

Systeme für organische Leuchtdioden:
Elektronische Eigenschaften von diskotischen
Flüssigkristallen und segmentierten Poly(arylenvinylenen)

Dissertation

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

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
Christoph Unterlechner
aus Herford

Marburg/Lahn 1999

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

als Dissertation am 08.03.1999 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. J. H. Wendorff

Zweitgutachter: Prof. Dr. W. Heitz

Tag der mündlichen Prüfung: 09.03.1999

το Αστερακι μου

*Maybe the knowledge is too great
and maybe men are growing too small.
Maybe, kneeling down to atoms, they're
becoming atom-sized in their souls.
Maybe a specialist is only a coward,
afraid to look out of his little cage.
And think what any specialist misses –
the whole world over his fence.*

John Steinbeck

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	5
1.1	Allgemein	5
1.2	Grundlagen	7
1.2.1	Aufbau und Funktionsweise organischer LEDs	7
1.2.2	Ladungsträgerinjektion	8
1.2.3	Ladungsträgertransport	9
1.2.4	Rekombination	11
1.2.5	Photolumineszenz und das Schicksal der angeregten Zustände	13
2	Experimenteller Teil.....	15
2.1	Differentialkalorimetrie (DSC)	15
2.2	Fluoreszenzspektroskopie	16
2.2.1	Grundlagen	16
2.2.2	Meßapparatur	17
2.3	Oberflächenprofilanalyse	19
2.4	UV/Vis-Spektroskopie	20
2.5	Strom-Spannungs-Kennlinien	21
2.6	Elektrolumineszenz-Quantenausbeute	22
2.7	Cyclovoltammetrie	24
2.7.1	Experimentelle Grundlagen	25
2.7.2	Elektrodenreaktionen im CV-Experiment	31
2.7.3	Durchführung	34
2.7.4	Cyclovoltammetrie an Filmen	35
2.8	Herstellung der LEDs	36

3	Diskotische Systeme.....	38
3.1	Einleitung	39
3.2	Diskotische Flüssigkristalle	40
3.3	Systemauswahl	43
3.4	Oxidationsverhalten zur Bestimmung der HOMO-Lagen	45
3.5	Reduktionsverhalten zur Bestimmung der LUMO-Lagen	48
3.6	Einsatz der Diskoten in Dioden	52
3.7	Diskotische Charge Transfer Komplexe	55
4	Segmentierte Systeme.....	61
4.1	Einleitung	61
4.2	Segmentierte PPAPAs	64
4.2.1	Thermisches Verhalten	64
4.2.2	Optische Untersuchungen	65
4.2.3	Cyclovoltammetrie	69
4.2.4	Verwendung in LEDs	76
4.3	Segmentierte Polyphenanthrene	80
4.3.1	Thermisches Verhalten	80
4.3.2	Optische Untersuchungen	80
4.3.3	Cyclovoltammetrie	81
4.3.4	Verwendung in LEDs	83
5	Zusammenfassung.....	87
6	Anhang.....	90
6.1	Literaturverzeichnis	90
6.2	Eidesstattliche Erklärung	94
6.3	Danksagung	95

1 Einleitung

1.1 Allgemein

In den letzten 40 Jahren war die Halbleitertechnik eindeutig von anorganischen Substanzen dominiert. Erst seit kürzerer Zeit wird an halbleitenden organischen Materialien (insbesondere auch organischen Polymeren) geforscht. Ursprünglich hatte man erwartet, daß strukturreine Polymere mit vollständig konjugierter Kette elektrische Leiter sind [Becher 61]. Hörhold und Opfermann konnten an Poly-(p-phenylenvinyl) (PPV) zeigen, daß in Wirklichkeit hochohmige Halbleiter vorliegen [Hörhold 79]. Jedoch können geeignete Polymere durch entsprechende Dotierung die elektrische Leitfähigkeit von Kupfer annehmen. Elektrische Leitfähigkeit sowie die Möglichkeit, die chemisch-physikalischen Eigenschaften von Polymeren mittels der Synthese zu steuern, machen diese Materialien für die Halbleitertechnik interessant.

PPV und verwandte Derivate sind daher in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen in Hinsicht auf ihre Anwendung in organischen Leuchtdioden (LEDs) [Burroughes 90, Greiner 93, Yang 93a, Yang 93b, v. Seggern 94, Hesemann 95, Lee 95, Deußen 97]. Von diesen Materialien erhofft man sich, daß die typischen Vorteile von Kunststoffen wie mechanische Festigkeit, vielfältige Verarbeitungsmöglichkeiten und über die Synthese gezielt einstellbare Eigenschaften in Kombination mit der Lichtemission über den gesamten sichtbaren Spektralbereich zur Herstellung von biegsamen Displays und möglicherweise sogar flexibler Farbbildschirme genutzt werden können [Bradley 93]. Wünschenswert für den kommerziellen Einsatz solcher Systeme sind eine hohe Quantenausbeute und eine Lebensdauer von mindestens 10000 Stunden bei einer Betriebsspannung von wenigen Volt [Leising 93]. Tatsächlich aber sind die meisten bisher bekannten Materialien weit von den Anforderungen für eine kommerzielle Anwendung entfernt. Daher werden in dieser Arbeit zwei unterschiedlich strukturierte Materialklassen untersucht, die die Quantenausbeute und Einsatzfeldstärke (bzw. Betriebsspannung) von organischen LEDs verbessern sollen:

1. Diskotische Flüssigkristalle
2. Segmentierte Poly(arylenvinylene) und analoge Polyphenanthrene

Bereits bekannt ist die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit von diskotischen Flüssigkristallen entlang ihrer Kolumnen [Adam 94, Simmerer 96, Bolden 98]. Äußerst wichtig für eine geringe Einsatzfeldstärke ist aber nicht nur eine generell hohe Mobilität der Ladungsträger sondern auch eine Ladungsträgerinjektion unter geringem Energieaufwand. Die Energielagen des Valenz- bzw. Leitungsbandes eines Halbleiters bezüglich der Fermi-Niveaus der verwendeten Elektroden sind dafür ausschlaggebend. Mittels der Cyclovoltammetrie sollen diese elektronischen Eigenschaften für die Diskoten näher untersucht werden, um Funktions- und Wirkungsweise der LEDs besser zu verstehen. Ein besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf dem Einfluß unterschiedlicher asymmetrischer Substituenten am diskotischen Grundgerüst auf diese Eigenschaften.

Segmentierte Poly(arylenvinylene) (PAVs) bestehen aus konjugierten und nicht konjugierten Einheiten. Bisher waren vornehmlich vollständig konjugierte PAVs Gegenstand der LED-Forschung. Von den segmentierten Materialien verspricht man sich aber gegenüber den konjugierten Substanzen einige Vorteile: Einerseits ist eine bessere Verarbeitbarkeit aufgrund einer größeren Löslichkeit zu erwarten. Zum anderen ist bei den segmentierten Verbindungen die Beweglichkeit der angeregten Zustände (Exzitonen) durch die Unterbrechung der Konjugation eingeschränkt. Dies bedeutet, daß die Exzitonen nicht mehr so schnell zu sogenannten „Quenching Sites“ wandern können, wo sie strahlungslos zerfallen. Dies erhöht wiederum die Wahrscheinlichkeit einer Relaxation unter Lichtemission und sollte somit zu größeren Quantenausbeuten führen. Auch bei diesen Materialien stand die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften mittels Cyclovoltammetrie im Vordergrund.

1.2 Grundlagen

1.2.1 Aufbau und Funktionsweise organischer LEDs

Im einfachsten Fall besteht eine organische LED aus einem Glassubstrat, das mit einer transparenten Indiumzinnoxid-Schicht (ITO) überzogen ist. Darüber befindet sich ein ca. 100nm dicker Film eines elektrolumineszierenden Materials. Darauf sind Aluminiumkontakte aufgedampft. Abb. 1.1 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen LED. Das ITO und das Aluminium übernehmen dabei die Funktion von Elektroden.

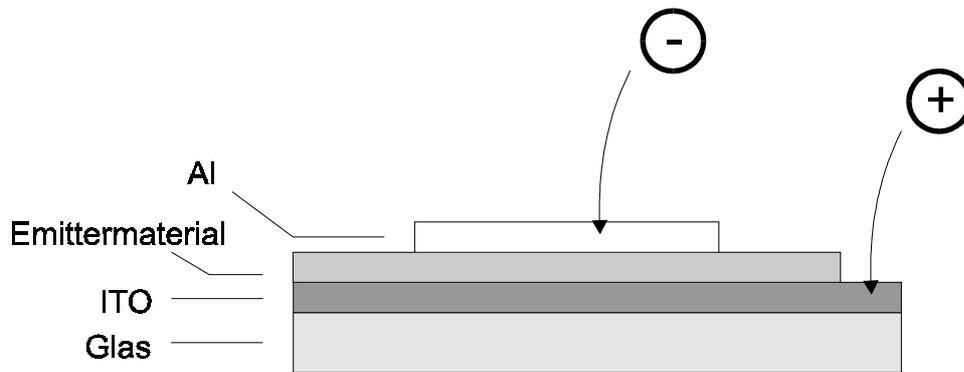


Abb. 1.1: *Aufbau einer organischen LED*

Beim Betreiben einer organischen LED müssen positive Ladungsträger (Löcher) aus der Anode sowie negative Ladungsträger (Elektronen) aus der Kathode in das Valenz- bzw. Leitungsband des aktiven Materials injiziert werden. Die injizierten Ladungsträger wandern unter dem Einfluß der angelegten Spannung zum jeweiligen Gegenkontakt. Beim Aufeinandertreffen von entgegengesetzten Ladungen kommt es zur Bildung von angeregten Zuständen (Exzitonen), die bei der Rückkehr in den Grundzustand Licht emittieren können.

1.2.2 Ladungsträgerinjektion

Für die Injektion aus der Kathode werden Elektronen aus dem Fermi-Niveau des Aluminiums in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des aktiven Materials transferiert. Umgekehrt werden bei der Injektion aus der Anode Löcher aus dem Fermi-Niveau des ITOs vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) des Emittermaterials aufgenommen. In Anlehnung an das für kristalline, anorganische Halbleiter gültige Bändermodell werden das HOMO der aktiven Substanz dem Valenzband und das LUMO dem Leitungsband eines Halbleiters gleichgesetzt. Mit dem Bändermodell lassen sich anschaulich die elektronischen Prozesse in organischen LEDs deuten.

Allerdings geschieht der Übergang von Ladungsträgern nicht spontan sondern ist mit einem Energieaufwand verbunden, der durch die Energiebarrieren zwischen Elektrode und dem Leitungs- bzw. Valenzband gekennzeichnet ist (siehe Abb. 1.2).

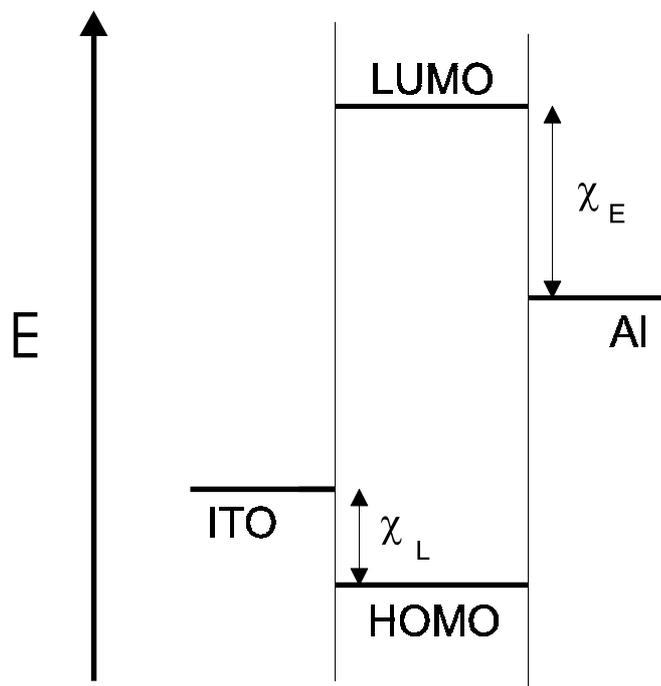


Abb. 1.2: Zu überwindende Barrieren für Löcher χ_L und Elektronen χ_E

Wichtige experimentell zugängliche Größen sind in diesem Zusammenhang die Ionisierungsenergie und die Elektronenaffinität des aktiven Materials. Diese Größen sind wiederum direkt mit den Redoxpotentialen der betrachteten Substanz korreliert. Die Cyclovoltammetrie schafft Zugang zu diesen Werten.

Um möglichst kleine Barrieren zu erreichen, kann man entweder die aktiven organischen Verbindungen bzw. Elektrodenmaterialien variieren oder Mehrschicht-LEDs bauen (siehe unten). Man benötigt also als Anode ein Material mit möglichst hoher Austrittsarbeit (ITO: 4.8eV; im Prinzip edle Metalle wie z. B. Gold). Für die Elektroneninjektion sind Materialien mit niedriger Austrittsarbeit von Vorteil (Al: 4.2eV; vorzugsweise unedle Metalle). Die kleinste Barriere bestimmt gleichzeitig auch die Majoritätsladungsträger. Die beobachtete Abhängigkeit des Stroms von der Feldstärke kann ausschließlich diesen Majoritätsladungsträgern zugeschrieben werden [Deußen 97].

1.2.3 Ladungsträgertransport

Den Ladungsträgertransport im aktiven Material kann man sich als eine Folge von Redoxreaktionen zwischen identischen „Nachbarn“ vorstellen. Unter Nachbarn versteht man bei monomeren Verbindungen Einzelmoleküle; bei Polymeren sind das in der Regel identische Kettensegmente auf dem gleichen Polymerstrang. Dabei entstehen bei der Bildung von Löchern Radikalkationen; analog bei der Injektion von Elektronen Radikalanionen. Diese Ladungen werden auf die Nachbarn übertragen und bewegen sich im elektrischen Feld auf die entsprechende Gegenelektrode zu.

In einem amorphen, ungeordneten Material besitzen die Energieniveaus keinen konstanten Wert sondern spalten in eine Gauß-Verteilung auf. Die Gauß-Verteilung der Zustandsdichte eines Systems wird als DOS (Density of States) bezeichnet. In Abb. 1.3 ist sie als die größere der beiden Gaußkurven dargestellt. Injizierte Ladungsträger relaxieren so lange, bis sie Zustände besetzt haben, in deren Nachbarschaft keine energetisch günstigeren Möglichkeiten bestehen. Die so besetzten Zustände entsprechen der ODOS-Verteilung (Occupational Density of States), die in Abb. 1.3 durch die

kleinere Kurve dargestellt wird. Die Transportprozesse finden in dem energetischen Bereich zwischen den maximalen Zustandsdichten $n(E)$ statt. Die Energiedifferenz zwischen den maximalen Zustandsdichten E_∞ und E_T entspricht der Aktivierungsenergie für den Transport. Der Mechanismus des Ladungstransportes wird als „Hopping Conduction“ bezeichnet, da die Ladungsträger von einem Transportzustand zum nächsten hüpfen [Bässler 93]. Im Durchschnitt sind diese Hüpfprozesse thermisch aktiviert und führen daher zu einer wesentlich kleineren Ladungsträgerbeweglichkeit als in Kristallen mit konstanten Energieniveaus [Deußen 97].

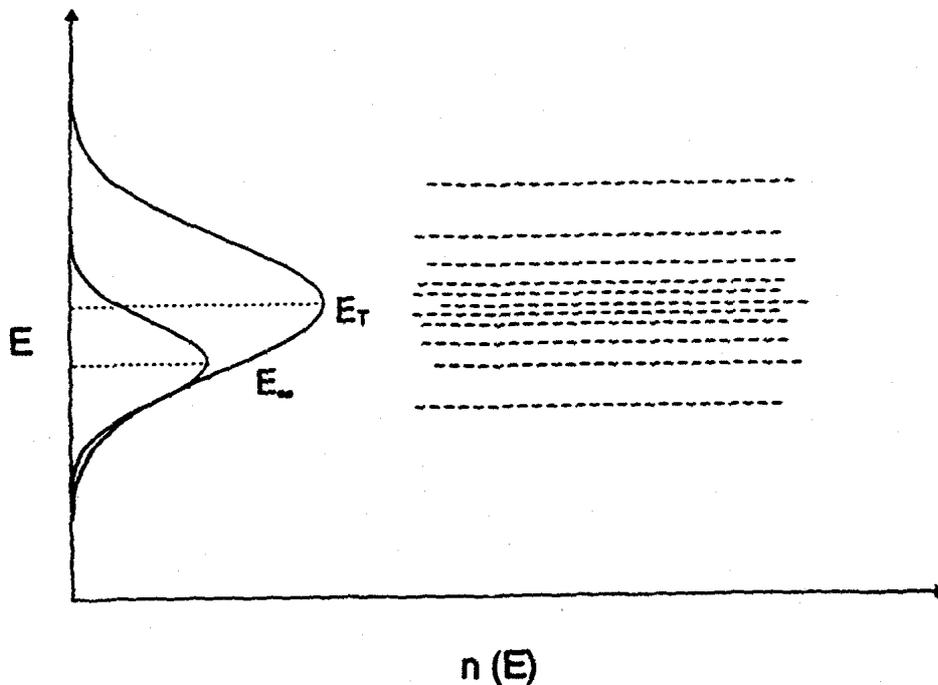


Abb. 1.3: *Gauß-Verteilung der Transportzustände in amorphen Materialien*
 $n(E)$: Zustandsdichte; E_T : Energie bei der größten Dichte der Zustände;
 E_∞ : Energie bei der höchsten Dichte der besetzten Zustände

1.2.4 Rekombination

Bei der Rekombination, dem Zusammentreffen von Löchern und Elektronen, kommt es zur Bildung von Exzitonen, die beim Relaxieren in den Grundzustand ein Photon entsprechender Energie emittieren. Die Rekombination ist daher für die Elektrolumineszenz einer LED von zentraler Bedeutung [Albrecht 95].

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

Hauptverluste in Bezug auf die Quantenausbeute ergeben sich allerdings dadurch, daß sich die Mehrheit der Ladungsträger durch das aktive Material hindurch bewegt, ohne mit einer Ladung entgegengesetzten Vorzeichens ein Exziton zu bilden. Sie entladen sich strahlungslos an der Gegenelektrode. Da die Löcher in den meisten organischen LEDs aufgrund der niedrigeren Energiebarriere die Majoritätsladungsträger sind, trifft dies hauptsächlich auf sie zu. Daher sollte eine interne Blockadeschicht, die die Löcher daran hindert, zur Gegenelektrode durchzuwandern, zu einer erhöhten Rekombination und damit einer höheren EL-Quantenausbeute führen.

In Abb. 1.4 sind die energetischen Verhältnisse einer Zweischicht-LED im Betrieb schematisch dargestellt. Aufgrund des elektrischen Feldes sind die Energieniveaus verzerrt. Zusätzlich zur elektrolumineszierenden Emitterschicht befindet sich in dieser Anordnung eine elektronenleitende Schicht. Ihr LUMO liegt niedriger als das der Emitterschicht und sorgt für eine verstärkte Injektion von Elektronen. Dies führt zu einem besseren Ausgleich im Verhältnis Löcher/Elektronen. Das HOMO der elektronenleitenden Schicht liegt viel niedriger als das der Emitterschicht. Dadurch wirkt die Grenzfläche zwischen den Schichten als Barriere für die Löcher. Sie werden auf diese Weise am Durchwandern zur Gegenelektrode gehindert. Dadurch erhöht sich

die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination und damit die Quantenausbeute [Albrecht 95, Greenham 93, Khramtchenkov 96].

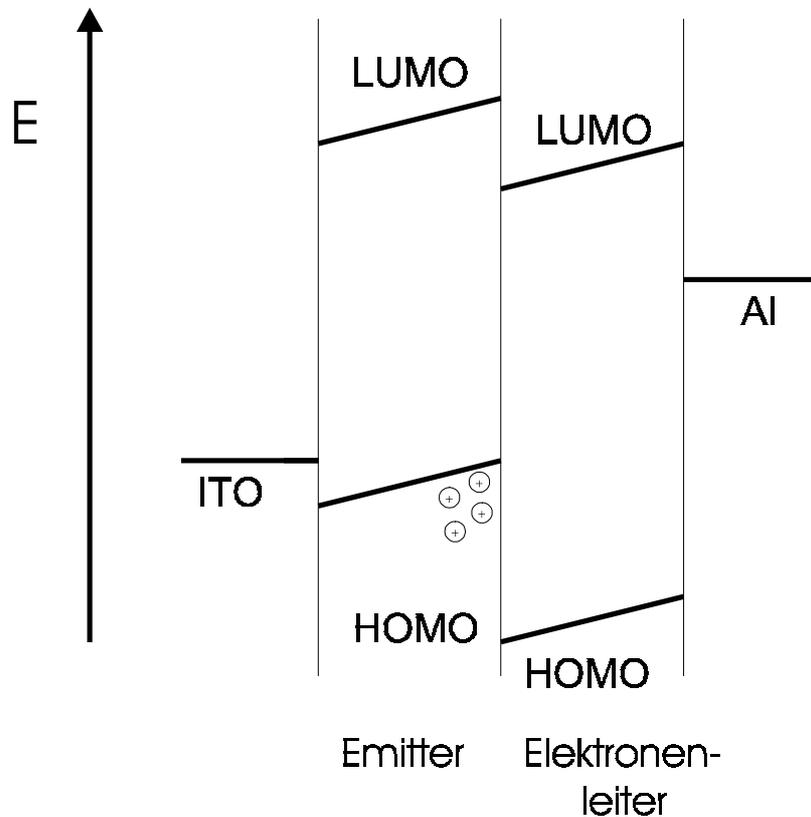


Abb. 1.4: *Energetische Verhältnisse in einer Zweischicht-LED*

Analoge Überlegungen ergeben sich bei dem Einsatz von lochleitenden Materialien in Zweischicht-LEDs: Durch sie werden Löcher bei kleineren Einsatzfeldstärken injiziert. Bei genügend hohem LUMO sammeln sich die Elektronen an der Grenzfläche zwischen den Schichten und führen zu einer höheren Rekombinationsrate bzw. Quantenausbeute.

Ideal ist natürlich die Verwendung von Dreischichtsystemen, in denen Lochleiter, Emitter und Elektronenleiter kombiniert vorliegen. Diese Dreischichtanordnung kann unter Verwendung der Langmuir-Blodgett-Technik realisiert werden, da sie einen Mehrschichtaufbau ohne Vermischung der einzelnen Komponenten gewährleistet [Blodgett 35, Langmuir 39]. Da in dieser Arbeit die Methode des Spin-Coatings zur Herstellung der LEDs verwendet wird, beschränke ich mich auf Zweischicht-Systeme.

Es sei noch erwähnt, daß der größere räumliche Abstand zwischen der Rekombinationszone und der entsprechenden Gegenelektrode bei Mehrschichtanordnungen sich ebenfalls positiv auf die EL-Ausbeute auswirkt, da die Löschung der angeregten Zustände am Metallkontakt weitgehend verhindert wird.

1.2.5 Photolumineszenz und das Schicksal des angeregten Zustands

Es ist bekannt, daß die Photolumineszenz- (PL) und Elektrolumineszenz -Spektren von Emittermaterialien weitgehend übereinstimmen [Deußen 97]. Das bedeutet, daß in beiden Fällen (PL und EL) derselbe angeregte Zustand für die Emission verantwortlich ist, unabhängig davon, ob dieser Zustand durch Anregung mit Licht oder Ladungsträgerinjektion erzeugt wird. PL-Spektren machen daher bereits zuverlässige Aussagen über das zu erwartende Spektrum und über die Farbe der Elektrolumineszenz. Allerdings bedeutet eine meßbare Photolumineszenz nicht auch gleichzeitig, daß das Material elektroluminesziert. Dies hängt von den elektronischen Eigenschaften ab, die sich sehr gut durch die Cyclovoltammetrie charakterisieren lassen.

Die Übereinstimmung der angeregten Zustände von Photolumineszenz und Elektrolumineszenz bedeutet aber auch, daß man aus PL-Messungen mehr Informationen als allein über die Emissionsfarbe gewinnen kann. So wird man für den Bau effizienter LEDs Materialien mit hoher PL-Quantenausbeute bevorzugen. Dies trifft zu, weil die für die Photolumineszenz üblichen Verlustprozesse wie der strahlungslose Übergang in den Grundzustand (internal conversion) und der Übergang in einen Triplettzustand (intersystem crossing) auch für die Elektrolumineszenz gelten. Ein Energietransfer zu Chromophoren mit niedrigerer Anregungsenergie oder Verunreinigungen ist ebenfalls möglich. Diese können ihrerseits entweder Licht emittieren oder strahlungslos relaxieren (sogenannte „nichtstrahlende Fallen“). Dieser Einfluß kann zum Teil durch Verdünnung des Emittermaterials unterbunden werden [Vestweber 92, Braun 94]. Diese Vorgänge lassen sich im Vorfeld durch PL-Messungen untersuchen.

Im Fall einer Diode kommen weitere Verlustmechanismen hinzu: Angeregte Zustände können in der Nähe des Metallkontaktes durch Energietransfer zu Metallelektronen gelöscht werden [Vaubel 71]. Durch Dissoziation der Exzitonen im elektrischen Feld kann die Rekombination praktisch wieder rückgängig gemacht werden [Deußen 96]. Außerdem spielen Lichtleitereffekte in den dünnen Schichten eine Rolle, durch die ein Teil der EL an den Seiten der LED emittiert wird, und das Licht die Diode nicht durch die transparente ITO-Elektrode verläßt.

2 Experimenteller Teil

2.1 Differentialkalorimetrie (DSC)

Differentialkalorimetrische Untersuchungen dienen zur Charakterisierung des thermodynamischen Verhaltens der Substanzen. Mit ihrer Hilfe lassen sich Schmelz- und Kristallisationsvorgänge detektieren sowie Klär- und Glastemperaturen einer Substanz bestimmen. Bei dieser Meßmethode wird die Energieaufnahme bzw. -abgabe einer Probe beim Aufheizen oder Abkühlen gemessen. Daraus lassen sich dann Wärmekapazitäten und Phasenübergangsenthalpien berechnen [Hoffmann 77, de Jeu 79].

Ein Differentialkalorimeter besteht aus zwei identischen, voneinander unabhängig heizbaren Öfen. In einem befindet sich die zuvor gewogene Probe in einem versiegelten Aluminiumpfännchen; der andere enthält ein leeres Pfännchen als Referenz. Die Temperaturdifferenz zwischen den Öfen wird mit dem Regelverstärker und dem Steuergerät während des Aufheizens bzw. Abkühlens permanent auf Null gehalten. Die Differenz der erforderlichen Stromstärken wird registriert. Daraus ergibt sich die Differenz der Heizleistung, die proportional zur Wärmekapazität C_p der Probe ist.

Für die differentialkalorimetrischen Untersuchungen wurde das DSC30 der Firma Mettler benutzt. Die Proben wurden vor der Messung bei 150°C im Vakuum getempert, um störende Lösungsmittelreste zu entfernen. Die Heizrate betrug 10K pro Minute.

2.2 Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektroskopie diente zur Untersuchung der Photolumineszenz (PL) und Elektrolumineszenz (EL) der in dieser Arbeit untersuchten Materialien. Da die PL-Spektren den EL-Spektren sehr ähnlich sind und die Probenpräparation für PL-Spektren mit einem wesentlich geringeren Aufwand verbunden ist, werden üblicherweise zunächst PL-Spektren aufgenommen. Diese liefern Informationen über angeregte Zustände der untersuchten Substanz und schließlich über die Farbe einer künftigen LED.

2.2.1 Grundlagen

Unter Fluoreszenz versteht man die Emission von Licht, die nur so lange auftritt, wie die fluoreszierenden Moleküle durch Lichtabsorption angeregt werden. Die Fluoreszenz-Strahlung wird senkrecht zur anregenden Strahlung gemessen, um ein Detektieren der Anregungsstrahlung zu vermeiden. Sie ist nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben [Wedler 87]. Durch Lichtabsorption gelangt das Molekül in den elektronisch angeregten Singulettzustand S_1 , wie in Abb. 2.1 gezeigt. Die Übergänge erfolgen dabei unter Einhaltung des Franck-Condon-Prinzips [Atkins 90]. Durch Wechselwirkung mit den umgebenden Molekülen verliert das angeregte Molekül Schwingungsenergie. Dadurch geht es sehr schnell in den elektronisch angeregten Schwingungsgrundzustand über. In den elektronischen Grundzustand gelangt es durch Emission von Strahlung. Die bei der Fluoreszenz abgestrahlte Energie ist wegen der strahlungslosen Energieverluste im elektronisch angeregten Zustand kleiner als die bei der Absorption aufgenommene. Das Fluoreszenzspektrum ist deshalb gegenüber dem Absorptionsspektrum nach kleineren Wellenzahlen hin verschoben.

Es existieren natürlich noch weitere Relaxationsmöglichkeiten für ein elektronisch angeregtes Molekül, die strahlender oder nicht-strahlender Art sein können. In Abb. 2.1 ist zusätzlich noch die Phosphorenz als strahlender Übergang schematisch dargestellt.

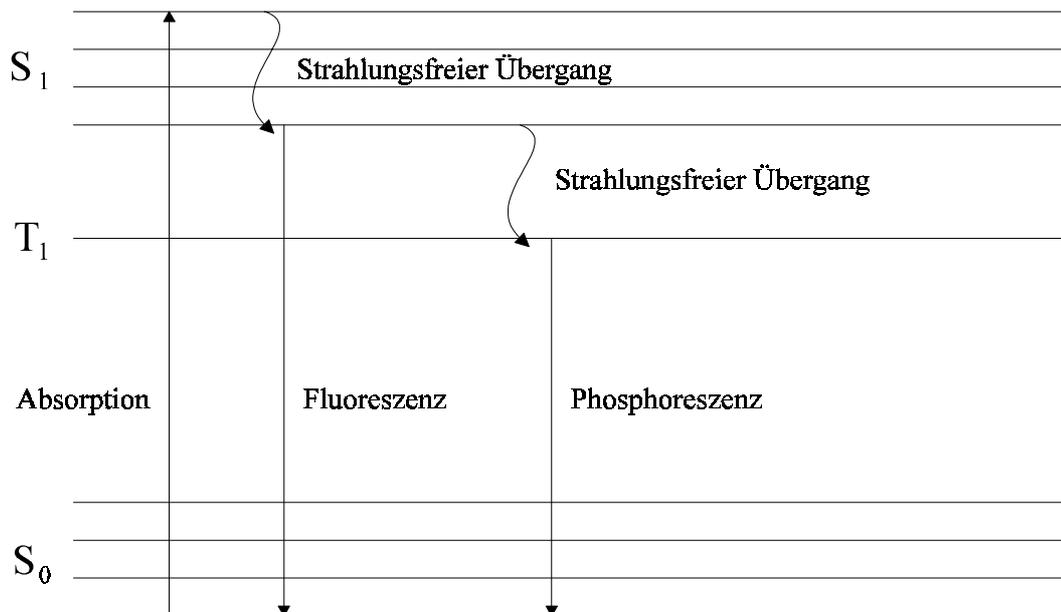


Abb. 2.1: *Energieniveaus bei der Fluoreszenz*

2.2.2 Meßapparatur

In Abb. 2.2 ist der schematische Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers gezeigt. Im Anregungsmonochromator - bestehend aus einem Gitter 55mm x 55mm - wird das Licht der polychromatischen Lichtquelle gebeugt. Die gewünschte Anregungswellenlänge wird durch einen Spalt selektiert. In den Küvettenhalter wird die Probe zur Messung eingebracht. Im Emissionsmonochromator, der rechtwinklig zum Anregungsmonochromator angebracht ist, wird das von der Probe emittierte Licht wieder spektral zerlegt, um vom Photomultiplier PM2 detektiert zu werden. Die Xenonleuchte erzeugt eine sehr hohe Lichtintensität mit einem kontinuierlichen Spektrum. Da die Intensität stark schwankt, ergibt sich ein ungünstiges Signal/Rausch-Verhältnis. Um dieses zu verbessern und die Schwankungen zu kompensieren, ist der Monitor-Photomultiplier PM1 vorhanden, auf den hier normiert wird.

Die PL-Spektren wurden mit dem Spektrofluorometer RF-1502 der Firma Shimadzu aufgenommen. Alle zu untersuchenden Proben befanden sich auf Quarzsubstraten, da diese bei den hier verwendeten Anregungswellenlängen nicht absorbieren.

Zur Messung der Elektrolumineszenz wurde lediglich die Detektionseinheit des Spektrofluorometers verwendet, wobei die Xenonlampe ausgeschaltet war. Die LEDs wurden so aufgestellt, daß die EL in Richtung des Detektors erfolgte. Dabei wurden Spannungen bis zu 30V an die Dioden angelegt.

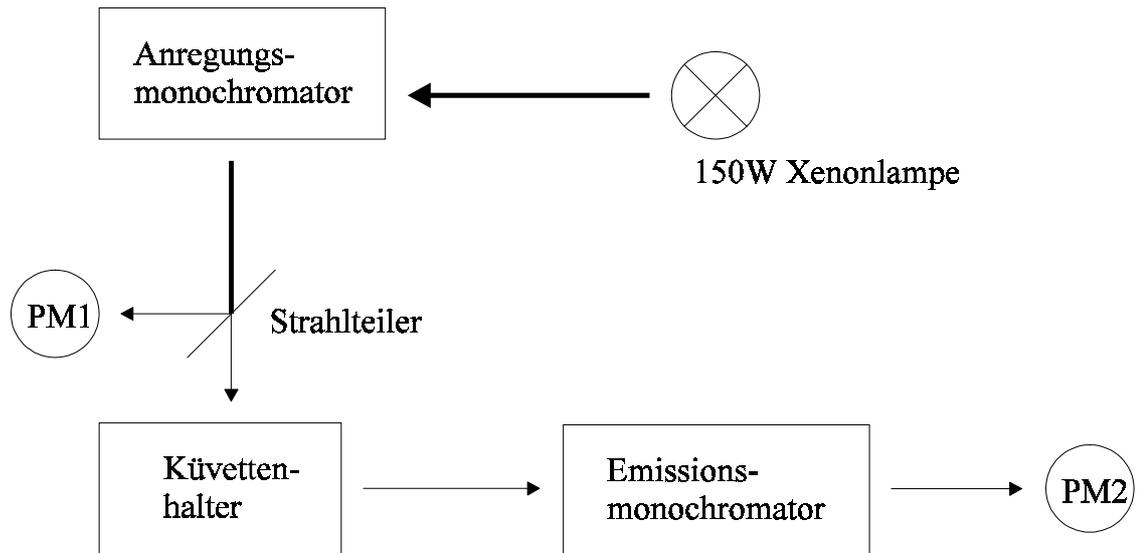


Abb. 2.2: Schematischer Aufbau des Fluoreszenzspektrometers

2.3 Oberflächenprofilanalyse

Mit der Oberflächenprofilanalyse kann man Oberflächenrauigkeiten, -welligkeiten und Schichtdicken von festen Proben bis in den Nanometerbereich bestimmen. In dieser Arbeit wurde sie hauptsächlich zur Bestimmung von Schichtdicken verwendet.

Eine Diamantnadel fährt über die Oberfläche und tastet das Profil ab. Am oberen Ende der Nadel ist ein kleiner Magnet befestigt, der beim Bewegen je nach Auslenkung der Nadel unterschiedliche Spannungen in einer Spule induziert. Diese werden verstärkt und von einem A/D-Wandler in digitale Signale umgewandelt, die ein Meßrechner dann verarbeitet und als Meßdaten darstellt. Abb. 2.3 zeigt den schematischen Aufbau eines Oberflächenprofilanalysators.

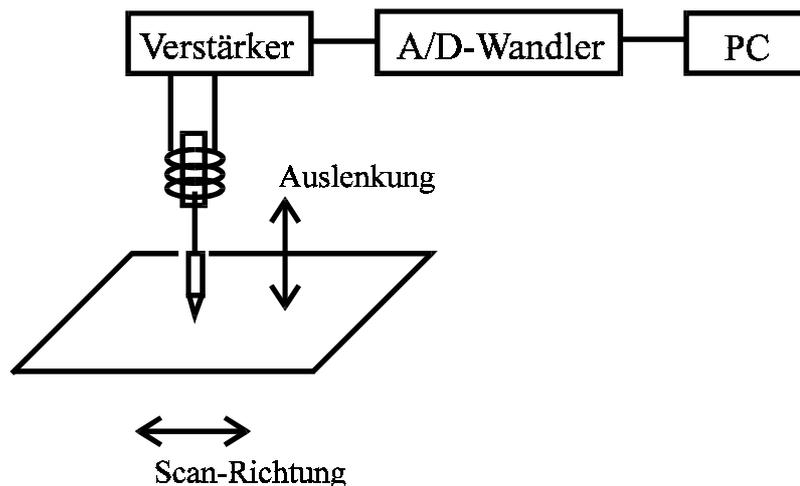


Abb. 2.3: Schematischer Aufbau des Gerätes für die Oberflächenprofilanalyse

Die Schichtdicken wurden gemessen, indem die Proben mehrmals mit einem Skalpell geritzt und dann jede Ritzung zweimal mit der Nadel abgetastet wurde. Die Tiefe eines Schnittes ließ sich sehr gut aus den Diagrammen bestimmen. Die Schichtdicken-Mittelwerte d wurden anschließend zur Berechnung der Einsatzfeldstärken E der Dioden gemäß $E = U/d$ verwendet.

Zur Oberflächenprofilanalyse wurde der Surface Profiler Dektak³ST der Firma Veeco Instruments verwendet.

2.4 UV/VIS-Spektroskopie

Elektronische Übergänge in organischen Molekülen lassen sich mittels Absorption elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren sowie ultravioletten Bereich nachweisen. Da es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Substanzen ausschließlich um organische, konjugierte Verbindungen handelt, ist die Lage der energetisch niedrigsten Bande meist dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang (entspricht dem HOMO-LUMO-Übergang) zuzuordnen. Durch Auswerten des UV/Vis-Spektrums erhält man so eine Information über die Energiedifferenz E_g zwischen dem HOMO- und LUMO-Niveau. Eine Möglichkeit, die genauen energetischen Lagen von HOMOs und LUMOs zu bestimmen, bietet die Cyclovoltammetrie (siehe Abschnitt 2.7). Die Kenntnis dieser Werte ist für organische LEDs von großer Bedeutung (siehe Kap. 1).

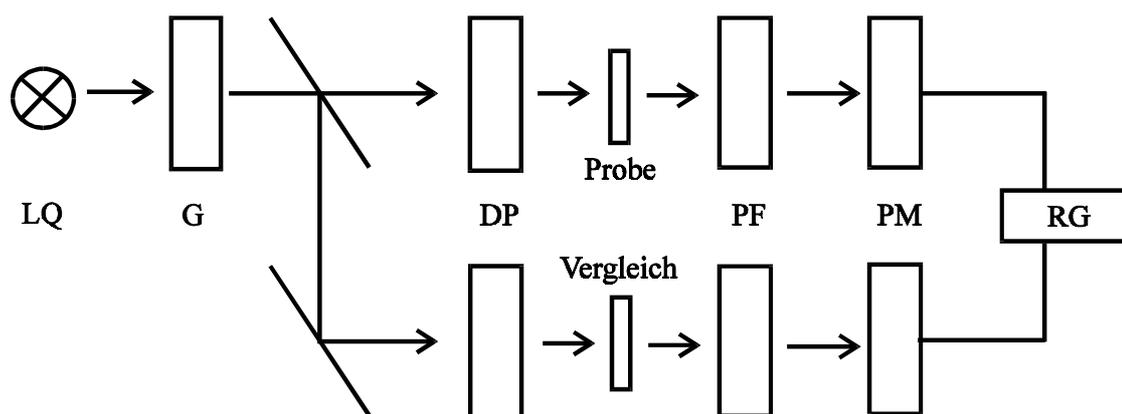


Abb. 2.4: Schematischer Aufbau eines UV/VIS-Spektrometers

LQ: Lichtquelle, G: Gitter, DP: Depolarisator, PF: Polfilter,

PM: Photomultiplier, RG: Registriergerät

In Abb. 2.4 ist der Aufbau eines UV/Vis-Spektrometers schematisch dargestellt. Es wurde das Spektrophotometer Lambda 9 der Firma Perkin-Elmer benutzt.

2.5 Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Strom-Spannungs-Kennlinie ist ein wichtiges Charakteristikum einer Diode. Aus ihr kann man ersehen, ab welcher Spannung ein Strom fließt. Bei Kenntnis der Diodenschichtdicke, die sich mit Hilfe der Oberflächenprofilanalyse bestimmen läßt (siehe Abschnitt 2.3), kann man den Strom auch gegen die Feldstärke auftragen. So ermittelt man die Einsatzfeldstärke, die unabhängig von der jeweiligen Schichtdicke ist. Sie läßt einen unmittelbaren Vergleich der Werte von unterschiedlichen Dioden zu.

Zur Messung der Kennlinien wurde eine Source Measure Unit 236 der Firma Keithley verwendet. Dabei wurden die Spannungspulse in Abständen von 500ms um 0.5 oder 1V verändert. Um Aufheizeffekte zu vermeiden, wurde die Spannung vor jedem Puls auf Null zurückgefahren.

2.6 Elektrolumineszenz-Quantenausbeute

Die Quantenausbeute ist eine wichtige Größe zur Beschreibung der Effizienz einer Leuchtdiode. Sie ist das Verhältnis der Anzahl der emittierten Photonen zu der Anzahl der erzeugten Ladungsträger in einem gewissen Zeitraum. Je größer sie ist, um so mehr entgegengesetzte Ladungsträger bilden Exzitone, die unter Lichtemission zerfallen.

Zur Bestimmung der Quantenausbeute verwendet man eine Ulbricht-Kugel, deren Innenanstrich aus Bariumsulfat besteht, das einen sehr hohen Reflektionsgrad besitzt. Die Leuchtdiode selber wird an einem Schirm befestigt, der verhindert, daß emittiertes Licht direkt auf den Detektor fällt. Durch Anlegen einer Spannung werden die zu vermessenden LEDs zum Leuchten gebracht. Das emittierte Licht wird dabei gleichmäßig in der Ulbricht-Kugel gestreut, bevor es detektiert wird. Die Strahlungsleistung P wird mit einem Radiometer (IL 1700 Research Radiometer) gemessen.

Die Quantenausbeute ist durch das Verhältnis Anzahl der emittierten Photonen pro Zeiteinheit n_{ph} zu der Anzahl der erzeugten Ladungsträger pro Zeiteinheit n_{el} :

$$Q_A = n_{ph} / n_{el} \quad (1)$$

Gemessen werden die Stromstärke I und die Strahlungsleistung P . n_{el} steht in folgendem Zusammenhang mit I :

$$\begin{aligned} I &= n_{el} \cdot e / \Delta t \\ \Leftrightarrow n_{el} &= I \cdot \Delta t / e \end{aligned} \quad (2)$$

Dabei ist e die Elementarladung.

Die Anzahl der Photonen n_{ph} läßt sich über die Strahlungsleistung P berechnen. Als zusätzliche Information benötigt man das Emissionsmaximum λ_{max} und berechnet zunächst die Photonenenergie E :

$$E = P \cdot K \cdot \Delta t = n_{ph} \cdot h \cdot c \quad (3)$$

Dabei ist K ein apparatespezifischer Kugelfaktor, der durch den Einsatz eines Leuchtmittels mit definierter Strahlungsleistung vor dem eigentlichen Experiment ermittelt wird. c steht für die Lichtgeschwindigkeit und h für die Plancksche Konstante. Daraus ergibt sich für die Anzahl der Photonen:

$$n_{\text{ph}} = P \cdot K \cdot \Delta t \cdot \lambda_{\text{max}} / h \cdot c \quad (4)$$

Somit gilt für die Quantenausbeute Q_A :

$$Q_A = P \cdot \lambda_{\text{max}} \cdot e / h \cdot c \cdot I \quad (5)$$

Dabei sind:

I = Stromstärke; P = Strahlungsleistung

λ_{max} = Emissionsmaximum; K = apparatespezifischer Kugelfaktor

e = Elementarladung $1.60219 \cdot 10^{-19} \text{C}$

h = Plancksche Konstante $6.62618 \cdot 10^{-34} \text{Js}$

c = Lichtgeschwindigkeit $2.99 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1}$

2.7 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie (CV) gehört in der elektroanalytischen Chemie zu den Methoden der dynamischen Strommessung. Ihr Anwendungsbereich erstreckt sich von der Untersuchung einfacher Redoxvorgänge in der Anorganischen und Organischen Chemie bis zur Charakterisierung von Multielektronentransferprozessen in der Biochemie oder der Makromolekularen Chemie [Heinze 84].

In dieser Arbeit spielt sie eine wichtige Rolle zur Bestimmung der HOMO- und LUMO-Niveaus von organischen Substanzen. Diese wiederum entsprechen den energetischen Lagen von Valenz- und Leitungsbändern in Dioden und sind somit wichtige charakteristische Größen einer organischen LED. Bei Kenntnis der Austrittsarbeit des jeweiligen Elektrodenmaterials läßt sich die Energiebarriere für die Ladungsträgerinjektion berechnen. Diese soll möglichst gering sein. So lassen sich Substanzen vorab quantitativ danach beurteilen, ob sie für Loch- und/oder Elektronenleitung in LEDs geeignet sind (Abb. 2.5). Wenn HOMO und LUMO einer Substanz durch Cyclovoltammetrie zugänglich sind, läßt sich zusätzlich der exakte Bänderabstand berechnen.

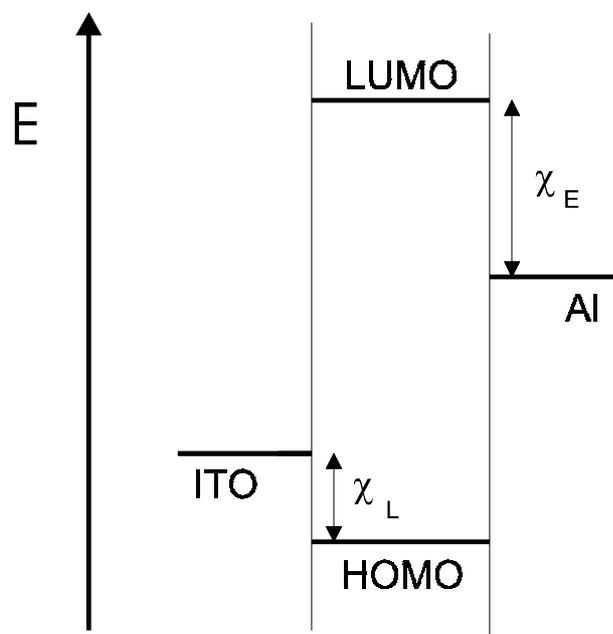


Abb. 2.5: *Energieniveaus in einer LED,*

χ_L : *Energiebarriere für Löcher, χ_E : Energiebarriere für Elektronen*

2.7.1 Experimentelle Grundlagen

Um die Cyclovoltammetrie besser verstehen zu können, muß man sich zunächst mit den Elektroden und den Vorgängen in der zu analysierenden Lösung beschäftigen. Eine Elektrode ist ein System, bei dem sich Phasen aus einem Elektronenleiter und einem Ionenleiter berühren. Dies kann z. B. ein in eine Elektrolytlösung eintauchender Metallstab sein. Bei den Elektroden unterscheidet man allerdings noch zwischen polarisierbaren und nicht polarisierbaren Elektroden. Bei einer polarisierbaren Elektrode findet in einem bestimmten Potentialbereich kein Ladungstransfer zwischen der Metalloberfläche und der angrenzenden Elektrolytlösung statt. Solche Elektroden werden als Arbeitselektroden verwendet. Nicht polarisierbare Elektroden verändern dagegen ihr Potential auch bei unterschiedlichen Strömen nicht. Sie werden als Referenzelektroden eingesetzt [Bard 80] (siehe Abb. 2.6).

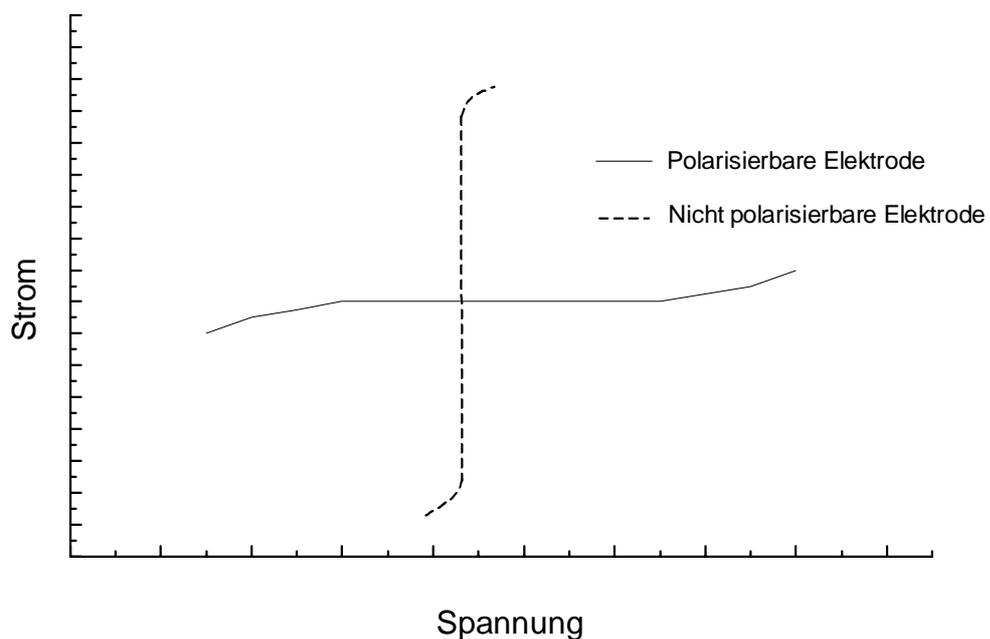


Abb. 2.6: *Stromspannungskurven von polarisierbaren und nicht polarisierbaren Elektroden*

Beim Anlegen einer Spannung an die Arbeitselektrode bildet sich zunächst die elektrochemische Doppelschicht (Abb. 2.7). Sie besteht aus spezifisch an der Elektrodenoberfläche adsorbierten Molekülen und Ionen (innere Helmholtzschicht) und

Ionen mit Solvathülle entgegengesetzter Ladung in einem bestimmten Abstand dazu (äußere Helmholtzschicht). An ihr schließt sich die diffuse Schicht an. Sie kann man als eine Raumladungswolke begreifen, deren Ladungsdichte mit steigender Entfernung von der Elektrode asymptotisch gegen Null geht.

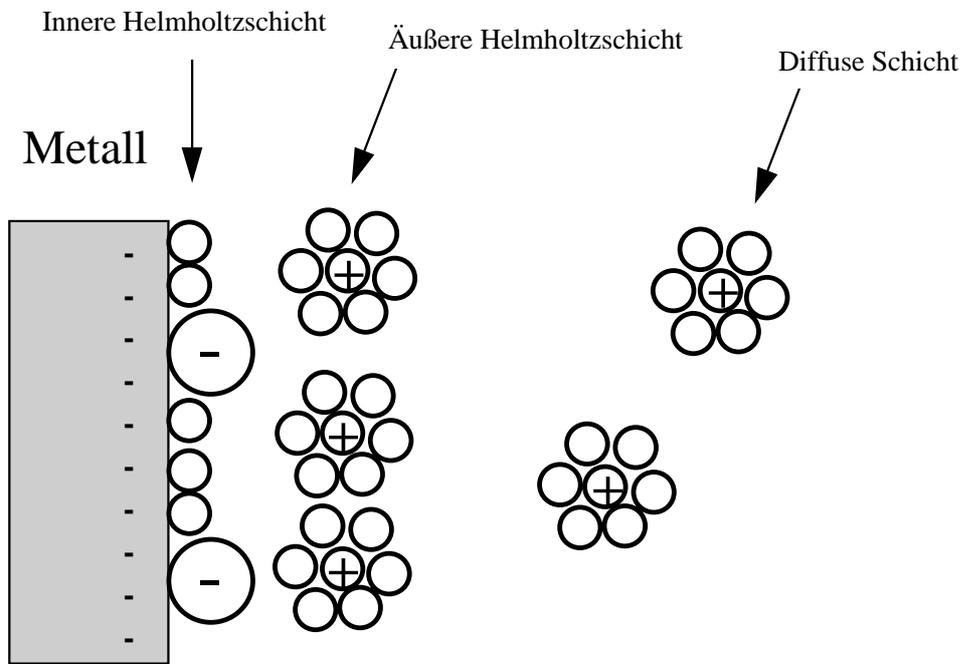
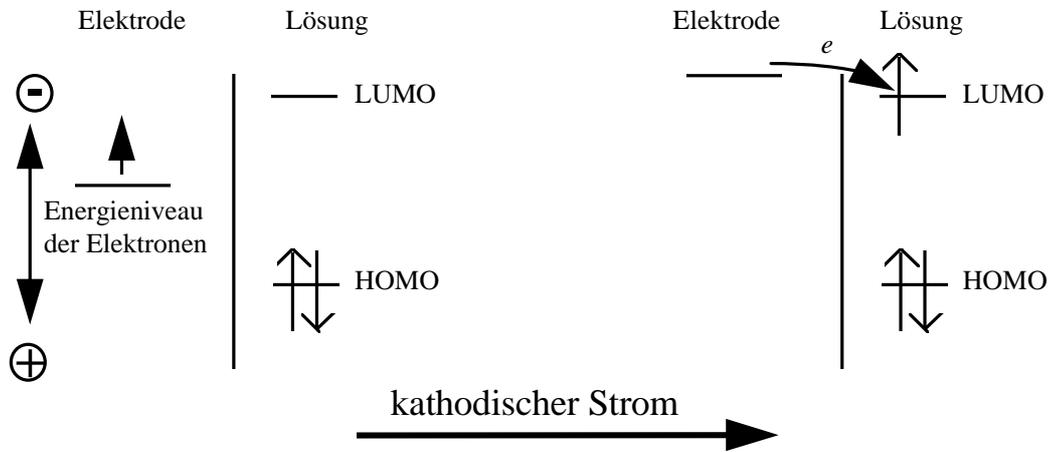


Abb. 2.7: *Elektrochemische Doppelschicht*

Dabei wirkt die elektrochemische Doppelschicht wie ein Kondensator. Der Aufbau dieser Schicht ist daher mit einem Stromfluß verbunden, der ohne Stoffumsatz erfolgt (Kapazitätsstrom).

Der relevante Faradaysche Stromfluß setzt erst ein, wenn die sogenannte Zersetzungsspannung erreicht ist. Der Faradaysche Strom muß deutlich größer sein als der Kapazitätsstrom, um ihn von eben diesem zu unterscheiden. Dabei spricht man von einer Reduktion (kathodischer Strom), wenn ein Elektron von der Arbeitselektrode an das LUMO eines Elektrolyten übergeht. Bei der Oxidation (anodischer Strom) wird das Potential an der Arbeitselektrode erhöht, bis ein Elektron aus dem HOMO eines in der Lösung befindlichen Elektrolyten abgegeben wird. Auf diese Weise erhält man die gewünschten Informationen über HOMO/LUMO der zu untersuchenden Spezies (siehe Abb. 2.8).

Reduktion



Oxidation

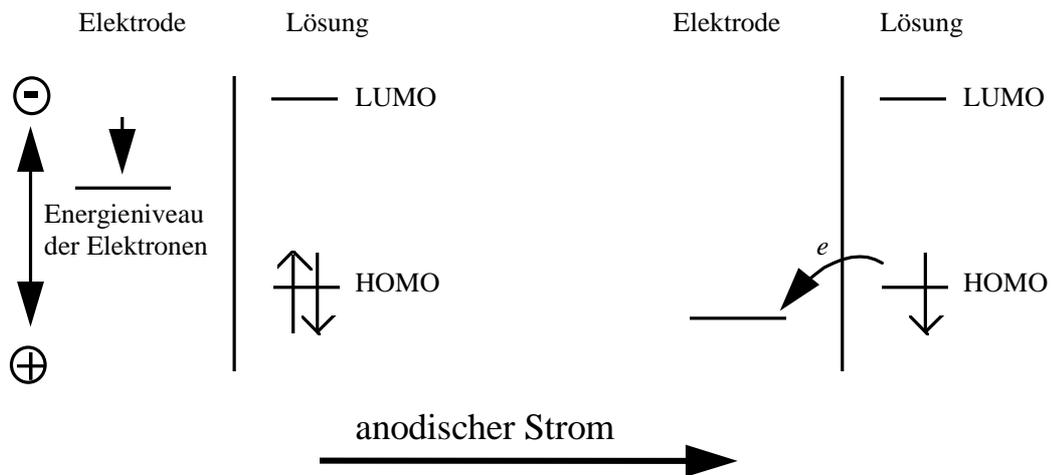


Abb. 2.8: Vorgänge an der Phasengrenzfläche Elektrode/Lösung bei Potentialerhöhung bzw. -erniedrigung

Im üblichen cyclovoltammetrischen Experiment wird eine stationäre Arbeitselektrode verwendet, die in einen ruhenden Elektrolyten eintaucht. Dieser Elektrode wird ausgehend von einem Anfangspotential E_i ein sich zeitlich linear änderndes Potential $E(t)$ aufgeprägt, das nach Erreichen eines Umkehrpotentials E_λ wiederum zeitlich linear zum Ausgangswert zurückgeführt wird (Abb. 2.9). Dieser Vorgang kann auch beliebig häufig wiederholt werden.

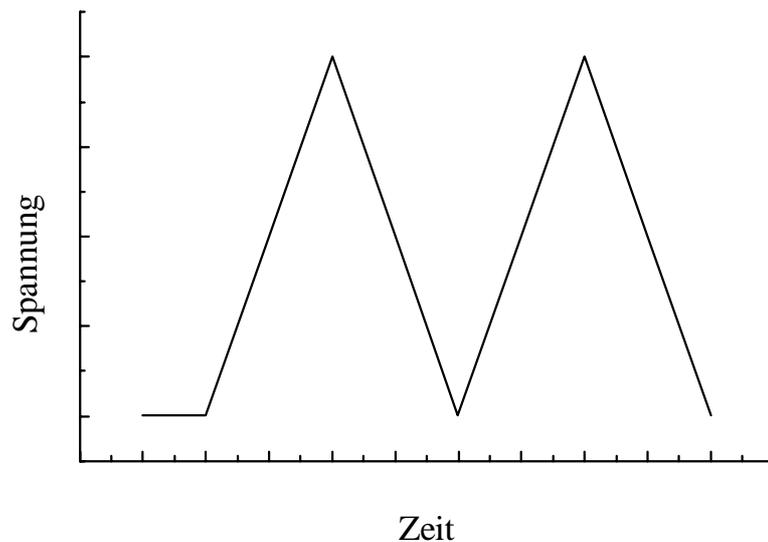


Abb. 2.9: *Dreiecksimpuls in der Cyclovoltammetrie*

Die Vorschub- oder Scangeschwindigkeit $v = dE/dt$ ist eine der wichtigsten Variablen der Cyclovoltammetrie, über die die Zeitskala des Experimentes eingestellt wird. Beim heutigen Stand der Technik sind Scangeschwindigkeiten bis zu 10kV/s möglich. Praktisch werden jedoch meist Geschwindigkeiten von 100mV/s bis 1V/s realisiert.

Da in der Cyclovoltammetrie der Massentransport der elektroaktiven Spezies, die an der Elektrode reduziert oder oxidiert wird, ausschließlich durch Diffusion erfolgen soll, wird der Elektrolytlösung zur Vermeidung von Migrationsströmen und zur Sicherung der Leitfähigkeit ein Leitelektrolyt ($\approx 0.1\text{mol/l}$) zugesetzt. In wässrigen Lösungen werden in der Regel Alkalimetall-Salze (z.B. KCl) und in organischen Lösungen Tetraalkylammonium-Salze als Leitelektrolyte verwendet. Die Konzentrationen der elektroaktiven Spezies liegen bei etwa 10^{-3}mol/l .

Liegt eine Lösung ohne Depolarisator (= elektroaktive Spezies) vor, oder liegt das Redoxpotential der zu untersuchenden Spezies außerhalb des voltammetrisch erfaßten Potentialbereichs, so mißt man nur den Kapazitätsstrom. Ansonsten mißt man bei Erreichen der Abscheidungsspannung des Depolarisators einen Faradayschen Strom.

Abb. 2.10 zeigt ein typisches Cyclovoltammogramm, wie es für einen reversiblen Ladungstransfer charakteristisch ist.

Da keine absoluten Einzelelektrodenpotentiale gemessen werden können, ist das Arbeitselektrodenpotential E immer auf eine nicht polarisierbare Referenzelektrode bezogen (z.B. Ag/AgCl oder gesättigte Kalomelektrode SCE). Man kann auch so vorgehen, daß man einen Ag-Draht als Referenzelektrode unter Zugabe eines internen Standards, dessen Redoxpotential tabelliert ist (z.B. Ferrocen), verwendet [Bohnen 91]. Auf diesen internen Standard als „Nullpotential“ werden alle Cyclovoltammogramme skaliert. Ebenso lassen sich aber die so erhaltenen Potentiale in Bezug auf jede gewünschte Referenzelektrode umrechnen.

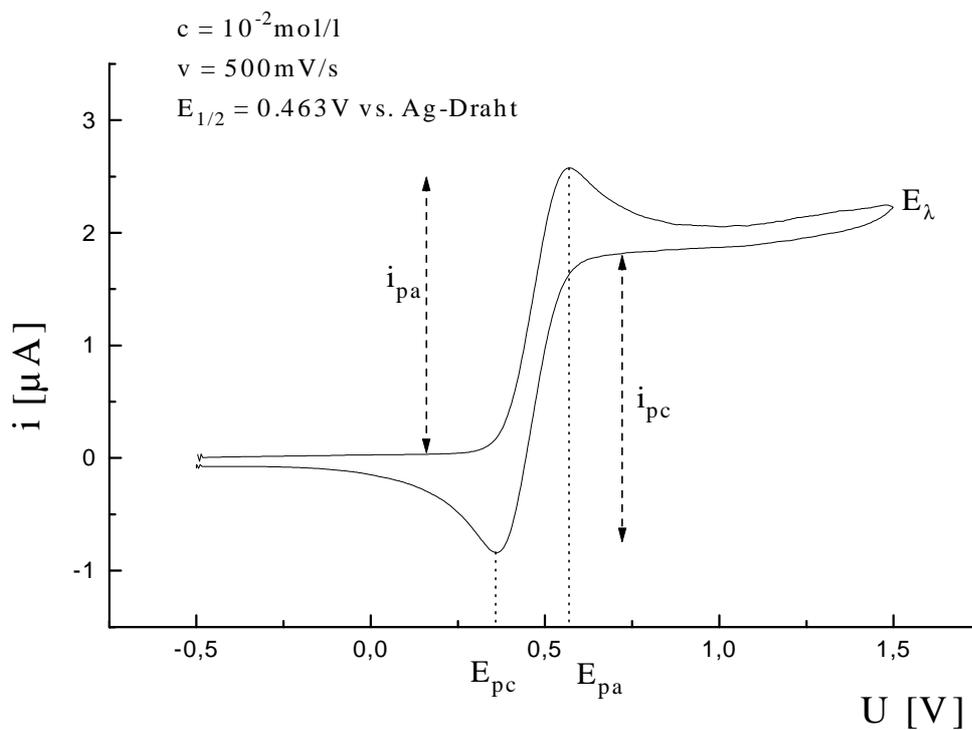


Abb. 2.10: Cyclovoltammogramm von Ferrocen in Methylenchlorid;

E_{pc} : kathodisches Spitzenpotential, E_{pa} : anodisches Spitzenpotential,

E_{λ} : Umkehrpotential, $E_{1/2}$: Halbstufenpotential,

i_{pc} : kathodischer Spitzenstrom, i_{pa} : anodischer Spitzenstrom

Um den durch den hohen Widerstand bei aprotischen Lösungsmitteln hervorgerufenen Spannungsabfall zu kompensieren und der Zerstörung der Referenzelektrode bei hohen Meßströmen vorzubeugen, ist eine Dreielektrodenanordnung sinnvoll [Bard 80]. In dieser Anordnung wird der Strom über die Arbeits (AE)- und eine zusätzliche Gegenelektrode (GE) geführt, während die Bezugslektrode (RE) aufgrund ihrer hohen Impedanz nahezu stromlos bleibt. Die Regelung des Potentiostaten sorgt dafür, daß sich zwischen AE und RE immer das durch den Funktionsgenerator vorgegebene Sollpotential $E(t)$ einstellt. In Abb. 2.11 ist der schematische Aufbau einer Apparatur zur Aufnahme von Cyclovoltammogrammen gezeigt.

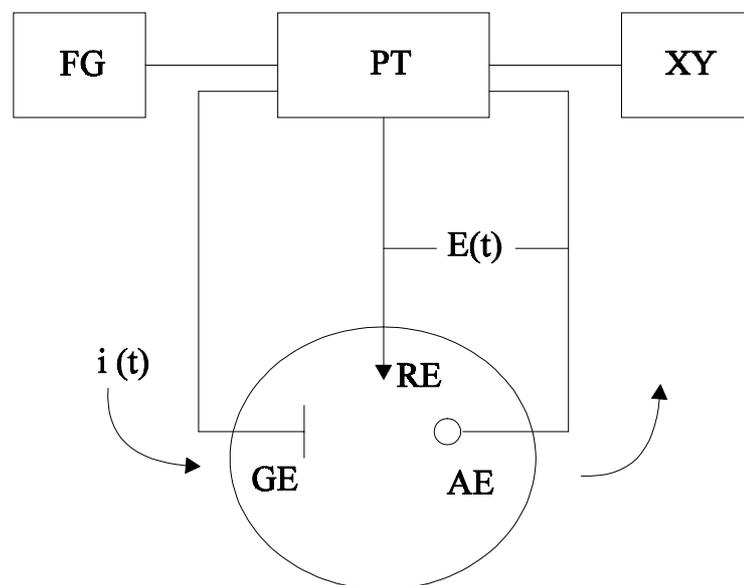


Abb. 2.11: *Schema einer Apparatur zur Aufnahme von Cyclovoltammogrammen;*
FG: Funktionsgenerator, PT: Potentiostat, XY: Registriergerät,
AE: Arbeitselektrode, RE: Referenzelektrode, GE: Gegenelektrode

Als Arbeitselektrode wird bei Reduktionen in der Regel Quecksilber in der Form des hängenden Tropfens (HMDE) eingesetzt. Bei anodischen Messungen (Gefahr der Auflösung von Quecksilber) werden vorzugsweise feste Elektroden wie Platin oder Gold verwendet.

2.7.2 Elektrodenreaktionen im CV-Experiment

Die einfachste Faradaysche Elektrodenreaktion besteht im heterogenen Ladungstransfer von einer elektroaktiven Species **A** zur Elektrode oder umgekehrt; in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential wird **A** zu **B** oxidiert oder reduziert.



Zwei Prozesse prägen das Erscheinungsbild der voltammetrischen Strom-Spannungskurven: der heterogene Ladungstransfer zwischen Elektrode und Lösung und der diffusionsbedingte Massentransport. Der heterogene Ladungstransfer an der Phasengrenzfläche Elektrode/Elektrolyt wird durch die Butler-Volmer-Gleichung, die Grundgleichung der elektrochemischen Kinetik, beschrieben [Vetter 61]:

$$j_A(0,t) = \frac{i}{nFA} = C_A(0,t) \cdot k^0 \cdot \exp\left[-\alpha \frac{nF}{RT}(E - E_0)\right] - C_B(0,t) \cdot k^0 \cdot \exp\left[(1 - \alpha) \frac{nF}{RT}(E - E_0)\right] \quad (7)$$

k^0 : Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts,
 α : Durchtrittsfaktor, E^0 : Standardpotential, A : Elektrodenoberfläche,
 j : Ladungsfluß an der Phasengrenzfläche, F : Faraday-Konstante

Nach Gleichung (7) hängt der Ladungsfluß von den Oberflächenkonzentrationen $C_A(0,t)$ und $C_B(0,t)$ der beteiligten Redoxpartner, dem aktuellen Elektrodenpotential E und der Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Durchtritts k^0 ab. Die potentialabhängigen Oberflächenkonzentrationen führen aufgrund des Konzentrationsunterschieds zur übrigen Lösung zu einem diffusionskontrollierten Massentransport. Die Konzentrationsverteilung in der Diffusionsschicht läßt sich aus dem zweiten Fickschen Gesetz berechnen:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad i = A, B \quad (8)$$

Der Konzentrationsgradient an der Elektrodenoberfläche ist dem Ladungsfluß direkt proportional:

$$j_A(0,t) \propto -D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right) = D_B \left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right) \quad (9)$$

Wie ein Vergleich zwischen den Gleichungen (7) und (9) zeigt, setzt sich der an der Arbeitselektrode meßbare Strom aus einem Anteil für den heterogenen Ladungstransfer und einem Anteil für den Massentransport zusammen; dies bezeichnet man als den quasireversiblen Fall. Außerdem gibt es zwei Extremfälle, den reversiblen und den irreversiblen Fall.

1. Reversibler Fall

Die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstrfers ist so groß, daß sich an der Phasengrenzfläche ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Die Butler-Volmer-Gleichung (7) vereinfacht sich zur Nernst-Gleichung [Bard 80]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_A}{C_B} \right) \quad \text{für } A + ne \rightarrow B \quad (10)$$

Das bedeutet, die Oberflächenkonzentrationen hängen nur noch vom Elektrodenpotential ab und werden nicht mehr durch heterogene kinetische Effekte beeinflusst. Der Strom als Meßgröße für den Ladungsfluß an der Elektrodenoberfläche wird ausschließlich durch den Massentransport als langsamsten Schritt kontrolliert (Diffusionskontrolle). Abb. 2.10 zeigt ein für den reversiblen Ladungstransfer charakteristisches Cyclovoltammogramm. Man sieht, daß beim Erreichen der Zersetzungsspannung einer vorhandenen elektroaktiven Species der Faradaysche Strom stark ansteigt, bis er einen Maximalwert i_{pa} bei einem anodischen Prozeß erreicht. Durch den Umsatz von **A** zu **B** nimmt die Konzentration an **A** in der Nähe der Elektrode rapide ab. Dies bewirkt eine sich weiter ausdehnende Diffusionsschicht (∂x wird größer) und damit eine Abnahme des Konzentrationsgradienten. Aus Gleichung (9) geht hervor, daß der Strom nun wieder abnehmen muß. Er fällt deshalb nach Überschreiten des

Maximums asymptotisch auf den Wert des Kapazitätsstromes ab. Die umgekehrte Flußrichtung, die aus der potentialabhängigen Umwandlung von **B** in **A** resultiert, führt zu einem entsprechenden negativen Strom mit der Stromspitze i_{pc} . Die Stromspitzen i_s sind proportional zur Konzentration und der Wurzel aus der Scangeswindigkeit:

$$i_s \propto v^{1/2} \cdot C_0 \quad (11)$$

Die Lage des Maximums ist gegenüber dem Halbstufenpotential $E_{1/2}$ bei der Reduktion zu kleineren Werten und bei der Oxidation zu größeren Werten verschoben. Für den reversiblen Fall gilt bei 25°C, daß die beiden Maxima um 59mV auseinanderliegen.

$E_{1/2}$ läßt sich aus dem kathodischen Spitzenpotential E_{pc} und dem anodischen Spitzenpotential E_{pa} berechnen:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad (12)$$

Das Halbstufenpotential ist abhängig von der gewählten Referenzelektrode und läßt sich auf das Standardpotential E^0 umrechnen.

2. *Irreversibler Fall*

Der Ladungstransfer an der Elektrode ist extrem langsam. Je nach Potential hat nur die kathodische oder die anodische Durchtrittsreaktion eine meßbare Geschwindigkeit. Der Strom wird damit durch die Geschwindigkeit der Ladungstransferreaktion kontrolliert (Durchtrittskontrolle). Da die Oberflächenkonzentrationen an der Elektrode von der heterogenen Reaktion abhängen und auch weit von einem thermodynamischen Gleichgewicht entfernt sind, spricht man von einem irreversiblen Prozeß. Die Nernst-Gleichung ist unter diesen Voraussetzungen nicht mehr anwendbar. Dies bedeutet außerdem, daß die gemessenen Potentiale nicht mit thermodynamischen Gleichgewichtspotentialen verglichen werden können. Ein Cyclovoltammogramm für den irreversiblen Fall ist nicht abgebildet. Man kann es sich aber leicht vorstellen, indem man sich in Abb. 2.10 die Umkehr-Stromspitze wegdenkt.

3. *Quasireversibler Fall*

Sowohl der Ladungstransfer (Gl. (7)) als auch der Massentransport (Gl. (8) und (9)) bestimmen den Strom. Die Bedingungen der Nernst-Gleichung sind nur näherungsweise erfüllt. Das Cyclovoltammogramm präsentiert sich in einem solchen Falle so, daß die beiden Maxima um mehr als 59mV (reversibler Fall) auseinander liegen.

2.7.3 Durchführung

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden mit dem Elektrochemie-System 273A der Firma EG&G durchgeführt. Die Aufzeichnung der Meßkurven erfolgte mit einem Personal Computer. Die Anlage wurde von mir aufgebaut und in Betrieb genommen.

Die Oxidationsmessungen wurden in der Regel in Methylenchlorid unter Verwendung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (Bu_4NPF_6) als Leitelektrolyten ausgeführt. Arbeits- und Gegenelektrode waren aus Platin. Für die Reduktion wurde Tetrahydrofuran (THF) in Kombination mit Tetrabutylammoniumperchlorat (Bu_4NClO_4) verwendet. Als Arbeitselektrode wurde eine Glaskohlenstoffelektrode und als Gegenelektrode ein Platindraht eingesetzt. An Stelle einer Referenzelektrode wurde ein Silberdraht in Verbindung mit Ferrocen als interner Standard benutzt.

Elektroden und Meßzellen stammen aus eigener Herstellung. Sie wurden so konstruiert, daß ein Evakuieren und Ausheizen der Zellen vor Einfüllen der trockenen Lösungsmittel möglich ist, um störende Wasserreste zu entfernen. Alle Messungen wurden unter Argon ausgeführt; d. h. es wurde unter Inertatmosphäre gemessen, um zusätzliche Reaktionen mit Luftsauerstoff auszuschließen.

Methylenchlorid und Acetonitril wurden im trockenen Zustand von Aldrich kommerziell erstanden. THF wurde nach üblicher Vorgehensweise in der Arbeitsgruppe von Professor Heitz getrocknet und mir freundlicherweise überlassen. Die Leitelektrolyten wurden 24h bei 120°C im Vakuum getrocknet, bevor sie eingesetzt wurden.

2.7.4 Cyclovoltammetrie an Filmen

Schwerlösliche organische Verbindungen sowie einige Polymere lassen sich auf herkömmliche Weise nicht cyclovoltammetrisch vermessen. Cervini et al. fanden jedoch heraus, daß sich Filme von organischen und polymeren Verbindungen bei sehr kleinen Vorschubgeschwindigkeiten (10-20mV/s) messen lassen und die so erhaltenen Meßkurven auswertbar sind [Cervini 97]. Sie verglichen ihre Cyclovoltammogramme mit quantenmechanischen Rechnungen [Bredas 83] und stellten fest, daß der Potential-Onset des jeweiligen Strompeaks sehr gut mit den errechneten Potentialwerten für Oxidation und Reduktion übereinstimmen. Auf diese Weise lassen sich sogar die gewünschten Größen aus irreversiblen Cyclovoltammogrammen ermitteln.

Um Cyclovoltammogramme von Filmen aufzunehmen, wurden die zu untersuchenden Substanzen aus geeigneter Lösung auf eine Glaskohlenstoffelektrode mit glatter Oberfläche und einem Durchmesser von 3mm aufgetropft. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bildete sich ein Film auf der Elektrode, der anschließend noch bei 40°C im Vakuum eine Stunde lang getempert wurde.

Voraussetzung für die Aufzeichnung von Cyclovoltammogrammen von Filmen ist die Verwendung eines Lösungsmittels, das den Film nicht auflöst. In dieser Arbeit wurde ausschließlich trockenens Acetonitril eingesetzt, das von der Firma Aldrich stammte. Dieses Lösungsmittel bringt zusätzlich den Vorteil mit sich, ein großes Potentialfenster zu besitzen; d. h., die Messungen können über einen großen Potentialbereich erfolgen. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat (Bu_4NBF_4) eingesetzt, das zuvor 24h bei 120°C im Vakuum getrocknet wurde. Als Referenz wurde wieder Ferrocen als interner Standard in Kombination mit einem Silberdraht verwendet. Gegenelektrode war eine Platinblechelektrode.

2.8 Herstellung der LEDs

Für die LED-Herstellung wurden die ITO-Substrate zunächst auf die richtige Größe (ca. 2.5 x 3.0cm) zurecht geschnitten. Anschließend wurde längs der kürzeren Seite jeweils ein 5mm breiter Rand mit Hilfe von Zink in halbkonzentrierter Salzsäure von der ITO-Beschichtung befreit. An diesen Rändern sollen später die Aluminium-Elektroden mit Silberleitkleber und Kupfer-Drähten kontaktiert werden. Durch die Entfernung der ITO-Schicht wird Kurzschlüssen zwischen dem Aluminium und dem ITO vorgebeugt.

Das Reinigungsverfahren für die ITO-Substrate bestand aus mehreren Schritten und diente dazu, organische/anorganische Verunreinigungen sowie Staubpartikel so weit wie möglich zu entfernen. Dadurch sollte erreicht werden, daß sowohl Kurzschlüsse als auch unerwünschte Stromkanäle in den Dioden reduziert werden. Zunächst wurden die ITO-Substrate bei 85°C in einem Ultraschallbad unter Verwendung von Spülmittel gereinigt. Die Spülmittelreste wurden anschließend mit bidestilliertem Wasser entfernt. Danach wurden die ITO-Substrate mit Aceton (HPLC-Grade) und Methanol (HPLC-Grade) gespült. Abschließend wurden sie mit optischem Papier poliert, und eventuell noch vorhandene Staubpartikel im Stickstoffstrom entfernt.

Zum Aufbringen der Filme auf das ITO-Substrat wurde die Methode des Spin-Coating verwendet. Die Vorteile dieses Verfahrens sind die sehr gute Schichtdickenhomogenität und die geringe Rauigkeit der Filme (mit Hilfe der Oberflächenprofilanalyse wurden für die Rauigkeit Werte von 3-5nm bei Schichtdicken von etwa 100nm gemessen). In dieser Arbeit wurde ein Spin-Coater der Firma CONVAC mit selbstgebauter Dosiereinrichtung verwendet. Im Prinzip wird eine Flüssigkeitsschicht auf das Substrat aufgetragen und dieses anschließend in starke Rotation versetzt (1000-5000rpm), wobei die Lösung radial nach außen geschleudert wird. Der Effekt der Verdampfung des Lösungsmittels führt zu einem Ansteigen der Viskosität der Lösung und schließlich zur Bildung eines festen Filmes [Bornside 87, Washo 77, Meyerhofer 78]. Zur Erzeugung verschiedener Schichtdicken erwies es sich als sinnvoll, nicht über den Parameter der Rotationsgeschwindigkeit zu gehen, da dieses Verfahren bei niedrigen Umdrehungszahlen zu inhomogenen Filmen führte. Stattdessen wurden die Konzentrationen der Lösungen und damit die Anfangsviskositäten variiert. Auf diese Weise ließen sich Schichtdicken in dem Bereich 20-200nm realisieren. Als

Lösungsmittel wurde vornehmlich Chloroform verwendet, aber auch Cyclohexanon und Tetrahydrofuran kamen zum Einsatz.

Abschließend erfolgte das Aufdampfen der Aluminium-Elektroden durch eine entsprechend konstruierte Maske bei einem Hochvakuum von $< 10^{-5}$ bar. Ein Schwingquarz kontrollierte die Schichtdicke, die auf 100nm eingeregelt wurde. Die Elektroden wurden mit Cu-Drähten unter Verwendung eines Silberleitklebers (E-Solder 3021, EPOXY-Produkte) kontaktiert.

3 Diskotische Systeme

3.1 Einleitung

Amorphe polymere Systeme zeichnen sich im allgemeinen durch geringe Ladungsträgerbeweglichkeiten aus. Der schnelle Transport der Ladungen von Molekül zu Molekül wird erst durch eine hohe supramolekulare Ordnung ermöglicht [Adam 93]. Diese wäre z. B. durch organische Einkristalle zu realisieren. Allerdings ist es technisch nahezu unmöglich, mit diesen großflächige biegsame Devices herzustellen. Polykristalline Materialien sind zwar auch in dünnen Schichten herzustellen. Die Korngrenzen zwischen den Kristallen führen jedoch zu Fallen, in denen die Ladungsträger gefangen und deaktiviert werden (dem sogenannten Trapping). Daher wäre es wünschenswert, Materialien mit hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten (ähnlich denen von organischen Einkristallen) zu verwenden, die eine supramolekulare Ordnung ohne Kristallisation ausbilden. Hierfür kommen insbesondere diskotische Flüssigkristalle mit besonders gut geordneter Struktur in Frage. Die hohe Mobilität der Ladungsträger entsteht dabei durch die Überlappung der π -Orbitale entlang der Kolumnen [Adam 93, Adam 94, Simmerer 96, Bolden 98] (siehe auch Abb. 3.1). Um diese Anordnung zu stabilisieren, sollten sich diese Materialien in den Glaszustand einfrieren lassen.

Äußerst wichtig ist aber nicht nur die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit sondern auch eine Ladungsträgerinjektion unter geringem Energieaufwand. Die HOMO-/LUMO-Lagen des Materials sind dafür ausschlaggebend. Diese lassen sich über das Redoxverhalten ermitteln. Um z. B. Löcher leicht in das Material injizieren zu können, muß es sich bei geringem Potential oxidieren lassen. Analog benötigt man für eine optimale Elektroneninjektion ein möglichst niedriges Reduktionspotential. Diese Eigenschaften werden mittels der Cyclovoltammetrie untersucht, die zusätzlich auch noch Aussagen über die Reversibilität und damit über die Stabilität des betrachteten Redoxsystems macht.

Die HOMO-/LUMO-Lagen bzw. das Redoxverhalten von organischen Substanzen lässt sich durch die geeignete Wahl von Substituenten entscheidend beeinflussen. Durch die Einführung von elektrochemisch aktiven, funktionellen Gruppen kann man strukturverwandte Moleküle mit ganz unterschiedlichen Redoxpotentialen erzeugen. Schematisch ist dies in Abb. 3.1 dargestellt: Durch die Verknüpfung von zwei Molekülen mit unterschiedlichen HOMO-/LUMO-Lagen ergibt sich ein Molekül mit minimalem Energieabstand. Dieses Schaubild stellt die Realität allerdings nur stark vereinfacht dar, da nur in den seltensten Fällen bei der Addition von zwei Molekülen sich auch die HOMOs und LUMOs ohne Veränderung ihrer Werte zusammenfügen. Viele Faktoren wie z. B. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Mesomerie spielen dabei ausschlaggebende Rollen. Daher ist es notwendig, die Redoxpotentiale bei jeder einzelnen Substanz experimentell zu ermitteln. Basierend auf diesem Prinzip werden im folgenden diskotische Moleküle mit gleichem Triphenylen-Grundgerüst untersucht, bei denen jeweils ein Substituent variiert wird. So soll herausgefunden werden, welche diskotische Verbindung die für die LED-Anwendung optimalen elektronischen Eigenschaften besitzt.

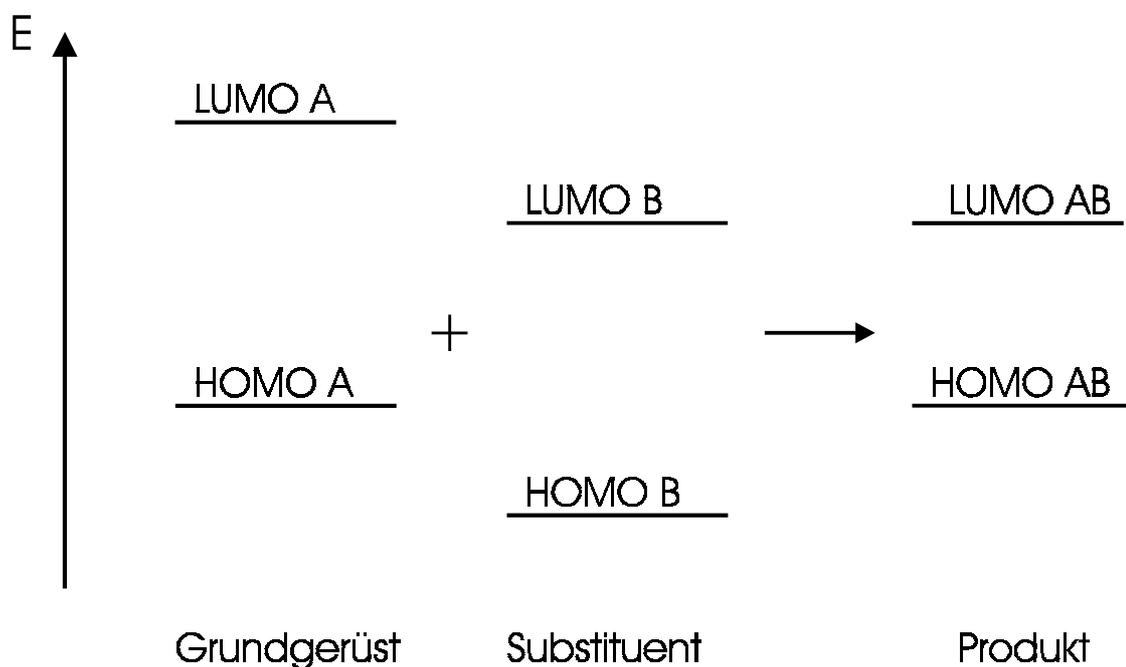


Abb. 3.1: *Schematische Darstellung der Zusammenführung von HOMO-/LUMO-Lagen bei Addition eines Substituenten*

3.2 Diskotische Flüssigkristalle

Flüssigkristalline Substanzen sind aufgrund ihrer anisotropen Molekülform in der Lage, zwischen der festen kristallinen Phase und der isotropen flüssigen Phase eine oder mehrere Mesophasen (griechisch: meso = zwischen) auszubilden [Chandrasekhar 77, Zimmermann 85, Herrmann-Schönherr 86]. Die anisotrope Form der Moleküle bedingt dabei eine intermediäre Ordnung, ohne daß eine definierte Kristallstruktur vorliegt. Durch die Beweglichkeit der Moleküle in der flüssigkristallinen Phase wird die Ausbildung von Korngrenzen verhindert, so daß Ladungstransporteigenschaften ähnlich denen organischer Einkristalle möglich sind.

Diskotische Flüssigkristalle besitzen eine scheibchenförmige Struktur. Daneben gibt es noch eine Reihe weiterer Mesogene mit kalamitischer (stäbchenförmiger), sanidischer (brettartiger) oder anderer komplexer Strukturen. Die verschiedenen Phasen lassen sich nach der Struktur und Ordnung charakterisieren. Die wichtigsten von diskotischen Mesogenen ausgebildeten Phasen sind in Abb. 3.2 dargestellt [Chandrasekhar 90].

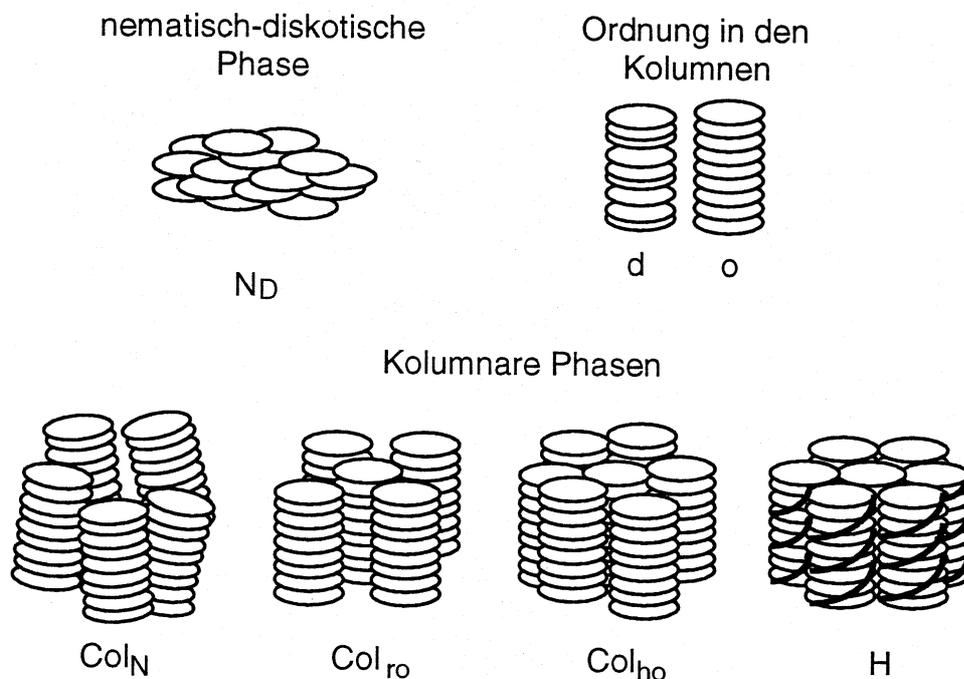


Abb. 3.2: Phasentypen diskotischer Mesogene

Am wenigsten geordnet ist die nematisch-diskotische Phase N_D . In ihr herrscht lediglich eine Orientierungsfernordnung. In den kolumnaren Phasen sind die Moleküle in regelmäßigen oder unregelmäßigen Abständen (Index in der Phasenbezeichnung o oder d) in Säulen gestapelt. Diese Säulen sind in einem zweidimensionalen Gitter (hexagonal oder rechteckig) angeordnet. Hier besteht neben der Orientierungsfernordnung auch eine zweidimensionale Positionsfernordnung. Die Rotationsbeweglichkeit der Scheiben und die Beweglichkeit von Molekülseitengruppen bleiben in allen Mesophasen erhalten. Auch hochgeordnete kolumnare Phasen sind deshalb weich und können nicht als Kristalle bezeichnet werden. Nur die in der Literatur beschriebene helikale Phase H, bei der eine dreidimensionale Ordnung der Moleküle mit einer helikalen Überstruktur in den Kolumnen verbunden ist, wird daher als kristalline Phase bezeichnet [Fontes 88, Heiney 89]. Die hier untersuchten Substanzen bilden die Col_{ho} -Phase sowie die plastisch kolumnare Phase Col_{hp} aus, bei der sich die Kolumnen nicht parallel zu der Kolumnenachse verschieben lassen (siehe auch Abb. 3.3) [Glüsen 96]. Die Col_{hp} -Phase ist demnach von ihrer Ordnung her zwischen der hexagonal kolumnaren Phase und der kristallinen Phase einzuordnen. Was sie von der kristallinen Phase unterscheidet, ist, daß die Moleküle noch frei um die Kolumnenachse rotieren können.

Bei einer Einordnung der Ladungsträgerbeweglichkeiten (Abb. 3.4) wird deutlich, daß die Ladungen sich in diskotischen Systemen um einige Größenordnungen schneller bewegen als in amorphen Polymeren. Je höher geordnet das System ist, um so größer ist die Beweglichkeit.

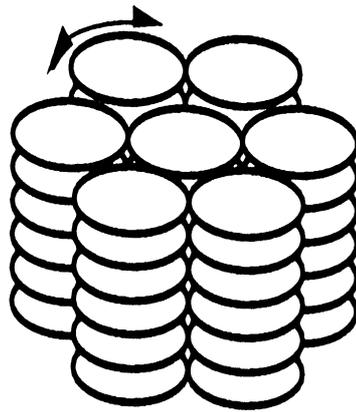


Abb. 3.3: Struktur der Col_{hp} -Phase

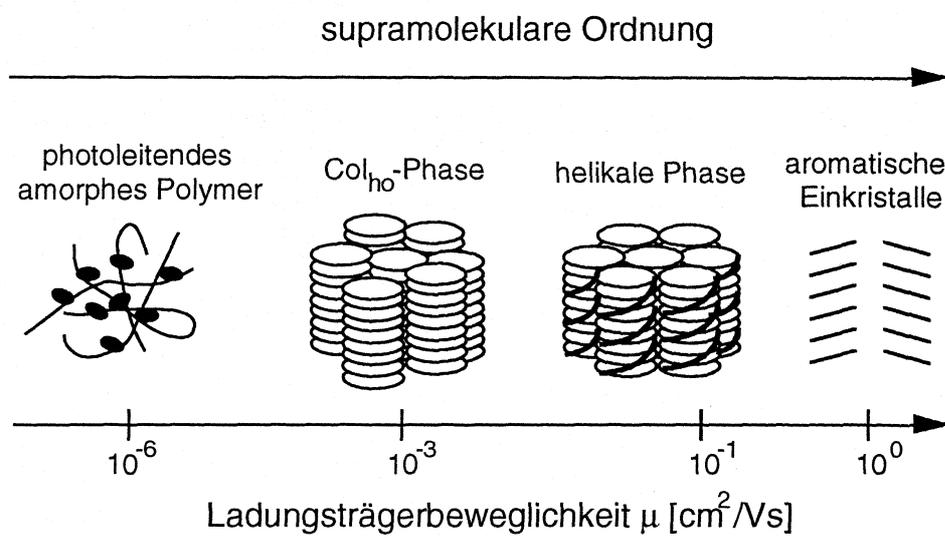


Abb. 3.4: Ladungsträgerbeweglichkeit für verschieden geordnete Systeme

3.3 Systemauswahl

Aus der mittlerweile großen Anzahl diskotischer Mesogene wurde das Triphenylen ausgewählt, da seine Derivate recht einfach zugänglich sind. Es ist zusätzlich bekannt für seine stabilen hochgeordneten Mesophasen, die interessante elektronische und optische Eigenschaften besitzen [Kettner 98]. Durch die sechs Sauerstoffatome direkt am Triphenylengerüst ist das Molekül so elektronenreich, daß es leicht oxidiert werden kann [Bechgaard 72, Dietrich 90]. Daher eignen sich diese Systeme besonders als Träger positiver elektrischer Ladungen.

Die untersuchten Substanzen bestehen aus einem Triphenylenkern mit 5 Pentoxy-Seitengruppen sowie einem asymmetrischen lateralen Substituenten, der systematisch variiert wurde (Abb. 3.5), um die elektronischen Eigenschaften und das Redoxverhalten zu beeinflussen. Die lateralen Gruppen unterscheiden sich sowohl in ihrer Polarität als auch ihrer Größe. Sie beeinflussen allerdings nicht nur die elektronischen Eigenschaften, sondern auch das Phasenverhalten, wie aus Tabelle 3.1 ersichtlich wird.

Tab. 3.1: *Phasenverhalten einiger Diskoten*

T_g: Glastemperatur, i: flüssige Phase

Pivaloat	T _g / -43°C / D _{ho} / -5°C / D _{hp} / 65°C / D _{ho} / 186°C / i
p-Cyanobenzoat	T _g / 0°C / D _{ho} / 186°C / i
Adamantanoat	T _g / ? °C / D _{hp} / 135°C / D _{ho} / 186°C / i

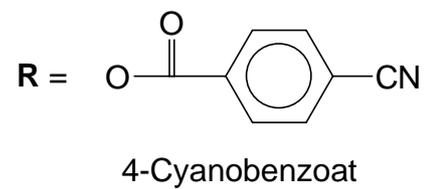
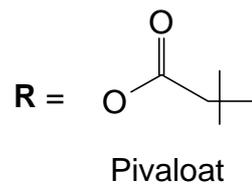
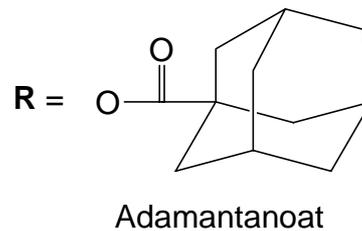
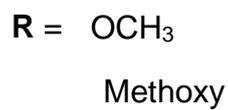
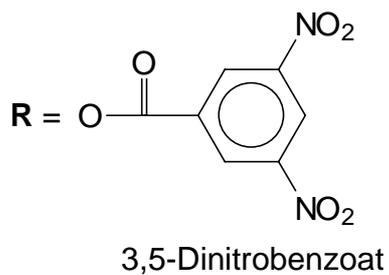
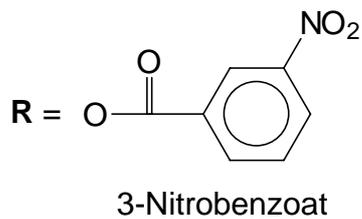
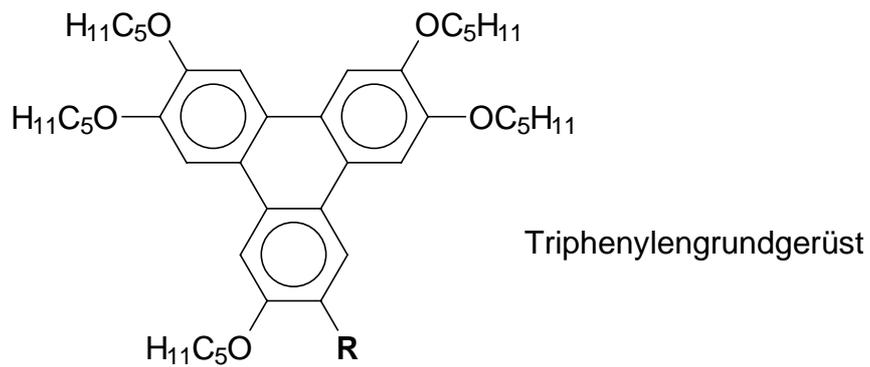


Abb. 3.5: *Verwendete diskotische Verbindungen*

3.4 Oxidationsverhalten zur Bestimmung der HOMO-Lagen

Zunächst werden die Cyclovoltammogramme von der Methoxyverbindung, aufgenommen in unterschiedlichen Lösungsmitteln, diskutiert. Wie aus Abb. 3.6 ersichtlich ist, ist das Oxidationsverhalten stark vom Lösungsmittel abhängig. In Methylenchlorid erhält man reversible Cyclovoltammogramme, aus denen sich das Halbstufenpotential ermitteln läßt. Dieses wird wiederum benötigt, um die HOMO-Lagen zu berechnen (siehe unten). In Acetonitril ist das Oxidationsverhalten irreversibel. Gleichzeitig sind die Oxidationspotentiale zu höheren Werten verschoben. Sie sind aufgrund des fehlenden Umkehrpeaks nicht auswertbar. Es ist anzunehmen, daß das Lösungsmittel Acetonitril eine chemische Folgereaktion fördert, die das nach der Oxidation gebildete Radikalkation der diskotischen Verbindung sofort weiterreagieren läßt. Bei der Rückführung des Potentials steht das Kation daher nicht mehr für die Reduktion zum neutralen Molekül zur Verfügung. Es tritt kein reversibler Umkehrpeak auf. Da die in Acetonitril aufgenommenen Cyclovoltammogramme irreversibel sind, wurden die folgenden Messungen in Methylenchlorid durchgeführt.

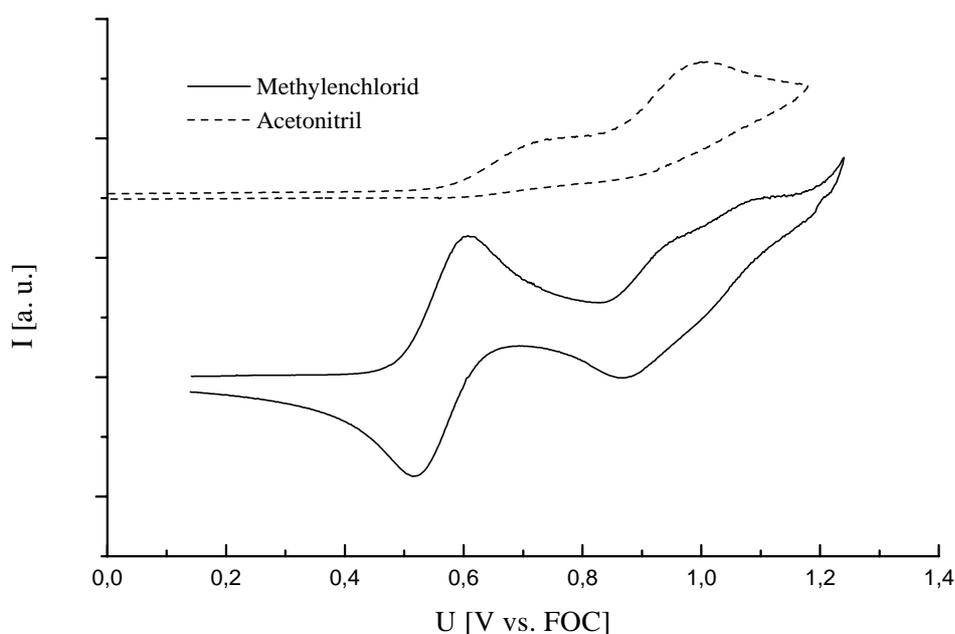


Abb. 3.6: Cyclovoltammogramme vom Methoxyderivat in unterschiedlichen Lösungsmitteln, 100mV/s

Mit Ausnahme der Methoxyverbindung besitzen alle diskotischen Materialien das gleiche Halbstufenpotential von etwa 0.64V für die erste Oxidationsstufe, welche dem HOMO entspricht. Dies führt zu der Schlußfolgerung, daß die Oxidation am Triphenylenkern stattfindet. Die unterschiedlichen asymmetrischen Substituenten beeinflussen dieses Verhalten nicht. Das etwas niedrigere Halbstufenpotential der Methoxyverbindung von 0.56V resultiert wahrscheinlich aus der Ether-Verknüpfung des asymmetrischen Substituenten zum Triphenylenkern, während die anderen Substanzen über eine Estergruppe an das Triphenylen gebunden sind.

In Abb. 3.7 sind die Cyclovoltammogramme einiger Diskoten dargestellt. Man erkennt die gleichen Redoxpotentiale dieser Verbindungen. Zudem tritt noch eine zweite reversible Oxidationsstufe auf. In der Literatur wird sogar noch eine dritte und vierte reversible Oxidationsstufe erwähnt, die von einem Triphenylenkern stabilisiert werden [Bechgaard 72, Dietrich 90]. Diese können aber nur unter extremen Bedingungen (in flüssigem Schwefeldioxid bei -40°C) detektiert werden. Unter den hier gewählten Meßbedingungen treten sie nicht auf, da das Potentialfenster des Methylenchlorids zu klein ist, um sie zu erfassen.

Das niedrigste positive Halbstufenpotential ist der ersten Oxidationsstufe einer Substanz zuzuordnen. Dieses läßt sich direkt mit dem HOMO eines Materials korrelieren, da bei der Oxidation ein Elektron aus dem HOMO entfernt wird (siehe auch Abb. 2.9). Da die HOMO-Energielage von Ferrocen bezüglich des Vakuums -4.8V beträgt [Pommerehne 95], war es möglich, die HOMO-Energien der untersuchten diskotischen Materialien zu berechnen. Diese liegen bei -5.4V .

Die Fermi-Energie des Anodenmaterials ITO in einer LED beträgt -4.8V [Pommerehne 95]. Daher berechnet sich die Barriere für Lochinjektion vom ITO in das diskotische Material zu etwa 0.6 eV. Diese recht niedrige Barriere läßt eine gute Loch-Injektion erwarten, wenn diese Materialien in organischen LEDs eingesetzt werden (siehe Kap. 3.6).

Die Halbstufenpotentiale sowie errechneten HOMO-Lagen sind in Tab. 3.2 zusammengefaßt.

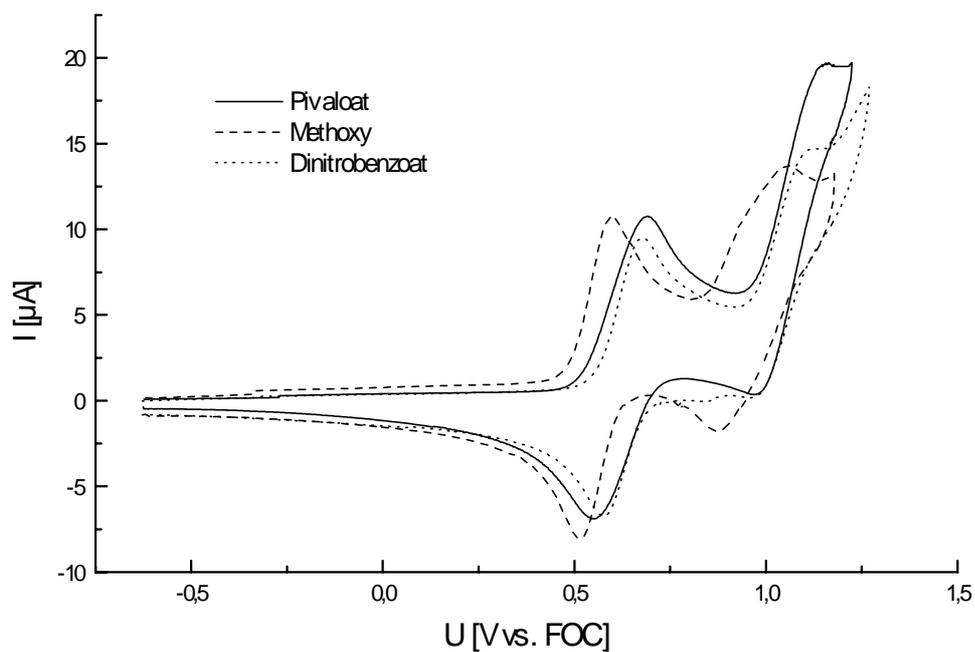


Abb. 3.7: Cyclovoltammogramme einiger Diskoten in Methylenchlorid, 100mV/s

Tab. 3.2: Halbstufenpotentiale und HOMO-Lagen der Diskoten

Substanz	$E_{1/2}$ (Ox. 1) [V vs. FOC]	$E_{1/2}$ (Ox. 2) [V vs. FOC]	HOMO [eV vs. Vakuum]
Methoxy	0.56	0.91	-5.36
Adamantanoat	0.63	1.00	-5.43
Pivaloat	0.62	1.06	-5.42
4-Cyanobenzoat	0.62	1.05	-5.42
4-Nitrobenzoat	0.64	1.09	-5.44
3-Nitrobenzoat	0.65	1.05	-5.45
3,5-Dinitrobenzoat	0.64	1.07	-5.44

3.5 Reduktionsverhalten zur Bestimmung der LUMO-Lagen

Während das Oxidationsverhalten nur von dem Triphenylenkern abhängt, wird die Reduktion stark von den asymmetrischen Substituenten beeinflusst.

Die farblosen Verbindungen (Methoxy-, Pivaloat- und Adamantanoatderivate) sind in dem zugänglichen Meßbereich bis $-3V$ nicht elektroaktiv. Um trotzdem ihre LUMO-Lagen ermitteln zu können, wurden ihre UV-Vis-Absorptionsspektren herangezogen. Aus der Absorptionskante läßt sich die Bandlücke E_g abschätzen. Durch Differenzbildung aus HOMO und E_g errechnet sich dann die LUMO-Energie, wenn man folgende Gleichung anwendet:

$$E_g = |E_{1/2}(\text{Ox}) - E_{1/2}(\text{Red})| = |\text{HOMO} - \text{LUMO}| \quad (13)$$

In Abb. 3.8 sind einige Spektren der untersuchten Diskoten abgebildet. Bemerkenswert ist, daß sowohl die farblosen Verbindungen (hier repräsentiert durch das Adamantanoat) als auch die farbigen Diskoten die gleichen Absorptionsbanden besitzen. Die Absorption der farbigen Verbindungen im sichtbaren Bereich ist so schwach, daß sie nicht detektiert worden ist. Die Ähnlichkeit der Spektren beruht auf der Absorption des Triphenylenkerns, der bei allen Verbindungen gleich ist. Würde man nur die UV-Vis-Spektren zur Bestimmung der LUMOs heranziehen, so hätten alle Verbindungen in etwa denselben Wert, der dem des Triphenylens entspricht.

Jedoch sind gerade die farbigen Verbindungen (4-Cyanobenzoat und die Nitrobenzoate) im negativen Potentialbereich elektrochemisch aktiv. Abb. 3.9 zeigt das Cyclovoltammogramm für die Reduktion von 4-Cyanobenzoat. Es sind zwei irreversible Reduktionen zu erkennen. Es ist anzunehmen, daß die Cyanogruppe nach Bildung des Radikalans in einer chemischen Folgereaktion abgespalten wird. Danach erfolgt eine weitere Reduktion, die ebenfalls irreversibel ist. Aus so einem Cyclovoltammogramm läßt sich das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ nicht ermitteln. Daß aber überhaupt eine Reduktion im meßbaren Bereich stattfindet, sagt schon aus, daß das LUMO dieser Verbindung eindeutig unter dem des reinen Triphenylens liegt.

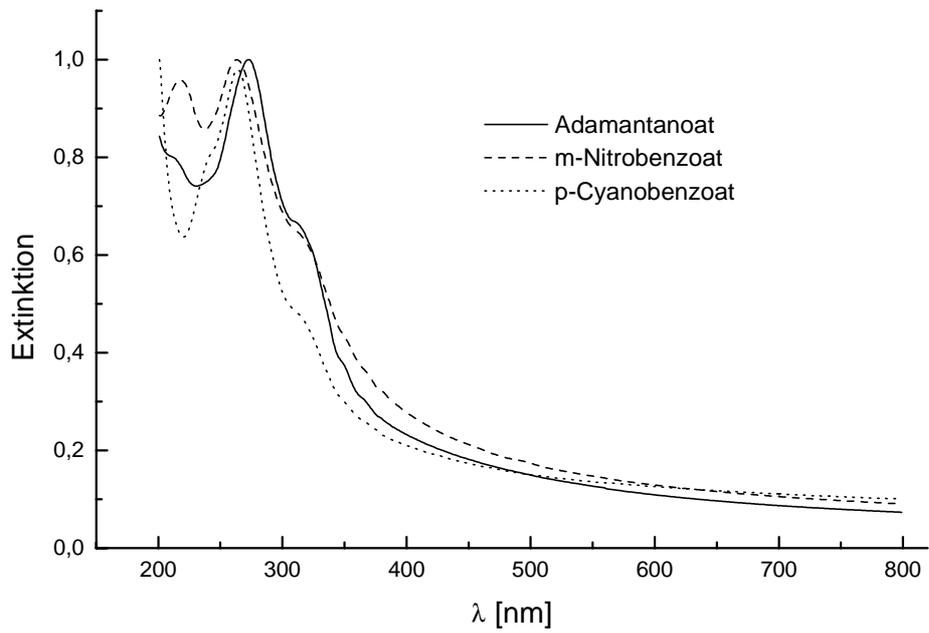


Abb. 3.8: Absorptionsspektren einiger diskotischer Filme (auf Quarz durch Spincoaten aufgebracht)

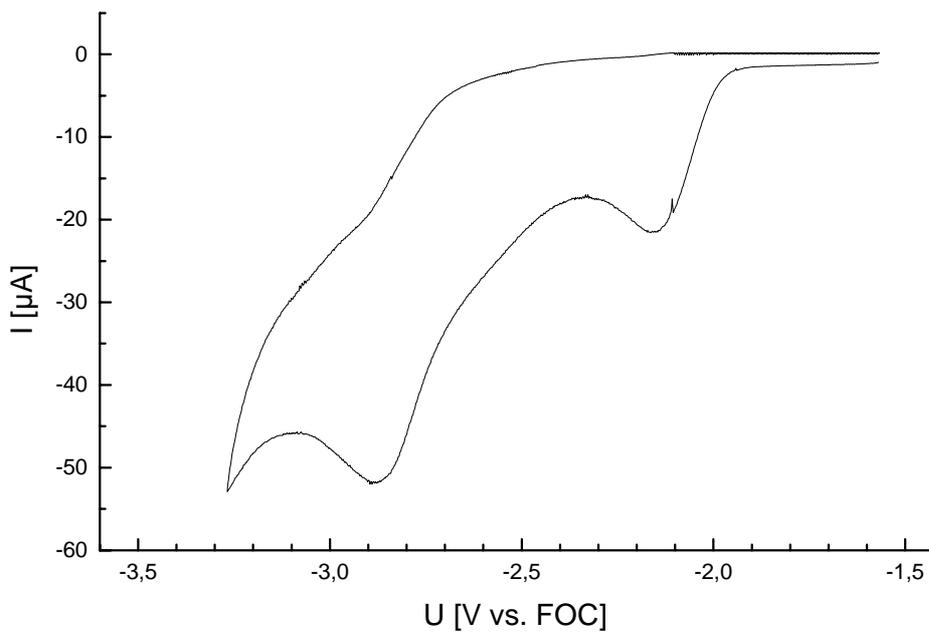


Abb 3.9: Cyclovoltammogramm von 4-Cyanobenzoat in THF, 300mV/s

Die Nitrobenzoate dagegen sind reversibel reduzierbar. Die Anzahl der reversiblen Reduktionen richtet sich dabei nach der Anzahl der Nitrogruppen im Molekül (siehe Abb. 3.10). Ebenso erkennt man, daß sich das 4-Nitrobenzoat leichter reduzieren läßt als das 3-Nitrobenzoat, obwohl beide Verbindungen nur eine Nitro-Gruppe am Phenylring besitzen. Durch die Struktursymmetrie des 4-Nitrobenzoats (para-Stellung des Substituenten) ergeben sich mehr äquivalente mesomere Übergangsstrukturen als für das 3-Nitrobenzoat (meta-Stellung des Substituenten). Dies führt zu einer größeren Stabilisierung des Radikalanions des 4-Nitrobenzoats [Christen 88]. Insgesamt ergeben sich für die hier betrachteten Nitrobenzoate aufgrund der leichten Reduzierbarkeit niedrige LUMO-Werte. Dies sollte für die Elektroneninjektion von Vorteil sein. In Tab. 3.3 sind die gemessenen Redoxpotentiale, HOMO/LUMO-Werte sowie die Bandlücken E_g zusammengefaßt.

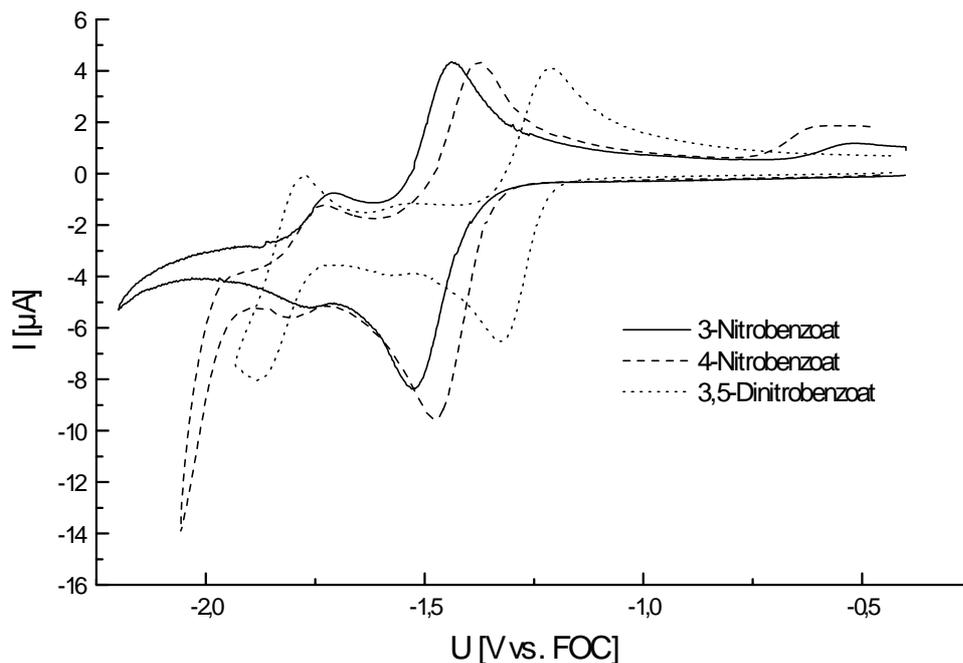


Abb. 3.10: Cyclovoltammogramme der Nitrobenzoate in THF, 100mV/s

Tab. 3.3: Redoxpotentiale (vs. FOC), HOMO/LUMO-Werte (vs. Vakuum) und Bandlücken E_g der Diskoten; n.d. = nicht detektiert
 (* aus irreversiblen Cyclovoltammogramm abgeschätzt)

Substanz	$E_{1/2}$ (Ox) [V]	$E_{1/2}$ (Red) [V]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	E_g [eV]
Methoxy	0.56	n.d.	-5.36	-1.82	≈ 3.54
Adamantanoat	0.63	n.d.	-5.43	-1.95	≈ 3.48
Pivaloat	0.62	n.d.	-5.42	-1.82	≈ 3.60
4-Cyanobenzoat	0.62	≈ -1.97*	-5.42	≈ -2.83*	≈ 2.59
4-Nitrobenzoat	0.64	-1.43	-5.44	-3.37	2.07
3-Nitrobenzoat	0.65	-1.49	-5.45	-3.31	2.14
3,5-Dinitrobenzoat	0.64	-1.27	-5.44	-3.53	1.91

3.6 Einsatz der Diskoten in Dioden

Nach der unter Kap. 2.8 beschriebenen Methode lassen sich Dioden aus den diskotischen Materialien herstellen. Dabei werden durch das Spincoaten die Kolumnen der Mesophasen parallel zu dem ITO-Substrat ausgerichtet. Wünschenswert wäre allerdings eine Orientierung der Kolumnen senkrecht zum Substrat, um einen möglichst guten Ladungsträgertransport zwischen Anode und Kathode zu gewährleisten. Christ et al. zeigten, daß sich die Kolumnen entsprechend umorientieren, wenn man die Dioden tempert [Christ 97]. Dazu erhitzt man die diskotischen Filme in die isotrope Phase. Nach dem Abkühlen in die diskotische Phase stellt man fest, daß die Kolumnen nun senkrecht zum Substrat orientiert sind (Abb. 3.11).

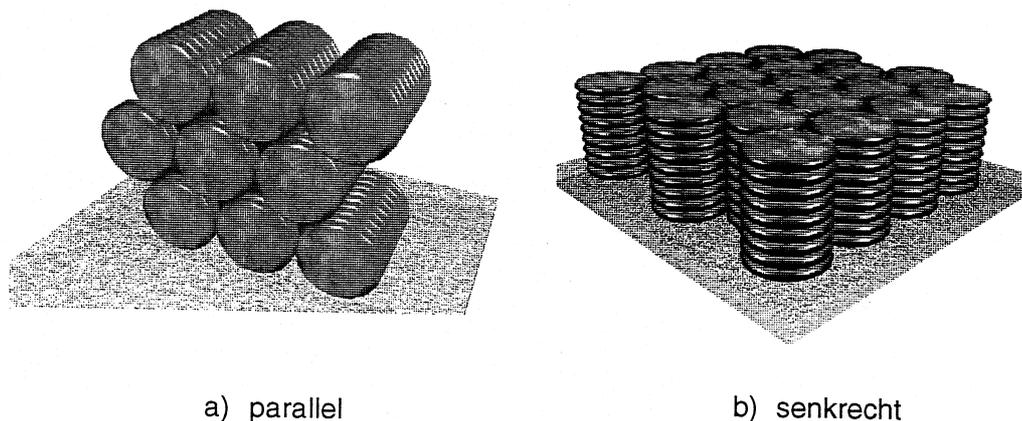


Abb. 3.11: *Unterschiedliche Orientierung der Diskoten*

a) nach dem Spincoaten; b) nach dem Tempern

Dieses Verhalten hat auch einen wesentlichen Einfluß auf die Diodenkennlinien. In Abb. 3.12 erkennt man, daß sich die Einsatzfeldstärke nach dem Tempervorgang etwa halbiert. Liegt die Einsatzfeldstärke der nicht getemperten Cyanobenzonat-Probe schon bei einem sehr niedrigen Wert von $12 \cdot 10^5 \text{V/cm}$, wie man aufgrund der niedrigen Oxidationspotentiale erwarten würde, so wird dieser Wert nach dem Umorientieren der Kolumnen auf $5 \cdot 10^5 \text{V/cm}$ reduziert. Im Vergleich zu konventionellen polymeren oder organischen Materialien, deren Einsatzfeldstärken typischerweise im Bereich von

10^6V/cm liegen, wird bei Einsatz von diskotischen Materialien eine deutliche Verbesserung um eine Größenordnung erreicht.

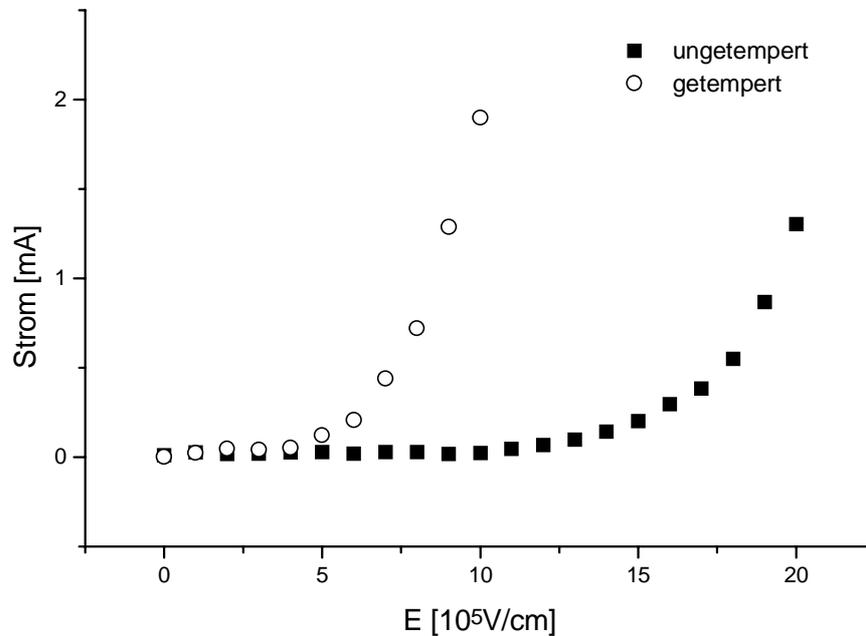


Abb. 3.12: Kennlinien von getemperten und ungetemperten 4-Cyanobenzooat

Interessant ist auch der Vergleich der Einsatzfeldstärken zwischen dem 4-Cyanobenzooat und dem Adamantanoat. Aufgrund des niedrigeren LUMOs des Cyanobenzooats gegenüber dem Adamantanoat ist auch die Barriere für Elektroneninjektion niedriger. Es würde einen daher nicht verwundern, wenn die Einsatzfeldstärke des Cyanobenzooats einen kleineren Wert hätte. Jedoch hat die ungetemperte Adamantanoat-Diode eine Einsatzfeldstärke von $10 \cdot 10^5\text{V/cm}$ und nach dem Tempern eine Einsatzfeldstärke von $3 \cdot 10^5\text{V/cm}$. Damit liegen die Einsatzfeldstärken deutlich unter denen des Cyanobenzooats.

Dieses Verhalten erscheint zunächst paradox, läßt sich aber folgendermaßen erklären: Bei beiden Verbindungen sind die Löcher aufgrund der niedrigeren Energiebarriere die Majoritätsladungsträger (siehe auch Tab. 3.4). Die verbesserte Elektroneninjektion beim Cyanobenzooat bleibt ohne Einfluß, da nur die niedrigere Energiebarriere die Strom-

Spannungs-Charakteristika kontrolliert [Vestweber 92, Vestweber 93]. Bei allen hier untersuchten Substanzen sind die Löcher die Majoritätsladungsträger. Die gezielte Verwendung von funktionalisierten lateralen Substituenten führt zwar zu einer Absenkung des LUMOs und der Energiebarriere für Elektronen gegenüber des reinen Triphenylens. Sie bleibt aber ohne Auswirkung auf die Kennlinien, da allein das Triphenylen für die geringste Energiebarriere (Löcher) verantwortlich ist. Allerdings liefern die Substituenten einen wesentlichen Beitrag zum Phasenverhalten der Diskoten und damit zur Ladungsträgerbeweglichkeit. Das Adamantanoat liegt bei Raumtemperatur in der D_{hp} -Phase vor, welche höher geordnet als die D_{ho} -Phase des Cyanobenzoats ist. Es ist anzunehmen, daß durch die parallele Anordnung des Triphenylenkerns an der Elektrode der Aufbau von Raumladungen in der Nähe der Elektrode aufgrund der verbesserten Leitfähigkeit durch höhere Ordnung verhindert werden kann und daraus eine verringerte Einsatzfeldstärke resultiert.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Kennlinien der diskotischen Verbindungen allein durch die Ordnung und Orientierung der Mesogene beeinflusst werden. Sowohl die Mesophasen als auch die Redoxpotentiale können durch die Variation des lateralen Substituenten gesteuert werden. Jedoch bleibt die elektronische Veränderung durch die Substituenten ohne Einfluß auf die Einsatzfeldstärken, da die entscheidende Größe (die minimale Barriere) sich bei den hier betrachteten Substanzen nicht verändert.

Tab.3.4: *Energiebarrieren für Löcher χ_L und Elektronen χ_E mit ITO als Anode und Al als Kathode*
 (* abgeschätzt aus irreversiblen Cyclovoltammogramm)

Substanz	χ_L [eV]	χ_E [eV]
Methoxy	0.56	2.38
Adamantanoat	0.63	2.25
Pivaloat	0.62	2.38
4-Cyanobenzoat	0.62	1.37*
4-Nitrobenzoat	0.64	0.83
3-Nitrobenzoat	0.65	0.89
3,5-Dinitrobenzoat	0.64	0.67

3.7 Diskotische Charge Transfer Komplexe

Aufgrund ihres niedrigen Oxidationspotentials eignen sich die Diskoten sehr gut als Elektronendonatoren. Ein effektiver Weg, diese elektronenreichen Materialien elektronisch zu modifizieren, ist, sie mit Elektronenakzeptoren zu dotieren. So erhält man Charge Transfer Komplexe. Frühere Studien haben gezeigt, daß diese Dotierung großen Einfluß auf thermodynamische und strukturelle Eigenschaften hat [Ringsdorf 91, Bengs 90, Baehr 90]. So lassen sich z. B. die Übergangstemperaturen zwischen der diskotischen und isotropen Phase um mehr als 100°C erhöhen. Es können auch diskotische Phasen in ansonsten amorphen Materialien induziert werden. Die intrakolumnaren sowie interkolumnaren Abstände können ebenso beeinflußt werden.

In dieser Arbeit werden vor allen Dingen die elektronischen Wechselwirkungen zwischen Akzeptoren und Donatoren untersucht und die Charge Transfer Energien der Komplexe mittels der Cyclovoltammetrie ermittelt. Die verwendeten Elektronenakzeptoren sind in Abb. 3.13 dargestellt.

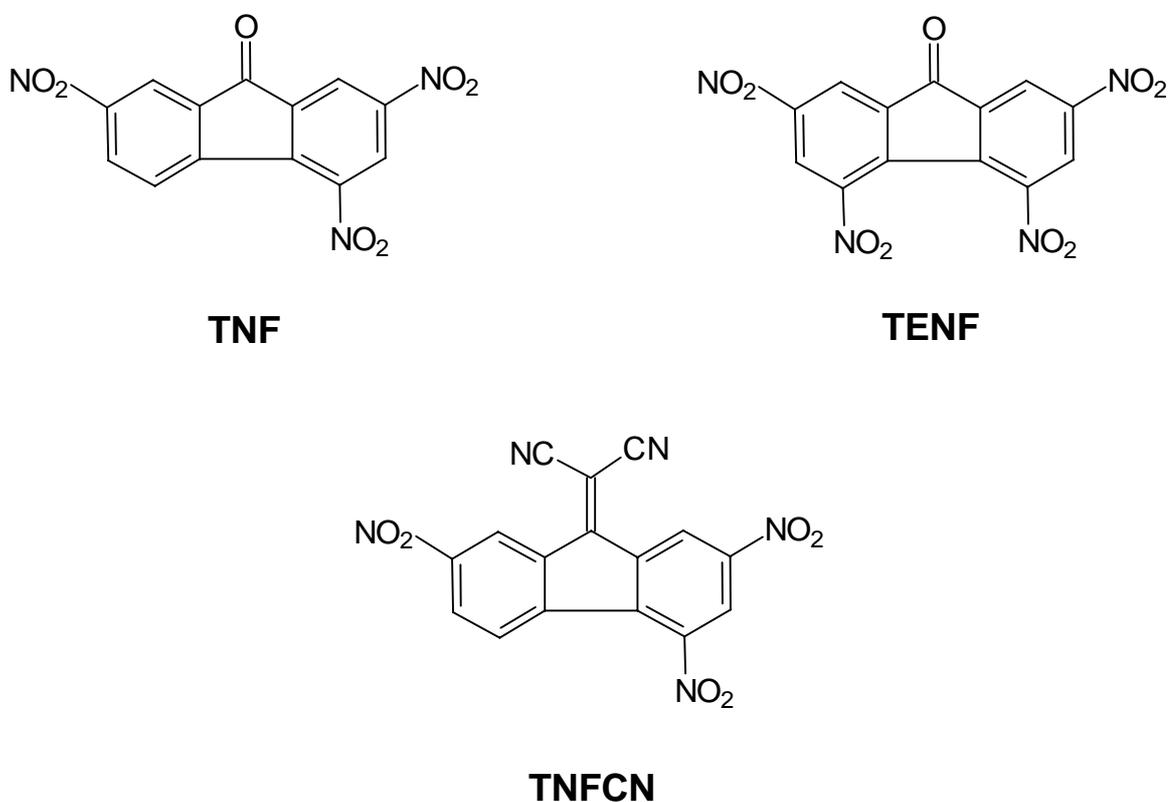


Abb. 3.13: Elektronenakzeptoren

In Übereinstimmung mit dem Prinzip von Lewis [Shriver 92] bilden sich Charge Transfer Komplexe, wenn man die elektronenreichen Diskoten mit typischen Elektronenakzeptoren in äquimolaren Mengen mischt. Die Mischungen sind dunkelbraun und besitzen breite unstrukturierte Absorptionsbanden (CT-Banden), wenn man sie in einem Lösungsmittelgemisch aus Heptan/Methylenchlorid (Verhältnis 2.5:1) löst. Die Absorptionsspektren der Komplexe bestehend aus dem Methoxy-Diskoten und den drei Elektronenakzeptoren TNF, TENF, TNFCN sind in Abb. 3.14 dargestellt.

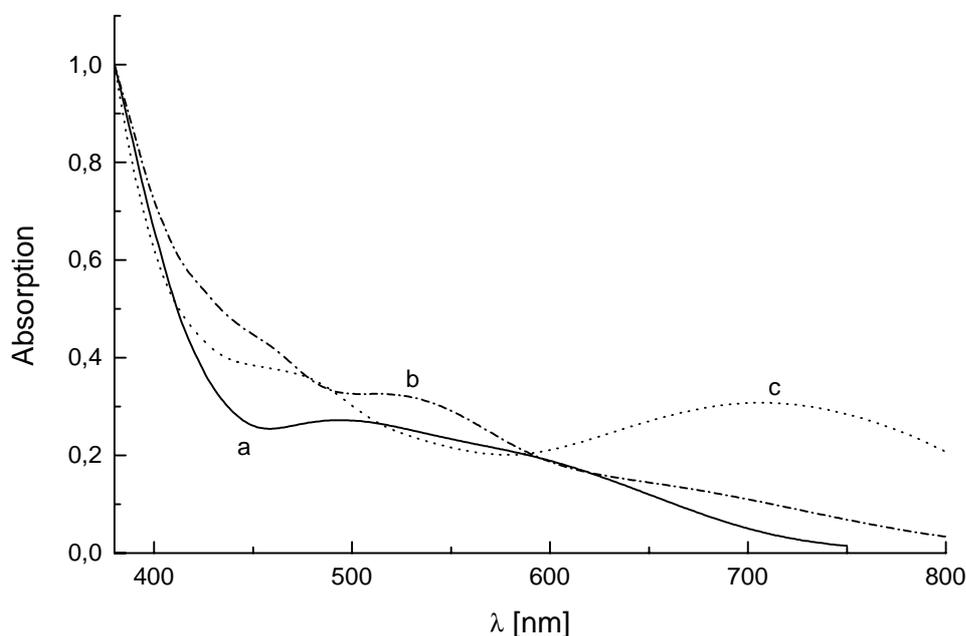


Abb. 3.14: Absorptionsspektren des Methoxyderivats mit verschiedenen Elektronenakzeptoren in Heptan/Methylenchlorid (2.5:1); 10^{-3} mol/l
a) Methoxy/TNF, b) Methoxy/TENF, c) Methoxy/TNFCN

Die Charge Transfer Energie E_{CT} eines Komplexes errechnet sich folgendermaßen:

$$E_{CT} = h \cdot \nu_{CT} \quad (14)$$

Aufgrund der breiten unstrukturierten CT-Banden ist es nicht möglich, die exakte Charge Transfer Wellenlänge zu bestimmen und damit ν_{CT} bzw. E_{CT} . Da aber der tatsächliche Elektronentransfer vom HOMO des Donators zum LUMO des Akzeptors

stattfindet, läßt sich die Charge Transfer Energie elegant mit Hilfe der Cyclovoltammetrie ermitteln. Dazu muß man nur Gleichung (13) ein wenig modifizieren und erhält:

$$E_{CT} = \left| \text{HOMO}_{(\text{Donator})} - \text{LUMO}_{(\text{Akzeptor})} \right| = \left| E_{1/2}(\text{Ox}) - E_{1/2}(\text{Red}) \right| \quad (15)$$

$E_{1/2}(\text{Ox})$ entspricht dabei dem Halbstufenpotential der ersten Oxidationsstufe des Donators (HOMO), während $E_{1/2}(\text{Red})$ das Halbstufenpotential der ersten Reduktion des Akzeptors (LUMO) ist. Das HOMO der diskotischen Donator-Verbindung wurde schon in Kap. 3.4 bestimmt. $E_{1/2}(\text{Red})$ kann den Cyclovoltammogrammen der Elektronenakzeptoren im negativen Potentialbereich entnommen werden (siehe Abb. 3.15). Diese Substanzen sind reversibel reduzierbar und besitzen niedrige absolute Reduktionspotentiale, wie es für gute Elektronenakzeptoren notwendig ist [Loutfy84]. Die Anzahl der gemessenen Reduktionen entspricht dabei der der Nitrogruppen in diesen Verbindungen. Während die eigentliche Reduktion also an den Nitrogruppen stattfindet, stabilisieren die aromatischen Phenylringe die Anionen durch Mesomerie. Das LUMO dieser Substanzen läßt sich gemäß Gleichung (13) ebenso berechnen wie die Charge Transfer Energie nach Gleichung (15). In Tabelle 3.5 sind diese Werte für die Charge Transfer Komplexe mit dem Methoxy-Diskoten zusammengefaßt.

In Tabelle 3.4 sind außerdem noch die Absorptionsmaxima der Charge Transfer Komplexe aufgeführt. Die daraus berechneten E_{CT} -Werte unterscheiden sich in etwa um 1eV von den aus der Cyclovoltammetrie ermittelten Werten. Natürlich entsteht schon dann ein Fehler, wenn man die Absorptionsmaxima der Komplexe betrachtet. Aber aufgrund der Spektrenform ist es geradezu unmöglich, die Absorptionskanten zu bestimmen, welche die korrekten Werte für E_{CT} liefern würden. Trotzdem zeigen beide Methoden die gleiche Tendenz bei den Komplexen auf; nämlich daß die Charge Transfer Energien in der Reihenfolge TNF / TENF / TNFCN abnehmen. Daraus folgt, daß TNFCN mit seinem niedrigsten LUMO den Charge Transfer Komplex mit niedrigster Charge Transfer Energie E_{CT} ergibt.

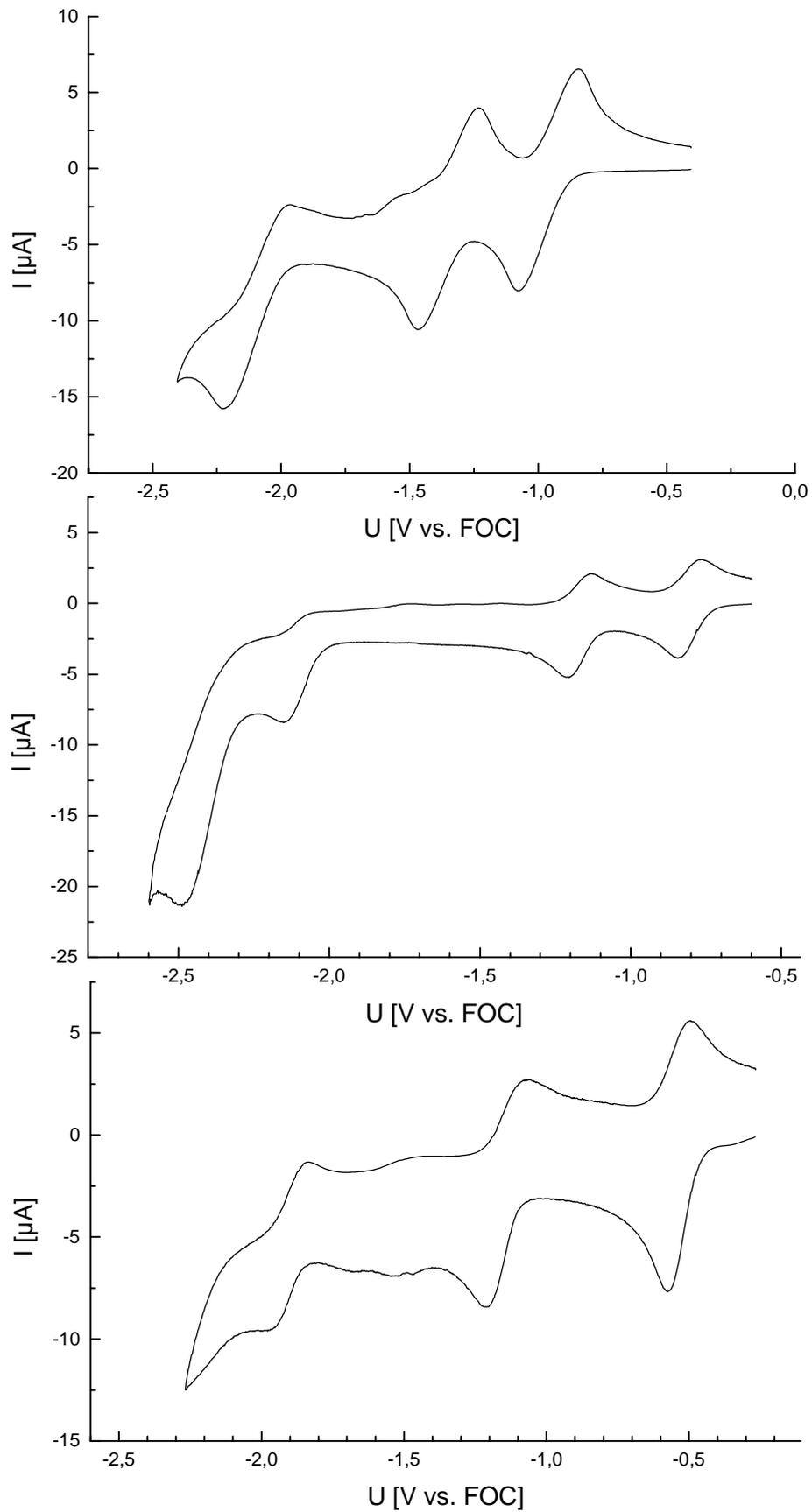


Abb. 3.15: *Cyclovoltammogramme der Elektronenakzeptoren;
von oben nach unten: TNF, TENF, TNFCN*

Tab. 3.5: *Charge Transfer Energien aus den Cyclovoltammogrammen und Absorptionsspektren mit dem Methoxy-Diskoten als Donator*

Akzeptor	$E_{1/2}$ [V vs. FOC]	LUMO [eV]	E_{CT} (CV) [eV]	$\lambda_{max}(CT) / E_{CT}$ (Spektroskopie) [nm] / [eV]
TNF	-0.95	-3.85	1.51	$\approx 492 / 2.52$
TENF	-0.81	-3.99	1.37	$\approx 512 / 2.42$
TNFCN	-0.53	-4.27	1.09	$\approx 706 / 1.76$

Außerdem wurden noch Cyclovoltammogramme von den Mischungen aus Diskoten und Elektronenakzeptoren aufgenommen. Selbst in dem Lösungsmittel THF bilden sich die CT-Komplexe, was man an der typischen Braunfärbung erkennen kann. Auf diese Weise lassen sich Cyclovoltammogramme direkt von den Komplexen aufnehmen. Anhand Abb. 3.16 erkennt man, daß das Cyclovoltammogramm eines CT-Komplexes sich – wie erwartet - aus den Cyclovoltammogrammen der Einzelkomponenten additiv zusammenfügt. Ebenso erhält man hier die gleichen E_{CT} -Werte.

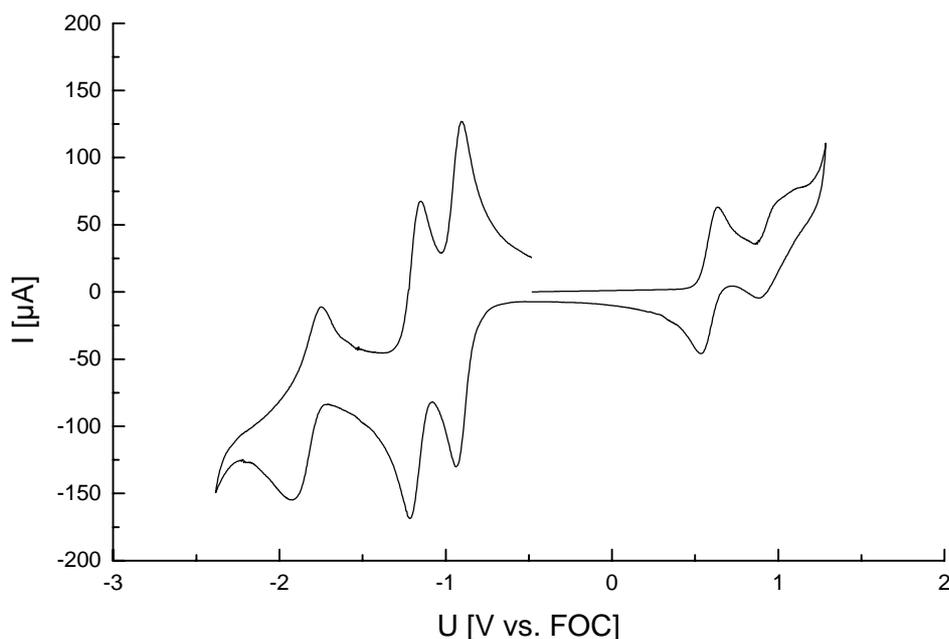


Abb. 3.16: *Cyclovoltammogramm des CT-Komplexes Methoxy-Diskot/TNF in THF*

Diese Ergebnisse zeigen, daß sich die Cyclovoltammetrie sehr gut dazu eignet, die Charge Transfer Energien von CT-Komplexen zu bestimmen. Dabei genügt es, die Redoxpotentiale der Einzelkomponenten zu wissen. Aus ihnen läßt sich E_{CT} für jede gewünschte Kombination von Elektronenakzeptoren/-donatoren exakt bestimmen, ohne daß man die Cyclovoltammogramme der einzelnen Komplexe aufnehmen muß.

4 Segmentierte Systeme

4.1 Einleitung

Poly(arylenvinyl)-Verbindungen (PAVs) sind schon seit geraumer Zeit Bestandteil vieler Untersuchungen auf dem Gebiet der organischen LEDs. Die wohl am gründlichsten untersuchte Substanz in dieser Stoffklasse ist das Poly(p-phenylvinyl) (PPV), das als aktive Schicht in organischen LEDs blaues Licht emittiert [Gmeiner 90, Brown 93, Yang 93a/b, Greiner 93, v. Seggern 94, Hesemann 95, Lee 95].

Sogenannte „segmentierte“ PAVs sind Polymere, die aus konjugierten und nicht konjugierten Einheiten bestehen, von denen man sich einige Vorteile verspricht. Aufgrund ihrer nicht konjugierten Anteile sind ihre Ketten flexibel. Sie besitzen in der Regel sehr gute Löslichkeiten in unterschiedlichen Lösungsmitteln, während PPV z. B. unlöslich ist. Durch die Unterbrechung der Konjugation ist die Beweglichkeit der Exzitonen entlang der Molekülkette eingeschränkt, da die $\pi-\pi^*$ -Abstände zwischen konjugierten und nichtkonjugierten Einheiten variieren (siehe Abb. 4.1) und zu „Traps“ führen. Die Migration zu Defekten und Verunreinigungen (\Rightarrow Quenching) ist somit erschwert, und eine strahlende Relaxation wird wahrscheinlicher. Für diese Materialien erwartet man daher erhöhte Quantenausbeuten [Burn 92].

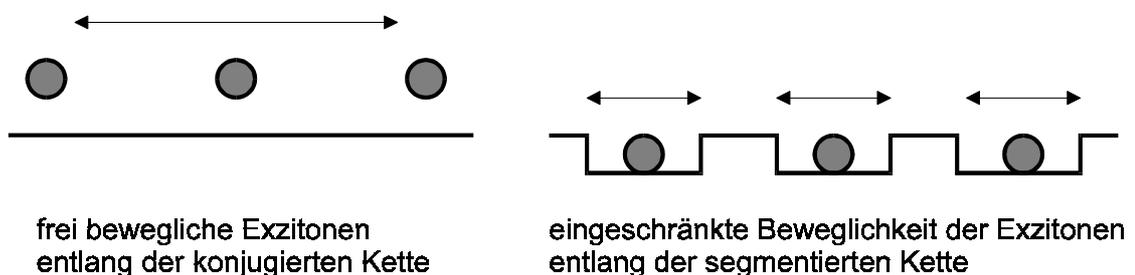
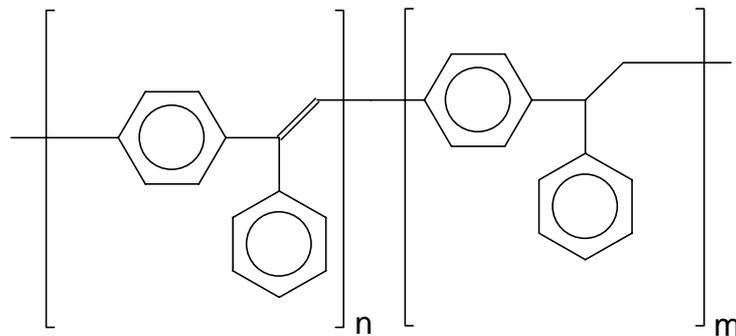


Abb. 4.1: Exzitonbeweglichkeit entlang der Hauptkette von konjugierten und segmentierten Polymeren

Eine weitere Möglichkeit bessere Quanteneffizienzen zu erreichen ist die Verwendung von Mehrschichtsystemen (siehe auch Abschnitt 1.2.4). Ebenso sollten durch Mehrschichtanordnungen die Einsatzfeldstärken der Dioden wesentlich verbessert werden. Daher werden die segmentierten Substanzen in den folgenden Abschnitten sowohl in Monoschicht- als auch Mehrschicht-LEDs untersucht.

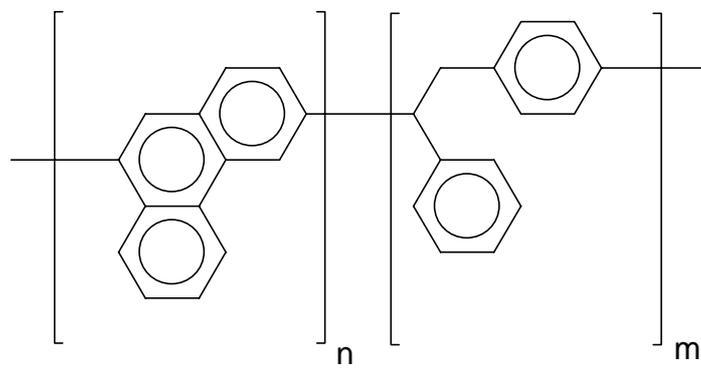
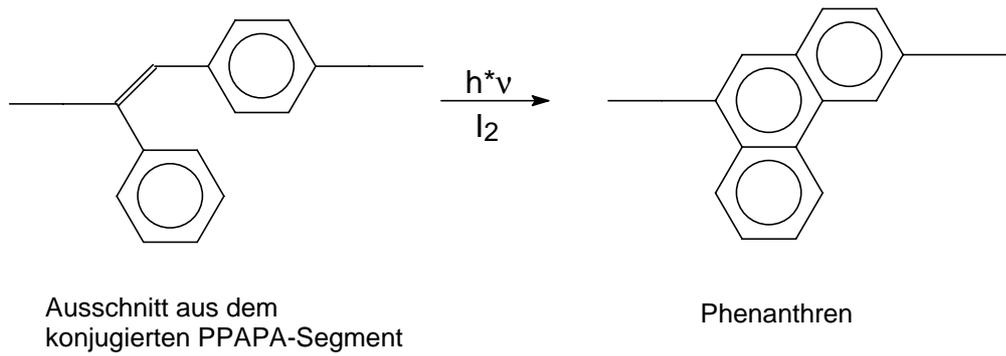
Zunächst wurde Poly(α -phenyl-p-phenylenvinylen) (PPAPA) sowohl in konjugierter als auch in segmentierter Form untersucht (Abb. 4.2). Es ist synthetisch leicht zugänglich, und der konjugierte Anteil lässt sich gezielt durch die Zugabe der entsprechenden äquimolaren Menge an DDQ (ein Oxidationsmittel) zum Poly(p-phenylen-alt-styrol) (PPAS) steuern [Schäfer 96].

Aus den PPAPAs lassen sich durch eine photochemische Reaktion in Kombination mit einem Oxidationsmittel die analogen segmentierten Polyphenanthrene (PPs) herstellen (Abb. 4.3). Diese sollten als Emittermaterialien in LEDs hinsichtlich der erreichbaren Quantenausbeuten den PPAPAs überlegen sein und auch eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff aufweisen [Cumpston 96]. Dies würde zu einer erhöhten Langzeitstabilität solcher LEDs führen.



n = 100%	m = 0%	PPAPA2
n = 87.5%	m = 12.5%	PPAPA1b
n = 75%	m = 25%	PPAPA1
n = 62.5%	m = 37.5%	PPAPA0b
n = 50%	m = 50%	PPAPA0

Abb. 4.2: Strukturformel Copolymer PPAPA und die unterschiedlichen Anteile an konjugierten und nicht konjugierten Segmenten



$n = 87.5\%$	$m = 12.5\%$	PP1b
$n = 62.5\%$	$m = 37.5\%$	PP0b

Abb. 4.3: Darstellung der segmentierten Polyphenanthrene

4.2 Segmentierte PPAPAs

4.2.1 Thermisches Verhalten

Für die Anwendung in Dioden ist es wichtig, daß die Materialien thermisch stabil sind und sich nicht bei der Betriebstemperatur zersetzen. Die PPAPAs zeigen in dieser Hinsicht eine ganz typische Temperaturbeständigkeit, wie man sie für aromatische Kohlenwasserstoffe erwartet. So liegt der 5%ige Abbau, der ein Maß für die thermische Stabilität eines Polymeren ist, bei allen Verbindungen weit über 400°C, wobei dieser Wert mit zunehmendem PAV-Anteil ansteigt (siehe Tab. 4.1).

Ebenso sollten die Glasübergangstemperaturen T_g der Emittermaterialien hoch genug sein, um die mechanische Stabilität während des LED-Betriebs zu gewährleisten. Auch diese Bedingung wird von den PPAPAs erfüllt (Tab. 4.1). Dabei nimmt die Glastemperatur mit Erhöhung des konjugierten PAV-Anteils wie erwartet zu.

Tab. 4.1: *Thermisches Verhalten der PPAPAs*

Polymer	PAV-Anteil [%]	5%iger Abbau [°C]	T_g [°C]
PPAPA0	50	432	165
PPAPA0b	62.5	430	172
PPAPA1	75	450	187
PPAPA1b	87.5	455	200
PPAPA2	100	510	216

4.2.2 Optische Untersuchungen

Bisher ist noch nicht geklärt, ob es sich bei den PPAPAs um Blockcopolymeren oder statistische Copolymeren handelt. Diese Frage kann durch die Untersuchung der optischen Eigenschaften beantwortet werden.

Beim Vorliegen von statistischen Copolymeren sollten sich mit abnehmendem Anteil an konjugierten PAV-Segmenten die UV/Vis- und Fluoreszenzmaxima deutlich zu kleineren Wellenlängen verschieben. Bei Blockcopolymeren dürfte dieser Effekt nicht beobachtet werden, da die konjugierten Blöcke auf alle Fälle die „effektive Konjugationslänge“ überschritten hätten und somit gleiche optische Eigenschaften besäßen. Dabei wird die „effektive Konjugationslänge“ als die Konvergenz von optischen und elektronischen Parametern mit zunehmender Kettenlänge des konjugierten π -Systems definiert. Dieser Wert beschreibt die Größe des π -Systems, die notwendig ist, um die größenunabhängigen optischen und elektronischen Eigenschaften der Makromoleküle zu erreichen [Grimme 95].

Wie die Absorptions- und Emissionsspektren zeigen (Abb. 4.4 und 4.5), verschieben sich die Maxima mit abnehmendem PAV-Anteil zwar leicht zu kleineren Wellenlängen, aber nicht in dem für ein statistisches Copolymer erwarteten Umfang. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß bei der Synthese Blockcopolymeren entstehen, bei denen die Blocklänge der konjugierten Segmente mit abnehmendem PAV-Anteil im Mittel nur gering zurückgeht. Dieses Verhalten läßt sich durch unterschiedliche Reaktivitäten der Kettensegmente erklären. Die Reaktivität in unmittelbarer Nähe einer bereits oxidierten PAV-Einheit ist größer, da durch weitere Oxidation das konjugierte System vergrößert wird und damit ein Energiegewinn verbunden ist. Eine bereits vorhandene konjugierte PAV-Einheit wirkt quasi als Kondensationskeim für weitere Oxidationen der benachbarten Ethylengruppen und führt so zu der Bildung von konjugierten Blöcken.

Somit läßt sich über die Menge an Oxidationsmittel praktisch nur die Länge der nicht konjugierten Blöcke steuern. Dies bleibt aber ohne signifikanten Einfluß auf die optischen Eigenschaften. Bei einem Vergleich der PPAPAs sollte sich somit nur ein qualitativer Unterschied zwischen den segmentierten Verbindungen und dem vollständig konjugierten PPAPA2 ergeben.

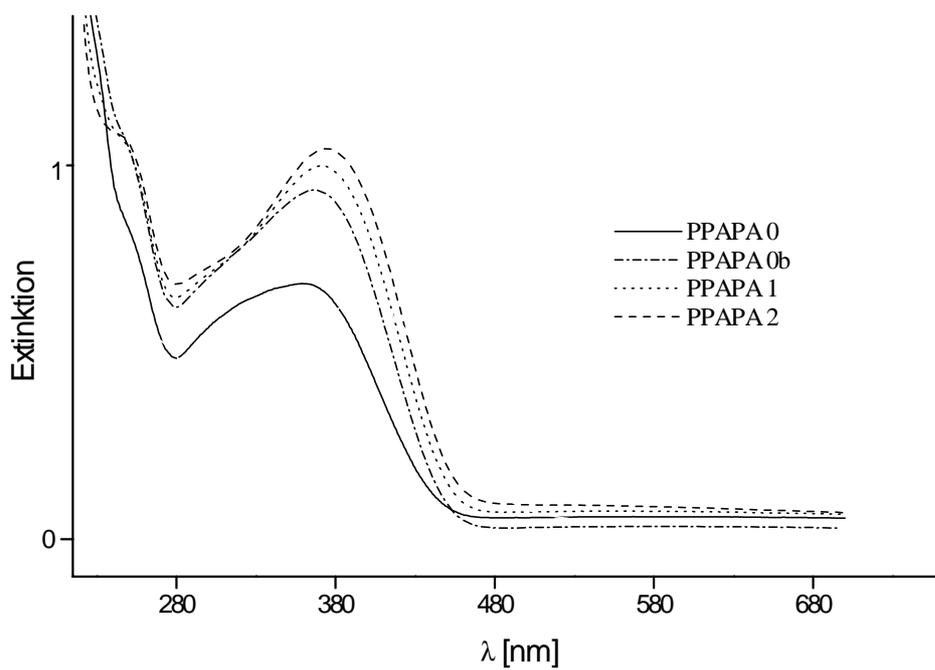


Abb. 4.4: *UV/Vis-Absorptionsspektren der PPAPAs; Filme durch Spincoaten*

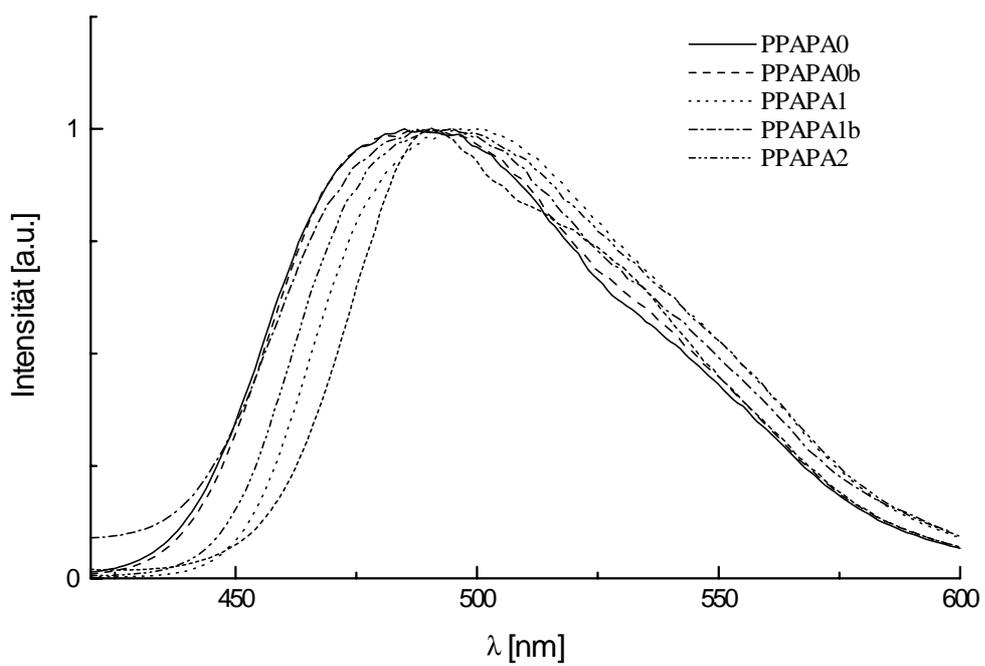


Abb. 4.5: *Photolumineszenz der PPAPAs; Filme durch Spincoaten*

In Tab. 4.2 sind die Lagen der Absorptions- und Emissionsmaxima übersichtlich zusammengefaßt.

Tab. 4.2: *Absorptions- und Emissionsmaxima der PPAPAs*

Polymer	PAV-Anteil [%]	λ_{\max} [nm] Absorption	λ_{\max} [nm] Photolumineszenz
PPAPA0	50	359	485
PPAPA0b	62.5	366	487
PPAPA1	75	371	494
PPAPA1b	87.5	373	490
PPAPA2	100	375	495

Um die Intensitäten der unterschiedlichen Verbindungen besser miteinander vergleichen zu können, wurden die Photolumineszenzspektren zusätzlich noch bei gleicher Konzentration in Lösung aufgenommen. Abbildung 4.6 zeigt starke Intensitätsunterschiede zwischen dem vollständig konjugierten PAPPa und seinen segmentierten Analogen, deren Intensitäten unabhängig vom Anteil der konjugierten PAV-Einheiten in etwa gleich groß sind. Die um den Faktor zwölf größeren Photolumineszenzintensitäten der segmentierten Verbindungen sind ein Anzeichen einer ebenso größeren Photolumineszenzquantenausbeute. Daher sind solche erhöhten Werte auch für die Elektrolumineszenzquantenausbeuten zu erwarten.

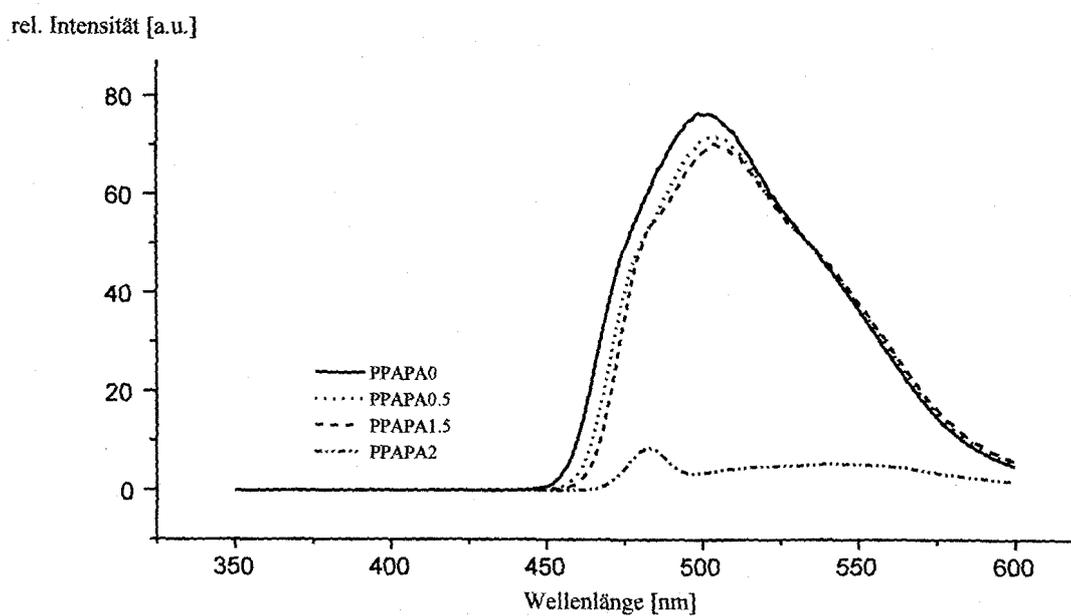


Abb. 4.6: *Photolumineszenz der PPAPAs in Lösung (0.5 Gew.% in Chloroform)*

4.2.3 Cyclovoltammetrie

Um die HOMO-/LUMO-Werte zu bestimmen und ein Energieniveauschema aufzustellen, wurden zunächst Cyclovoltammogramme der PPAPAs in Lösung aufgenommen. Wie jedoch Abb. 4.7 exemplarisch für alle PPAPAs zeigt, wird kaum ein Stromfluß gemessen. Zudem handelt es sich hierbei auch noch um ein irreversibles Cyclovoltammogramm, so daß sich das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ nicht ermitteln läßt.

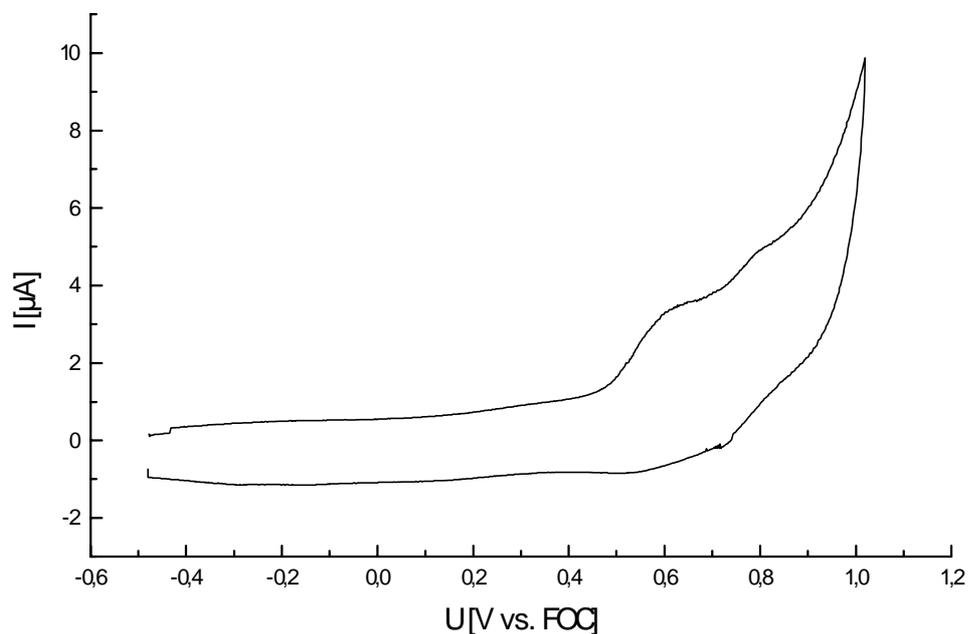


Abb. 4.7: Cyclovoltammogramm von PPAPA2 in Methylenchlorid

Wie schon in Abschnitt 2.6.4 beschrieben besteht die Möglichkeit, Cyclovoltammogramme von polymeren Filmen bei sehr kleinen Vorschubgeschwindigkeiten (10-20mV/s) aufzunehmen und diese auszuwerten, selbst wenn sie irreversibel sind. Allerdings stützen sich Cervini et al. auf Vergleiche mit quantenmechanischen Rechnungen [Cervini 97]. Um diese Verfahrensweise zu untermauern wurde zunächst an Filmen von 10% Tristilbenamin (TSA, siehe Abb. 4.8) in Polystyrol (PS) gemessen. TSA wurde gewählt, weil es in Lösung reversible Cyclovoltammogramme ergibt. So lassen sich die Ergebnisse aus den Messungen in Lösung und am Film direkt miteinander vergleichen und der Fehler abschätzen, der

beim Auswerten der irreversiblen Filmcyclovoltammogramme entsteht. Außerdem soll die TSA/Polystyrol-Mischung in den Zweischichtanordnungen als lochleitendes Material eingesetzt werden (siehe Kap. 4.2.4), so daß es von Vorteil ist, ihre Redoxpotentiale zu kennen.

Die Abbildungen 4.9 und 4.10 zeigen die unterschiedlichen Cyclovoltammogramme von TSA in Lösung und in einer Polystyrolmatrix als Film. Ein Vergleich des Halbstufenpotentials aus dem Cyclovoltammogramm in Lösung und der Potential-Onsets aus den irreversiblen Cyclovoltammogrammen der Filme (zur besseren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden mehrere Filme vermessen) ergibt eine maximale Abweichung von +/- 0.05V. Dies bedeutet, daß die Messungen an Filmen sehr gute Annäherungen an das tatsächliche Halbstufenpotential liefern. Das Polystyrol hat dabei wie erwartet keinen Einfluß auf die HOMO-/LUMO-Lagen des TSA. Zudem soll es nur die Funktion eines amorphen Matrixmaterials erfüllen.

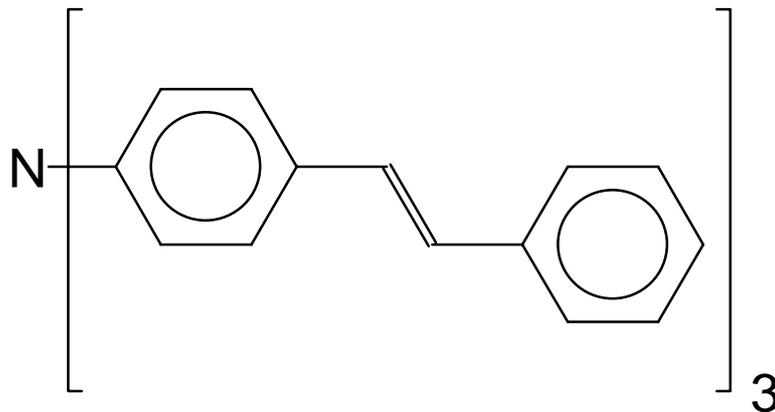


Abb. 4.8: *Strukturformel von TSA*

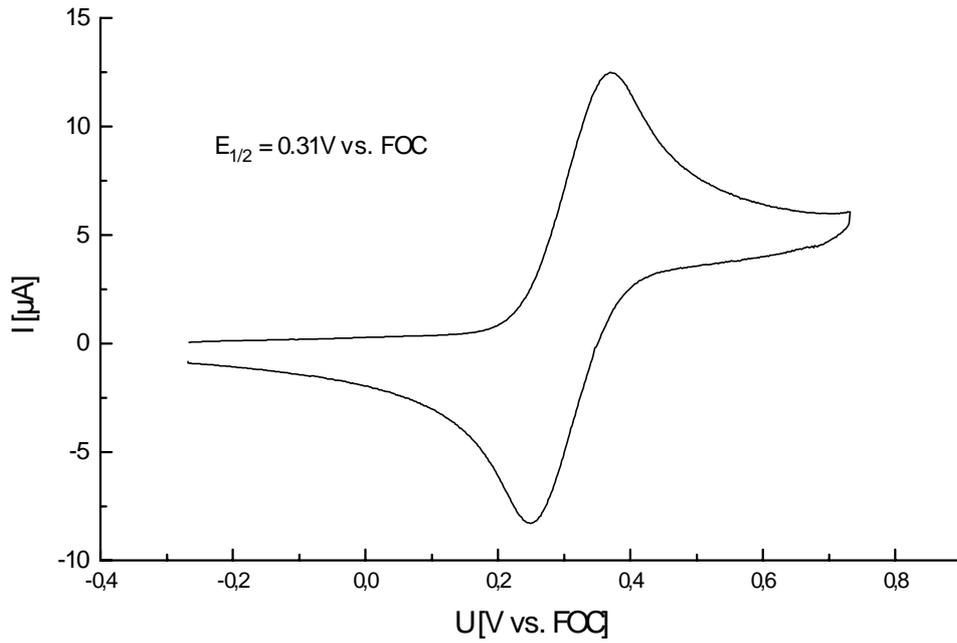


Abb. 4.9: *Cyclovoltammogramm von TSA in Lösung (Methylenchlorid);*

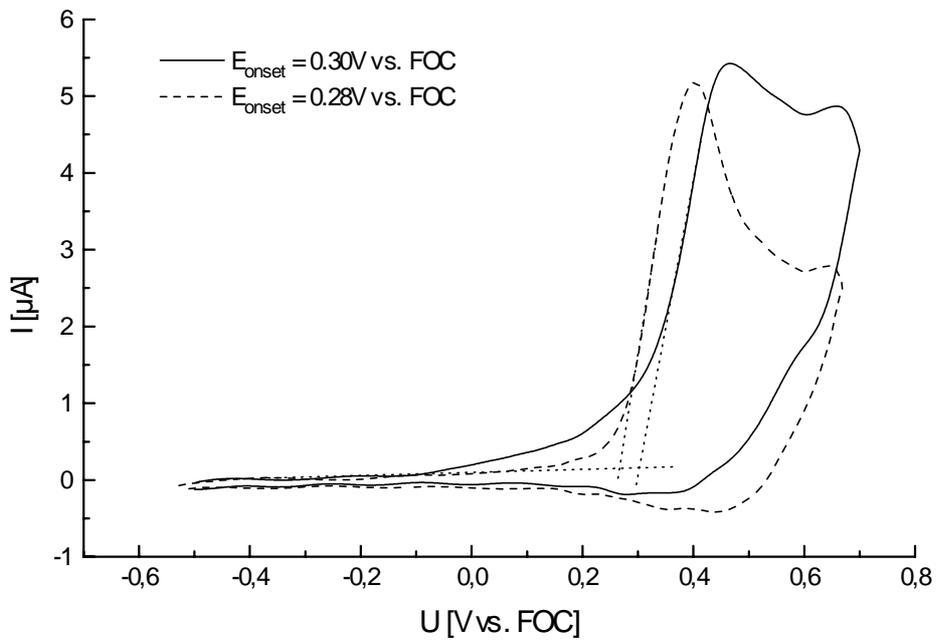


Abb. 4.10: *Cyclovoltammogramme von Filmen des TSA/PS-Blends auf Glaskohlenstoffelektrode*

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden Cyclovoltammogramme von Filmen der PPAPA-Verbindungen aufgenommen und entsprechend ausgewertet. Abb. 4.11 zeigt beispielhaft ein Cyclovoltammogramm eines PPAPA-Films. Im Vergleich zum TSA erreichen die PPAPA-Filme sehr hohe Spitzenströme von über 200 μA . Dies beruht vor allen Dingen darauf, daß das TSA in der Matrix verdünnt vorlag und daher bei dem cyclovoltametrischen Experiment nicht soviel Stoffumsatz wie bei den PPAPAs stattfindet. Außerdem sind die Schichtdicken der einzelnen Filme nicht bekannt. Denn je dicker ein Film ist, um so mehr Stoffumsatz kann stattfinden und um so höher ist der Maximalstrom.

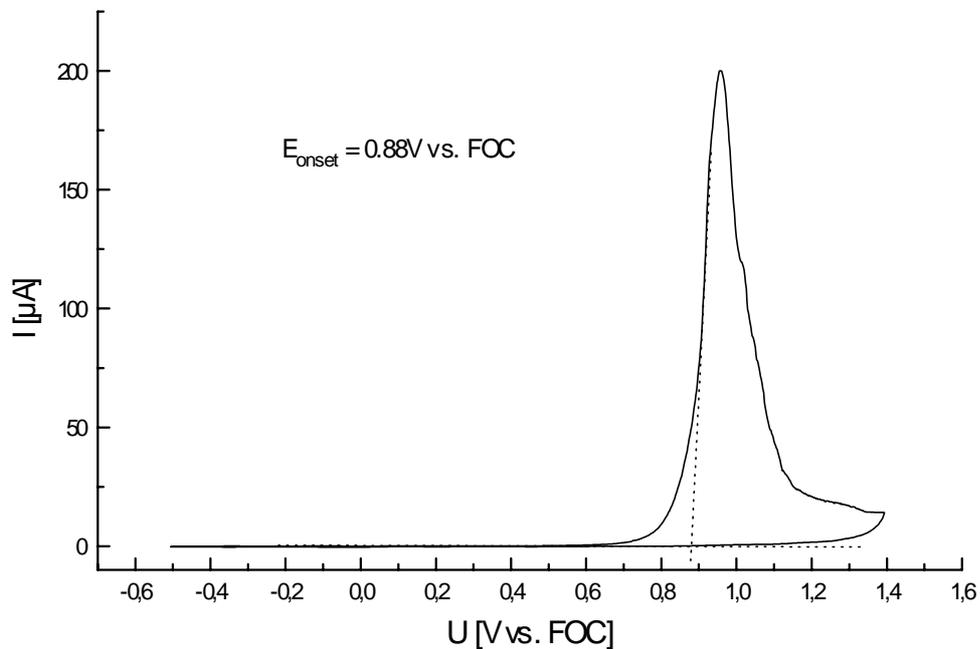


Abb. 4.11: Cyclovoltammogramm eines PPAPA2-Filmes auf Glaskohlenstoffelektrode

Eine 2. Messung des gleichen Films ist übrigens nicht möglich, da bei der langsamen Vorschubgeschwindigkeit von 10mV/s der komplette Film irreversibel oxidiert wird. Die dabei entstehenden Radikalkationen reagieren sofort weiter, so daß der ganze Film zerstört wird. Eine Wiederholung des Experiments am gleichen Film ergibt somit eine „Nulllinie“ bzw. das Cyclovoltammogramm des reinen Lösungsmittels ohne Depolarisator.

Auf die gleiche Weise lassen sich auch die Reduktionspotentiale der PPAPAs ermitteln (Abb. 4.12). In diesem Cyclovoltammogramm sind mehrere irreversible Reduktionspeaks zu erkennen. Diese treten bei der dort gemessenen Substanz sowie bei den anderen PPAPA-Verbindungen nur sehr unregelmäßig auf. Im Extremfall erhält man auch ein Cyclovoltammogramm mit nur einer kathodischen Stromspitze. Daher entsprechen die Reduktionen nicht unterschiedlichen Reduktionsstufen im eigentlichen Sinne, sondern entsprechen lokalen Potentialen auf der Kette, die durch die Unordnung im amorphen Zustand hervorgerufen werden. Dies entspricht auch der Theorie von der Gaußverteilung der Energieniveaus in einer ungeordneten Matrix (siehe Abschnitt 1.2.3). Jedoch erhält man bei Messungen an unterschiedlichen Filmen derselben Substanz für das Onset-Potential den im Rahmen der Meßgenauigkeit gleichen Wert, so daß dieser für die Ermittlung der LUMO-Lage verwendet werden kann. In Abb. 4.12 ist zusätzlich auch der zweite Meßzyklus am selben Film dargestellt. Man erkennt, daß der Film beim 1. Zyklus völlig zerstört und nur noch der Kapazitätsstrom des Lösungsmittels anschließend detektiert werden konnte. In Tab. 4.3 sind die Halbstufenpotentiale der Oxidation und Reduktion sowie die daraus errechneten HOMO-/LUMO-Lagen zusammengefaßt.

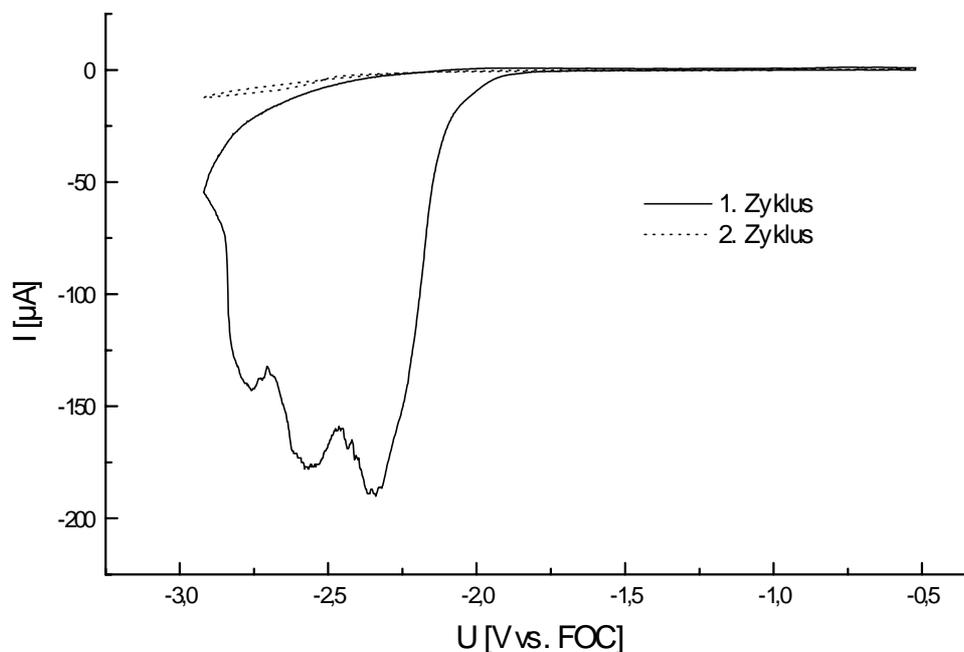


Abb. 4.12: Cyclovoltammogramme eines PPAPA2-Filmes auf Glaskohlenstoffelektrode

Tab. 4.3: *Halbstufenpotentiale und HOMO-/LUMO-Lagen der PPAPAs und des Tristilbenamins TSA*

** Dieser Wert wurde spektroskopisch bestimmt [Pommerehne 95]*

Substanz	E _{1/2} (Ox) [V vs. FOC]	E _{1/2} (Red) [V vs. FOC]	HOMO [eV vs. Vakuum]	LUMO [eV vs. Vakuum]
TSA	0.31	-2.80*	-5.11	-2.00
PPAPA0b	0.87	-2.30	-5.67	-2.50
PPAPA1	0.88	-2.28	-5.68	-2.52
PPAPA1b	0.89	-2.31	-5.68	-2.49
PPAPA2	0.88	-2.24	-5.67	-2.56

Man erkennt, daß alle PPAPA-Verbindungen praktisch die gleichen Redoxpotentiale besitzen. Die geringen Unterschiede der Werte befinden sich im Bereich des ermittelten Meßfehlers von +/- 0.05V.

Unter Verwendung der berechneten HOMO-/LUMO-Werte wurde das Energieniveauschema für eine Zweischicht-LED erstellt (Abb. 4.13). Man erkennt zunächst das aufgrund der niedrigeren Energiebarriere zwischen dem ITO und dem TSA Löcher die Majoritätsladungsträger sind. Dies ist auch so, wenn man die PPAPAs in einer Monoschicht-LED verwendet. Denn die Barriere zwischen dem LUMO der PPAPAs und dem Fermi-Niveau des Aluminium beträgt 1.7eV, während die Differenz zwischen dem HOMO der PPAPAs und dem Fermi-Niveau des ITOs nur 0.9eV beträgt. Fügt man TSA als lochleitende Schicht hinzu, so erniedrigt sich dieser Wert auf 0.3eV. Die Zweischicht-LED sollte daher niedrigere Einsatzfeldstärken gegenüber der Monoschicht-LED besitzen. Die internen Barrieren in der LED zwischen dem TSA und der PPAPA-Emitterschicht führen außerdem zu einer Anhäufung von Ladungsträgern an der Grenzfläche der beiden Schichten. Dort finden dann auch vorwiegend die Rekombinationen der Ladungsträger statt, die eine Lichtemission hervorrufen. Da die Ladungsträger nun nicht mehr wie bei einer Monoschicht-LED ungestört zur Gegenelektrode durchwandern und sich dort ohne Emission entladen können, ist eine erhöhte Quantenausbeute zu erwarten.

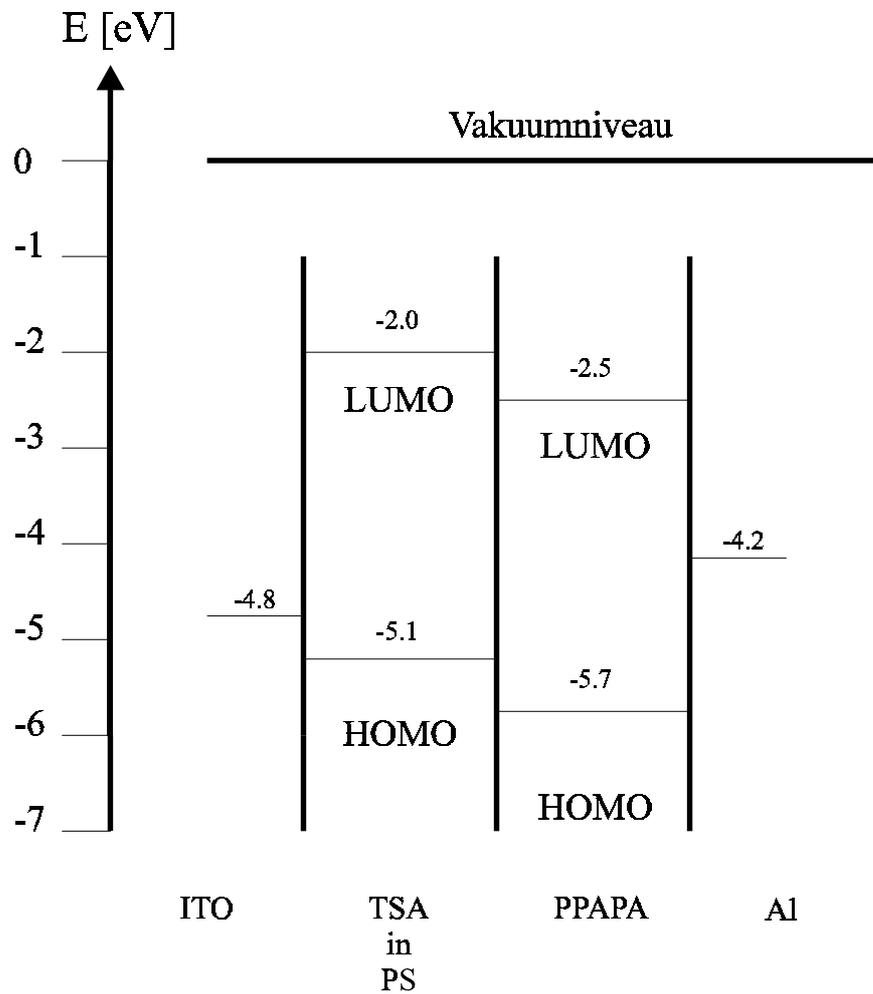


Abb. 4.13: *Energieniveauschema für eine Zweischicht-LED mit TSA als Lochleiter und PPAPA als Emitter*

Im nächsten Abschnitt werden die oben angestellten Überlegungen im Experiment überprüft.

4.2.4 Verwendung in LEDs

Wie in Abschnitt 2.8 beschrieben wurden Monoschicht-LEDs mit den reinen PPAPA-Verbindungen und Zweischicht-LEDs mit einer zusätzlichen, lochleitenden Schicht aus 10% TSA in einer Polystyrolmatrix hergestellt. Zur Charakterisierung wurden die Kennlinien und Elektrolumineszenzspektren aufgenommen sowie Quantenausbeuten gemessen.

In Abb. 4.14 sind die Elektrolumineszenzspektren zweier Monoschicht-LEDs dargestellt. Gegenüber den Photolumineszenzspektren sind ihre Maxima um bis zu 10nm zu kleineren Wellenlängen verschoben. In der Zweischichtanordnung (Abb. 4.15) stimmen die Elektrolumineszenzmaxima hingegen mit den Photolumineszenzmaxima praktisch überein. Besonders bemerkenswert ist dabei, daß die lochleitende TSA/PS-Schicht keinen größeren Einfluß auf die Lage der Maxima hat. Denn TSA selber ist ein sehr guter Emitter und wird gerne als Chromophor in Kombination mit unterschiedlichen Polymer-Matrices in organischen LEDs verwendet. Bei einer Einmischung von 10% TSA in Polystyrol mißt man eine Elektrolumineszenz, die ihr Maximum bei 441nm hat. Die Übereinstimmung von Photolumineszenz der reinen PPAPA-Verbindungen und Elektrolumineszenz in den Zweischicht-LEDs bedeutet, daß die Rekombination und Emission tatsächlich in der PPAPA-Schicht stattfindet und daß TSA hier nur als Lochleiter wirkt.

Ein Vergleich der Kennlinien (Abb. 4.16) der segmentierten und der konjugierten PPAPA-Verbindung zeigt, daß die vollständig konjugierte Substanz die niedrigere Einsatzfeldstärke besitzt. Dies ist auf die höhere Beweglichkeit der Exzitonen entlang des ausgedehnten π -Systems zurückzuführen. Durch die zusätzliche TSA/PS-Lochleiterschicht können die Einsatzfeldstärken wie erwartet weiter reduziert werden. Auch hier beginnt der Stromfluß der konjugierten Verbindung bei der geringsten Feldstärke (Abb. 4.17).

Da bei der Messung der Quantenausbeuten geringste Verunreinigungen und Fehlstellen der LEDs zu großen Abweichungen führen, wurden nur das segmentierte PPAPA0b und das vollständig konjugierte PPAPA2 für diese Messungen verwendet, um die Unterschiede zwischen „konjugiert“ und „segmentiert“ abschätzen zu können.

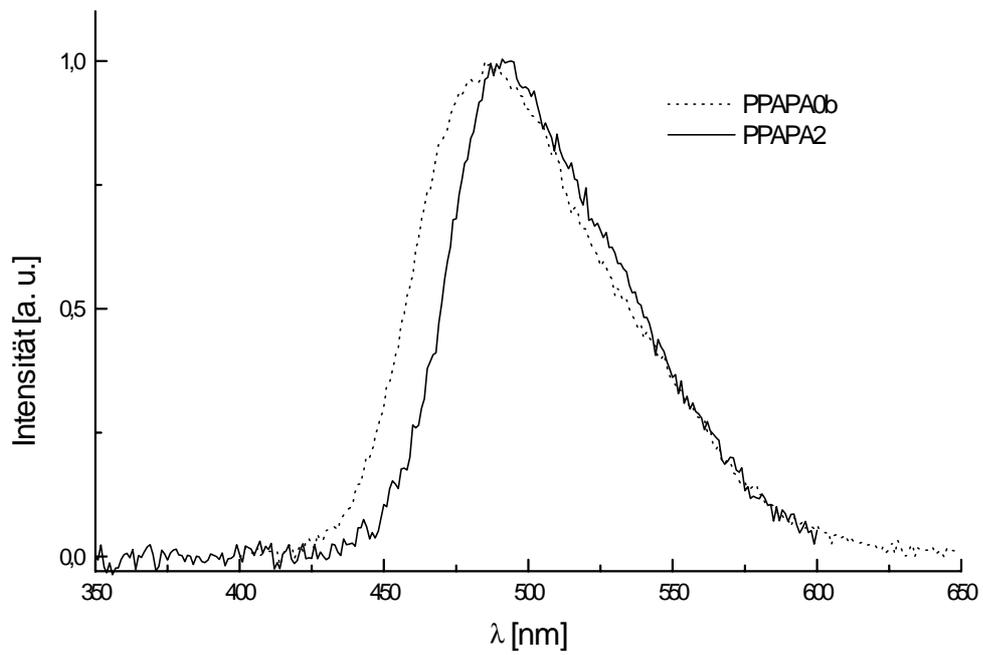


Abb. 4.14: *Elektrolumineszenz von Monoschicht-LEDs*

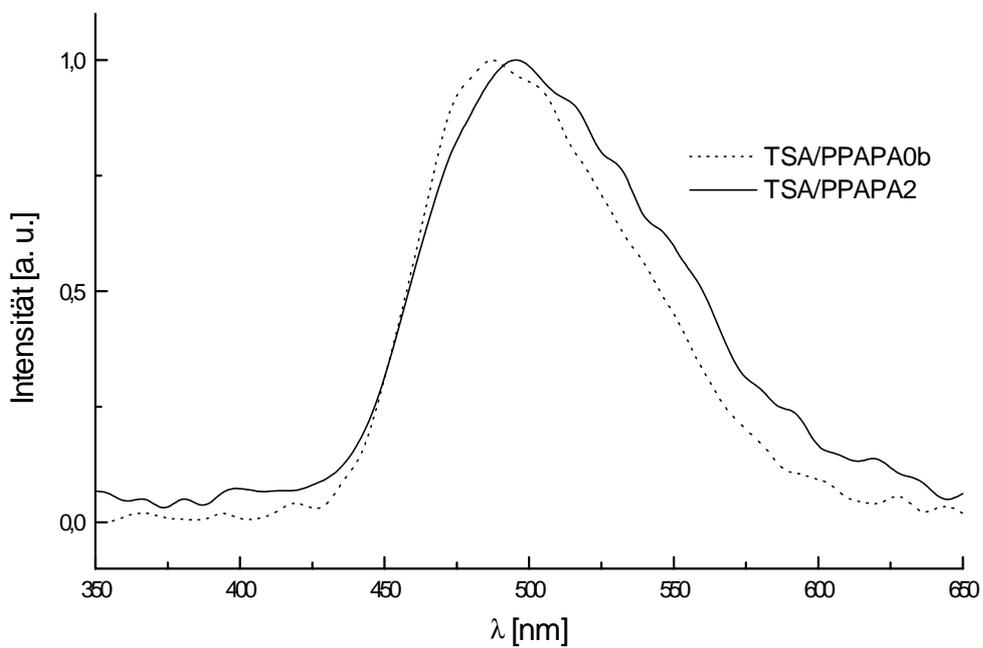


Abb. 4.15: *Elektrolumineszenz von Zweischicht-LEDs*

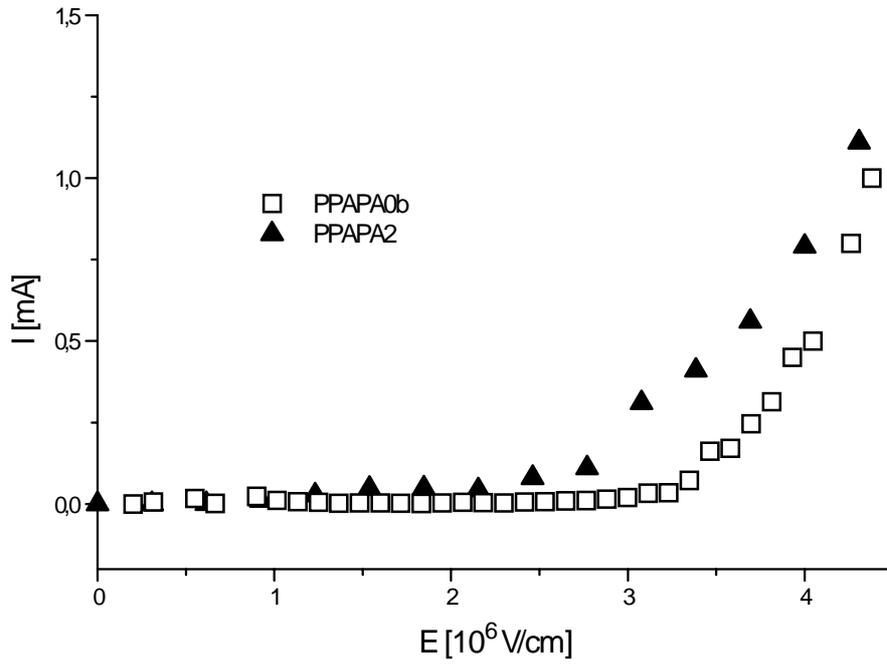


Abb. 4.16: Kennlinien der Monoschicht-LEDs

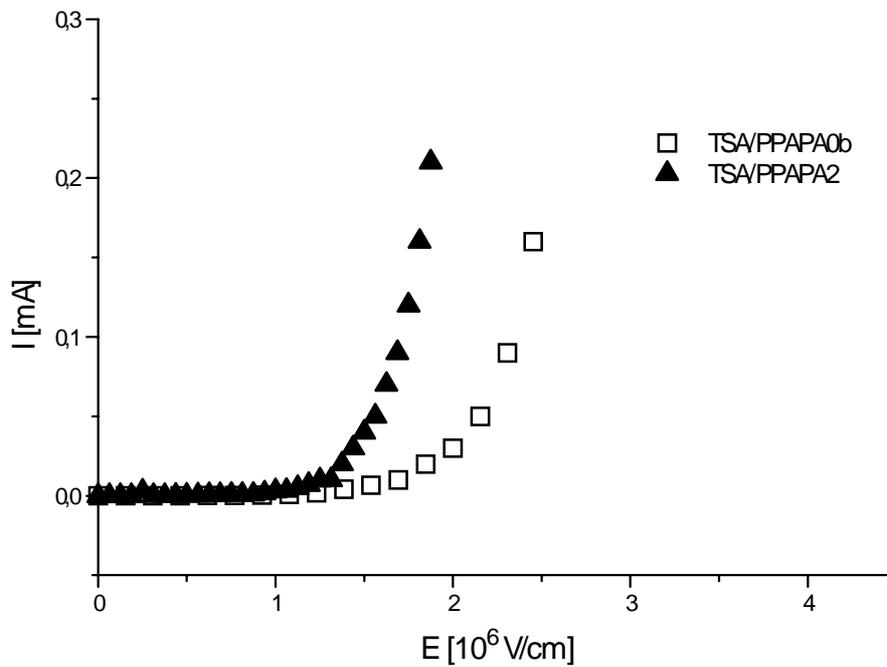


Abb. 4.17: Kennlinien der Mehrschicht-LEDs

Das segmentierte PPAPA0b erzeugt sowohl in der Monoschicht- als auch in der Zweischicht-LED höhere Quantenausbeuten als das vollständig konjugierte PPAPA2. Dabei bewirkt die Verwendung einer zusätzlichen Lochleiterschicht eine Erhöhung der Quantenausbeuten. Die gemessenen Quantenausbeuten sind zusammen mit den anderen charakteristischen Größen der betrachteten LEDs in Tab. 4.4 zusammengefaßt. Man sollte allerdings die angegebenen Quantenausbeuten im Rahmen der Meßungenauigkeit nicht als absolute Werte ansehen. Sie zeigen jedoch, daß das Prinzip der „Segmentierung“ zu dem gewünschten Ziel, nämlich der Steigerung der Quantenausbeute, führt. Dieses Ziel wird aber nur unter gleichzeitiger Erhöhung der Einsatzfeldstärke erreicht. Allerdings fällt diese nicht so schwer ins Gewicht und kann durch Verwendung von Mehrschichtsystemen zum Teil kompensiert werden

Tab. 4.4: *Charakteristische Größen der LEDs*

EL: Elektrolumineszenz; E_{onset} : Einsatzfeldstärke; n. g.: nicht gemessen

System	EL λ_{max} [nm]	E_{onset} [10^6 V/cm]	Quantenausbeute [%]
PPAPA0b	477	3.4	0.006
PPAPA1	484	3.6	n. g.
PPAPA1b	487	3.2	n. g.
PPAPA2	485	2.5	0.003
TSA/PPAPA0b	487	1.9	0.016
TSA/PPAPA1	485	1.3	n. g.
TSA/PPAPA1b	498	1.5	n. g.
TSA/PPAPA2	495	1.3	0.009

Die von den PPAPAs erreichten Quantenausbeuten sind allerdings alles andere als zufriedenstellend und für den kommerziellen Einsatz (dort sind mindestens 1% erwünscht) viel zu niedrig. Die PPAPAs lassen sich aber durch eine einfache photochemische Reaktion in entsprechende segmentierte Polyphenanthrene umwandeln (Abb. 4.3), von denen man eine bessere Leistung erwartet.

4.3 Segmentierte Polyphenanthrene

4.3.1 Thermisches Verhalten

Gemäß Abb. 4.3 wurden die segmentierten Polyphenanthrene PP0b (Phenanthren-Anteil 62.5%) und PP1b (Phenanthren-Anteil 87.5%) synthetisiert. Auch sie müssen genügend hohe Zersetzungs- und Glastemperaturen besitzen, um in LEDs eingesetzt werden zu können. Wie aus Tab. 4.5 ersichtlich ist, erfüllen die beiden segmentierten Polyphenanthrene diese Kriterien. Dabei sind diese Werte im Vergleich zu den analogen PPAPAs nur geringfügig zu kleineren Temperaturen verschoben.

Tab. 4.5: *Thermisches Verhalten der Polyphenanthrene*

Polymer	5%iger Abbau [°C]	T _g [°C]
PP0b	420	188
PP1b	423	187

4.3.2 Optische Untersuchungen

Die Absorptions- und Photolumineszenzspektren sind in Abb. 4.18 dargestellt. Ihre Maxima sind in Tab. 4.6 zusammengefaßt. Sowohl in der Absorption als auch in der Emission haben sich die Maxima nur um wenige Nanometer im Vergleich zu den analogen PPAPA-Verbindungen verschoben. Dies entspricht den Erwartungen, da beide Substanzklassen ein ausgedehntes π -System besitzen und eng miteinander verwandt sind. Da die Polyphenanthrene durch eine zusätzliche Synthesestufe direkt aus den PPAPAs hervorgegangen sind, besitzen sie somit eventuelle gleiche Verunreinigungen sowie gleich große Blöcke an konjugierten und nicht konjugierten Einheiten in derselben Anordnung. All diese Faktoren haben natürlich bei den betrachteten Substanzen denselben Einfluß auf optische und elektronische Eigenschaften.

Tab. 4.6: *Optische Eigenschaften der Polyphenanthrene*

Polymer	λ_{\max} [nm] Absorption	λ_{\max} [nm] Photolumineszenz
PP0b	379	485
PP1b	373	494

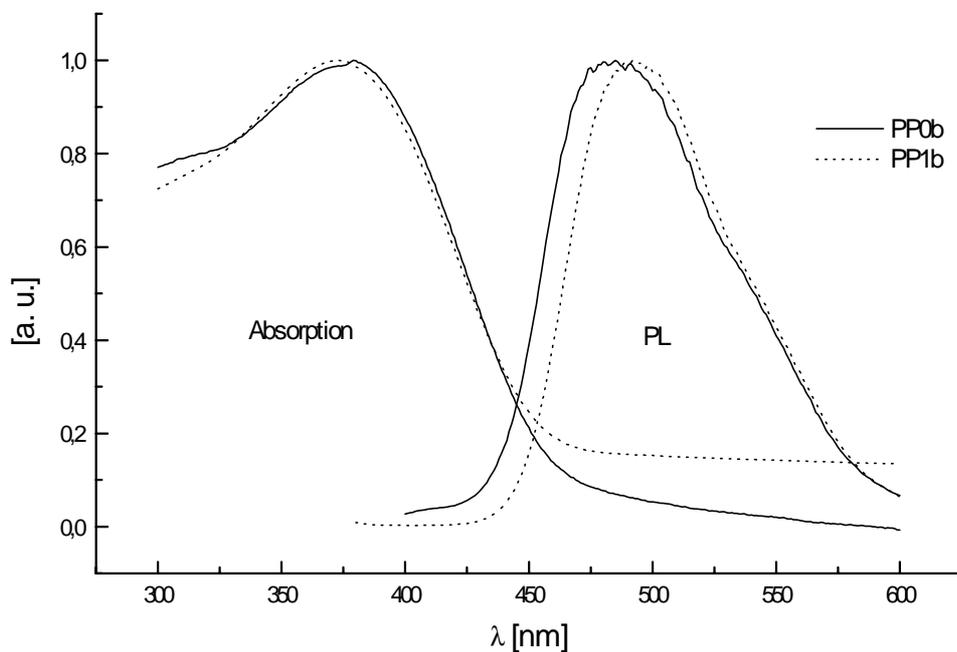


Abb. 4.18 *Absorptions- und Photolumineszenzspektren der Polyphenanthrene*

4.3.3 Cyclovoltammetrie

Es wurden auf die gleiche Weise wie für die PPAPAs Filme der Verbindungen auf Glaskohlenstoffelektroden hergestellt und im cyclovoltammetrischen Experiment untersucht. Die Filme ergeben ähnliche irreversible Cyclovoltammogramme wie ihre analogen PPAPAs. In Abb. 4.19 ist exemplarisch die Oxidation von PP0b dargestellt.

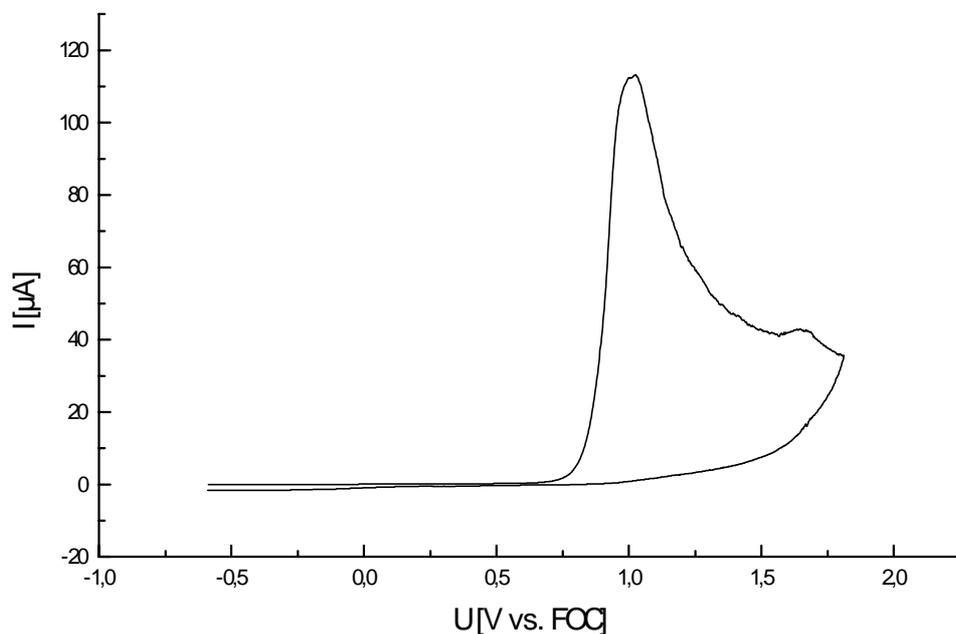


Abb. 4.19: Cyclovoltammogramm von PP0b als Film auf Glaskohlenstoffelektrode

Die Auswertung der Cyclovoltammogramme führt zu den in Tab. 4.7 aufgelisteten Werten.

Tab. 4.7: Halbstufenpotentiale und HOMO-/LUMO-Lagen der Polyphenanthrene

Substanz	$E_{1/2}$ (Ox) [V vs. FOC]	$E_{1/2}$ (Red) [V vs. FOC]	HOMO [eV vs. Vakuum]	LUMO [eV vs. Vakuum]
PP0b	0.85	-2.24	-5.65	-2.56
PP1b	0.82	-2.26	-5.62	-2.54

Auch in ihren Redoxpotentialen und damit ihren HOMO-/LUMO-Lagen sind die Polyphenanthrene von den PPAPAs kaum zu unterscheiden. Nach den hier berechneten Werten unterscheiden sich die Bandlücken E_g der PPAPA- und analogen PP-Verbindungen nur um 0.1eV. Daß die Bandlücken der Polyphenanthrene um diesen geringen Betrag kleiner sind, läßt sich durch das größere π -Ringsystem der

segmentierten Polyphenanthrene erklären. Das in Abb. 4.13 für die PPAPAs dargestellte Energieniveauschema läßt sich aber gleichermaßen für die Polyphenanthrene anwenden. Ebenso gelten die Überlegungen, daß eine zusätzliche Lochleiterschicht die Einsatzfeldstärke erniedrigen und die Quantenausbeute erhöhen sollte. An Mono- und Zweischicht-LEDs wird dies im nächsten Abschnitt überprüft.

4.3.4 Verwendung in LEDs

Zur Charakterisierung der LEDs wurden Elektrolumineszenzspektren und Kennlinien aufgenommen sowie die Quantenausbeuten gemessen.

Die Elektrolumineszenzspektren von PP0b in einer Monoschicht- und einer Zweischicht-LED sind in Abb. 4.20 dargestellt. Die Verwendung einer zusätzlichen lochleitenden Schicht aus TSA/Polystyrol (1:10) führt zu einer geringfügigen Verschiebung des Elektrolumineszenzmaximums zu kleineren Wellenlängen. Dabei ist auffällig, daß die Zweischicht-LED ein breiteres Spektrum als die Monoschicht-LED besitzt. Die LEDs emittieren erwartungsgemäß blaugrünes Licht wie die analogen PPAPAs.

Die in Abb. 4.21 dargestellten Kennlinien für eine Monoschicht- und Zweischicht-LED mit PP0b als Emitter verdeutlichen noch einmal den positiven Einfluß des TSA auf die Einsatzfeldstärke. Durch die Verwendung von TSA konnte die Einsatzfeldstärke der LEDs um etwa 30% reduziert werden. Außerdem setzt der Stromfluß bei den Polyphenanthrenen bei einer Feldstärke ein, die im Vergleich zu den PPAPAs um den Faktor drei geringer ist. Dies ist eine ausgezeichnete Verbesserung und führt zu den gewünschten niedrigeren Betriebsspannungen bei Verwendung dieser Substanzen in organischen LEDs.

Auch die Quantenausbeuten der segmentierten Polyphenanthrene besitzen gegenüber den analogen PPAPAs höhere Werte. Eine zusätzliche Lochleiterschicht mit TSA/PS (1:10) erhöht die Effizienzen erwartungsgemäß. Die Quantenausbeuten der Polyphenanthrene sind zwar größer als die der PPAPAs, aber nicht in dem Maße wie es

für den kommerziellen Einsatz nötig wäre. Vor allen Dingen sind sie aufgrund der zuvor schon erwähnten Meßungenauigkeit mit Vorsicht zu beurteilen. Um die exakten Quantenausbeuten zu messen und diese quantitativ besser beurteilen zu können, sollten die LEDs in der Zukunft in einem Reinraum hergestellt werden, um mögliche nichtstrahlende Kanäle durch Verunreinigungen mit Staubpartikeln von vornherein auszuschließen. Die anschließenden Messungen sollten in einer Inert-Atmosphäre (z. B. Argon) ausgeführt werden, um Reaktionen des aktiven Materials mit Luft-Sauerstoff zu verhindern. Erfahrungsgemäß nimmt die Intensität der Elektrolumineszenz bei Betrieb der LEDs an der Luft viel schneller ab als in einer Inert-Atmosphäre. Um dieser Degradierung vorzubeugen, sollten die organischen LEDs für den kommerziellen Einsatz luftdicht verkapselt werden.

Die charakteristischen Größen für PPAPA- und PP-LEDs sind zum besseren Vergleich in Tab. 4.8 zusammengefaßt.

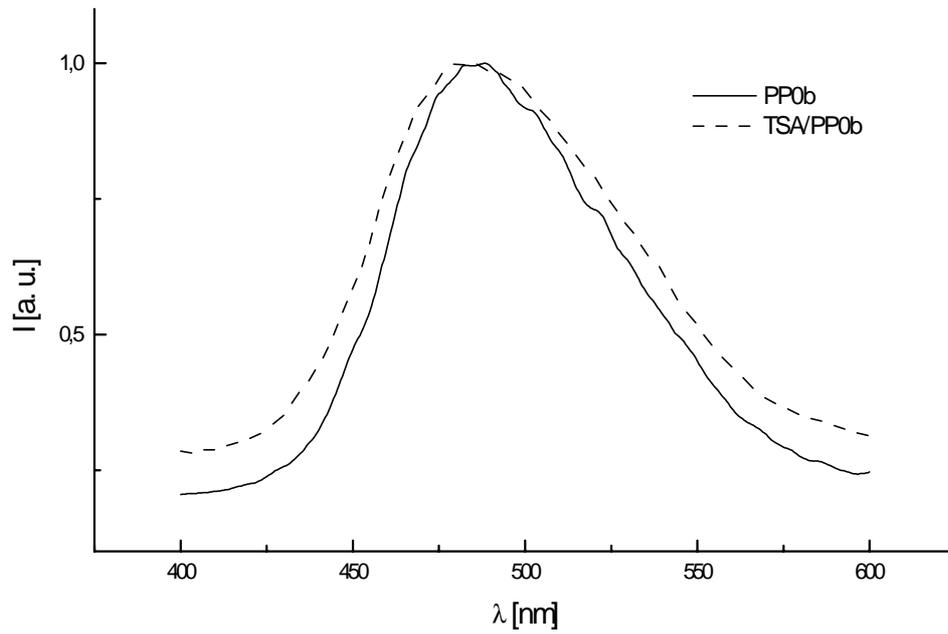


Abb. 4.20: Elektrolumineszenz der Monoschicht- und Zweischicht-LEDs

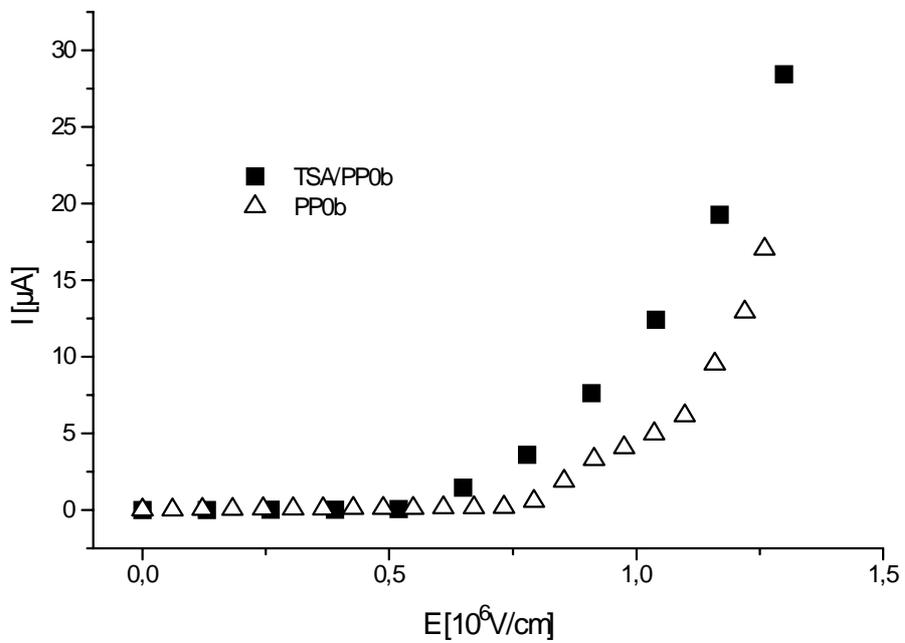


Abb. 4.21: Kennlinien der Monoschicht- und Zweischicht-LEDs

Tab. 4.8: *Charakteristische Meßgrößen der LEDs*

EL: Elektrolumineszenz; E_{onset} : Einsatzfeldstärke; n. g.: nicht gemessen

System	EL λ_{max} [nm]	E_{onset} [10^6 V/cm]	Quantenausbeute [%]
PP0b	489	0.97	0.011
PP1b	487	0.92	0.013
TSA/PP0b	481	0.67	0.034
TSA/PP1b	483	0.74	0.028
PPAPA0b	477	3.4	0.006
PPAPA1	484	3.6	n. g.
PPAPA1b	487	3.2	n. g.
PPAPA2	485	2.5	0.003
TSA/PPAPA0b	487	1.9	0.016
TSA/PPAPA1	485	1.3	n. g.
TSA/PPAPA1b	498	1.5	n. g.
TSA/PPAPA2	495	1.3	0.009

5 Zusammenfassung

Seit Beginn dieses Jahrzehnts wird intensiv an der Herstellung und Anwendung von organischen Leuchtdioden geforscht. Ihre Vorteile gegenüber anorganischen Leuchtdioden sind ihre Biegsamkeit und die Möglichkeit, sie großflächig herzustellen, was bedeutsam für die Display-Technologie ist. Zusätzlich läßt sich durch geeignete Systemwahl die Lichtemission über den gesamten sichtbaren Spektralbereich variieren. Organische Leuchtdioden könnten daher schon bald technologischer Grundbaustein neuer flexibler Flachbildschirme sein.

Die meisten bisher bekannten elektrolumineszierenden Materialien erfüllen allerdings noch nicht die Anforderungen, die für einen kommerziellen Einsatz in organischen Leuchtdioden zu erfüllen sind – nämlich hohe Quantenausbeuten und eine Lebensdauer von mindestens 10000 Stunden bei einer möglichst geringen Betriebsspannung. In dieser Arbeit wurden daher zwei unterschiedlich strukturierte Systeme untersucht, die zu einer Verbesserung von Quantenausbeute und Einsatzfeldstärke (bzw. Betriebsspannung) von organischen LEDs führen sollen:

1. Diskotische Flüssigkristalle
2. Segmentierte Poly(arylenvinylene) und analoge Polyphenanthrene

Diskotische Flüssigkristalle sind bekannt für ihre hohe Ladungsträgerbeweglichkeit entlang ihrer Kolumnen, die durch die hohe supramolekulare Ordnung ohne Ausbildung von Korngrenzen erklärt wird. Es wurde festgestellt, daß die untersuchten diskotischen Triphenylenderivate sich besonders gut als lochleitende Materialien eignen. Die Injektion von positiven Ladungsträgern wird dabei durch den Elektronenreichtum der Triphenylengerüste erleichtert. Die Variation eines lateralen asymmetrischen Substituenten konnte darauf keinen Einfluß nehmen, da sich die energetische Lage des HOMOs nicht veränderte. Allerdings haben diese unterschiedlichen Substituenten je nach ihrer elektronischen Natur sehr wohl Einfluß auf das LUMO. Jedoch zeigten die Untersuchungen, daß die Energiebarriere für Löcher bei allen Derivaten den gleichen Wert besitzt und kleiner als die Barriere für Elektronen ist. Damit sind bei allen

Verbindungen Löcher die Majoritätsladungsträger. Mit dieser Erkenntnis würde man nun für alle diskotischen Verbindungen die gleiche Einsatzfeldstärke erwarten. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß diese stark variiert. Dies ist auf die unterschiedlich geordneten Mesophasen zurückzuführen, die vor allen Dingen von den unterschiedlichen lateralen Substituenten beeinflußt werden. Das bedeutet, daß mit einer höheren Ordnung nicht nur die Ladungsträgerbeweglichkeit erhöht wird, sondern auch die Einsatzfeldstärke erniedrigt wird. Die Einführung unterschiedlicher lateraler Substituenten macht also sehr wohl Sinn, da sie die Ausbildung der Mesophasen entscheidend beeinflussen und damit auch die Kennlinien. Insgesamt kann man auf Grund der Ausbildung von geordneten Strukturen und Orientierung diskotischer Systeme mit diesen wesentlich geringere Einsatzfeldstärken realisieren als mit amorphen Materialien.

Eine weitere Möglichkeit, die Diskoten elektronisch zu modifizieren wurde durch das Einmischen von Elektronenakzeptoren realisiert. Auf diese Weise bildeten sich Charge Transfer Komplexe, bei denen die Diskoten als Elektronendonatoren fungierten. Aus den Absorptionsspektren läßt sich die Charge Transfer Energie aufgrund der breiten unstrukturierten CT-Bande nicht ermitteln. Die Cyclovoltammetrie hingegen erwies sich als hervorragende Methode, die Charge Transfer Energie genau zu bestimmen. Dabei genügt es, Cyclovoltammogramme von den Einzelkomponenten der Komplexe zu erstellen und aus den gemessenen Redoxpotentialen die CT-Energie zu berechnen.

Segmentierte Poly(arylenvinylene) bestehen aus konjugierten und nicht konjugierten Segmenten. Die in dieser Arbeit untersuchten PPAPAs besitzen aufgrund ihrer flexiblen, nicht konjugierten Einheiten eine höhere Löslichkeit als ihre vollständig konjugierten Analogen und sind daher besser zu verarbeiten. Die Beweglichkeit von Exzitonen auf der Kette ist durch die Unterbrechung der Konjugation eingeschränkt. Damit soll das Wandern zu „Quenching Sites“ unterbunden werden und die Quantenausbeute erhöht werden. Optische Untersuchungen ergaben, daß es sich bei den PPAPAs um Blockcopolymere handelt. Damit unterscheiden sich die segmentierten Verbindungen nur in der Länge ihrer nicht konjugierten, flexiblen Kettenteile; daher sind sie in ihren elektronischen Eigenschaften sehr ähnlich. Bei der Messung der Photolumineszenz in Lösung emittieren die segmentierten Verbindungen mit viel größerer Intensität als die vollständig konjugierte, analoge Substanz.

Cyclovoltammetrische Messungen zeigten, daß Löcher die Majoritätsladungsträger sind und daß mit einer zusätzlichen Schicht aus Trisilbenamin (TSA) in Polystyrol geringere Einsatzfeldstärken zu erwarten sind. Die anschließende Charakterisierung der LEDs bestätigte diese Voraussagen. Dabei wurde durch die Verwendung von TSA als Lochleiter die Einsatzfeldstärken etwa halbiert. Sie liegen dann in der Größenordnung von $1.5 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$. Die Quantenausbeuten der segmentierten Verbindungen sind um den Faktor drei größer als bei der vollständig konjugierten Verbindung. Dies zeigt, daß das Prinzip der Segmentierung funktioniert.

Allerdings sind die Quantenausbeuten für einen kommerziellen Einsatz zu gering. Daher wurden zwei der segmentierten PPAPAs durch eine einfache chemische Reaktion zu den analogen Polyphenanthrenen umgewandelt, von denen man sich höhere Quantenausbeuten verspricht. Durch die Cyclovoltammetrie konnte gezeigt werden, daß sich ihre HOMO/LUMO-Lagen nur geringfügig von denen der PPAPAs unterscheiden. Trotzdem besitzen sie wesentlich niedrigere Einsatzfeldstärken, was eventuell auf die Aromatizität des Phenanthrens zurückzuführen ist. Ebenso liegen die Quantenausbeuten um das 2.5fache höher. Dies scheint zunächst ein erfreuliches Ergebnis, wird aber durch die Tatsache getrübt, daß die Quantenausbeuten für den kommerziellen Einsatz immer noch zu gering sind.

Abschließend sei bemerkt, daß die Herstellung der LEDs unter Reinraumbedingungen und der Betrieb unter Ausschluß von Luftsauerstoff viel bessere Quantenausbeuten erwarten läßt. In der Zukunft sollten die betrachteten Systeme unter diesen Bedingungen noch mal in Augenschein genommen werden.

6 Anhang

6.1 Literaturverzeichnis

- Adam 93: D. Adam, F. Class, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, K. Siemensmeyer; *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 457
- Adam 94: D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häußling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer; *Nature* **1994**, 371, 141
- Albrecht 95: U. Albrecht, H. Bässler; *Chem Phys.* **1995**, 199, 207
- Atkins 90: P. W: Atkins; „*Physikalische Chemie*“, Verlag Chemie, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 2. korrigierter Nachdruck der 1. Auflage **1990**
- Baehr 90: C. Baehr, M Ebert, G. Frick, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, R. Wüstefeld; „*Integration of fundamental science and technology*“, P. Leemstra Ed. **1990**, 5, 197
- Bard 80: A. J. Bard, L. Faulkner; „*Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*“, Wiley, New York **1980**
- Bässler 93: H. Bässler; *Phys. Stat. Sol. (b)* **1993**, 175, 15
- Bechgaard 72: K. Bechgaard, V. D. Parker; *Journ. Am. Chem. Soc.* **1972**, 4749
- Bengs 90: H. Bengs, M. Ebert, D. Karthaus, B. Kohne, K. Praefke, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, R. Wüstefeld; *Adv. Mater.* **1990**, 2, 141
- Blodgett 35: K. B. Blodgett; *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 1007
- Bohnen 91: A. Bohnen, W. Heitz, K. Müller, H.-J. Röder, R. Schenk; *Makromol Chem.* **1991**, 192, 1679
- Bolden 98: N. Bolden, B. Movaghar; „*Handbook of Liquid Crystals*“, Vol. 23, Wiley, Weinheim, New York **1998**
- Bornside 87: D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven; *Soc. Imaging Sci. Tech.* **1987**, 13, 122
- Bradley 93: D. D. C. Bradley; *Synth. Met.* **1993**, 54, 401

- Braun 94: D. Braun, E. G. J. Staring, R. C. J. E. Demandt, G. L. J. Rikken, Y. A. R. R. Kessener, A. J. H. Venhuizen; *Synth. Met.* **1994**, 66, 75
- Bredas 83: J. L. Bredas, R. Silby, D. S. Boudreux, R. Rot; *Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6555
- Brown 93: A. R. Brown, K. Pichler, N. C. Greenham, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes; *Chem. Phys. Letters* **1993**, 210, 61
- Burn 92: P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer; *Nature* **1992**, 356, 47
- Burroughes 90: J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes; *Nature* **1990**, 347, 539
- Cervini 97: R. Cervini, X.-C. Li, G. W. C. Spencer, A. B. Holmes, S. C. Moratti, R. H. Friend, *Synth. Met.* **1997**, 84, 359
- Chandrasekhar 77: S. Chandrasekhar, B. K. Sadashva, K. A. Suresh; *Pramana* **1977**, 9, 471
- Chandrasekhar 90: S. Chandrasekhar, G. S. Ranganath; *Rep. Prog. Phys.* **1990**, 53, 57
- Christ 97: T. Christ, B. Glösen, A. Greiner, A. Kettner, R. Sander, V. Stümpflein, V. Tsukruk, J. H. Wendorff; *Adv. Mater.* **1997**, 9, 48
- Christen 88: H. R. Christen, F. Vögtle; „*Organische Chemie - Von den Grundlagen zur Forschung*“, Bd. 1, Salle und Sauerländer Verlag, Frankfurt a. M. **1988**
- Cumpston 96: B. H. Cumpston, K. F. Jensen; *Trends in Polymer Science* **1996**, 4, 151
- de Jeu 79: W. H. de Jeu; „*Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*“, Gordon Breach Sci. Publ., New York **1979**
- Deußen 96: M. Deußen, P. Haring Bolivar, G. Wegmann, H. Kurz, H. Bäessler; *Chem. Phys.* **1996**, 207, 147
- Deußen 97: M. Deußen, H. Bäessler; *Chemie in unserer Zeit* **1997**, 31, 76
- Dietrich 90: M. Dietrich, J. Heinze; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5142
- Fontes 88: E. Fontes, P. A. Heiney, W. H. de Jeu; *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 61, 1202

- Glüsen 96: B. Glüsen, W. Heitz, A. Kettner, J. H. Wendorff; *Liquid Crystals* **1996**, 20, 627
- Gmeiner 90: J. Gmeiner, T. Vogtmann, W. Schmid, R. Dankesreiter, J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes; *Nature* **1990**, 347, 539
- Greiner 93: A. Greiner, P. Hesemann, J. M. Oberski; *Am. Chem. Soc., Polymer Prep.* **1993**, 34, 176
- Grimme 95: J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, U. Scherf; *Adv. Mater.* **1995**, 7, 292
- Heinze 84: J. Heinze; *Angew. Chemie* **1984**, 96, 823
- Herrmann-Schönherr 86: O. Herrmann-Schönherr, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, P. Tschirner; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1986**, 7, 791
- Hesemann 95: P. Hesemann, H. Vestweber, J. Pommerehne, R. F. Mahrt, A. Greiner; *Adv. Mater.* **1995**, 7, 388
- Hoffmann 77: M. Hoffmann, H. Krämer, R. Kuhn; „*Polymeranalytik*“, Bd. 2, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1977**
- Kettner 98: A. Kettner; Dissertation „*Struktur-Eigenschaftsbeziehungen neuer diskotischer Triphenylenderivate*“, Universität Marburg **1998**
- Khramtchenkov 96: D. V. Khramtchenkov, H. Bässler, V. I. Arkhipov; *J. Appl. Phys.* **1996**, 79, 9283
- Langmuir 39: J. Langmuir; *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1939**, 170, 15
- Lee 95: J.-K. Lee, R. R. Schrock, D. R. Baigent, R. H. Friend; *Macromolecules* **1995**, 28, 1966
- Leising 93: G. Leising; *Phys. Blätter* **1993**, 49, 510
- Loutfy 84: R. O. Loutfy, C. K. Hsiao, B. S. Ong, B. Keoshkerian; *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 1877
- Meyerhofer 78: D. Meyerhofer; *Journ. Appl. Phys.* **1978**, 49, 3993
- Pommerehne 95: J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R.-F.-Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub; *Adv. Mater.* **1995**, 7, 551
- Ringsdorf 91: H. Ringsdorf, I. Voigt-Martin, J. H. Wendorff, R. Wüstefeld, R. Zentel; „*Chemistry and Physics of Macromolecules*“, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg **1991**

- Schäfer 96: O. Schäfer; Dissertation „*Synthese, Struktur-Eigenschaftsbeziehungen und polymeranaloge Umsetzungen Poly(p-xylylenen)*“
- Shriver 92: D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford; „*Anorganische Chemie*“, VCH, Weinheim **1992**
- Simmerer 96: J. Simmerer, B. Glösen, W. Paulus, A. Kettner, P. Schuhmacher, D. Adam, K. H. Etzbach, K. Siemensmeyer, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, D. Haarer; *Adv. Mater.* **1996**, 8, 815
- Stümpflen 97: V. Stümpflen; Dissertation „*Organische Leuchtdioden aus strukturierten Guest-Host-Systemen*“, Universität Marburg **1997**
- Vaubel 71: G. Vaubel, H. Bässler, D. Möbius; *Chem Phys. Lett.* **1971**, 10, 334
- Vestweber 92: H. Vestweber, A. Greiner, U. Lemmer, R. F. Mahrt, R. Richert, W. Heitz, H. Bässler; *Adv. Mater.* **1992**, 4, 661
- Vestweber 93: H. Vestweber, J. Oberski, A. Greiner, W. Heitz, R. F. Mahrt, H. Bässler; *Adv. Mater.* **1993**, 2, 197
- Vetter 61: K. J. Vetter; „*Elektrochemische Kinetik*“, Springer-Verlag, Berlin **961**
- Washo 77: B. D. Washo; *IBM Journal Res. Develop.* **1977**, 21, 190
- Wedler 87: G. Wedler; „*Lehrbuch der physikalischen Chemie*“, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 3. Auflage **1987**
- Yang 93a: Z. Yang, I. Sokolik, F. E. Karasz; *Macromolecules* **1993**, 26, 1188
- Yang 93b: Z. Yang, F. E. Karasz, H. J. Greise; *Macromolecules* **1993**, 26, 6570
- Zimmermann 85: H. Zimmermann, P. Poupko, Z. Luz, J. Billard; *Z. Naturforschung* **1985**, 40a, 149

6.2 Eidesstattliche Erklärung

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

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

Bad Camberg, 27.01.1999

6.3 Danksagung

Herrn Professor Dr. J. H. Wendorff danke ich für die interessante Themenstellung zu dieser Arbeit und den großzügigen Freiraum, den er mir bei der Bearbeitung gelassen hat.

Herrn Professor Dr. W. Heitz danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Dr. A. Thünemann, Dr. K. H. Lochhaas und Dirk Ruppelt vom Max-Planck-Institut Berlin-Teltow danke ich für die Möglichkeit, ihre Gerätschaften für Elektrolumineszenz-Messungen zu nutzen.

Dem Arbeitskreis von Professor Dr. H. Bässler danke ich für die Bereitstellung der Geräte zur Messung von Kennlinien und Quantenausbeuten.

Dr. A. Kettner, Dr. O. Schäfer und Friedel Brink-Spalink danke ich für die freundliche Überlassung der Substanzen. Dem Arbeitskreis von Professor Dr. W. Heitz danke ich zusätzlich für die Versorgung mit trockenem THF.

Dr. Sylvia Janietz danke ich für die vielen hilfreichen Tips auf dem Gebiet der Cyclovoltammetrie an Filmen.

Wyneken Fimmen danke ich für die Absorptionsspektren der Charge Transfer Komplexe.

Fenna Geffarth danke ich für die vielen anregenden Diskussionen und dem bestmöglichen Arbeitsklima, wenn dieses für sie auch häufig „unterkühlt“ war.

Den beiden Streithähnen Volker Stümpflen und Georg Lüssem danke ich für die wenigen aber äußerst hitzigen Diskussionen, die mich häufig in einem fassungslosen Zustand zurückließen.

Den Leuten aus dem Weinseminar (Fenna, Matthias, Ilka, Woodstock) danke ich für die netten feuchtfröhlichen Abende und die interessanten Diskussionen zum Thema „Wein“.

Ein herzliches Dankeschön an Chef H.-J. Gröppel und Oma Heidi für die stete und langjährige Bereitschaft, mich jederzeit spontan bei ihnen arbeiten zu lassen, wenn ich Geld für den nächsten Amerika-Trip brauchte.

Besonderer Dank gilt meiner „kleinen“ griechischen Familie, meinen amerikanischen Freunden und meinen Eltern sowie Geschwistern, die mich über die Jahre hinweg unterstützt haben und mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

Das größte und herzlichste Dankeschön gebührt meiner Frau Wassiliki, ohne die diese Arbeit niemals zustande gekommen wäre.