FUNKTIONSWEISE VON OLEDS 4

2.1. Prinzipieller Aufbau und häufig verwendete Materialien 4

2.2. Mehrschicht-OLEDs 8

2.3. Rekombination und Effizienz 10

2.4. Lebensdauer und Degradation 12

2.5. Elektroden 14

2.5.1. Elektroneninjektion 14

2.5.2. Löcherinjektion 15

3. PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN 18

3.1. Ladungsträgerinjektion 18

3.1.1. Erniedrigung der Potentialbarriere durch den „Schottky-Effekt“ 19

3.1.2. Feldunterstützte thermionische Emission (FTE) 21

3.1.3. Tunnelinjektion 23

3.2. Ladungsträgertransport 23

3.2.1. Ladungsträgerbeweglichkeit 24

3.2.2. Raumladungslimitierter Stromfluss (SCLC) 28

3.2.3. Vergleich zwischen injektions- und raumladungslimitierten Stromtransport 33

3.3. Rekombination 34

3.4. Berücksichtigung des internen Potentials 36

3.5. Lichttechnisch relevante Messgrößen 38

4. PDBT-FILME ALS LOCHINJEKTIONSKONTAKTE VARIABLER AUSTRITTSARBEIT 43

4.1. Herstellung und Charakterisierung von PDBT-Filmen 43

4.1.1. Elektropolymerisation 44
4.1.1.1. Mechanismus 44
4.1.1.2. Abscheidung auf ITO-Substraten 45

4.1.2. Dotierung 47

4.1.3. Elektrochemische, elektrische und optische Charakterisierung 48
4.1.3.1. Cyclovoltammetrie 48
4.1.3.2. Spektroelektrochemische Untersuchungen 52
4.1.3.3. Leitfähigkeit 55
4.1.3.4. Oberflächenbeschaffenheit 58

4.2. PDBT/PSS-Anoden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten 60

4.2.1. Bestimmung der Austrittsarbeit und Fehlerabschätzung 61

4.2.2. Herstellung der Lochinjektionskontakte 62

4.3. Untersuchung einfacher löcherleitender Systeme 63

4.3.1. Löcherbeweglichkeiten von TPD in einer Polycarbonatmatrix 64

4.3.2. ITO als Injektionskontakt 66
4.3.2.1. Einfluss unterschiedlicher Kathodenmetalle 66
4.3.2.2. Schichtdickenabhängigkeit 68
4.3.2.3. Konzentrationsabhängigkeit 69
4.3.2.4. Variation des Lochleiters 71

4.3.3. Anwendung der Injektionsmodelle 72
4.3.3.1. Tunnelinjektion 73
4.3.3.2. Feldunterstützte thermionische Emission (FTE) 77
4.3.3.3. Vergleich der Modelle 80

4.3.4. PDBT/PSS als Injektionskontakt 82
4.3.4.1. Einfluss der Filmdicke von neutralem PDBT 82
4.3.4.2. Einfluss der Austrittsarbeit 83

4.3.4.3. Übergang von injektions- zu raumladungslimitiertem Stromtransport 87
4.3.4.4. Vergleich der löcherleitenden Systeme TPD und 1-NaphDATA in PC (50 Gew.-%) mit hoch-dotierten PDBT-Filmen der Austrittarbeit ϕ= 5.2 eV als Lochinjektionskontakt 93

4.4. Untersuchung von OLEDs 95

4.4.1. OLEDs bestehend aus einer „Poly-TPD“- und einer dotierten PAMS-PBD-Perylen-Schicht 96
4.4.1.1. Herstellung und Charakterisierung der „Poly-TPD“-Schicht mithilfe eines vernetzbaren bis-oxetan-funktionalisierten TPD-Derivats 96
4.4.1.2. Untersuchung der Zweischicht-OLEDs 99

4.4.2. OLEDs bestehend aus einer Poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)-Schicht 104

4.4.3. OLEDs bestehend aus einer PPV-Derivat-Schicht 109

4.4.4. Vergleich der OLED-Systeme 113

5. ZUSAMMENFASSUNG 115

6. EXPERIMENTELLER TEIL 118

6.1. Präparation von löcherleitendenden Systemen und OLEDs 118

6.1.1. Vorbereitung der ITO-Substrate 118

6.1.2. Herstellung der Polymerfilme 119

6.1.3. Aufdampfen der Gegenelektrode 122

6.2. Charakterisierung von löcherleitenden Systemen und OLEDs 123

6.3. Elektrochemischer Aufbau 126

7. ANHANG 129

7.1. Verwendete Abkürungen 129

7.2. Physikalische Größen und Konstanten 130

7.3. Chemische Strukturen 131

7.4. Veröffentlichungen in internationalen Zeitschriften 132

7.5. Vorträge auf internationalen Konferenzen 132

7.6. Posterpräsentationen auf nationalen und internationalen Konferenzen 133

8. LITERATURVERZEICHNIS 134

1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Elektrolumineszenz von organischen Materialien wurde 1963 erstmals an Anthracen-Einkristallen entdeckt [1], aber erst 1987 konnten Tang und VanSlyke von der Firma Kodak erste Leuchtdioden aus dünnen organischen Schichten vorstellen [2]. Diese und die Veröffentlichung von Burroughs und Mitarbeitern, die ein solches Bauteil zum ersten Mal mit einer Polymerschicht realisierten [3], lösten eine Flut von wissenschaftlichen Arbeiten aus und weckten auch das Interesse der Industrie. Die rasante Entwicklung während der letzten Jahre auf dem Gebiet der OLEDs, der *organic light-emitting diodes*, führte mittlerweile zur Einführung marktreifer Consumer-Produkte, wie z. B. dem Autoradio der Firma Pioneer, das ein zweifarbiges Display basierend auf der OLED-Technologie besitzt.

Die immer größer werdende Datenflut unserer heutigen Zeit erfordert eine schnelle und adäquate Darstellung von Informationen. Im Hinblick auf die ebenso zunehmende Mobilität wird nach immer kleineren, leichteren und dabei leistungsfähigeren Anzeigeelementen und Bildschirmen verlangt. Dieser Markt ist deshalb außerordentlich wachstumsträchtig, zukunftsorientiert und von Innovationen geprägt. Marktanalysen zufolge werden OLEDs gerade aufgrund ihrer rasant verbesserten Eigenschaften sehr gute Chancen eingeräumt, Nischensegmente zu besetzen und herkömmliche Technologien zu verdrängen [4].

Im Moment sind LCDs (*liquid crystal displays*) vorherrschend im Einsatz von Bildschirmen in Notebooks, Handys, Digitalkameras und vielen anderen portablen Anwendungen. Dabei haben farbige LCD-Displays einige gravierende Nachteile. Sie besitzen einen komplizierten Aufbau aus sehr vielen Schichten, haben einen eingeschränkten Betrachtungswinkel und sind relativ ineffizient, d. h. nur ca. 10% des von der Hintergrundbeleuchtung erzeugten Lichts tritt aufgrund der benötigten Filter und Polarisatoren aus dem Display aus. OLED Anzeigen hingegen besitzen solche Nachteile nicht. Sie bestehen aus Pixeln, die selbst Licht emittieren, so dass die leichteren und kompakteren Bildschirme einfacher und billiger zu produzieren sein werden.

Die Eigenschaften von OLEDs sind in den letzten Jahren drastisch verbessert worden. So erreichen sie mittlerweile Helligkeiten von weit mehr als 10.000 Cd/m^2 bei einem kontinuierlichen Betrieb [5, 6] und sogar über 10^6 Cd/m^2 im gepulsten Modus [7]. Die Effizienz einiger Materialien liegt im Bereich größer 10 Lumen/Watt für grüne Elektrolumineszenz mit einer Helligkeit von 100 Cd/m^2 [6, 8, 9] und ist somit mit herkömmlichen Lichtquellen durchaus vergleichbar. Sie besitzen Lebensdauern, die mit einigen tausend Stunden Dauerbetrieb für viele kommerzielle Anwendungen ausreichen [10, 11, 12]. Darüber hinaus werden in vielen Fällen nur sehr geringe Spannungen für ihren Betrieb benötigt.

Die bei der OLED-Fabrikation verwendeten Materialien sind meist relativ kostengünstig in der Herstellung. Durch chemisches Maßschneidern der Moleküle können nicht nur die elektrischen Eigenschaften verändert werden, sondern es ist im Prinzip auch möglich, alle Farben des sichtbaren Spektrums herzustellen. Die organischen Schichtdicken sind nur ca. 100 nm dünn, so dass die Bauhöhe von OLEDs sehr klein ist. Ausserdem sind sie biegsam, wenn als Trägermaterial eine Kunststofffolie verwendet wird [13]. Aufgrund dieser zum Teil einzigartigen Eigenschaften führt die OLED-Technologie zu innovativen Produkten. So lassen sich z. B. kleine Displays in *smart-cards* integrieren, ohne ihre Bauhöhe negativ zu beeinflussen. Dies konnte kürzlich durch die Vorstellung eines Geldkarten-Prototyps mit integrierter Anzeige eindrucksvoll demonstriert werden [14]. Im Gegensatz zu LEDs auf Basis von dotierten anorganischen Halbleitern wie GaAsP, aus denen nur sehr kleine Bauteile hergestellt werden können, lassen sich mit organischen Materialien auch sehr große homogen leuchtende Flächen realisieren [11].

Trotz des technologischen Fortschritts bleiben dennoch viele physikalische Zusammenhänge und Prozesse, die beim Betrieb von OLEDs involviert sind, noch weitgehend unverstanden. Im Vergleich zu anorganischen Halbleitern ist über die elektronischen Eigenschaften organischer Systeme nur wenig bekannt. Die meisten Theorien stammen aus dem Bereich der anorganischen Vertreter und wurden lediglich teilweise für organische Systeme modifiziert. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Natur beider Halbleiterarten lassen sich diese aber nur in Ausnahmefällen wirklich anwenden. Der Mangel an genauen Kenntnissen beginnt dabei schon bei der Injektion der Ladungsträger in den Halbleiter.

Als Materialien für die Injektion von Löchern (Anode) in die halbleitende organische Schicht werden mittlerweile häufig leitfähige, π-konjugierte Polymere eingesetzt, wodurch die Eigenschaften von OLEDs wesentlich verbessert werden konnten. Durch die besseren Injektionseigenschaften und die erhöhte Stabilität im Vergleich zu herkömmlich eingesetzten ITO (*indium tin oxide*), kann in der Regel nicht nur die Betriebsspannung signifikant verringert werden, sondern gleichzeitig auch der Wirkungsgrad und die Lebensdauer von OLEDs erheblich gesteigert werden. Die Entdeckung solcher leitfähigen Polymere geht auf eine Arbeit von Heeger, MacDiarmid und Shirakawa aus dem Jahre 1977 zurück, die festgestellt haben, dass Polyacetylen beim Dotieren mit Jod elektrisch leitfähig wird [15]. Für diese richtungsweisende Entdeckung sind die Autoren dieses Jahr mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet worden.

Ziel dieser Arbeit war es, mithilfe von Poly(4,4'-dimethoxybithiophen) (PDBT) als Vertreter von leitfähigen, π-konjugierten Polymeren einen Beitrag zum besseren Verständnis der Ladungsträgerinjektion solcher polymerer Anoden in organische Systeme im Allgemeinen und OLEDs im Besonderen zu leisten. Dabei wurde PDBT erstmals im Rahmen dieser Arbeit als Injektionsschicht von OLEDs eingesetzt. Der Aspekt, dass die Austrittsarbeit von leitfähigen Polymeren in Abhängigkeit ihres Oxidationszustands variiert werden kann und somit auch die Injektionseigenschaften der Anode verändert werden können, wurde bisher in der Literatur vernachlässigt. Durch die in *Kapitel 4* gefundenen Ergebnisse kann eine solche Korrelation zwischen der Austrittsarbeit und dem Oxidationspotential mithilfe von PDBT eindeutig belegt werden. Zunächst aber soll in *Kapitel 2* die prinzipielle Funktionsweise und die Problematik beim Betrieb von OLEDs vorgestellt werden, bevor dann in *Kapitel 3* auf die grundlegenden physikalischen Zusammenhänge in diesem Bereich näher eingegangen wird. Zu Beginn des Hauptteils (*Kapitel 4.1 und 4.2)* wird die Herstellung von PDBT-Anoden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten gezeigt. Diese wurden als Lochinjektionskontakte für einfache löcherleitende, organische Halbleitersysteme verwendet, wodurch in *Kapitel 4.3* bewiesen werden

wird, dass tatsächlich das elektrochemische Potential dieses Polymers direkt mit der Austrittsarbeit korreliert ist. Schließlich wird in *Kapitel 4.4* eine verbesserte Lochinjektion mithilfe der polymeren Anoden auf die Eigenschaften von OLED-Systemen untersucht.

2. FUNKTIONSWEISE VON OLEDS

2.1. Prinzipieller Aufbau und häufig verwendete Materialien

Der Aufbau einer einfachen OLED basierend auf einer einzelnen organischen Halbleiterschicht wird in *Abbildung 2.1a* gezeigt. Die Polymer- bzw. organische Molekülschicht befindet sich zwischen zwei Elektroden, an die eine Spannung angelegt wird. Als Anode werden häufig ITO (*indium tin oxide*) beschichtete Glassubstrate verwendet, die hinreichend leitfähig und im sichtbaren Spektralbereich transparent sind, so dass durch diese Elektrode das erzeugte Licht austreten kann. Auf der gegenüber liegenden Seite werden Metalle wie z. B. Ca verwendet, die in einer Vakuumanlage durch thermische Verdampfung bequem auf die Polymerschicht aufgebracht werden können. Die Polymerschicht selbst wird meist durch Spincoating aus einer entsprechenden Lösung hergestellt. Die Schichten sind dabei in der Regel ca. 100 nm dick.

Legt man in Durchlassrichtung eine ausreichend hohe Spannung an, werden Löcher aus der Anode in das *highest occupied molecular orbital* (HOMO) und Elektronen aus der Kathode in das *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO) der Polymerschicht injiziert. In *Abbildung 2.1b* erkennt man, dass zwischen diesen Energieniveaus und den Austrittsarbeiten der Elektroden Energiebarrieren bestehen, die bei der Injektion überwunden werden müssen. Dies kann entweder durch Tunneln durch oder durch thermische Aktivierung über die Barriere geschehen (vergl. *Kapitel 3.1*). Um eine effiziente Injektion der Ladungsträger zu gewährleisten, sollten diese Energiebarrieren deshalb möglichst klein sein. Als Kathodenmetalle bieten sich solche an, die eine kleine Austrittsarbeit (Ionisierungsenergie) besitzen, also unedle Metalle, wie Ca, Mg oder Al. Daraus ergibt sich aber die Problematik, dass die Elektroden an Luft nicht stabil sind und durch Oxidation mit Sauerstoff und der Reaktion mit Wasser schnell zerstört werden. Für die Injektion der Löcher dagegen verwendet man Materialien mit sehr großen Austrittsarbeiten, wie ITO, Au oder leitfähige Polymere, wie PEDOT (s. *Abbildung 2.9*). Unter dem Einfluss des angelegten elektrischen Feldes wandern die injizierten Ladungsträger von den Elektroden weg.

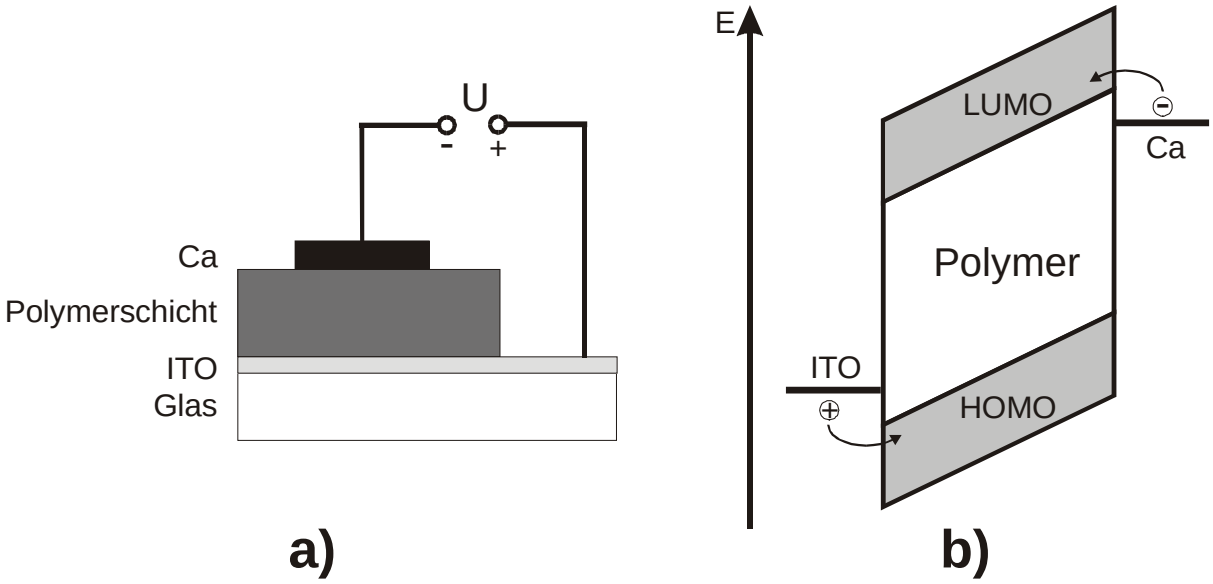
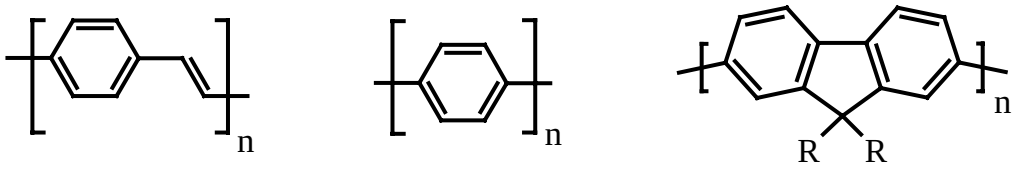


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau (a) und Energiediagramm (b) einer einfachen OLED bestehend aus einer einzelnen Polymerschicht bei Anlegen einer Spannung in Durchlassrichtung.

Die Bildung eines Elektron-Lochpaares (Exziton) und dessen Relaxation in den Grundzustand innerhalb der Polymerschicht ist für die Emission von Licht verantwortlich. Eine solche Erzeugung von Licht durch elektrische Anregung wird Elektrolumineszenz (EL) genannt. In der Regel entspricht dabei das EL-Spektrum dem der Fluoreszenz, die optisch angeregt wird und deshalb in diesem Zusammenhang auch als Photolumineszenz (PL) bezeichnet wird. Die Farbe des ausgesandten Lichts wird im Wesentlichen durch den Energieunterschied zwischen LUMO und HOMO abzüglich der Exzitonenbindungenergie bestimmt. Durch Variation dieser „Bandlücke“, sei es durch chemische Veränderungen des Polymers, z. B. durch Herstellung von verschiedenen Kopolymeren [16, 17], oder durch Einführung unterschiedlicher Substituenten, kann die Emissionsfarbe verändert werden. Ein Farbtuning kann aber auch durch Dotieren einer organischen Molekularschicht mit Fluoreszenzfarbstoffen realisiert werden [18]. Im Allgemeinen können alle Farben des sichtbaren Bereichs relativ einfach hergestellt werden, und sogar weiße Elektrolumineszenz durch die Verwendung mehrerer Emitterfarbstoffe ist möglich [19, 20].

Die für die Herstellung von OLEDs verwendeten Materialen lassen sich hauptsächlich in zwei große Klassen einteilen, deren Eigenschaften für potentielle Anwendungen geeignet sind. **Konjugierte Polymere** besitzen neben sehr guten elektrischen und optischen Eigenschaften auch hervorragende Filmbildungseigenschaften. Einige wichtige Vertreter solcher Polymere sind in *Abbildung 2.2* dargestellt. Wie schon erwähnt, werden die dünnen Polymerschichten meist durch Spincoating aus Lösung hergestellt. Daneben können sehr große Flächen auch durch sog. Rakeln homogen beschichtet werden. Die Herstellung ist aufgrund des geringen Gerätebedarfs deshalb sehr kostengünstig. Zunächst wurde das Potential von OLEDs auf Basis von Polymeren im Hinblick auf mögliche Anwendungen aufgrund der geringen Effizienzen und relativ kurzen Lebensdauern sehr negativ eingeschätzt. Diese Situation hat sich allerdings in den letzten Jahren grundlegend geändert, was hauptsächlich mit der Verfügbarkeit an hinreichend sauberen und störstellenfreien Polymeren und den damit drastisch verbesserten Eigenschaften zu tun hat. Eingesetzt werden mittlerweile hauptsächlich PPV-, PPP und PF-Derivate und Kopolymere davon, die sehr gute Helligkeiten und Effizienzen aufweisen [8].

Eine Strukturierung der Polymeroberfläche für den Einsatz von hochauflösenden Displays konnte durch ein *ink-jet* Verfahren demonstriert werden [21, 22].



PPV PPP PF

*Abbildung 2.2: Grundgerüste einiger Polymere: Poly(p-phenylenvinylen) (**PPV**), Poly(p-phenylen) (**PPP**), Polyfluoren (**PF**).*

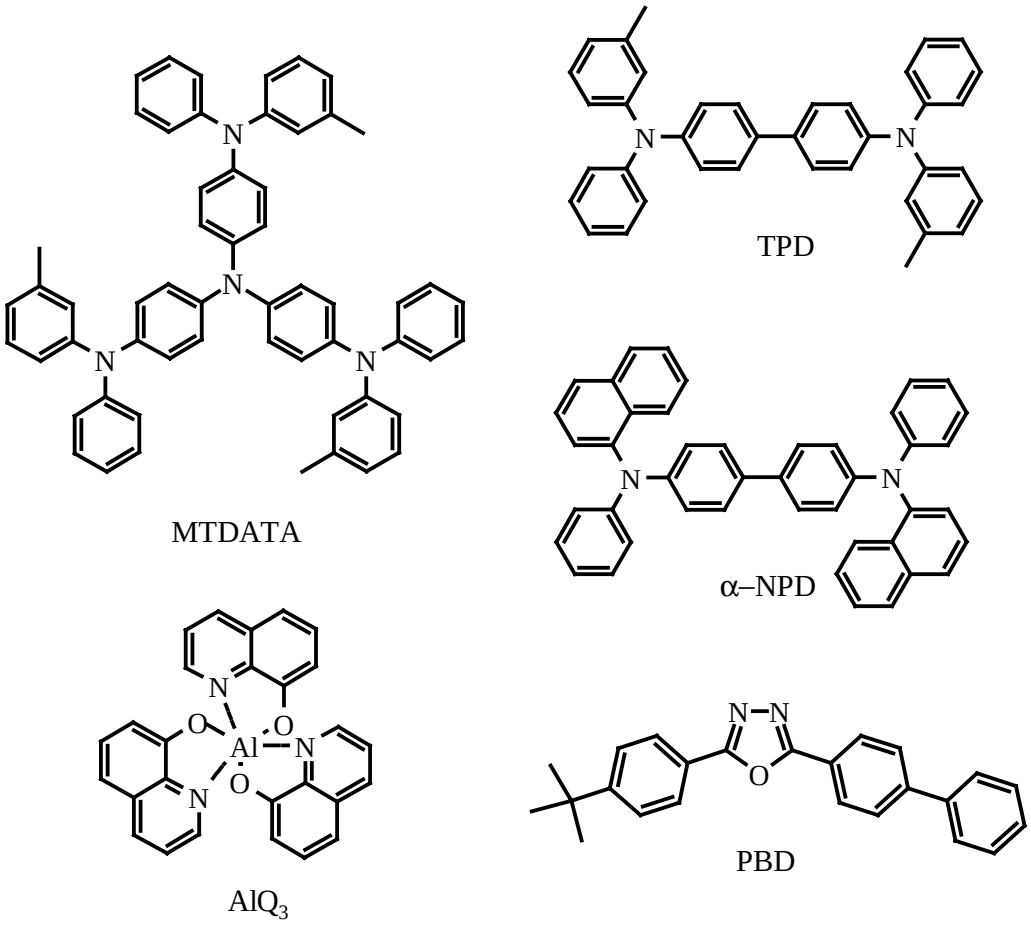


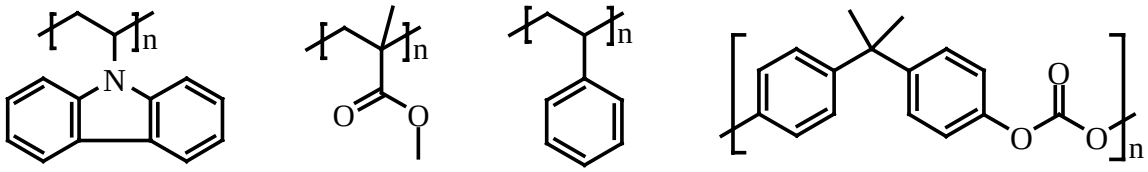
*Abbildung 2.3: Molekülstruktur häufig verwendeter molekularer Lochleiter: 4,4',4''-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamin (**MTDATA**), N,N'-Di(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-benzidin (**TPD**), N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-benzidin (**α-NPD**); und Elektronenleiter: 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (**PBD**), Tris(8-hydroxychinolin)-Aluminium (**AlQ_3**).*

Abbildung 2.3 zeigt einige typische Vertreter von **molekulare**n **organische**n **Halbleiter**n, die die andere große Materialklasse bilden. Als Lochleiter eignen sich prinzipiell Moleküle mit elektronenreichen π-Systemen, was zu einem relativ hoch liegenden HOMO führt, wie z. B. bei TPD. Viele Derivate und ähnliche Strukturen auf Basis von Triarylaminen wurden synthe-

tisiert, wobei durch Einführung von zusätzlichen elektronenschiebenden Resten bzw. elektronenreichen Heteroatomen versucht wird, die Elektronendichte des π-Systems weiter zu erhöhen. Dies hat v. a. zur Folge, dass die Energiebarriere zum herkömmlichen ITO-Kontakt verringert wird. Eine Korrelation zwischen Lage des HOMO-Niveaus und den elektrischen Transporteigenschaften ist allerdings nicht gegeben, so dass nicht jedes Molekül mit hoch liegendem HOMO-Niveau zwangsläufig auch ein guter Lochleiter sein muss.

Auf der anderen Seite zeichnen sich gute Elektronenleiter, wie z. B. PBD, durch eine hohe Elektronenaffinität aus, ihr π-System ist demnach relativ elektronenarm. Daneben wurden auch Triazole [23] und Chinoxaline [24] als Elektronenleiter eingesetzt. Der Metallchelatkomplex AlQ_3 ist das am häufigsten verwendete Molekül, da es sowohl ein sehr guter Elektronenleiter als auch ein sehr effizienter Emitter ist. Es ist zu bemerken, dass organische Systeme in der Regel wesentlich bessere Lochleit- als Elektronenleiteigenschaften aufweisen. Die Herstellung von guten Elektronenleitern ist prinzipiell relativ schwierig, so dass seit der Entdeckung der Elektrolumineszenz organischer Systeme kaum verbesserte molekulare Elektronenleiter vorgestellt werden konnten.

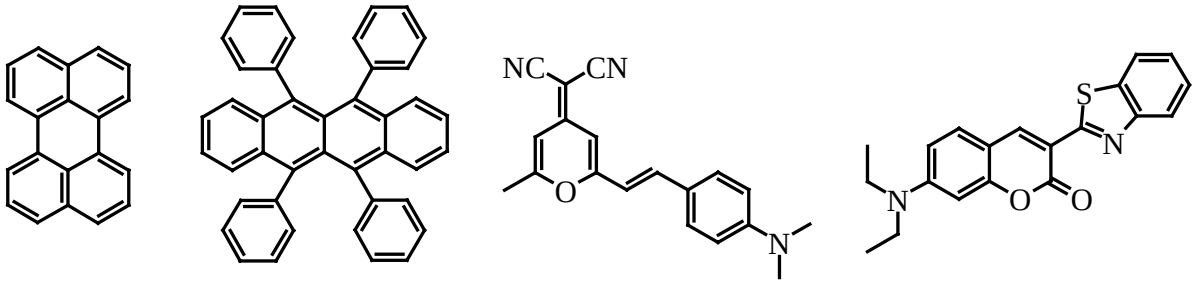
OLEDs auf Basis molekularer Halbleiter werden durch Vakuumsublimierung dieser Moleküle hergestellt. Dieses Verfahren ist sehr kostenintensiv und auch für die Herstellung großflächiger Devices nicht so gut geeignet. Allerdings wird durch die Sublimierung der Substanzen ein Reinigungseffekt erreicht, und es können sehr dünne, homogene Schichten definierter Dicke hergestellt werden. Es ist zudem sehr einfach, mehrschichtige Strukturen zu realisieren, die im Vergleich zu einer Einschicht-OLED im Allgemeinen höhere Effizienzen aufweisen (s. *Kapitel 2.2*). Dadurch konnten molekulare Systeme schon seit der Entdeckung von OLEDs sehr gute Helligkeiten, Effizienzen und relativ lange Lebensdauern erzielen [2, 25]. Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass durch die Verwendung von Aufdampfmasken eine sehr einfache Strukturierbarkeit der Bauteile erreicht werden kann, und so bestehen nahezu alle bis jetzt vorgestellten Bildschirme auf Basis dieser Technologie. So auch das einzige käufliche Produkt, das Autoradio von Pioneer. V. a. in Japan hat man sich auf dieses Herstellungsverfahren spezialisiert.



PVK PMMA PS PC

*Abbildung 2.4: Chemische Struktur von Matrixpolymeren: Polyvinylcarbazol (**PVK**), Poly(methylmethacrylat) (**PMMA**), Polystyrol (**PS**), Polycarbonat (**PC**).*

OLEDs auf Basis von molekular dotierten Polymermatrizen stellen eine Zwischenklasse dar und eignen sich v. a. wegen ihrer modulierbaren Eigenschaften für die Untersuchung grundsätzlicher Phänomene. Das Polymer (*Abbildung 2.4*) wird mit molekularen Halbleitern, wie TPD oder PBD und/oder Fluoreszenzfarbstoffen dotiert. Dabei muss allerdings eine sehr gute Mischbarkeit von Matrix und Dopanden vorausgesetzt sein, da es sonst zu einer Phasenseparation gerade während des Betriebs und der damit verbundenen Wärmeentwicklung kommen kann. Als Emitterfarbstoffe eignen sich prinzipiell all diejenigen, die eine sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute besitzen, also Aromaten, wie Perylen oder Rubren, oder Laserfarbstoffe, wie Coumarin oder DCM, die in *Abbildung 2.5* dargestellt sind.



Perylen Rubren DCM 1 Coumarin 6

Abbildung 2.5: Häufig verwendete Fluoreszenzfarbstoffe als Dopanden in OLEDs, ***Perylen*** *(blau-türkis),* ***Rubren*** *(gelb),* ***DCM 1*** *(orange),* ***Coumarin 6*** *(grün), in Klammern ist die Farbe der Elektrolumineszenz angegeben.*

Mit dieser Methode hat man dabei auch die Möglichkeit, Moleküle zu untersuchen, die sich bei einer Sublimation thermisch zersetzen. PVK stellt in *Abbildung 2.4* insofern eine Ausnahme dar, als dass es selbst Lochtransporteigenschaften aufweist, während die anderen Polymere elektrisch inert sind, also Isolatoren darstellen. Insgesamt spielen OLEDs auf Basis solcher Polymermischungen aber eine untergeordnete Rolle, da die erzielbaren Helligkeiten und Effizienzen in der Regel gering sind. Die besten Resultate werden mit PVK als Polymermatrix erzielt [19, 22, 26, 27].

2.2. Mehrschicht-OLEDs

Mehrschichtige OLEDs zeigen gegenüber Systemen bestehend aus nur einer einzelnen organischen Schicht meist deutlich verbesserte Eigenschaften. Am Beispiel einer Zweischicht-OLED bestehend aus einer TPD und einer AlQ_3-Schicht (*Abbildung 2.6*) soll dieser Umstand erläutert werden. Die aus den Elektroden in die organischen Schichten injizierten Ladungsträger sammeln sich an der Grenzschicht aufgrund der internen Energiebarrieren an. Dies bewirkt zum einen, dass durch die dort erhöhten Ladungsträgerkonzentrationen die Rekombinationswahrscheinlichkeit ansteigt, zum anderen aber auch, dass ein Durchtreten der Ladungsträger zur gegenüberliegenden Elektrode ohne Rekombination verhindert wird. Die Rekombinationszone ist ausserdem von den Elektroden ferngehalten, so dass ein *quenching* Effekt, der zu einer strahlungslosen Relaxation der gebildeten Exzitonen führen würde, vermieden werden kann. Diese Prozesse tragen dazu bei, dass die Effizienz im Vergleich zu Einschichtstrukturen in der Regel wesentlich größer ist. In dem hier geschilderten Fall (*Abbildung 2.6*) findet eine Emission ausgehend von Exzitonen, die in der AlQ_3 -Schicht gebildet werden, statt, d. h. die Löcher können die Grenzschicht überwinden, die Elektronen aufgrund einer wesentlich höheren internen Energiebarriere nicht. Das emittierte Licht besitzt die typische grüne Farbe, die bei der Relaxation ausgehend von angeregten AlQ_3-Molekülen entsteht [28].

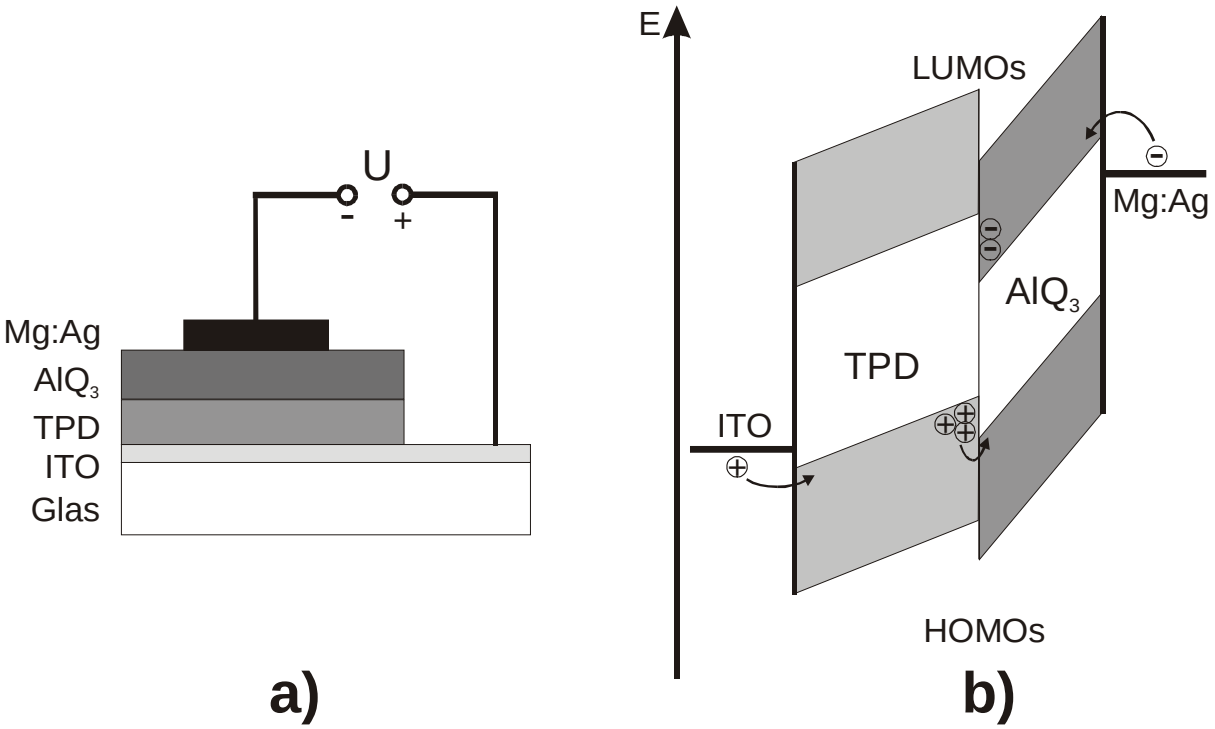


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau (a) und Energiediagramm (b) einer Zweischicht-OLED bestehend aus einer dünnen TPD- und einer dünnen AlQ_3-Schicht.

Loch- und Elektronentransportschicht können getrennt voneinander optimiert werden, um die Eigenschaften der OLEDs zu verbessern. Ein Ansatz dabei ist, die Energiebarriere zwischen Injektionskontakt und Halbleiter sukzessiv zu verringern, da mehrere kleinere Energieschritte einfacher zu überwinden sind als ein großer. So konnte sowohl die Helligkeit als auch die Effizienz durch die Einführung einer zusätzlichen passenden Lochleiterschicht, wie z. B. einer MTDATA-Schicht zwischen ITO und TPD, erheblich gesteigert werden [5]. Allerdings muss dabei berücksichtigt werden, dass die einzelnen Schichten sehr dünn gehalten werden, da an jeder eine Spannung abfällt und sonst die Betriebsspannung vergrößert wird. Bringt man eine weitere, mit Fluoreszenzfarbstoffen dotierte Schicht zwischen die Ladungsträgertransportschichten ein, so lässt sich die Effizienz in der Regel weiter steigern und bequem die Farbe der Elektrolumineszenz einstellen [18, 29]. Dadurch konnte die Elektrolumineszenzfarbe im gesamten Bereich des sichtbaren Spektrums variiert werden. Mittlerweile sind OLEDs mit sehr vielen Transport- und z. T. einzelansteuerbaren Emitterschichten hergestellt worden, die sich für die Herstellung von Vollfarben-Bildschirmen eignen [30].

Die Herstellung von Mehrschichtstrukturen mit Polymeren dagegen erweist sich wesentlich schwieriger als bei den OLEDs auf Basis organischer Moleküle. Da die Schichten aus Lösung hergestellt werden, darf sich die zuerst hergestellte nicht bei der Präparation der darauffolgenden wieder ablösen. Bei PPV gelingt dies noch leicht, da das Polymer aus einem löslichen *precursor* hergestellt wird. Nach der thermischen Konversion ist die Schicht dann unlöslich [3]. Eine Zweischichtanordnung mit PPV als Lochtransportschicht und einem cyanosubsituierten PPV-Derivat zeigte eine rote Elektrolumineszenz mit sehr guter Effizienz [31]. Andere Konzepte wurden vorgestellt, um unlösliche Polymerschichten auf ITO-Substraten herzustellen. Wie beim PPV wird zunächst eine Schicht aus einem löslichen Monomer oder Polymer auf das Substrat aufgetragen. Anschließend wird die Unlöslichkeit durch thermisches oder mit UV-Licht induziertes Vernetzen erzielt [32, 33]. In unserer Arbeitsgruppe konnte zusammen mit der TU München eine Methode entwickelt werden, die auf der UV-Vernetzung oxetan-

funktionalisierter Triaryl-Derivate beruht [34]. Dadurch konnten erstmals Mehrschicht-OLEDs mit hervorragenden Eigenschaften allein auf nasschemischem Wege hergestellt werden [35].

2.3. Rekombination und Effizienz

Voraussetzung für eine effiziente Elektrolumineszenz sind ausbalancierte Loch- und Elektronenstromdichten. Unterschiedliche Injektionsbarrieren und zum Teil sehr verschiedene Mobilitäten von Löchern und Elektronen in den jeweiligen Transportschichten führen allerdings dazu, dass diese Voraussetzung in der Regel nicht erfüllt wird. Innerhalb der Rekombinationszone (Emitterschicht) muss ausserdem der Elektron-Loch-Einfangprozess möglichst effektiv und die Wahrscheinlichkeit für einen strahlenden Übergang der gebildeten Exzitonen möglichst groß sein.

Die interne Quantenausbeute gibt das Verhältnis von emittierten Photonen zur Gesamtanzahl an verbrauchten Elektronen an und setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen [36]:

$$\eta_{\text{int}} = \chi \, \Phi \, \eta_{ST} \tag{2.1}$$

Dabei ist χ das Verhältnis von gebildeten Exzitonen zur Anzahl der Elektronen, Φ die Effizienz des strahlenden Zerfalls der Exzitonen, die in guter Näherung der Fluoreszenzquantenausbeute bei optischer Anregung entspricht, und η_{ST} der Bruchteil an Singulett-Exzitonen.

Wie schon im vorigen Kapitel angesprochen, kann durch die Herstellung von Zweischicht-OLEDs die Rekombinationswahrscheinlichkeit χ erhöht werden, da sich die Ladungsträger an der Grenzschicht ansammeln und nicht bis zur Gegenelektrode weiter driften können. Φ lässt sich z. B. durch Dotieren der Rekombinationsschicht mit geeigneten Fluoreszenzfarbstoffen steigern, da die Fluoreszenzquantenausbeute vieler purer Materialien im Festkörper relativ gering ist. Für AlQ_3 beispielsweise beträgt sie in einer aufgedampften amorphen Schicht lediglich 8%. Durch das Dotieren dieser Schicht mit z. B. DCM oder Coumarin (s. *Abbildung 2.5*) in geringer Konzentration, die hohe Fluoreszenzquantenausbeuten auch in Festkörpermatrizen aufweisen und als sehr effektive Akzeptoren beim Energietransfer von AlQ_3 wirken, konnte Φ erheblich gesteigert und die Gesamteffizienz dadurch fast verdoppelt werden [18]. Auf der anderen Seite müssen alle Prozesse, die die Lumineszenzquantenausbeute verringern, minimiert werden. Solche Ursachen können z. B. *quenching* Prozesse durch Verunreinigungen oder an den Elektroden [37] oder aber die Bildung von Exzimeren bzw. Exziplexen[1][38] [10, 18, 39] sein.

---

[1] Exzimere (*excited dimer*) sind Komplexe, die in der Regel aus je einem Molekül im Grundzustand und im angeregtem Zustand gebildet sind. Bei Exziplexen (*excited complex*) dagegen handelt es sich um Komplexe bestehend aus zwei verschiedenen Molekülen, die allerdings nur im angeregten Zustand eine deutliche Stabilisierung aufweisen.

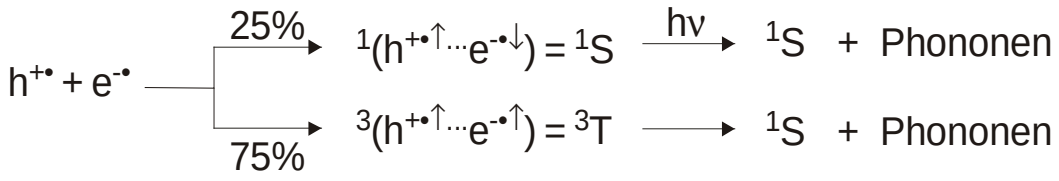
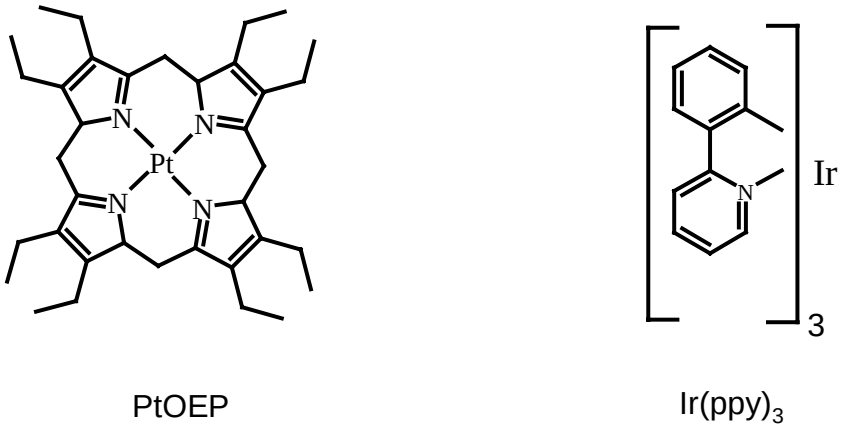


Abbildung 2.7: Limitierung der maximal möglichen internen Quantenausbeute durch Berücksichtigung der Spinmultiplizität der Ladungsträger.

In organischen Materialien handelt es sich beim Transport der Ladungsträger eigentlich um Hüpfprozesse über Radikalanionen (Elektronen) und -kationen (Löcher), so dass bei dem Elektron-Loch-Einfang die Spinorientierung zu berücksichtigen ist (*Abbildung 2.7*). Nur der Singulett-Zustand S_1 kann bei der Relaxation Licht emittieren, der Triplett-Zustand T_1 dagegen relaxiert strahlungslos. Geht man bei dem Prozess des Elektron-Loch-Einfangs davon aus, dass dieser spinunabhängig ist, so ergibt sich also aufgrund der dreifachen Entartung von T_1 für η_{ST} ein Wert von maximal 0.25.



PtOEP $\qquad$ $Ir(ppy)_3$

*Abbildung 2.8: Chemische Struktur von Phosphoreszenzfarbstoffen, 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphyrin-Platin(II) (**PtOEP**), fac-Tris(2-phenylpyridin)-Iridium (**Ir(ppy)$_3$**).*

Bisher ist man davon ausgegangen, dass das theoretische Limit für die interne Quantenausbeute 25% beträgt, wenn man eine vollständige Rekombination der Ladungsträger und eine 100%ig strahlende Relaxation der gebildeten Singulett-Exzitonen erreicht, da die Triplett-Exzitonen in organischen Materialien in der Regel eine große Bindungsenergie aufweisen [40] und aufgrund des Spinsymmetrieverbots für eine Emission nicht zur Verfügung stehen. In neueren Arbeiten konnte allerdings gezeigt werden, dass es im Prinzip möglich ist, durch Eindotierung eines Phosphoreszenzfarbstoffes in die Rekombinationsschicht das Limit von 25% für die interne Quantenausbeute zu übertreffen [36, 41, 42]. Dabei findet eine sehr effiziente Energieübertragung von Singulett- und Triplett-Exzitonen des Gastsystems auf den Phosphoreszenzfarbstoff statt. Die verwendeten Platin- bzw. Iridiumkomplexe ermöglichen durch die starke Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen im Zentralatom den eigentlich spinverbotenen Triplett-Singulett-Übergang in den Grundzustand, so dass eine interne Quantenausbeute von bis zu 40% erreicht werden konnte [43].

Im Hinblick auf Anwendungen ist die externe Quantenausbeute allerdings von größerer Bedeutung, da sie den Anteil der Photonen angibt, die aus der OLED in Richtung des Betrachters ausgekoppelt werden:

$$\eta_{ext} = \gamma\, \eta_{\text{int}} \tag{2.2}$$

Nach ihrem Entstehen in der Rekombinationszone treten neben Absorptionsverlusten auch Totalreflexionen an den verschiedenen Grenzflächen auf, so dass nur der Bruchteil γ aller emittierten Photonen die OLED in Richtung des Betrachters verlassen kann. Bei herkömmlicher Bauweise mit planparalleler Elektrodengeometrie kann γ in Abhängigkeit vom Brechungsindex n des lumineszierenden Materials folgendermaßen abgeschätzt werden [44]:

$$\gamma \approx \frac{1}{2n^2} \tag{2.3}$$

Demnach verlassen für einen typischen Brechungsindex für polymere Materialien von $n \approx 1.7$ nur ca. 20% der erzeugten Photonen die OLED in Richtung des Betrachters, das restliche Licht verlässt das Bauteil zur Seite bzw. wird innerhalb der organischen Schicht absorbiert. Durch unterschiedliche Ansätze betreffend der Elektrodengeometrie kann man diesen Anteil allerdings z. T. beträchtlich erhöhen [45, 46].

2.4. Lebensdauer und Degradation

Einer der wichtigsten Parameter in Bezug auf technische Anwendungen ist die Lebensdauer einer OLED. Dies umfasst sowohl die Dauer des Betriebs als auch die Haltbarkeit bei Lagerung. Für technische Anwendungen werden Betriebszeiten von mehr als 10.000 h bzw. eine Lagerfähigkeit von mehr als 5 Jahren gefordert.

Da bei OLEDs als Elektroneninjektionskontakte in der Regel unedle Metalle verwendet werden und es sich beim Ladungsträgertransport in den organischen Schichten um Redoxprozesse handelt, ist die Lebensdauer von OLEDs an Luft sehr begrenzt. Bei der Degradation von OLEDs wird die Bildung von sog. *dark spots*, dunkler nicht-emissiver Bereiche beobachtet. Dabei wird die Metallelektrode durch Oxidation mit Sauerstoff und Wasser zerstört. Die Degradation durch Wasser wirkt sich allerdings sehr viel stärker aus und führt zu einem Ablösen der Elektrode von der organischen Schicht [47]. Aber auch die organischen Schichten werden durch irreversible Reaktionen zerstört. Durch Photooxidationsexperimente an einem PPV-Derivat konnte gezeigt werden, dass daran Singulett-Sauerstoff maßgeblich beteiligt ist [48]. Durch eine Verkapselung der Bauteile kann die OLED vor dem Zutritt von Luft geschützt werden, wodurch die Lebensdauer um ein Vielfaches gesteigert werden kann [49].

Mittlerweile werden für OLEDs sowohl mit polymeren als auch mit molekularen Materialen Lebensdauern bis zu 20.000 h bei einem Betrieb mit konstanter Stromdichte und einer anfänglichen Helligkeit von ca. 100 Cd/m^2 ohne Probleme erreicht [12]. In diesem Zusammenhang wird die Lebensdauer als die Zeit definiert, nach der die Helligkeit auf die Hälfte ihres Ausgangswertes zurückgegangen ist. Die Mechanismen, die zu einer Degradation führen, sind bis heute nicht vollständig geklärt und unterliegen zum größten Teil der Spekulation [40]. Die meisten Arbeiten auf diesem Gebiet beschränken sich auf die Beschreibung der beobachteten Phänomene, und die getroffenen Aussagen verschiedener Gruppen sind oft widersprüchlich, was an der sehr unterschiedlichen Natur der untersuchten Systeme liegen mag. So berichtet z. B. eine Gruppe der *Philips Research Laboratories*, dass die Lebensdauer extrem von der Fläche der OLED abhängig ist [11]. Die Lebensdauer bei gleicher Anfangshelligkeit von Bauteilen mit einer Fläche von 5 mm^2 betrug ca. 1100 h, während solche mit einer Fläche von

8 cm^2 nur eine Lebenszeit von einer Stunde aufwiesen. Dagegen berichteten Parker et al. in einer wesentlich detaillierteren Studie, dass OLEDs unabhängig von ihrer Fläche die gleiche Lebensdauer besitzen [12].

Prinzipiell findet eine Degradation beim Betrieb auch unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff statt, wenn auch wesentlich langsamer. Es sind also intrinsische Faktoren bei der Zerstörung der Materialien beteiligt. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, durchlaufen doch die beim Stromtransport beteiligten Moleküle während einer Betriebszeit von 10.000 h ca. 10^{10} Redoxzyklen [12]. Irreversible Reaktionen mit kleinsten Mengen an Verunreinigungen [50], Änderung der Morphologie [10, 51] oder chemische Veränderung der beteiligten Moleküle [40], die zu einer Veränderung der elektrischen wie auch der optischen Eigenschaften führen, sind in dieser Zeit sehr wahrscheinlich.

Generell wird beobachtet, dass die Lebensdauer indirekt proportional zur Stromdichte ist, wobei gezeigt werden konnte, dass die Gesamtmenge an Ladung, die durch das Bauteil geflossen ist, der begrenzende Faktor ist [12]. In dieser Arbeit an OLEDs bestehend aus einer einzelnen Schicht eines PPV-Derivats zeigt der Helligkeitsverlauf bei konstanter Stromdichte über die Zeit ein nicht-monotones Verhalten. In den ersten Stunden des Betriebs fällt die Helligkeit stark ab, nimmt dann über einen Zeitraum von mehreren tausend Stunden wieder zu, um dann endgültig wieder abzunehmen. Dies wurde, bis auf die erste Phase, von einem linearen Spannungsanstieg über den gesamten Zeitraum begleitet. Sowohl die Helligkeitsabnahme als auch der Spannungsanstieg sind dabei thermisch aktiviert, laufen also bei höheren Temperaturen schneller ab. Als Degradationsmechanismus werden morphologische Änderungen aufgrund lokaler thermischer Erwärmung in der Polymerschicht, die zu einer erhöhten Kristallinität führen, verantwortlich gemacht. Dies führt zu einer Verringerung der Mobilität der Ladungsträger und einem Rückgang der Elektrolumineszenz-Effizienz.

Morphologische Veränderungen, wie Kristallisation oder Interdiffusion an den Grenzflächen, werden auch bei der Degradation von Zweischicht-OLEDs auf Basis molekularer Materialien als mögliche Ursache angeführt. Wiederum kann hier eine lokale thermische Erwärmung zu einer Kristallisierung der beteiligten Materialien führen. Die thermische Stabilität der molekularen Schichten ist also von besonders großer Bedeutung. So wurde die verbesserte Lebensdauer von OLEDs mit α-NPD als Lochtransportschicht im Vergleich zu TPD durch den wesentlich höheren Glasübergang erklärt [52]. Als eine Folge niedriger thermischer Stabilität der beteiligten Materialien konnte durch SNOM-Untersuchungen (SNOM = *scanning nearfield optical mircroscope*) an einem TPD/AlQ_3-System gezeigt werden, dass die Bildung nichtemissiver Regionen auch in Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff auf eine Interdiffusion an der Grenzfläche zurückzuführen ist [51]. Durch die lokale Durchmischung der beiden Materialien erniedrigt sich die Mobilität der Ladungsträger, so dass es zu einer zusätzlichen Erwärmung durch den lokal erhöhten Widerstand und somit zu einer Vergrößerung der *dark spots* kommt. Eine weitere Studie an einem ähnlichen System führt als hauptsächlichen Degradationsmechanismus die Instabilität von AlQ_3^+-Ionen an, die bei der Injektion von Löchern in die AlQ_3-Schicht entstehen, was die Bildung von Fluoreszenzquenchern zur Folge hat [53]. Die Entstehung von Exzimeren und/oder Exziplexen im Laufe des Betriebs, was zu einer drastischen Reduzierung der Photolumineszenzquantenausbeute führt, wurde ebenfalls als Grund für die Degradation angeführt [10].

Auch über eine Beteiligung des ITO-Kontakts an der Degradation von OLEDs wird spekuliert. So können z. B. starke Unebenheiten auf den ITO-Substraten zu lokalen Kurzschüssen führen, die die Lebensdauer der OLEDs erheblich verringern [50]. Eine Kontamination der organischen Schicht mit In-Atomen [54], die als *quenching* Zentren fungieren können, wird

ebenso diskutiert wie eine Freisetzung von Sauerstoff aus ITO. So konnte beim Betrieb von OLEDs auf Basis von MEH-PPV als hauptsächliche Ursache für die Degradation die Oxidation des Polymers identifiziert werden. Dies führt zu einer Bildung von aromatischen Aldehyden, deren Carbonylgruppen als Fluoreszenzquencher wirken. Gleichzeitig hat die damit verbundene Unterbrechung der Konjugation zur Folge, dass sich die Mobilität der Ladungsträger verringert [55].

Auch wenn die Ursachen dafür nicht gänzlich geklärt sind, so sind zwei prinzipielle Degradationsmechanismen beim Betrieb von OLEDs festzustellen. Zum einen verringert sich die Mobilität der Ladungsträger, was aufgrund des zunehmenden Widerstandes bei konstanter Stromdichte zu einem Anstieg der Spannung führt. Zum anderen reduziert sich die Helligkeit der Bauteile durch die Abnahme der Effizienz. Bei vielen Systemen mit verlängerter Lebensdauer ist dies hauptsächlich auf eine Vergrößerung der Effizienz zurückzuführen. Da die Lebensdauer ja mit der Gesamtmenge an Ladungsträgern korreliert ist, die durch das Bauteil fließt, bedingt eine verbesserte Effizienz bei gleicher Helligkeit demnach eine Reduzierung an benötigter Ladung. Alle bislang vorgestellten langlebigen OLEDs verwenden ausserdem als Lochinjektionskontakte ITO-Substrate, die mit einer zusätzlichen Beschichtung, wie CuPc oder PEDOT (s. *Abbildung 2.9*) versehen sind, so dass von einer maßgeblichen Beteiligung von ITO an der Degradation ausgegangen werden muss [10, 12].

2.5. Elektroden

Auch den Injektionskontakten kommt eine besondere Bedeutung bei der Herstellung von OLEDs zu. Im Normalfall bestehen Energiebarrieren zwischen den Austrittsarbeiten der Elektroden und den Transportniveaus der organischen Halbleiter, in die die Ladungsträger injiziert werden müssen (*Abbildung 2.1b*). Große Barrieren limitieren die Stromdichte in der OLED, woraus eine höhere Betriebsspannung resultiert. Deshalb wird versucht, die Energiebarrieren so klein wie möglich zu gestalten. Im Idealfall ist diese Barriere ganz verschwunden, man erhält zwischen der Elektrode und dem organischen Material einen ohmschen Kontakt. Allerdings ist eine ausgeglichene Injektion von Elektronen und Löchern erforderlich, um eine möglichst effiziente Rekombination zu erhalten. Eine genaue Kenntnis der Grenzschicht zwischen den Elektroden und den organischen Schichten ist für eine kontrollierbare Performance von OLEDs deswegen unerlässlich.

2.5.1. Elektroneninjektion

Es ist schon relativ lange bekannt, dass bei der Bedampfung mit Metallatomen Reaktionen der organischen Schicht stattfinden. Die Chemie, die sich dabei abspielt, hängt von der Natur des beteiligten Metalls, des organischen Materials sowie den Herstellungsbedingungen ab. Wird z. B. Aluminium auf eine sauerstofffreie PPV-Oberfläche aufgedampft, so werden kovalente Bindungen zu den Vinyl-C-Atomen ausgebildet. Dadurch wird die π-Konjugation der Polymerkette unterbrochen und die Geometrie des Moleküls verzerrt [56]. Die Al-Atome diffundieren ca. 2 - 3 nm in das Polymer hinein, wobei eine dünne Zone mit geänderter elektronischer Struktur des Polymers entsteht, die die Ladungsträgerinjektion beeinflusst. Auch im Fall von Ca entstehen bei der Bedampfung von PPV-Derivaten je nach Herstellungsbedingungen dünne Schichten veränderter elektrischer Eigenschaften. So konnte z. B. die Bildung einer nichtleitenden 2 - 3 nm dicken Oxidschicht beobachtet werden [56, 57].

Dünne Sperrschichten zwischen der Elektrode und dem organischen Halbleiter, die im Bereich der Tunneldistanz von ca. 2 - 3 nm von Elektronen liegen, können die Performance von OLEDs steigern. Die dünne Oxidschicht, die bei der Bedampfung mit Ca bei einem Sauerstoffrestdruck von ca. 10^{-6} mbar auf einer Schicht eines cyanosubstituierten PPVs entsteht, führte zu einer Erhöhung der Helligkeit, zu einer Verbesserung der Effizienz und damit zu einer verlängerten Lebensdauer [58]. Bei molekularen Zweischicht-Systemen konnte die Einführung einer dünnen nichtleitenden Schicht aus LiF [59, 60] oder Al_2O_3 [61] zwischen die AlQ_3-Schicht und die Al-Elektrode eine wesentlich verbesserte Elektroneninjektion bewirken. Bei den OLEDs mit einer LiF-Zwischenschicht konnte die gleiche Betriebsspannung erreicht werden, wie bei Verwendung von Mg; durch die Herstellung einer Elektrode aus einer Mischung aus Al und LiF konnte sie sogar im Vergleich zu Mg deutlich verringert werden [60]. Dies hat natürlich den Vorteil, dass man sehr effiziente OLEDs mit dem wesentlich umweltstabileren Metall Aluminium herstellen kann.

2.5.2. Löcherinjektion

Auch auf der gegenüberliegenden Seite, beim ITO-Kontakt, wurde versucht, durch Modifikationen die Löcherinjektion zu verbessern und die für die Degradation der OLEDs verantwortlich gemachten Prozesse zu eliminieren (s. *Kapitel 2.4*). Aufgrund der sehr hohen Transparenz im sichtbaren Teil des Spektrums, der guten Leitfähigkeit von ca. $4 \cdot 10^2$ S/cm [62] und einer akzeptablen Austrittsarbeit von ca. 4.3 – 4.5 eV [63, 64], war bisher ITO das Material der Wahl. Allerdings ist ITO auch ein Material mit schlecht kontrollierbaren Eigenschaften. So besitzen die ITO-beschichteten Glassubstrate je nach Hersteller und Herstellungsverfahren eine sehr unterschiedliche Morphologie und aufgrund unterschiedlicher Zusammensetzung auch sehr verschiedene Austrittsarbeiten. Die Verwendung von organischen Lösungsmitteln zur Säuberung [65], verschiedene andere Reinigungsmittel und -methoden, oder das bloße Reiben mit einem Papiertuch [66] können die Morphologie, die Leitfähigkeit und die Austrittsarbeit extrem verändern. Durch eine Bestrahlung mit UV-Licht in Anwesenheit von Ozon [27] oder durch eine Behandlung mit Sauerstoffplasma [27, 66] können organischen Verschmutzungen wirkungsvoll entfernt und die Austrittsarbeit von ITO vergrößert werden, wobei Werte von maximal 4.7 - 4.8 eV erreicht werden. Dadurch konnte nicht nur die Betriebsspannung durch die verringerte Injektionsbarriere erniedrigt, sondern gleichzeitig auch die Effizienz und die Lebensdauer der OLEDs verbessert werden. Auch ein drastischer Einfluss von Säuren und Basen auf die Austrittsarbeit von ITO konnte gezeigt werden [67]. Ausgehend von einem Wert von 4.4 eV für unbehandelte Substrate, erhöhte sich die Austrittsarbeit bei Behandlung mit Phosphorsäure um immerhin 0.7 eV auf 5.1 eV, während das Eintauchen in Tetrabutylammoniumhydroxid eine Verringerung um 0.6 eV auf 3.9 eV bewirkte. Austrittsarbeiten von ITO werden in der Regel durch UPS (*ultraviolett photon spectroscopy*) im Ultrahochvakuum an „sauberen“ Oberflächen ermittelt. Bei dieser Messmethode muss allerdings berücksichtigt werden, dass Adsorbate zu Verschiebungen der gemessenen Werte zwischen ca. 0.1 eV und immerhin 1.5 eV führen können [50].

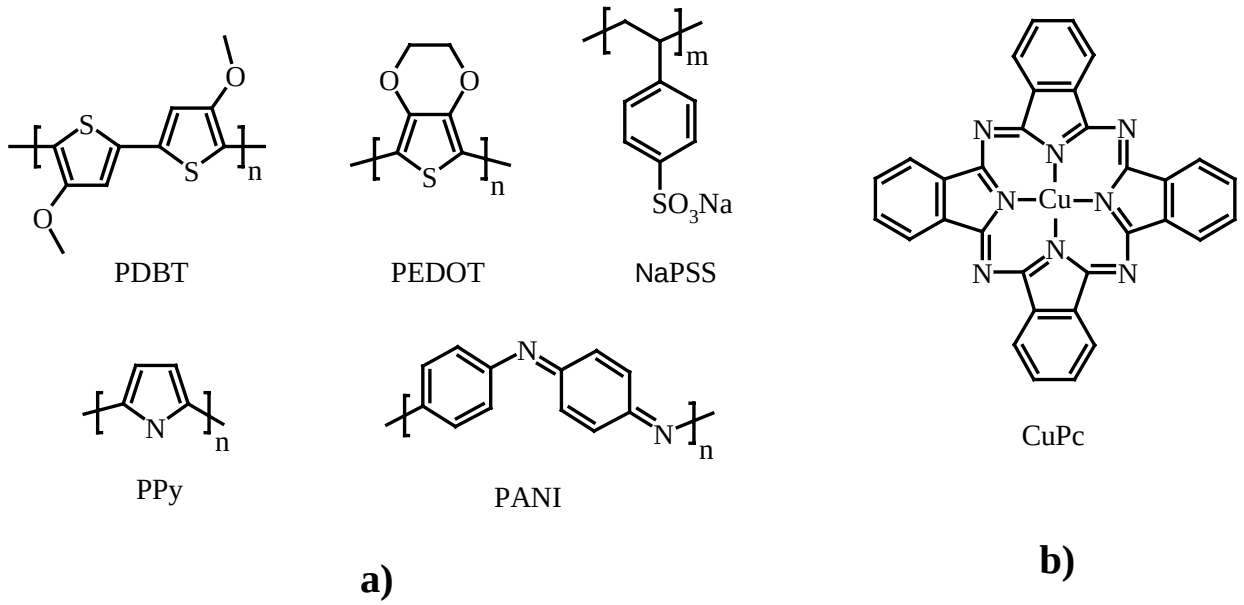


Abbildung 2.9: Häufig als Lochinjektionsschicht verwendete Materialien, ***a)*** *leitfähige π-konjugierte Polymere: Poly(4,4'-dimethoxybithiophen) (**PDBT**), Poly(3,4-ethylendioxy-thiophen) (**PEDOT**), Polypyrrol (**PPy**), Polyanilin (**PANI**); diese Polymere sind häufig mit Gegenionen, wie z. B. Polystyrylsulfonat dotiert, hier ist das Natrium Salz dargestellt (**NaPSS**);* ***b)*** *Phthalocyanin-Kupfer-Komplex (**CuPc**).*

Als sehr vorteilhafte Materialien für den Einsatz als Lochinjektionskontakte haben sich leitfähige π-konjugierte Polymere, wie Polyanilin oder Polythiophene, herausgestellt (*Abbildung 2.9a*). Der Vollständigkeit wegen ist hier auch CuPc als Vertreter von Phthalocyanin-Komplexen dargestellt, die bequem vakuumsublimiert werden können und deshalb Einsatz bei OLEDs basierend auf molekularen Schichten finden. Bei einer solchen CuPc-Schicht handelt es sich eigentlich nicht um eine Injektionsschicht, da sie im Vergleich zu ITO eine wesentlich geringere Leitfähigkeit besitzt. Dies führt zu einer Vergrößerung der Betriebsspannung, so dass diese Schicht sehr dünn gehalten werden muss [68]. Allerdings wird dadurch die Effizienz im Falle des α-NPD/AlQ_3-Systems durch die ausgeglichenere Ladungsträgerdichte erhöht und wirkt sich deshalb auch positiv auf die Lebensdauer aus [53]. Ein wesentlicher Vorteil dieser Schicht ist, dass kaum ein Anstieg der Spannung während des Betriebs zu verzeichnen ist [52]. Als mögliche Gründe für die Instabilität der OLEDs ohne eine solche Schicht führen die Autoren eine Degradation der Grenzschicht oder aber die Bildung von tiefen Fallenzuständen für die Ladungsträger an.

Durch die Beschichtung von ITO mit leitfähigen π-konjugierten Polymeren kann neben dem Ausgleich von Unebenheiten [50] und einer effizienteren Ladungsträgerinjektion aufgrund der günstigeren Austrittsarbeit [69, 70] auch eine Unterbindung der Migration von Sauerstoff in die Polymerschicht [71] erzielt werden. Im dotierten Zustand zeichnen sich diese Polymere neben einer guten Transparenz auch durch eine gute Leitfähigkeit aus, werden aber in der Regel als dünne Schicht auf ITO-Substrate aufgetragen. Dünne eigenständige Schichten besitzen meist eine zu geringe eigene Leitfähigkeit, um direkt kontaktiert zu werden, dicke Filme mit hinreichender Leitfähigkeit dagegen weisen eine zu geringe Transparenz auf. Eigenständige Elektroden wurden z. B. mit PANI auf PET-Folien hergestellt, so dass dadurch biegbare OLEDs realisiert werden konnten [13, 69]. Neben PANI konnte auch der Einsatz von PPy [72] als Injektionsschicht demonstriert werden. Ebenso können zu diesem Zweck Polythiophen-Derivate, wie PEDOT [70, 73] oder PDBT, das im Rahmen dieser Arbeit erstmals untersucht wurde, eingesetzt werden. PEDOT kann mittlerweile käuflich bei der Firma Bayer als

eine wässrige Suspension erworben werden. Damit können sehr einfach Filme auf ITO-Substrate durch Spincoating aufgebracht werden und werden deshalb häufig bei der Herstellung von OLEDs auf Polymerbasis verwendet.

Durch die Verwendung von leitfähigen π-konjugierten Polymeren als Injektionsschicht konnte durch die Reduzierung der Injektionsbarriere nicht nur die Betriebsspannung verringert, sondern auch für die untersuchten OLEDs die Effizienz gesteigert und damit die Lebensdauer verlängert werden. Im Gegensatz zu einer CuPc-Schicht sind diese polymeren Injektionskontakte leitfähig, so dass an ihnen keine zusätzliche Spannung beim Betrieb der OLED abfällt. Sie können somit der Elektrode zugerechnet und nicht als zusätzliche organische Schicht betrachtet werden. Um eine hinreichende Leitfähigkeit zu erreichen, liegen diese π-konjugierten Polymere in dotierter Form vor, wobei zum Ladungsausgleich Gegenionen mit in die Schicht integriert sind. Durch die Diffusion von Ionen in die halbleitende Polymerschicht und die damit verbundene hohe ionische Ladungsdichte an der Grenzfläche kann die Injektionsbarriere über eine sehr kleine Reichweite moduliert werden, so dass die Injektion von Ladungsträgern erleichtert wird [74]. Allerdings muss eine solche Diffusion von Ionen auf die Grenzschicht beschränkt bleiben, was bei kleineren Dopanden u. U. nicht gegeben ist. Über eine Mobilität von Ionen unter dem Einfluss des angelegten elektrischen Felds wird diskutiert [40]. Mit polymeren Gegenionen, wie z. B. PSS-Anionen (s. Abbildung 2.9), sind im Hinblick auf eine Langzeitstabilität bessere Ergebnisse erzielt worden als mit kleineren [75].

3. PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

Theoretische Beschreibungen der physikalischen Vorgänge und Phänomene beim Betrieb von OLEDs sind in der Regel von anorganischen Systemen abgeleitet worden. Dabei gilt es zu beachten, dass dies aufgrund der sehr unterschiedlichen Natur von organischen und anorganischen Halbleitern oft nur zu bedingt aussagekräftigen Ergebnissen führt.

Die elektronische Struktur von anorganischen Halbleitern ist generell durch starke kovalente oder ionische Bindungen zwischen den Atomen im kristallinen Festkörper charakterisiert. Durch die große Überlappung der beteiligten Atomorbitale, die zur Ausbildung von Bandstrukturen im periodischen Kristallgitter führt, kann ein Transport von Ladungsträgern leicht stattfinden. Der Transport von Elektronen und Löchern (Defektelektronen) kann also durch Drift und Diffusion im Leitungs- bzw. Valenzband beschrieben werden. Ganz anders stellt sich die Situation von organischen amorphen Halbleitern dar. Die schwachen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, wie z. B. van-der-Waals Kräfte, und die fehlende Fernordnung führen dazu, dass eher räumlich getrennte, diskrete Energieniveaus ausgebildet werden. Zur energetischen Beschreibung können das *highest occupied molecular orbital* (HOMO) und das *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO) der betreffenden Moleküle herangezogen werden. Die im organischen Festkörper resultierenden energetischen Verteilungen von HOMO- und LUMO-Niveaus werden in der Literatur vereinfachend oft durch Valenz- bzw. Leitungsband ersetzt und umgekehrt, was eine phänomenologische Beschreibung wesentlich erleichtert. Der Stromtransport in organischen Halbleitern ist aufgrund der geringen intermolekularen Wechselwirkungen wesentlich ungünstiger als in anorganischen, was sich an den um mehrere Größenordnungen geringeren Mobilitäten der Ladungsträger wiederspiegelt.

3.1. Ladungsträgerinjektion

Um Ladungsträger effizient in einen organischen Halbleiter injizieren zu können, wird dieser in Kontakt mit einem Metall gebracht. Aufgrund der mangelnden Kenntnis der genauen Verhältnisse an diesem Metall-Halbleiter-Kontakt gestaltet sich die detaillierte mechanistische Beschreibung der Ladungsträgerinjektion relativ schwierig. Zum einen werden die elektrischen Eigenschaften eines realen Kontakts durch mechanische, strukturelle und chemische Störstellen z. T. stark beeinflusst, wie z. B. durch Verunreinigungen oder aber schlechte Haftung des Metalls auf dem organischen Material. Zum anderen können Reaktionen des Metalls auf der Oberfläche der organischen Schicht, wie z. B. die schon angesprochenen Bildung ei-

ner Oxidschicht oder die Diffusion von Metallatomen in das organische Material (vergl. *Kapitel 2.5*), die Natur des Metall-Halbleiter-Kontakts grundlegend verändern.

Im Folgenden sollen Veränderungen und Oberflächenzustände [76, S. 86ff], die zu Bandverbiegungen am Übergang Halbleiter-Metall führen, vernachlässigt werden. Solche lokalisierten Oberflächenzustände mit Energieniveaus innerhalb der verbotenen Bandlücke entstehen bei Kristallen u. a. durch eine Unterbrechung der periodischen Gitterstruktur an dieser Grenzfläche. Ausserdem soll ausschließlich der neutrale Metall-Halbleiter-Kontakt betrachtet werden, d. h. dass beide Seiten in der Nähe des Kontakts elektrisch neutral sind. Die wichtigsten und im Folgenden vorgestellten Modelle zur Ladungsträgerinjektion werden somit am idealisierten Metall-Halbleiter-Kontakt für die Injektion von Elektronen besprochen, die in Analogie auch für die Injektion der Löcher gelten.

3.1.1. Erniedrigung der Potentialbarriere durch den „Schottky-Effekt“

Wie man *Abbildung 3.1* entnehmen kann, besteht an der Grenzfläche zwischen Metall und Halbleiter in der Regel eine Potentialbarriere, die eine einfache Injektion von Elektronen vom Metall in den Halbleiter verhindert. Die Injektion kann dabei entweder durch thermische Aktivierung über oder durch Tunnelprozesse durch die Barriere erfolgen.

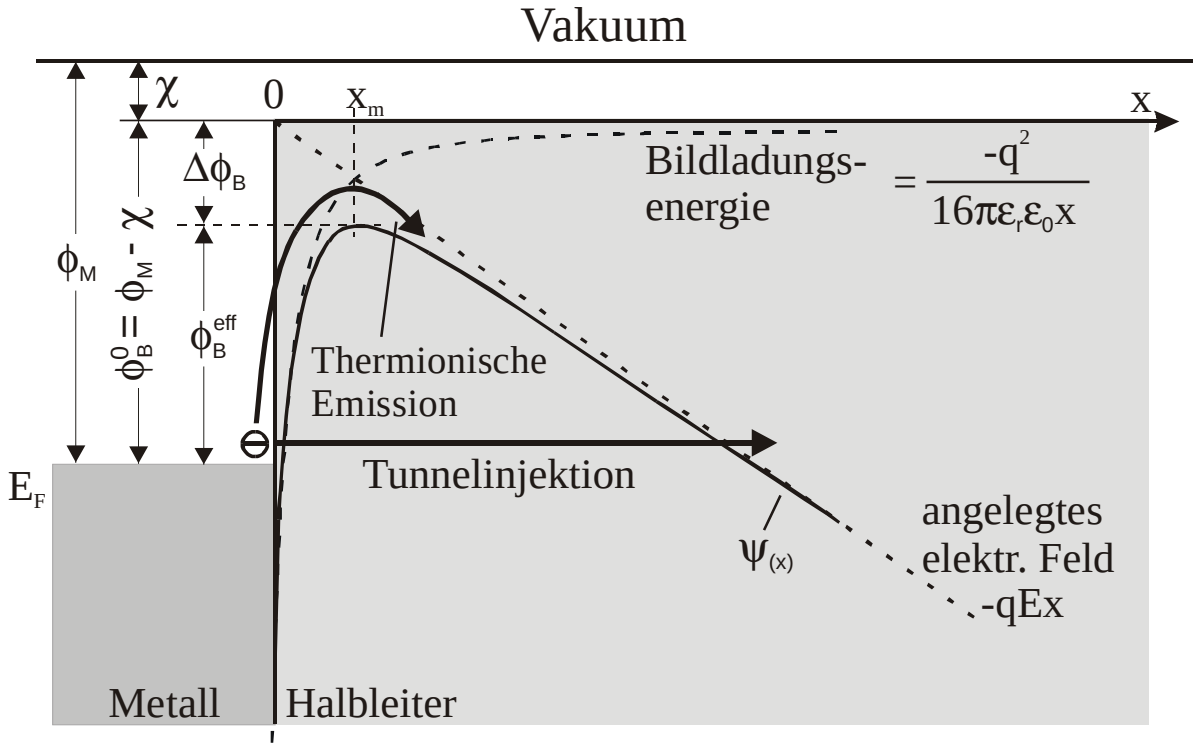


Abbildung 3.1: Erniedrigung der Energiebarriere durch die Überlagerung des angelegten äußeren elektrischen Feldes und der im Metall induzierten Bildladung („Schottky-Effekt“). Die Injektion der Ladungsträger erfolgt entweder durch feldunterstützte thermionische Emission oder durch Tunneln.

Die Energiebarriere ϕ_B^0 ergibt sich, wie aus *Abbildung 3.1* ersichtlich wird, aus der Differenz der Austrittsarbeit des Metalls ϕ_M und der Elektronenaffinität bzw. der Energie des LUMOs des organischen Materials χ:

$$\phi_B^0 = \phi_M - \chi \tag{3.1}$$

Wird ein elektrisches Feld E angelegt, so wirkt auf ein in die organische Schicht injiziertes Elektron eine Kraft F_E, die es von der Elektrode wegbewegt. Gleichzeitig wird im Metall eine positive Bildladung induziert, so dass das injizierte Elektron auch eine rücktreibende Kraft F_{Bild} erfährt. Durch die Überlagerung der resultierenden Potentiale ergibt sich für den abstandsabhängigen Verlauf der Energiebarriere[1]

$$\psi_{(x)} = \phi_B^0 - Eqx - \frac{q^2}{16\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 x} \; . \tag{3.2}$$

Dabei ist x der Abstand des injizierten Elektrons von der Elektrode, q dessen elektrische Ladung, ε_r die relative Dielektrizitätskonstante des organischen Materials und ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Am Ort x_m sind anziehende und abstoßende Kräfte gleich groß, so dass die Energie maximal wird. Am Maximum gilt $\frac{d\psi_{(x)}}{dx} = 0$, und man erhält für den Abstand

$$x_m = \left(\frac{q}{16\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 E} \right)^{1/2} \; . \tag{3.3}$$

Damit ergibt sich die effektive Barrierenhöhe zu

$$\phi_B^{eff} = \psi_{(x_m)} = \phi_B^0 - \beta_{SC} E^{1/2} \tag{3.4}$$

mit

$$\beta_{SC} = \left(\frac{q^3}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \right)^{1/2} \; . \tag{3.5}$$

Diese ist also im Vergleich zur Barriere ohne elektrisches Feld ϕ_B^0 durch den Bildladungseffekt um den Betrag

$$\Delta\phi_B = \beta_{SC} E^{1/2} \tag{3.6}$$

verringert. Dieses Phänomen, dass durch die Überlagerung von elektrischem Feld und Bildladungskraft die Energiebarriere erniedrigt wird, nennt man „Schottky-Effekt“.

---

[1] Man beachte, dass das Bildladungspotential für x = 0 nicht gültig ist, sondern erst ab $x = x_0 > 0$

3.1.2. Feldunterstützte thermionische Emission (FTE)

Beim Mechanismus der thermionischen Injektion können Ladungsträger ausschließlich durch die Aufnahme von thermischer Energie die Energiebarriere am Elektrodenkontakt überwinden. Werden die emittierten Elektronen weder durch Raumladungen noch durch Fallenzustände im organischen Halbleiter beeinflusst, werden also alle injizierten Ladungsträger von der Elektrode im Leitungsband wegtransportiert und an der Anode gesammelt, so ist die Stromdichte J_{FTE} durch folgende Gleichung gegeben [76, S. 95]:

$$J_{FTE} = A^* T^2 \, exp\left[-\frac{\phi_B}{kT} \right] \tag{3.7}$$

Dabei ist T die Temperatur und k die Bolzmann-Konstante. A^* ist als Richardson-Konstante bekannt und beträgt

$$A^* = \frac{4\pi q k^2 m^*}{h^3} = 120 \frac{A}{cm^2 K^2} \; \text{für } m^* = m_e , \tag{3.8}$$

wobei h das plancksche Wirkungsquantum, m^* die effektive und m_e die freie Elektronenmasse ist. Berücksichtigt man ausserdem die Barrierenerniedrigung durch den Schottky-Effekt, so wird der Injektionsstrom feldabhängig, und es ergibt sich für *Gleichung (3.7)*

$$J_{FTE} = A^* T^2 \, exp\left[-\frac{\left(\phi_B^0 - \beta_{SC} E^{1/2} \right)}{kT} \right] \tag{3.9}$$

Ist die Mobilität in dem organischen Material allerdings sehr gering, so dass die injizierten Ladungsträger nicht ausreichend schnell von der Elektrode wegtransportiert werden, kann eine Rückdiffusion aus der organischen Schicht in das Metall nicht ausgeschlossen werden, was zu einer Modifizierung der *Gleichung (3.9)* führt. Die Gesamtstromdichte J im Halbleiter setzt sich dann aus dem Drift der Ladungsträger im elektrischen Feld und der Diffusion zurück in das Metall zusammen:

$$J = J_{Drift} + J_{Diff} \tag{3.10}$$

Im eindimensionalen Fall ist die Driftstromdichte gegeben durch

$$J_{Drift} = n(x) \mu q E(x) , \tag{3.11}$$

wobei n(x) die Dichte der freien Ladungsträger, μ deren Beweglichkeit und E(x) die elektrische Feldstärke in Abhängigkeit vom Abstand x von der Elektrode ist. Unter Zuhilfenahme von

$$E(x) = \frac{d\psi(x)}{qdx} \tag{3.12}$$

erhält man für die Driftstromdichte dann

$$J_{Drift} = n(x)\mu \frac{d\psi(x)}{dx}. \tag{3.13}$$

Für die Diffusionsstromdichte ergibt sich folgender Zusammenhang in Abhängigkeit vom Diffusionskoeffizienten D:

$$J_{Diff} = qD \frac{dn(x)}{dx} \tag{3.14}$$

Unter der Annahme, dass die Mobilität gering und konstant ist, kann man unter Zuhilfenahme der Einstein-Beziehung

$$\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{q} \tag{3.15}$$

für J_{Diff} auch schreiben

$$J_{Diff} = kT\mu \frac{dn(x)}{dx}, \tag{3.16}$$

so dass sich für die Drift-Diffusions-Gleichung schließlich

$$J = n(x)\mu \frac{d\psi(x)}{dx} + kT\mu \frac{dn(x)}{dx} \tag{3.17}$$

ergibt. Durch Integration unter Berücksichtigung der Randbedingungen

$$\begin{aligned} \psi(x_m) &= \phi_B^{eff} \\ n(x_m) &= N_0 \end{aligned} \tag{3.18}$$

gelangt man dann im Wesentlichen zu folgendem Ergebnis für die Stromdichte der feldunterstützten thermionischen Emission [76, S. 96ff]

$$J_{FTE} = \mu N_0 \left(\frac{2kT}{\pi}\right)^{1/2} (q\varepsilon_r\varepsilon_0)^{1/4} E^{3/4} exp\left[-\frac{\left(\phi_B^0 - \beta_{SC}E^{1/2}\right)}{kT}\right], \tag{3.19}$$

wobei N_0 die Anzahl der freien Ladungsträger am Ort der maximalen Energie x_m ist.

3.1.3. Tunnelinjektion

Neben der feldunterstützten thermischen Injektion können Ladungsträger bei ausreichend hohen Feldstärken auch durch die Potentialbarriere tunneln. Bei der klassischen Theorie nach Fowler und Nordheim wird sowohl die Erniedrigung der Injektionsbarriere aufgrund des Schottky-Effekts als auch Diffusionseffekte vernachlässigt. Das angelegte elektrische Feld führt zu einer Verkippung des Leitungsbands, so dass das Tunneln der Ladungsträger dann durch eine dreieckige Barriere geschieht (*Abbildung 3.1*). Als Ergebnis erhält man für die Stromdichte [76, S.107; 77]

$$J_{FN} = \frac{q^3}{8\pi h \phi_B^0} E^2 \, exp\left(-\frac{8\pi \left(2m^*\right)^{1/2} \left(\phi_B^0\right)^{3/2}}{3qh} \frac{1}{E} \right). \tag{3.20}$$

Im direkten Vergleich zur thermionischen Emission ist die Tunnelstromdichte wesentlich stärker von der Feldstärke abhängig. Die Temperatur dagegen geht in diesem Formalismus nicht mit ein. Für organische Systeme lässt sich dieser Formalismus nur bedingt anwenden, da man häufig schon bei mittleren Feldstärken Abweichungen vom gemessenen Stromverlauf beobachtet. Auch die absolute Stromdichte ist um Größenordnungen kleiner als der theoretisch berechnete Wert.

Eine allgemeinere Aussage kann getroffen werden, wenn man eine energetische Verteilung der Elektronen an der Fermi-Kante des Metallkontakts mit einbezieht [78]. Ausgehend von der WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) Näherung für das Tunneln durch die dreieckige Energiebarriere gelangt man zu einer allgemeineren Formel für die Tunnelstromdichte J_T [76, S. 101ff]:

$$J_T = \frac{q^2 \pi k T}{h^2} \left(\frac{m^*}{2\phi_B^0} \right)^{1/2} E \; sin^{-1} \left(\frac{4\pi^2 (2m^*)^{1/2} \left(\phi_B^0\right)^{1/2} kT}{qh} \frac{1}{E} \right) \; exp\left(-\frac{8\pi \left(2m^*\right)^{1/2} \left(\phi_B^0\right)^{3/2}}{3qh} \frac{1}{E} \right) \tag{3.21}$$

Die klassische Fowler-Nordheim Theorie (*Gleichung (3.20*) geht aus dieser Beziehung als Spezialfall für tiefe Temperaturen hervor.

3.2. Ladungsträgertransport

Zur Beschreibung des Ladungstransports in organischen Kristallen sind mehrere Modelle entwickelt worden. Zunächst wurde versucht, das Bändermodell auf solche Systeme auszuweiten, allerdings kommt es aufgrund der schon angesprochenen schwachen intermolekularen Wechselwirkungen zur Ausbildung von nur sehr schmalen Energiebändern. Ausserdem sind die Ladungsträgermobilitäten sehr gering, und die freie mittlere Weglänge zwischen zwei Streuprozessen an Gitterplätzen ist sehr klein, was zu einer starken Elektron-Gitter-Wechselwirkung führt. Ein kohärenter Ladungsträgertransport, wie ihn die Bändertheorie voraussagt, ist deshalb selbst in organischen Einkristallen meist nicht gegeben.

Zur besseren Beschreibung wurde das *hopping* Modell entwickelt. Dabei findet der Ladungstransport durch Hüpfen der Elektronen über eine Potentialbarriere zweier benachbarter, lokalisierter Zustände statt, wie in *Abbildung 3.2* schematisch dargestellt ist. So kann ein bewegliches Elektron von einem Molekül über eine Energiebarriere zu einem unbesetzten Zustand eines benachbarten Moleküls unter Beibehaltung seiner Energie hüpfen (auch tunneln ist möglich).

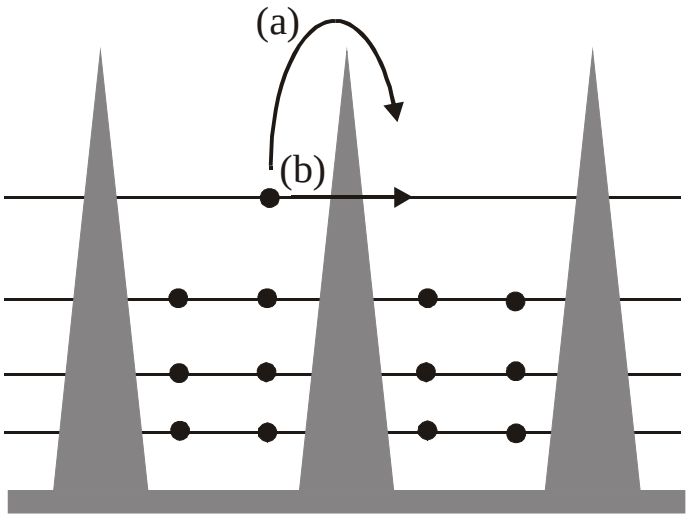


Abbildung 3.2: Schematisches Energiediagramm zur Veranschaulichung des Ladungstransports zwischen zwei benachbarten, lokalisierten Zuständen, (a) Hüpfen eines Elektrons über eine idealisierte dreieckige Potentialbarriere, (b) Tunneln.

Mit diesem Mechanismus können auch die Eigenschaften amorpher organischer Systeme gedeutet werden, deren Ladungsträgertransport thermisch aktiviert und stark von der elektrischen Feldstärke abhängig ist.

3.2.1. Ladungsträgerbeweglichkeit

Die Ladungsträgerbeweglichkeiten vieler organischer Materialien sind sehr gering und liegen im Bereich von ca. 10^{-10} bis 10^{-3} cm^2/Vs. Mobilitäten von Ladungsträgern lassen sich durch sog. *time of flight* (TOF) Messungen experimentell ermitteln [79, S. 279ff]. Für die Bestimmung der Beweglichkeit von Löchern wird eine Probe (typischerweise einige µm dick) des zu untersuchenden Materials z. B. mit einer semitransparenten Gold- und einer amorphen α-Selen-Elektrode versehen und ein elektrisches Feld E dazwischen angelegt. Durch einen Laserpuls werden Löcher in der α-Selen-Schicht erzeugt, die in das organische Material injiziert und im elektrischen Feld zur Au-Elektrode transportiert werden. Aus dem zeitlich detektierten Stromverlauf lässt sich die Transitzeit t_{tr} bestimmen, die die Ladungsträger für den Drift durch die Probe benötigt haben, und damit die Mobilität µ, die sich aus der folgenden Beziehung berechnen lässt:

$$\mu = \frac{d}{t_{tr} E} \tag{3.22}$$

In kristallinen Materialien ist der zeitaufgelöste transiente Puls fast rechteckig, da die während des Lichtpulses erzeugten Ladungsträger in einer Art Ladungspaket zusammen („kohärent“) durch die Probe wandern. In amorphen, molekularen Festkörpern oder molekular dotierten Polymeren unterliegt dieses Ladungsträgerpaket dagegen einer starken Dispersion, was im aufgezeichneten Strompuls u. a. an einem langsam abfallenden Ausläufer sichtbar wird. Dieser Sachverhalt wird mit geometrischen und energetischen Fluktuationen während des Hüpf-Transports der Ladungsträger in Zusammenhang gebracht [80]. Variieren während der Sprünge der Ladungsträger zwischen den Transportzentren sowohl die Abstände dieser Zentren als auch die Aktivierungsenergien für einen solchen Sprung, so resultiert daraus ein zeitlich nicht mehr homogener Transport aller Ladungsträger, wodurch diese dann unterschiedlich lange Zeit für den Transport durch die Probe benötigen.

Experimentellen Beobachtungen zufolge nimmt die Mobilität μ mit zunehmendem Abstand der Transportzentren ρ drastisch ab [80].

$$\mu(\rho) \propto \rho^2 \exp\left(-2\frac{\rho}{\rho_0}\right) \tag{3.23}$$

Dabei wird ρ_0 als Lokalisierungsradius bezeichnet, der für die meisten Materialien im Bereich von typischerweise 1-2 Å liegt . Dieser Parameter ist ein Maß für die Überlappung der Wellenfunktionen zweier benachbarter Transportzentren. Für solche Untersuchungen bieten sich v. a. molekular dotierte Systeme an, wie z. B. TPD in einer Polycarbonat- oder Polystyrolmatrix, da durch Veränderung der Konzentration des Dopanden der Abstand der Transportzentren sehr einfach variiert werden kann.

Der Ladungsträgertransport in organischen Materialien ist in der Regel thermisch aktiviert und stark von der Feldstärke abhängig. Eine rein empirische Beziehung wurde von Gill aufgestellt [81]:

$$\mu(E,T) = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Delta_0 - \beta E^{1/2}}{kT_{eff}}\right) \tag{3.24}$$

$$\frac{1}{T_{eff}} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \tag{3.25}$$

Dabei ist μ_0 ein Materialparameter und Δ_0 die Aktivierungsenergie ohne elektrisches Feld. β und T_0 sind Parameter, die experimentell bestimmt werden. Dieses Verhalten kann im Prinzip mit der Poole-Frenkel-Theorie in Einklang gebracht werden, wobei, ähnlich wie in *Kapitel 3.1.1.* beschrieben, die Potentialbarriere zwischen zwei Transportzentren durch das angelegte elektrische Feld erniedrigt wird.

Ein Ansatz, diese Beobachtungen theoretisch zu beschreiben, ist der sog. *Bässler-Formalismus*, der hauptsächlich auf Monte-Carlo-Simulationen basiert [79, S. 158ff]. Die fundamentale Annahme dieses Modell ist es, dass aufgrund der fehlenden Fernordnung in organischen Systemen die lokalisierten Transportzentren eine energetische und räumliche statis-

tische Verteilung aufweisen und der Transport der Ladungsträger durch Fluktuationen der Energie und der Abstände dieser Zentren beeinflusst wird.

In einem ersten Ansatz wurden nur Energiefluktuationen betrachtet, wobei der Abstand ρ zwischen den Transportzentren als konstant und eine gaußsche Verteilung g(ε) der lokalisierten energetischen Zustände (*density of states*, *DOS*) angenommen wurde, die typischerweise für ungeordnete organische Systeme angewendet werden kann [82].

$$g(\varepsilon) = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma^2}\right) \tag{3.26}$$

Dabei ist ε die Energie des jeweiligen lokalisierten Zustands, N_t die Gesamtdichte dieser Zustände und σ die Breite der Energieverteilung. Die Abhängigkeit der Mobilität von der Temperatur ist durch

$$\mu(T) = \mu_0 exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^2\right] \tag{3.27}$$

gegeben, wobei hier μ_0 die Mobilität eines hypothetischen, unordnungsfreien (monoenergetischen) Systems und T_0 eine charakteristische Temperatur ist, die mit der Breite der Energieverteilung in Beziehung steht:

$$T_0 = \frac{2\sigma}{3k} \tag{3.28}$$

Wird ein elektrisches Feld E angelegt, so gewinnt ein Ladungsträger, der von Platz i nach j im Abstand ρ in Richtung des Feldes hüpft, die Energie qEρ. Energetisch betrachtet kann er ohne thermische Aktivierung den Platz j der Energie $\varepsilon_j < \varepsilon_i + qE\rho$ erreichen, ohne Feld dagegen nur einen der Energie $\varepsilon_j < \varepsilon_i$. Insgesamt bewirkt also das angelegte elektrische Feld eine Reduzierung der effektiven Breite der Energieverteilung um den Betrag BqEρ, wobei B eine Konstante ist, die eine Mittelung über alle Transportrichtungen wiederspiegelt. Eine solche Verschmälerung der Verteilungsbreite führt zu einer Erhöhung der Mobilität. Für die Feldabhängigkeit der Mobilität besteht folgender Zusammenhang [80]:

$$\mu(E) = \mu(0) exp\left(\frac{E}{E_0}\right) \tag{3.29}$$

mit

$$E_0 = \frac{\sigma}{2Bq\rho}\left(\frac{T}{T_0}\right)^2 . \tag{3.30}$$

Daraus ergibt sich für die Gesamtabhängigkeit der Mobilität von Temperatur und elektrischer Feldstärke [83]

$$\mu(T,E) = \mu_0 \, exp\left[-\left(\frac{T_0}{T} \right)^2 \right] exp\left(\frac{E}{E_0} \right) \quad . \tag{3.31}$$

Im Gegensatz zu der empirischen *Gleichung (3.24)* von Gill sagt *Gleichung (3.31)* eine exponentiellen Feldabhängigkeit voraus, durch die z. B. das System TPD in einer Polycarbonatmatrix beschrieben werden konnte [80].

Zu einer allgemeineren Beziehung gelangt man, wenn man neben einer energetischen auch eine räumliche Unordnung mit einbezieht, die durch Fluktuationen der Abstände der Transportplätze hervorgerufen wird. Die räumliche Unordnung kann durch Monte-Carlo-Experimente simuliert werden, indem der Überlappungs-Parameter der Wellenfunktion $2\rho/\rho_0$ gaußmäßig permutiert wird [84]. Dabei ist ρ der Abstand der Transportzentren und ρ_0 der Lokalisierungsradius, der die Abnahme der Überlappung der Wellenfunktionen angibt.

$$\Gamma_{ij} = 2\frac{\rho}{\rho_0} = \Gamma_i + \Gamma_j \tag{3.32}$$

Der Überlapparameter Γ_{ij} stellt die Summe zweier platzspezifischer Beiträge Γ_i und Γ_j dar, die jeweils eine Streuung $\delta\Gamma$ aufweisen. Die Varianz von Γ_{ij} ist dann $\Sigma = \sqrt{2}\delta\Gamma$ [79, S. 160]. $\Sigma\rho_0/2\rho$ gibt also die Veränderung der elektronischen Wechselwirkung zwischen zwei Transportplätzen aufgrund der Variation des Abstandes zum nächsten Nachbarn an. Diese Simulationen zeigen, dass durch die Einführung von räumlicher Unordnung in ein System energetisch geordneter Zustände die Mobilität der Ladungsträger erhöht wird. Der Grund dafür ist, dass Fluktuationen der Abstände zwischen den Transportplätzen Diffusionswege eröffnen, die es den Ladungsträgern ermöglichen, sich schneller fortzubewegen als ohne Unordnung.

Als Gesamtabhängigkeit der Mobilität von sowohl energetischen als auch räumlichen Unordnungen, ergibt sich folgende Beziehung [85]:

$$\mu(\bar{\sigma},\Sigma,E) = \mu_0 \, exp\left[-\left(\frac{2\bar{\sigma}}{3} \right)^2 \right] \begin{cases} exp\left[C\left(\bar{\sigma}^2 - \Sigma^2 \right) E^{1/2} \right] & \Sigma \geq 1.5 \\ exp\left[C\left(\bar{\sigma}^2 - 2.25 \right) E^{1/2} \right] & \Sigma < 1.5 \end{cases} , \tag{3.33}$$

wobei

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma}{kT} \tag{3.34}$$

ein Maß für die energetische Unordnung, Σ ein Parameter, der den Grad der räumlichen Unordnung beschreibt, und $C = 2.9 * 10^{-4}$ $(cm/V)^{1/2}$ eine empirische Konstante ist. Ebenso wie die experimentell gefundenen Beziehung von Gill (*Gleichung(3.24)*) beschreibt dieses Modell eine Abhängigkeit der Mobilität von der Feldstärke, die mit $E^{1/2}$ einhergeht und die für eine Vielzahl von Systemen beobachtet wird. In neueren Arbeiten konnte auch die mit diesem Modell vorhergesagte Temperaturabhängigkeit der Mobilität experimentell belegt werden [86, 87].

3.2.2. Raumladungslimitierter Stromfluss (SCLC)

Beim raumladungslimitierten Stromfluss (*space charge limited current, SCLC*) wird der Ladungsträgertransport durch die Eigenschaften des Materials und nicht durch die Injektion der Ladungsträger in den organischen Halbleiter begrenzt. D. h. die Elektrode emittiert mehr Ladungsträger pro Zeiteinheit als das Material wegtransportieren kann, so dass sich diese in der Nähe der Elektrode ansammeln. Dadurch entsteht ein Raumladungsfeld, das dem äußeren, angelegten Feld entgegenwirkt und so die Zahl der injizierten Ladungsträger begrenzt. Raumladungslimitierter Stromtransport wird in organischen Materialien aufgrund der sehr geringen Ladungsträgermobilitäten relativ häufig beobachtet, vorausgesetzt es liegt ein optimaler ohmscher Injektionskontakt vor.

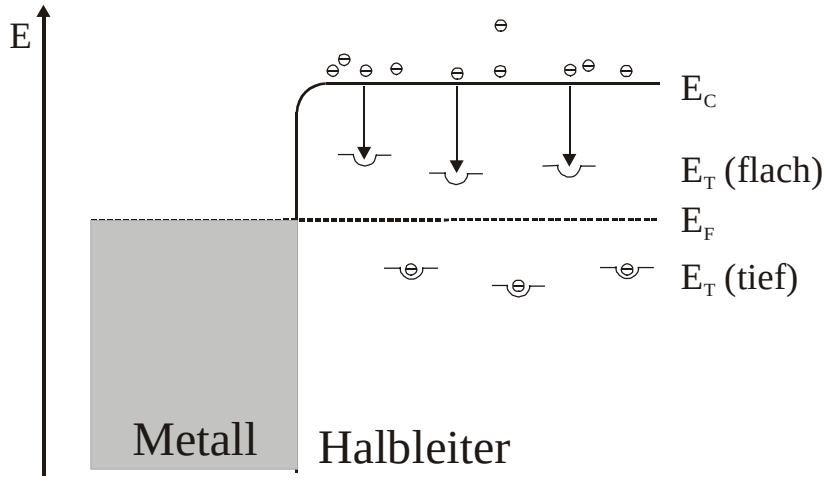


Abbildung 3.3: Schematisches Energiediagramm zur Darstellung von flachen und tiefen Fallenzuständen, E_C ist die Energie des Leitungsbandes, E_F die Energie des Quasi-Fermi-Niveaus und E_T die Energie von „flachen" bzw. „tiefen" Fallenzuständen.

Beim Ladungsträgertransport müssen energetische Fallenzustände berücksichtigt werden. Solche Fallen rühren von strukturellen Defekten oder Verunreinigungen her. So führen Störstellen im Gitterverband organischer Kristalle, wie Punktdefekte, Versetzungen oder Korngrenzen, zu Energiezuständen in der verbotenen Bandlücke. Auch chemische Verunreinigungen oder Fremdmoleküle können Fallenzustände durch eine Veränderung der Bandstruktur hervorrufen. In organischen Kristallen sind die Energieniveaus der Fallen generell diskret, in amorphen und polykristallinen Materialien oder Polymeren weisen sie dagegen eine Verteilung aufgrund der intrinsischen Unordnung auf, so dass in der Regel selbst für chemisch sehr reine Materialien eine relativ große Anzahl von Fallenzuständen vorhanden ist. Generell unterscheidet man „flache" und „tiefe" Fallenzustände, was in *Abbildung 3.3* anschaulich dargestellt ist. Die Energieniveaus von flachen Fallen befinden sich oberhalb, die energetischen Zustände von tiefen Fallen dagegen unterhalb des Quasi-Fermi-Niveaus E_F.

Für die weitere Berechnung [76, S. 150ff] soll ausschließlich der eindimensionale Fall betrachtet werden, bei dem nur eine Ladungsträgersorte in den organischen Halbleiter injiziert wird. Ausserdem soll zur Vereinfachung das Bandmodell angewendet werden, um das Verhalten der injizierten Ladungsträger zu beschreiben. In nicht entarteten Halbleitern folgen die Dichten der freien Ladungsträger näherungsweise einer Maxwell-Bolzmann-Statistik, wäh-

rend die Besetzungswahrscheinlichkeit von Ladungsträgern in Fallenzuständen mit einer Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben werden kann. Die Dichte der freien Elektronen n(x) im thermischen Gleichgewicht und bei anliegendem elektrischen Feld ergibt sich aus der Differenz der Energie des Leitungsbands und dem Quasi-Fermi-Niveau [88, S. 26f]:

$$n(x) = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right), \tag{3.35}$$

wobei N_C die effektive Zustandsdichte für Elektronen im Leitungsband ist und durch

$$N_C = 2\left(\frac{2\pi\, m^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \tag{3.36}$$

definiert ist. Die Dichte der besetzten Fallenzustände $n_T(x)$ ist durch

$$n_T(x) = \frac{N_T}{1 + g^{-1}\exp\left(\frac{E_T - E_F}{kT}\right)} \tag{3.37}$$

gegeben. Dabei ist N_T die Gesamtzahl an diskreten monoenergetischen Fallenzuständen und g der Entartungsfaktor der Verteilung. Werden von den Fallenzuständen lediglich Elektronen eingefangen, dann kann das elektrische Feld E(x) innerhalb der Probe mithilfe der *Poisson*-Gleichung folgendermaßen beschrieben werden:

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{q\left[n(x) + n_T(x)\right]}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \tag{3.38}$$

Für den Fall des **fallenfreien raumladungslimitierten Stromtransports *(TFSCLC)*** reduziert sich *Gleichung (3.38)* zu

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{qn(x)}{\varepsilon_r \varepsilon_0}. \tag{3.39}$$

Die Stromdichte wird bei Vernachlässigung der Diffusion der Ladungsträger durch *Gleichung (3.11)* beschrieben. Durch Einsetzen von *Gleichung (3.11)* in *Gleichung (3.39)* und anschließende Integration unter Berücksichtigung der Randbedingung, dass die Feldstärke E(x=0) am Metallkontakt verschwindet, erhält man den Verlauf der Feldstärke

$$E(x) = \sqrt{\frac{2J}{\varepsilon_r \varepsilon_0 \mu}}\, x, \tag{3.40}$$

und damit den Verlauf des Potentials

$$\varphi(x) = \int_0^x E(x)\,d(x) = \sqrt{\frac{8Jx^3}{9\varepsilon_r \varepsilon_0 \mu}} \tag{3.41}$$

in Abhängigkeit vom Ort x in der organischen Schicht. Für die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Schicht der Dicke d resultiert dann

$$J = \frac{9}{8}\varepsilon_r \varepsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3}, \tag{3.42}$$

da

$$\varphi(d) = U\,. \tag{3.43}$$

Dieser Zusammenhang ist als *childsches Gesetz* oder als *Mott-Gurney-Gleichung* bekannt. Bei kleinen Spannungen kann ein ohmscher (linearer) Verlauf der Diodenkennlinie beobachtet werden, wenn die thermisch erzeugte (intrinsische) Ladungsträgerdichte n_0 wesentlich größer ist, als die Dichte der injizierten Ladungsträger:

$$J = n_0 q \mu \frac{U}{d} \tag{3.44}$$

Der Übergang von ohmschem zu raumladungslimitiertem Stromtransport (*SCLC*) tritt bei U_Ω auf:

$$U_\Omega = \frac{8 q n_0 d^2}{9 \varepsilon_r \varepsilon_0} \tag{3.45}$$

Dieser Sachverhalt ist in *Abbildung 3.4a* in der üblichen Auftragung logI vs. logU schematisch gezeigt. In dieser Darstellung ist die Steigung des Stromverlaufs proportional zum Exponenten von U. Für kleine Spannungen hat der Stromverlauf demnach die Steigung eins (ohmscher Transport), während nach der Übergansspannung U_Ω die Steigung für das ideale, fallenfreie Raumladungslimit zwei beträgt.

Für den Stromtransport der meisten organischen Materialien muss allerdings die Anwesenheit von Fallenzuständen aus den oben genannten Gründen berücksichtigt werden. Ladungsträger werden durch leere Fallen eingefangen, so dass der raumladungslimitierte Strom reduziert wird. Durch Aufnahme thermischer Energie können eingefangene Ladungsträger diese wieder verlassen. Die Dichte der eingefangenen Ladungsträger $n_T(x)$ kann aus den *Gleichungen (3.35)* und *(3.37)* berechnet werden und ergibt für den Fall von **flachen, monoenergetischen Fallen** ($E_T > E_F$, s. *Abbildung 3.3*):

$$n_T(x) = \frac{N_T}{1 + g^{-1} \frac{N_C}{n(x)} exp\left(\frac{E_T - E_C}{kT}\right)}. \tag{3.46}$$

Für $E_T - E_C >> kT$ kann mit der Vereinfachung

$$1 + g^{-1} \frac{N_C}{n(x)} exp\left(\frac{E_T - E_C}{kT}\right) \approx g^{-1} \frac{N_C}{n(x)} exp\left(\frac{E_T - E_C}{kT}\right) \tag{3.47}$$

das Verhältnis θ von freien zu eingefangenen Ladungsträgern angenähert werden:

$$\theta = \frac{n(x)}{n_T(x)} = \frac{N_C}{N_T} g^{-1} exp\left(\frac{E_T - E_C}{kT}\right) \tag{3.48}$$

Man erhält dann für die Stromdichte *Gleichung (3.42)* in abgewandelter Form:

$$J = \frac{9}{8}\theta\mu\varepsilon_r\varepsilon_0 \frac{U^2}{d^3} \tag{3.49}$$

Den Parameter θ kann man auch als den Einfluss der Fallenzustände auf den Stromtransport auffassen, woraus eine effektive Verringerung der Beweglichkeit der Ladungsträger resultiert:

$$\mu_{eff} = \theta\mu \tag{3.50}$$

Der Übergang von ohmschem zu *SCLC*-Verhalten tritt in diesem Fall dann bei

$$U_\Omega = \frac{8qn_0d^2}{9\theta\varepsilon_r\varepsilon_0} \tag{3.51}$$

auf. Wie man in *Abbildung 3.4b* erkennen kann, bewirkt also die Anwesenheit von flachen Fallen verglichen mit dem fallenfreien Fall eine Verschiebung von U_Ω zu größeren Spannungen und zwar umso weiter, je größer die Konzentration der Fallenzustände ist ($\theta \leq 1$). Erhöht man die Spannung, so werden mehr Ladungsträger in die organische Schicht injiziert, die Dichte an Elektronen somit erhöht. Ab einer bestimmten Spannung U_{TFL} (*TFL = trap filled limit*) sind alle Fallenzustände besetzt, so dass der Stromtransport von diesen nicht mehr beeinflusst wird, und der Stromtransport dem fallenfreien raumladungslimitierten Verlauf folgen wird. Dieses Limit ist durch folgende Gleichung gegeben

$$U_{TFL} = \frac{qN_T(x)d^2}{2\varepsilon_r\varepsilon_0} \tag{3.52}$$

und kann, wie in *Abbildung 3.4b* dargestellt ist, durch einen steilen Anstieg der Stromstärke beobachtet werden.

Im Fall von **tiefen**, **monoenergetischen Fallenzuständen** ($E_F > E_T$, s. *Abbildung 3.3*) berechnet sich die Dichte der eingefangenen Ladungsträger $n_T(x)$ (*Gleichung (3.35)* und *(3.37)*) diesmal zu

$$n_T(x) = \frac{N_T}{1 + g^{-1}\frac{N_C}{n(x)} exp\left(-\frac{E_T - E_C}{kT}\right)}. \tag{3.53}$$

Für $E_T - E_C >> kT$ kann die Näherung angewendet werden

$$1 + g^{-1}\frac{N_C}{n(x)} exp\left(-\frac{E_T - E_C}{kT}\right) \approx 1, \tag{3.54}$$

so dass sich demnach für die Dichte der besetzten Fallenzustände

$$n_T(x) \approx N_T \tag{3.55}$$

ergibt. Tiefe Fallenzustände sind also in der Regel vollständig besetzt und beeinflussen demnach den Stromtransport in nur sehr geringem Umfang. Der Übergang von ohmschem und *TFL* Verhalten zum *TFSCLC* Regime fällt dann im Prinzip zusammen (*Abbildung 3.4c*).

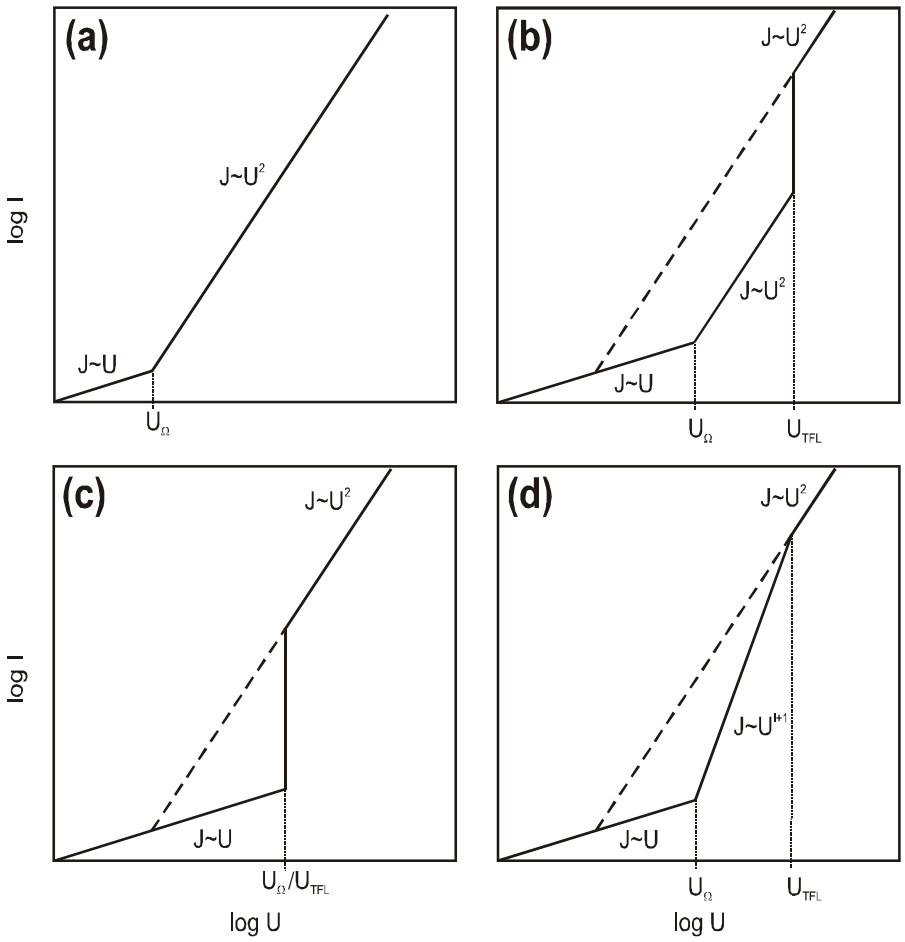


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung von Strom-Spannungs-Kennlinien (logI vs. logU) für raumladungslimitierten Stromtransport; Stromverlauf (a) ohne Fallen (TFSCLC), (b) bei Anwesenheit von flachen, monoenergetischen Fallen, (c) bei Anwesenheit von tiefen, monoenergetischen Fallen, (d) bei Anwesenheit von Fallenzuständen mit einer exponentiellen Energieverteilung; U_Ω: Übergang von ohmschem zu raumladungslimitiertem Stromtransport (SCLC); U_{TFL}: Übergang zu fallenfreiem, raumladungslimitiertem Stromtransport (TFSCLC).

Amorphe organische Materialien werden allerdings nicht nur Fallenzustände einer einzelnen Energie aufweisen. Die Fallenzustände in solchen Systemen werden besser durch eine Energieverteilung beschrieben. Für eine **exponentielle Verteilung der Energiezustände der Fallen**

$$f(E) = \frac{N_T}{kT_T} exp\left(\frac{E - E_C}{kT_T}\right), \tag{3.56}$$

wobei kT_T eine mittlere Fallenenergie darstellt, kann die Dichte der eingefangenen Elektronen folgendermaßen angenähert werden:

$$n_T(x) \approx N_T \exp\left(\frac{E_F - E_C}{kT_T}\right) = N_T\left(\frac{n(x)}{N_C}\right)^{\frac{T}{T_T}} \tag{3.57}$$

Damit ergibt sich dann für die Stromdichte

$$J = q^{l-1}\mu\, N_C\left(\frac{2l+1}{l+1}\right)^{l+1}\left(\frac{l}{l+1}\frac{\varepsilon_r\varepsilon_0}{N_T}\right)^{l}\frac{U^{l+1}}{d^{2l+1}} \tag{3.58}$$

mit

$$l = \frac{T_T}{T}. \tag{3.59}$$

Der Parameter l gibt somit das Verhältnis aus der mittleren Energie der Fallenzustände kT_T und der thermischen Energie kT an. Auch für diesen Fall kann eine Übergangsspannung U_Ω zwischen ohmschen Verhalten und dem SCLC-Regime durch Gleichsetzen von *Gleichung (3.44)* und *(3.58)* berechnet werden:

$$U_\Omega = \frac{qd^2N_T}{\varepsilon_r\varepsilon_0}\left(\frac{n_0}{N_C}\right)^{\frac{l}{l}}\left(\frac{l+1}{l}\right)\left(\frac{l+1}{2l+1}\right)^{\frac{l+1}{l}} \tag{3.60}$$

Für den Übergang zwischen dem *SCLC*- und dem *TFSCLC*-Verhalten ergibt sich schließlich

$$U_{TFL} = \frac{qd^2}{\varepsilon_r\varepsilon_0}\left[\frac{9}{8}\frac{N_T}{N_C}\left(\frac{l+1}{l}\right)^{l}\left(\frac{l+1}{2l+1}\right)^{l+1}\right]^{\frac{l}{l-1}}. \tag{3.61}$$

Dieser Sachverhalt ist in *Abbildung 3.4d* dargestellt. Nach dem Übergang vom ohmschen Verhalten macht sich der Einfluss der Fallenzustände auf die Strom-Spannungs-Kurve deutlich bemerkbar. In der logI-logU-Darstellung erhält man aus der Steigung der Geraden direkt den Exponenten l+1 und somit über den Parameter T_T die mittlere Energie der Fallenzustände. Mit Hilfe einer solchen exponentiellen Verteilung der Fallen konnte das Stromverhalten einiger OLED-Systeme sowohl auf molekularer [89] als auch polymerer Basis [90] beschrieben werden.

3.2.3. Vergleich zwischen injektions- und raumladungslimitierten Stromtransport

Die Stromdichte im unipolaren Fall, d. h. nur für eine Ladungsträgersorte, die maximal durch eine Probe fließen kann, ist durch den raumladungslimitierten Stromtransport begrenzt. Um allerdings einen solchen Zustand zu erreichen, müssen mehr Ladungsträger von der Elektrode pro Zeiteinheit zur Verfügung gestellt werden, als in der organischen Schicht wegtransportiert

werden können. Eine solche ideale Elektrode wird als ohmscher Injektionskontakt bezeichnet. Es darf somit zwischen der Austrittsarbeit der Elektrode und dem LUMO des organischen Materials keine oder nur eine geringe Energiebarriere bestehen. Ist dies nicht gewährleistet, so wird der Stromtransport durch die Injektion der Ladungsträger begrenzt. Injektions- und SCLC-Limitierung stellen also Grenzfälle dar, was in *Abbildung 3.5* am Beispiel für die Tunnelinjektion und den fallenfreien raumladungslimitierten Stromtransport dargestellt ist.

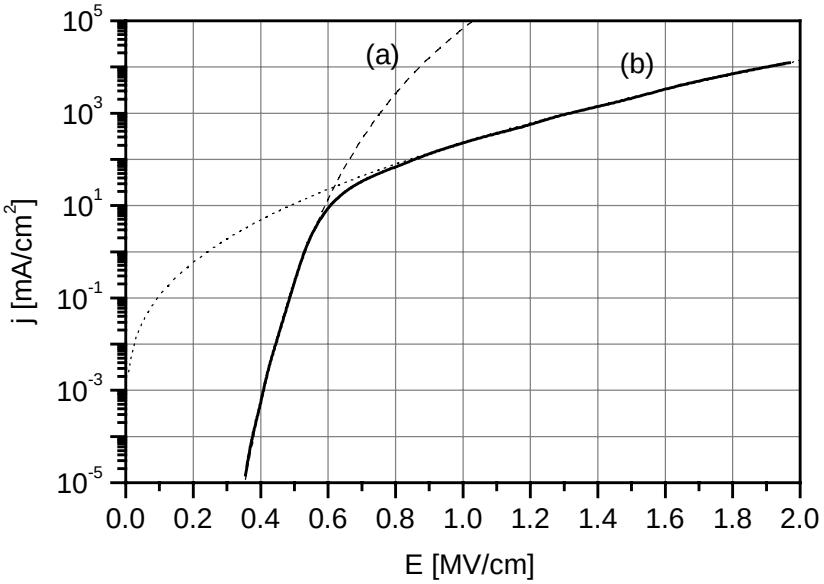


Abbildung 3.5: Vergleich zwischen injektions- und raumladungslimitiertem Stromstransport bei einer Schichtdicke von 100 nm, (a) Tunnelmechanismus nach Fowler-Nordheim (ϕ_B=0.3eV), (b) TFSCLC (μ=10^{-5} cm^2/Vs, ε_r=3).

Für kleine Feldstärken ist die Injektion der Ladungsträger der begrenzende Faktor, die Strom-Spannungs-Kennlinie folgt der FN-Kurve. Mit zunehmendem Feld wächst die Stromdichte stark an und erreicht schließlich des Raumladungslimit. Da das organische Material durch das aufgebaute Raumladungsfeld nicht mehr Ladungen transportieren kann, folgt die U-I-Kennlinie für hohe Feldstärken dann der TFSCLC-Kurve.

3.3. Rekombination

Die Rekombination von Ladungsträgern in OLEDs ist ein bimolekularer Prozess, so dass die Stromdichten sowohl der Elektronen als auch der Löcher berücksichtigt werden müssen. Der Stromtransport durch die organische Schicht wird dann nicht mehr durch den Aufbau eines einzelnen Raumladungsfeldes begrenzt, wie im *Kapitel 3.2.2* beschrieben. Löschen sich überlappende Raumladungsbereiche gegenseitig aus, so kann die maximal mögliche Stromdichte erheblich größer sein [91, S. 207ff]. Für die theoretische Betrachtung der Rekombination ergeben sich wesentliche Vereinfachungen, wenn die Stromdichte einer Ladungsträgersorte deutlich größer ist als die der anderen. In vielen organischen Halbleitern besitzen die Löcher eine sehr viel größere Beweglichkeit als die Elektronen und können als die Majoritätsladungsträger betrachtet werden. Sie bestimmen dann die Gesamtstromdichte, während die Rate der Rekombination im Wesentlichen von den Elektronen als den Minoritätsladungsträger abhängt.

Treffen Elektronen der Dichte n auf ihrem Weg durch die organische Schicht auf Löcher mit einer Dichte p, so ergibt sich für die Rekombination folgende Ratengleichung

$$\frac{dn}{dt} = -k_{rec} n\,, \tag{3.62}$$

wobei

$$k_{rec} = \gamma\ p \tag{3.63}$$

die Rekombinationsrate und γ die bimolekulare Ratenkonstante ist [92]. Der Rekombinationsprozess konkurriert dabei mit der Entladung der Elektronen an der gegenüberliegenden Elektrode. Für die Durchquerung der Filmdicke d benötigen die Elektronen bei einem angelegten Feld der Stärke E die Transitzeit

$$t_{tr} = \frac{d}{\mu_e E}\,. \tag{3.64}$$

Die Wahrscheinlichkeit P_e für die Rekombination eines Elektrons mit einem Loch kann somit folgendermaßen berechnet werden:

$$P_e = \frac{k_{rec}}{k_{rec} + t_{tr}^{-1}} = \left(1 + \frac{\mu_e E}{\gamma\ pd}\right)^{-1} \tag{3.65}$$

Aufgrund der schwachen intermolekularen Kopplungen besitzen die Ladungsträger in organischen Materialien meist nur eine kleine freie mittlere Weglänge. Ist diese kleiner als der coulombsche Einfangradius r_c, so kann die Rekombination durch den Formalismus nach Langevin beschrieben werden. Die bimolekulare Ratenkonstante γ ist allgemein gegeben durch [93]

$$\gamma = 4\pi R\left(D_h + D_e\right), \tag{3.66}$$

wobei R der Interaktionsradius zwischen Elektron und Loch ist und D_e bzw. D_h deren Diffusionskonstanten sind. Setzt man den Interaktionsradius R gleich dem coulombschen Einfangradius [92]

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 kT}\,, \tag{3.67}$$

so ergibt sich unter Zuhilfenahme der Einstein-Beziehung (*Gleichung (3.15)*) für die bimolekulare Ratenkonstante

$$\frac{\gamma}{\mu_e + \mu_h} = \frac{q}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \tag{3.68}$$

Es konnte gezeigt werden, dass *Gleichung (3.68)* für ungeordnete Systeme [94] und für Exzitonenbindungsenergien >0.2 eV gilt [92]. Somit kann dieser Formalismus auf polymere

OLED-Systeme angewendet werden, die in der Regel Exzitonenbindungsenergien im Bereich von 0.2 – 0.4 eV aufweisen [95, 96].

Die Gesamtstromdichte J ist näherungsweise durch den Drift der Majoritätsladungsträger durch die organische Schicht nach *Gleichung (3.11)* gegeben. Sind die Majoritätsladungsträger in dem System die Löcher, so erhält man für die Gesamtstromdichte

$$J \approx J_h = p\mu_h qE \,. \tag{3.69}$$

Somit ergibt sich für die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Elektronen [97]

$$P_e \approx \left(1 + \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \mu_e E^2}{J_h d} \frac{\mu_h}{\mu_e + \mu_h} \right)^{-1} . \tag{3.70}$$

Unter der Annahme, dass $\mu_h >> \mu_e$ erhält man schließlich

$$P_e \approx \left(1 + \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \mu_e E^2}{J_h d} \right)^{-1} \approx \left(1 + \frac{J_e^{SCL}}{J_h} \right)^{-1} . \tag{3.71}$$

In diesem Ausdruck für P_e entspricht $\varepsilon_r\varepsilon_0\mu_e E^2/d$ bis auf den Faktor 9/8 der maximalen, theoretischen, raumladungslimitierten Stromdichte J_e^{SCL} für Elektronen [97] (vergl. *Gleichung (3.42)*).

Für die Rekombinationseffizienz χ, die durch den Quotienten aus der Anzahl der rekombinierten pro Anzahl der injizierten Ladungsträger definiert ist, erhält man, wenn die Elektronen die Minoritätsladungsträger sind ($J_h \approx J >> J_e$):

$$\chi = \frac{P_e J_e}{J_h} \approx \frac{J_e}{J_h + J_e^{SCL}} \approx \frac{J_e}{J_h} . \tag{3.72}$$

Das Phänomen der Elektrolumineszenz, die Einflüsse auf die Quantenausbeute und der Zusammenhang zwischen interner und externer Quantenausbeute sind schon in *Kapitel 2.3* ausführlich besprochen worden.

3.4. Berücksichtigung des internen Potentials

Für die Herstellung von effizienten OLEDs werden in der Regel für die Elektroden unterschiedliche Materialien verwendet, die verschiedene Austrittsarbeiten besitzen. Damit die in den vorangegangen Kapiteln besprochenen Modelle auf solche Systeme korrekt angewendet können, muss das interne Potential U_{bi} berücksichtigt werden [98]. Dieses ist immer dann vorhanden, wenn sich die Austrittsarbeiten von Anode und Kathode unterscheiden und muss überwunden werden, bevor der Stromfluss merklich einsetzen kann. Dieser Sachverhalt ist in *Abbildung 3.6* am Beispiel für ITO und Ca als Elektroden dargestellt. Bringt man die halbleitende Schicht in Kontakt mit den Elektroden, so werden sich die Fermi-Niveaus angleichen,

so dass sich in diesem Fall das Valenz- und Leitungsband gegen die Durchlassrichtung verkippen (*Abbildung 3.6a*). Legt man eine Spannung in Durchlassrichtung an, so wird zunächst keine Injektion von Ladungsträgern in die organische Schicht stattfinden, solange nicht der sog. *flat band* Zustand erreicht ist (*Abbildung 3.6b*). In dem hier dargestellten Fall beträgt das in interne Potential 2.2 eV, d.h. erst ab einer Spannung von mehr als 2.2 V kann ein merklicher Stromfluss detektiert werden (*Abbildung 3.6c*).

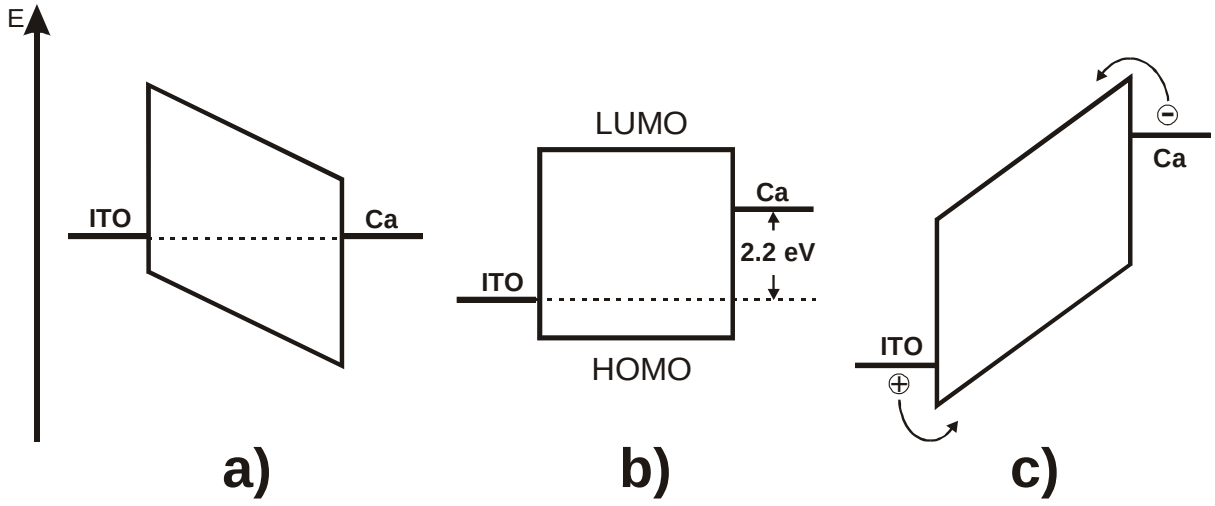


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung über das Zustandekommen des internen Potentials U_{bi} aufgrund unterschiedlicher Austrittsarbeiten von Anode und Kathode am Beispiel ITO und Ca; a) ohne angelegtes äußeres Feld, b) „flat band" Zustand, die angelegte Spannung entspricht dem internen Potential U_{bi}, also der Differenz der Austrittsarbeiten von Anode und Kathode, c) angelegte Spannung größer U_{bi}, Ladungsträgerinjektion in den Halbleiter ist dann möglich.

Dies bedeutet also, dass das interne Potential von der gemessenen Spannung abgezogen werden muss, um eine korrekte Auswertung zu erhalten. Ebenso muss das interne Potential berücksichtigt werden, um Strom-Spannungs-Daten von OLEDs mit verschiedenen Anoden oder Kathoden vergleichen zu können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das interne Potential mithilfe von bekannten bzw. experimentell bestimmten Austrittsarbeiten der verwendeten Materialien berechnet. Dies stellt allerdings insofern eine Vereinfachung dar, als dass dabei die Wechselwirkung zwischen Elektrode und organischen Material vernachlässigt wird. Zur exakten Bestimmung des internen Potentials kann dieses mithilfe von Elektroabsorptions- oder photovoltaischen Methoden gemessen werden [98, 99].

3.5. Lichttechnisch relevante Messgrößen

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten lichttechnischen bzw. photometrischen Messgrößen, die zur Charakterisierung der Elektrolumineszenz von OLEDs benötigt werden, beschrieben.

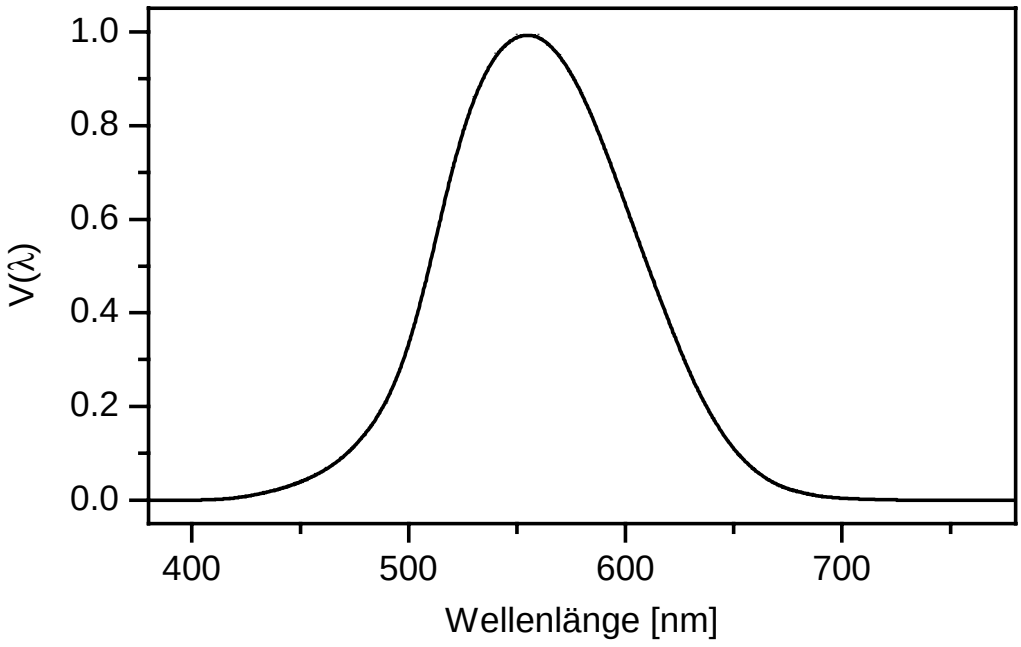


Abbildung 3.7: Spektrale Empfindlichkeit des helladaptierten menschlichen Auges.

Unter einer photometrischen Größe versteht man eine durch die spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges bewertete strahlungsphysikalische Größe. Grundlage hierfür sind die von der internationalen Beleuchtungskommission (CIE) empfohlenen Werte für das helladaptierte Auge zwischen 380 nm und 780 nm, die in *Abbildung 3.7* dargestellt sind. Zwischen einer strahlungsphysikalischen Größe X_e und der dazugehörigen photometrischen Größe X_v gilt folgende Beziehung [100]:

$$X_v = K_m \int_{380nm}^{780nm} X_e(\lambda)\, V(\lambda)\, d\lambda \quad , \tag{3.73}$$

K_m wird als photometrisches Strahlungsäquivalent bezeichnet und kann definitionsgemäß maximal 683 lm/W bei einer monochromatischen Strahlung von $\lambda = 555$ nm, die dem Maximum der Augenempfindlichkeit entspricht, betragen. In *Tabelle 3.1* sind die wichtigsten photometrischen Größen zusammengestellt.

Größe	*Beschreibung*	*Einheit*
Lichtstärke I	SI-Einheit	Cd (Candela)
Lichtstrom Φ	Lichtstärke · durchstrahlter Raumwinkel	lm (Lumen) = Cd·sr (Steradiant)
Leuchtdichte L	$\frac{\text{Lichtstärke}}{\text{leuchtende Fläche}}$	$\frac{\text{Cd}}{\text{m}^2}$
Beleuchtungsstärke E	$\frac{\text{Lichtstrom}}{\text{beleuchtete Fläche}}$	lx (Lux) $= \frac{\text{lm}}{\text{m}^2}$
Wirkungsgrad η	$\frac{\text{erzeugte Leuchtdichte}}{\text{injizierte Stromdichte}}$	$\frac{\text{Cd}}{\text{A}}$
Lichtausbeute η	$\frac{\text{erzeugter Lichtstrom}}{\text{aufgenommene elektr. Leistung}}$	$\frac{\text{lm}}{\text{W}}$

Tabelle 3.1: Zusammenstellung der wichtigsten photometrischen Größen.

Die *Lichtstärke I* des emittierten Lichts ist im Allgemeinen richtungsabhängig. Für den Fall einer ebenen und diffus abstrahlenden Fläche (*Lambert-Strahler*) erhält man für I in Abhängigkeit vom Winkel θ zur Oberflächennormalen folgende Gesetzmäßigkeit:

$$I = I_0 \cos\theta \tag{3.74}$$

Herkömmliche OLEDs mit einer planparallelen Elektrodengeometrie, wie in *Abbildung 2.1a* dargestellt, können in erster Näherung als Lambert-Strahler aufgefasst werden, was an einer Einschicht-OLED bestehend aus einer CN-PPV-Schicht zwischen einer ITO- und Al-Elektrode experimentell gezeigt werden konnte [44]. Die Abstrahlcharakteristik einer OLED kann allerdings entscheidend durch eine veränderte Elektrodengeometrie beeinflusst werden [45, 46].

Der *Lichtstrom* Φ berechnet sich durch Integration der Lichtstärke einer Strahlungsquelle über den durchstrahlten Raumwinkel Ω:

$$\Phi = \int I \, d\Omega \tag{3.75}$$

Dabei ist der *Raumwinkel* Ω als Verhältnis der Fläche dA eines Kugelschalenausschnitts zum Quadrat des Radius R der Kugel definiert,

$$\Omega = \int \frac{I}{R^2}\, dA \tag{3.76}$$

und beträgt für die vollständige Kugeloberfläche 4π sr (Steradiant).

Die *Leuchtdichte L* einer Lichtquelle oder einer beleuchteten Fläche ist maßgebend für den Helligkeitseindruck und stellt die wichtigste Kenngröße bei der Charakterisierung einer OLED dar. OLEDs können wie schon angesprochen Helligkeiten von weit mehr als 10.000 Cd/m^2 erreichen. Ein Computerbildschirm besitzt zum Vergleich eine Helligkeit von ca. 100 - 200 Cd/m^2.

Die *Beleuchtungsstärke E* gibt das Verhältnis des auffallenden Lichtstroms zur beleuchteten Fläche an und steht mit der Lichtstärke I folgendermaßen in Zusammenhang (*fotometrisches Entfernungsgesetz*)

$$E = \frac{I}{R^2}, \tag{3.77}$$

wobei R der Abstand der beleuchteten Fläche zur Lichtquelle ist, und das Licht senkrecht auf diese Fläche einfällt.

Zur Beschreibung der Effizienz einer OLED wird in der Regel die Lichtausbeute η in der Einheit lm/W angegeben. Diese ist durch das Verhältnis von erzeugtem Lichtstrom Φ zu umgesetzter elektrischer Leistung P_{el} definiert und kann unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik folgendermaßen berechnet werden:

$$\eta = \frac{\Phi}{P_{el}} = \pi \frac{L}{JU} \qquad [\eta] = \frac{lm}{W} \tag{3.78}$$

Häufig wird zur Beschreibung der Effizienz einer OLED auch der Wirkungsgrad in der Einheit Cd/A angegeben.

Neben diesen messtechnischen Größen ist aber auch der Farbeindruck, den das menschliche Auge gewinnt, für die Charakterisierung von OLEDs maßgeblich. Dabei ist allerdings nicht ausschließlich die maximale Wellenlänge und die Halbwertsbreite des emittierten Lichts entscheidend, sondern subjektive Größen wie Farbton und Farbsättigung [101]. Unterschiedliche spektrale Zusammensetzungen des eingefangenen Lichts im Auge können durchaus zu einem identischen Farbeindruck führen, da das Farbsehen durch eine Reizung von lediglich drei verschiedenen Zapfen im Auge, die im blauen, grünen und roten Spektralbereich eine unterschiedliche Empfindlichkeit besitzen, hervorgerufen wird. Diesem physiologischen Sachverhalt wurde mit der Einführung der *Normspektralwertfunktionen* (*Abbildung 3.8*) $\bar{x}$, $\bar{y}$ und $\bar{z}$ versucht, Rechnung zu tragen, wobei diese den spektralen Empfindlichkeiten der Farbzentren im Auge angepasst sind.

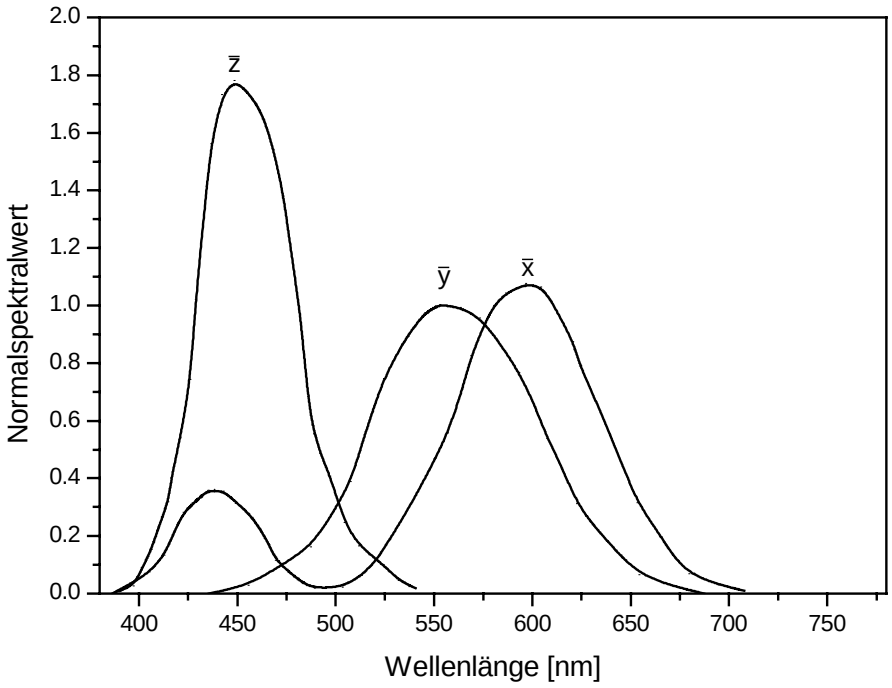


Abbildung 3.8: Normspektralwertfunktionen $\bar{x}$, $\bar{y}$ und $\bar{z}$ (CIE).

Durch Angabe von *Farbkoordinaten* ist es möglich, den Farbeindruck des menschlichen Auges zu beschreiben. Diese können für Licht der spektralen Verteilung Φ(λ) durch gewichtete Integration mit den Normalwertfunktionen im Bereich von 380 nm bis 780 nm

$$X = \int_{380nm}^{780nm} \Phi(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda$$

$$Y = \int_{380nm}^{780nm} \Phi(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda \tag{3.79}$$

$$Z = \int_{380nm}^{780nm} \Phi(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda$$

und anschließender Normierung

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \tag{3.80}$$

$$z = 1-x-y$$

berechnet werden.

Um den Farbeindruck zu beschreiben, reicht die Angabe der Koordinaten x und y aus. Diesen Farbkoordinaten ist eine eindeutige Farbe zugeordnet, die der sog. *Farbtafel* (*Abbildung 3.9*) entnommen werden kann. Der dargestellte *Farbraum* wird durch die Linie für monochromatisches Licht (*Spektralfarbenzug*) begrenzt. Mögliche Farbkombinationen darin ergeben sich durch additive Farbmischung, wobei die *Farbsättigung* (spektrale Reinheit) umso höher ist, je näher die Farbe an der äußeren Begrenzungslinie liegt. Der mittlere Bereich um den Punkt 0.33,0.33 (*Unbuntton*) ergibt einen weißen Farbeindruck und weist die niedrigste Farbsättigung auf.

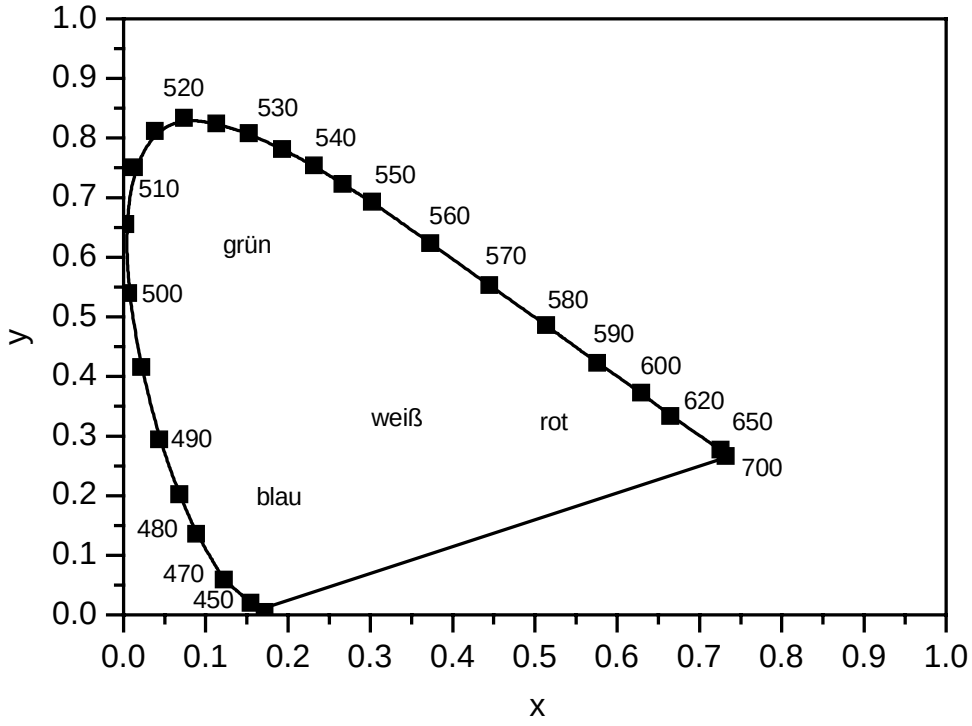


Abbildung 3.9: CIE-Farbtafel zur Bestimmung der Farbe von Licht der CIE-Koordinaten x ,y.

Messinstrumente, wie das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Lumensmeter CS-100 von Minolta, messen mithilfe von drei Fotodioden die von einer Lichtquelle abgestrahlte Leistung und berechnen auf Grundlage des beschriebenen Verfahrens Farbkoordinaten und Leuchtdichten, wobei die Normspektralwertfunktionen durch entsprechende Filter vor den Fotodioden angenähert werden.

4. PDBT-FILME ALS LOCHINJEKTIONS-KONTAKTE VARIABLER AUSTRITTSARBEIT

Bei der Herstellung von OLEDs wurde lange Zeit ausschließlich ITO als Lochinjektionskontakt (Anode) verwendet. Es hat sich allerdings herausgestellt, dass gerade dieses Material, wie in *Kapitel 2.4* besprochen wurde, eine maßgebliche Rolle bei der Degradation dieser Bauteile spielt. Darüber hinaus sind seine Eigenschaften gerade im Hinblick auf die Injektion von Löchern sehr schwer zu kontrollieren. Durch zusätzliche Beschichtungen des ITO-Substrats mit CuPc oder leitfähigen, π-konjugierten Polymeren, wie PEDOT, konnten die Eigenschaften und v. a. die Lebensdauer von OLEDs wesentlich verbessert werden.

Poly(4,4'-Dimethoxybithiophen) (PDBT) ist ein weiterer Vertreter von leitfähigen Polymeren, der erstmals im Rahmen dieser Arbeit im OLED-Bereich eingesetzt wurde, und der sich aufgrund seiner guten Leitfähigkeit und optischen Transparenz im dotierten Zustand hervorragend für den Einsatz als Lochinjektionskontakt eignet. Die optischen und elektrischen Eigenschaften solch leitfähiger Polymere sind im Allgemeinen stark vom elektrochemischen Potential bzw. vom Dotierungsgrad abhängig. Ein Aspekt diesbezüglich wurde bei den bisherigen Arbeiten im OLED-Bereich allerdings vernachlässigt, nämlich dass auch die Austrittsarbeit der Polymerelektrode vom Oxidationszustand abhängig ist.

Dieser Sachverhalt soll im Folgenden an PDBT als Vertreter von leitfähigen Polymeren belegt werden. Dazu wird zunächst die Herstellung und Charakterisierung von PDBT-Schichten in *Kapitel 4.1* vorgestellt. Darauf aufbauend wird in *Kapitel 4.2* die Präparation von PDBT-Anoden mit unterschiedlichen Gleichgewichtspotentialen bzw. Austrittsarbeiten besprochen, deren Einfluss dann in *Kapitel 4.3* auf die Diodenkennlinien von einfachen, löcherleitenden Systemen und in *Kapitel 4.4* auf die Eigenschaften von OLEDs gezeigt wird.

4.1. Herstellung und Charakterisierung von PDBT-Filmen

Zunächst soll auf die Herstellung von dünnen PDBT-Filmen auf ITO-Substraten und deren elektrooptische Charakterisierung eingegangen werden. Prinzipiell können solche elektrisch leitfähigen Polymere durch nass- oder elektrochemische Polymerisation hergestellt werden. Dabei hat die nasschemische Variante den Vorteil, dass alle Substrate, auf denen eine gute Haftung gewährleistet ist, also auch Folien, verwendet werden können. Die elektrochemische

Polymerisation dagegen ist auf leitfähige Substrate beschränkt, da diese als Elektrode verwendet werden müssen. Das Polymer scheidet sich dann auf diesem Substrat ab. Soll allerdings das Oxidationspotential bzw. der Dotierungsgrad der hergestellten Polymerfilme verändert werden, so bietet die Elektrochemie wesentliche Vorteile. So kann man den Dotierungsgrad beliebig variieren, während man beim Dotieren mit Oxidations- bzw. Dedotieren mit Reduktionsmitteln auf deren Redoxpotentiale beschränkt bleibt. Eine genaue Messung des eingestellten Oxidationspotentials ist darüber hinaus nur mit Hilfe elektrochemischer Methoden möglich. Aus diesen Gründen wurde sich im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich auf die elektrochemische Herstellung und Charakterisierung beschränkt.

4.1.1. Elektropolymerisation

4.1.1.1. Mechanismus

Eingeleitet wird die Polymerisation von Poly(4,4'-Dimethoxybithiophen) (*PDBT*) durch anodische Oxidation des „Monomers" 4,4'-Dimethoxybithiophen (*DBT*). Durch Dimerisierung zweier Radikalkationen und der nachfolgenden Abspaltung zweier Protonen entsteht zunächst das Tetrathiophen [102, 103]. Sukzessiv werden durch weitere Kupplungen Oligomere gebildet, wobei die Reaktivität und die Löslichkeit mit zunehmender Kettenlänge abnehmen. Wird das Löslichkeitsprodukt unterschritten, scheidet sich das Oligomer auf der Anode ab. Dieser Vorgang hängt im Wesentlichen vom verwendeten Lösungsmittel, der Temperatur und der Monomerkonzentration ab. Auf der Anode schreitet die Polymerisation durch Festkörperreaktionen weiter fort. Da die Reaktivität aufgrund der verbesserten Stabilisierung der positiven Ladung mit zunehmender Kettenlänge weiter abnimmt, ist der Polymerisationsgrad durch das Herstellungspotential gegeben [104, S.158]. Der genaue Mechanismus der Reaktionen im Festkörper ist allerdings nicht vollständig geklärt.

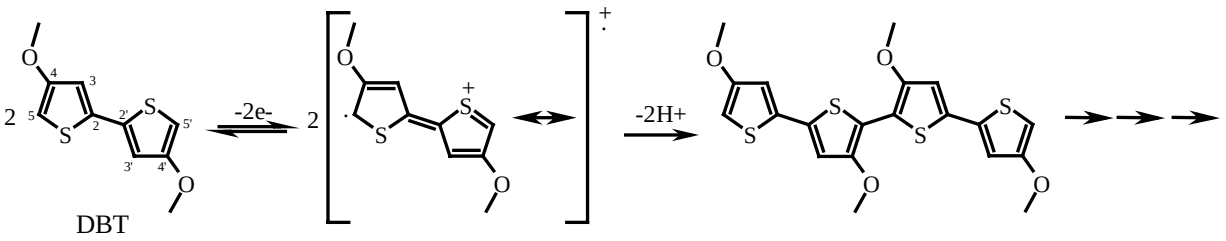
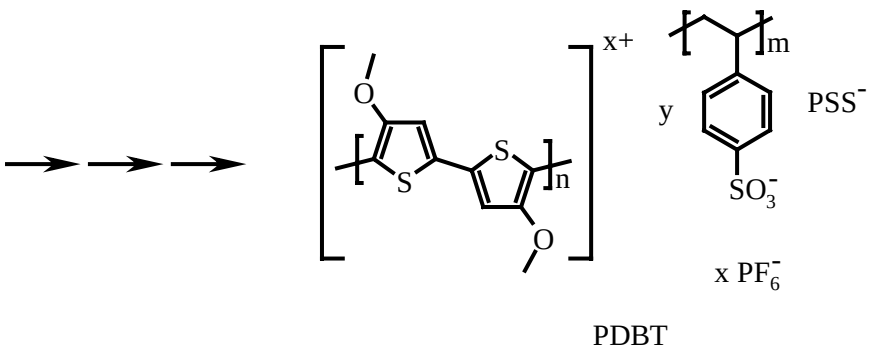


Abbildung 4.1: Mechanismus der Polymerisation von Poly(4,4'-Dimethoxybithiophen) (PDBT) ausgehend von 4,4'-Dimethoxybithiophen (DBT).

Die Struktur des Polymers und der Grad der Polymerisation sind außerdem stark von der Reaktivität der Radikalkationen abhängig. In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass die Reaktivität des Monomers DBT an der Position 5 bzw. 5' des Thiophenrings wesentlich größer ist, als an Position 3 bzw. 3' [105]. Das Produkt wird deshalb hauptsächlich durch eine 5,5-Verknüpfung bestimmt sein. Ist allerdings die 5-Position blockiert, wird die Polymerisation aufgrund der verringerten Reaktivität bald gestoppt, und man erhält ein sehr kurzkettiges Polymer oder sogar nur lösliche Oligomere.



PDBT

Abbildung 4.2: Der nach der elektrochemischen Polymerisation resultierende PDBT-Film ist teilweise positiv geladen. Die Ladung wird durch Leitsalzgegenionen, wie Polystyrylsulfonat (PSS) oder Hexafluorophosphat (PF_6) kompensiert.

Der PDBT-Film, der sich auf der Anode abgeschieden hat, ist teilweise geladen. Da das Polymer makroskopisch elektrisch neutral sein muss, sind zum Ladungsausgleich während der Polymerisation Gegenionen des verwendeten Leitsalzes in den Polymerfilm mit eingebaut worden. Das so hergestellte Material besteht also aus einer Mischung aus PDBT und Leitsalzgegenionen, wie z.B. Polystyrylsulfonat (PSS) oder Hexafluorophosphat (PF_6).

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird unterschieden, ob für die Polymerisation PSS- oder PF_6-Anionen verwendet wurden, da die resultierenden Polymere z. T. deutlich andere morphologische und elektronische Eigenschaften besitzen. An denjenigen Stellen, wo die Unterscheidung wichtig ist, wird bei der Bezeichnung des Polymers das Gegenion explizit mit angegeben. So steht PDBT/PSS für das Polymer mit PSS-Anionen, PDBT/PF_6 für das Polymer mit PF_6-Anionen. Generell erhält man als Produkt bei der elektrochemischen Polymerisation von DBT ein Material mit sehr guten optischen und elektrischen Eigenschaften, sowie außergewöhnlicher elektrochemischer Stabilität [105].

Die Morphologie, sowie die optischen und elektrischen Eigenschaften des Polymers hängen allerdings sehr kritisch von den Herstellungsbedingungen ab. Nur gering unterschiedliche Parameter während der Polymerisation können dazu führen, dass man entweder einen homogenen Film oder ein amorphes Pulver erhält [106, S.16]. So haben das verwendete Lösungsmittel (Polarität), die Monomerkonzentration, das Leitsalz und dessen Konzentration, das Herstellungspotential und die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Struktur und die Qualität des Polymerfilms.

4.1.1.2. Abscheidung auf ITO-Substraten

Für die Herstellung von polymeren Lochinjektionskontakten auf Basis von PDBT werden als Arbeitselektrode in einem konventionellen elektrochemischen 3-Elektrodenaufbau (*Abbildung 6.6***)** ITO-Substrate verwendet, die in eine Lösung aus Monomer und Leitsalz tauchen. Auf ITO ist es z. T. recht schwierig, dünne und homogene PDBT-Filme mit gleichbleibenden Eigenschaften herzustellen. Das liegt zum einen an den oben genannten Parametern, die es bei der Polymerisation zu kontrollieren gilt, und zum anderen daran, dass die Qualität der Polymerfilme extrem von der Vorbehandlung (z. B. Silanisierung) und der Reinigungsprozedur der ITO-Substrate abhängig ist. Ausserdem kann ITO selbst je nach Hersteller und Herstellungsverfahren von extrem unterschiedlicher Qualität sein. Für die Versuche im Rahmen die-

ser Arbeit stand ITO der Firma Donnelley zur Verfügung, dessen Oberfläche, wie aus *Abbildung 4.3* hervorgeht, mit vielen, bis zu 30 nm hohen ITO-Spitzen übersäht ist. Bei der Präparation von OLEDs sind solche Spitzen extrem problematisch, da beim Betrieb dadurch Kurzschlüsse hervorgerufen werden können. Auch bei der Elektropolymerisation wirkt sich eine solche Substratoberfläche dahingehend negativ aus, dass es bei der Abscheidung des Polymers zu Inhomogenitäten kommen kann.

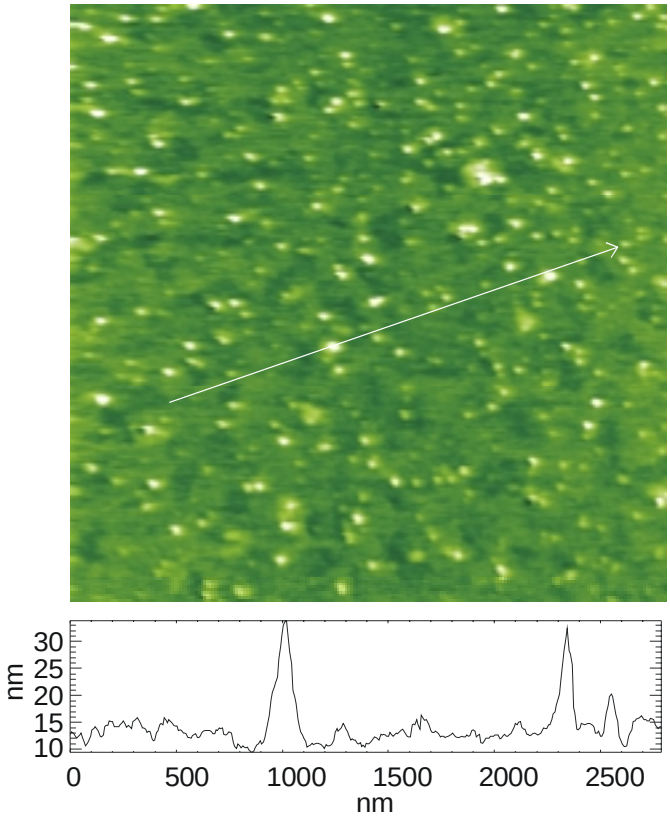


Abbildung 4.3: AFM (atomic force mircroscopy) Aufnahme der Oberflächenbeschaffenheit des zur Verfügung stehenden ITOs der Fa. Donnelley (ausserdem ist das Querschnittsprofil entlang der eingezeichneten Linie gezeigt).

Die Schwierigkeiten bei der Elektropolymerisation betreffen v. a. die Homogenität der Dicke, die Oberflächeneigenschaften und den nach der Polymerisation resultierenden Oxidationszustand der Polythiophen-Filme. Allein die richtige Zusammensetzung der Monomer-Leitsalzlösung gestaltet sich u. U. recht schwierig. Für die Herstellung von PDBT/PSS benötigt man DBT, das sich nur in unpolaren Lösungsmitteln, und NaPSS, welches sich nur in Wasser in ausreichender Konzentration löst. Auch die Geometrie der Elektrode beeinflusst den genauen Ablauf der Polymerisation, so dass keine allgemein gültigen Aussagen über die exakten Herstellungsparameter gemacht werden können. Je nach Substratform und Konzentrationsverhältnissen müssen diese individuell ermittelt werden (s. experimenteller Teil, *Kapitel 6.1.2*).

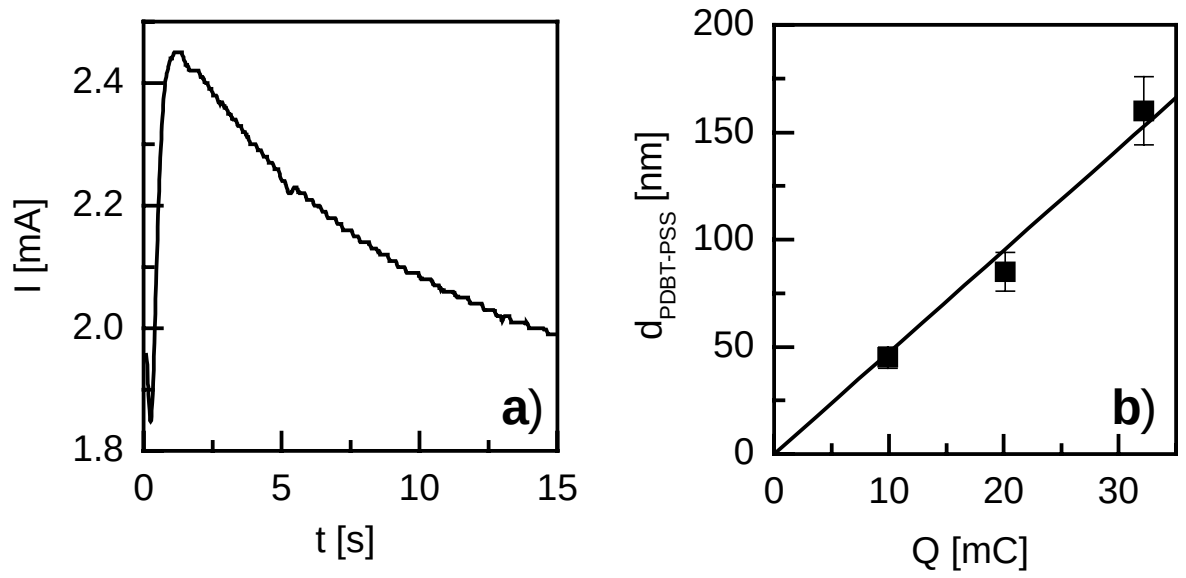


Abbildung 4.4: Elektrochemische Polymerisation von PDBT/PSS auf ITO-Substraten (potentiostatisch @ 1.1V vs. Ag/AgCl, A≈200 mm², c(DBT)=2.5 mg/ml, c(NaPSS)=20 mg/ml, 1:1.4 Wasser:Acetonitril). (a) während der Polymerisation gemessener Strom, (b) resultierende Filmdicke in Abhängigkeit von der geflossenen Ladung.

Abbildung 4.4a zeigt exemplarisch den typischen Stromverlauf bei der potentiostatischen Polymerisation von PDBT/PSS aus Lösung. Kurz nach dem Anlegen des Potentials von 1.1 V vs. Ag/AgCl steigt der Strom steil an, da in der Lösung unmittelbar vor der Elektrode ausreichend viele Radikalkationen gebildet werden können. Nach kurzer Zeit tritt durch die Abscheidung von längerkettigen Oligomeren eine Verarmung an Monomer und Oligomeren in der Lösung vor der Elektrode ein, so dass der Strom durch die nachdiffundierenden Moleküle aus der Lösung begrenzt wird. Der Strom durchläuft also ein Maximum und fällt anschließend exponentiell ab. Die Dicke des abgeschiedenen PDBT/PSS-Films hängt dabei, wie aus *Abbildung 4.4b* hervorgeht, von der bei der Polymerisation verbrauchten Gesamtladung ab. Es muss allerdings dabei berücksichtigt werden, dass ein kleiner Teil der Ladung für die Beladung des Polymers verbraucht wird.

4.1.2. Dotierung

Beim Dotieren von leitfähigen Polymeren handelt es sich prinzipiell um Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse auf der Polymerkette. Dies kann entweder nasschemisch oder elektrochemisch realisiert werden. Der elektrochemische Ansatz hat den Vorteil, dass sehr leicht und exakt ein bestimmter Dotierungsgrad eingestellt werden kann. Bei der nasschemischen Variante führt der Versuch, intermediäre Dotierungsgrade einzustellen, oft zu inhomogener Dotierung [107]. Darüber hinaus bietet die Elektrochemie als einzige Methode die Möglichkeit, den Dotierungsgrad über die Messung des elektrochemischen Potentials E_{eq} anschließend bestimmen zu können.

Beim elektrochemischen Dotieren überträgt die Anode die benötigte Ladung auf das Polymer, das auf dieser abgeschieden wurde. Je nach Prozess diffundieren zum Ladungsausgleich die entgegengesetzt geladenen Ionen aus dem Elektrolyten in das Polymer oder aus dem Polymer in die Lösung. In der Regel sind bei der Ladungskompensation aber sowohl Anionen als auch Kationen beteiligt [108]. Mit zunehmender Größe der Gegenionen wird allerdings die Eindif-

fusion sterisch behindert und daher eine Beladung des Polymers schwieriger. Der Dotierungs- bzw. Beladungsgrad des leitfähigen Polymers ist mit dem elektrochemischen Potential korreliert, also der Spannung, die zwischen ihm und der Referenzelektrode im elektrochemischen Gleichgewicht anliegt. Im redoxaktiven Bereich des leitfähigen Polymers kann demnach der Dotierungsgrad dadurch eingestellt werden, dass eine bestimmte Spannung zwischen den Elektroden solange angelegt wird, bis sich das System im elektrochemischen Gleichgewicht befindet.

4.1.3. Elektrochemische, elektrische und optische Charakterisierung

Die elektrischen und optischen Materialeigenschaften von leitfähigen Polymeren sind abhängig vom Oxidationszustand bzw. Dotierungsgrad und ändern sich z. T. dramatisch. So erhöht sich beispielsweise die Leitfähigkeit von unsubstituierten Poly(p-phenylen) beim Dotieren mit AsF_5 [109] um 14 Größenordnungen. Eine weitere Eigenschaft von leitfähigen Polymeren ist die Elektrochromie, d. h. in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad verändert sich deren Farbe. PDBT ist z. B. im neutralen Zustand tief dunkelblau im hochdotierten dagegen nahezu transparent. Diese Eigenschaften sollen im Folgenden untersucht werden.

4.1.3.1. Cyclovoltammetrie

Die Charakterisierung des redoxaktiven Bereichs eines leitfähigen Polymers, also die Bestimmung des Potentialbereichs, den man durch elektrochemisches Dotieren aktiv einstellen kann, lässt sich mittels Cyclovoltammetrie sehr einfach durchführen. Allerdings erschweren bei leitfähigen Polymeren, die auf einer Elektrode abgeschieden wurden, Festkörperreaktionen die genaue mechanistische Deutung des beobachteten Stromverlaufs. So können sich bei der Beladung strukturelle Veränderungen ergeben, die das Cyclovoltammogramm (CV) signifikant beeinflussen.

Anders als bei einer niedermolekularen, redoxaktiven Spezies ist bei leitfähigen Polymeren kein klar definiertes Redoxpotential, sondern eine breite Verteilung von Redoxzuständen zu erwarten. Das liegt daran, dass ein Polymer kein einheitliches Gebilde ist, sondern sich aus Ketten unterschiedlicher Isomere, Längen und Konformationen zusammensetzt. Ausserdem muss davon ausgegangen werden, dass die Konjugation auf einer einzelnen Polymerkette immer wieder unterbrochen ist, was zu einer breiten Verteilung von effektiv konjugierten Segmenten mit unterschiedlichem Redoxverhalten führt.

Abbildung 4.5 zeigt den prinzipiellen Verlauf eines Cyclovoltammogramms der Oxidation von PDBT/PF_6. Ausgehend vom neutralen Zustand kann man ab ca. –0.4 V einen relativ steilen, anodischen Peak beobachten, gefolgt von einem Potentialbereich mit konstanter Stromstärke und zwei weiteren Oxidationswellen. Der Polymerfilm wird mit zunehmendem Potential kontinuierlich dotiert, wobei es bei den ersten Scans zu weiteren Polymerisationsreaktionen im Festkörper kommt [104, S. 158]. Prinzipiell kann das Polymer bis zu einem Potential von +2.6 V ohne nennenswerte Degradation oxidiert werden, was einer Maximalbeladung von einer positiven Ladung pro Thiophenring entspricht [105]. PDBT zeichnet sich dabei durch eine außerordentlich hohe elektrochemische Stabilität bei solch hohen Beladungsgraden aus, die im Vergleich zu ähnlichen Systemen ungewöhnlich ist. Versucht man beispielsweise

PEDOT bis zu ähnlich hohen Potentialen zu oxidieren, geht das mit dem kompletten Verlust der Elektroaktivität einher [104, S. 195].

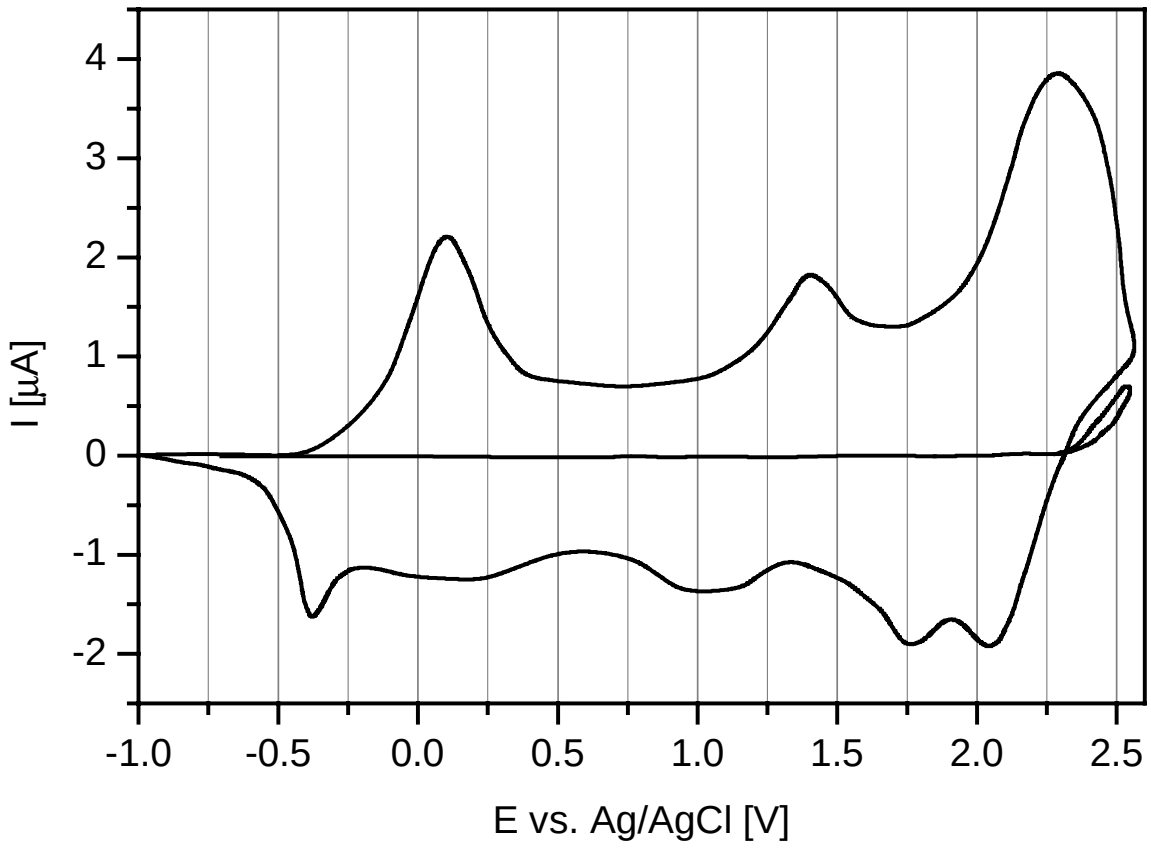


Abbildung 4.5: Cyclovoltammogramm der Oxidation von PDBT/PF_6 (in CH_2Cl_2/0.1M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ($TBAPF_6$), Sweep-Geschwindigkeit 5 mV/s, Raumtemperatur (RT)) und Leervoltammogramm des Lösungsmittel-Elektrolyt-Systems [105].

Am Umkehrpunkt bei ca. +2.6 V in *Abbildung* 4.5 dreht sich das Vorzeichen des Stroms um, der zuvor beladene Film wird auf dem Rückweg wieder entladen. Den Peaks auf dem Hinsweep können auf dem Rückweg entsprechende Reduktionswellen zugeordnet werden, die allerdings im Vergleich zu den anodischen Peaks zu kleineren Potentialen verschoben sind. Das liegt zum einen an den schon erwähnten Polymerisationsreaktionen bei hohen Beladungsgraden. Die dadurch vergrößerten Polymerketten stabilisieren eine positive Ladung natürlich besser, so dass die Entladung erst bei niedrigeren Potentialen als bei der Beladung eintritt. Ein weiteres Phänomen, das für diese Verschiebung verantwortlich ist und schon bei sehr kleinen Beladungsgraden auftritt, ist eine geometrische Stabilisierung der Polymerketten [110, 111]. Im neutralen Zustand liegt das Polymer in einer verdrillten (benzoiden) Form vor, die beim Beladen in eine stabilere, coplanare (chinoide) Struktur übergeht. Die so stabilisierten Ketten können dann bei der Entladung ebenfalls erst bei geringeren Potentialen wieder reduziert werden.

Ein weiterer Sachverhalt, der bei der elektrochemischen Oxidation bzw. Dotierung von PDBT und anderen konjugierten Polymeren charakteristisch, aber immer noch weitgehend ungeklärt ist, ist der sog. „Memory-Effekt“. D. h. das voltammetrische Verhalten einer Probe ist beim Beladen von ihrer Vorgeschichte abhängig. Hat sich das Polymer einige Zeit im entladenen

Zustand befunden, so ist der Verlauf des Stroms in einem Multi-Sweep-Experiment beim ersten Beladungsvorgang signifikant von den nachfolgenden verschieden. Dies steht damit im Zusammenhang, dass die strukturellen Änderungen der Polymermatrix sehr langsam sind [106, S. 19]. War das Polymer eine genügend lange Zeit im neutralen Zustand, so liegt es zu Beginn des Multi-Sweep-Experiments in der verdrillten Struktur vor. Beim ersten Hinsweep findet die strukturelle Änderung zu der stabileren, coplanaren Geometrie statt. Auf dem Rückweg hat das Polymer dann aber nicht mehr die Zeit, seine Struktur vollständig zu ändern, da die Relaxation im Vergleich zur Sweep-Geschwindigkeit wesentlich langsamer ist. Das hat zur Folge, dass sich die Struktur der Polymatrix beim zweiten Sweep deutlich von der zu Beginn des Experiments unterscheidet, so dass dann auch der Stromverlauf deutlich verschieden ist.

Anhand des Cyclovoltammogramms aus *Abbildung 4.5* kann man den Beladungsgrad in Abhängigkeit des Oxidationspotentials eines PDBT-Films abschätzen. Das Integral der Kurve auf dem Hinsweep entspricht der Gesamtladung, die benötigt wird, um das Polymer vollständig bis zu einer positiven Ladung pro Thiophenring zu dotieren (abzüglich der Ladung des Leerfensters bei hohen Potentialen). Setzt man das Integral eines beliebigen Potentials ins Verhältnis zur Gesamtladung, erhält man daraus eine Abschätzung für den Beladungsgrad dieses Potentials.

PDBT besitzt also einen redoxaktiven Bereich für die Beladung, der von ca. –0.4 V bis etwa +2.6 V reicht. Dabei hängt der Bereich, der tatsächlich eingestellt werden kann, von dem bei der Herstellung verwendeten Gegenion, von dem Gegenion bei der Be-/Entladung und dem verwendeten Lösungsmittel und seiner Reinheit ab. Um eine möglichst geringe Degradation des Polymers bei extrem hohen Oxidationspotentialen zu erreichen, muss unter höchst reinen Bedingungen und mit extrem wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln gearbeitet werden.

In der Regel wurden für die Verwendung als Anoden in OLEDs PDBT-Filme unter Verwendung des polymeren Anions PSS hergestellt und auch mit diesem beladen bzw. entladen. Es wurde eingangs schon erwähnt, dass das Gegenion einen maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften der Polymeranoden hat. Allein die Größe des verwendeten PSS-Gegenions lässt vermuten, dass die Be- und Entladung extrem langsam vonstatten geht. Dies wird deutlich bei der Betrachtung der Cyclovoltammogramme von PDBT in *Abbildung 4.6*, das einmal mit PF_6- und einmal mit PSS-Anionen zur Ladungskompensation hergestellt wurde. Vor der Aufnahme der CVs wurden die frisch hergestellten Polymerfilme für eine bestimmte Zeitdauer entladen. Die Sweepgeschwindigkeit betrug in beiden Fällen 5 mV/s. Im CV von PDBT/PF_6 erkennt man deutlich die im Vergleich zum anodischen Hinpeak zu niedrigeren Potentialen verschobene Reduktionswelle, was im Zusammenhang mit der schon besprochenen geometrischen Stabilisierung steht. Das CV von PDBT/PSS weist dagegen einen solchen Rückpeak nicht auf, sondern ist durch die sehr breite Reduktionswelle gekennzeichnet. Das Cyclovoltammogramm ist ferner deutlich symmetrischer und die Oxidationswelle wesentlich breiter als im Falle des PDBT/PF_6.

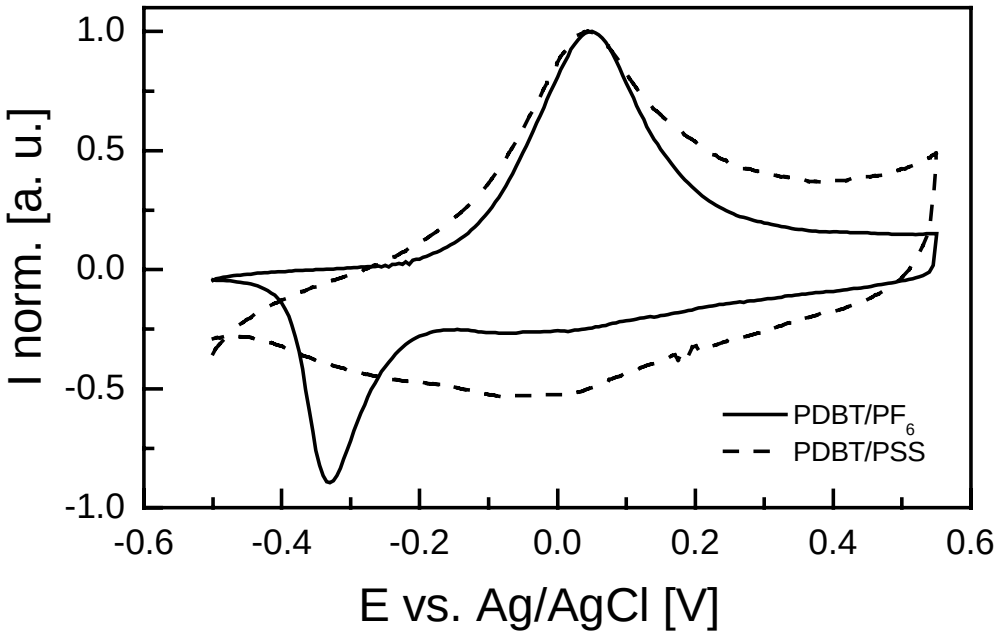


Abbildung 4.6: CV-Diagramme von PDBT-Filmen gleicher Dicke, hergestellt mit PSS- und PF_6-Anionen (in CH_2Cl_2/0.01M $TBAPF_6$, v=5mV/s, RT).

Diese Beobachtungen lassen sich mit dem Memory-Effekt erklären. Dem PDBT/PSS-System steht weder bei der Entladung noch in der Beladungsphase des CVs mit dieser Sweep-Geschwindigkeit ausreichend Zeit für strukturelle Änderungen zur Verfügung. Hinzu kommt, dass sich der Strom am Anfang und am Ende des CVs im negativen Bereich befindet, das Polymer also noch nicht vollständig entladen ist. Da das Cyclovoltammogramm in derselben Leitsalzlösung wie bei PDBT/PF_6 durchgeführt wurde, kann dieser Sachverhalt nur in Zusammenhang mit dem polymeren Gegenion PSS, das bei der Herstellung benutzt wurde, stehen. Die Be- und Entladung dauern in diesem Fall wesentlich länger als im Falle des PDBT/PF_6 und auch die strukturellen Eigenschaften des Systems werden entscheidend mitbeeinflusst.

Da zur Ladungskompensation bei der Polymerisation aufgrund seiner Größe ($\overline{M}$ =70.000 g/mol) kaum stöchiometrischen Mengen an polymeren PSS-Anionen eingebaut werden können, werden sich zwangsläufig auch Na^+-Ionen im Polymerfilm befinden. Eine Arbeit an nasschemisch hergestelltem PEDOT (Baytron P, Bayer), bei dem zum Ladungsausgleich ebenfalls PSS-Anionen verwendet werden, hat gezeigt, dass das Polymer einen Überschuss an NaPSS von ca. 20% aufweist [112]. Das bedeutet, dass bei einer Be- bzw. Entladung eventuell Na^+-Ionen maßgeblich beteiligt sein können, so dass gar keine Diffusion von PSS-Anionen in bzw. aus dem Polymerfilm stattfinden muss. An dieser Stelle soll auch eine grobe Abschätzung über die Zusammensetzung der PDBT/PSS-Filme durchgeführt werden. Dafür wurde ein Polymerfilm mit einer Dicke von ca. 160 nm hergestellt. Nach der Herstellung hatte das Polymer ein Gleichgewichtspotential von ca. 0.1 V vs. Ag/AgCl, was einer Beladung von ca. 10% aller Thiopheneinheiten entspricht. Bei der vollständigen Entladung ist dabei eine Ladung $Q_{ent}= 3.8\cdot10^{-3}$ C geflossen. Daraus errechnet sich eine Gesamtmasse von $4.5\cdot10^{-5}$ g an Thiopheneinheiten. Unter der Annahme, dass genau so viele Einheiten an PSS-Anionen vorhanden sind wie zur Ladungskompensation benötigt werden, berechnet sich dafür eine Masse von $7.5\cdot10^{-6}$ g, so dass die Gesamtmasse $m_{ges}= 5.25\cdot10^{-5}$ g beträgt. Aus der Dicke des Poly-

merfilms mit ca. 160 nm und einer Fläche von ca. 200 mm^2 ergibt sich ein Volumen von ca. $3.2 \cdot 10^{-5}$ cm^3. Insgesamt errechnet sich daraus eine Dichte d= 1.64 g/cm^3. Dieser Wert ist für ein Polymer schon relativ groß [113], so dass angenommen werden kann, dass kein großer Überschuss an NaPSS in dem PDBT/PSS-Polymer vorhanden sein kann, da sonst die Dichte noch größer werden würde.

4.1.3.2. Spektroelektrochemische Untersuchungen

Eine allgemeine Eigenschaft von leitfähigen Polymeren ist es, dass sich ihre Farbe in Abhängigkeit vom Beladungsgrad ändert (Elektrochromie). Verwendet man für die Gegenelektrode in *Abbildung 6.6* anstelle des Pt-Blechs ein Netz oder einen gebogenen Draht, so kann man während der Aufnahme des Cyclovoltammogramms in-situ Absorptionsspektroskopie betreiben, wenn das Polymer auf einer transparenten Elektrode wie ITO abgeschieden wurde. Dadurch erhält man einen Zusammenhang zwischen dem Potential bzw. Beladungsgrad des Polymers und dem Absorptionsverhalten.

Im entladenen, neutralen Zustand weist das Spektrum von PDBT eine ausgeprägte und relativ breite Absorptionsbande von π-π^*-Übergängen zwischen 400 und 760 nm auf, deren Maximum bei ca. 580 nm liegt. Die breite Form der Bande resultiert aus der Überlagerung der Absorptionen von Ketten und effektiv konjugierten Segmenten unterschiedlicher Länge [104, S. 171]. Das neutrale Polymer hat somit eine tiefblaue Farbe. Der Beginn dieser Bande liegt bei ca. 760 nm, woraus sich ein Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband von ca. 1.6 eV abschätzen lässt [105]. Neben PEDOT, das den gleichen Wert aufweist [114], ist dies einer der kleinsten Bandlücken, die für leitfähige Polymere gemessen wurde. Oxidiert man den PDBT-Film, so nimmt die Intensität dieser Bande stetig ab. Gleichzeitig wächst eine undefiniert breite Bande ab ca. 700 nm mit einem Maximum bei ca. 980 nm, was auf die Bildung von Zuständen innerhalb der Bandlücke hinweist [115]. Im geladenen Zustand besitzen PDBT-Filme eine transparente graublaue Farbe. Die Art des Gegenions hat keinen signifikanten Einfluss auf das Absorptionsspektrum, da der Chromophor das Polymer PDBT ist und die ladungskompensierenden Gegenionen nicht im sichtbaren Bereich absorbieren. Lediglich in der Geschwindigkeit beim Be- bzw. Entladen von PDBT unterscheiden sich die Gegenionen deutlich.

Die Änderung der Absorption bei der Beladung eines 160 nm dicken PDBT/PSS in einer gesättigten NaPSS-Nitromethan-Lösung ist in *Abbildung 4.7* gezeigt. An dieser Stelle muss bemerkt werden, dass sich NaPSS in dem relativ polaren organischen Lösungsmittel Nitromethan kaum löst. Es muss deshalb davon ausgegangen werden, dass sich nur sehr geringe Konzentrationen an NaPSS in Lösung befinden, die allerdings ausreichend sind, um eine Dotierung von PDBT zu erreichen. Die Geschwindigkeit des Beladungsvorgangs wird zusätzlich zu der Größe der PSS-Anionen demnach auch durch die sehr geringe Konzentration in Lösung limitiert. Aufgrund des extrem langsamen Beladungsvorgangs wurde das Potential von –0.65 bis +0.75 V in 0.1 V Schritten erhöht und vor der Aufnahme eines jeden Absorptionsspektrums solange gewartet, bis sich das System im elektrochemischen Gleichgewicht befand.

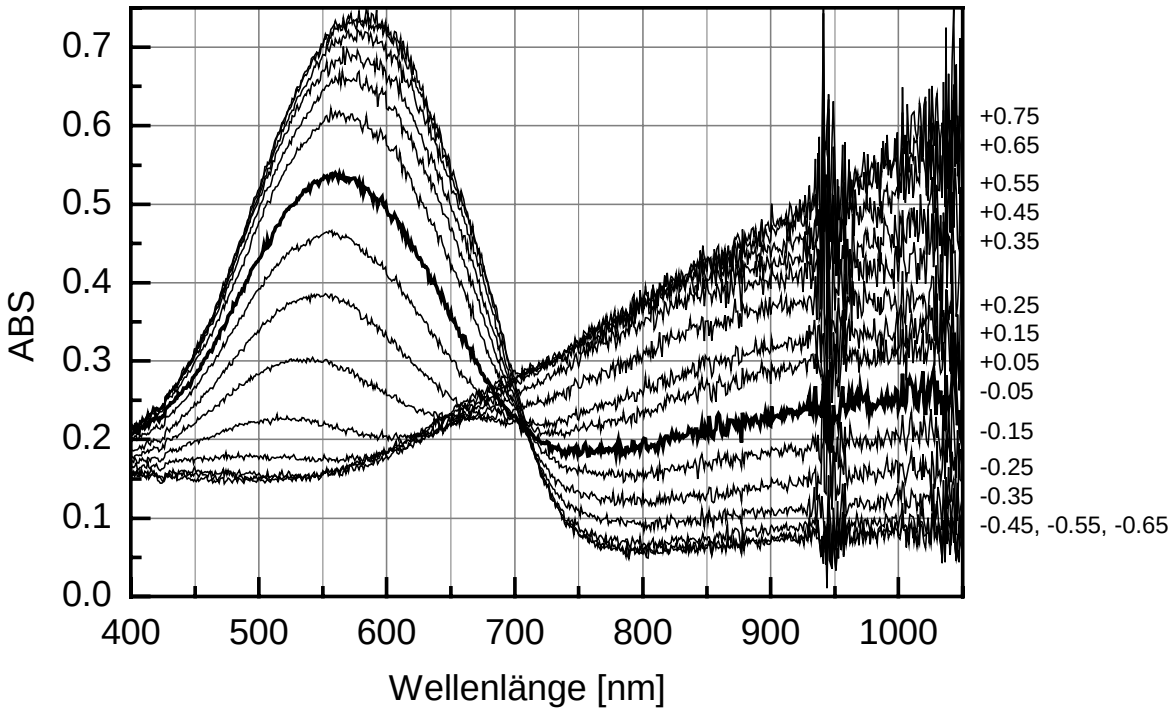


Abbildung 4.7: Änderung der Absorption von PDBT/PSS in Abhängigkeit vom elektrochemischen Potential beim Beladen (die gemessenen Gleichgewichtspotentiale E_{eq} sind in V vs. Ag/AgCl angegeben, der Übersichtlichkeit wegen ist das Spektrum für das Potential von -0.05 V fett gezeichnet).

Geht man von dem neutralen Polymer mit E_{eq} < -0.65 V aus, so ändert sich das Spektrum beim Beladen zunächst nicht, erst ab einem Potential von –0.45 V nimmt die Absorptionsbande bei 580 nm ab. Dies lässt sich in Übereinstimmung mit dem CV-Diagramm mit dem Beginn des anodischen Peaks erklären, d. h. erst ab diesem Potential stehen redoxaktive Zustände zur Verfügung, so dass das Polymer beladen werden kann. Erhöht man das Potential weiter, so nimmt die Bande bei 580 nm kontinuierlich weiter ab, während sich die Absorption der gebildeten Kationen oberhalb ca. 700 nm deutlich bemerkbar macht. Ausserdem verschiebt sich das Maximum von anfangs 580 nm zu kleineren Wellenlängen. Am Anfang verlaufen die Spektren noch durch einen isosbestischen Punkt bei ca. 710 nm, d. h. bei der Oxidation entstehen zunächst nur Monokationen, wobei sich die chemische Struktur der Polymerketten nicht ändert. Bei einem Gleichgewichtspotential von ca. –0.05 V ändert sich dieser einfache Sachverhalt. Ab einem Beladungsgrad von nur ca. 5% bezogen auf die Thiopheneinheit sind langsame strukturelle Umlagerungen bei der Oxidation von PDBT beteiligt. Die Spektren laufen dann nicht mehr durch den isosbestischen Punkt.

Oxidiert man das Polymer weiter, so ist zu beobachten, dass die Absorption ab einer Wellenlänge von ca. 1000 nm stark zunimmt. Bei einem Potential von +0.75 V ist die Bande zwischen 400 und 700 nm ist gänzlich verschwunden und auch das Maximum bei 980 nm ist nicht mehr zu erkennen, was mit der Bildung von höher geladenen Zuständen mit einem Absorptionsmaximum weiter im IR-Bereich einhergeht. Dieser Bereich konnte aber mit dem zur Verfügung stehenden Spektrometer nicht mehr aufgelöst werden.

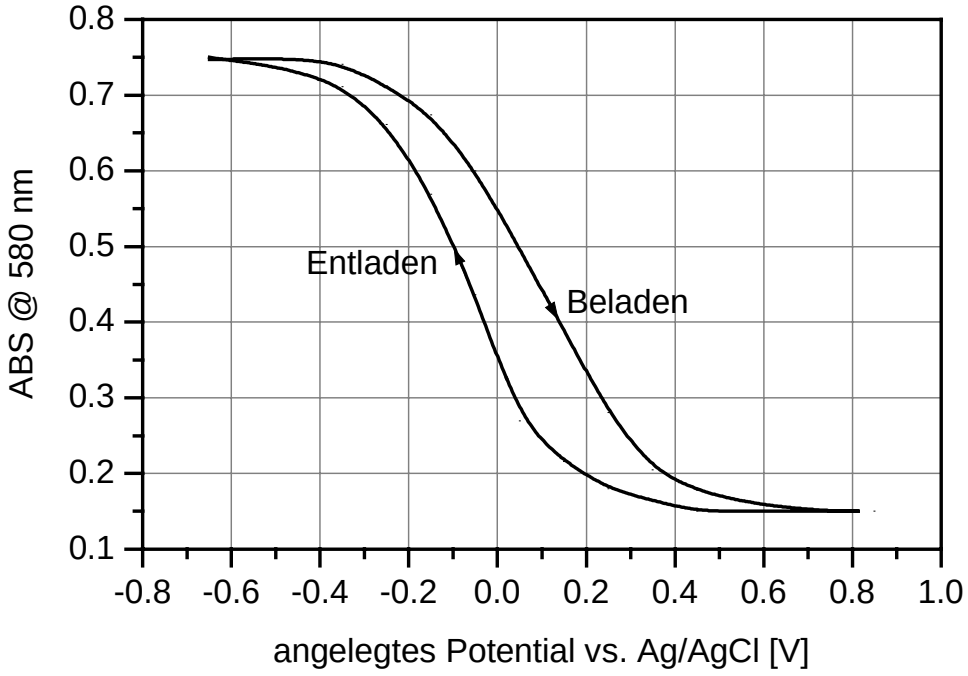


Abbildung 4.8: Hysterese des Absorptionsmaximums der π-π-Übergänge beim Be- und Entladen von PDBT/PSS in einer $TBAPF_6$-Acetonitril-Lösung.*

Entlädt man das Polymer ausgehend von E_{eq}= +0.75 V wieder, so lässt sich eine Hysterese des Absorptionsmaximums der π-π*-Übergänge in Abhängigkeit vom angelegten Potential beobachten. D. h. die Intensität der Bande mit λ_{max}= 580 nm ist bei gleichem äußeren Potential beim Entladen wesentlich kleiner als beim Beladen des Polymers. Dieser Sachverhalt ist in *Abbildung 4.8* dargestellt. Die Erklärung hierfür liegt wiederum in der Stabilisierung beim Beladen der Polymerketten durch eine koplanare Anordnung, was dazu führt, dass die Entladung im Vergleich zur Beladung zu niedrigeren Potentialen verschoben ist. Weiterhin ist in *Abbildung 4.8* zu erkennen, dass nach einem vollständigen Be- und Entladezyklus der Anfangszustand wieder erreicht wird. Der Prozess in diesem Potentialbereich ist also vollständig reversibel.

Die Änderung der Absorption ist sowohl beim Beladen als auch beim Entladen direkt mit der Änderung des Beladungsgrades des Polymers korreliert. Dieser Sachverhalt ist am Beispiel eines Beladungsvorgangs bei einem Potential von +0.35 V ausgehend von E_{eq}= -0.10 V in *Abbildung 4.9* dargestellt. Daraus geht hervor, dass der zeitliche Verlauf der Absorptionsänderung direkt von der Änderung der Ladung, die bei der Dotierung gemessen wurde, also von der Änderung des Beladungsgrades abhängig ist. Beide Verläufe konnten durch einen biexponentiellen Abfall angenähert werden, wobei die Abfallzeiten t_1 und t_2 beider Prozesse, die in *Abbildung 4.9a, b* angegeben sind, sich größenordnungsmäßig entsprechen (eine exakte Übereinstimmung der Parameter ist grundsätzlich nicht zu erwarten).

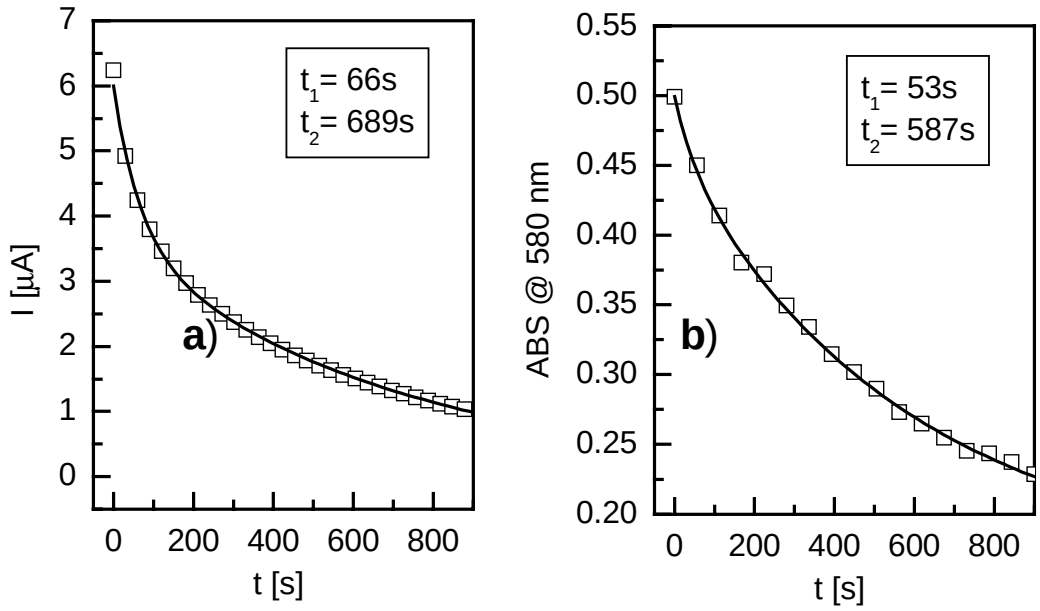


Abbildung 4.9: Beladung eines 160 nm dicken PDBT/PSS-Films in einer gesättigten NaPSS-Nitromethan-Lösung bei einem Potential E= +0.35 V ausgehend von E_{eq}= -0.10 V; a) gemessener Strom, b) Änderung der Absorption.

Die Be- bzw. Entladung von v. a. sehr dicken PDBT/PSS-Filmen in einer gesättigten NaPSS-Nitromethan-Lösung dauert aufgrund der geringen Ionenkonzentration und der Größe der PSS-Anionen sehr lange. Wie deutlich am Strom- und Absorptionsverlauf in *Abbildung 4.9* zu erkennen ist, ist in diesem Fall die Beladung selbst nach 15 min noch nicht vollständig abgeschlossen. Bei diesen Bedingungen dauert es also sehr lange, bis sich das System bei einem gegebenen Potential im elektrochemischen Gleichgewicht befindet. Als Injektionskontakte von OLEDs wurden deshalb meist dünne PDBT/PSS-Filme hergestellt, um die Beladungs- und Entladungsprozeduren relativ kurz zu halten.

4.1.3.3. Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit von konjugierten Polymeren variiert in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad um mehrere Größenordnungen. Generell gilt, dass sie im dotierten Zustand wesentlich größer ist als im neutralen. In Ausnahmefällen kann sie sogar Werte von Metallen erreichen. So beträgt z. B. die Leitfähigkeit von mit Jod dotiertem Polyacetylen bis zu 10^5 S/cm [116]. Für Polythiophene werden dagegen lediglich Werte im Bereich von 10^1-10^3 S/cm erzielt [117, 118, 119]. Der Maximalwert ist allerdings stark von den Substituenten und den verwendeten Gegenionen abhängig.

Leitfähigkeiten an getrockneten Filmen werden häufig mit Hilfe der Vierpunkt-Methode ermittelt. Führt man das Experiment in-situ in einer elektrochemischen Zelle durch, kann man neben der Aufnahme eines Cyclovoltammogramms gleichzeitig auch die Leitfähigkeit bestimmen. Als Arbeitselektrode wird im elektrochemischen Aufbau (*Abbildung 6.6*) eine speziell strukturierte Elektrode verwendet. Diese besteht aus zwei getrennten Elektrodenkämmen, die verzahnt ineinander greifen („Interdigital-Struktur“), wie in *Abbildung 4.10a* ersichtlich ist.

Zunächst wird das Polymer auf dieser Elektrode abgeschieden. Dabei werden beide Elektrodenkämme kurzgeschlossen und als Arbeitselektrode AE verwendet. Das Polymer wird solange auf den Elektroden abgeschieden, bis der Spalt zwischen den Elektroden mit Polymer gefüllt ist. Die Verwendung einer solchen Elektrode ermöglicht es also, sie als Arbeitselektrode in einem cyclovoltammetrischen Experiment einzusetzen und gleichzeitig die Leitfähigkeit des Polymers durch Messung des Widerstands zwischen den Elektrodenkämmen zu bestimmen. Durch die Verwendung von Elektroden mit sehr vielen Zinken ist die Gesamtlänge des Spaltes und damit auch die Gesamtdurchtrittsfläche des Polymers sehr groß, so dass gewährleistet ist, dass der Gesamtwiderstand hinreichend klein ist. Aufgrund der winzigen Abmessungen (Spaltbreite ca. 60µm, Spalthöhe ca. 50 nm) könnte man sonst aufgrund des extrem großen Widerstands kleine Änderungen während der Aufnahme eines CVs nicht messen. Mit dieser Elektrodengeometrie lassen sich aber prinzipiell nur relative Leitfähigkeitsmessungen durchführen, da das Polymer ja nicht nur den Spalt, sondern auch die Elektroden bedeckt. Zur simultanen Messung von CV und Widerstand des Polymers werden beide Elektrodenhälften gemeinsam als Arbeitselektrode verwendet und gleichzeitig zwischen ihnen eine Spannung U_0 angelegt. Da Gleichspannungsmessungen nicht simultan mit CV-Experimenten durchführbar sind [106, S. 139], wird eine Wechselspannung angelegt. Der Widerstand des Polymers muss außerdem indirekt über den Spannungsabfall an einen in Reihe geschalteten Messwiderstand R_M gemessen werden, da bei einem dynamischen CV-Experiment sich das System prinzipiell nie im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und somit als zusätzliche Spannungsquelle wirken kann. Unter Umständen weicht dann die tatsächliche Anregungsspannung von U_0 erheblich ab. Der Spannungsabfall an R_M wird mit Hilfe eines *lock-in* Verstärkers in Phase zur Anregungsfrequenz f gemessen. Es ergibt sich das in *Abbildung 4.10b* dargestellte Ersatzschaltbild der Versuchsanordnung.

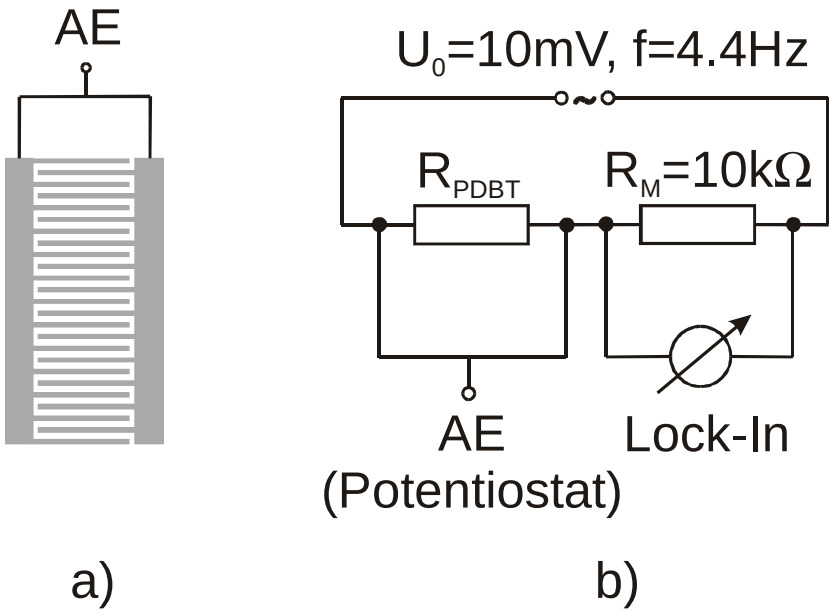


Abbildung 4.10 Leitfähigkeitsmessung von PDBT/PSS, a) interdigital-strukturierte Arbeitselektrode (AE), b) Ersatzschaltbild des Versuchsaufbaus.

Der Widerstand R_{PDBT} bzw. die Leitfähigkeit $\sigma_{PDBT}=1/R_{PDBT}$ von PDBT/PSS errechnet sich demnach zu

$$R_{PDBT} = \frac{U_0 - U_M}{U_M} R_M . \tag{4.1}$$

Da der Gesamtwiderstand des Polymers für alle Beladungsgrade hinreichend groß war (> 1kΩ), können Spannungsabfälle an den Zuleitungen vernachlässigt werden. Generell sind bei solchen in-situ Leitfähigkeitsmessungen die Versuchsparameter richtig auszuwählen, um optimale Messergebnisse zu erhalten. So darf die Amplitude der Anregungsspannung nicht zu groß gewählt werden, da sonst Oszillationen im Potentiostaten hervorgerufen werden. Um den Einfluss von Kapazitäten gering zu halten, darf außerdem die Anregungsfrequenz nicht zu groß sein. Schließlich sollte der Elektrolytwiderstand möglichst groß sein, d. h. es muss bei geringer Leitsalzkonzentration gemessen werden [106, S. 140f]. Für die Bestimmung der Leitfähigkeit von PDBT/PSS wurden die in *Abbildung 4.10b* angegebenen Parameter gewählt.

Die Elektropolymerisation von PDBT/PSS wurde potentiostatisch bei 1.1 V vs. Ag/AgCl in einer Standardlösung (s. *Kapitel 6.3*) durchgeführt, wobei die beiden Elektrodenkämme als AE geschaltet wurden. Aufgrund des relativ großen Spaltes von ca. 60 µm zwischen den Elektrodenkämmen konnte dieser allerdings nur teilweise ausgefüllt werden. Da außerdem die Be- und Entladung mit PSS-Anionen extrem langsam ist, wurden keine simultanen CV-Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt, sondern wie bei den vorherigen Experimenten das äußere Potential in festen Schritten variiert. Nach dem Einstellen des Potentials wurde der Polymerfilm mit Acetonitril gewaschen und getrocknet. Die Widerstandsmessung wurde am getrockneten Film durchgeführt, da Quellungseffekte des Polymers und Leitsalz-Einflüsse, die normalerweise bei CV-Experimenten berücksichtigt werden müssen, im Hinblick auf den Einsatz von PDBT/PSS als Anode in OLEDs gerade auszuschließen sind. Anschließend wurde das Gleichgewichtspotentials E_{eq} in Lösung bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in *Abbildung 4.11* dargestellt. Da aus oben genanntem Grund keine Absolutwerte messbar waren, wurde die Leitfähigkeit bei den verschiedenen Potentialen E_{eq} auf die Maximalleitfähigkeit bei $E_{eq} \approx 0.5$ V normiert. Die Leitfähigkeit nimmt ausgehend von dem vollständig entladenen Zustand kontinuierlich mit zunehmendem Beladungsgrad zu. Der anfangs steile Anstieg flacht bei höheren Potentialen ab und läuft gegen einen Sättigungswert bei $E_{eq} \approx 0.5$ V, was einem Beladungsgrad von $y \approx 0.23$ pro Thiopheneinheit entspricht. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt die in-situ Untersuchung an PDBT/PF6 [106, S.147]. Dieser Arbeit zufolge nimmt die Leitfähigkeit für noch höhere Beladungsgrade sogar wieder drastisch ab. Für andere Polymersysteme wurden solche Beobachtungen ebenfalls gemacht [120].

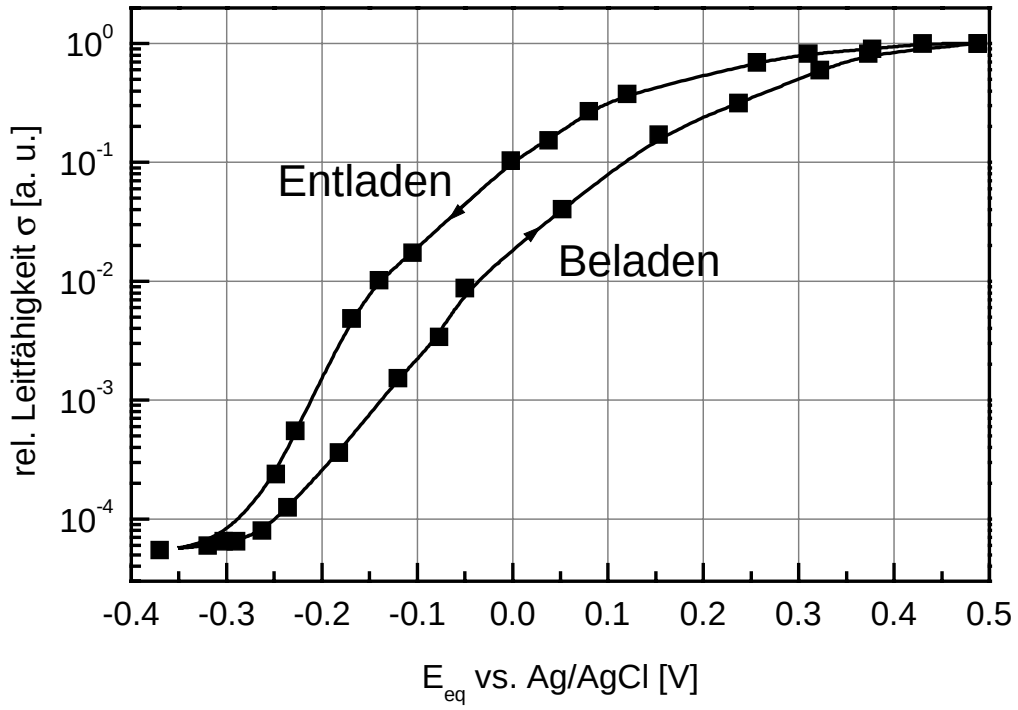


Abbildung 4.11: Leitfähigkeit von PDBT/PSS beim Be- und Entladen normiert auf den Wert bei E_{eq} = 0.5 V.

Ähnlich wie für das Absorptionsmaximum bei den spektroelektrochemischen Untersuchungen zeigt sich auch bei der Leitfähigkeit eine Hysterese für das Be- und Entladen des PDBT-Films. Die Leitfähigkeit beim Beladen ist dabei bei gegebener Spannung deutlich geringer als beim Entladen. Diese Beobachtung steht wieder in direktem Zusammenhang mit der konformationellen Änderung der Polymerstruktur und der damit verbundenen energetischen Stabilisierung beim Beladen.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass sich die Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Gleichgewichtspotential bzw. vom Beladungsgrad in einem Bereich von mehr als vier Größenordungen ändert, was beim Einsatz von PDBT/PSS als Lochinjektionskontakt von OLEDs eventuell berücksichtigt werden muss. Die absolute maximale Leitfähigkeit von PDBT ist nicht bekannt, wird vermutlich aufgrund der Ähnlichkeit mit PEDOT in einer Größenordung von ca. 10^2 S/cm liegen.

4.1.3.4. Oberflächenbeschaffenheit

Der Oberfläche von Elektroden kommt für den Einsatz in OLEDs im Allgemeinen besondere Bedeutung zu. Generell muss ein guter elektrischer Kontakt zwischen der Elektrode und der darauffolgenden Polymerschicht gegeben sein, damit minimale Betriebsspannungen gewährleistet sind. Auch ein guter mechanischer Kontakt, also eine gute Haftung zwischen beiden Schichten ist äußerst wichtig. Darüber hinaus muss die Elektrodenoberflächen glatt sein und es dürfen keine Verunreinigungen vorhanden sein. Wie man z. B. in *Abbildung 4.3* erkennt, ist das verwendete ITO keineswegs glatt, aus der Oberfläche ragen ITO-Spitzen bis zu einer Höhe von 30 nm heraus, und es besitzt eine Rauhigkeit R_{MS} von ca. 10 nm (die Rauhigkeitswerte R_{MS} wurden generell auf der gesamten gezeigten Fläche bestimmt).

Die Oberfläche der ITO-Substrate hat natürlich auch einen maßgeblichen Einfluss auf die Filmqualität der darauf elektropolymerisierten PDBT-Filme. Gerade an solchen Spitzen setzt eine Polymerisation aus Lösung bevorzugt ein, so dass der Film ungleichmäßig werden kann.

In *Abbildung 4.12* sind die Oberflächen-Aufnahmen zweier PDBT-Filme gezeigt, die auf ITO-Substraten abgeschieden wurden. Es geht deutlich daraus hervor, das der Film bei Verwendung des polymeren Anions PSS von besserer Oberflächenqualität ist. Zum einen ist er mit einem R_{MS}-Wert von 6.0 nm glatter als der PDBT/PF_6-Film, der eine Rauhigkeit R_{MS} von 9.5 nm besitzt, zum anderen weist er wesentlich weniger und kleinere Spitzen auf (die Rauhigkeit der Filme liegt also im Bereich von ca. 10% der Filmdicke). Die Höhenskala der AFM-Aufnahmen in *Abbildung 4.12* wurde so gewählt, dass die Rauhigkeit besser sichtbar ist, die Spitzen sind in dieser Darstellung teilweise abgeschnitten. Der ebenfalls gezeigte Querschnitt läuft jeweils entlang der eingezeichneten weißen Linie. Die Tatsache, dass auf der Polymeroberfläche solch hohe Spitzen vorhanden sind, lässt die Vermutung zu, dass die Polymerisation tatsächlich bevorzugt an den ITO-Spitzen einsetzt, und dass an diesen Stellen wesentlich mehr Polymer abgeschieden wird. Dass der PDBT/PSS-Film weitaus weniger dieser Spitzen aufweist, wird vermutlich an dem Glättungseffekt des polymeren Gegenions liegen. Die Rauhigkeit des Polymerfilms ist verglichen mit dem ITO-Substrat im Fall des PDBT/PSS deutlich geringer. Allerdings weisen diese Filme neben den Spitzen auch noch sehr viele kleine Löcher auf, deren Tiefe bis zur Substratoberfläche reichen kann. Durch Silanisierung der ITO-Substrate vor der Polymerisation konnte die Haftung und damit die Filmqualität verbessert werden.

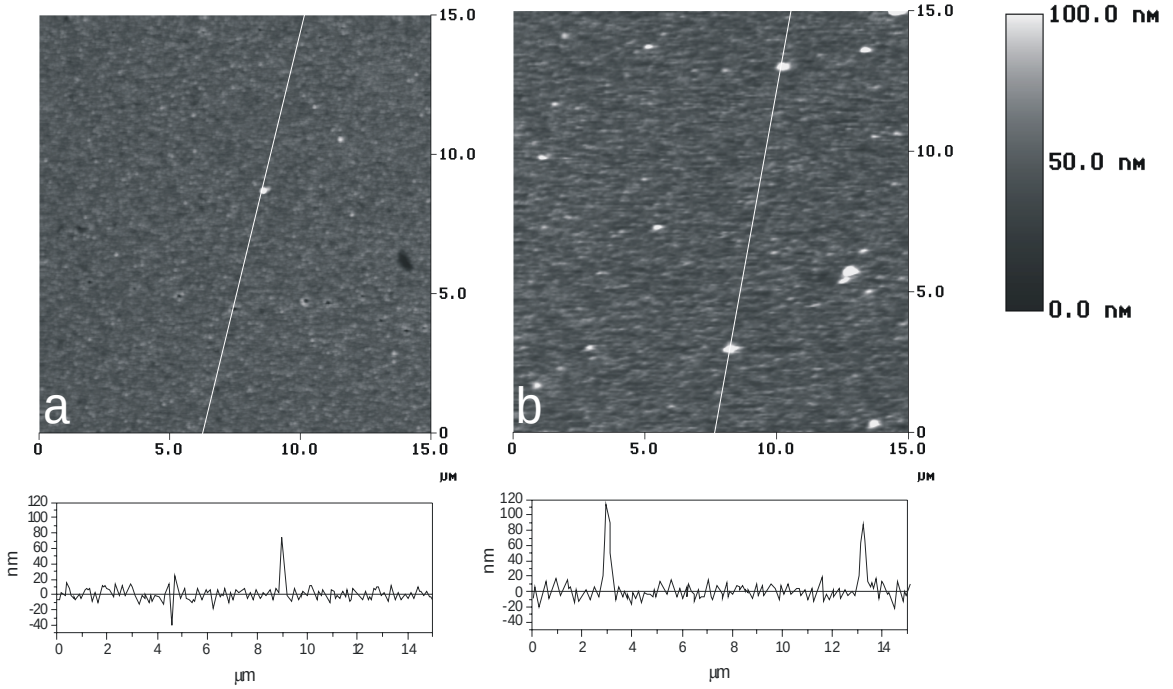


Abbildung 4.12: AFM-Aufnahme (a) eines 80 nm dicken PDBT/PSS-Films und (b) eines 70 nm dicken PDBT/PF_6-Films auf nicht silanisierten ITO-Substraten (außerdem sind die Querschnittsprofile entlang der eingezeichneten Linien gezeigt).

Die Höhe der auf den Polymerfilmen befindlichen Spitzen ist bei der Herstellung von OLEDs sehr problematisch. So können diese durch nachfolgend aufgebrachte Polymerschichten bis zur Gegenelektrode durchragen bzw. durch höhere Feldstärkedichten an diesen Stellen bei

Anliegen einer elektrischen Spannung zu lokalen Kurzschlüssen führen. Ausserdem wirkt sich eine sehr große Anzahl solcher Spitzen auch auf die Homogenität der nachfolgenden Polymerschichten sehr negativ aus, da diese ja durch Spincoating aus Lösung aufgebracht werden.

Interessant in Bezug auf die Herstellung von polymeren Anoden für OLEDs mit unterschiedlichen Dotierungsgraden ist die Frage, ob und in wiefern sich die Filmoberfläche bei der Ent- bzw. Beladung verändert. Eine Änderung des Beladungsgrads hat zum Erhalt der Elektroneutralität des Gesamtsystems ja auch eine Ionendiffusion aus dem Film heraus bzw. in den Film hinein zur Folge. Ausserdem wird das Polymer bei Kontakt mit dem Lösungsmittel auch quellen. Insgesamt werden sich diese Vorgänge auf die Morphologie und damit auf Oberflächenbeschaffenheit des Polymers auswirken, gerade wenn so große Ionen wie PSS-Anionen beteiligt sind. Wie aus *Abbildung 4.13* ersichtlich ist, nimmt die Rauhigkeit der Polymerfilme im Vergleich zum unbehandelten PDBT/PSS-Film (Abbildung 4.12a, R_{MS}= 6.0 nm) sowohl beim Entladen (R_{MS}= 9.5 nm) als auch beim Beladen (R_{MS}= 10.5 nm) in ähnlichem Maße zu.

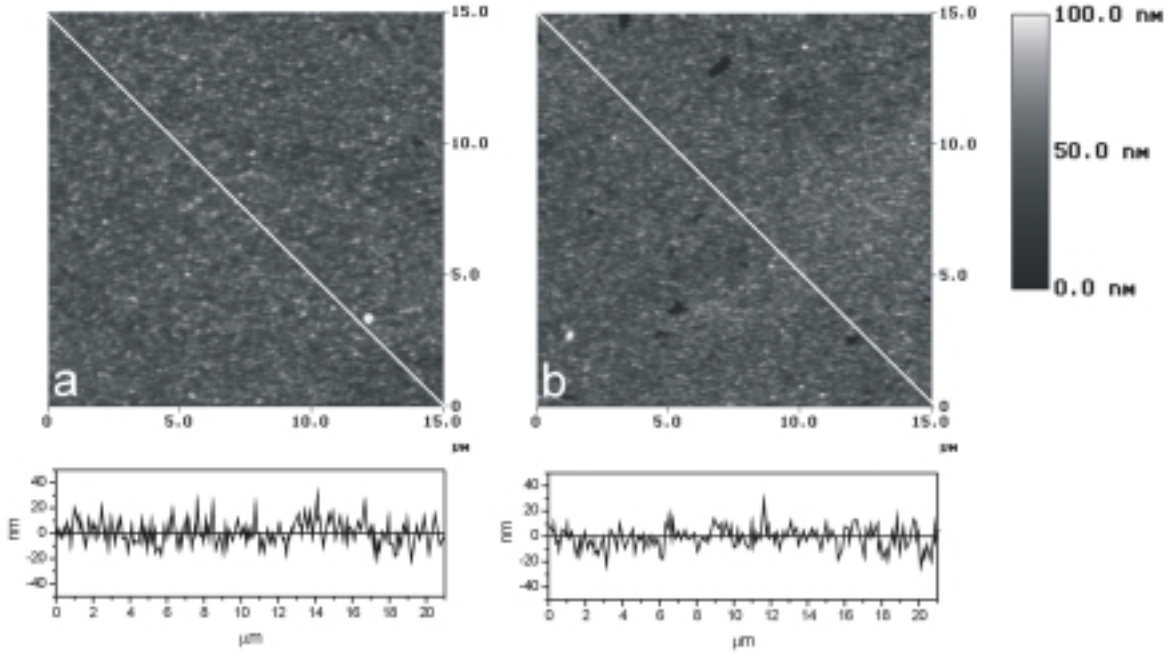


Abbildung 4.13: AFM-Aufnahme eines beladenen (a) und eines entladenen (b) 80 nm dicken PDBT/PSS-Films (außerdem sind die Querschnittsprofile entlang der eingezeichneten Linien gezeigt).

4.2. PDBT/PSS-Anoden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten

Wie aus den vorherigen Kapiteln deutlich wurde, besteht eine Korrelation zwischen dem elektrochemischen Gleichgewichtspotential bzw. dem Beladungsgrad der PDBT-Filme und den elektrooptischen Eigenschaften des Polymers, wie Absorptionsverhalten und Leitfähigkeit. Diese Struktur-Eigenschafts-Beziehung gilt prinzipiell für alle leitfähigen Polymere. Sollen solche Filme als Anoden für OLEDs verwendet werden, so ist deren Austrittsarbeit von

außerordentlicher Bedeutung, da dadurch das Injektionsverhalten der Elektrode bestimmt wird. Ein Zusammenhang zwischen dem Oxidationspotential des leitfähigen Polymers und dessen Austrittsarbeit geht zwar aus dem CV-Diagramm, wie im *Kapitel 4.3.4.2* gezeigt wird, zwangsläufig hervor, wurde allerdings in bisherigen Arbeiten an solchen Polymeren vernachlässigt. Das liegt daran, dass auf dem Gebiet der Elektrochemie hauptsächlich die elektrochemischen Eigenschaften und die Leitfähigkeit im Hinblick auf Ladungsspeicherung von Interesse sind, auf dem Gebiet der OLEDs bisher leitfähige Polymere als Ersatz der üblicherweise eingesetzten ITO-Anoden dienten. Da die Polymerschichten nach der Herstellung in dotiertem Zustand vorliegen, haben sie natürlich in der Regel eine gute Leitfähigkeit und eine Austrittsarbeit, die günstiger liegt, als bei ITO. Dass man aber die Austrittsarbeit durch Variation des Dotierungsgrades verändern und so aktiv die Lochinjektion steuern kann, ist bisher aber nicht berücksichtigt worden.

4.2.1. Bestimmung der Austrittsarbeit und Fehlerabschätzung

Gleichgewichtspotentiale E_{eq} bzw. Oxidationspotentiale, die man aus elektrochemischen Messungen erhält, werden in der Regel auf eine Referenzelektrode wie Ag/AgCl oder die gesättigte Kalomelelektrode (SCE) bezogen. Diese Werte müssen in die Energieskala in Bezug auf das Vakuumniveau, welche in eV angegeben wird, umgerechnet werden, damit sie mit Austrittsarbeiten von Metallen bzw. Energiewerten aus UPS-Messungen, verglichen werden können. An dieser Stelle soll eine Abschätzung für diese Umrechnung, die im OLED-Bereich üblich ist, durchgeführt werden.

Als Bezugspunkt zwischen der elektrochemischen und der auf das Vakuumniveau bezogenen Energieskala dient die Normalwasserstoff-Elektrode (NHE), deren Potential mit einer Energie von 4.6±0.1 eV unterhalb des Vakuumniveaus angegeben wird [121, S. 634]. Die Normalwasserstoff-Elektrode ist in der elektrochemischen Skala selbst ein Bezugspunkt und besitzt dort definitionsgemäß den Wert 0 V. Zur Umrechnung der Energiewerte muss ferner die Vorzeichengebung der beiden Skalen berücksichtigt werden. Dabei werden die Potentiale der elektrochemischen Skala mit wachsender Elektronenaffinität der oxidierenden Spezies positiver, was einer Absenkung des Fermi-Niveaus entspricht [122]. Für die Bezugselektrode Ag/AgCl, deren Potential gegenüber NHE mit +0.197 V angegeben wird [121], ergibt sich demnach ein Umrechnungsfaktor von 4.8±0.1 eV in Bezug auf das Vakuumniveau (für diesen Faktor existieren in der Literatur zwei weitere Werte mit 4.4 [123] bzw. 4.45 eV [124], die aber in beiden Fällen falsch berechnet worden sind). An dieser Stelle muss bemerkt werden, dass es sich bei dieser Berechnung generell um eine relativ grobe Abschätzung handelt, da die Temperatur, das verwendete Lösungsmittel, das Leitsalz und dessen Konzentration einen maßgeblichen Einfluss auf die genaue Lage des Redoxpotentials haben können, was aber nicht berücksichtigt wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Referenzelektrode in elektrochemischen Experimenten und Messungen ein Ag-Draht verwendet, der mit einer Schicht AgCl überzogen wurde. Der Bezugspunkt einer solchen Elektrode kann zwar für die Zeit eines cyclovoltammetrischen Experiments als stabil angesehen werden, verändert sich aber im Laufe eines größeren Zeitraums und ist stark von den Versuchsparametern abhängig. Deshalb werden CV-Experimente in der Regel nochmals durch das gleichzeitige Messen des Redoxpotentials von Ferrocen kalibriert, welches aufgrund der Sandwich-Struktur von äußeren Einflüssen relativ unabhängig ist und einen Wert von +0.35 V vs. Ag/AgCl besitzt [121]. Bei der Bestimmung des Gleich-

gewichtspotentials unterschiedlich dotierter PDBT-Filme ist es allerdings nicht möglich, das Redoxpotential von Ferrocen gleichzeitig mitzumessen. Durch ein Langzeitexperiment, bei dem über mehrere Wochen das Redoxpotential von Ferrocen in Bezug auf die bei den Messungen verwendete Referenzelektrode bestimmt wurde, stellte sich heraus, dass das Potential von Ag/AgCl Schwankungen von ca. ±0.1 eV unterworfen ist. Damit muss für die Abschätzung der Austrittsarbeiten der PDBT-Anoden mittels der Gleichgewichtspotentiale ein Fehler von ca. ±0.2 eV angenommen werden.

4.2.2. Herstellung der Lochinjektionskontakte

Die Polymerisation von PDBT/PSS auf ITO-Substraten wurde aus einer wässrigen Acetonitril-Monomer-Leitsalz-Lösung potentiostatisch bei 1.1 V vs. Ag/AgCl durchgeführt. Durch unterschiedliche Abscheidungsdauern konnten homogene Filme mit einer Dicke zwischen 20 und 300 nm hergestellt werden. Im Hinblick auf die ohnehin schon langen Ent- bzw. Beladungszeiten wurden die Filme in der Regel aber mit einer Dicke von 50-100 nm hergestellt. Darüber hinaus ist die Transparenz von dünnen Filmen größer als bei dicken.

Nach der Polymerisation wurden die PDBT/PSS-Filme zunächst mit einer ACN/Wasser-Mischung und mit Chloroform gespült, um überschüssiges Monomer und Leitsalz zu entfernen. Kurze Zeit nach der Polymerisation hat sich das anfängliche Gleichgewichtspotential E_{eq} von ca. +0.33 V auf +0.13 V geändert, wie aus *Abbildung 4.14* auch anhand der Absorptionsspektren ersichtlich wird. Auch ein anschließend eingestellter Beladungsgrad ist an Luft nicht stabil, so dass die Ent- und Beladungen der PDBT-Filme unter Sauerstoff- und Wasserausschluss in einer Glovebox in einer N_2-Atmosphäre durchgeführt werden müssen. Eine Herstellung der Polymerfilme in der Glovebox verbietet sich durch die Notwendigkeit von Wasser bei der Polymerisation, da sich NaPSS in wasserfreien organischen Lösungsmitteln nicht in hinreichender Konzentration löst.

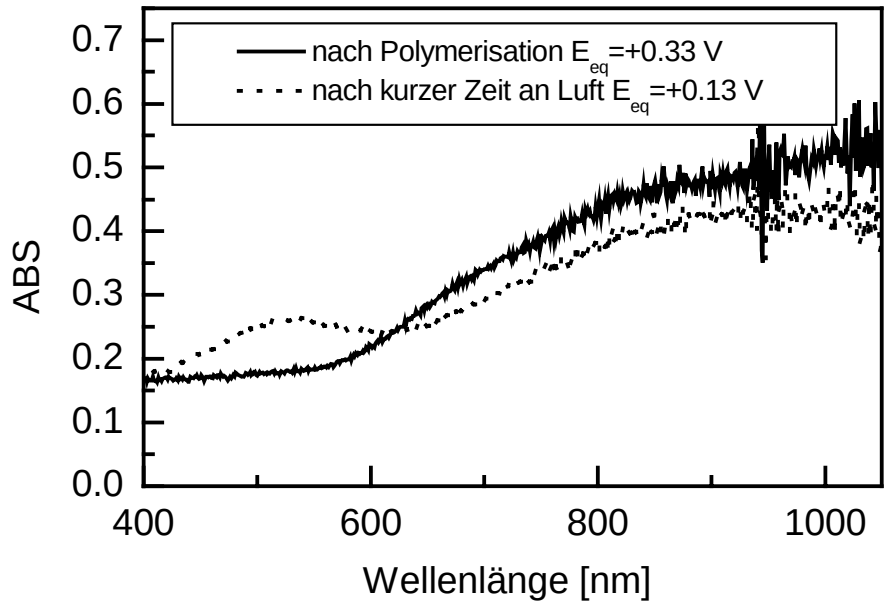


Abbildung 4.14: Änderung des Gleichgewichtspotential E_{eq} eines frisch hergestellten PDBT/PSS-Films nach kurzer Zeit an Luft (angegebene Werte vs. Ag/AgCl).

Die so hergestellten und getrockneten Polymersubstrate werden in die Glovebox transferiert und dort anschließend ent- bzw. beladen. Der Ent- und Beladungsvorgang wird in einer gesättigten NaPSS-Nitromethan-Lösung durchgeführt. Nitromethan kann anstelle von Acetonitril verwendet werden, da es vergleichbare Polaritätseigenschaften und eine ähnliche elektrochemische Stabilität besitzt. Eine Verwendung von Acetonitril in der Glovebox verbietet sich, da es den Katalysator der Gasreinigungsanlage zerstört. Weder in Nitromethan noch in Acetonitril löst sich NaPSS besonders gut, allerdings reichen die gelösten Mengen einer gesättigten Lösung zur Ent- und Beladung der Polymerfilme aus. Dazu wird der Film als Arbeitselektrode geschaltet und das gewünschte Potential so lange angelegt, bis sich das System im elektrochemischen Gleichgewicht befindet, d. h. kein Strom mehr fließt. Da sich die elektrooptischen Eigenschaften der PDBT-Filme bei Be- und Entladen aufgrund der Stabilisierung der Polymerketten und des Memory-Effekts stark voneinander unterscheiden, muss prinzipiell davon ausgegangen werden, dass die Austrittsarbeit ebenfalls diesem Hystereseeffekt unterworfen ist. Deshalb wurden nach der Herstellung alle Filme zunächst vollständig entladen und erst dann wurde das gewünschte Potential eingestellt. Wie schon in *Kapitel 4.1.3.2* erwähnt, dauern die Beladung- und Entladungsvorgänge aufgrund der Größe der PSS-Ionen und ihrer geringen Konzentration und je nach Dicke des PDBT/PSS-Film sehr lange. Gerade die vollständige Entladung und eine Beladung bei hohen Potentialen dauert extrem lange, so dass aus praktischen Gründen die Ent- bzw. Beladungen nach einer bestimmten Zeit abgebrochen wurden. Deshalb wird nach der Beladung und anschließendem Waschen E_{eq} noch mal gemessen und zur Kontrolle ein Absorptionsspektrum aufgenommen.

Bei der Messung von E_{eq} muss allerdings beachtet werden, dass sich der eingestellte PDBT-Film nicht zu lange in der Leitsalzlösung befindet. Im Prinzip handelt es sich bei dieser Anordnung um ein elektrochemisches Element, wobei sich eine Spannung zwischen den beiden Elektroden aufbaut. Da sich das System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, wird sich das Gleichgewichtspotential des PDBT-Films solange ändern, bis eben dieser erreicht ist.

Allgemein kann beobachtet werden, dass sich das zunächst in der Lösung eingestellte Potential durch das Entfernen aus dieser Lösung, das Waschen und Trocknen der Filme verändert. Prinzipiell konnten unter Verwendung des polymeren Anions PSS auf diese Weise PDBT-Filme mit einem Gleichgewichtspotential zwischen -0.3 V und max. +0.5 V vs. Ag/AgCl hergestellt werden, was Austrittsarbeiten zwischen 4.5 eV und max. 5.3 eV entspricht.

4.3. Untersuchung einfacher löcherleitender Systeme

Um die Auswirkungen der unterschiedlichen Austrittsarbeiten von PDBT-Anoden überprüfen zu können, benötigt man Systeme, deren Diodenkennlinien ausschließlich von den injizierten Löchern abhängig sind, die also unipolaren Lochstromtransport aufweisen. Eine Beeinflussung der Kennlinie durch Elektronen muss ausgeschlossen bzw. vernachlässigbar klein sein. Als einfache löcherleitende Systeme eignen sich molekular dotierte Polymere aufgrund der sehr variabel einstellbaren Eigenschaften. So lässt sich der Einfluss auf Ladungsträgerinjektion und Stromtransport durch die Variation der Dotierungsmoleküle und deren Konzentration sehr einfach und bequem studieren.

Im Folgenden soll TPD in einer Polycarbonatmatrix als löcherleitendes Modellsystem dienen. Zunächst werden die löcherleitenden Eigenschaften dieses Systems in *Kapitel 4.3.1* vorge-

stellt. In den darauffolgenden Kapiteln wird dann gezeigt, dass mit ITO als Anode dieses und ähnliche Systeme prinzipiell injektionslimitierten Stromtransport aufweisen (*Kapitel 4.3.2*) und darauf die in *Kapitel 3.1* vorgestellten Injektionsmodelle angewendet werden können (*Kapitel 4.3.3*). Mit den gewonnen Erkenntnissen kann in *Kapitel 4.3.4* belegt werden, dass das elektrochemische Gleichgewichtspotential von PDBT tatsächlich mit der Austrittsarbeit korreliert ist, und somit die Lochinjektionsbarriere für das TPD/PC-System mit zunehmendem Gleichgewichtspotential verringert werden kann. Damit einhergehend lässt sich ein Übergang von injektions- zu raumladungslimitiertem Stromtransport beobachten.

4.3.1. Löcherbeweglichkeiten von TPD in einer Polycarbonatmatrix

Erste genaue Untersuchungen an dem System TPD in PC gehen auf Stolka und Mitarbeiter zurück [80]. Sie untersuchten die Löcherbeweglichkeiten in Abhängigkeit unterschiedlicher TPD-Konzentrationen mittels TOF-Messungen. Dabei stellten sie fest, dass die Mobilität wie für organische Systeme üblich stark temperatur- und feldabhängig ist. Die Ergebnisse aus dieser Arbeit bezüglich der Konzentrations- und Feldabhängigkeit der Mobilität sind in *Abbildung 4.15* dargestellt.

Die Abhängigkeit der Mobilität von der TPD-Konzentration (*Abbildung 4.15a*) konnten sie in einem Bereich von ca. 10 bis 80 Gew.-% mit Hilfe von *Gleichung (3.23)* beschreiben, lediglich für reine TPD-Proben traten Abweichungen auf. Dabei wurde ein einfacher geometrischer Zusammenhang zwischen der Konzentration und dem Abstand der TPD-Moleküle mit

$$\rho = \left(\frac{M_{TPD}}{N_A d} \frac{m_{TPD} + m_{PC}}{m_{TPD}} \right)^{1/3}, \tag{4.2}$$

abgeschätzt, wobei M_{TPD} = 516 g/mol die molare Masse von TPD, m die jeweiligen Massen der beteiligten Komponenten und N_A die Avogadro-Konstante sind. Für die Dichte d wurde ein Wert von 1.2 g/cm^3 angenommen. Aus der Steigung der Geraden in *Abbildung 4.15a* konnte somit der Lokalisierungsradius ρ_0 mit 1.4Å bestimmt werden (vergl. *Gleichung (3.23)*).

Die Feldabhängigkeit der Mobilität (*Abbildung 4.15b*) wurde in der Art gedeutet, dass für kleine Feldstärken keine, für große Felder dagegen eine exponentielle Abhängigkeit besteht. Diese Interpretation steht allerdings im Widerspruch zu neueren Arbeiten an TPD dotierten Polycarbonat- bzw. aufgedampften amorphen TPD-Schichten, die für die Mobilität eine Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke gemäß der empirischen Beziehung von Gill (*Gleichung(3.24)*) bzw. dem auf Monte-Carlo-Simulationen basierenden Zusammenhang (*Gleichung (3.33)*) beobachteten [87, 125, 126]. Diese Diskrepanz der unterschiedlichen Interpretationen der Feldabhängigkeit lässt sich v. a. auf den Umstand zurückführen, dass die Untersuchungen nur in einem kleinen Feldstärkenbereich durchgeführt wurden.

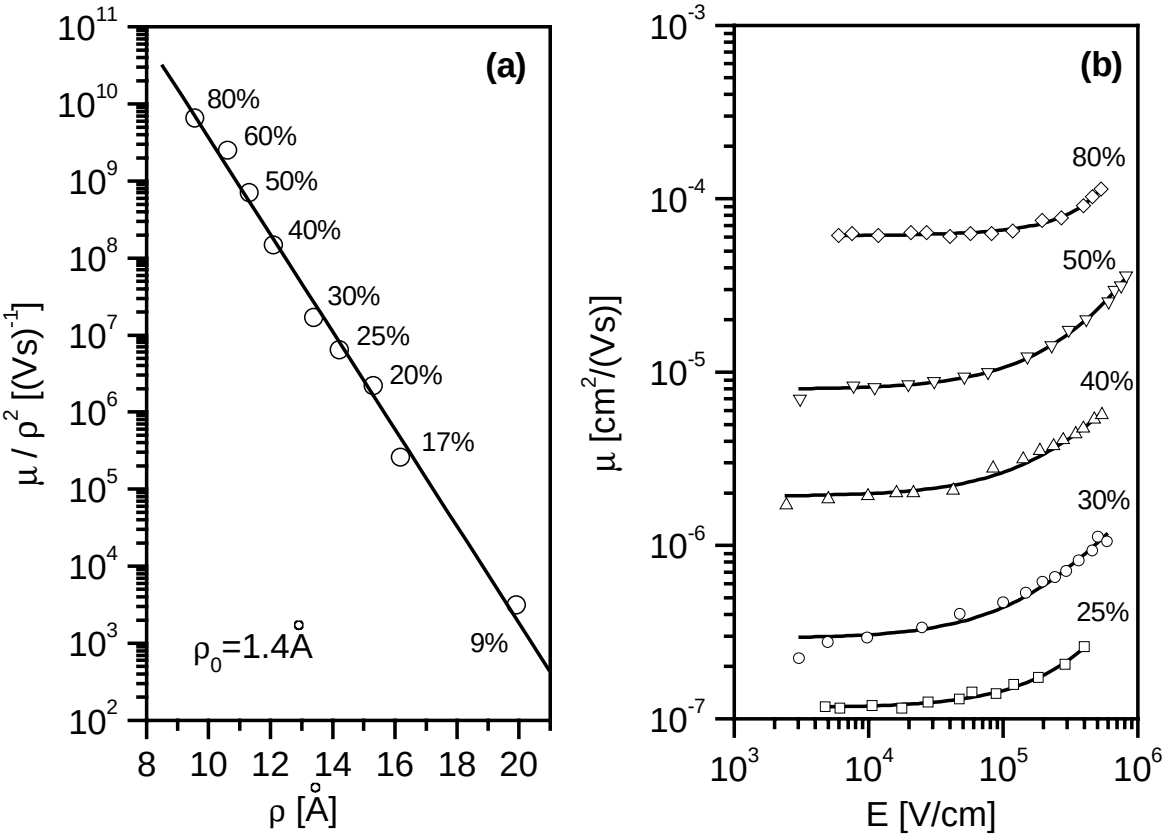


Abbildung 4.15: (a) μ/ρ^2 vs. ρ (vergl. Gleichung (3.23): dabei wurde für μ die Mobilität bei niedrigen Feldstärken aus (b) verwendet, ρ ist der Abstand der TPD-Moleküle) und (b) Abhängigkeit der Mobilität von der elektrischen Feldstärke [80] (auf die Daten der reinen TPD-Probe, die in der Originalliteratur ebenfalls dargestellt sind, wurde verzichtet).

TOF-Messungen werden in der Regel an sehr dicken Proben (die Dicke beträgt typischerweise einige μm) durchgeführt, was zur Folge hat, dass der untersuchte Bereich sich auf relativ geringe Feldstärken beschränkt. Um das Verhalten der Ladungsträgerbeweglichkeit für höhere Feldstärken, die üblicherweise bei OLED-Untersuchungen auftreten, beschreiben zu können, soll an dieser Stelle mit Hilfe der Daten aus der Arbeit von Stolka et al. [80] eine Abschätzung getroffen werden. Dazu werden die Messwerte aus *Abbildung 4.15b* durch eine Feldabhängigkeit gemäß *Gleichung (3.33)* ausgewertet. Vernachlässigt man die Unordnungsparameter, betrachtet lediglich den Feldstärketerm und fasst alle Parameter zur Konstante B zusammen, so kann für *Gleichung (3.33)* vereinfacht geschrieben werden:

$$\mu(E) = \mu_0 \exp\left(BE^{1/2}\right) \tag{4.3}$$

Wie man in *Abbildung 4.16* erkennt, können die Daten in einer logarithmischen Auftragung der Mobilität μ gegen $E^{1/2}$ sehr gut linear gefittet werden. Aus der Steigung der Geraden erhält man für jede Konzentration die Konstante B, für die sich ein Mittelwert von $1.8 \cdot 10^{-3}$ $(cm/V)^{1/2}$ ergibt. Zusammen mit den Werten der Nullfeldsmobilitäten für die Konzentrationen aus *Abbildung 4.15a* kann dann die jeweilige Feldstärkenabhängigkeit berechnet werden.

Generell ist die Mobilität von Ladungsträgern in molekular dotierten Polymersystemen aber nicht nur vom Abstand der Moleküle, der Temperatur und der Feldstärke abhängig, sondern darüber hinaus auch von der Polymermatrix. So sind die Löcher in einer Mischung aus TPD und Polystyrol bei gleicher Konzentration um ca. ein bis zwei Größenordnungen beweglicher, als in einer Polycarbonatmatrix [126, 127]. Der drastische Unterschied der Mobilitäten wird dabei hauptsächlich auf eine unterschiedliche Aktivierungsenergie beim Ladungsträgertransport und auf eine verschieden gute Löslichkeit der TPD-Moleküle in der Polymermatrix zurückgeführt.

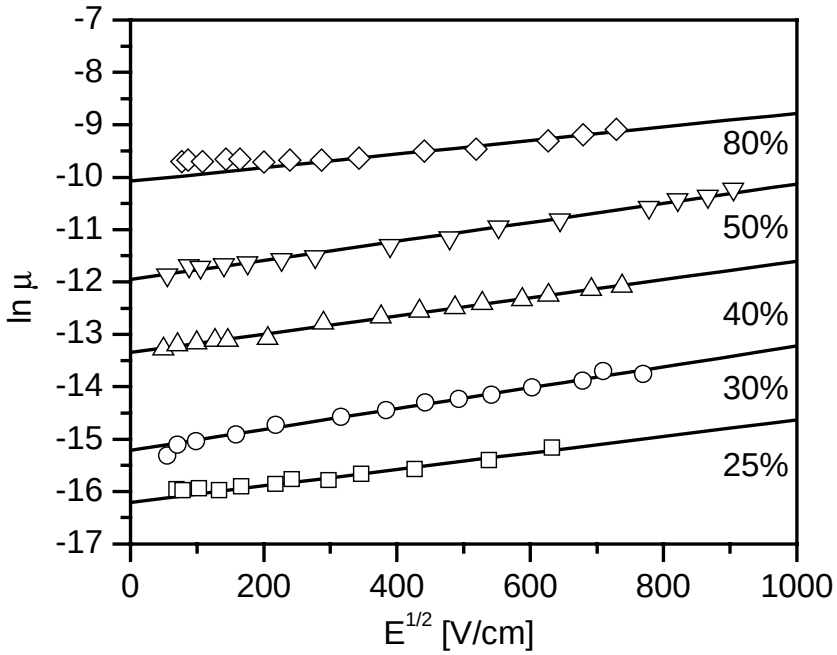


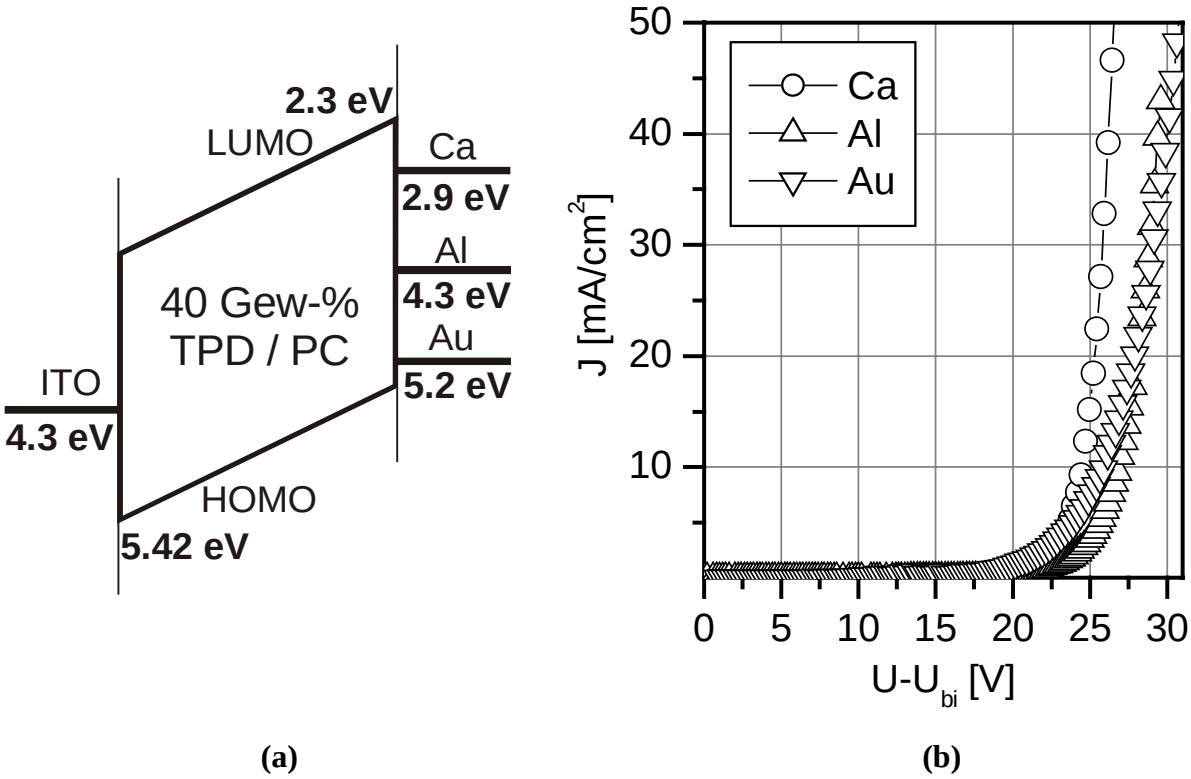
Abbildung 4.16: Logarithmische Auftragung der Mobilitäten μ aus Abbildung 4.15b für die angegebenen TPD-Konzentrationen gegen $E^{1/2}$. Aus der Steigung erhält man den Parameter B (Gleichung (4.3)*).*

4.3.2. ITO als Injektionskontakt

Zunächst soll für die Injektion von Löchern ITO als Kontaktmaterial verwendet werden, um die Einflüsse verschiedener Kathodenmetalle, Änderungen der Dicke der Polymerschicht, Variationen der TPD-Konzentration und Modifikationen des Lochleiters auf die resultierenden Strom-Spannungs-Kennlinien zu untersuchen.

4.3.2.1. Einfluss unterschiedlicher Kathodenmetalle

Um den Einfluss verschiedener Kathodenmetalle auf die Strom-Spannungs-Kennlinie zu untersuchen, wurden Systeme bestehend aus einer ca. 120 nm dicken TPD/PC (40 Gew.-%) Schicht hergestellt, wobei als Anode ITO diente. Als Gegenelektrode wurden die Metalle Ca, Al und Au aufgedampft. Wie aus *Abbildung 4.17a* ersichtlich ist, kann durch die Verwendung dieser Metalle die Injektionsbarriere der Elektronen systematisch variiert werden. Dabei besteht für Al und Au eine wesentlich höhere, für Ca dagegen eine kleinere Energiebarriere zwischen ihrer Austrittsarbeit und dem LUMO von TPD, als zwischen der Fermi-Kante von ITO und dem HOMO.



(a) **(b)**

Abbildung 4.17: TPD/PC-System (40 Gew.-%, d=120 nm) mit unipolarem Lochtransport: ITO wurde verwendet als Anode, Ca, Al und Au dienten als Kathodenmetallen (a) Energiediagramm (b) Strom-Spannungs-Kennlinien unter Berücksichtigung des internen Potentials aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Anode und Kathode.

Die Energie des HOMOs von TPD wurde durch cyclovoltammetrische Messung in Lösung zu 5.42 eV bestimmt (vergl. experimenteller Teil, *Kapitel 6.3*) und stimmt damit sehr gut mit den Literaturwerten aus UPS-Messungen überein, die zwischen 5.34 eV [128] und 5.5 eV [129, 130] schwanken. Die Austrittsarbeit von ITO wurde an der Universität Würzburg mittels UPS zu 4.3 eV bestimmt. Die Austrittsarbeiten der verwendeten Metalle entstammen der Literatur [131]. Der Wert für das LUMO-Niveau wurde ebenfalls der Literatur entnommen [128].

Die Diodenkennlinien in *Abbildung 4.17b* sind in Durchlassrichtung aufgenommen worden, d. h. der ITO-Kontakt wurde positiv gepolt. Für einen besseren Vergleich zwischen den Injektionsmetallen, wurde die Spannung durch das interne Potential berichtigt, das durch den Unterschied der Austrittsarbeiten von Anode und Kathode entsteht (vergl. *Kapitel 3.4*). Für Al und Au als Kathode resultieren die Kennlinien aufgrund der wesentlich größeren Elektronenbarriere ausschließlich aus dem Strom der injizierten Löcher und fallen trotz der sehr unterschiedlichen Austrittsarbeit zusammen. Für Ca dagegen zeigt die Diodenkennlinie einen deutlich steileren Anstieg. Obwohl für die Injektion der Elektronen eine wesentlich kleineren Barriere besteht als für die Lochinjektion, resultiert die Strom-Spannungs-Kennlinie, wenn auch nicht mehr ausschließlich, dennoch hauptsächlich aus der Dichte der injizierten Löcher. Das liegt daran, dass zwar die Elektronenbarriere niedriger ist, aber die Leitfähigkeit der Elektronen um ein Vielfaches geringer als die der Löcher ist. Ausserdem muss davon ausgegangen werden, dass die injizierten Elektronen hauptsächlich durch Fallenzuständen in der Nähe der Elektrode festgehalten werden, wodurch sich ein Raumladungsfeld aufbaut, welches eine wei-

tere Injektion von Elektronen verhindert. Elektrolumineszenz konnte in diesem Fall nicht detektiert werden.

Für die weiteren Untersuchungen an unipolaren Lochsystemen wird hauptsächlich Al als Gegenelektrode verwendet, da dann die Injektion von Elektronen vernachlässigbar klein ist. Im Vergleich zu Au lassen sich Al-Elektroden wesentlich einfacher herstellen, da Au beim Aufdampfprozess eine Tendenz aufweist, in die Polymerschichten einzudiffundieren und somit Kurzschlüsse zu verursachen.

4.3.2.2. Schichtdickenabhängigkeit

Für die Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit wurden TPD/PC-Schichten mit 50 Gew.-% hergestellt, deren Dicke im Bereich von ca. 35 nm bis 350 nm variiert wurden. Wie man in *Abbildung 4.18a* erkennen kann, ist die Stromdichte stark von der Schichtdicke abhängig. Bei zu dünnen Schichten (d < 50 nm) traten allerdings Kurzschlüsse auf, was vermutlich an der Oberflächenbeschaffenheit der zur Verfügung stehenden ITO-Substrate lag. Die darauf befindlichen ca. 35 nm hohen ITO-Spitzen (vergl. *Abbildung 4.3*) führen zu einer lokalen, extrem hohen Feldverteilung oder sogar zu einer Durchkontaktierung bis zur Gegenelektrode.

Trägt man die Stromdichte gegen die Feldstärke auf (*Abbildung 4.18b*), so fallen die Diodenkennlinien zusammen. D. h. die Stromdichte ist nicht von der angelegten Spannung, sondern von der Feldstärke abhängig. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Stromdichte injektionslimitiert ist und nicht vom Stromtransport durch die TPD/PC-Schicht begrenzt wird.

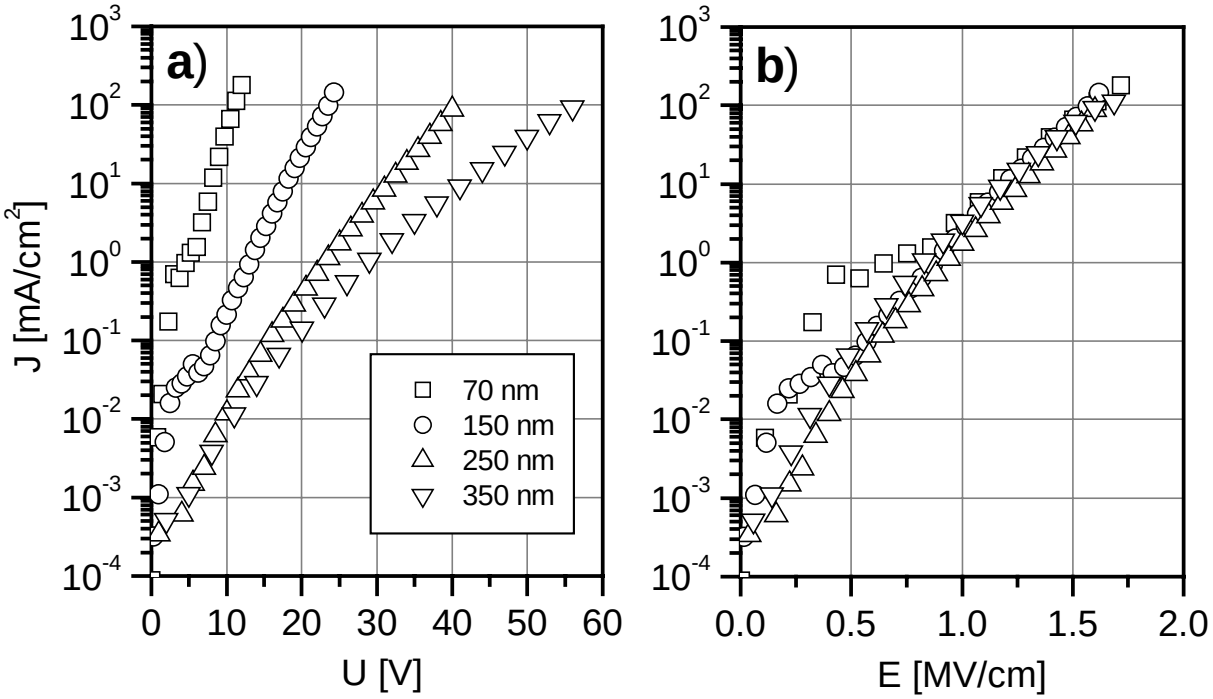


Abbildung 4.18: Diodenkennlinien des löcherleitenden Systems TPD/PC (50 Gew.-%; ITO-Anode, Al-Kathode) in Abhängigkeit von der Schichtdicke; Stromdichte vs. (a) Spannung, (b) Feldstärke.

Auffällig sind die Stromanomalien im unteren Spannungs- bzw. Feldstärkenbereich. Diese werden nur für dünnere Schichten bis ca. 250 nm beobachtet, nicht aber bei sehr dicken Filmen oder bei ITO-Substraten, die mit PDBT beschichtet sind (ist hier nicht gezeigt), so dass diese Erscheinung vermutlich wiederum auf die vorhandenen ITO-Spitzen auf dem Substrat zurückzuführen ist. Solche Stromanomalien werden bei OLEDs relativ häufig beobachtet, für deren Auftreten konnte allerdings bisher noch keine schlüssige Erklärung gefunden werden. Als mögliche Ursache werden lokale Strompfade bzw. Kurzschlusspfade angeführt, die zu einem chaotischen Stromverhalten führen [132].

4.3.2.3. Konzentrationsabhängigkeit

Der Ladungstransport von TPD in einer Polymermatrix findet durch Hüpfprozesse zwischen benachbarten Molekülen statt. Eine Verringerung der TPD-Konzentration hat demnach zur Folge, dass durch den vergrößerten Abstand die Mobilität der Löcher drastisch abnimmt. Verringert man die Konzentration von 50 auf 10 Gew.-%, was nicht einmal einer Verdoppelung des Abstands von 11.3 auf 19.2 Å entspricht, so nimmt die Mobilität immerhin um über vier Größenordnungen ab [80] (vergl. *Abbildung 4.15*).

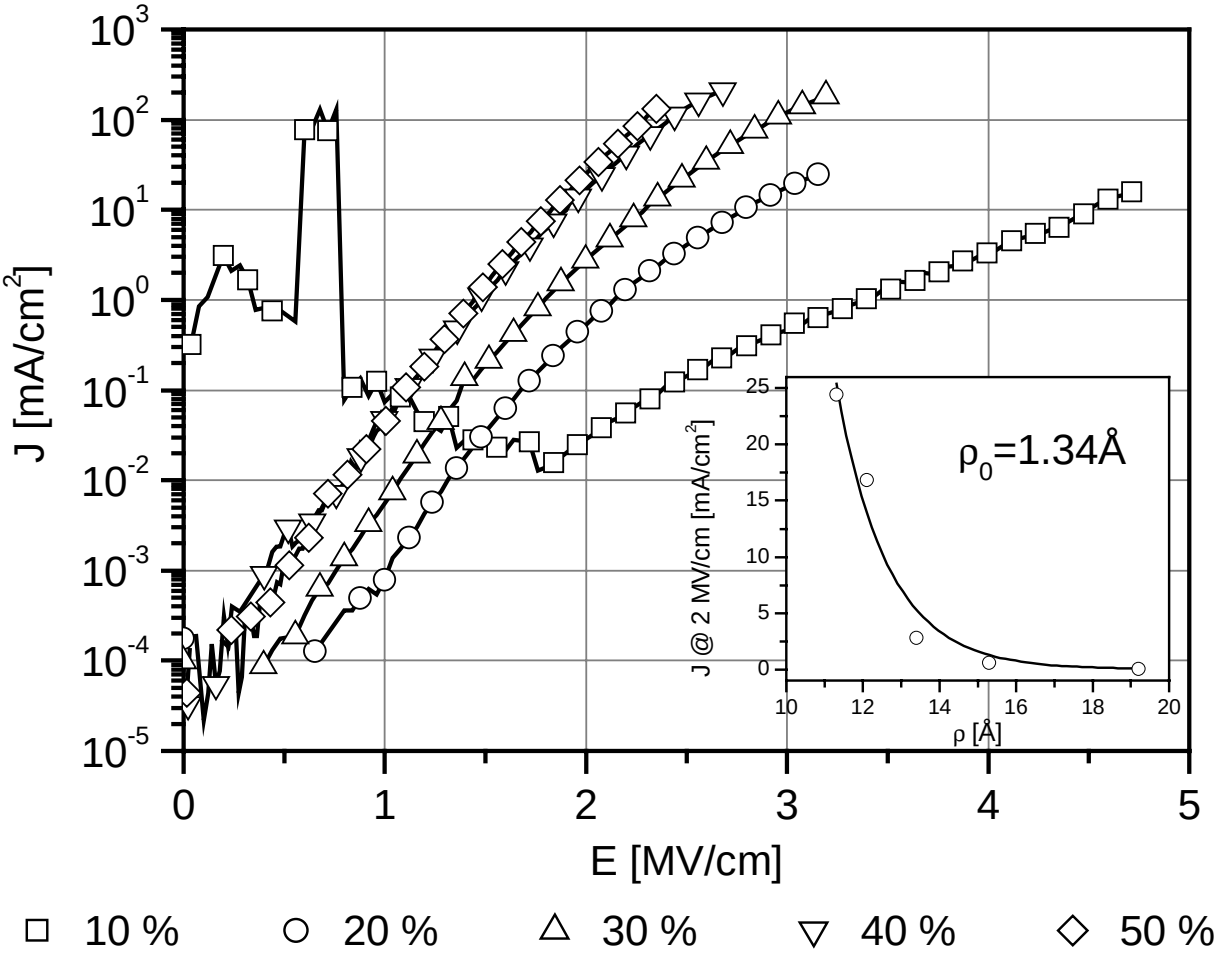


Abbildung 4.19: Diodenkennlinien des Systems TPD/PC (d=120nm; ITO-Anode, Au-Kathode) für verschiedene TPD-Konzentrationen (in Gew.-%); Inset: Stromdichte bei einer Feldstärke von 2 MV/cm in Abhängigkeit vom Abstand der TPD-Moleküle in der PC-Matrix.

Wie man in *Abbildung 4.19* erkennen kann, hängen auch die Strom-Spannungs-Kennlinien stark von der TPD-Konzentration ab (die Abweichung der Kennlinie mit 10 Gew.-% vom normalen Stromverlauf ist auf die schon angesprochenen Stromanomalien zurückzuführen). Ausgehend von 50 Gew.-% nimmt die Stromdichte bei konstanter Feldstärke mit abnehmender Konzentration bzw. zunehmendem Abstand exponentiell ab, wie man auch dem Inset aus *Abbildung 4.19* entnehmen kann. Der daraus ermittelte Wert von 1.34 Å für den exponentiellen Abklingparameter entspricht dabei dem Lokalisierungsradius ρ_0, den Stolka und Mitarbeiter ermittelt haben [80]. Allerdings kann die Abhängigkeit der Stromdichte von der TPD-Konzentration nicht durch die unterschiedlichen Löcherbeweglichkeiten erklärt werden. Zum einen ist die Stromdichte aufgrund der großen Energiebarriere zwischen ITO und dem HOMO von TPD injektionslimitiert. Wie anhand des vorherigen Kapitels klargeworden ist, hat die Dicke und damit der Stromtransport durch den TPD/PC-Film keinen signifikanten Einfluss auf die Kennlinie. Zum anderen befindet man sich bei diesen Stromdichten, zumindest für die größeren Konzentrationen, noch weit unterhalb des theoretisch möglichen Raumladungslimits.

Die beobachtete Abhängigkeit der Stromdichte von der TPD-Konzentration muss also mit der Ladungsträgerinjektion in Zusammenhang stehen. An einem ähnlichen System, das aus einer Mischung von 25 Gew.-% TPD und 25 Gew.-% AlQ_3 in PC bestand, konnte dieser Sachverhalt schon gezeigt werden [133]. Dabei gehen die Autoren davon aus, dass die Injektion durch Tunneln durch die Energiebarriere stattfindet und die resultierende Stromdichte direkt proportional zur Injektionswahrscheinlichkeit P_i ist, die exponentiell vom Abstand ρ der TPD-Moleküle von der Elektrode abhängt:

$$P_i = exp\left(-\frac{\rho}{\rho_{i0}}\right) \tag{4.4}$$

Der kritische Abstand ρ_{i0} ist dabei abhängig von der Höhe der Injektionsbarriere ϕ, und wird gemäß der Tunneltheorie durch folgende Gleichung gegeben:

$$\rho_{i0} = \frac{h}{4\pi\left(2m^*\phi\right)^{1/2}} \tag{4.5}$$

Im Fall von ITO-TPD entspricht die Barriere $\phi \approx 1.1$ eV (vergl. *Abbildung 4.17a*), und damit errechnet sich $\rho_{i0}=1.1$ Å unter der Annahme, dass m^* die freie Elektronenmasse ist. Dieser Wert ist nahezu identisch mit dem Lokalisierungsradius $\rho_0=1.4$ Å von TPD/PC und dem Wert von 1.34 Å, der sich aus dem Inset von *Abbildung 4.19* ergibt. D. h. also, für die Übertragung der Ladungsträger von der Elektrode auf die TPD Moleküle ist in erster Näherung der gleiche Mechanismus wie beim Transport von zwei benachbarten Molekülen in der TPD/PC-Schicht gültig. Die Injektion der Löcher ist deshalb von der Konzentration der TPD-Moleküle abhängig, da sich damit der Abstand von der Elektrode ändert. Setzt man den experimentell bestimmten Wert mit 1.34 Å für ρ_{i0} in *Gleichung (4.5)* ein, kann man anders herum die effektive Barrierenhöhe $\phi_{eff}=0.53$ eV berechnen, die nur halb so groß ist, wie die, die sich aus der Differenz der Austrittsarbeit von ITO und der Energie des HOMOs mit ca. 1.1 eV ergibt.

Für die Stromdichte erhält man in Abhängigkeit vom Abstand ρ der TPD-Moleküle von der Elektrode [133]:

$$J \propto \rho^{-2}\, exp\left(-Q\rho\right) \tag{4.6}$$

mit

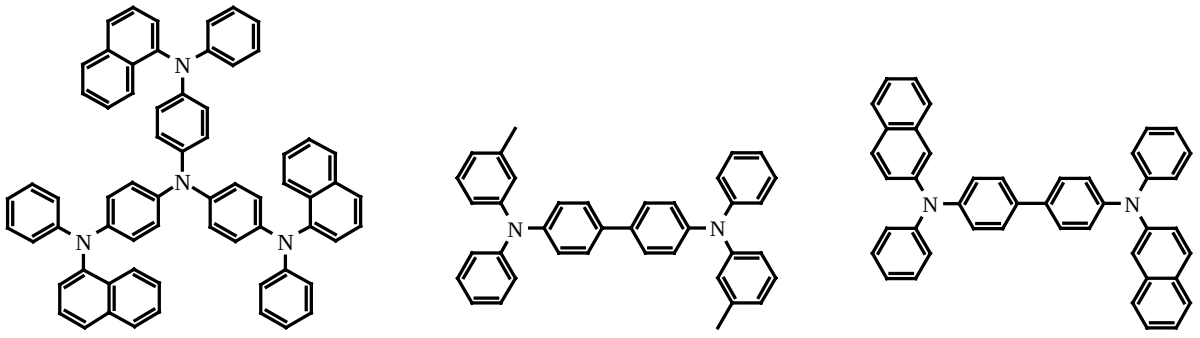
$$Q = \frac{qE}{kT} + \frac{1}{\rho_{i0}}. \tag{4.7}$$

Damit lässt sich auch die Beobachtung erklären, dass sich die Diodenkennlinien mit abnehmender TPD-Konzentration zu höheren Feldstärken verschieben (*Abbildung 4.19*), da zum Erreichen der gleichen Stromdichte ein höheres Feld benötigt wird.

4.3.2.4. Variation des Lochleiters

Durch Verwendung verschiedener Lochleiter mit unterschiedlichen HOMO-Niveaus kann bei gleichbleibendem Injektionskontakt die Injektionsbarriere systematisch variiert werden. Dazu wurden die in *Abbildung 4.20* dargestellten Moleküle zu jeweils 50 Gew. % in eine Polycarbonatmatrix eingemischt.

Die in *Abbildung 4.21a* angegebenen HOMO-Niveaus wurden durch CV-Messungen in Lösung ermittelt (vergl. experimenteller Teil, *Kapitel 6.3*). Es wird deutlich, dass die Energie des HOMO-Niveaus und damit auch die Injektionsbarriere ausgehend vom sternförmigen 1-NaphDATA über TPD zu β-NPD zunimmt. Wird die Stromdichte durch die Löcherinjektion limitiert, so ist eine starke Abhängigkeit der Diodenkennlinie von der Höhe der Potentialbarriere zu erwarten.



1-NaphDATA TPD β–NPD

*Abbildung 4.20: Molekulare Strukturen der verwendeten Lochleiter: 4,4',4''-Tris(N-(1-naphthyl)-N-phenylamino)-triphenylamin (**1-NaphDATA**), N,N'-Di(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-benzidin (**TPD**), N,N'-Di(2-naphthyl)-N,N'-diphenyl-benzidin (**β-NPD**).*

Die Diodenkennlinien für die verschiedenen Lochleiter/PC-Systeme sind in *Abbildung 4.21b* gezeigt. Wie man deutlich erkennt, verschieben sich tatsächlich die Diodenkennlinien mit zunehmender Injektionsbarriere zu höheren Feldstärken und damit verbunden skaliert auch die Stromdichte bei konstanter Feldstärke. So nimmt im Vergleich zu β-NPD bei einer Feldstärke von beispielsweise 1MV/cm die Stromdichte für 1-NaphDATA um fast drei Größenordungen zu, wobei sich die Injektionsbarriere nicht einmal halbiert. Die Abweichungen vom normalen Verlauf der Diodenkennlinie für TPD und β-NPD für niedrige Feldstärken sind durch die schon angesprochenen Stromanomalien bedingt.

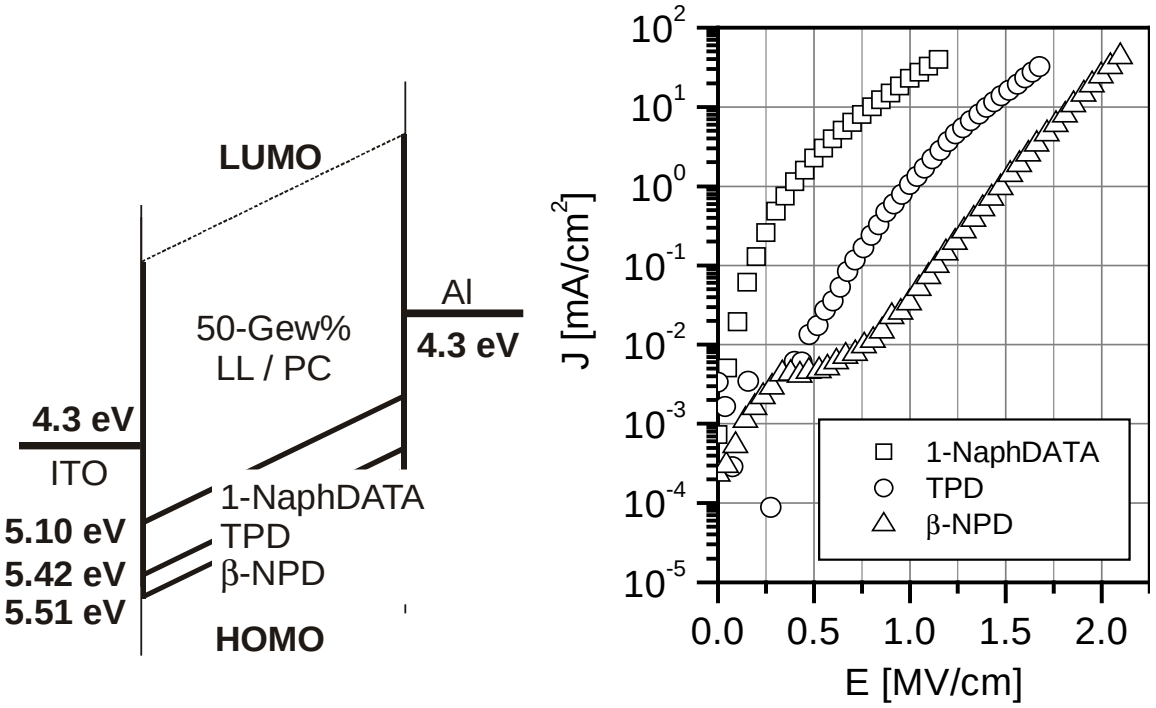


Abbildung 4.21: Verschiedene Lochleiter/PC-Systeme (50 Gew.-% LL, d≈100 nm, ITO-Anode, Al-Kathode (a) schematisches Energiediagramm, (b) Stromdichte-Feldstärke-Kennlinien.

4.3.3. Anwendung der Injektionsmodelle

Wie aus den vorangegangenen Kapiteln deutlich wurde, kann man durch die Wahl des Lochleiters und dessen Konzentration die Injektion von Löchern in die Polymerschicht sehr variabel modulieren. Es wurde ebenfalls deutlich, dass aufgrund der hohen rechnerischen Energiebarriere für die Injektion der Löcher die resultierende Stromdichte injektionslimitiert ist. In diesem Abschnitt sollen die in *Kapitel 3* in Bezug auf die Injektion von Ladungsträgern vorgestellten und im OLED-Bereich häufig verwendeten Modelle exemplarisch auf das löcherleitende System 50 Gew.-% TPD in PC angewendet und die daraus resultierenden Energiebarrieren berechnet werden. Dazu wurden Schichten mit einer Dicke von 240 nm auf ITO-Substraten hergestellt und als Gegenelektrode Al verwendet, so dass von einem System mit unipolarem Lochstrom ausgegangen werden kann. Zur genauen Berechnung der Energiebarrieren muss, wie in *Kapitel* 3.4 besprochen wurde, prinzipiell das interne Potential berücksichtigt werden. Für dieses System mit ITO- und Al-Elektrode ist das interne Potential aufgrund der identischen Austrittsarbeiten (vergl. z. B. *Abbildung 4.21*) allerdings zu vernachlässigen und wird deshalb im Folgenden nicht explizit erwähnt. An diesem System wurden temperaturabhängige Messungen durchgeführt, um darüber hinaus auch den Einfluss der Temperatur auf Injektion und Transport der Ladungsträger studieren zu können. Dazu wurden Strom-Spannungs-Kennlinien im Bereich von ca. 200 K bis 300 K aufgenommen, wobei die Temperatur in Stufen von 10 K verändert wurde.

Wie man in *Abbildung 4.22* erkennt, weisen die Strom-Spannungs-Kennlinien dieses Systems eine deutliche Temperaturabhängigkeit auf. Für eine konstante Spannung hängt die Stromdichte linear von der Temperatur ab, was im Inset für den mittleren Spannungsbereich dargestellt ist. Dabei ändert sich die Stromdichte im gemessenen Temperaturbereich um eine Grö-

ßenordnung von ca. 0.05 auf 0.5 mA/cm^2. Diese Temperaturabhängigkeit lässt auf eine thermische Aktivierung bei der Ladungsträgerinjektion schließen, wobei die Abhängigkeit für höhere Spannungen kleiner wird und deshalb von einem zusätzlichen Anteil durch Tunneln ausgegangen werden muss.

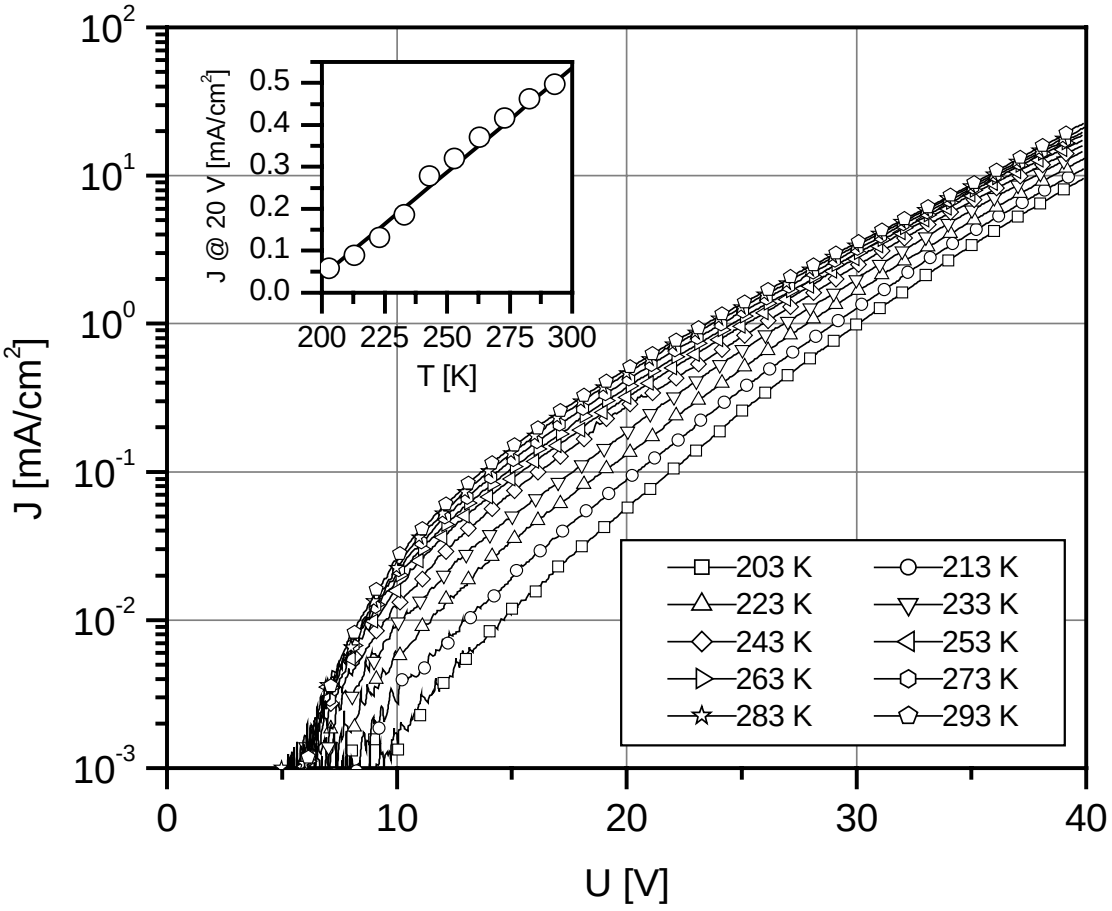


Abbildung 4.22: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien für verschiedene Temperaturen für das System TPD/PC (50-Gew.%) mit einer Dicke von 240 nm, ITO-, Al-Elektrode. Inset: Stromdichte bei einer Spannung von 20 V vs. Temperatur.

4.3.3.1. Tunnelinjektion

Eine Anwendung der Tunnelinjektions-Theorie, die in Kapitel 3.1.3 beschrieben worden ist, auf die erhaltenen Messdaten, kann mit dem einfachen und im OLED-Bereich häufig angewendeten Modell nach Fowler-Nordheim (FN) *Gleichung (3.20)* oder gemäß *Gleichung (3.21)* durchgeführt werden. Die zweite Methode stellt die allgemeinere Variante zur Beschreibung der Tunnelinjektion dar, ist aber aufgrund des Sinus-Terms schwieriger an die Messdaten anzufitten. Erstmalig im OLED-Bereich wurde dieses Modell von Koehler und Hümmelgen für die Polymere PPV und DO-PPV angewendet [78].

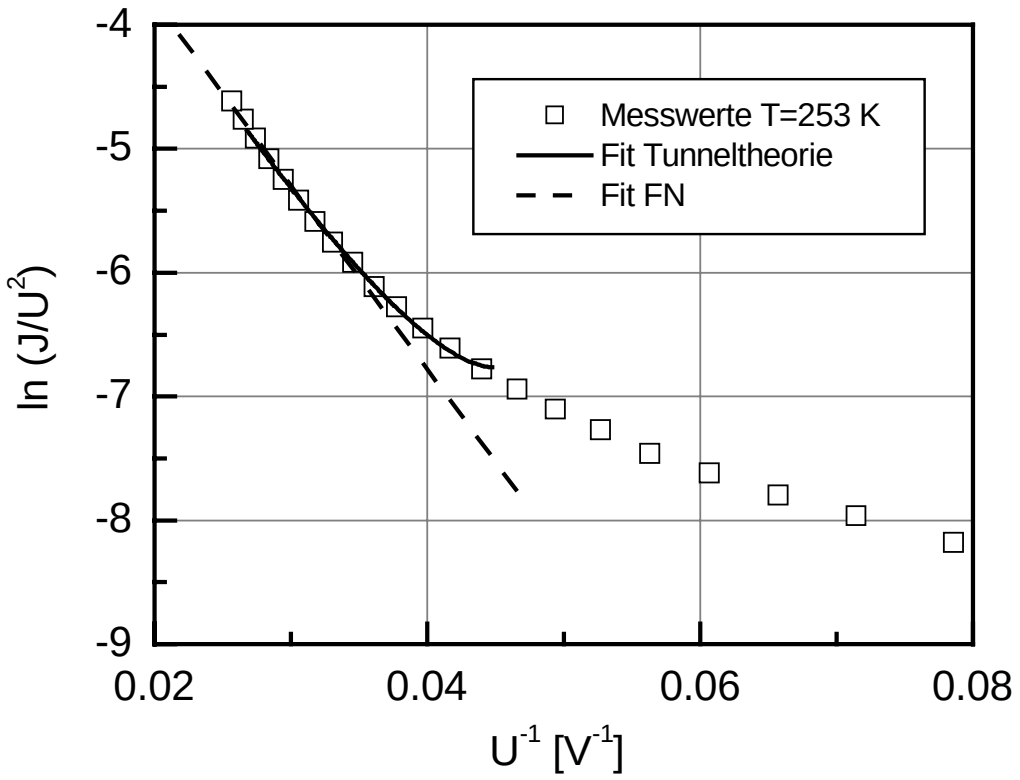


Abbildung 4.23: Vergleich der Messdaten für T=253 K aus Abbildung 4.22 mit den Fits für die Ladungsträgerinjektion durch Tunneln gemäß der Fowler-Nordheim-Theorie nach Gleichung (3.20) *und der allgemeineren Tunneltheorie nach Gleichung* (3.21)*.*

In *Abbildung 4.23* sind die Messdaten für eine Temperatur von 253 K aus *Abbildung 4.22* in der für die Tunneltheorie üblichen Auftragung $\ln(J/U^2)$ gegen 1/U dargestellt, in der sich im Falle einer Injektion, die ausschließlich durch Tunneln durch eine dreieckige Potentialbarriere erfolgt, für das FN-Modell ein linearer Verlauf ergeben sollte (vergl. *Gleichung (3.20)*). Wie man erkennen kann, trifft dies aber nur für den kleinen Bereich sehr hoher Spannungen zu, und schon ab einer Spannung von ca. 28 V ($1/U = 0.036\ V^{-1}$) ergibt sich eine deutliche Abweichung vom linearen Verhalten. Durch Verwendung des allgemeineren Modells für die Tunnelinjektion (vergl. *Gleichung (3.21)*) können die Messdaten über einen größeren Bereich richtig beschrieben werden. Die Abweichung für kleinere Spannungen ist hierbei vermutlich auf die Schwierigkeit des Sinus-Terms beim Fitten zurückzuführen, da dieser kein monotones Verhalten zeigt.

In der Auftragung $\ln(J/U^2)$ gegen 1/U ergibt sich für *Gleichung (3.20)*[1] folgender Zusammenhang

$$ln\left(\frac{J}{U^2}\right) = -\frac{8\pi d\left(2m^*\right)^{1/2}\left(\phi_B^0\right)^{3/2}}{3qh}\frac{1}{U} + ln\left(\frac{q^3}{8\pi hd^2\phi_B^0}\right), \tag{4.8}$$

[1] E wird dabei durch U/d ersetzt

so dass man für den FN-Fall aus der Geradensteigung die Barrierenhöhe ϕ_B^0 mit einem Wert von 0.19 eV erhält. Aus dem Achsenabschnitt ergeben sich für die Barriere keine sinnvollen Werte.

Mithilfe des allgemeineren Modells kann ebenfalls die Barriere ϕ_B^0 berechnet werden, wobei hier der Sachverhalt etwas komplizierter ist. Fasst man alle Konstanten in *Gleichung (3.21)*[1] zusammen, so erhält man folgende vereinfachte Form:

$$J = exp\left(-\frac{P_1}{U}\right) P_2 U \ \ sin^{-1}\left(\frac{P_3}{U}\right) \tag{4.9}$$

mit

$$P_1 = \frac{8\pi\, d\left(2m^*\right)^{1/2}\left(\phi_B^0\right)^{3/2}}{3qh},\ P_2 = \frac{q^2\pi kT}{d\ h^2}\left(\frac{m^*}{2\phi_B^0}\right)^{1/2},\ P_3 = \frac{4\pi^2 d(2m^*)^{1/2}\left(\phi_B^0\right)^{1/2} kT}{qh}. \tag{4.10}$$

In der Auftragung $\ln(J/U^2)$ gegen 1/U erhält man durch den Zusammenhang

$$ln(\frac{J}{U^2}) = -P_1\frac{1}{U} + ln\left(P_2\frac{1}{U}\right) - ln\left[sin\left(P_3\frac{1}{U}\right)\right] \tag{4.11}$$

die drei Fit-Parameter P_1, P_2 und P_3. Damit lässt sich dann die Barrierenhöhe gemäß

$$\phi_B^0 = \frac{3}{2}\pi\ \ kT\frac{P_1}{P_3} \tag{4.12}$$

ausrechnen. In diesem Fall benötigt man nicht wie für die FN-Analyse die genaue Kenntnis der Probendicke d, so dass die Ungenauigkeit beim Bestimmen der Dicke der TPD-Schicht das erhaltene Ergebnis nicht beeinflusst.

Wie aus den *Gleichungen (3.20)* und *(3.21)* hervorgeht, geht in den FN-Formalismus die Temperatur nicht mit ein, während das allgemeinere Modell eine Temperaturabhängigkeit beschreiben kann. Für beide Modelle sind die Diodenkennlinien für die verschiedenen Temperaturen aus *Abbildung 4.22* in der üblichen Auftragung $\ln(J/U^2)$ gegen 1/U in *Abbildung 4.24a,b* dargestellt. Man erkennt im Falle des Fowler-Nordheim-Modells eine Abhängigkeit der Geradensteigung von der Temperatur. Die daraus errechnete Barriere hängt dabei linear von der Temperatur ab, was in *Abbildung 4.24c* dargestellt ist. Die Barriere variiert also in dem gemessenen Temperaturintervall um insgesamt 0.07 eV. Dieser Sachverhalt steht im Widerspruch zur Tunneltheorie, wonach die Höhe der Potentialbarriere von der Temperatur unabhängig ist und kann somit nicht erklärt werden. Im Gegensatz dazu errechnet sich für den gleichen Temperaturbereich bei Anwendung des allgemeineren Modells aus der Regressionsgeraden eine konstante Barriere von 0.32 eV (*Abbildung 4.24 d*).

In beiden Fällen erkennt man eine geringfügige Abweichung von der Linearität eine für hohe Temperaturen, was an einer zusätzlichen Injektion von Löchern durch thermische Aktivierung

liegen kann. Ein direkter Vergleich beider Theorien für 253 K (*Abbildung 4.23*) zeigt, dass die errechnete Barriere nach Fowler-Nordheim mit 0.19 eV wesentlich kleiner ist als die, die man nach der allgemeineren Variante erhält.

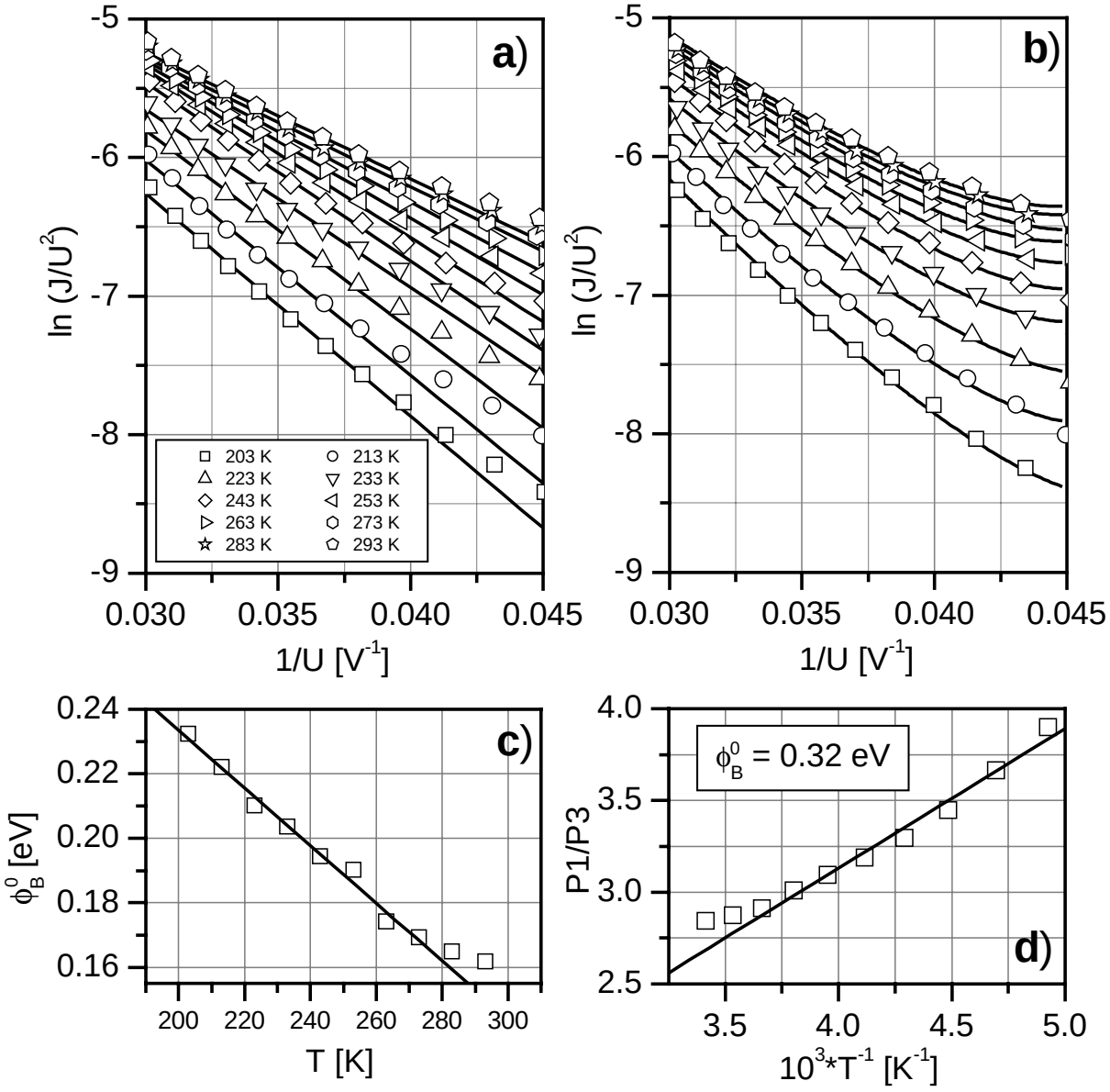


Abbildung 4.24: Stromdichte-Spannungs-Daten aus Abbildung 4.22 in der Auftragung ln(J/U²) gegen 1/U für verschiedenen Temperaturen für das löcherleitende System TPD/PC (50-Gew.%, d=240 nm, ITO-Anode, Al-Kathode); (a) Anwendung des Fowler-Nordheim-Modells gemäß Gleichung (3.20), (b) Anwendung des allgemeineren Modells gemäß Gleichung (3.21); Temperaturabhängigkeit (c) der ermittelten FN-Barrieren und (d) der erhaltenen P_1/P_3-Quotienten, wobei sich gemäß Gleichung (4.12*) aus der Regressionsgeraden eine Barriere von 0.32 eV ergibt.*

4.3.3.2. Feldunterstützte thermionische Emission (FTE)

Im Unterschied zum Tunneln, werden hierbei die Ladungsträger durch thermische Aktivierung über die Energiebarriere in die organische Schicht injiziert. In der Auftragung $\ln(J/U^{3/4})$ gegen $U^{1/2}$ ergibt sich bei Anwendbarkeit des Modells gemäß *Gleichung (3.19)* für die Diodenkennlinie eine Gerade. Wie man in *Abbildung 4.25a* erkennen kann, zeigt sich innerhalb des gemessenen Temperaturbereichs ein linearer Zusammenhang für den gesamten Spannungsbereich, so dass dieses Modell eine sehr gute Beschreibung für die Lochinjektion von ITO in das löcherleitende System TPD/PC darstellt. Lediglich im unteren Spannungsbereich ergeben sich Abweichungen aufgrund der begrenzten Genauigkeit der Strommessung, was allerdings nicht gezeigt ist.

Mithilfe dieses Formalismus lässt sich aus den Stromdichte-Spannungs-Kennlinien für verschiedene Temperaturen die Injektionsbarriere ermitteln[1] [134]. Fasst man alle Konstanten in *Gleichung (3.19)* zusammen und substituiert die Feldstärke E durch U/d, so lässt sich für diese Gleichung vereinfacht

$$J = C_1 U^{3/4} \exp\left(C_2 + C_3 U^{1/2}\right) \tag{4.13}$$

schreiben, wobei

$$C_1 = \mu N_0 \left(\frac{kT}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{4q\varepsilon_r\varepsilon_0}{d^3}\right)^{1/4} = D_1 T^{1/2},\ C_2 = -\frac{\phi_B^0}{kT} \text{ und } C_3 = \frac{\beta_{SC}}{d^{1/2}kT} \tag{4.14}$$

ist. In der Auftragung $\ln(J/U^{3/4})$ gegen $U^{1/2}$ ergibt sich dann folgende Geradengleichung:

$$\ln\left(\frac{J}{U^{3/4}}\right) = C_3 U^{1/2} + \ln\left(C_1\right) + C_2 \tag{4.15}$$

Im Achsenabschnitt A, den man für eine Gerade bei einer Temperatur aus *Abbildung 4.25a* erhält, ist die Barriere ϕ_B^0 enthalten:

$$A = \ln(C_1) + C_2 = \ln\left(D_1 T^{1/2}\right) - \frac{\phi_B^0}{kT} \tag{4.16}$$

Aus dieser Beziehung ergibt sich wiederum eine Geradengleichung der folgenden Form

$$\frac{1}{2}\ln(T) - A = \frac{\phi_B^0}{k}\frac{1}{T} - \ln(D_1), \tag{4.17}$$

---

[1] Diese Berechnung wird analog dem Vorgehen von Matsumura und Mitarbeitern durchgeführt, die allerdings die thermionische Emission von Ladungsträgern in ihr System mit der einfacheren *Gleichung (3.18)* beschreiben. Das hier untersuchte lochleitende System lässt sich allerdings wesentlich besser durch *Gleichung (3.19)* erfassen, da hier die Mobilität der Ladungsträger in der organischen Schicht mitberücksichtigt ist.

so dass bei einer Auftragung von 0.5ln(T)–A gegen 1/T (*Abbildung 4.25b*) aus der resultierenden Steigung B' schließlich die Barriere berechnet werden kann:

$$\phi_B^0 = kB' \tag{4.18}$$

Darüber hinaus lässt sich aus den Steigungen B der Geraden in *Abbildung 4.25a* die relative Dielektrizitätskonstante ε_r ermitteln. Setzt man β_{SC} gemäß *Gleichung (3.5)* für die Konstante C_3 aus *Gleichung (4.14)* ein, so erhält man:

$$B = C_3 = k^{-1}\left(\frac{q^3}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r d}\right)^{1/2}\frac{1}{T}. \tag{4.19}$$

Trägt man also B gegen 1/T auf, so erhält man ε_r aus der Steigung der Regressionsgeraden B'' (*Abbildung 4.25c*):

$$\varepsilon_r = \frac{q^3 k^2 B''^2}{4\pi\varepsilon_0 d} \quad . \tag{4.20}$$

Für die Injektion von Löchern vom ITO-Kontakt in das TPD/PC-System ergibt sich demnach eine Barriere von 0.28 eV. Für die relative Dielektrizitätskonstante der TPD/PC-Schicht lässt sich ein Wert von ε_r= 3.6 ermitteln, der sich im typischen Bereich für polymere Systeme bewegt [113].

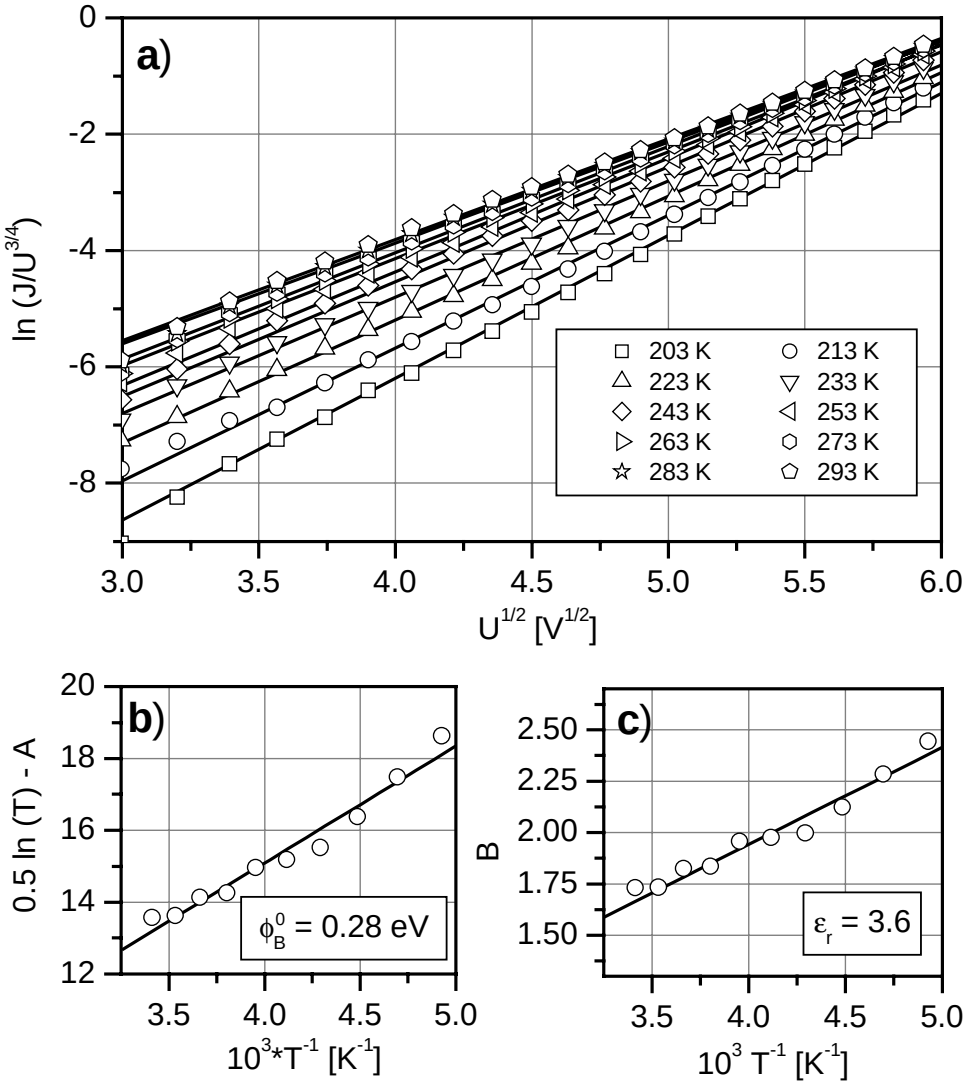


Abbildung 4.25: (a) Stromdichte-Spannungs-Daten aus Abbildung 4.22 in der Auftragung $ln(J/U^{3/4})$ gegen $U^{1/2}$ für verschiedene Temperaturen für das löcherleitende System TPD/PC (50-Gew.%, d=240 nm, ITO-Anode, Al-Kathode); (b) aus (a) erhaltenen Achsenabschnitte A in der Auftragung 0.5ln(T) - A vs. 1/T, woraus die Injektionsbarriere aus der Steigung B' der Geraden berechnet werden kann; (c) Auftragung der aus (a) erhaltenen Steigungen B gegen 1/T, wodurch aus Steigung B'' der Regressionsgeraden ε_r bestimmt werden kann.

Um darüber hinaus den Einfluss der TPD/PC-Filmdicke auf die erhaltene Barrierenhöhe zu untersuchen, wurden neben der 240 nm dicken Probe zwei weitere Filme unterschiedlicher Dicke untersucht. Dazu wurden temperaturabhängige Messungen der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien durchgeführt und gemäß der oben beschriebenen Prozedur ausgewertet. Wie man in *Abbildung 4.26* erkennen kann, ist die Geradensteigung für den 100 nm und 240 nm dicken Film annähernd gleich groß und dem zufolge ist auch die Barrierenhöhe ϕ_B^0 mit 0.29 eV und 0.28 eV im Rahmen der Genauigkeit identisch. Für den 500 nm dicken Film dagegen ist die Steigung der Geraden größer und damit auch ϕ_B^0 mit 0.36 eV signifikant größer als die der dünneren Filme. Das bedeutet, dass die Stromdichte nicht mehr ausschließlich durch die Injektion der Löcher limitiert wird, sondern auch durch den Transport durch den TPD/PC-Film begrenzt ist. Dadurch ist die Stromdichte im Vergleich zu reiner Injektionslimitierung verringert, was sich in einer scheinbar größeren Barrierenhöhe äußert.

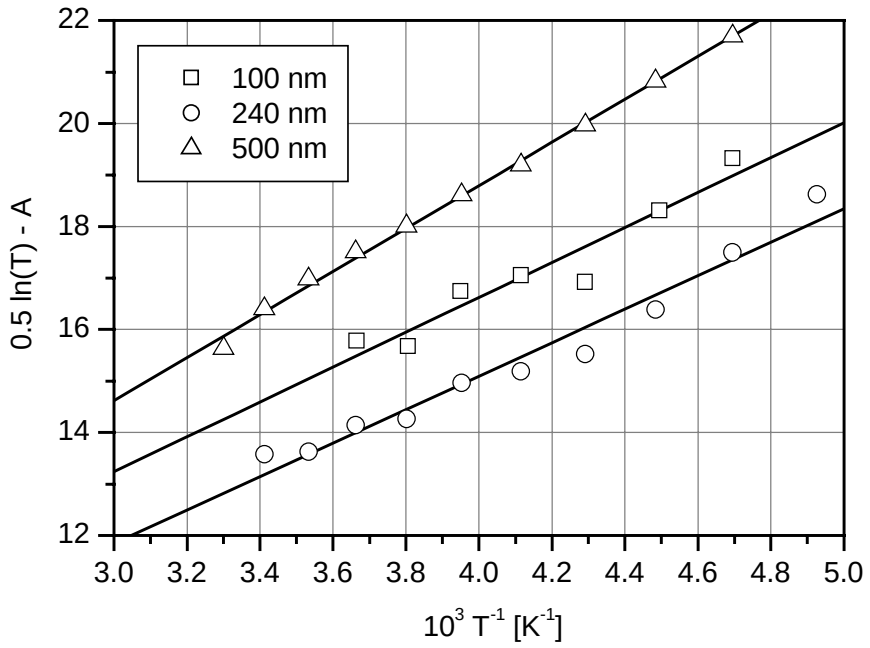


Abbildung 4.26: Abhängigkeit der berechneten Barrierenhöhe ϕ_B^0 von der Dicke der TPD/PC-Filme (50 Gew.-%, ITO-Anode, Al-Kathode): aus den temperaturabhängigen Messungen der Diodenkennlinien in der Auftragung $ln(J/U^{3/4})$ gegen $U^{1/2}$ erhält man die Achsenabschnitte A (vergl. Abbildung 4.25a), die hier in der Auftragung 0.5ln(T)-A vs. 1/T gezeigt sind; die Injektionsbarrieren sind in dieser Darstellung direkt proportional zur Steigung der Geraden (vergl. Gleichung (4.17)*).*

4.3.3.3. Vergleich der Modelle

Die Fits der verschiedenen Injektionsmodelle für die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie bei T=253K sind in *Abbildung 4.27* im Vergleich für 240 nm dicke TPD/PC-Proben dargestellt. Man erkennt deutlich, dass der Fit gemäß der feldunterstützten thermionischen Emission mit dem gemessenen Datensatz im Prinzip über den gesamten Spannungsbereich übereinstimmt. Die Tunnelinjektions-Theorien dagegen können nur im oberen Bereich sinnvoll auf den gemessenen Datensatz angewendet werden. Allerdings ist dies auch nicht anders zu erwarten, da ein Tunnelprozess durch die Potentialbarriere nur für hinreichend hohe Feldstärken wahrscheinlich wird. Mithilfe des allgemeineren Tunnelmodells können die Messdaten über einen größeren Spannungsbereich erklärt werden als mit der Fowler-Nordheim-Theorie. Extrapoliert man für beide Tunnelmodelle die Stromdichte über einen größeren Spannungsbereich als den beim Fit verwendeten, so ergeben sich starke Abweichungen im Vergleich zu den gemessen Daten. Für niedrige Spannungen ergeben sich im Falle von Fowler-Nordheim viel zu kleine Stromwerte, während bei dem allgemeineren Tunnelmodell die Stromkurve nach oben hin ausschlägt, was an dem schon angesprochenen nicht monotonen Verhalten des Sinus-Terms liegt (vergl. *Gleichung (3.21)*).

Es kann also festgehalten werden, dass die Injektion der Ladungsträger über die Energiebarriere am ITO/TPD-Kontakt durch thermische Aktivierung geschieht, wobei allerdings ein Tunnel-Beitrag zur Stromdichte für hohe Feldstärken nicht ausgeschlossen werden kann. Ausserdem kann davon ausgegangen werden, dass der Stromtransport für dieses einfache, löcherleitende TPD/PC-System bei Verwendung von ITO als Kontaktmaterial durch Injektion und nicht durch ein aufgebautes Raumladungsfeld limitiert wird, da die gemessenen Stromdichten im gesamten Spannungsbereich mindestens eine Größenordung vom theoretischen

TFSCLC-Verlauf bei Annahme einer Mobilität von ca. 10^{-5} cm^2/Vs entfernt sind. Bei TPD in einer Polycarbonatmatrix handelt es sich um einen fallenfreies System [80, 135], so dass im Falle eines optimalen ohmschen Injektionskontakts das childsche Gesetz (vergl. *Gleichung (3.42)*) angewendet werden kann.

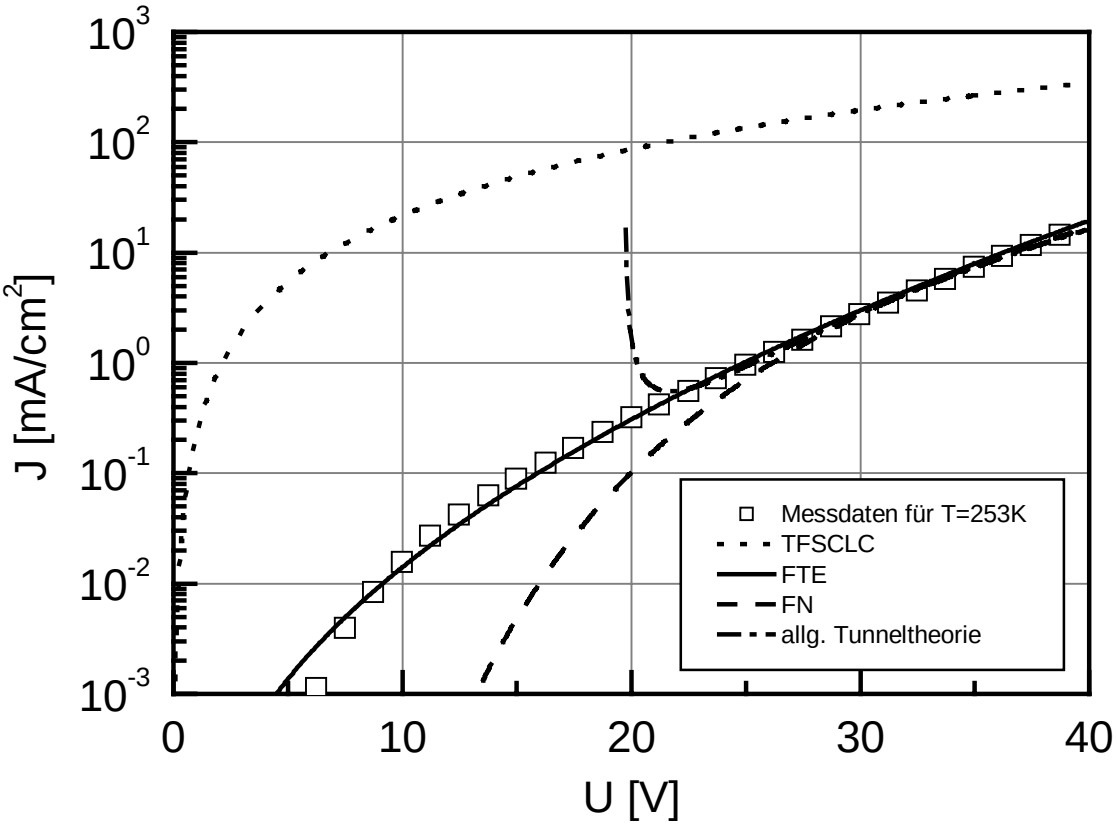


Abbildung 4.27: Vergleich von feldunterstützter thermionischer Emission (FTE) und Tunnelinjektion (FN, allg. Tunneltheorie) für das löcherleitende System TPD/PC (50-Gew.%, d=240 nm, ITO-Anode, Al-Kathode) bei T=253K, ausserdem ist das fallenfreie Raumladungslimit (TFSCLC) für $\mu=10^{-5}$ cm^2/Vs und $\varepsilon_r=3$ angegeben.

Modell	FN	allg. Tunneltheorie	FTE	rechnerisch
Barriere [eV]	ca. 0.19	0.32	0.28	1.12

Tabelle 4.1: Vergleich der Energiebarrieren für die Injektion von Löchern von der ITO-Anode in das HOMO von TPD für die verschiedenen Modelle.

Vergleicht man die Energiebarrieren, die man den einzelnen Modellen zufolge erhält, so fällt zunächst auf, dass alle berechneten sehr viel kleiner sind als die, die sich durch den Vergleich der Austrittsarbeit von ITO und dem HOMO-Niveau von TPD mit 1.12 eV voraussagen lässt. Die FN-Barriere ist dabei mit 0.19 eV die kleinste und ist um ca. ein Drittel geringer als die Barrieren, die man durch die allgemeinere Variante der Tunnelinjektion mit 0.32 eV oder nach der FTE-Theorie mit 0.28 eV erhält. Die beiden letzteren Werte sind im Rahmen der Ungenauigkeit identisch. Allerdings muss an dieser Stelle betont werden, dass die Diodenkennlinien und die daraus berechneten Barrieren für unterschiedliche Proben des gleichen Systems bei Verwendung von ITO als Injektionskontakt z. T. sehr starken Schwankungen un-

terworfen sind, was zum einen an der sehr unterschiedlichen Qualität verschiedener ITO-Chargen und zum anderen an der extremen Empfindlichkeit von ITO in Bezug auf Reinigung und sonstiger Behandlung liegt (s. *Kapitel 2.5.2*). Dies führt v. a. zu Schwierigkeiten der Vergleichbarkeit der Messergebnisse zwischen verschiedenen Versuchsreihen. Darüber hinaus hat die genaue Zusammensetzung und die Homogenität des Polymerfilms einen großen Einfluss auf die Strom-Spannungs-Kennlinie und damit auch auf die Barriere. Da zur Berechung der FN-Barriere die genaue Kenntnis der Filmdicke notwendig ist, wirkt sich deshalb die Genauigkeit bei deren Bestimmung entscheidend auf die Höhe der erhaltenen Barriere aus, so dass bei dieser Bestimmung die größten Schwankungen resultieren.

Da die Theorie der feldunterstützten thermionischen Emission den besten Fit an den gemessenen Datensatz und darüber hinaus auch mit 3.6 einen sinnvollen Wert für ε_r liefert, wird dieses Modell zur Beschreibung der Ladungsträgerinjektion für dieses System favorisiert. Allerdings kann bei sehr dicken Proben nicht mehr von reiner Injektionslimitierung ausgegangen werden, so dass die berechneten Barrieren verfälscht werden. Deshalb ist bei solchen Untersuchungen darauf zu achten, dünne TPD/PC-Schichten zu verwenden.

4.3.4. PDBT/PSS als Injektionskontakt

Wie in den vorhergehenden Kapiteln deutlich wurde, ist der Lochstrom des Modellsystems 50 Gew.-% TPD/PC bei Verwendung von ITO als Anode und Al als Kathode injektionslimitiert und kann mit dem Modell der feldunterstützten thermionischen Emission (*Kapitel 3.1.2*) hinreichend gut beschrieben werden. Im Folgenden soll der Einfluss von unterschiedlich dotierten PDBT-Anoden auf die Diodenkennlinien dieses Systems untersucht werden.

4.3.4.1. Einfluss der Filmdicke von neutralem PDBT

Polymere Injektionsschichten werden der Elektrode zugerechnet und nicht als weitere halbleitende Schicht angesehen, da ihre Leitfähigkeit um ein Vielfaches höher ist und somit keinen Einfluss auf die Diodenkennlinie hat. Allerdings besitzen dedotierte, neutrale PDBT-Filme, um Größenordnungen kleinere Leitfähigkeiten als dotierte (s. *Kapitel 4.1.3.3*). Um ausschließen zu können, dass an neutralen PDBT-Schichten (ϕ=4.5 eV) tatsächlich kein zusätzlicher Spannungsabfall auftritt, wurden solche Filme mit unterschiedlichen Dicken, die in *Abbildung 4.28* angegeben sind, hergestellt. Als löcherleitende*s* System diente eine 50 gew.-%ige Mischung aus TPD und Polycarbonat mit einer Schichtdicke von 130 nm.

Aus *Abbildung 4.28* geht deutlich hervor, dass die Diodenkennlinie über einen Stromdichtebereich von ca. vier Größenordnungen nicht signifikant beeinflusst wird, solange die Dicke des PDBT-Films kleiner als die darauffolgende TPD/PC-Schicht ist. Erst für deutlich dickere Schichten macht sich ein Spannungsabfall an dem neutralen PDBT-Film bemerkbar, was in einer niedrigeren Stromdichte resultiert. Das bedeutet also für die Herstellung, dass die Dicke der PDBT-Anoden klein im Vergleich zu der darauffolgenden Halbleiterschicht sein muss, denn nur dann ist gewährleistet, dass keine Spannung an dieser Schicht abfällt.

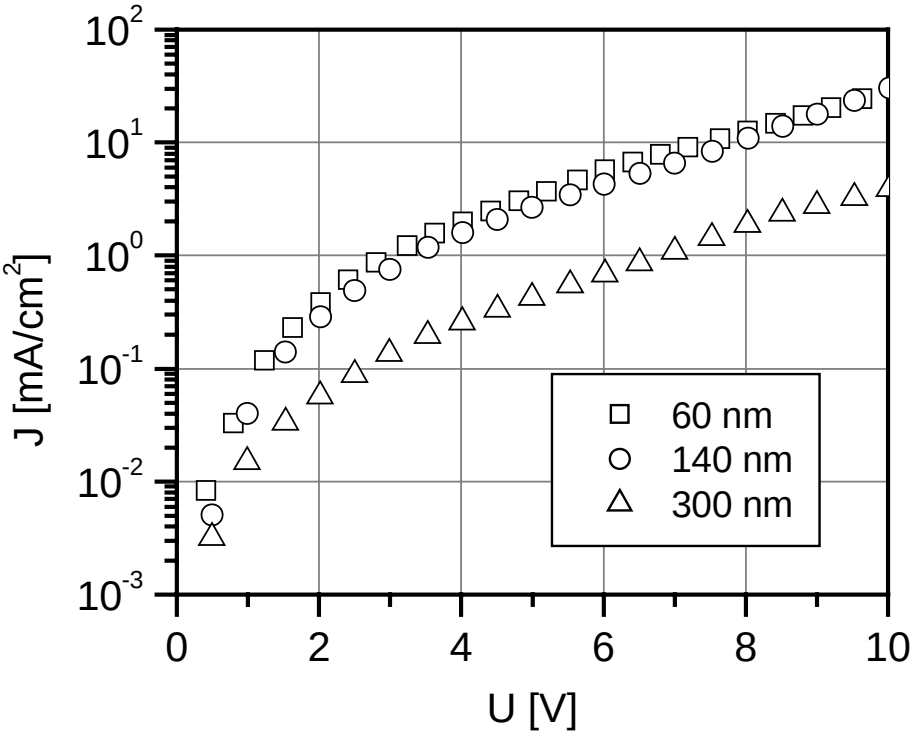


Abbildung 4.28: Einfluss der Schichtdicke von neutralen PDBT-Anoden mit einer Austrittsarbeit von 4.5 eV auf die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie des löcherleitenden Systems TPD/PC (50 Gew.-%, d= 130 nm, Al-Kathode), als Lochinjektionskontakte dienten mit neutralen PDBT/PSS-Filmen beschichtete ITO-Substrate.

4.3.4.2. Einfluss der Austrittsarbeit

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der PDBT/PSS-Filme mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten auf die Diodenkennlinien exemplarisch auf das einfache löcherleitende System bestehend aus 50 Gew.-% TPD in einer Polycarbonatmatrix untersucht werden. Zunächst soll anhand eines Cyclovoltammogramms von PDBT, das mit dem von TPD überlagert ist (*Abbildung 4.29*), die Zielsetzung nochmals verdeutlicht werden. Zur Aufnahme wurde ein dünner Film PDBT/PF_6 auf der Pt-Arbeitselektrode abgeschieden. Dieser kann mit PF_6-Ionen ausreichend schnell dotiert bzw. dedotiert werden, so dass die Aufnahme eines Cyclovoltammogramms möglich ist (vgl. *Abbildung 4.6*), wobei sich in Lösung neben Leitsalz auch TPD in sehr geringer Konzentration befand.

Man erkennt den anodischen Peak von PDBT bei ca. 0.15 V vs. Ag/AgCl und die beiden Oxidationswellen von TPD, die dem Stromplateau von PDBT überlagert sind. Die erste Welle bei $E_1 = 0.62$ V (5.42 eV) entspricht der Oxidation von TPD zu TPD^+, die zweite bei $E_2 = 0.88$ V (5.68 eV) der Weiteroxidation des Kations TPD^+ zu TPD^{2+}. Wie in *Kapitel 4.2.2* deutlich gemacht wurde, kann das Gleichgewichtspotential von PDBT/PSS-Filmen in einem Bereich von -0.3 V (4.5 eV) bis zu maximal +0.5 V (5.3 eV) eingestellt werden. Das bedeutet, dass in diesem Bereich die energetische Barriere, die die Löcher bei der Injektion von der PDBT/PSS Anode in das HOMO von TPD (entspricht der ersten Oxidationsstufe E_1) überwinden müssen, systematisch und kontinuierlich variiert werden kann. Allerdings kann durch die Beladung von PDBT unter Verwendung des polymeren Anions das HOMO-Niveau von TPD nicht ganz erreicht werden, wodurch selbst für die höchst beladenen Filme eine kleine rechnerische Barriere verbleibt. An dieser Stelle muss bemerkt werden, dass sich der PDBT-Film bei der Aufnahme des Cyclovoltammogramms in Kontakt mit einer Lösung befindet, so

dass Quellungsphänomene und Leitsalzeinflüsse die Eigenschaften des Polymers beeinflussen können, die in dieser Form in einer OLED nicht vorhanden sind. Dies könnte zu Verschiebungen von den in Lösung gemessenen Potentialen führen.

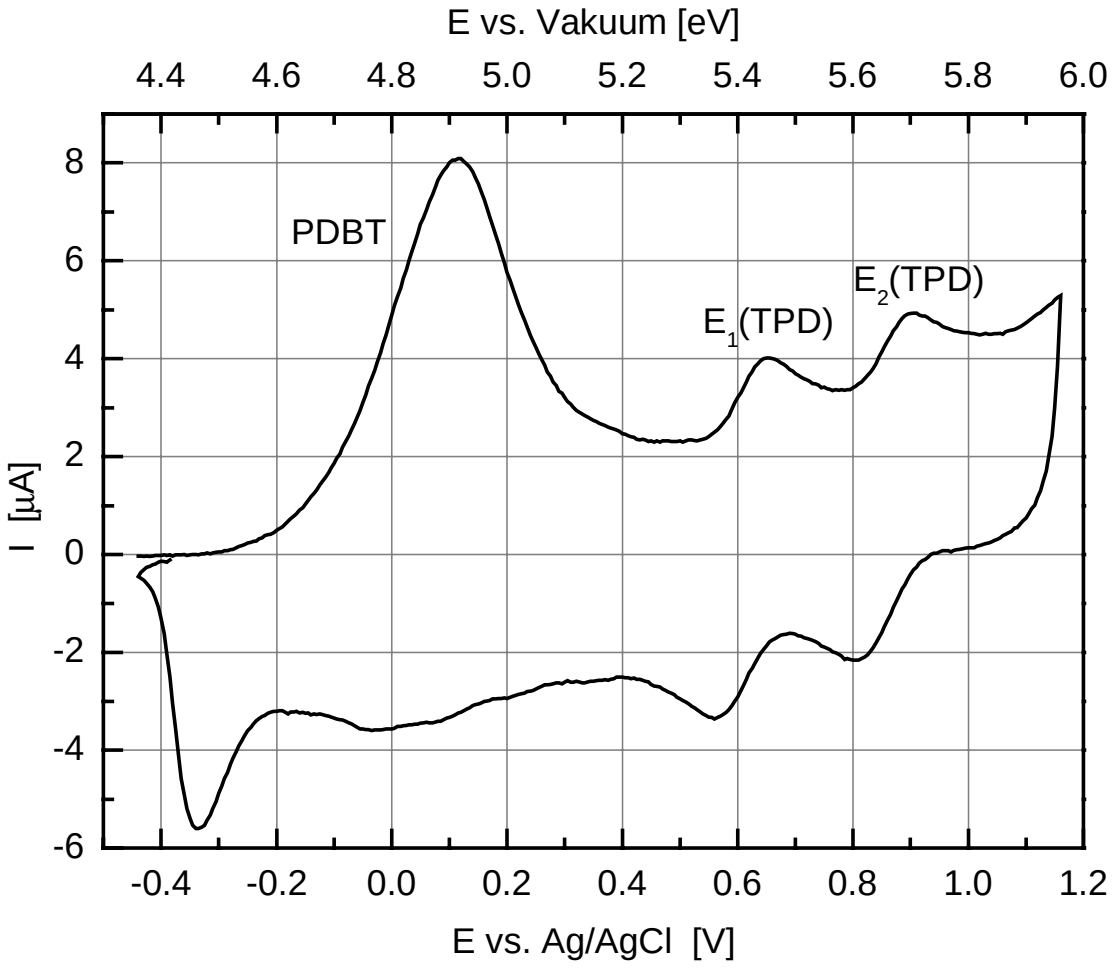


Abbildung 4.29: Cyclovoltammogramm von TPD in Lösung. Als Arbeitselektrode wurde eine mit PDBT/PF_6 beschichtete Pt-Elektrode verwendet (0.1M TBAPF_6 in CH_2Cl_2, RT, v= 50mV/s). E_1(TPD)= 0.62 V, E_2(TPD)= 0.88 V. Dargestellt sind sowohl die Achse vs. Ag/AgCl als auch vs. Vakuum.

In *Abbildung 4.30* sind der Aufbau und das Energiediagramm für die zu untersuchenden Systeme gezeigt. Die PDBT/PSS-Injektionsschichten hatten eine Dicke von 50 nm und sind somit wesentlich dünner als die darauf folgenden 200 nm dicken TPD/PC Filme. Es wurden PDBT-Anoden mit Gleichgewichtspotentialen zwischen -0.3 V (ϕ= 4.5 eV) und +0.5 V (ϕ= 5.3 eV) hergestellt, wobei die genauen Werte *Abbildung 4.31* entnommen werden können. Als Gegenelektrode wurde Al verwendet, so dass eine Injektion von Elektronen vernachlässigt werden kann. Eine Änderung der Energiebarriere für die Löcher muss sich also direkt auf die gemessene Stromdichte auswirken.

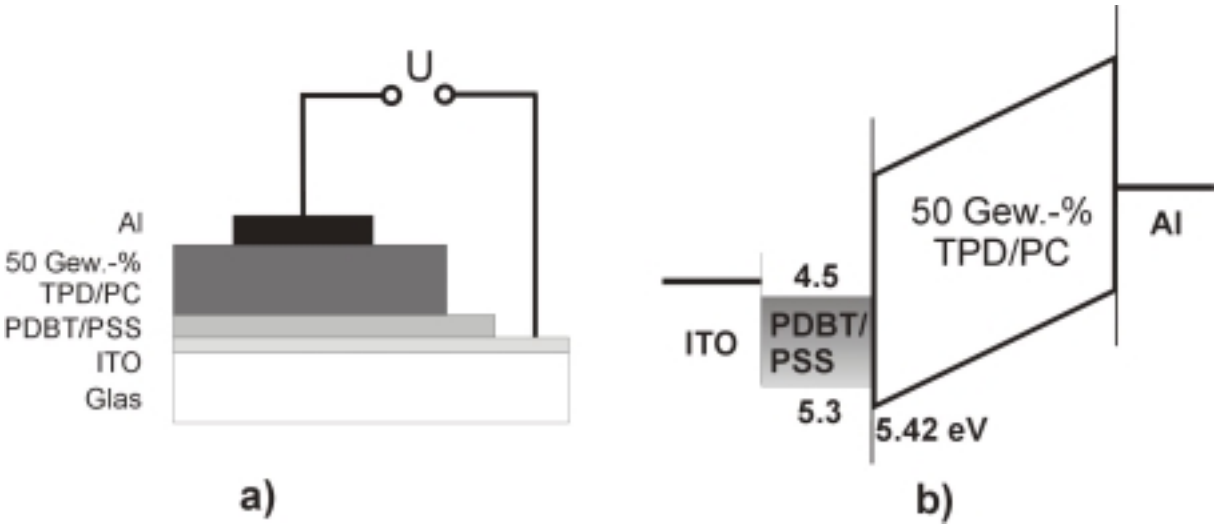


Abbildung 4.30: Unterschiedlich dotierte 50 nm dicke PDBT/PSS-Anoden als Lochinjektionskontakte, (a) Aufbau und (b) Energiediagramm der untersuchten TPD/PC-Systeme (50 Gew.-%, d=200 nm, Al-Kathode).

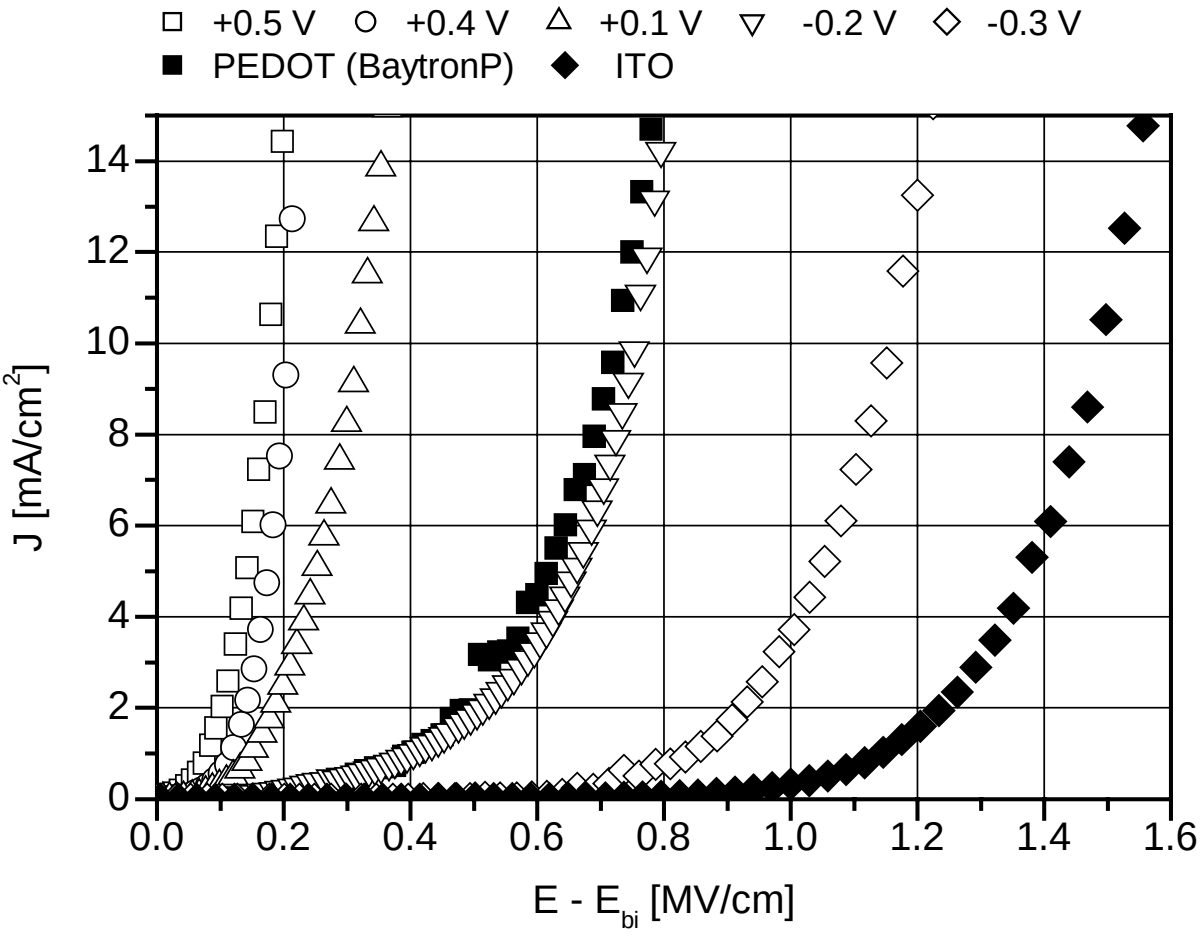


Abbildung 4.31: Diodenkennlinien von 200 nm dicken TPD/PC-Einschicht-Dioden (50 Gew.-%) mit PDBT/PSS Anoden unterschiedlichem Gleichgewichtspotential (Austrittsarbeit) und Al-Kathode. Die E_{eq}-Werte sind in V vs. Ag/AgCl angegeben. Zum besseren Vergleich der unterschiedlich dotierten PDBT-Anoden ist das jeweilige interne Potential von der gemessenen Feldstärke der Diodenkennlinie abgezogen worden.

Wie man in *Abbildung 4.31* erkennen kann, hat das Oxidationspotential bzw. die Austrittsarbeit der PDBT/PSS-Injektionskontakte einen deutlichen Einfluss auf die Diodenkennlinie des löcherleitenden TPD/PC-Systems. Zum Vergleich sind ausserdem die Kennlinien mit kommerziellen PEDOT der Firma Bayer und ITO als Injektionskontakt dargestellt. Ausgehend von neutralem PDBT/PSS mit E_{eq} = -0.3 V (ϕ = 4.5 eV) verringert sich die Schwellenspannung sukzessiv mit zunehmendem Oxidationspotential der polymeren Anoden, wobei die Diodenkennlinien immer enger zusammenrutschen. Für die beladenen PDBT Filme ändern sich die Kennlinien kaum noch, und sie scheinen gegen einen Grenzwert zu laufen.

Dieser Sachverhalt tritt in *Abbildung 4.32* deutlicher hervor, in der die Feldstärke, die notwendig ist, um eine Stromdichte von J = 10 mA/cm^2 zu erreichen, als Funktion des eingestellten Gleichgewichtspotentials E_{eq} bzw. der Austrittsarbeit ϕ, dargestellt ist. Diese benötigte Feldstärke fällt demnach exponentiell in Abhängigkeit des Oxidationszustandes der PDBT-Anoden ab und läuft gegen einen Grenzwert von ca. 0.15±0.05 MV/cm. Da sich die Feldstärke für die dotierten Filme ab E_{eq}=0.4 V in dieser Darstellung kaum noch ändert, ist eigentlich keine Energiebarriere mehr zwischen dem Lochinjektionskontakt und dem HOMO von TPD vorhanden. D. h. ein ohmscher Kontakt ist schon ab einem Energieunterschied von ca. 0.2-0.3 eV erreicht. Diese Beobachtung deckt sich mit einer theoretischen Arbeit, die einen ohmschen Kontakt für Energiebarrieren kleiner 0.3 eV vorhersagt [136].

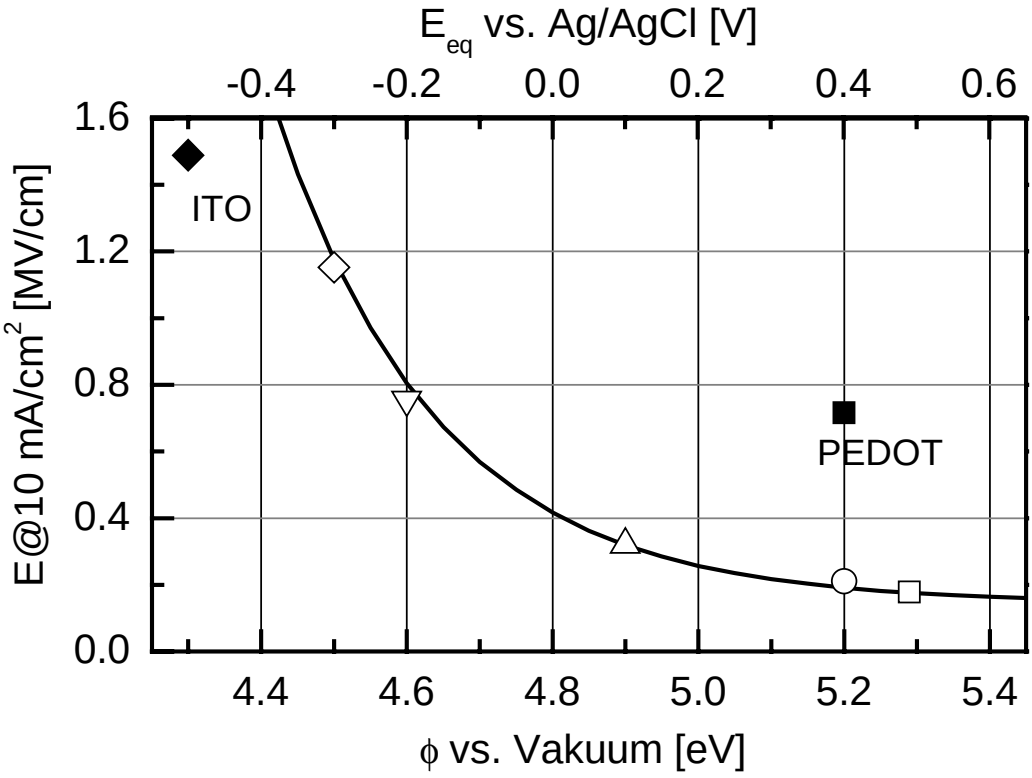


Abbildung 4.32: Feldstärke, die notwendig ist, um eine Stromdichte von J=10mA/cm^2 zu erreichen, als Funktion des eingestellten Gleichgewichtspotentials E_{eq} bzw. der Austrittsarbeit ϕ_{PDBT} (zum Vergleich sind auch die Werte für ITO und PEDOT angegeben).

Bei den Änderungen der Diodenkennlinien in Abhängigkeit vom Gleichgewichtspotential kann es sich grundsätzlich nicht um Auswirkungen der unterschiedlichen Leitfähigkeiten der PDBT-Anoden handeln. In diesem Fall müsste ja ein zusätzlicher Spannungsabfall an den PDBT-Schichten auftreten und damit die Kurve für ITO diejenige mit dem niedrigsten „Feldstärke-Onset“ sein. Da aber selbst die Diodenkennlinie für die neutrale PDBT-Anode bei kleineren Feldstärken als für ITO verläuft, ist der Widerstand des PDBTs gegenüber der TPD/PC-Schicht zu vernachlässigen.

Aus den hier gezeigten Abbildungen geht also deutlich hervor, dass die Austrittarbeit der PDBT-Anoden mit ihrem Oxidationspotential bzw. Beladungsgrad direkt korreliert ist. Die Austrittsarbeit nimmt dabei mit zunehmenden Oxidationspotential zu und kann im adressierbaren, redoxaktiven Bereich des Polymers beliebig eingestellt werden. Dieser ist bei Verwendung von PSS-Anionen allerdings recht beschränkt. Zum einen limitieren die nicht mehr vorhandenen Redox-Zustände die Austrittsarbeit für den neutralen Bereich, zum anderen können mit PSS-Anionen nicht beliebig hohe Beladungsgrade erreicht werden.

Die zum Vergleich gezeigten Werte für PEDOT und ITO machen ausserdem deutlich, dass die Injektion und damit der Verlauf der Diodenkennlinie nicht ausschließlich von der Austrittsarbeit abhängig sein kann. Andere Faktoren, wie die schon angesprochene Oberflächenrauhigkeit, der elektrische Kontakt zwischen dem Halbleiter und der Anode, oder die chemische Zusammensetzung der Anode, haben darauf auch entscheidenden Einfluss. Für ITO wurde eine Austrittsarbeit mittels UPS-Messung von ca. 4.3 eV und für PEDOT ein Gleichgewichtspotential in Lösung von 0.4 V bestimmt, was einer Austrittsarbeit von 5.2 eV entspricht. Dieser Wert stimmt mit der Austrittsarbeit von 5.2–5.3 eV überein, die durch Elektroabsorptionsmessungen und mit Hilfe der *Kelvin-Probe*-Methode ermittelt wurde [137]. Im Fall von ITO ist die benötigte Feldstärke in *Abbildung 4.32* deutlich niedriger als für PDBT-Anoden mit vergleichbarer Austrittsarbeit, während sie im Fall von PEDOT wesentlich höher ist.

4.3.4.3. Übergang von injektions- zu raumladungslimitiertem Stromtransport

Wie im vorigen Kapitel deutlich wurde, nimmt mit zunehmenden Oxidationspotential die Austrittsarbeit der PDBT-Anoden zu. In gleicher Reihenfolge wird die Barriere in das HOMO von TPD kleiner, so dass die Injektion der Löcher effizienter und damit die resultierende Stromdichte bei konstanter Feldstärke größer wird, bis schließlich ein optimaler ohmscher Injektionskontakt erreicht ist. Damit einhergehend sollte ein Übergang zwischen injektions- und raumladungslimitiertem Stromtransport zu beobachten sein. Um eine Aussage über die Barrierenhöhe in Abhängigkeit des Oxidationszustandes der PDBT-Anoden treffen zu können, wurden temperaturabhängige Messungen durchgeführt, da durch Anwendung des Modells der feldunterstützten thermionischen Emission die Diodenkennlinien des Systems TPD/PC sehr gut beschrieben werden können (s. *Kapitel 4.3.3.2*).

Diese Untersuchungen wurden an 100 nm dicken Proben mit 50 Gew.-% TPD in PC durchgeführt. In *Abbildung 4.33a* werden die Stromdichten bei einer konstanten Feldstärke im mittleren Bereich bei verschiedenen Temperaturen miteinander verglichen (vergl. auch *Abbildung 4.22*). Wie man erkennen kann, besitzen Systeme mit neutralen bzw. wenig dotierten PDBT-Anoden (ϕ= 4.5, 4.7 eV) eine mit ITO vergleichbare lineare Temperaturabhängigkeit der Stromdichte. Für das System mit der hoch dotierten PDBT-Anode (ϕ=5.2 eV) dagegen ist ei-

ne solche lineare Abhängigkeit in dem gemessenen Bereich nicht mehr zu erkennen, so dass davon ausgegangen werden muss, dass aufgrund der sehr niedrigen bzw. gänzlich verschwundenen Energiebarriere eine Beschreibung der Ladungsträgerinjektion durch thermische Aktivierung nicht mehr zutreffend ist.

Dieser Sachverhalt wird auch in *Abbildung 4.33b* deutlich, in der die aus den temperaturabhängigen Messungen der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien in der Auftragung $\ln(J/U^{3/4})$ gegen $U^{1/2}$ erhaltenen Achsenabschnitte A der Fit-Geraden abgebildet sind. In der gewählten Darstellung $0.5\ln(T)$-A vs. T^{-1} sind die Injektionsbarrieren direkt proportional zu den Steigungen der Fit-Geraden (vergl. *Gleichung (4.17)*). Die größte Steigung und damit die größte Energiebarriere besteht für ITO als Injektionskontakt. Wie man deutlich erkennen kann, nimmt für die PDBT-Anoden die Steigung der Geraden und damit die Injektionsbarriere mit zunehmenden Beladungsgrad bzw. Austrittsarbeit ab. Für den am höchsten dotierten PDBT-Film ergibt sich eine kleine, negative Steigung, so dass tatsächlich keine Energiebarriere mehr vorhanden ist. Wie im vorherigen Kapitel vermutet, ist ein ohmscher Kontakt zum Polymersystem TPD/PC erreicht, obwohl rechnerisch noch eine kleine Barriere von ca. 0.3 eV vorhanden sein müsste. Für den neutralen PDBT-Kontakt dagegen ergibt sich durch diese Berechnung mit 0.15 eV eine deutliche Injektionsbarriere.

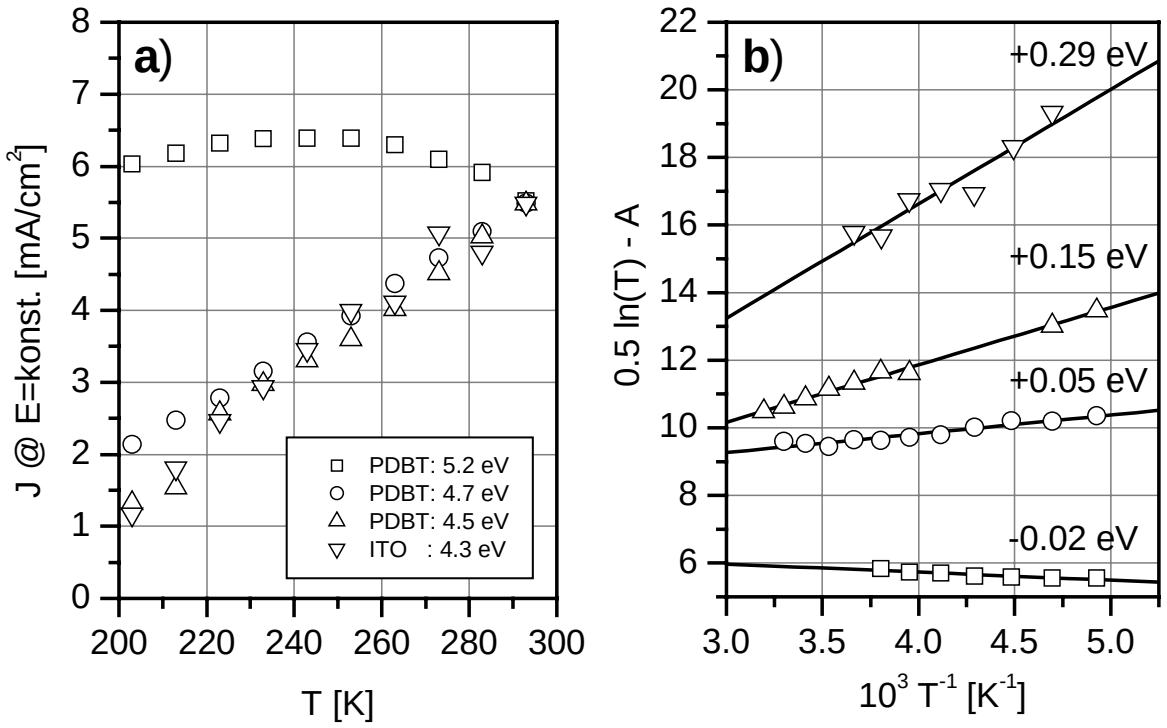


Abbildung 4.33: Temperaturabhängigkeit der Stromdichte des TPD/PC-Systems (50 Gew.-%, d=100nm, Al-Kathode) mit unterschiedlich dotierten PDBT- und ITO-Anoden; (a) Stromdichte bei konst. Feldstärke vs. Temperatur (angegeben sind die Austrittsarbeiten der PDBT-Anoden: für jede Anode wurde die Feldstärke so ausgewählt, dass bei RT die Stromdichte gleich ist), (b) in der Auftragung $0.5\ln(T)$-A vs. T^{-1} (vergl. Gleichung (4.17)*) sind die Injektionsbarrieren direkt proportional zur Steigung der Fit-Geraden (die Achsenabschnitte A erhält man aus der temperaturabhängigen Messung der Diodenkennlinien in der Auftragung $\ln(J/U^{3/4})$ vs. $U^{1/2}$, vergl. Abbildung 4.25a): angegeben sind die resultierenden Injektionsbarrieren in eV.*

Mit zunehmendem Beladungsgrad der PDBT-Kontakte wird also die Injektionsbarriere kontinuierlich kleiner, bis sie schließlich gänzlich verschwindet. D. h. also, dass die Stromdichte

immer weniger durch die Injektion der Ladungsträger limitiert, sondern immer stärker durch den Transport durch den Polymerfilm beeinflusst wird. Für einen optimalen, ohmschen Injektionskontakt ist der Stromtransport dann ausschließlich raumladungslimitiert. Da das System TPD/PC keine Fallenzustände für Löcher aufweist [80, 135], sollte demnach diese Kennlinie in der üblichen logJ-logU-Darstellung gemäß dem *childschen* Gesetz eine Steigung von zwei aufweisen (vergl. *Gleichung (3.42)*).

In *Abbildung 4.34* sind die Messdaten in dieser Auftragung dargestellt. Wie man erkennen kann, erhält man für alle Kurven im oberen Spannungsbereich einen linearen Zusammenhang, wobei die Steigungen der Fit-Geraden wesentlich größer als zwei sind. Da das System für ITO und die wenig dotierten bzw. neutralen PDBT-Filme injektionslimitiert ist, sind die Steigungen ohne physikalische Bedeutung, wobei allerdings die Abnahme der Steigung der Fit-Geraden mit abnehmender Barrierenhöhe auf einen zunehmenden Einfluss des Ladungstransports durch den TPD/PC-Film hinweist. Lediglich für das System mit der am höchsten beladenen PDBT-Anode (ϕ= 5.2 eV), für das ja ein ohmscher Injektionskontakt erreicht sein sollte, besitzt die Kurve im unteren Spannungsbereich zwischen 0.1 V (logU= -1) und 0.6 V (logU= -0.22) die Steigung zwei. Im oberen Spannungsbereich dagegen weicht sie mit einer Steigung von 3.1 deutlich davon ab.

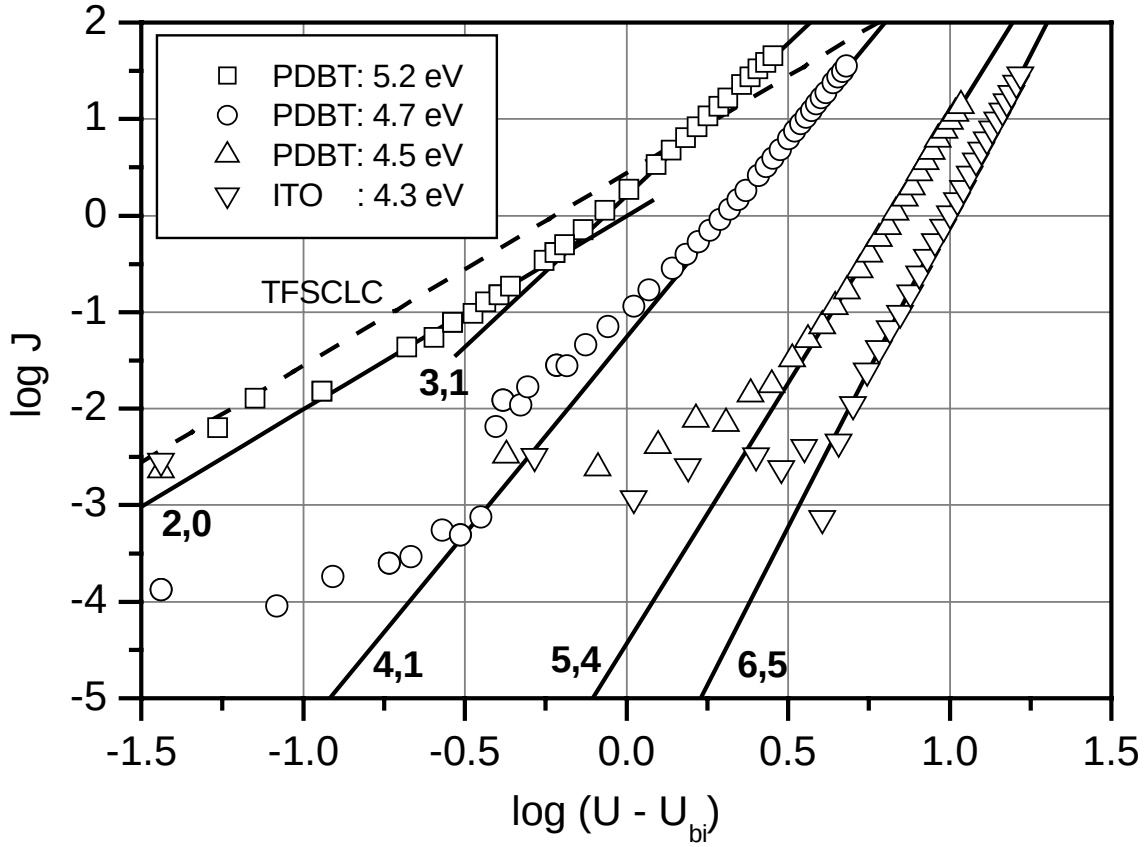


Abbildung 4.34: Auftragung der Diodenkennlinien log I vs. log (U-U_{bi}) für das löcherleitende System TPD/PC (50 Gew.-%, d=100 nm, Al-Kathode) mit unterschiedlich dotierten PDBT/PSS-Anoden (Angabe der Austrittsarbeit in eV vs. Vakuum) und ITO-Kontakt zum Vergleich. Die Spannungen sind um das interne Potential U_{bi} korrigiert worden. Zusätzlich sind die linearen Fits und die zugehörigen Geradensteigungen gezeigt. Die gestrichelte Linie stellt das fallenfreie Raumladungslimit (TFSCLC) für eine Löcherbeweglichkeit $\mu=10^{-5}cm^2/Vs$ dar.

Bei dieser Betrachtung muss allerdings die starke Feldabhängigkeit der Löcherbeweglichkeiten des Systems TPD/PC berücksichtigt werden (vergl. *Kapitel 4.3.1*). Wie man in *Abbildung 4.15b* erkennen kann, ist für 50 Gew.-% TPD lediglich im Bereich $E < 10^5$ V/cm (entspricht bei einer Filmdicke von 100 nm einer Spannung von 1 V) die Mobilität mit einem Wert von ca. 10^{-5} cm^2/Vs kaum von der Feldstärke abhängig. Für größere Feldstärken dagegen besitzt das System eine sehr ausgeprägte Mobilitätsabhängigkeit. Damit lässt sich die Beobachtung in *Abbildung 4.34* erklären, dass für das System mit dem PDBT-Film einer Austrittsarbeit von 5.2 eV zwar im unteren Spannungsbereich von 0.1 V bis 0.6 V, was bei einer Filmdicke von 100 nm einer Feldstärke von 1 bis $6 \cdot 10^4$ V/cm entspricht, ein fallenfreies, raumladungslimitiertes Verhalten der Stromdichte zu erkennen ist. Für höhere Spannungen treten Abweichungen vom childschen Gesetz auf, welches eine feldunabhängige Mobilität voraussetzt.

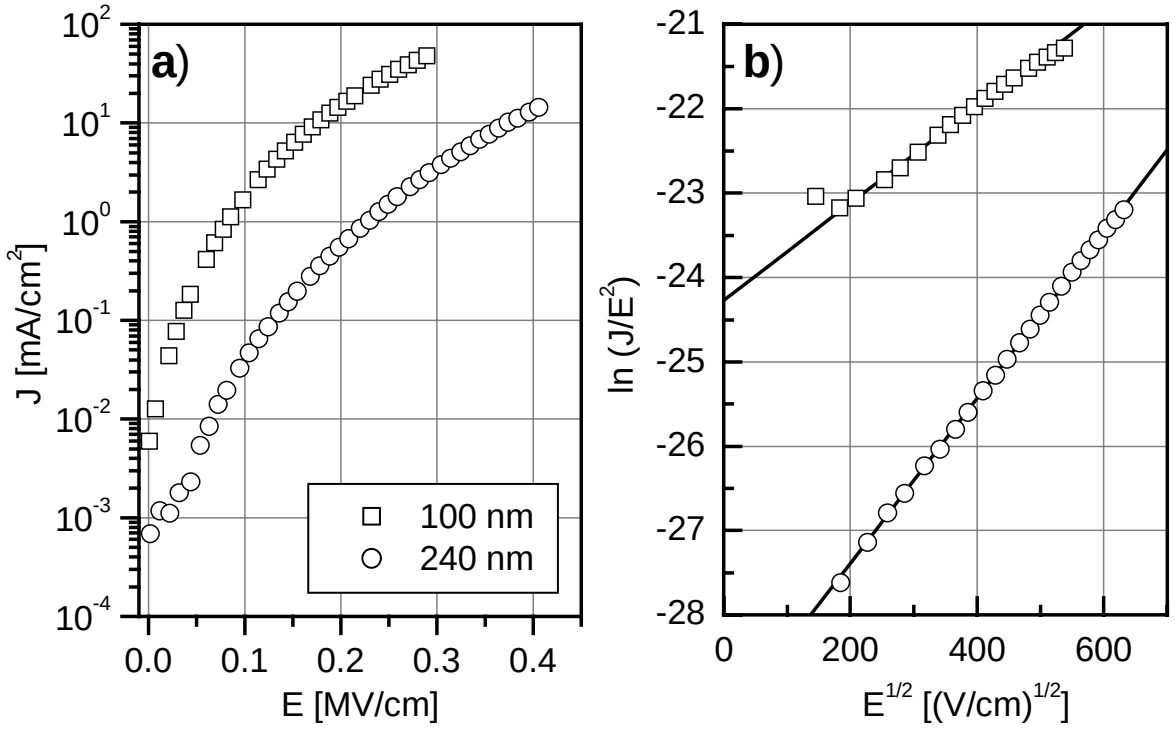


Abbildung 4.35: Diodenkennlinien von verschieden dicken TPD/PC-Schichten (50-Gew.%, ϕ_{PDBT} = 5.2 eV, Al-Kathode); (a) semilogarithmische Auftragung, (b) Auftragung $ln(J/E^2)$ vs. $E^{1/2}$, aus den Fit-Parametern erhält man für raumladungslimitierten Stromtransport unter Berücksichtigung der Feldabhängigkeit der Mobilität der Ladungsträger die Nullfeldsmobilität und den Parameter B aus Gleichung (4.3).

Ein weiteres Indiz für raumladungslimitierten Stromtransport ist eine signifikante Abhängigkeit der Diodenkennlinie von der Dicke der halbleitenden Polymerschicht. Dazu werden zwei TPD/PC-Filme mit einer Dicke von 100 nm und 240 nm verglichen, wobei PDBT mit ϕ=5.2 eV als Lochinjektionskontakt dient. Aus *Abbildung 4.35a* geht deutlich hervor, dass anders als bei ITO als Anode die Diodenkennlinien in der Feldstärkeauftragung nicht zusammenfallen (vergl. *Abbildung 4.18b*). Die Stromdichten unterscheiden sich im gesamten Feldstärkenbereich um mehr als eine Größenordnung, so dass also die Filmdicke der TPD/PC-Schicht einen sehr bedeutenden Einfluss auf die Diodenkennlinie hat.

Berücksichtigt man für den fallenfreien, raumladungslimitierten Stromtransport gemäß des childschen Gesetzes die Feldabhängigkeit der Löcherbeweglichkeit, so können die Kennlinien für dieses System wesentlich besser beschrieben werden. Setzt man in *Gleichung (3.42)* den

einfachen Zusammenhang für die Mobilität aus *Gleichung (4.3)* ein, so ergibt sich für die Stromdichte im raumladungslimitierten Fall:

$$J = \frac{9}{8}\varepsilon_r\varepsilon_0\mu_0 \exp\left(BE^{1/2}\right)\frac{E^2}{d}. \tag{4.21}$$

Trägt man wie in *Abbildung 4.35b* $\ln(J/E^2)$ gegen $E^{1/2}$ auf, so erhält man daraus folgende Geradengleichung:

$$ln\left(\frac{J}{E^2}\right) = BE^{1/2} + A, \tag{4.22}$$

wobei

$$A = ln\left(\frac{9}{8}\frac{\varepsilon_r\varepsilon_0\mu_0}{d}\right) \tag{4.23}$$

ist, so dass aus dem Achsenabschnitt A die Nullfeldsmobilität μ_0 berechnet werden kann. Der Parameter B entspricht der Geradensteigung. Wie man in *Abbildung 4.35b* erkennt, lassen sich die Messdaten mit dieser Methode sehr gut fitten. Die Parameter, die man dadurch erhält, sind in *Tabelle 4.2* im Vergleich zu denen von Stolka et al. (vergl. *Kapitel 4.3.1*), die aus TOF-Messungen für 50 Gew.-% TPD an wesentlich dickeren Proben erhalten wurden [80], angegeben.

50 Gew.-% TPD in PC	μ_0 [cm^2/Vs]	B [$(cm/V)^{1/2}$]
100 nm	$7.4\cdot10^{-7}$	$6.0\cdot10^{-3}$
240 nm	$1.2\cdot10^{-8}$	$9.8\cdot10^{-3}$
einige µm [80]	$6.8\cdot10^{-6}$	$1.8\cdot10^{-3}$

Tabelle 4.2: Vergleich der Fit-Parameter für das System TPD/PC (50 Gew.-%), die man aus Abbildung 4.35b erhält mit den entsprechenden Werten, die Stolka et al. aus TOF-Messungen an dicken Filmen erhalten haben [80] (vergl. Kapitel 4.3.1).

In *Abbildung 4.36* sind die Messdaten und die Fits aus Abbildung 4.35b noch einmal in der für raumladungslimitierten Stromtransport üblichen doppelt-logarithmischen Auftragung dargestellt. Daraus wird deutlich, dass durch die Berücksichtigung der Feldabhängigkeiten der Löcherbeweglichkeiten gemäß *Gleichung (4.3)* die Messdaten sehr gut beschrieben werden können. Im Vergleich zum childschen Gesetz, für das das Stromlimit für die unterschiedlichen Dicken der TPD/PC-Schichten ebenfalls in *Abbildung 4.36* gezeigt ist, kann damit erklärt werden, dass die Steigung nicht zwangsläufig zwei betragen muss, wenn das Raumladungslimit im fallenfreien Fall erreicht ist, sondern durchaus größer sein kann. Ausserdem ergibt sich, dass die Kennlinien eine wesentlich größere Abhängigkeit von der Filmdicke der TPD/PC-Schicht aufweisen, so dass die Stromdichte für den 240 nm dicken Film über einen großen Feldstärkenbereich wesentlich kleiner ist, als nach dem childschen Gesetz zu erwarten ist.

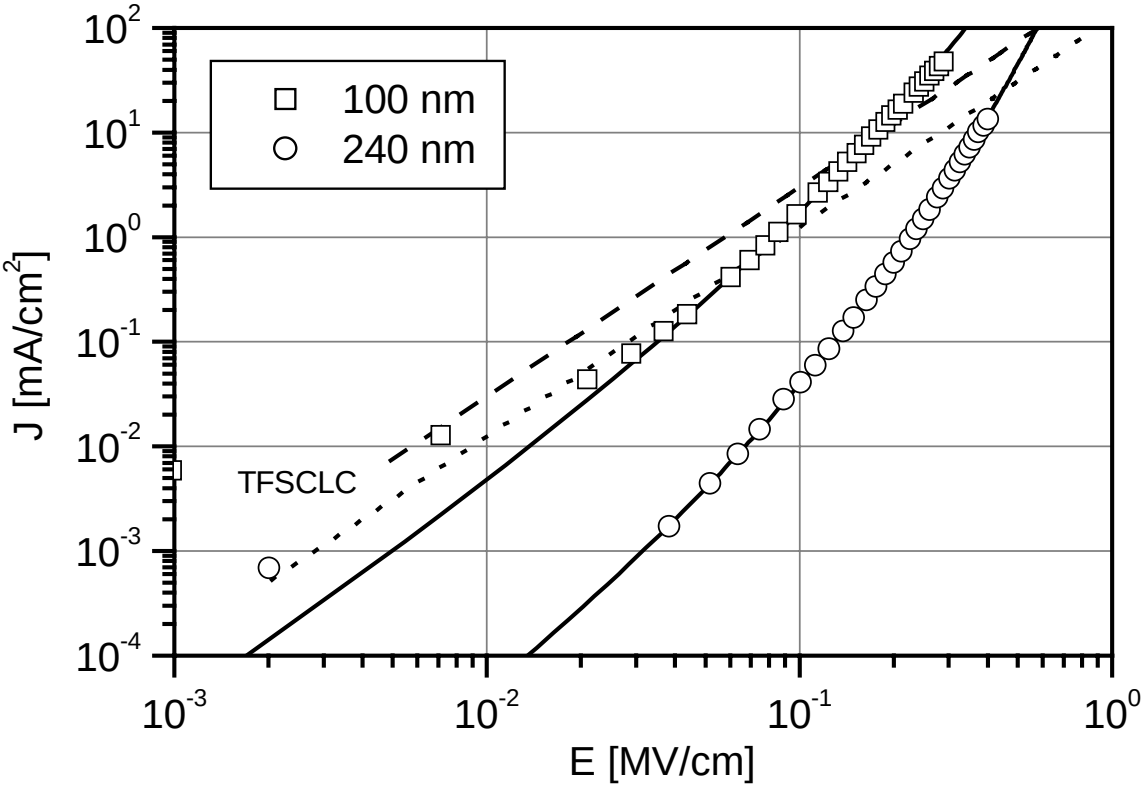


Abbildung 4.36: Vergleich der Messdaten für das löcherleitende System TPD/PC (50 Gew.-%, ϕ_{PDBT} = 5.2 eV, Al-Kathode) verschiedener Dicken mit den Fits aus Abbildung 4.35b (durchgezogene Linien) und dem fallenfreien Stromlimit (TFSCLC) gemäß des childschen Gesetzes Gleichung (3.42) (für d=100 nm: gestrichelte Linie, für d=240 nm gepunktete Linie).

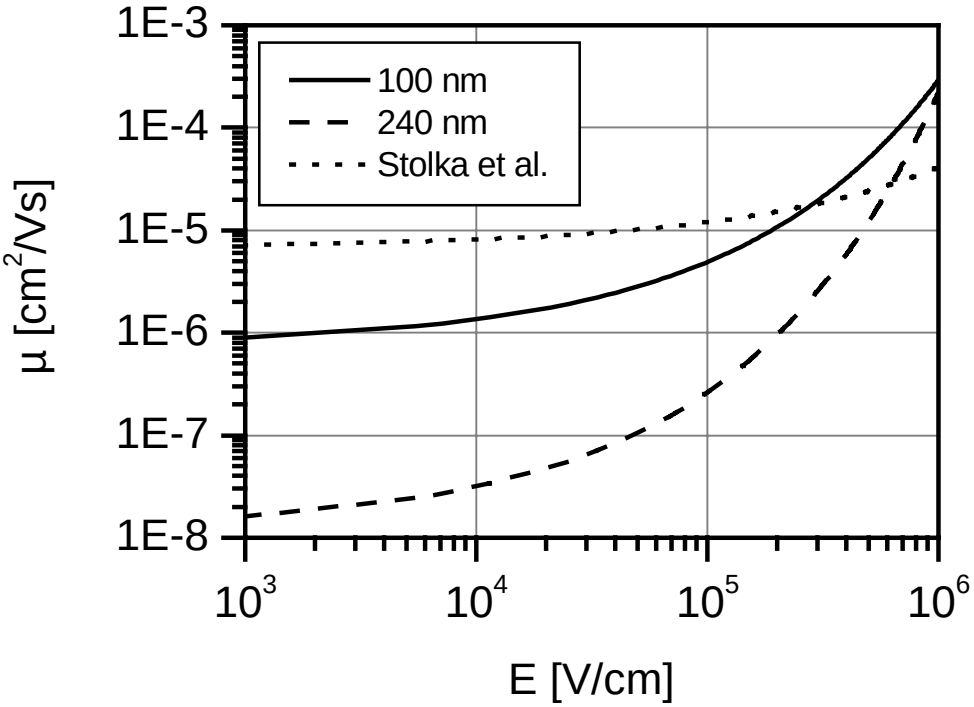


Abbildung 4.37: Löcherbeweglichkeiten im System TPD/PC (50 Gew.-%), Vergleich zwischen den Ergebnissen aus dieser Arbeit, die aus raumladungslimitiertem Stromtransport unter Berücksichtigung der Feldabhängigkeit der Löcherbeweglichkeiten für verschiedene Polymerdicken erhalten wurden, und den entsprechenden Werten aus TOF-Messungen nach Stolka et al. an wesentlich dickeren Proben [80] (vergl. Kapitel 4.3.1).

Für die zwei verschiedenen Dicken der TPD/PC-Filme ergibt sich weiterhin, dass die Feldabhängigkeit der Mobilität mit zunehmender Schichtdicke zunimmt (Parameter B wird größer). Im Vergleich zum Ergebnis der TOF-Messungen von Stolka et al. ist die Feldabhängigkeit in diesen beiden Fällen wesentlich stärker ausgeprägt, wie man *Tabelle 4.2* entnehmen kann. Dabei sind die Nullpunktmobilitäten erheblich niedriger, der Faktor B im Exponentialterm dagegen wesentlich größer, so dass die Mobilitäten im unteren Feldstärkenbereich um ein Vielfaches geringer sind, für größere Feldstärken dagegen größer. Dieser Sachverhalt ist in *Abbildung 4.37* dargestellt.

Eine solch große Abhängigkeit von der Dicke der TPD/PC-Schicht steht im Widerspruch zu den TOF-Messungen von Stolka et al., die für das gleiche System beobachten konnten, dass die Mobilität von der Filmdicke unabhängig ist [80]. Allerdings haben die Autoren lediglich Filme mit einer wesentlich größeren Dicke untersucht, und aus ihrer Veröffentlichung geht nicht hervor, für welche Feldstärke sie diese Mobilität gemessen haben. Generell können aus messtechnischen Gründen TOF-Messungen nur an vergleichsweise dicken Proben im µm-Bereich durchgeführt werden. Ein Vergleich mit den hier an sehr dünnen Proben erhalten Werten ist aus diesem Grund und aufgrund der sehr unterschiedlichen Messmethodik schwierig. Im oberen Feldstärkenbereich sind die Mobilitäten, die aus den hier dargestellten Messungen erhalten wurden, größenordnungsmäßig durchaus mit der von Stolka et al. vergleichbar, woraus sich dann eine solche Unabhängigkeit der Mobilität von der Filmdicke ergeben würde.

4.3.4.4. Vergleich der löcherleitenden Systeme TPD und 1-NaphDATA in PC (50 Gew.-%) mit hoch-dotierten PDBT-Filmen der Austrittarbeit ϕ= 5.2 eV als Lochinjektionskontakt

Für das System TPD/PC kann, wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt wurde, durch die Verwendung von hoch-dotierten PDBT-Filmen als Injektionskontakt ein ohmscher Kontakt hergestellt und damit eine optimale Injektion von Löchern erreicht werden, obwohl rein rechnerisch noch eine kleine Barriere vorhanden sein sollte. Durch die Verwendung von PSS als polymere Gegenionen bei der Dotierung von PDBT können aber keine größeren Austrittsarbeiten als 5.2-5.3 eV erzielt werden. Wie aus dem CV-Diagramm *Abbildung 4.29* hervorgeht, kann somit auf diese Weise die erste Oxidationsstufe des TPDs nicht ganz erreicht werden. Dies gelingt, verwendet man anstelle des TPDs 1-NaphDATA, dessen erste Oxidationsstufe deutlich niedriger bei 5.2 eV liegt. Ein Vergleich der Diodenkennlinien von ca. 100 nm dicken löcherleitenden Systemen mit TPD und 1-NaphDATA, die jeweils zu 50 Gew.-% in PC eingemischt wurden, ist in *Abbildung 4.38a* dargestellt.

Wie man erkennen kann, unterscheiden sich die Kennlinien im dargestellten Feldstärkenbereich kaum voneinander. Die Stromdichte des Systems mit 1-NaphDATA ist bei gleicher Feldstärke um einen Faktor von ca. zwei größer, so dass im Falle eines ohmschen Kontakts für beide Systeme, angenommen werden kann, dass die Mobilität etwas größer als bei TPD ist. Allerdings sind im Gegensatz zu TPD keine detaillierten Studien für das System 50 Gew.-% 1-NaphDATA in PC vorhanden, so dass nicht bekannt ist, in wie fern die Mobilität der Löcher von der Feldstärke abhängig ist. Wie im Fall von TPD ergibt sich in einem logJ–logU-Plot ebenfalls nicht die Steigung zwei. Unter Annahme einer feldabhängigen Mobilität dagegen kann die Diodenkennlinie mit Hilfe des raumladungslimitierten Stromtransports sehr gut beschrieben werden (vergl. *Kapitel 4.3.4.3*). Aus *Abbildung 4.38b* ergibt sich,

dass zwar die Nullfeldmobilität μ_0 (erhält man aus dem Achsenabschnitt) mit einem Wert von $3.3 \cdot 10^{-6}$ cm^2/Vs größer, der Parameter B (erhält man aus der Steigung) mit $3.3 \cdot 10^{-3}$ (cm/V)$^{1/2}$ aber deutlich kleiner als bei TPD (vergl. *Tabelle 4.2*) ist, so dass dementsprechend auch die Feldabhängigkeit der Mobilität geringer ausgeprägt ist.

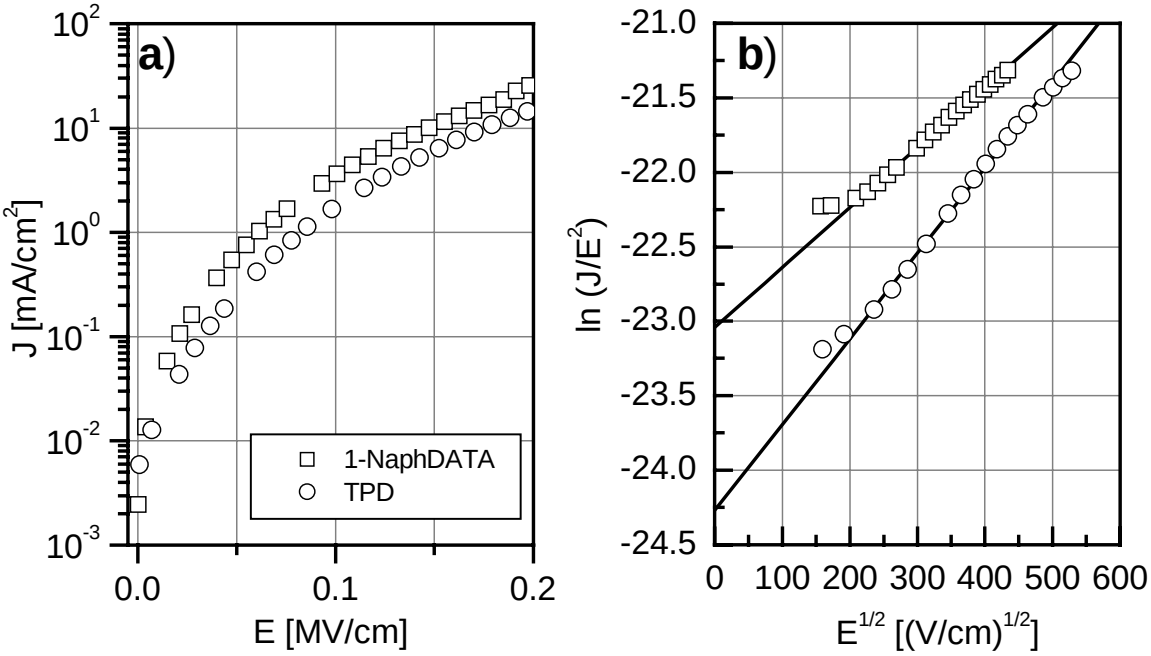


Abbildung 4.38: Vergleich der Diodenkennlinien der löcherleitenden Systeme 1-NaphDATA und TPD in PC (jeweils 50 Gew.-%, d ≈ 100 nm, ϕ_{PDBT} = 5.2 eV, Al-Kathode).

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass man die Austrittsarbeit von PDBT/PSS-Anoden in einem Bereich von ca. 4.5 eV bis ca. 5.2 – 5.3 eV kontinuierlich durch Veränderung des Oxidationspotentials bzw. Beladungsgrads einstellen kann. Im Fall von TPD/PC kann somit die Energiebarriere zwischen Lochinjektionskontakt und Halbleiterschicht kontinuierlich verringert werden, bis sie schließlich für die hoch-dotierten PDBT-Anoden gänzlich verschwindet, so dass ein optimal injizierender, ohmscher Kontakt hergestellt werden kann.

In gleichem Maße wie die Barriere kleiner wird, wird der Einfluss des Transports der Ladungsträger durch den TPD/PC-Film größer. Mit zunehmendem Beladungsgrad der PDBT-Filme wird deshalb ein Übergang von injektions- zu raumladungslimitiertem Stromtransport beobachtet. Da das System TPD/PC keine energetischen Fallenzustände aufweist [80, 135], kann die Stromdichte mit einer modifizierten Form des childschen Gesetzes beschrieben werden, wobei eine Feldabhängigkeit der Löchermobilität berücksichtigt werden muss. Im Vergleich zu TPD besitzt 1-NaphDATA zwar ein um ca. 0.3 eV höher liegendes HOMO, die Diodenkennlinien der beiden Materialien in PC bei Verwendung der hoch-dotierten PDBT-Anoden mit einer Austrittsarbeit von ca. 5.2 eV sind aber sehr ähnlich, so dass für beide Systeme ein ohmscher Injektionskontakt erreicht wird. Dieses Ergebnis ist ein weiterer Beweis, dass ein ohmscher Kontakt schon erreicht wird, selbst wenn rechnerisch noch eine kleine Barriere wie im Fall von TPD vorhanden ist.

An dieser Stelle soll dieses Ergebnis mit ähnlichen Arbeiten anderer Gruppen verglichen werden. Wie schon erwähnt, wurden bisher aber kaum Arbeiten an unterschiedlich dotierten Po-

lymeren als Lochinjektionsschichten von OLEDs durchgeführt. In allen bisherigen Arbeiten wurden zudem solche Injektionsschichten durch einfaches Einmischen der Dopanden hergestellt, und in der Regel wurden anschließend die Austrittsarbeiten der dotierten Schichten nicht bestimmt, so dass lediglich eine Aussage zwischen Dotierungsgrad und Injektionsverhalten getroffen wurde. So wurde in einer Arbeit eine 650 nm dicke Schicht bestehend aus einem TPD-Polycarbonat-Polymer mit Tris(4-bromphenyl)aminiumhexachloroantimonat [138], im anderen Fall eine 200 nm dicke, molekulare Vanadylphthalocyanin-Schicht mit Tetrafluorotetracyanoquinodimethan [139] dotiert. In beiden Fällen konnte gezeigt werden, dass mit zunehmendem Dotierungsgrad die Diodenkennlinien für die Injektion von Löchern in eine AlQ_3-Schicht zu kleineren Feldstärken verschoben werden und somit also die Injektion verbessert wird. Diese Beobachtung deckt sich mit den im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen. Im Widerspruch dazu steht eine kürzlich erschienene Arbeit, in der als polymere Anoden unterschiedlich dotierte PEDOT-Filme auf ihre Injektionseigenschaften in PPV-OLEDs untersucht wurden [140]. Dazu wurden Anoden durch selbstorganisierte PEDOT-Polyelektrolyt-Schichten auf ITO-Substraten hergestellt, die sukzessiv mit Hydrazin nasschemisch reduziert wurden. Es konnte gezeigt werden, dass wenn der Dotierungsgrad dieser PEDOT-Schichten ausgehend von der ITO-Oberfläche in Richtung der PPV-Schicht abnimmt, eine bessere Injektion von Löchern in das PPV erreicht werden kann als mit einer reinen dotierten PEDOT-Polyelektrolyt-Schicht. Die Autoren erklären diesen Sachverhalt damit, dass die Austrittsarbeit sukzessiv mit dem Dotierungsgrad abgesenkt wird, so dass die Barriere für die Lochinjektion in gleichem Maße reduziert wird. Als Beweis dafür werden UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen und Elektroabsorptionsmessungen zur Bestimmung des internen Potentials U_{bi} herangezogen. Diese Beobachtung steht allerdings nicht nur im Widerspruch zu den hier gezeigten Ergebnissen, sondern auch zu UPS-Messungen an unterschiedlich dotierten PEDOT-Filmen, die für das neutrale Polymer eine Austrittsarbeit von 4.0 eV und für einen dotierten Film von 4.4 eV ergeben [141].

4.4. Untersuchung von OLEDs

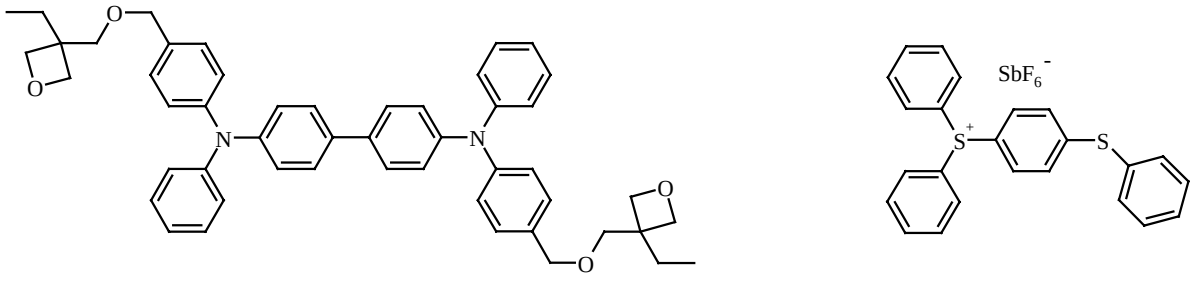
In diesem Kapitel sollen die Auswirkungen von PDBT-Anoden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten auf die Eigenschaften, v. a. auf die Elektrolumineszenz (EL) und die Effizienz, von OLEDs untersucht werden. Dazu wurden mehrere ein- und mehrschichtige OLED-Systeme hergestellt, die im Folgenden vorgestellt werden sollen. Es wurde dabei das Ziel verfolgt, durch eine verbesserte Lochinjektion die Helligkeit und die Effizienz der OLEDs zu vergrößern. Aus *Gleichung (3.72)* wird deutlich, dass lediglich für OLED-Systeme, bei denen die Löcher die Minoritätsladungsträger darstellen, eine Steigerung der Effizienz mit zunehmender Lochstromdichte zu erwarten ist. Für den Fall, dass die Elektronen die Minoritätsladungsträger darstellen, sollte dagegen die Effizienz mit zunehmender Lochstromdichte kleiner werden. Da für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten OLED-Systeme keine eindeutige Unterscheidung zwischen Minoritäts- und Majoritätsladungsträgern möglich war, sollen die Auswirkungen einer verbesserten Lochinjektion hauptsächlich phänomenologisch beschrieben werden.

4.4.1. OLEDs bestehend aus einer „Poly-TPD“- und einer dotierten PAMS-PBD-Perylen-Schicht

Da das in den vorangegangen Kapiteln vorgestellte einschichtige System TPD/PC selbst mit Ca-Kathode keine Elektrolumineszenz aufweist (vergl. *Kapitel 4.3.2.1*), wurden Zweischicht-OLEDs bestehend aus einer loch- und einer elektronenleitenden bzw. löcherblockierenden Schicht hergestellt. Wie in *Kapitel 2.2* besprochen wurde, weisen solche Systeme im Vergleich zu Einschicht-OLEDs oft verbesserte Eigenschaften auf. Bei Verwendung des Systems TPD/PC als löcherleitenden Schicht ergibt sich allerdings das Problem, dass diese Schicht beim Spincoating der darauffolgenden wieder abgelöst wird. Dieses Problem konnte auch durch den Einsatz von sogenannten „orthogonalen“ Lösungsmitteln, also solchen, in denen sich zwar die Komponenten der zweiten, nicht aber die der ersten Schicht lösen, nicht befriedigend gelöst werden. Deshalb wurde versucht, durch Vernetzung der löcherleitenden Schicht deren Unlöslichkeit herbeizuführen, so dass auf diese bequem eine zweite Schicht aus Lösung aufgebracht werden kann. Im folgenden Kapitel wird zunächst auf die Herstellung und die Charakterisierung eines solchen vernetzbaren Systems eingegangen, bevor dann in *Kapitel 4.4.1.2* die Eigenschaften der eigentlichen Zweischicht-OLEDs und der Einfluss der Lochinjektion auf dieses System vorgestellt werden.

4.4.1.1. Herstellung und Charakterisierung der „Poly-TPD“-Schicht mithilfe eines vernetzbaren bis-oxetan-funktionalisierten TPD-Derivats

In Zusammenarbeit mit Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Nuyken an der TU München konnte eine Vernetzbarkeit durch Einführung von zwei oxetan-funktionalisierten Substituenten in den TPD-Grundkörper (s. *Abbildung 4.39a*) erreicht werden. Prinzipiell sind dafür Oxetane als reaktive Gruppen besser geeignet als z. B. Acrylate, Epoxide oder Vinyle, da bei der Polymerisation eine wesentlich kleinere Schrumpfung des Volumens eintritt [142]. Dieser Aspekt ist bei der Polymerisation v. a. im Hinblick auf die Bildung von Mikrorissen im vernetzten Polymerfilm problematisch, da dadurch beim Betrieb der OLED lokale Strompfade bzw. Kurzschlüsse hervorgerufen werden können.



a) **b)**

Abbildung 4.39: (a) Bis-oxetan-funktionalisiertes TPD für die Herstellung von vernetzten löcherleitenden Schichten, (b) 4-(Thiophenoxyphenyl)diphenylsulfoniumhexafluoroantimonat), welches durch Bestrahlung mit UV-Licht zerfällt und somit die Polymerisation startet.

Oxetane können kationisch polymerisiert werden, wobei lineare Polyether gebildet werden, wie aus *Abbildung 4.40* ersichtlich ist. Durch die Verwendung von zwei reaktiven Oxetan-substituenten pro TPD-Molekül entsteht bei der Polymerisation ein dichtes Netzwerk, das in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist [143]. Als Starter für die kationische Polymerisation diente die in *Abbildung 4.39b* dargestellte „Photosäure“, deren Absorptionsmaximum bei ca. 300 nm liegt [144]. Durch die Bestrahlung mit Licht einer herkömmlichen Breitband-UV-Lampe zerfällt das 4-(Thiophenoxyphenyl)diphenylsulfoniumhexafluoroantimonat), wobei Protonen entstehen, die, wie in *Abbildung 4.40* dargestellt ist, die Polymerisation starten. Da das verwendete bis-oxetan-funktionalisierte TPD einen relativ niedrigen Glasübergangspunkt von nur 37 °C besitzt, werden aufgrund der Mobilität der Moleküle und damit der Oxetan-Gruppen hohe Konversionsraten bei Raumtemperatur erzielt [34], wobei allerdings zur Gewährleistung einer vollständigen Unlöslichkeit die belichteten Filme noch einige Minuten bei einer Temperatur von ca. 150°C getempert wurden. Die so hergestellten vernetzten „Poly-TPD“-Filme zeichnen sich neben ihrer Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln auch durch hervorragende Oberflächeneigenschaften aus (R_{MS} < 1 nm) [35].

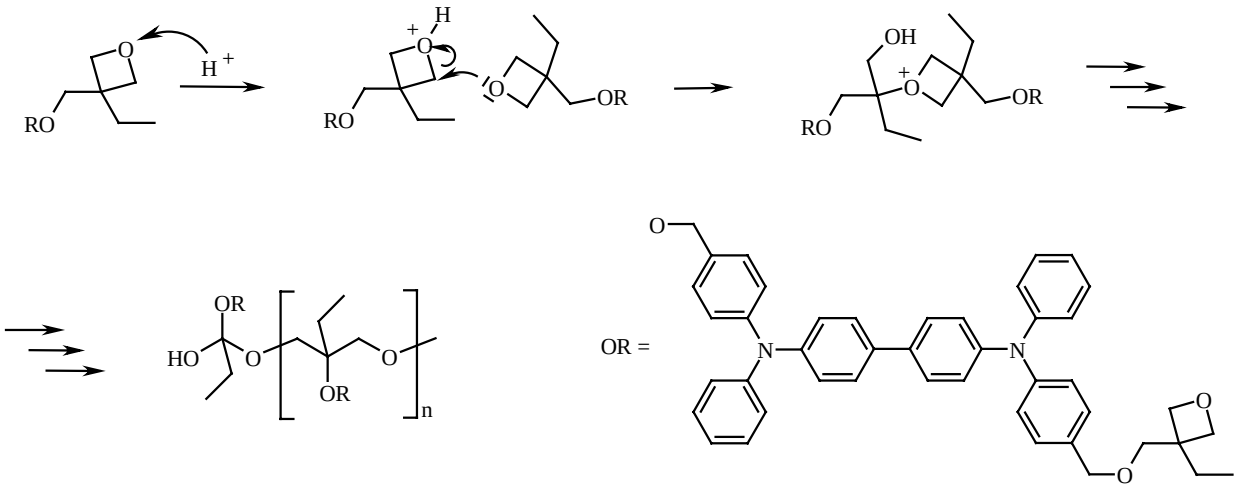


Abbildung 4.40: Mechanistische Darstellung der kationischen Vernetzung des bis-oxetan-funktionalisierten TPDs durch Protonierung des Oxetanrings und anschließendem nukleophilen Angriff des Sauerstoffatoms einer weiteren Oxetangruppe; der Rest OR steht für den TPD-Grundkörper mit der zweiten Oxetan-Gruppe. Durch die Polymerisation entsteht ein dichtes Netzwerk.

Zunächst wurde der Einfluss einer verbesserten Lochinjektion mit Hilfe von PDBT/PSS-Anoden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten auf die Diodenkennlinien des löcherleitenden Einschicht-„Poly-TPD“-Systems untersucht. Dabei sollte u. a. festgestellt werden, ob die PDBT/PSS-Filme und ihre eingestellte Austrittsarbeit durch die Vernetzung und die damit verbundene UV-Bestrahlung und das Tempern der Filme bei ca. 150 °C beeinträchtigt werden. Das HOMO-Niveau des bis-oxetan-funktionalisierten TPD-Monomers wurde über eine cyclovoltammetrische Messung in Lösung bestimmt (s. auch experimenteller Teil, *Kapitel 6.3*). Es ergab sich für das erste Oxidationspotential E_1 ein Wert von 0.65 V vs. Ag/AgCl. Die Substituenten mit der Oxetan-Gruppe haben also nur einen geringfügigen Einfluss auf das HOMO-Niveau des TPDs, und dieses ist mit einem Wert von 5.45 eV im Rahmen der Genauigkeit mit dem von herkömmlichen TPD (E_1 = 0.62 V vs. Ag/AgCl ≡ 5.42 eV vs. Vakuum) identisch. Für die Untersuchungen von löcherleitenden vernetzten Schichten wurde Al als Ka-

thode verwendet, um zu gewährleisten, dass die Injektion von Elektronen vernachlässigt werden kann.

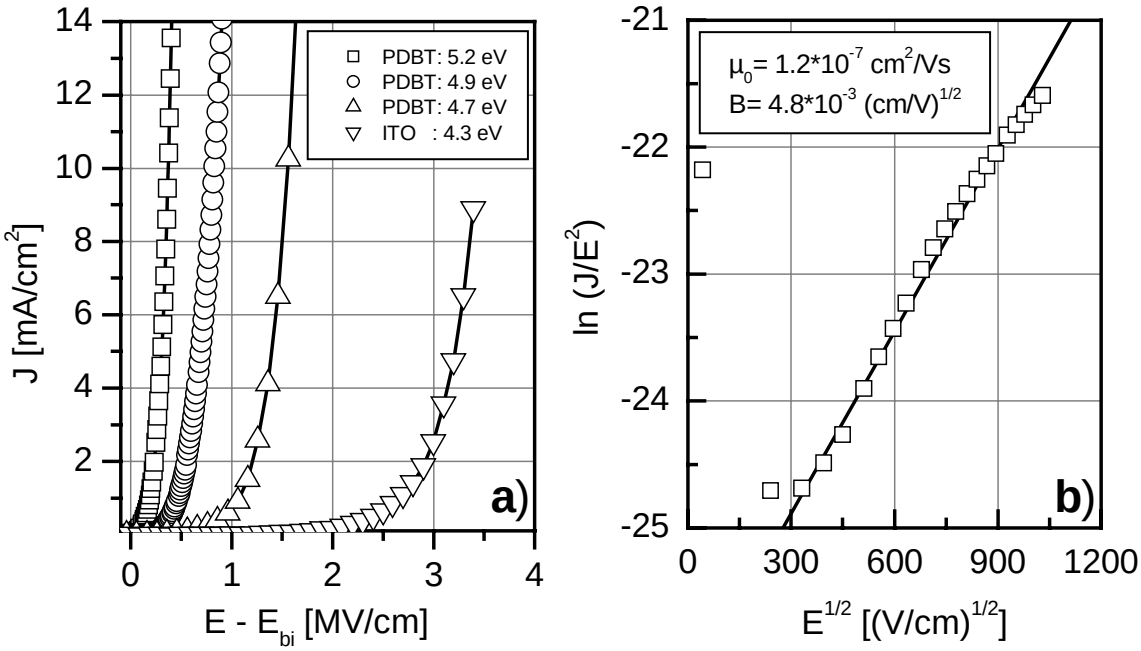


Abbildung 4.41: Löcherleitendes System basierend auf einer 100 nm dicken „Poly-TPD"-Schicht, die durch Vernetzen eines durch Spincoating hergestellten bis-oxetan-funktionalisierten TPD-Films präpariert wurde. Als Anoden wurden PDBT/PSS-Filme unterschiedlicher Austrittsarbeiten und ITO verwendet, als Kathode diente Al. (a) Diodenkennlinien J vs. E, (b) Auftragung ln (J/E^2) vs. $E^{1/2}$ der Kennlinie mit ϕ_{PDBT}=5.2 eV.

Die Diodenkennlinien eines ca. 100 nm dicken, vernetzten „Poly-TPD"-Systems sind für PDBT/PSS-Anoden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten in *Abbildung 4.41a* dargestellt. Wie man erkennen kann, verschieben sich wie bei dem molekular dotierten PC-System mit 50 Gew.-% TPD (vergl. *Abbildung 4.31*) die Kennlinien mit zunehmender Austrittsarbeit zu niedrigeren Feldstärken, so dass angenommen werden kann, dass durch die Vernetzung die PDBT/PSS-Schicht nicht zerstört wird und die eingestellte Austrittsarbeit stabil bleibt. Da der Beladungsgrad allerdings vor dem Herstellen der vernetzten TPD-Schicht bestimmt wird, können über die Stabilität der Austrittsarbeit der PDBT/PSS-Filme durch das Vernetzen keine absoluten Aussagen getroffen werden. Im Vergleich zum molekular dotierten System fällt aber auf, dass die Diodenkennlinien allesamt zu höheren Feldstärken verschoben sind. Dies gilt sowohl für die PDBT/PSS-Anoden als auch für ITO, wobei die Verschiebung bei konstanter Stromdichte mehr als das Zweifache beträgt. Betrachtet man die Stromdichte bei konstanter Feldstärke, so ergibt sich, dass diese verglichen mit dem molekular dotierten System für die gleiche Elektrode z. T. mehr als eine Größenordnung kleiner ist. Unter der Annahme, dass die resultierende Stromdichte durch den Mechanismus der feldunterstützten thermionischen Emission beschrieben werden kann, ergeben sich für diese Beobachtung zwei mögliche Ursachen (vergl. *Gleichung (3.19)*).

Zum einen kann eine höhere Barriere für die Injektion der Löcher für das „Poly-TPD"-System bestehen. Da aber die HOMO-Niveaus von herkömmlichen und bis-oxetan-funktionalisierten TPD in Lösung energetisch gleich sind, würde dies bedeuteten, dass das HOMO-Niveau der vernetzten „Poly-TPD"-Schicht wesentlich niedriger liegen müsste. Cyclovoltammetrische

Untersuchungen an einer solchen vernetzten Schicht haben aber gezeigt, dass die Oxidation des Films im Vergleich zum Monomer in Lösung nur um ca. +0.1 V vs. Ag/AgCl bzw. das HOMO-Niveau um +0.1 eV verschoben ist [145], so dass damit die hier gemachten Beobachtungen nicht erklärt werden können.

Zum anderen kann die Mobilität der Löcher der vernetzten Schicht geringer sein als die des molekular dotierten TPD/PC-Systems. Nimmt man für das „Poly-TPD"-System an, dass es fallenfrei und die Mobilität feldabhängig ist, so können mit Hilfe von *Gleichung (4.21)* für den raumladungslimitierten Fall die Nullfeldsmobilität μ_0 und der exponentielle Faktor B für die Feldabhängigkeit der Mobilität bestimmt werden. Für die PDBT/PSS-Anode mit einer Austrittsarbeit von ϕ_{PDBT}= 5.2 eV ist die zugehörige Diodenkennline in der Auftragung $\ln(J/E^2)$ vs. $E^{1/2}$ in *Abbildung 4.41b* gezeigt. Unter der Annahme, dass in diesem Fall ein ohmscher Kontakt erreicht ist und damit der Lochstrom raumladungslimitiert ist, erhält man aus dem Achsenabschnitt und der Steigung der Geraden die Parameter $\mu_0 = 1.2 \cdot 10^{-7}$ cm^2/Vs und $B = 4.8 \cdot 10^{-3}$ $(cm/V)^{1/2}$ (vergl. *Kapitel 4.3.4.3*), die beide etwas kleiner sind als die des molekular dotierten TPD/PC-Systems der gleichen Schichtdicke ($\mu_0 = 7.4 \cdot 10^{-7}$ cm^2/Vs, $B = 6.0 \cdot 10^{-3}$ $(cm/V)^{1/2}$, vergl. *Tabelle 4.2*). Für eine Feldstärke von z. B. 0.75 MV/cm ergibt sich somit eine um mehr als eine Größenordnung niedrigere Mobilität.

4.4.1.2. Untersuchung der Zweischicht-OLEDs

Für die Untersuchung von Zweischicht-OLEDs wurde als Elektronentransportschicht eine molekular dotierte Schicht aus 50 Gew.-% PAMS (Poly(α-methylstyrol)), 49.5 Gew.-% PBD und 0.5 Gew.-% Perylen als Emitter verwendet. Diese Polymermischung kann z. B. aus Cyclohexan per Spincoating auf die vernetzte „Poly-TPD"-Schicht aufgebracht werden. In *Abbildung 4.42* sind sowohl der schematische Aufbau der hier verwendeten Zweischicht-OLEDs als auch das zugehörige Energiediagramm dargestellt. Das HOMO-Niveau der lochleitenden Schicht wurde wie schon besprochen über eine cyclovoltammetrische Messung des Monomeren in Lösung bestimmt. Für das LUMO-Niveau wurde aufgrund des identischen Absorptionsverhaltens der Wert von TPD mit ca. 2.3 eV angenommen [128]. Die Energieniveaus von PBD sind der Literatur entnommen [124]. Zur Erhöhung der Effizienz wurde Perylen in die elektronenleitende Schicht eingemischt, da dort auch die Rekombination der Ladungsträger stattfindet. Die Energieniveaus von Perylen sind ebenfalls aus der Literatur entnommen [146, 147].

In *Abbildung 4.42b* ist das Energiediagramm der hergestellten Zweischicht-OLEDs dargestellt. Wie man erkennen kann, besteht prinzipiell für die Injektion der Elektronen in die elektronenleitende Schicht eine so geringe Barriere ($\phi_B \approx 0.2$ eV) , dass man von einem ohmschen Kontakt ausgehen kann. Für die Injektion der Löcher in die löcherleitende Schicht dagegen bestehen bis auf die PDBT/PSS-Anode mit der größten Austrittsarbeit relativ große Barrieren. Das bedeutet, dass lediglich im letzteren Fall eine ausgewogene Injektion von Elektronen und Löchern zu erwarten ist.

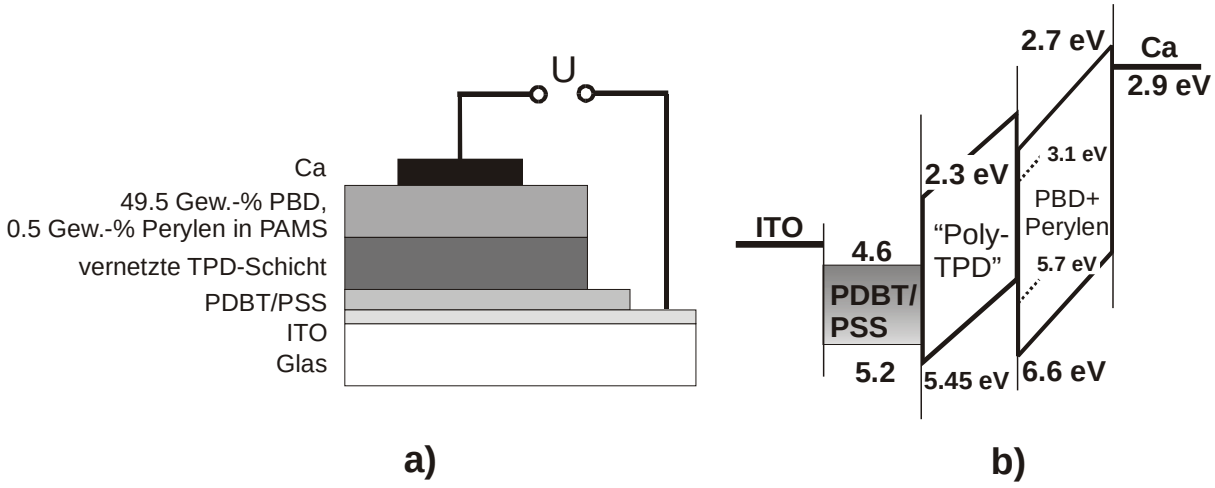


Abbildung 4.42: Zweischicht-OLEDs bestehend aus einer 50 nm dicken „Poly-TPD"- und einer 50 nm dicken molekulardotierten, elektronenleitenden Schicht (49.5 Gew.-% PBD und 0.5 Gew.-% Perylen in einer PAMS-Matrix); als Anode dienen 50 nm dicke PDBT/PSS-Anoden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten, als Kathode wurde Ca verwendet; (a) schematischer Aufbau und (b) Energiediagramm, die Energieniveaus von Perylen sind gestrichelt in der elektronenleitenden Schicht eingezeichnet.

Für eine effektive Rekombination ist allerdings nicht nur eine balancierte Injektion notwendig, sondern v. a. ähnlich große Loch- und Elektronendichten. Deshalb sind für diese Betrachtung auch die Mobilitäten der beiden Ladungsträgersorten entscheidend. Über die exakten Verhältnisse der Ladungsträgermobilitäten in diesem Zweischicht-System kann allerdings nur spekuliert werden: Die Elektronenbeweglichkeit in einer 50 gew.-%igen PBD/PC-Matrix wurde von Tokuhisa und Mitarbeitern durch TOF-Messungen bestimmt [148]. Dabei ergab sich eine Mobilität μ_e von $1.9 \cdot 10^{-6}$ cm^2/Vs bei einer Feldstärke von 0.75 MV/cm. Eine Feldabhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit wurde an diesem System nicht untersucht. Berücksichtigt man, dass die Mobilitäten von Ladungsträgern in PS um ca. eine Größenordnung größer sind als in PC [126, 127], so könnten die Elektronen in PAMS durchaus eine größere Beweglichkeit besitzen als von Tokuhisa et al. gemessen. Durch die Einmischung von geringen Mengen an Perylen, dessen elektronische Niveaus Fallenzustände darstellen, kann aber auf der anderen Seite die Mobilität der Ladungsträger drastisch verringert werden, wie in einer Arbeit an PVK dotiert mit TPD gezeigt wurde [149]. Aus den Untersuchungen an löcherleitenden unipolaren „Poly-TPD"-Systemen, die im voran gegangenem Kapitel vorgestellt wurden, konnten die Parameter für die Feldabhängigkeit der Löchermobilitäten bestimmt werden. Damit errechnet sich bei der oben genannten Feldstärke eine Beweglichkeit μ_h von $7.7 \cdot 10^{-6}$ cm^2/Vs. Die Mobilität der Löcher in der „Poly-TPD"-Schicht dürfte also insgesamt etwas größer sein als die Beweglichkeit der Elektronen in der PDB/Perylen/PAMS-Schicht. An der Grenzfläche der Transportschichten bestehen für beide Ladungsträgersorten relativ große Barrieren. Die Ladungsträger sollten sich also prinzipiell dort ansammeln und nicht bis zur Gegenelektrode weiter driften können. Über die Beweglichkeiten der Elektronen in der „Poly-TPD"-Schicht bzw. der Löcher in der PBD/PAMS-Schicht sind keine Daten bekannt.

In *Abbildung 4.43a* ist die spektrale Zusammensetzung der Elektrolumineszenz der OLEDs gezeigt. Man erkennt deutlich das für Perylen charakteristische Spektrum mit Schwingungsfeinstruktur. Perylen wurde zur Erhöhung der Lumineszenzquantenausbeute in die elektronenleitenden Schicht mit 0.5 Gew.-% eingemischt (vergl. *Kapitel 2.3*). Die Rekombination findet also in der elektronenleitenden Schicht statt. Dabei werden die Löcher, für die zwar in das HOMO von PBD eine hohe Energiebarriere besteht, vermutlich direkt in das HOMO von Pe-

rylen injiziert, wofür nur eine kleine Barriere besteht. In der PBD-Schicht stellen diese Energieniveaus tiefe Fallenzustände dar, so dass die Löcher auf den Perylenmolekülen festgehalten werden. Gleichzeitig stellt Perylen auch eine Falle für die Elektronen dar, so dass dort effektiv Exzitonen gebildet werden. Die Rekombination findet auf den Perylenmolekülen statt, und die Elektrolumineszenz besitzt eine türkise Farbe mit den Farbkoordinaten (0.21, 0.22), die mithilfe des Cromameters CS-100 von Minolta bestimmt wurden (s. *Kapitel 6.2*, *Tabelle 6.1*).

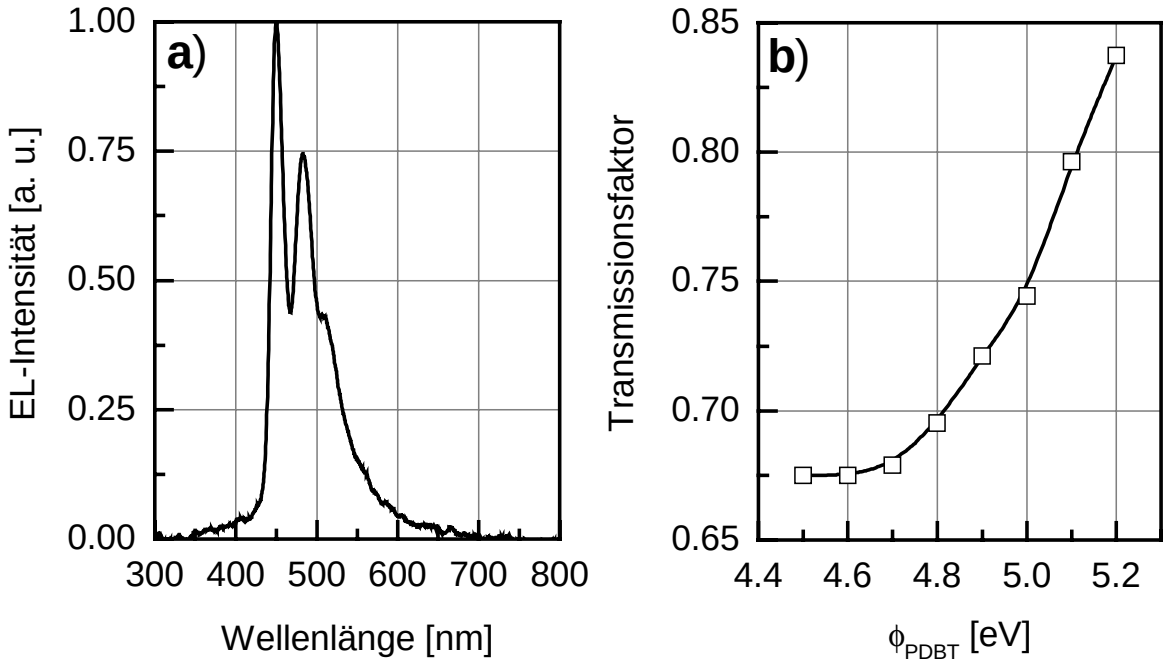


Abbildung 4.43: (a) Spektrale Zusammensetzung der Elektrolumineszenz von Zweischicht-OLEDs mit einer Struktur, wie in Abbildung 4.42a dargestellt, (b) Transmissionsfaktor in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit und damit der unterschiedlichen Absorptionseigenschaften der PDBT/PSS-Anoden mit einer Dicke von 50 nm (vergl. Abbildung 4.7) für das Perylenspektrum.

Durch die Variation der Austrittsarbeit hat man die Möglichkeit, nicht nur die Injektion der Löcher zu steuern, sondern darüber hinaus auch die Rekombinationsbedingungen zu verändern. Wie in *Abbildung 4.44a* zu erkennen ist, nimmt die Stromdichte bei konstanter Feldstärke mit zunehmender Austrittsarbeit der PDBT/PSS-Anode wie gewohnt zu. Allerdings scheinen die Kennlinien bei kleineren Feldstärken übereinander zu liegen und erst ab ca. 0.25 MV/cm diesen Trend zu zeigen. Bezieht man das interne Potential (vergl. *Kapitel 3.4*) mit ein, so unterscheiden sich die Kennlinien in Abhängigkeit der Austrittsarbeit deutlich über den gesamten Feldstärkenbereich, was hier allerdings nicht gezeigt ist. Im Folgenden wird auf die Einbeziehung des internen Potentials für die Darstellung der Kennlinien verzichtet, da für die vorgenommene phänomenologische Beschreibung des Elektrolumineszenzverhaltens der OLEDs die tatsächlich anliegende Feldstärke im Vordergrund stehen soll.

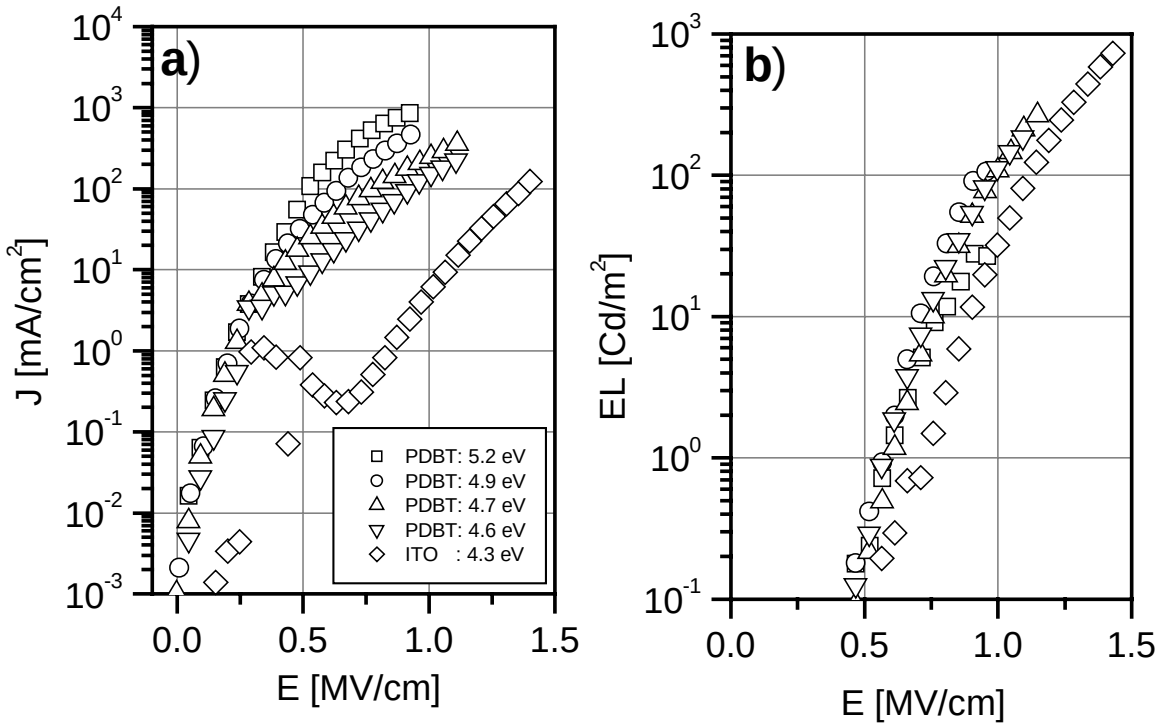


Abbildung 4.44: (a) Stromdichte und (b) Leuchtdichte vs. Feldstärke von Zweischicht-OLEDs mit einer Struktur wie in Abbildung 4.42a dargestellt, mit PDBT/PSS-Anoden verschiedener Austrittsarbeiten und mit ITO-Anode zum Vergleich.

Für die ITO-Anode wird im Vergleich aller Systeme für eine bestimmte Stromdichte die größte Feldstärke benötigt. Die chaotischen Abweichungen im unteren Feldstärkenbereich sind auf Stromanomalien zurückzuführen. Im Vergleich zu den Einschicht-„Poly-TPD"-Systemen fällt auf, dass die Kennlinien für identische Anoden im Falle der Zweischicht-OLEDs zu wesentlich kleineren Feldstärken verschoben sind. Dies weist darauf hin, dass die injizierten Elektronen hier einen maßgeblichen Anteil an der resultierenden Stromdichte besitzen. Die Elektrolumineszenzkurven zeigen im Gegensatz zu den Stromdichtekennlinien kaum eine Abhängigkeit von der Austrittsarbeit der Anoden und fallen mehr oder weniger zusammen. Lediglich die Kurve der OLED mit der ITO-Elektrode ist zu etwas höheren Feldstärken verschoben. Dabei erreicht diese OLED annähernd eine Helligkeit von 1000 Cd/m^2.

In *Abbildung 4.45* sind die beiden, in der OLED-Fachliteratur gebräuchlichsten Arten gezeigt, die Effizienz solcher Bauteile anzugeben. In beiden Fällen ist diese auf die spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges bezogen (vergl. *Kapitel 3.5*). Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erreichen, wurde die Absorption der PDBT-Schicht berücksichtigt, die von dem Oxidationspotential der polymeren Anode abhängig ist (vergl. *Abbildung 4.7*). Dazu wurde der Transmissionsfaktor für das Spektrum in *Abbildung 4.43a* für jede Austrittsarbeit in der Art bestimmt, dass das Spektrum mit der Transmission des 50 nm dicken PDBT/PSS-Films mathematisch gefaltet und das Verhältnis der Integrale des gefalteten und des Original-Spektrums gebildet wurden. Dieser Faktor ist in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit der PDBT-Anode in *Abbildung 4.43b* dargestellt. Da das Perylenspektrum direkt innerhalb der breiten Absorptionsbande des neutralen Polymers liegt, ist für diese PDBT/PSS-Anoden die Transmission natürlich am niedrigsten.

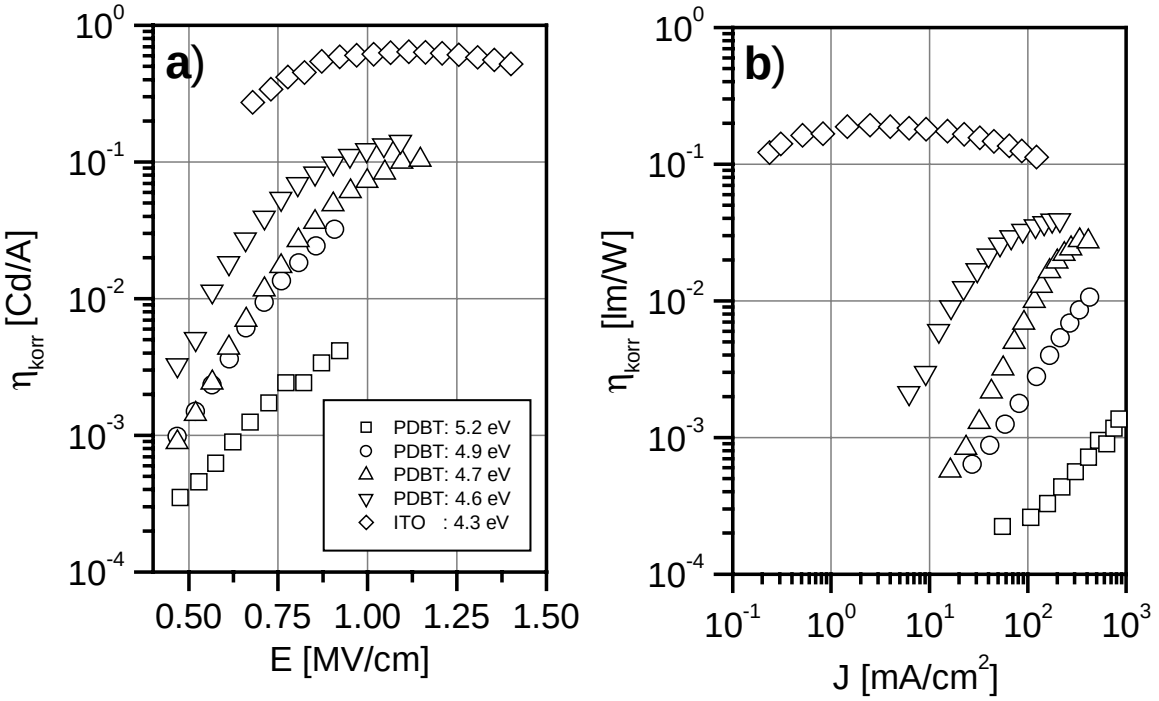


Abbildung 4.45: (a) Wirkungsgrad η_{korr} in Cd/A vs. E und (b) Lichtausbeute η_{korr} in lm/W vs. J von Zweischicht-OLEDs mit einer Struktur wie in Abbildung 4.42a dargestellt; die Effizienzen sind mit dem Transmissionsfaktor der jeweiligen PDBT-Anode korrigiert.

In *Abbildung 4.45a* ist für die hergestellten Zweischicht-OLEDs der korrigierte Wirkungsgrad in der Einheit Cd/A als Funktion der Feldstärke dargestellt. Einen weiteren Vergleich kann man erzielen, wenn man die Lichtausbeute in lm/W als Funktion der Stromdichte J darstellt, was in *Abbildung 4.45b* gezeigt ist. Die Lichtausbeute gibt das Verhältnis des abgestrahlten Lichtstroms zur aufgenommenen elektrischen Leistung an, und berücksichtigt somit sowohl die Stromstärke als auch die notwendige Betriebsspannung. Wie man deutlich erkennen kann, sinkt in beiden Fällen die Effizienz mit zunehmender Austrittsarbeit der PDBT/PSS-Anode bei konstanter Feldstärke bzw. Stromdichte dramatisch ab. In *Abbildung 4.45b* tritt allerdings diese Abhängigkeit der Effizienz von der Austrittsarbeit deutlicher hervor. Die OLED mit ITO als Lochinjektionskontakt besitzt die höchste Lichtausbeute und ist für eine Stromdichte von 100 mA um fast drei Größenordnungen höher als die des Bauteils mit der PDBT-Anode einer Austrittsarbeit von $\phi_{PDBT} = 5.2$ eV. Dieser Sachverhalt lässt sich schon in *Abbildung 4.44* erkennen, da zwar die Stromdichte der OLEDs bei konstanter Feldstärke mit zunehmender Austrittsarbeit stark zunimmt, die Helligkeit im Prinzip aber für alle Bauteile mehr oder weniger konstant ist.

Diese Beobachtungen stehen in Widerspruch zu den weiter oben angestellten Überlegungen. Aufgrund des Energiediagramms und der abgeschätzten Mobilitäten der Ladungsträger müsste somit die OLED mit der am höchsten dotierten PDBT/PSS-Anode das ausgeglichenste Verhältnis an Elektronen und Löcher besitzen, und deshalb sollte die Effizienz für dieses Bauteil am höchsten sein. Für die OLED mit der ITO-Elektrode sollte eigentlich die Lochdichte aufgrund der sehr hohen Injektionsbarriere wesentlich kleiner sein als die der Elektronen, wonach sich eine wesentlich ineffizientere Rekombination ergeben sollte. Die gemachten Beobachtungen lassen also vermuten, dass bereits bei Verwendung von ITO-Anoden ein balanciertes Verhältnis der Ladungsträger vorliegt bzw. schon ein Überangebot an Löchern vor-

handen ist. Mit zunehmender Austrittsarbeit der polymeren Anode wird die Lochstromdichte in der OLED weiter erhöht, was zu einer Verringerung der Effizienz führt. Das bedeutet also, dass in den hier vorgestellten Zweischicht-OLEDs die Löcher die Gesamtstromdichte bestimmen. Sie sammeln sich demnach nicht an der Grenze zur elektronenleitenden Schicht an, sondern driften bis zur Kathode weiter, so dass angenommen werden kann, dass die mit PBD und Perylen dotierte PAMS-Schicht eine relative gute Löcherleitfähigkeit aufweisen muss. Dagegen kontrollieren die Elektronen die Rekombination und somit die Effizienz der Bauteile.

4.4.2. OLEDs bestehend aus einer Poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)-Schicht

Wie im vorangegangen Kapitel deutlich wurde, ist eine Steigerung der Helligkeit und der Effizienz mit zunehmender Austrittsarbeit der PDBT/PSS-Anode nur für Systeme zu erwarten, bei denen die Löcher die Rekombinationsrate kontrollieren. Ein solches System ist z. B. eine OLED bestehend aus einer einzelnen Poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl) (PFO) Schicht, dessen chemische Struktur in *Abbildung 4.46* gezeigt ist. Das Polymer PFO wurde am Max-Planck-Institut für Polymerforschung im Arbeitskreis von Dr. U. Scherf synthetisiert und hat eine mittlere molare Masse von 300.000 g/mol. Bei einer molaren Masse der Monomereinheit von 388 g/mol ergibt sich damit eine durchschnittliche Kettenlänge des verwendeten PFOs von ca. 773.

Der schematische Aufbau und das zugehörige Energiediagramm der im Rahmen dieser Arbeit auf Basis von PFO hergestellten OLEDs sind in *Abbildung 4.46* dargestellt. Die PFO-Schichten wurden aus einer THF-Lösung per Spincoating auf die zuvor auf den ITO-Substraten polymerisierten und unterschiedlich oxidierten PDBT/PSS-Filme aufgebracht. Anschließend wurde Ca als Kathode aufgedampft. In einer Arbeit von Janietz et al. sind die Onset-Potentiale sowohl der Oxidation mit E_{ox}= 1.4 V als auch der Reduktion mit E_{red}= -2.28 V vs. Ag/AgCl von PFO durch cyclovoltammetrische Messungen eines dünnen Polymerfilms bestimmt worden [123]. Daraus ergeben sich die Energien des HOMOs mit 6.2 eV und des LUMOs mit 2.52 eV, so dass sich für dieses Polymer eine Bandlücke von 3.68 eV ergibt. Anhand des ebenfalls von den Autoren bestimmten langwelligen Onsets der Absorption von PFO errechnet sich eine optische Energielücke von 2.95 eV. Aus der Differenz von elektrischer und optischer „Bandlücke“ ergibt sich prinzipiell die Exzitonenbindungsenergie [150], die allerdings in diesem Fall verglichen mit PPV (ca. 0.4 eV) [95] oder MEH-PPV (ca. 0.2 eV) [96] einen relativ großen Wert von 0.73 eV aufweist.

Wie aus *Abbildung 4.46b* ersichtlich ist, besteht also für die Injektion der Elektronen eine relativ kleine, für die der Löcher dagegen, selbst für die PDBT-Anode mit der größten Austrittsarbeit, eine extrem hohe Energiebarriere. Unter diesen Umständen werden also wesentlich mehr Elektronen als Löcher pro Zeiteinheit in die PFO-Schicht injiziert, so dass demnach prinzipiell die Elektronen die Majoritätsladungsträger und die Löcher die Minoritätsladungsträger darstellen sollten. Die Mobilität der Löcher in diesem System ist mit $4.2 \cdot 10^{-4}$ cm^2/Vs bei einer Feldstärke von 0.8 MV/cm recht groß und wurde von Redecker et al. durch TOF-Messungen an ca. 3 µm dicken PFO-Schichten bestimmt [151]. Die Feldabhängigkeit der Mobilität ist dabei vernachlässigbar klein. Über die Mobilität der Elektronen in dem PFO-System sind zwar keine Daten bekannt, es ist aber anzunehmen, dass sie deutlich geringer ist als die der Löcher.

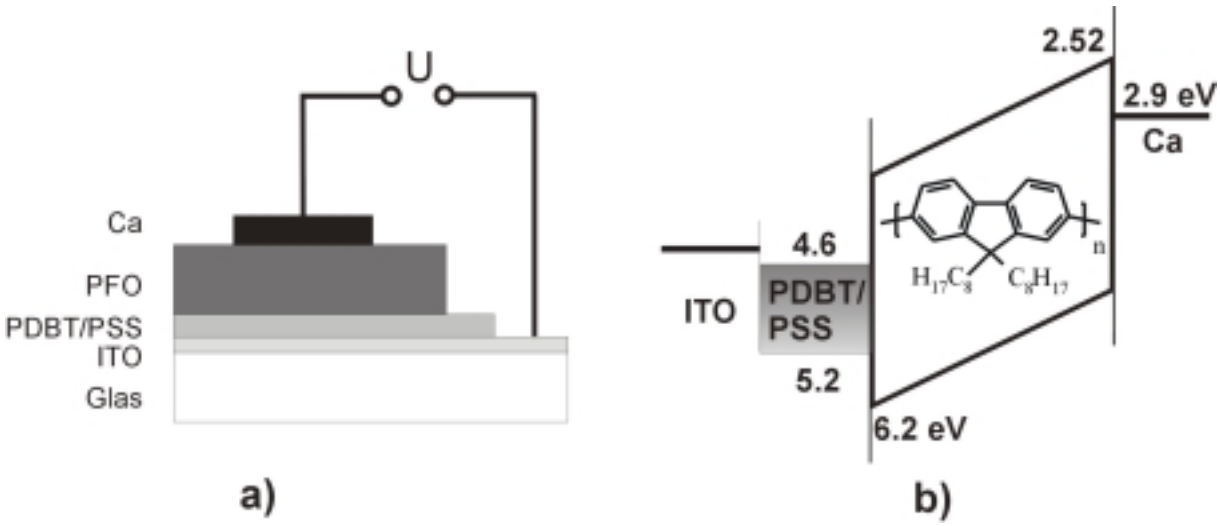


*Abbildung 4.46: OLEDs bestehend aus einer 550 nm dicken Poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)(**PFO**) Schicht; als Anode dienen 150 nm dicke PDBT/PSS-Anoden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten, als Kathode wurde Ca verwendet; (a) schematischer Aufbau und (b) Energiediagramm.*

Im Gegensatz zu dem Zweischicht-System, das im vorigen Kapitel vorgestellt wurde, zeigen nicht nur die Diodenkennlinien, sondern auch die Helligkeitskurven eine signifikante Abhängigkeit von der Austrittsarbeit der Anoden. Wie man in *Abbildung 4.47* erkennen kann, verschieben sich in beiden Fällen die Kurven mit zunehmender Austrittsarbeit der Anoden zu niedrigeren Feldstärken. Bei einer konstanten Feldstärke von beispielsweise 0.8 MV/cm nimmt dabei die Stromdichte innerhalb der PDBT-Reihe ausgehend von der neutralen Anode mit einer Austrittsarbeit von 4.6 eV von 7.5 mA/cm^2 um über eine Größenordnung auf 86.8 mA/cm^2 für die Anode mit der Austrittsarbeit von 5.2 eV zu. Bezieht man die ITO-Anode mit ein, so beträgt die Zunahme der Stromdichte bei dieser Feldstärke fast drei Größenordnungen.

Im Vergleich zu den Zweischicht-OLEDs des vorigen Kapitels fällt auf, dass ein messbarer Strom selbst für das System mit der niedrigsten Energiebarriere erst bei einer sehr viel höheren Feldstärke einsetzt. Dies bedeutet, dass selbst für die höchstgeladen PDBT-Anode immer noch eine signifikante Energiebarriere zum HOMO-Niveau des PFOs besteht, so dass in diesem Fall kein ohmscher Kontakt erreicht werden kann. Wie die Stromdichte nimmt auch die Helligkeit mit zunehmender Austrittsarbeit der PDBT-Anode um einige Größenordnungen bei gleicher Feldstärke zu, wobei allerdings ein Teil des emittierten Lichts von der PDBT-Schicht absorbiert wird. Diese Beobachtung beweist, dass bei dem PFO-Einschicht-System die Helligkeit tatsächlich durch die Lochstromdichte kontrolliert wird. Die OLED mit der am höchsten oxidierten PDBT/PSS-Anode besitzt mit ca. 250 Cd/m^2 die größte Helligkeit.

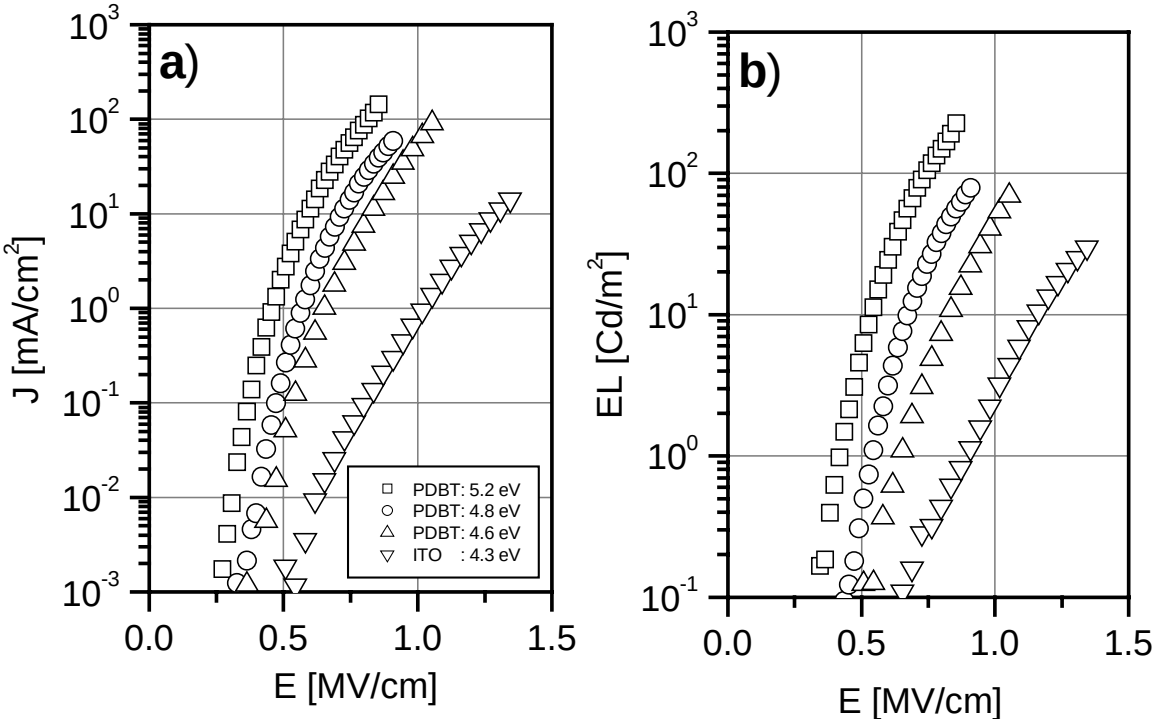


Abbildung 4.47: (a) Stromdichte und (b) Leuchtdichte vs. Feldstärke in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit der polymeren Anoden PDBT/PSS von Einschicht-PFO-OLEDs (Struktur wie Abbildung 4.46).

Alle OLEDs besitzen eine blauviolette Elektrolumineszenzfarbe (Farbkoordinaten: 0.15, 0.08), deren Spektrum in *Abbildung 4.48a* (durchgezogene Linie) dargestellt ist. Dieses zeichnet sich durch eine relativ schmale Emissionsbande mit zwei aufgelösten Schwingungsbanden bei 427 nm und 448 nm aus. Allerdings ist die Farbe der Elektrolumineszenz zeitlich instabil. Dabei verschwinden die beiden ursprünglichen Banden sukzessiv zugunsten einer breiten Emissionsbande bei 520 nm. In *Abbildung 4.48a* sind neben dem ursprünglichen Spektrum mit λ_{max}= 427 nm (durchgezogene Linie), ein intermediäres (gestrichelte Linie) Spektrum, das sowohl die ursprünglichen Banden als auch die neue Bande besitzt, und das Spektrum der „degradierten“ OLEDs gezeigt, das im Wesentlichen nur noch die breite Bande mit λ_{max}= 520 nm aufweist. Die Farbe der Elektrolumineszenz ist dann grün. Diese Farbverschiebung trat sowohl bei der Kennlinienmessung[1] bei Stromdichten größer ca. 200 mA/cm^2 als auch beim Dauerbetrieb mit kleinen, konstanten Stromdichten auf. Eine solche Farbinstabilität ist bereits in der Literatur beschrieben worden und wurde mit der Bildung von Aggregaten oder Exzimeren erklärt, für die hauptsächlich die kürzeren Polymerketten verantwortlich gemacht werden [152]. In einer anderen Arbeit konnte gezeigt werden, dass diese Exzimerbildung im Wesentlichen auf eine Änderung der Anordnung der Polymerketten zurückzuführen ist [153], die sowohl beim Betrieb einer OLED als auch beim Tempern bei einer Temperatur von 120°C auftritt. Damit kann die hier beobachtete Farbinstabilität von PFO-OLEDs auf die Erwärmung beim Dauerbetrieb bzw. bei zu hohen Stromdichten zurückgeführt werden.

[1] Die in *Abbildung 4.47* dargestellten Kennlinien wurden nur soweit aufgenommen, dass sich während der Messung die Farbe der Elektrolumineszenz nicht geändert hat.

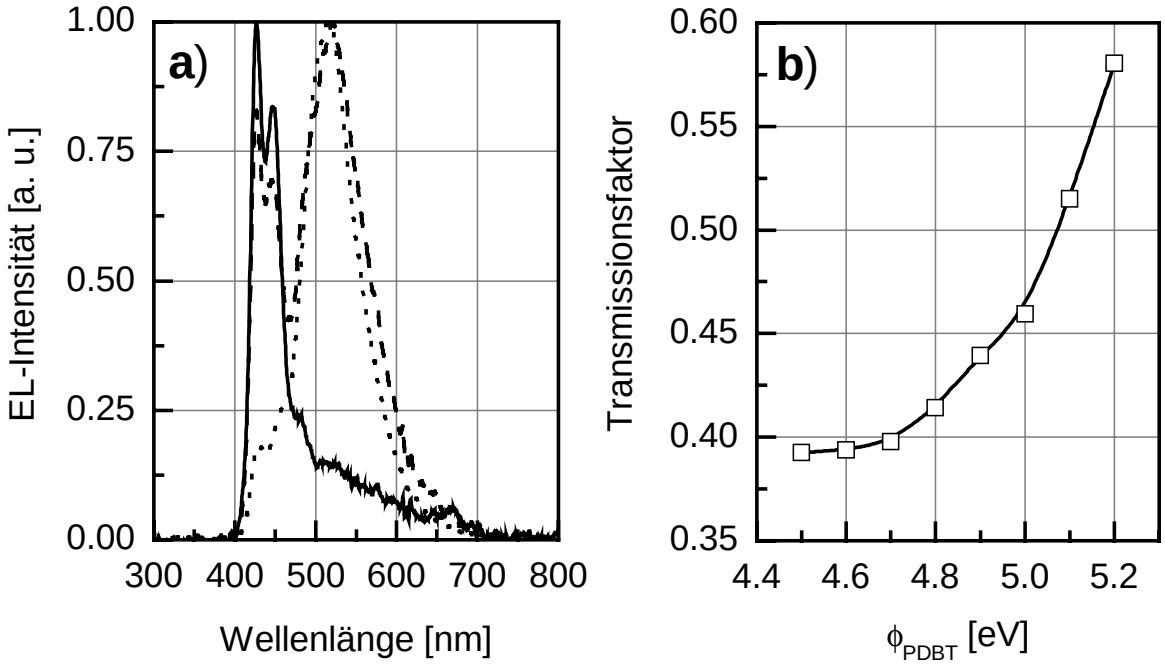


Abbildung 4.48: (a) Spektrale Zusammensetzung der Elektrolumineszenz von Einschicht-PFO-OLEDs und deren „Degradation", durchgezogene Linie: ursprüngliches Spektrum, gestrichelte Linie: intermediäres Spektrum, gepunktete Linie: „degradiertes" Spektrum; (b) Transmissionsfaktor in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit und der damit zusammenhängenden unterschiedlichen Absorptionseigenschaften der 150 nm dicken PDBT/PSS-Anoden (vergl. Abbildung 4.7) für das ursprüngliche, blauviolette PFO-Spektrum.

In *Abbildung 4.49a* ist der korrigierte Wirkungsgrad in Cd/A als Funktion der Feldstärke dargestellt. Die Effizienz zeigt dabei scheinbar keine direkte Abhängigkeit von der Austrittsarbeit der Anode. Innerhalb der Reihe der verschieden oxidierten PDBT-Anoden allerdings durchläuft die Effizienz in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit ein Maximum. Ausgehend von der neutralen PDBT-Anode, die einen Wirkungsgrad von 0.25 Cd/A bei einer Feldstärke von 0.8 MV/cm besitzt, nimmt dieser auf 0.37 Cd/A für die mittlere Austrittsarbeit von 4.8 eV zu und fällt dann wieder für ϕ_{PDBT}= 5.2 eV auf einen Wert von 0.30 Cd/A. Diese Beobachtung könnte in Zusammenhang mit einer erheblichen Wärmeentwicklung beim Betrieb der OLEDs stehen. Durch die erhöhte Lochstromdichte nimmt zwar auf der einen Seite die Rekombinationsrate zu, auf der anderen Seite aber verringert sich durch die entstehende Wärme die strahlende Relaxation der gebildeten Exzitonen, so dass insgesamt der Wirkungsgrad ein Optimum durchläuft. Auffällig ist ausserdem, dass z. B. für eine Feldstärke von 0.9 MV/cm das System mit der ITO-Anode das effizienteste ist. Dies könnte mit der Morphologie der polymeren Injektionsschichten und den darin enthaltenen PSS-Anionen und einem damit verbundenen *quenching* der Elektrolumineszenz durch die PDBT-Schicht in Zusammenhang stehen, wodurch die Effizienz verringert wird.

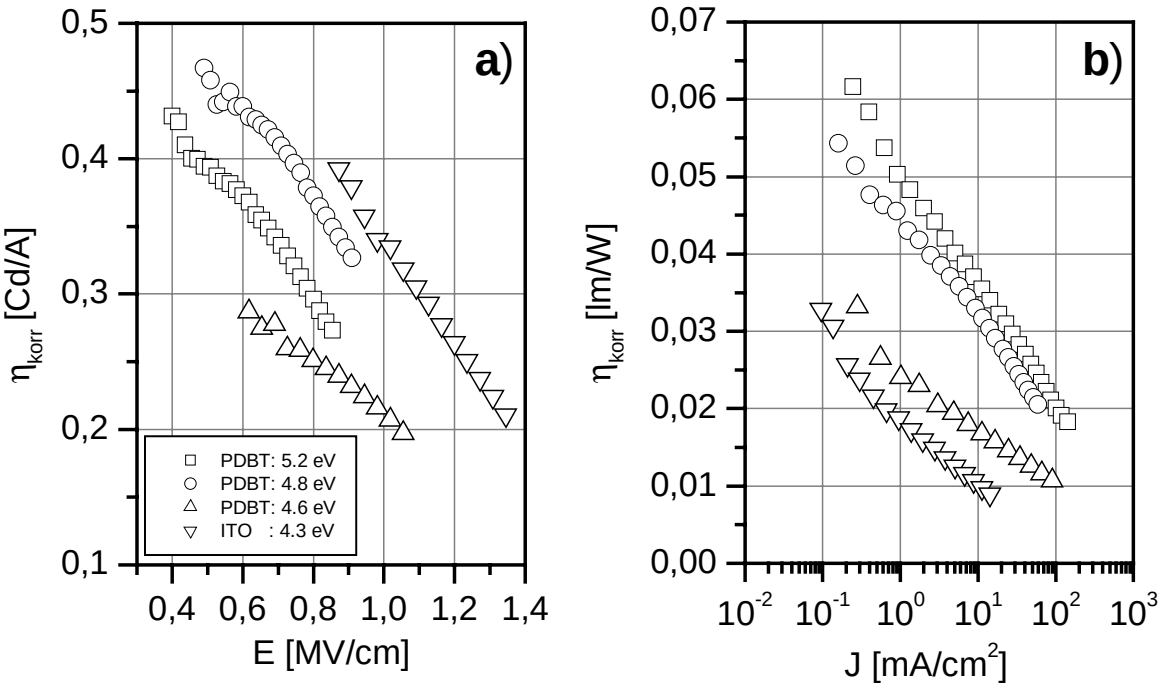


Abbildung 4.49: (a) Wirkungsgrad η_{korr} in Cd/A vs. E und (b) Lichtausbeute η_{korr} in lm/W vs. J von Einschicht-PFO-OLEDs (der Aufbau ist in Abbildung 4.46a gezeigt) mit PDBT/PSS-Anoden mit unterschiedlicher Austrittsarbeit; der Wirkungsgrad ist mit dem Transmissionsfaktor (Abbildung 4.48b) der jeweiligen PDBT-Anode korrigiert worden.

Einen anderen Verlauf der Effizienz erhält man, wenn man die Lichtausbeute in lm/W als Funktion der Stromdichte J darstellt (*Abbildung 4.49b*). Verglichen mit den Wirkungsgraden in der Einheit Cd/A sind die Lichtausbeuten in lm/W wesentlich kleiner, was daran liegt, dass die hier gezeigten OLEDs eine sehr große Dicke aufwiesen und deshalb eine sehr große Betriebsspannung benötigt wurde. In dieser Darstellung erkennt man, dass für eine konstante Stromdichte die Lichtausbeute mit zunehmender Austrittsarbeit der Anode bzw. mit verbesserter Lochinjektion in die PFO-Schicht ansteigt. Die Kurven durchlaufen hier kein Optimum in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit, da bei konstanter Stromdichte für alle Systeme vermutlich die gleichen Temperaturverhältnisse gegeben sind. Bei einer Stromdichte von beispielsweise 1 mA/cm^2 nimmt diese kontinuierlich von ca. 0.02 lm/W für ITO bis auf 0.05 lm/W für die am höchsten oxidierte PDBT-Anode zu.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten PFO-OLEDs mit hoch-dotierten PDBT-Anoden erzielen im Vergleich zu Zweischicht-OLEDs basierend auf einer löcherleitenden und einer PFO-Schicht, die eine maximale Lichtausbeute von 0.04 lm/W erreichen konnten [154], mit 0.05 lm/W trotz der extremen Dicke der PFO-Schicht etwas bessere Werte.

In *Abbildung 4.50* ist ein kombinatorisches Array aus insgesamt 16 einzelnen OLEDs bei gleicher angelegter Spannung gezeigt. Dabei wurde auf einem Substrat in vertikaler Richtung die Dicke der PDBT-Anoden und in horizontaler Richtung deren Austrittsarbeit variiert. Darauf wurde per Spincoating die PFO-Schicht aufgebracht und anschließend als Gegenelektrode Ca aufgedampft. Durch die Variation der Dicke des PDBT-Films wird bei gleicher Austrittsarbeit die erzeugte Elektrolumineszenz unterschiedlich stark absorbiert, während durch die Variation der Austrittsarbeit bei gleicher angelegter Spannung unterschiedlich viel Strom durch die einzelnen OLEDs fließt und die OLEDs damit unterschiedlich hell leuchten. Im Prinzip entsteht dadurch ein Verlauf mit zunehmender Helligkeit von rechts unten nach links

oben, wie man in Abbildung 4.50 auch erkennen kann. Allerdings ist aufgrund der Instabilität der Elektrolumineszenzfarbe des PFO-Films innerhalb der Zeit, die für die Aufnahme des Fotos benötigt wurde, schon eine merkliche Degradation der OLEDs eingetreten, was an der unterschiedlichen Farbe der einzelnen OLEDs sichtbar ist und zu merklichen Verfälschungen führt.

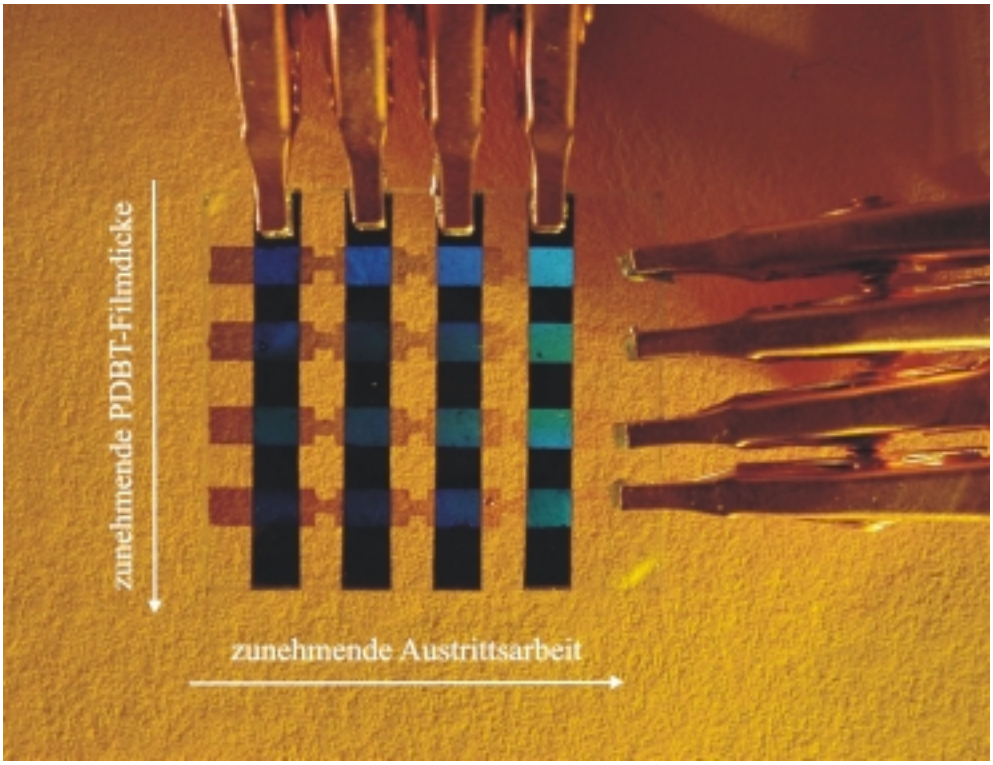


Abbildung 4.50: Zweidimensionales kombinatorisches OLED Array mit PFO als emittierender Schicht, in vertikaler Richtung wurde von oben nach unten die Dicke der PDBT/PSS-Anode von 50 nm auf 200 nm vergrößert, in horizontaler Richtung wurde die Austrittsarbeit von links nach rechts von 4.6 eV bis 5.2 eV erhöht, als Kathode diente Ca.

Zusammenfassend konnte durch diese Messungen an PFO gezeigt werden, dass für Systeme, die durch einen Löchermangel gekennzeichnet sind, d. h. bei denen die Löcher die Minoritätsladungsträger darstellen, durch die Verbesserung der Lochinjektion nicht nur die Betriebsspannung drastisch reduziert werden kann, sondern gleichzeitig auch die Helligkeit und die Effizienz der OLEDs erheblich gesteigert werden können. Durch die Variation von sowohl der Filmdicke als auch der Austrittsarbeit der PDBT-Anoden konnte die Herstellung einfacher OLED-Arrays demonstriert werden. Mit Hilfe solcher kombinatorischen Bauteile lassen sich prinzipiell OLEDs einfach optimieren, in dem man beispielsweise unterschiedliche Polymere mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten verwendet.

4.4.3. OLEDs bestehend aus einer PPV-Derivat-Schicht

Derivate von Poly(p-phenylenvinylen) (PPV) gehören zu den effizientesten Materialien, die im Moment für die Herstellung von organischen Leuchtdioden zur Verfügung stehen. Die Firma Covion konnte durch neuere Entwicklungen die Leistungsfähigkeit im Vergleich zu den ersten PPV-OLEDs wesentlich steigern. Diese neuartigen PPVs bestehen aus phenylsub-

situierten Kopolymeren, deren Elektrolumineszenzfarbe je nach Zusammensetzung zwischen grün und orange variiert. Dabei erzielen grüne Einschicht-OLEDs bei einer Helligkeit von 100 Cd/m^2 Effizienzen von bis zu 14.8 Cd/A bzw. 16.1 lm/W, gelbe PPV-Systeme mit 9.6 Cd/A bzw. 8.3 lm/W etwas geringere Werte. Um solch hohe Effizienzen zu erreichen und dabei niedrige Betriebsspannungen zu gewährleisten, wurde die Dicke der PPV-Schichten optimal eingestellt, und ausserdem wurden polymere Lochinjektionsschichten aus PANI oder PEDOT verwendet [8, 155]. Die EL-Eigenschaften solcher PPV-Systeme werden ähnlich, wie bei den im vorigen Kapitel vorgestellten PFO-OLEDs, durch einen Mangel an Löchern kontrolliert. Im Gegensatz zu PFO sind diese PPV-Derivate jedoch absolut farbstabil beim Betrieb der OLED.

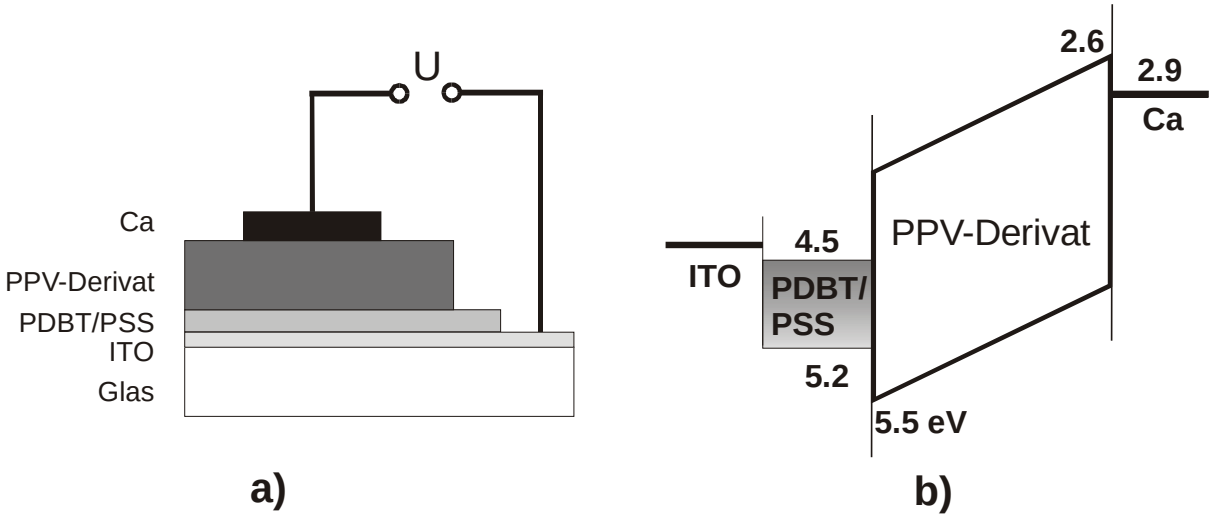


*Abbildung 4.51: OLEDs bestehend aus einer 60 nm dicken Schicht eines Poly(p-phenylenvinylen) (**PPV**) Derivats; als Anode dienen 50 nm dicke PDBT/PSS-Anoden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten, als Kathode wurde Ca verwendet; (a) schematischer Aufbau und (b) Energiediagramm.*

Im Folgenden sollen die Auswirkungen einer verbesserten Löcherinjektion auf die Strom-Spannungs-Charakteristik, die Elektrolumineszenz und die Effizienz eines PPV-Derivats mit Hilfe von PDBT-Anoden unterschiedlicher Austrittsarbeiten vorgestellt werden. Das verwendete Polymer wurde von der Firma Covion zur Verfügung gestellt und lässt sich aus Lösung mittels Spincoating auf die PDBT-Schicht aufbringen. Der Aufbau dieser Systeme ist in *Abbildung 4.51* gezeigt. Aus Geheimhaltungsgründen ist die genaue Struktur des Polymers nicht bekannt. Daten von elektronischen Eigenschaften, wie Energieniveaus und Mobilitäten der Ladungsträger liegen ebenfalls nicht vor. Lediglich das HOMO-Niveau mit einem Wert von ca. 5.5 eV ist bekannt. Das LUMO wurde mittels einer Absorptionsmessung des verwendeten PPV-Derivats in Lösung abgeschätzt. Der langwellige Onset der Absorption liegt bei einer Wellenlänge von ca. 500 nm, was einer Energielücke von ca. 2.5 eV entspricht. Schätzt man weiterhin die Exzitonenbindungsenergie mit ca. 0.4 eV ab, die für reines PPV gemessen wurde [95], so ergibt sich eine „Bandlücke“ von insgesamt ca. 2.9 eV und demnach ein Wert von ca. 2.6 eV für das LUMO-Niveau. Als Kathode wurde für die im Rahmen dieser Arbeit gemachten OLEDs Ca verwendet.

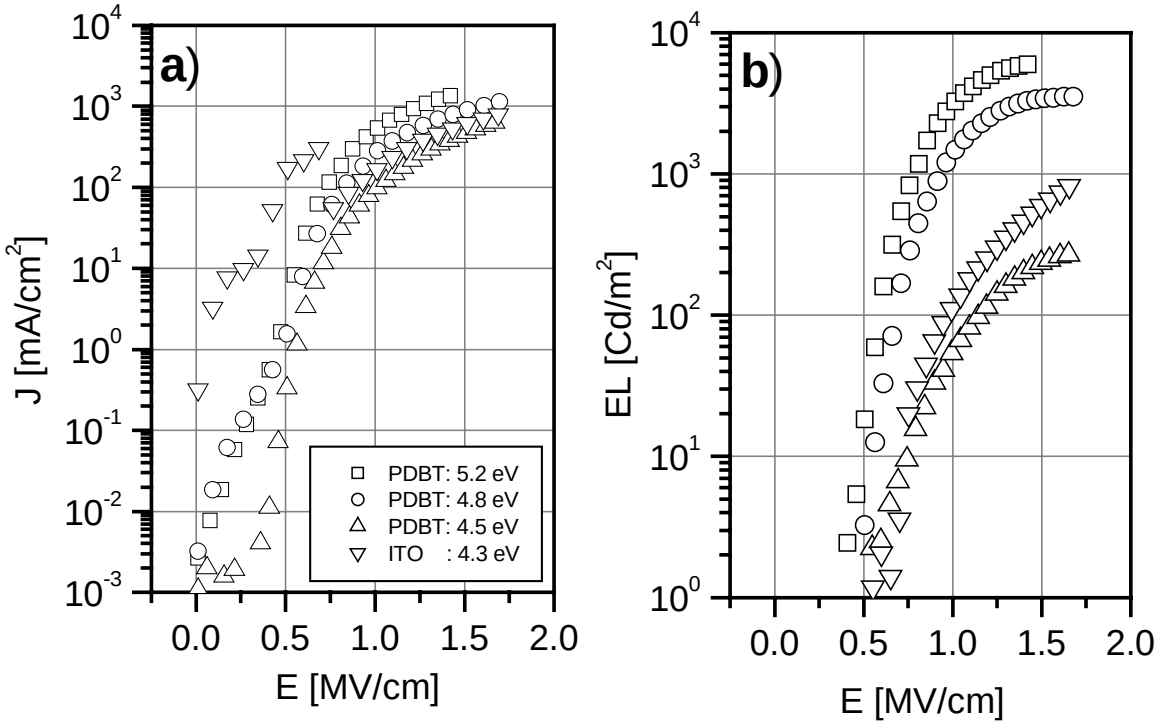


Abbildung 4.52: (a) Stromdichte und (b) Leuchtdichte vs. Feldstärke in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit der polymeren Anoden PDBT/PSS von Einschicht-PPV-OLEDs (die Struktur ist in Abbildung 4.51 gezeigt).

Anhand des Energiediagramms in *Abbildung 4.51* kann prinzipiell davon ausgegangen werden, dass für die Löcher bei Verwendung von ITO bzw. der neutralen PDBT-Anode eine wesentlich höhere Energiebarriere besteht als für die Elektronen. Mit zunehmender Austrittsarbeit der polymeren Anode wird allerdings die Energiebarriere für die Löcher kleiner, so dass dies eine unmittelbare Auswirkung sowohl auf die Diodenkennlinien als auch auf das Elektrolumineszenz-Verhalten der OLEDs haben sollte. Für die hoch-dotierte PDBT-Anode mit einer Austrittsarbeit von 5.2 eV bestehen schließlich für die Löcher und die Elektronen kaum noch Energiebarrieren, so dass dann eine relativ ausgeglichene Ladungsträgerinjektion vorhanden sein sollte. Wie in *Abbildung 4.52* deutlich erkennbar ist, zeigen die Diodenkennlinien eine deutliche Abhängigkeit von der Austrittsarbeit der verwendeten Anode. Für die polymeren PDBT-Anoden nimmt dabei im oberen Feldstärkenbereich die Stromdichte mit zunehmender Austrittsarbeit bzw. abnehmender Injektionsbarriere zu. So nimmt diese mit einem Wert von ca. 160 mA/cm^2 für die neutrale PDBT-Anode mit ϕ_{PDBT}= 4.5 eV bis zu der am höchsten oxidierten PDBT-Anode mit ϕ_{PDBT}= 5.2 eV mit einem Wert von ca. 510 mA/cm^2 bei einer konstanten Feldstärke von 1.0 MV/cm kontinuierlich um einen Faktor von 3.2 zu. Die Kennlinie der OLED mit der ITO-Anode ist trotz einer niedrigeren Austrittsarbeit als die der neutralen PDBT-Anode zu etwas niedrigeren Feldstärken verschoben. Die Stromdichteschwankungen dieser Kennlinie im Bereich niedrigerer Feldstärken ist auf die bei ITO üblichen Stromanomalien zurückzuführen.

Die gleiche Abfolge wie die Stromdichte-Feldstärke-Kurven zeigen im Wesentlichen ebenfalls die EL-Kennlinien, wobei die Elektrolumineszenz ab einer Feldstärke von ca. 0.5 MV/cm messbar einsetzt. Die Helligkeit nimmt dabei bei einer konstanten Feldstärke von 1.0 MV/cm ausgehend von 110 Cd/m^2 bis ca. 3100 Cd/m^2 um einen Faktor von ca. 30 mit zunehmender Austrittsarbeit der polymeren Anode zu. Die Zunahme der Elektrolumineszenz ist also um fast eine Größenordnung größer, als die Zunahme der Stromdichte bei gleicher Feld-

stärke. Insgesamt erzielt die OLED mit der am höchsten oxidierten PDBT-Anode mit einer Austrittsarbeit von 5.2 eV mit einer maximalen Leuchtdichte von 6000 Cd/m^2 die größte Helligkeit. Die Farbe des emittierten Lichts besitzt für alle OLEDs eine intensive gelbe Farbe (Farbkoordinaten: 0.49, 0.51), wobei das in *Abbildung 4.53a* dargestellte Spektrum relativ breit und bis auf eine kleine Schulter bei ca. 590 nm unstrukturiert ist. Das Maximum der emittierten Strahlung liegt bei einer Wellenlänge von ca. 555 nm.

An dieser Stelle muss bemerkt werden, dass die hier vorgestellten Helligkeiten und Effizienzen im Vergleich zu den am Anfang des Kapitels vorgestellten Werten von gelben PPV-OLED-Systemen hauptsächlich aufgrund der nicht optimierten Schichtdicken geringer sind und nicht im Zusammenhang mit dem von der Firma Covion zur Verfügung gestellten Material stehen. Eine absolute Optimierung dieser Systeme war allerdings nicht Ziel dieser Untersuchung, sondern lediglich die relative Performance-Steigerung durch eine verbesserte Lochinjektion in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit der PDBT-Anoden.

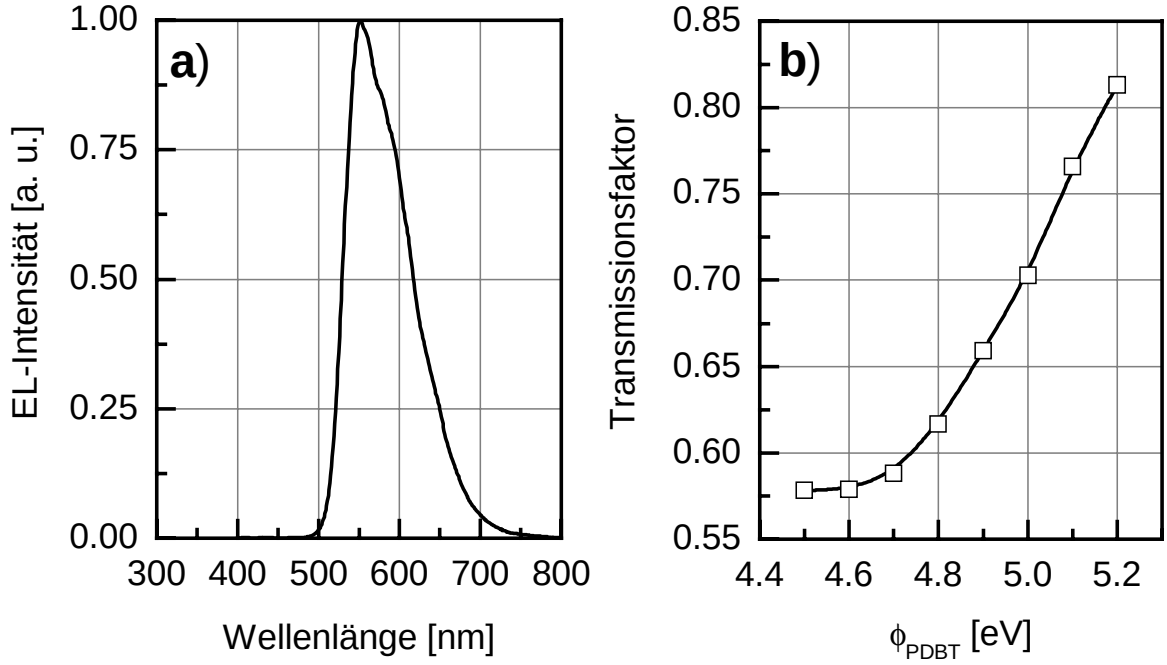


Abbildung 4.53: (a) spektrale Zusammensetzung der Elektrolumineszenz von Einschicht-PPV-OLEDs, (b) Transmissionsfaktor in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit und damit der unterschiedlichen Absorptionseigenschaften der 50 nm dicken PDBT/PSS-Anoden (vergl. Abbildung 4.7) für das Spektrum des verwendeten PPV-Derivats.

Die in *Abbildung 4.54* dargestellten Verläufe der Effizienzen in Abhängigkeit von der Feldstärke bzw. von der Stromdichte sind, der besseren Vergleichbarkeit wegen, wiederum mit dem Transmissionsfaktor, der in *Abbildung 4.53b* für die verschiedenen Austrittsarbeiten und den damit zusammenhängenden unterschiedlichen Absorptionseigenschaften der PDBT-Anoden dargestellt ist, korrigiert worden. Wie man erkennen kann, nimmt die Effizienz im Falle konstanter Feldstärke (*Abbildung 4.54a*) lediglich im Bereich niedriger Feldstärken mit zunehmender Austrittsarbeit zu. Für höhere Feldstärken dagegen fallen die Kurven der polymeren Anoden mit mittlerer und großer Austrittsarbeit zusammen. Die Effizienzen für die neutrale PDBT-Anode und ITO sind über den gesamten Feldstärkenbereich wesentlich niedriger als für die anderen beiden Kurven. Im Gegensatz zu den PFO-OLEDs tritt in dieser Dar-

stellung kein Optimum in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit der polymeren Anode auf, was an einem moderateren Stromanstieg bei gleicher Feldstärke und der damit geringeren Wärmeentwicklung liegen mag. Insgesamt konnte die maximale Effizienz bei einer Feldstärke von 0.75 MV/cm innerhalb der PDBT-Reihe mit zunehmender Austrittsarbeit um einen Faktor 7 und gegenüber dem ITO-Kontakt um immerhin einen Faktor von 20 gesteigert werden. Eine ähnliche Beobachtung lässt sich auch für die Lichtausbeute in lm/W (*Abbildung 4.54b*) machen, wobei allerdings die Kurve für die PDBT-Anode mit der größten Austrittsarbeit (ϕ= 5.2 eV) aufgrund der niedrigeren Spannungen über den gesamten Stromdichtenbereich deutlich größer ist als die mit der mittleren Austrittsarbeit (ϕ= 4.8 eV).

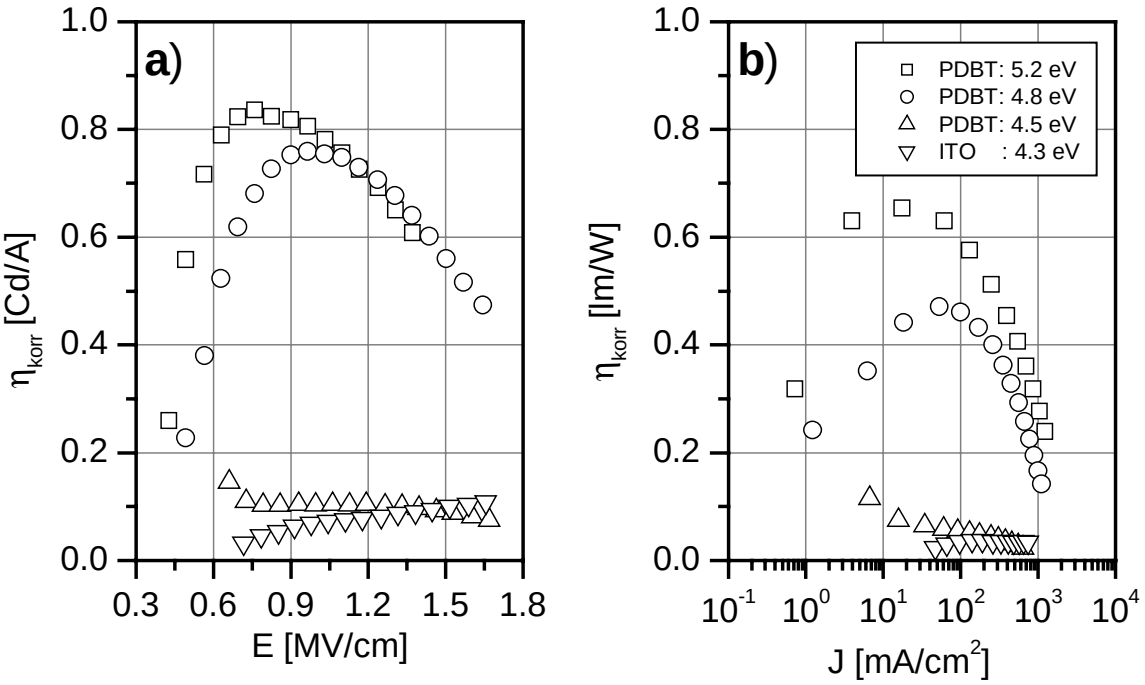


Abbildung 4.54: (a) Wirkungsgrad η_{korr} in Cd/A vs. E und (b) Lichtausbeute η_{korr} in lm/W vs. J von Einschicht-PPV-OLEDs (Aufbau s. Abbildung 4.51a) mit PDBT/PSS-Anoden mit unterschiedlicher Austrittsarbeit; der Wirkungsgrad ist durch den Transmissionsfaktor der jeweiligen PDBT-Anode korrigiert worden.

4.4.4. Vergleich der OLED-Systeme

Insgesamt konnte durch diese Untersuchung an OLEDs gezeigt werden, dass lediglich für Systeme, bei denen die Rekombination durch ein Defizit an Löchern kontrolliert wird, die Performance der OLEDs durch den Einsatz des Polymers PDBT/PSS als Lochinjektionsschicht im Vergleich zu der herkömmlichen ITO-Anode verbessert werden kann.

Dabei konnte im Fall des PFO- und des PPV-Systems nicht nur die Betriebsspannung in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit der polymeren Anode verringert, sondern gleichzeitig auch die Helligkeit und die Effizienz solcher Bauteile erheblich gesteigert werden. Allerdings ist man durch den Einsatz von PSS-Anionen bei der Polymerisation und Oxidation der PDBT-Anoden auf maximal 5.2 – 5.3 eV beschränkt, so dass für das PPV kaum noch eine, für das PFO-System dagegen eine nicht unerhebliche Injektionsbarriere besteht. Basierend auf PFO konnte die Herstellung von OLED-Arrays demonstriert werden, die prinzipiell dazu geeignet

sind, durch eine zweidimensionale Variation der polymeren Anode OLED-Systeme einfach zu optimieren.

Wird dagegen die Rekombinationsrate wie im Fall des Zweischichtsystems bestehend aus der löcherleitenden „Poly-TPD“- und der elektronenleitenden, molekular dotierten PBD/Perylen/PAMS-Schicht von den Elektronen kontrolliert, so muss für eine Verbesserung der Performance der OLEDs die Austrittsarbeit der polymeren PDBT-Anode verringert werden. Dadurch wird die Stromdichte bei konstanter Feldstärke erniedrigt, was sich aber positiv auf die Effizienz der Bauteile auswirkt.

5. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals Poly(4,4'-dimethoxybithiophen)-Filme als polymere Anoden mit variabler Austrittsarbeit für die Injektion von Löchern in organische Halbleiter-Systeme und OLEDs verwendet. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich diese Injektionsschichten prinzipiell dazu eignen, die Eigenschaften von OLEDs zu verbessern.

Es ist schon relativ lange bekannt, dass die optischen und elektrischen Eigenschaften von π-konjugierten Polymeren, wie Absorption bzw. Leitfähigkeit, vom elektrochemischen Oxidationspotential abhängig sind. Der Aspekt aber, dass ebenso die Austrittsarbeit mit dem Oxidationszustand korreliert ist, wurde bisher nicht berücksichtigt. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit mithilfe von Poly(4,4'-dimethoxybithiophen) als typischen Vertreter von leitfähigen Polymeren zum ersten Mal demonstriert werden. Dabei wurden PDBT-Filme auf ITO-Substraten polymerisiert und nachträglich elektrochemisch unterschiedlich stark oxidiert, wobei zum Ladungsausgleich das polymere Anion PSS diente. Es konnte gezeigt werden, dass, wie für solche π-konjugierten Polymere üblich, sowohl die Absorptionseigenschaften als auch die Leitfähigkeit von PDBT unter Verwendung des polymeren Anions PSS stark vom jeweiligen Oxidationspotential bzw. Beladungsgrad abhängig sind. Es konnten elektrochemische Gleichgewichtspotentiale zwischen ca. –0.3 V und maximal +0.5 V vs. Ag/AgCl hergestellt werden, was einer Austrittsarbeit von 4.5 eV bis maximal +5.3 eV entspricht. Dazwischen kann jedes beliebige Oxidationspotential eingestellt werden.

Um die Auswirkungen dieser polymeren PDBT-Filme mit unterschiedlichen Oxidationspotentialen auf das Injektionsverhalten von Löchern zu überprüfen, wurden diese Schichten als Anoden für das einfache löcherleitende molekular dotierte System TPD in einer Polycarbonatmatrix verwendet. Dieses organische Modellsystem wurde zunächst eingehend untersucht, wobei festgestellt wurde, dass bei Verwendung von ITO als Anode und Al als Kathode die Diodenkennlinie ausschließlich aus der Injektion von Löchern in die organische Schicht resultiert. Der Stromtransport ist injektionslimitiert und kann mithilfe des Modells der feldunterstützten thermionischen Emission von Ladungsträgern sehr gut beschrieben werden. Ausgehend von diesen Untersuchungen konnte an diesem Modellsystem gezeigt werden, dass durch die Verwendung der polymeren PDBT-Anoden im Vergleich zu ITO die Lochinjektion verbessert werden kann. Mit Zunahme des Oxidationspotentials des PDBTs verschieben sich die Diodenkennlinien sukzessiv zu kleineren Feldstärken bzw. bei konstanter Feldstärke nimmt die Stromdichte kontinuierlich zu. Dies kann nur damit erklärt werden, dass die Injektionsbarriere mit zunehmendem Oxidationspotential kleiner wird und somit die Austrittsarbeit der polymeren Anoden zunehmen muss. Durch temperaturabhängige Messungen und die Anwendung des Modells der feldunterstützten thermionischen Emission konnte gezeigt werden, dass

tatsächlich die Injektionsbarriere mit zunehmendem Oxidationspotential der PDBT-Anode kleiner wird. Für die PDBT-Anode mit einem Oxidationspotential von +0.4 V vs. Ag/AgCl bzw. einer Austrittsarbeit von 5.2 eV ist die Barriere für die Injektion der Löcher gänzlich verschwunden, so dass also ein optimaler, ohmscher Kontakt hergestellt werden konnte. Für das löcherleitende System TPD/PC wurde insgesamt ein Übergang von injektions- zu raumladungslimitiertem Stromtransport festgestellt. Diese im Rahmen dieser Arbeit gemachten Beobachtungen an dem einfachen löcherleitenden Modellsystem belegen deutlich, dass die Austrittsarbeit von PDBT direkt mit dem Oxidationszustand korreliert ist, und zwar in der Art, dass die Austrittsarbeit mit zunehmendem Oxidationspotential bzw. Beladungsgrad zunimmt.

Es konnte darüber hinaus für das TPD/PC-System gezeigt werden, dass im Fall eines ohmschen Injektionskontakts, der mit den hochoxidierten PDBT-Schichten mit einer Austrittsarbeit von ca. 5.2 eV hergestellt wurde, der raumladungslimitierte Stromtransport durch die organische Halbleiterschicht mithilfe des childschen Gesetzes, das eine feldabhängige Mobilität berücksichtigt, beschrieben werden kann. Damit können Daten über die Feldabhängigkeit der Löcherbeweglichkeit erhalten werden. Nicht nur für das TPD/PC-System, sondern auch für das verwandte System 1-NaphDATA in PC und für das „Poly-TPD“-System konnte ein ohmscher Kontakt mit den hochoxidierten PDBT-Anoden hergestellt und damit dessen Feldabhängigkeit der Löcherbeweglichkeit ermittelt werden, was normalerweise nur mit aufwendigen TOF-Messungen möglich ist.

Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurde das Injektionsverhalten von unterschiedlich dotierten PDBT-Anoden auch an OLED-Systemen untersucht. Dabei zeigte sich wie bei dem einfachen löcherleitenden TPD/PC-System, dass mit zunehmender Austrittsarbeit der polymeren PDBT-Anoden sich die Löcherinjektion verbessert und somit in einer vergrößerten Stromdichte resultiert. Allerdings wurde auch deutlich, dass sich eine verbesserte Löcherinjektion nicht immer positiv auf die Elektrolumineszenz und den Wirkungsgrad der OLEDs auswirkt. Lediglich für den Fall, dass die Rekombination der Ladungsträger durch einen Mangel an Löchern gekennzeichnet ist, kann die Performance von OLEDs durch eine verbesserte Lochinjektion gesteigert werden. Dies konnte für die OLEDs basierend auf einer PFO- bzw. PPV-Derivat-Schicht demonstriert werden. Dabei konnte nicht nur die Betriebsspannung in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit der polymeren Anode verringert werden, sondern gleichzeitig auch die Helligkeit und die Effizienz der Bauteile erheblich gesteigert werden. Wird dagegen die Rekombinationsrate wie im Fall des Zweischichtsystems bestehend aus einer löcherleitenden „Poly-TPD“- und einer elektronenleitenden molekular dotierten PBD/Perylen/PAMS-Schicht von den Elektronen kontrolliert, so muss für die Steigerung der Performance der OLEDs die Austrittsarbeit der PDBT-Anode verringert werden.

Durch den Einsatz von PSS-Anionen bei der Polymerisation und Oxidation der PDBT-Anoden ist man auf einen Bereich von 4.5 bis maximal 5.2 – 5.3 eV beschränkt. Durch die Verwendung von kleineren Gegenionen könnte aber diese Beschränkung in der oxidativen Richtung aufgehoben werden. Allerdings muss dabei gewährleistet sein, dass eine Migration dieser kleineren Moleküle aus der Injektionsschicht in die halbleitende organische Schicht ausgeschlossen ist, da solche ionischen Verunreinigungen *quenching* Zentren für die Elektrolumineszenz sein können.

Basierend auf einer PFO-Schicht konnte die Herstellung von kombinatorischen OLED-Arrays demonstriert werden, wobei sowohl die Austrittsarbeit als auch die Dicke der PDBT-Schicht variiert wurden. Prinzipiell eignet sich diese Methodik durch die gleichzeitige Variation von

zwei Parametern, wie z. B. verschiedenen Polymeren, Gegenionen, Herstellungsverfahren oder Austrittsarbeiten, dazu, OLED-Systeme einfach zu optimieren.

Insgesamt kann also festgehalten werden, dass im Rahmen dieser Arbeit die direkte Korrelation zwischen dem Oxidationspotential und der Austrittsarbeit von PDBT erstmals demonstriert werden konnte. Mithilfe des hier vorgestellten Konzepts konnte generell gezeigt werden, dass mit zunehmender Austrittsarbeit der polymeren Anode die Lochinjektion in einfache löcherleitende Systeme und OLEDs verbessert werden kann. Ähnliche Ergebnisse wie mit PDBT werden auch für andere leitfähige π-konjugierte Polymere (z. B. PEDOT) erwartet. Eine großtechnische Umsetzung dieses Konzepts würde sich prinzipiell durch eine nasschemische Oxidation realisieren lassen. Für viele OLEDs muss allerdings nicht die Injektion der Löcher, sondern der Elektronen verbessert werden, um effiziente Systeme zu erhalten. Es wäre also wünschenswert, das hier vorgestellte Konzept auch auf die Elektroneninjektion zu übertragen, was prinzipiell möglich ist. Im Moment stehen aber dazu keine geeigneten Polymere zur Verfügung, die eine ausreichende chemische Stabilität besitzen.

6. EXPERIMENTELLER TEIL

Im Rahmen dieser Arbeit wurden löcherleitende Systeme und OLEDs ausschließlich auf Basis polymerer Materialien hergestellt. Polymere Lochinjektionsschichten wurden elektrochemisch aus Lösung polymerisiert, halbleitende und lumineszierende Schichten wurden durch Spincoating ebenfalls aus Lösung präpariert. Im Folgenden wird die Herstellung der löcherleitenden Systeme und OLEDs sowie deren Charakterisierung näher erläutert.

6.1. Präparation von löcherleitendenden Systemen und OLEDs

6.1.1. Vorbereitung der ITO-Substrate

Ausgehend von ca. 300x300 cm^2 großen ITO beschichteten Glasplatten werden im ersten Schritt die Substrate auf eine Größe von ca. 2.5x2.5 cm^2 mit Hilfe eines Glasschneiders zugeschnitten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere ITO-Chargen der Firma Donnelley verwendet, die sich allerdings z. T. erheblich in ihren optischen Eigenschaften unterschieden. Die Dicke der ITO-Schicht betrug ca. 150 – 180 nm und hatte einen Widerstand von <20 Ω/ . Die Austrittsarbeit wurde an der Universität Würzburg am Lehrstuhl von Prof. Umbach mittels ultravioletter Photonenspektroskopie (UPS) zu 4.3 eV ermittelt.

Nach dem Zuschnitt werden zunächst Glassplitter und andere grobe Verunreinigungen von der Substratoberfläche entfernt. Eine Strukturierung der ITO-Schicht kann mit einer 5n wässrigen $FeCl_3$-Lösung durchgeführt werden, der konzentrierte HCl zugesetzt wird. Mittels eines ätzfesten Klebebandes werden bei dem Ätzvorgang die ITO-Flächen, die erhalten bleiben sollen, geschützt. Das Entfernen von Teilen der ITO-Schicht soll verhindern, dass beim Kontaktieren der aufgedampften Gegenelektrode aufgrund der sehr dünnen Polymerschicht Kurzschlüsse verursacht werden. Das vollständige Ablösen der ITO-Schicht dauert bei einer Temperatur des Ätzbades von 50 – 60 °C ca. 45 – 60 s. Anschließend werden die Klebebänder wieder entfernt und Kleberrückstände mit Aceton beseitigt. Eine Reinigung wird in einer erhitzten (ca. 60 – 80 °C) und verdünnter Seifenlösung (3% Mucasol in Wasser) im Ultraschallbad ca. 10 – 15 min lang durchgeführt. Schließlich werden die Substrate mit sauberen destilliertem Wasser gespült und getrocknet.

Soll das ITO mit PDBT-Filmen beschichtet werden, so werden die Substrate zusätzlich silanisiert. Dies gewährleistet eine wesentlich bessere Haftung der Polymerschicht auf der ITO-Oberfläche und hat ausserdem eine wesentlich bessere Qualität der PDBT-Filme zur Folge. Dazu werden die Substrate auf ca. 100 – 120°C aufgeheizt, damit die Oberfläche mit möglichst wenig Wasser behaftet ist. Eine Silanisierungslösung bestehend aus 5% Dimethylchlorsilan in n-Pentan (Silanisierungslösung I, Merck) wird mit Triethylamin (Merck) versetzt (25:1 Vol-%), damit das während der Silanisierung entstehende HCl sofort abgefangen wird und nicht die ITO-Oberfläche anätzen kann. Die Silanisierung wird im Ultraschallbad ca. 5 min durchgeführt. Die Substrate werden mit Aceton und Wasser ausgiebig gespült, bis das bei der Silanisierung entstandene Ammoniumsalz vollständig entfernt ist. Anschließend wird die oben beschriebene Reinigungsprozedur nochmals durchgeführt.

6.1.2. Herstellung der Polymerfilme

Die Polymerfilme werden, bis auf die elektrochemische Polymerisation von PDBT, ausschließlich durch Spincoating auf die gereinigten ITO-Substrate aufgebracht. Zunächst wird die Lösung aus den einzelnen Komponenten hergestellt. Das Substrat wird auf dem Drehteller des Spincoaters (es standen zwei Modelle zur Verfügung: Convac, Modell 1001; SCS, Modell P6204) durch Unterdruck fixiert und mit der Lösung vollständig benetzt. Durch schnelles Drehen (die Rotationsgeschwindigkeit ist stufenlos von ca. 250 bis 8000 Umdrehungen pro Minute einstellbar) wird der Großteil der Polymerlösung durch die Zentrifugalkraft weggeschleudert, und es bleibt auf dem Substrat ein homogener, gleichmäßig dünner Polymerfilm haften. Die Dicke des Films hängt im Wesentlichen von der Umdrehungszahl und der Viskosität der Polymerlösung ab. Zur Messung der Schichtdicke wurde ein Profilometer Dektak^3 der Firma Veeco verwendet. Dazu wird in der Regel der Polymerfilm bis zur Substratoberfläche angekratzt. Mittels mechanischer Abtastung durch eine dünne Spitze wird ein Profil der Oberfläche erstellt, so dass aus dem Höhenunterschied von Substrat- und Polymeroberfläche die Dicke des Films bestimmt werden kann.

Die Beschichtung der Substrate mit den Polymerfilmen wurden in einer Glovebox MB30 der Firma Mbraun in N_2-Atmosphäre durchgeführt, wobei sowohl der Sauerstoff- als auch der Wasseranteil in der Regel unter 1ppm lagen. Die Herstellung der Polymerlösungen wurden HPLC-reine und unter N_2-Atmosphäre abgepackte Lösungsmittel der Firma Aldrich verwendet.

PEDOT-Filme:

PEDOT-Schichten wurden aus einer wässrigen und über Nylon-Spritzenfilter der Porengröße 0.45 µm gereinigten Suspension (Baytron P, EL-grade) der Firma Bayer durch Spincoating hergestellt. Dabei ergeben sich bei einer Umdrehungszahl von ca. 3500 rpm Schichtdicken von ca. 35 nm. Die Filme wurden in einem Trockenschrank bei ca. 80 °C ca. eine Stunde lang getrocknet und anschließend in die Glovebox transferiert.

PDBT-Filme:

Für die Herstellung von PDBT-Schichten werden als Arbeitselektrode des elektrochemischen 3-Elektrodenaufbaus (*Abbildung 6.6***)** ITO-Substrate verwendet, die in die Lösung aus Monomer und Leitsalz tauchen. Die Lösungen wurden über Teflon-Spritzenfilter mit einer Porengröße von 5 µm gereinigt. Die Polymerisation wurde potentiostatisch bei 1.1 V vs. Ag/AgCl durchgeführt. Die Dicke der Polymerfilme hängt dabei im Wesentlichen von der Dauer der Abscheidung, der Monomerkonzentration und der Substratform ab. Die Polymerisationsparameter wurden vor dem eigentlichen Versuch individuell neu bestimmt, da kleine Schwankungen der Konzentration zu erheblich unterschiedlichen Filmdicken führen können. Ausserdem muss beachtet werden, dass bei gleicher Monomerkonzentration die Schichtdicke des resultierenden Polymerfilms mit zunehmender Substratfläche kleiner wird.

Eine Lösung aus 12.5 mg DBT, 400 mg NaPSS ($\overline{M}$ =70.000 g/mol, Aldrich) und einer Mischung aus 1.4:1 Teilen Wasser und Acetonitril (Baker) diente zur Herstellung von PDBT/PSS-Filmen auf Substraten mit vier ITO-Streifen der Breite von ca. 2 mm. (s. *Abbildung 6.2b*). Für eine Polymerisationsdauer von ca. 5 s und einer Beschichtung auf einer Länge von ca. 20 mm (A= 40 mm^2) erhielt man homogene Filme einer Dicke von ca. 50 nm. Für die Beschichtung von runden Substraten (s. *Abbildung 6.2a*, A= 200 mm^2) wurden anstelle von 12.5 mg 50 mg Monomer eingewogen. Eine Filmdicke von ca. 50 nm erhielt man für Abscheidungsdauern von ca. 15 s. Nach der Polymerisation wurden die Filme mit Wasser und Acetonitril gewaschen, bei ca. 60 °C im Trockenschrank getrocknet und in die Glovebox überführt.

PDBT/PF_6-Filme wurden ausschließlich auf runden Substratformen mit einer Fläche von 200 mm^2 hergestellt. Dazu wurde eine Lösung von 50 mg DBT und 500 mg $TBAPF_6$ (Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat, Aldrich) in 20 ml Methylenchlorid verwendet. Nach der Polymerisation wurden die Filme mit Chloroform gewaschen und anschließend getrocknet. Die Herstellung der PDBT/PF_6-Filme wurde in der Glovebox durchgeführt.

Polymerdotierte Lochleiterschichten:

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Lochleiter TPD, β-NPD und 1-NaphDATA (Syntec) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Polymerlösungen wurden durch Auflösen der Lochleiter und Polycarbonat ($\overline{M}$ =, 127.000, Aldrich) in Chloroform (Aldrich) unter Erhitzen und Rühren hergestellt. Nach dem Abkühlen wurden die Lösungen über Teflon-Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0.2 µm gereinigt. Die Polymerschichten wurden dann durch Spincoating auf die ITO-Substrate aufgebracht, wobei die Dicke der Polymerschicht sowohl von der Umdrehungszahl und als auch von der Gesamtkonzentration der Lösung abhängt (der entscheidende Parameter dabei ist die Viskosität der Lösung), wie man in *Abbildung 6.1* am Beispiel der Lösung von 50 Gew.-% 1-NaphDATA/PC in Chloroform erkennen kann.

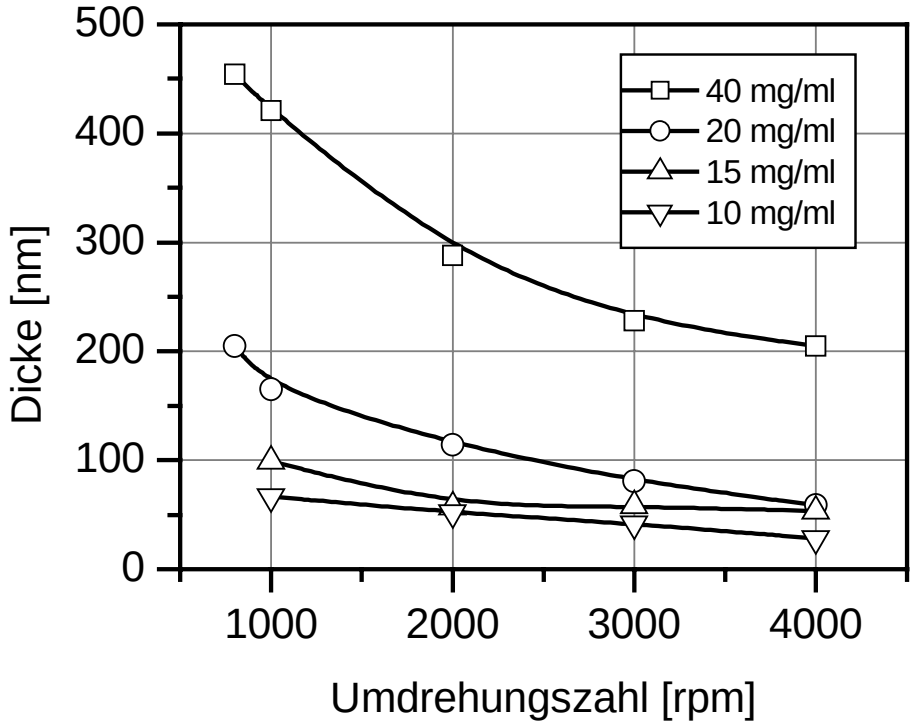


Abbildung 6.1: Dicke der Polymerschicht in Abhängigkeit von der Umdrehungszahl (rpm) beim Spincoating für verschiedene Gesamtkonzentrationen der Lösung von 1-NaphDATA/PC (50 Gew.-%) in Chloroform.

Zweischicht-Strukturen bestehend aus einer vernetzbaren TPD-Schicht und einer darauf folgender molekular dotierter PDB/Perylen-Schicht:

Bei dem vernetzbaren TPD handelt es sich um ein bis-oxetan-funktionalisiertes Derivat, das an der TU München im Arbeitskreis von Prof. Nuyken hergestellt wurde. Als Lösungsmittel eignet sich THF (Aldrich). Durch Erhitzen unter ständigem Rühren wird das TPD-Derivat mit THF in Lösung gebracht, wobei als Starter für die Vernetzungsreaktion die Photosäure 4-(Thiophenoxyphenyl)diphenylsulfonium-hexafluoroantimonat) in einer Konzentration von ca. 1 Gew.-% zugesetzt wird. Die Lösung wird dann mit Hilfe eines Teflon-Spritzenfilters mit einer Porengröße von 0.2 µm gereinigt. Nach dem Spincoating und Trocknen des Polymerfilms, wird dieser ca. 15 s lang mit UV-Licht der Wellenlänge von <300 nm zum Starten der Vernetzungsreaktion bestrahlt und anschließend bei einer Temperatur von ca. 150 °C ca. 5 min lang getempert, damit eine vollständige Vernetzung gewährleistet ist.

Auf diese lochleitende Schicht lässt sich, ohne dass sich diese wieder ablöst, eine darauf folgende elektronenleitende Schicht aus 50 Gew.-% PBD (2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol, Aldrich) und 0.5 Gew.-% Perylen in Poly(α-Methylstyrol) (Aldrich) aus einer Cyclohexan-Lösung aufbringen. Die Lösung wird vor dem Spincoating mit einem Teflon-Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0.2 µm gereinigt.

PFO-Schichten:

Das hier verwendete Polyfluorenderivat PFO wurde am Max-Planck-Institut für Polymerforschung synthetisiert. Als Lösungsmittel eignet sich dafür v. a. Toluol. Um das PFO in Lösung zu bringen, wird die eingewogene Menge mit dem Lösungsmittel versetzt und ca. 2h bei ca.

80°C gerührt. Die Reinigung erfolgt über einen Teflon-Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0.45 µm. Die Schichten wurden aus Lösungen mit einer Konzentration von 15 mg/ml bei niedrigen Umdrehungszahlen von ca. 1000 rpm hergestellt, wobei das Substrat für mindestens 90 s gedreht werden muss, damit ein gleichmäßiger Film zurückbleibt.

PPV-Schichten:

Bei dem PPV handelt es sich um ein Derivat, das von der Firma Covion hergestellt wurde und auf dessen genaue Struktur aus Geheimhaltungsgründen an dieser Stelle nicht eingegangen werden kann. Es wurden Lösungen in Toluol hergestellt. Dabei muss die eingewogene Menge an PPV mind. für 12 h bei ca. 50°C gerührt werden, um eine vollständige Lösung zu erzielen. Eine Reinigung erfolgt über einen Teflon-Spritzenfilter mit einer Porengröße von 5 µm. Bei einer Konzentration von 5 mg/ml ergeben sich bei einer Umdrehungszahl von 3000 rpm beim Spincoating ca. 60 nm dicke, homogene Filme.

6.1.3. Aufdampfen der Gegenelektrode

Das Aufdampfen der Gegenelektroden aus Ca, Al oder Au (Reinheit >99.95%, Balzers) wurde in einer Bedampfungsanlage der Firma Leybold durchgeführt. Dazu werden die beschichteten Substrate in eine Maske eingespannt, so dass nur ein Teil des Films bedeckt wird und somit eine Strukturierung der Elektroden erfolgt. Diese Halterung wird ca. 30 cm oberhalb der Bedampfungsquelle eingespannt und kann sowohl beheizt als auch gekühlt werden. Die Metalle werden bei einem Vakuum von besser als $5 \cdot 10^{-6}$ mbar thermisch verdampft. Als elektrisch beheizbare Tiegel (Verdampferschiffchen) eignen sich für Ca solche aus Molybdän, während für Al oder Au solche aus Wolfram verwendet werden. Vor dem eigentlichen Aufdampf-Prozess werden die mit den Polymerfilmen beschichteten Substrate bei einer Temperatur von ca. 80 – 100 °C eine Stunde lang im Vakuum ausgeheizt, um restliche Lösungsmittelspuren aus den Filmen zu entfernen. Anschließend werden die Substrate gekühlt. Die Rate, mit der sich der Metallfilm auf den Polymerschichten niederschlägt, kann mit einem Schichtdickenmessgerät bestehend aus einem Schwingquarz, der auf Höhe der Substrate angeordnet ist, und einem Monitor überwacht werden. Die Metallfilme werden in der Regel mit einer konstanten Rate von <1 nm/s aufgedampft. Besonders kritisch ist die Bedampfung der Polymerfilme mit Au, da dieses sehr leicht in das Polymer eindiffundiert und somit Kurzschlüsse verursacht. Deshalb muss das Metall in diesem Fall mit einer sehr niedrigen Rate von maximal 0.1 – 0.2 nm/s aufgedampft werden. Die Dicke der Metallschicht beträgt für Ca ca. 30 nm, wobei anschließend noch ca. 150 nm Al aufgedampft werden. Soll nur Al als Gegenelektrode verwendet werden, so wurde eine Dicke von ca. 150 – 200 nm hergestellt. Bei Au ist auch die aufgedampfte Schichtdicke in Bezug auf Kurzschlüsse relevant. Die aufgedampften Schichten dürfen hierbei nicht mehr als ca. 20 nm betragen, was allerdings eine gute Kontaktierung erschwert.

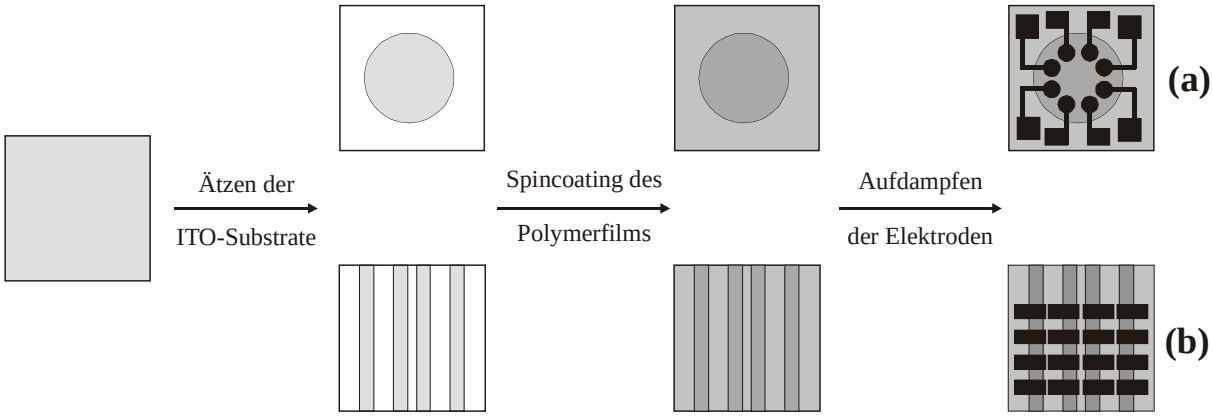


Abbildung 6.2: schematisierter Herstellungsprozess von OLEDs, (a) 8 OLEDs mit einer aktiven Fläche von 9.1 mm^2(runde ITO-Fläche, ∅ 16mm), (b) 16 OLEDs mit einer aktiven Fläche von 4.5 mm^2 auf einem Substrat (4 ITO-Streifen, d ≈ 2mm).

Die gesamte Herstellungsprozedur ist noch einmal in schematisch in *Abbildung 6.2* dargestellt. Es wurden zwei unterschiedliche Geometrien hergestellt. Auf den rund geätzten Substraten sind insgesamt 8 OLEDs kreisförmig angeordnet und wurden hauptsächlich für EL-Experimente verwendet. Dabei beträgt die aktiv leuchtende Fläche ca. 9.1 mm^2. Die Substrate mit vier ITO-Streifen mit einer Breite von ca. 2 mm dagegen wurden in der Regel für löcherleitende Experimente benutzt, wobei sich insgesamt 16 aktive Bereiche mit einer Fläche von ca. 4.5 mm^2 ergeben. Diese Substrate haben den Vorteil, dass durch die Beschichtung der ITO-Streifen mit PDBT unterschiedlicher Dotierung sich 4x4 unterschiedliche OLEDs bzw. löcherleitende Systeme auf ein und demselben Substrat herstellen ließen.

6.2. Charakterisierung von löcherleitenden Systemen und OLEDs

Der Messstand zur elektrischen und optischen Charakterisierung der hergestellten löcherleitenden Systeme und OLEDs ist in *Abbildung 6.3* dargestellt. Die OLEDs werden in der Regel in einer Messzelle vermessen, die dicht verschlossen werden kann, so dass gegebenenfalls Charakterisierungen auch außerhalb der Glovebox vorgenommen werden können. Die elektrische Kontaktierung geschieht mittels federgelagerter Goldstifte, wobei für die ITO-Kontaktierung der Polymerfilm an dieser Stelle entfernt werden muss.

In Durchlassrichtung ist das ITO positiv, die Gegenelektroden negativ gepolt. Strom-Spannungs-Kennlinien wurden mit Hilfe eines programmierbaren Verstärkers, der in der Elektronikwerkstatt angefertigt wurde, gemessen. Durch eine Steuerspannung von ±5 V, die von einem Computer mittels AD/DA-Wandlerkarte (Me-300, Meilhaus) ausgegeben wird, können Spannungen von ±100 V an die OLEDs angelegt werden. Über eine Strommesseinheit wird dabei die durch die OLEDs fließende Stromstärke gemessen. Die Kennlinien werden durch eine lineare Spannungsrampe mit gleichmäßigen Schrittweiten gefahren. Nach einer einstellbaren zeitlichen Verzögerung werden pro Spannungsschritt Stromstärke und Spannung mit Hilfe der AD/DA-Wandlerkarte zurück in den Computer eingelesen. Soll ausserdem Elektrolumineszenz von der in einiger Entfernung zu den OLEDs angebrachten Photodiode detektiert werden, so wird das über einen Vorverstärker verstärkte Spannungssignal ebenfalls

eingelesen. Um eine optimale Genauigkeit zu erreichen, standen die Verstärkungsbereiche 10, 100 und 1000 zur Verfügung, die manuell umgeschalten werden können.

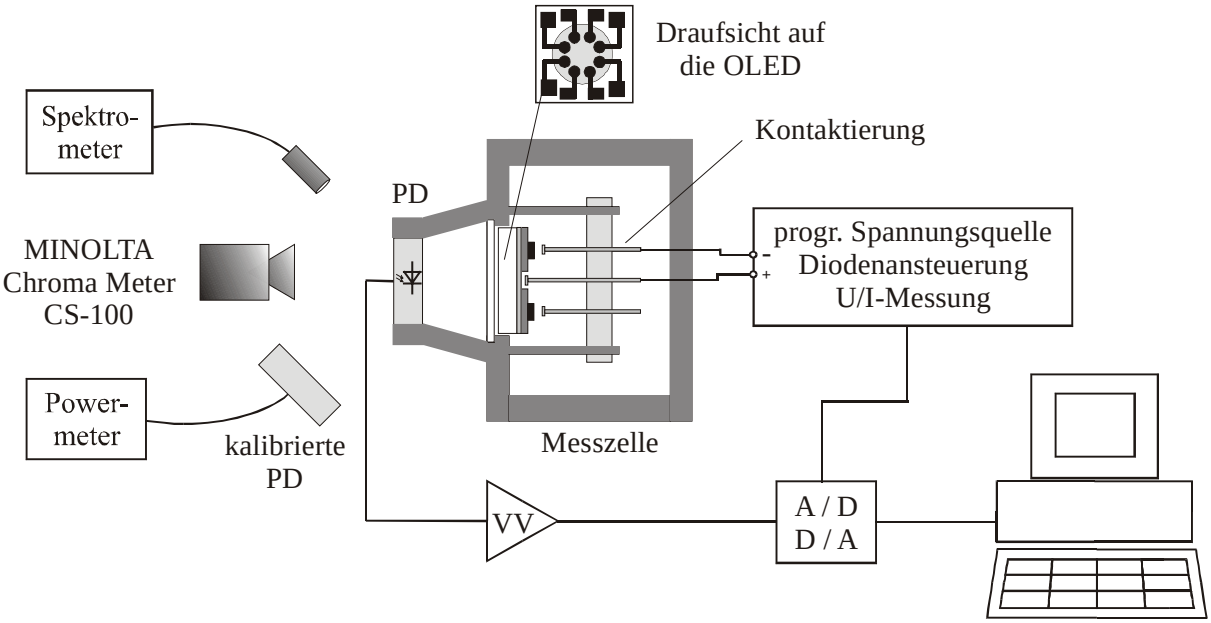


Abbildung 6.3: Versuchsanordnung zur elektrischen und optischen Charakterisierung von OLEDs bzw. löcherleitender Systeme; PD: Photodiode, VV: Vorverstärker mit manueller Umschaltung des Verstärkungsbereichs: 1000x, 100x, 10x.

Kalibrierung der Photodiode:

Die Photodiode wurde mit Hilfe eines Lumensmeter (Cromameter CS-100, Minolta) kalibriert, welches die Helligkeit und die Farbkoordinaten x, y der abgestrahlten Elektrolumineszenz in Bezug auf das menschliche Auge misst. Dabei bestimmt diese Kamera die Helligkeit einer leuchtenden Fläche in einem definierten Raumwinkel, so dass dieser Wert unabhängig vom Abstand zwischen dieser Fläche und der Kamera gemessen werden kann. Für die eigentliche Kalibrierung wurden für unterschiedliche Helligkeiten der OLED zuerst die Spannung der Fotodiode (Verstärkungsfaktor 1000 des Vorverstärker) in der verwendeten Geometrie (Abstand von der OLED, s. *Abbildung 6.3*) gemessen, dann die Helligkeit mit dem Lumensmeter bestimmt und anschließend noch mal die Fotospannung gemessen. In der Auftragung der gemessenen Helligkeiten gegen die erhaltenen Mittelwerte der Fotospannungen erhält man aus der Regressionsgeraden den Umrechnungsfaktor für die jeweilige OLED. Dies ist für das Beispiel der Elektrolumineszenz von PPV in *Abbildung 6.4* dargestellt. Für die übrigen OLEDs und deren EL, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, ist der Umrechnungsfaktor und die gemessenen Farbkoordinaten in *Tabelle 6.1* angegeben.

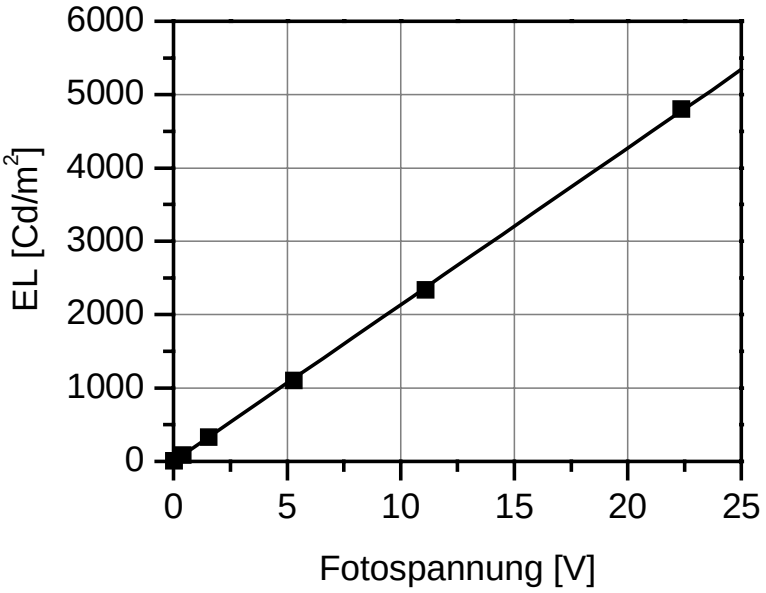


Abbildung 6.4: Kalibrierung der Fotodiode mithilfe des Lumensmeter CS-100 von Minolta: Bestimmung des Kalibrierungsfaktors für das in Kapitel 4.4.3 untersuchte PPV-Derivat.

OLED-System / Farbstoff	PPV-Derivat	Perylen	PFO
Kalibrierungsfaktor $\left[\frac{\mathrm{Cd/m^2}}{\mathrm{V}}\right]$	230	140	40
Farbkoordinaten x, y	0.49, 0.52	0.21, 0.22	0.15, 0.08
Farbe der EL	gelb	türkis	blauviolett

Tabelle 6.1: Kalibrierungsfaktoren für die Spannungen der Fotodiode bei einem Verstärkungsfaktor von 1000 des VV (s. Abbildung 6.3), Farbkoordinaten und Farbe des emittierten Lichts für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten OLED-Systeme bzw. Fluoreszenzfarbstoffe.

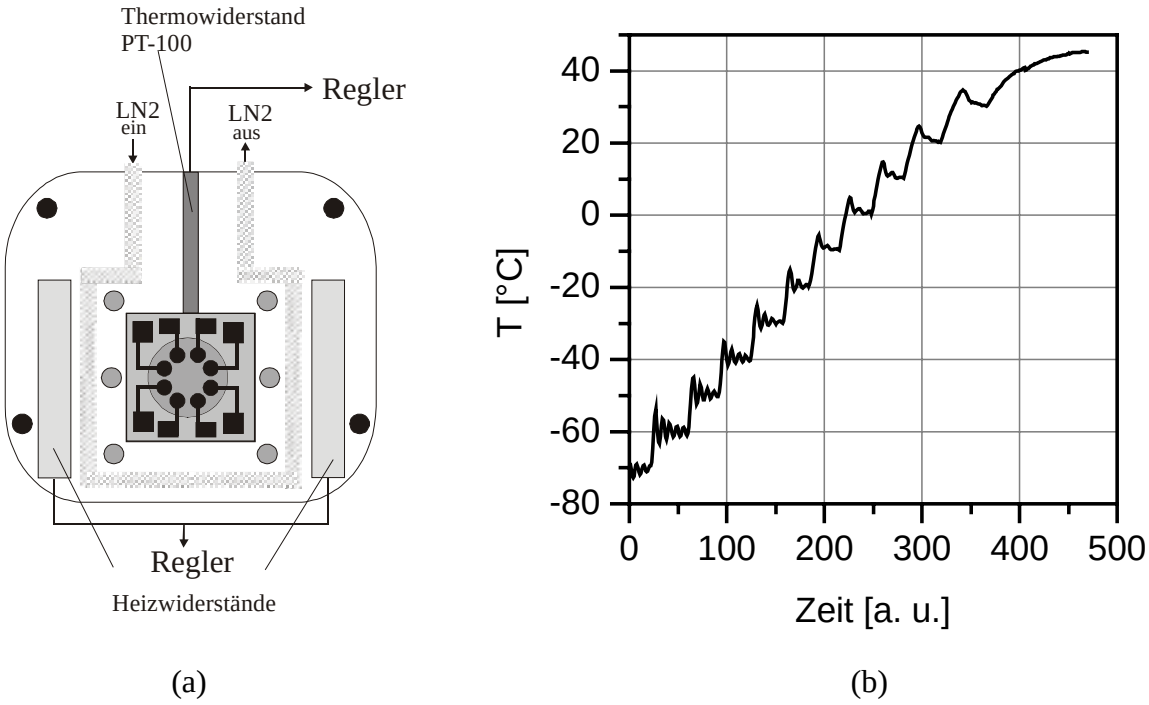
Aufnahme von EL-Spektren:

Die spektrale Zusammensetzung der Elektrolumineszenz der OLEDs wurde mittels eines Spektrometers der Firma Ocean Optics, Model SD2000, welches eine Empfindlichkeit im Wellenlängenbereich von 300 – 850 nm mit einer Auflösung von 0.5 nm besitzt.

Temperaturabhängige Kennlinien-Messungen:

Für temperaturabhängige Messungen von Diodenkennlinien wurde ein kühl- bzw. heizbarer Probenhalter verwendet. Die Temperatur wird von einem Regler, der am MPI für Polymerforschung in Mainz entwickelt wurde und vom Rechner aus angesteuert werden kann, konstant gehalten. Temperaturabhängige Messungen können prinzipiell in einem Bereich von –100 bis +300 °C durchgeführt werden, wobei die Temperatur mit einer Genauigkeit von ±0.5°C konstant gehalten werden kann. Als Kühlmittel dient kaltes N_2-Gas, das aus einem Dewar-Gefäß entnommen wird und mit geringen Druck durch den Probenhalter geschickt wird. Um eine konstante Temperatur einstellen zu können, heizt der Regler ständig gegen die Kühlung. Der verwendete Probenhalter und ein typischer Temperaturverlauf sind in *Abbildung 6.5* darge-

stellt. Temperaturabhängige Messungen von Diodenkennlinien wurden folgendermaßen durchgeführt. Zunächst werden die Proben auf die Ausgangstemperatur von –70°C heruntergekühlt. In Temperaturschritten von 10°C wird die Probe dann bis zur Endtemperatur aufgeheizt. Ist eine bestimmte Temperatur erreicht, so werden nach einer Wartezeit von ca. 5 min (Einstellen des thermischen Gleichgewichts) die Kennlinien gemessen.



(a) (b)

Abbildung 6.5: Temperaturabhängige Messungen von Diodenkennlinien, (a) kühl- und heizbarer Probenhalter (Draufsicht), (b) typischer Temperaturverlauf; am Ende der Einschwingphase wird noch 5 min gewartet bevor die Diodenkennlinien gemessen werden (Einstellung des thermischen Gleichgewichts).

6.3. Elektrochemischer Aufbau

In allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten elektrochemischen Messungen und Experimenten wurde der in *Abbildung 6.6* dargestellte konventionelle 3-Elektrodenaufbau verwendet. Als Referenzelektrode RE wird ein mit einer Schicht AgCl überzogener Ag-Draht und als Gegenelektrode GE ein Pt-Blech verwendet. Die Arbeitselektrode AE besteht je nach Anwendung ebenfalls aus Pt oder aus einem mit ITO beschichteten Glassubstrat. Diese Elektroden tauchen in eine Lösung aus den elektroaktiven Verbindungen und aus einem Elektrolyten hinreichender Konzentration, damit eine gute Leitfähigkeit gegeben ist. Für die elektrochemischen Messungen wurde ein Potentiostat/Galvanostat der Firma EG&G, Modell 263A verwendet.

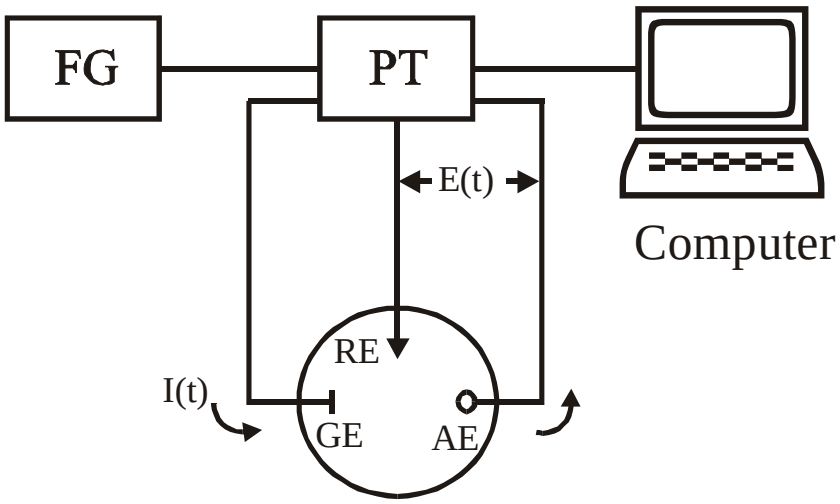


Abbildung 6.6: Elektrochemischer 3-Elektroden-Aufbau zur Durchführung von cyclovoltammetrischen Experimenten, zur Herstellung von PDBT-Filmen und zur Messung von Gleichgewichtspotentialen E_{eq}, FG: Funktionsgenerator, PT: Potentiosat; die Referenz- (RE), Gegen- (GE) und Arbeitselektrode (AE) tauchen in eine Lösung aus Elektrolyten und zu untersuchender elektroaktiver Spezies; die gemessene Stromstärke I(t) in Abhängigkeit des angelegten Potentials E(t) wird vom Computer aufgezeichnet [156].

Für cyclovoltammetrische Experimente wird zwischen Referenz- und Gegenelektrode ein zeitlich veränderliches Potential E(t) angelegt. Zunächst wird im Vorwärts-Sweep die Spannung von einem Ausgangspotential linear mit einer bestimmten Vorschubgeschwindigkeit v=dE/dt vergrößert. Ist das Umkehrpotential erreicht, wird mit der gleichen Geschwindigkeit die Spannung wieder erniedrigt. In dieser Anordnung wird der Strom I(t) über die Gegen- und die Arbeitselektrode geführt, während die Referenz aufgrund ihrer hohen Impedanz nahezu stromlos bleibt [156]. Erreicht E(t) das Redoxpotential einer aktiven Spezies, so fließt über die Arbeitselektrode ein Strom, und ein Peak wird an dieser Stelle detektiert. Unter semiinfiniten Diffusionsbedingungen sind kathodischer (dE/dt>0) und anodischer (dE/dt<0) Peak der gleichen Redoxreaktion um 0.059 eV gegeneinander verschoben. Das Standardpotential der zu untersuchenden Verbindung wird dabei üblicherweise aus dem Mittelwert der beiden Maxima von Hin- und Rückreaktion berechnet (Halbwellenpotential). Die elektroaktive Spezies liegen bei solchen Messungen in sehr kleinen Konzentrationen vor. Als Lösungsmittel wurde Methylenchlorid und als Leitsalz Tetrabutylammoniumhexafluorphosphat mit einer Konzentration von ca. 0.1 mol/l verwendet. In *Tabelle 6.2* sind die Redoxpotentiale der verwendeten Lochleiter angegeben.

Für spektroelektrochemische Messungen wird derselbe Aufbau aus drei Elektroden verwendet, wobei die Gegenelektrode aus einem Pt-Netz oder –Draht und die Arbeitselektrode aus ITO bestehen, auf dem das zu untersuchende PDBT abgeschieden wurde. Durch die Verwendung solcher Elektroden ist es möglich, in-situ neben der elektrochemischen Messung auch optische Spektroskopie zu betreiben. Als UV/VIS-Spektrometer wurde das Cary 50 der Firma Varian verwendet. Durch den Einsatz von Glasfasern war es zu dem möglich, solche Messungen auch in der Glovebox durchzuführen.

LL	E_1 [V]	E_2 [V]	HOMO [eV]
1-NaphDATA	0.30	0.65	5.10
TPD	0.62	0.88	5.42
bis-oxetan-funktional. TPD	0.65	0.88	5.45
β-NPD	0.71	0.82	5.51

Tabelle 6.2: Redoxpotentiale des ersten (E_1) und zweiten (E_2) Einelektronentransfers vs. Ag/AgCl und Energien der HOMO-Niveaus, die aus E_1 mit Hilfe des Faktors 4.8±0.1 eV (vergl. Kapitel 4.2.1) berechnet werden können, der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Lochleiter.

7. ANHANG

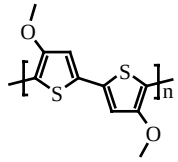
7.1. Verwendete Abkürungen

AFM	*atomic force mircroscope*
CV	Cyclovoltammetrie
DOS	*density of states*
EL	Elektrolumineszenz
HOMO	*highest occupied molecular orbital*
ITO	Indium-Zinn-Oxid
LUMO	*lowest unoccupied molecular orbital*
OLED	*organic light-emitting diode*
PL	Photolumineszenz
SNOM	*scanning nearfield optical mircroscope*
TFL	*trap filled limit*
TFSCLC	*trap free space charge limited transport*
TOF	*time of flight*
UPS	*ultraviolett photon spectroscopy*

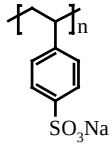
7.2. Physikalische Größen und Konstanten

A^*	Richardson-Konstante
D	Diffusionskoeffizient
E	Feldstärke
E_{eq}	Elektrochemisches Gleichgewichtspotential
h	Plancksches Wirkungsquantum
I	Stromstärke, Lichtstärke
J	Stromdichte
k	Bolzmann-Konstante
L	Leuchtdichte
m_e	Freie Elektronenmasse
m^*	Effektive Elektronenmasse
M	Molare Masse
N_A	Avogadro-Konstante
q	Elektrische Ladung
T	Temperatur
y	Beladungsgrad
ε_r	Relative Dielektrizitätskonstante
ε_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
μ	Mobilität
ϕ	Energiebarriere, Austrittsarbeit
Φ	Lichtstrom

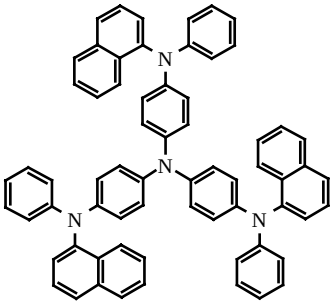
7.3. Chemische Strukturen



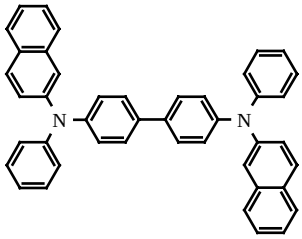
PDBT



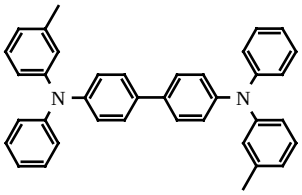
NaPSS



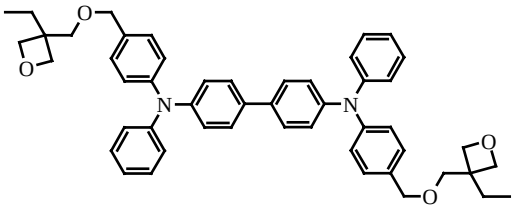
1-NaphDATA



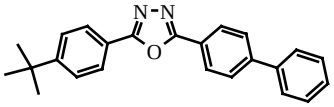
β-NPD



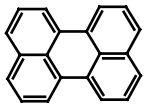
TPD



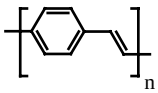
bis-oxetan-funktionalisiertes TPD



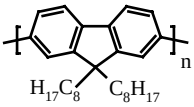
PBD



Perylen



PPV



PFO

7.4. Veröffentlichungen in internationalen Zeitschriften

U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Gross, K. Meerholz, C. Bräuchle, K. Müllen, *Ange. Chem., Internat. Ed.* **37,** 1434-1437 (1998).

P. Bäuerle, U. Mitschke, E. Mena-Osteritz, M. Sokolowski, D. Müller, M. Gross, K. Meerholz, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **3476,** 32-39 (1998).

T. Braig, M. S. Bayerl, O. Nuyken, D. C. Müller, M. Gross, K. Meerholz, *Polym. Mater. Sci. Eng* **80,** 122-123 (1999).

M. S. Bayerl, T. Braig, O. Nuyken, D. C. Müller, M. Gross, K. Meerholz, *Macromol. Rapid Commun.* **20,** 224-228 (1999).

M. Gross, D. Müller, C. Bräuchle, K. Meerholz, *Synth. Met.* **102,** 1-3 (1999).

D. Müller, M. Gross, K. Meerholz, T. Braig, M. S. Bayerl, F. Bielefeldt, O. Nuyken, *Synth. Met.,* **111-112,** 31-43 (2000).

T. Braig, D. C. Müller, M. Gross, K. Meerholz, O. Nuyken, *Macromol. Rapid Commun.* **21,** 583-589 (2000).

M. Gross, D. C. Müller, H. G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle, K. Meerholz, *Nature* **405,** 661-665 (2000).

D. C. Müller, T. Braig, H.-G. Nothofer, M. Arnoldi, M. Gross, U. Scherf, O. Nuyken, K. Meerholz, *Chem. Phys. Chem.* **4**, 207-211 (2000).

7.5. Vorträge auf internationalen Konferenzen

„Adjustment of the Barrier for Hole Injection in Molecular Doped Organic Light-Emitting Diodes“
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metalls (ICSM*)*, 12 - 18.07.1998 in Montpellier, Frankreich.

„Easy Tunability of the Hole Injection Contact in OLEDs by Electrochemical Doping of a Polythiophene Derivative”
International Symposium on Optical Science, Engineering and Instrumentation, 18 - 23.07.1999 in Denver, USA.

7.6. Posterpräsentationen auf nationalen und internationalen Konferenzen

„Feintuning der Ladungsinjektion zur Optimierung organischer Leuchtdioden“
26. Hauptversammlung der GDCh und 100-Jahrfeier der GÖCh, 07 – 11.09.1997 in Wien, Österreich.

„Adjustment of the Barrier for Hole Injection in Molecular Doped Organic Light-Emitting Diodes“
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 09 - 13.03.1998 in Bayreuth, Deutschland.

„Adjustment of the Barrier for Hole Injection in Molecular Doped Organic Light-Emitting Diodes“
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metalls (ICSM*)*, 12 - 18.07.1998 in Montpellier, Frankreich.

„Easy Tunability of the Hole Injection Contact in OLEDs by Electrochemical Doping of a Polythiophene Derivative”
2nd International Conference on Electroluminescence from Molecular Materials and Related Phenomena, 13 - 15.05.1999 in Sheffield, England.

8. LITERATURVERZEICHNIS

1 M. Pope, H. P: Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **38**, 2042-2043 (1963).

2 C. W. Tang, S. A. van Slyke: *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913-915 (1987).

3 J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Nackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **374**, 539-541 (1990).

4 Stanford Resources, eines der weltweit führenden Unternehmen auf dem Bereich der elektronischen Displays, www.stanfordresources.com

5 Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai, *Appl. Phys. Lett.* **65,** 807-809 (1994).

6 S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. Peyghambarian, J. D. Anderson, S. R. Marder, N. R. Armstrong, E. Bellmann, R. H. Grubbs, *Appl. Phys. Lett.* **74,** 3212-3214 (1999).

7 N. Tessler, N. T. Harrison, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **10,** 64-68 (1998).

8 H. Spreizer, H. Becker, E. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, R. Demandt, H. Schoo, *Adv. Mater.* 10, 1340-1344 (1998).

9 J. Shi, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **70,** 1665-1667 (1997).

10 T. Wakimoto, Y. Yonemoto, J. Funaki, M. Tsuchida, R. Murayama, H. Nakada, H. Matsumoto, S. Yamamura, M. Nomura, *Synth. Met.* **91**, 15-19 (1997)

11 C. Liedenbaum, Y. Croonen, P. van de Weijer, J. Vleggaar, H. Schoo, *Synth. Met.* **91**, 109-111 (1997)

12 I. D. Parker, Y. Cao, C. Y. Yang, *J. Appl. Phys.* **85,** 2441-2447 (1999).

13 G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, Nature **357,** 477-479 (1992).

14 Gemeinschaftsprojekt der Firmen Covion, Siemens, Varta und Giesecke&Devrient

15 H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. F. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 578- (1977)

16 E. Z. Faraggi, H. Chayet, G. Cohen, R. Neumann, Y. Avny, and D. Davidov, *Adv. Mater.* **7,** 742-5 (1995).

17 P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, *Nature* **356,** 47-49 (1992).

18 C. W. Tang, S. A. van Slyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **65,** 3610-3616 (1989).

19 J. Kido, H. Shionoya, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* **67,** 2281-283 (1995).

20 Z. Y. Xie, J. S. Huang, C. N. Li, S. Y. Liu, Y. Wang, Y. Q. Li, J. C. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **74,** 641-643 (1999).

21 S.-C. Chang, J. Bharathan, Y. Yang, R. Helgeson, F. Wudl, M. B. Ramey, J. R. Reynolds, *Appl. Phys. Lett.* **73,** 2561 (1998).

22 S.-C. Chang, J. Liu, J. Bharathan, Y. Yang, J. Onohara, J. Kido, *Adv. Mater.* **11,** 734 (1999).

23 J. Kido, C. Ohtaki, K. Hongawa, K. Okuyama , K. Nagai, *Jap. J. Appl. Phys., Part 2 (Letters)* **32,** L917-920 (1993).

24 M. Greczmiel, P. Pösch, H.-W. Schmidt. P. Strohriegel, E. Buchwald, M. Meier, W. Rieß, M. Schwoerer, *Macromol. Symp*. **102**, 371 (1996)

25 C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **55,** 1489-1491 (1989).

26 J. Kido, M. Kohda, K. Okuyama, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* **61,** 761-763 (1992).

27 C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **70,** 1348-1350 (1997).

28 P. E. Burrows, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **64,** 2285 (1994).

29 C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **56,** 799-801 (1990).

30 Z. Shen, P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Science* **276,** 2009-2011 (1997).

31 N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature* **365,** 628-630 (1993).

32 X.-C. Li, T.-M. Yong, J. Gruener, A. B. Holmes, S. C. Moratti, F. Cacialli, R. H. Friend, *Synth. Met*. **84,** 437-438 (1997).

33 W. Li, Q. Wang, J. Cui, H. Chou, S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, J. Anderson, P. Lee, B. Kipelen, N. Peyghambarian, N. R. Armstrong, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **11,** 730 (1999).

34 M. S. Bayerl, T. Braig, O. Nuyken, D. C. Muller, M. Gross, K. Meerholz, *Macromol. Rapid Commun*. **20,** 224-228 (1999).

35 D. C. Müller, T. Braig, H.-G. Nothofer, M. Arnoldi, M. Gross, U. Scherf, O. Nuyken , K. Meerholz, *Chem. Phys. Chem.* **4**, 207-211 (2000).

36 M. A. Baldo, O. B. DF, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **395,** 151-154 (1998).

37 N. C. Greenham, I. D. W. Samuel, G. R. Hayes, R. T. Phillips, Y. A. R. R. Kessener, S. C. Moratti, A. B. Holmes , R. H. Friend, *Chem. Phys. Lett.* **241,** 89-96 (1995).

38 M. Klessinger, J. Michel, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH (1989)

39 V. Bulovic, A. Shoustikov, M. A. Baldo, E. Bose, V. G. Kozlov, M. E. Thompson , S. R. Forrest, *Chem. Phys. Lett.* **287,** 455-460 (1998).

40 R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **397,** 121-128 (1999).

41 M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson , S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **75,** 4-6 (1999).

42 V. Cleave, G. Yahioglu, P. le Barny, R. H. Friend, and N. Tessler, *Adv. Mater.* **11,** 285-288 (1999).

43 T. Tsutsui, M. J. Yang, M. Yahiro, K. Nakamura, T. Watanabe, T. Tsuji, Y. Fukuda, T. Wakimoto, S. Miyaguchi, *Jap. J. Appl. Phys. Part 2* **38,** L1502-1504 (1999).

44 N. C. Greenham, R. H. Friend, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* **6,** 491-494 (1994).

45 G. Gu, D. Z. Garbuzov, P. E. Burrows, S. Venkatesh, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Opt. Lett.* **22,** 396-398 (1997).

46 B. J. Matterson, M. G. Salt, W. L. Barnes, L. D. W. Samuel, *Synth. Met.* **101,** 250 (1999).

47 J. McElvain, H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. N. Miller, D. M. Roitman, J. R. Sheats, R. L. Moon, *J. Appl. Phys.* **80,** 6002- (1996).

48 R. D. Scurlock, B. Wang, P. R. Ogilby, J. R. Sheats, R. L. Clough, *J. Am. Chem. Soc.* **117,** 10194-10202 (1995).

49 P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **65,** 2922-2924 (1994).

50 J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, A. Stocking, *Science* **273,** 884-888 (1996).

51 M. Fujihira, L. M. Do, A. Koike, E. M. Han, *Appl. Phys. Lett.* **68,** 1787-1789 (1996).

52 S. A. Van Slyke, C. H. Chen, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **69,** 2160-2162 (1996).

53 H. Aziz, Z. D. Popovic, H. Nan Xing, H. Ah Mee, X. Gu, *Science* **283,** 1900-1902 (1999).

54 A. R. Schlatmann, D. W. Floet, A. Hilberer, F. Garten, P. J. M. Smulders, T. M. Klapwijk, G. Hadziioannou, *Appl. Phys. Lett.* **69,** 1764-1766 (1996).

55 J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, J. A. Goitia, *J. Appl. Phys.* **79,** 2745-2751 (1996).

56 W. R. Salaneck and J. L. Bredas, *Adv. Mater.* **8,** 48-52 (1996).

57 Y. Gao, K. T. Park, B. R. Hsieh, *J. Chem. Phys.* **97,** 6991-6993 (1992).

58 P. Bröms, J. Birgersson, N. Johansson, M. Loegdlund, W. R. Salaneck, *Synth. Met.* **74,** 179-181 (1995).

59 L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* **70,** 152-154 (1997).

60 G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. R. Armstrong, N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* **73,** 1185-1187 (1998).

61 F. Li, H. Tang, J. Anderegg, J. Shinar, *Appl. Phys. Lett.* **70,** 1233-1235 (1997).

62 D. V. Morgan, Y. Aliyu , R. W. Bunce, *Phys. Stat. Sol. A* **133,** 77-93 (1992).

63 S. T. Lee, Y. M. Wang, X. Y. Hou , C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **74,** 670-672 (1999).

64 Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. R. Hsieh , C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **68,** 2699-2701 (1996).

65 T. Osada, T. Kugler, P. Bröms, W. R. Salaneck, *Synth. Met.* **96,** 77 (1998).

66 J. S. Kim, M. Granstrom, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast, F. Cacialli, *J. Appl. Phys*. **84,** 6859-6870 (1998).

67 F. Nuesch, L. J. Rothberg, E. W. Forsythe, L. Quoc Toan, Y. Gao, Appl. Phys. Lett. **74,** 880-882 (1999).

68 E. W. Forsythe, M. A. Abkowitz ,Y. Gao, *J. Phys. Chem. B* **104,** 3948-3952 (2000).

69 Y. Yang, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **64,** 1245-1247 (1994).

70 S. A. Carter, M. Angelopoulos, S. Karg, P. J. Brock, J. C. Scott, *Appl. Phys. Lett.* **70,** 2067-2069 (1997).

71 S. Karg, J. C. Scott, J. R. Salem, M. Angelopoulos, *Synth. Met.* **80,** 111-117 (1996).

72 J. Gao, A. J. Heeger, J. Y. Lee, C. Y. Kim, *Synth. Met.* **82,** 221-223 (1996).

73 Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **87,** 171-174 (1997).

74 J. C. de Mello, N. Tessler, S. C. Graham, R. H. Friend, *Phys. Ref. B* **57,** 12951-12963 (1998).

75 J. C. Scott, S. A. Carter, S. Karg, M. Angelopoulos, *Synth. Met.* **85,** 1197-1200 (1997).

76 K. C. Kao, W. Hwang, Electrical transport in solids, *Pergamon Press*, Oxford (1981).

77 R. H. Fowler , L. Nordheim, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **119,** 173-181 (1928).

78 M. Koehler, I. A. Hümmelgen, *Appl. Phys. Lett.* **70,** 3254-3256 (1997).

79 P. M. Borsenberger, D. S. Weiss, *Organic Photoreceptors For Imaging Systems*, M. Dekker (1993)

80 M. Stolka, J. F. Yanus, D. M. Pai, *J. Phys. Chem.* **88,** 4707-4714 (1984).

81 W. G. Gill, *J. Appl. Phys*., **43**, 5033-5040 (1972)

82 H. Bässler, *Phys.Status Solidi B* **175,** 15-56 (1993).

83 H. Bässler, *Philos. Mag. B* **50,** 347 (1984).

84 L. Pautmeier, R. Richert, H. Bässler, *Synth. Met*. **37**, 271 (1990)

85 P. M. Borsenberger, L. T. Pautmeier, H. Bässler, *J. Chem. Phys*. **94**, 5447 (1991)

86 B. Hartenstein, H. Bässler, S. Heun, P. Borsenberger, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, *Chem. Phys.* **191,** 321-332 (1995).

87 S. Heun, P. M. Borsenberger, *Chem. Phys.* **200,** 245-255 (1995).

88 D. R. Lamb, *Electrical conduction mechanisms in thin insulating films*, Methuen and Co Ltd (1967)

89 P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin, M. E. Thompson, *J. Appl. Phys.* **79,** 7991-8006 (1996).

90 P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, J. J. M. Vleggaar, *Appl. Phys. Lett.* **68,** 3308-3310 (1996).

91 M. A. Lampert, P. Marks, *Current injection in solids*, Academic Press (1970).

92 U. Albrecht , H. Bässler, *Chem. Phys.* **199,** 207-214 (1995).

93 G. G. Hammes, *Principle of chemical kinetics*, Academic Press (1978)

94 U. Albrecht , H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. B* **191,** 455-459 (1995).

95 R. N. Marks, J. J. M. Halls, D. D. C. Bradley, R. H. Friend , A. B. Holmes, *J. Phys. Cond. Matter* **6,** 1379-1394 (1994).

96 Y. Yang, Q. Pei , A. J. Heeger, *Synth. Met.* **78,** 263-267 (1996).

97 H. Bässler, *Polym. Adv. Technol.* **9**, 402-418 (1998)

98 G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock , C. Scott, *Phys. Rev. B* **58,** R13411-R13414 (1998).

99 G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock , J. C. Scott, *J. Appl. Phys.* **84,** 1583 (1998).

100 Bergmann, Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3 Optik,* de Gruyter (1992)

101 M. Richter, *Einführung in die Farbmetrik*, de Gruyter (1981)

102 A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, W. Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.* **129**, 115-132 (1981).

103 E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.* **149**, 101 (1983).

104 M. Dietrich, *Dissertation*, Universität Freiburg (1990).

105 M. Dietrich, J. Heinze, *Synth. Met.* **41-43,** 503-506 (1991).

106 K. Meerholz, *Dissertation* , Universität Freiburg (1992).

107 M. D. McGehee, E. K. Miller, D. Moses, A. J. Heeger, *Advances in Synthetic Metals - Twenty Years of Progress in Science and Technology*, 98-205, Elsevier (1999).

108 J. H. Kaufman , K. Keiji Kanazawa, and G. B. Street, *Phys. Rev. Lett.* **53,** 2461-2264 (1984).

109 L. W. Shacklette, R. R. Chance, D. M. Ivory, G. G. Miller, R. H. Baughman, *Synth. Met.* **1,** 307-320 (1979).

110 J. Heinze, R. Bilger, K. Meerholz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **92**, 1266 (1988).

111 J. Heinze, *Top. Curr. Chem* **152**, 1 (1990).

112 S. Ghosh , O. Inganäs, *Synth. Met.* **101,** 413-416 (1999).

113 R. C. Weast, M. J. Astle, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press (1982).

114 Produktinformation Baytron P, Bayer **5/97**.

115 K. Meerholz, J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad, *J. Phys. Chem.* **99,** 7715-7722 (1995).

116 H. Naarmann, N. Theophilou, *Synth. Met.* **22,** 1-8 (1987).

117 G. Heywang, J. Jonas, *Adv. Mater*. **4**, 116 (1991).

118 A. N. Aleshina, R. Kieboomsa, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **101,** 369-370 (1999).

119 L. A. A. Pettersson, F. Carlsson, O. Inganaes, H. Arwin, *Thin Solid Films* **313-314,** 356-361 (1998).

120 D. Ofer, R. M. Crooks, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7869 (1990).

121 A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals And Applications*, Wiley (1980).

122 F. Lohmann, *Z. Naturforsch.* **22a,** 843-844 (1967).

123 S. Janietz, D. D. C. Bradley, M. Grell, C. Giebeler, M. Inbasekaran , E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **73,** 2453-2455 (1998).

124 J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch , J. Daub, *Adv. Mater.* **7,** 551-554 (1995).

125 J. X. Mack, L. B. Schein , A. Peled, *Phys. Rev. B* **39**, 7500-7508 (1989).

126 H.-J. Yuh , D. M. Pai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **183**, 217-226 (1990).

127 H.-J. Yuh , D. M. Pai, *Philos. Mag. Lett.* **62**, 61-66 (1990).

128 H. Fujikawa, S. Tokito , Y. Taga, *Synth. Met.* **91,** 161-162 (1997).

129 Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai, *Appl. Phys. Lett.* **65,** 807-809 (1994).

130 C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura , T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.* **67,** 3853-3855 (1995).

131 I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* **75,** 1656-1666 (1994).

132 S. Berleb, W. Brütting , M. Schwoerer, *Synth. Met.* **102**, 1034-1037 (1999).

133 J. Kalinowski, G. Giro, P. Di Marco, V. Fattori , E. Di Nicolo, *Synth. Met.* **98,** 1-8 (1998).

134 M. Matsumura, T. Akai, M. Saito , T. Kimura, *J. Appl. Phys.* **79,** 264-268 (1996).

135 A. Loannidis, J. S. Facci , M. A. Abkowitz, *J. Appl. Phys.* **84,** 1439 (1998).

136 G. G. Malliaras, J. C. Scott, *J. Appl. Phys*. **85**, 7426-7432 (1999).

137 T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W. J. Feast, *Appl. Phys. Lett.* **75,** 1679-1681 (1999).

138 A. Yamamori, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.* **72,** 2147-2149 (1998).

139 J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **73,** 729-731 (1998).

140 P. K. H. Ho, J.-S. Kim, J. H. Burroughes, H. Becker, S. F. Y. Li, T. M. Brown, F. Cacialli, R. H. Friend, *Nature* **404,** 481-484 (2000).

141 K. Z. Xing, M. Fahlman, X. W. Chen, O. Inganaes, W. R. Salaneck, *Synth. Met.* **89,** 161-165 (1997).

142 O. Nuyken, R. Böhner, C. Erdmann, *Macromol. Symp.* **107,** 125-138 (1996).

143 D. Müller, M. Gross, K. Meerholz, T. Braig, M. S. Bayerl, F. Bielefeldt , O. Nuyken, *Synth. Met.* **111-112,** 31-34 (2000).

144 J. V. Crivello , H. W. Lam, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **18,** 2697-2714 (1980).

145 D. Müller, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München.

146 M. Dietrich, J. Heinze, *J. Am. Chem. Soc,* **112**, 5142-5145 (1990)

147 K. Meerholz, J. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2325-2326 (1989)

148 H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui , S. Saito *Appl. Phys. Lett.,* **66,** 3433-3435 (1995).

149 D. M. Pai, J. F. Yanus, M. Stolka, *J. Phys. Chem.* **88**, 4714-4717 (1984).

150 E. M. Conwell, *Synth. Met.* **83,** 101-102 (1996).

151 M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran , E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **73,** 1565-1567 (1998).

152 K.-H. Weinfurtner, H. Fujikawa, S. Tokito , Y. Taga, *Appl.Phys. Lett.* **76,** 2502-2504 (2000).

153 V. N. Bliznyuk, S. A. Carter, J. C. Scott, G. Klarner, R. D. Miller , D. C. Miller, *Macromol.* **32,** 361-369 (1999).

154 A. W. Grice, D. D. C. Bradley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, W. W. Wu , E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **73,** 629-631 (1998).

155 H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Schenk, I. Parker , Y. Cao, *Adv. Mater.* **12,** 42-48 (2000).

156 J. Heinze, Angew. Chem. **96**, 823-840 (1984).

Lebenslauf

Name:	Groß Markus
Geburtsdatum:	15.09.1969
Geburtsort:	Kaufbeuren
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	verheiratet

Schulische Ausbildung:

1976 – 1978	Volksschule Pforzen
1978 – 1980	Konradin-Volksschule Kaufbeuren
1980 – 1989	Staatliches Gymnasium Kaufbeuren Abschluß: Abitur

Wehrdienst:

06/89 – 09/90	Grundwehrdienst bei der Bundeswehr in Füssen

Studium:

11/90 – 7/96	Diplom Chemie an der Ludwig-Maximilians- Universität München Nebenfach: Ökologische Chemie
13.05.1993	Vordiplom
22.11.1995	Diplomabschlußprüfung
25.07.1996	Abgabe der Diplomarbeit, Thema: „Leuchtdioden auf Basis dotierter Polymere“ Diplom

Promotion:

seit 9/96	Poly(4,4’-dimethoxybithiophen)-Filme als polymere Anoden mit variabler Austrittsarbeit: Untersuchung der Injektionseigenschaften an polymeren löcherleitenden Systemen und Leuchtdioden