

Molekular strukturierte organische Leuchtdioden, aufgebaut aus LB-Systemen

Dissertation

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

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Daniela B. Spohn

aus Wendlingen

Marburg/Lahn 1998

Vom Fachbereich Chemie der Philipps–Universität Marburg
als Dissertation angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. J.H.Wendorff
Zweitgutachter: Dr. A.Greiner

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Aufbau organischer Leuchtdioden	9
3	Funktion organischer Leuchtdioden	10
3.1	Ladungsträgerinjektion.....	11
3.2	Ladungsträgertransport.....	12
3.3	Die Rekombination der Ladungsträger.....	12
3.4	Mehrschichtanordnungen der organischen Leuchtdioden.....	12
4	Experimentelle Methoden	14
4.1	Monofilme und Monoschichten.....	14
4.2	Charakterisierung der Monofilme durch ihre Phasen.....	15
4.3	Präparation der Monofilme.....	19
4.4	Schub/Flächen–Isothermen.....	19
4.5	Das Grenzflächenpotential.....	20
4.6	Präparation übertragener Monoschichten.....	24
4.7	UV/VIS–Spektroskopie.....	25
4.8	Fluoreszenz– bzw. Elektrolumineszenz–Spektroskopie.....	27
4.9	Brewster–Winkel–Mikroskopie.....	28
4.10	Strom/Spannungs–Kennlinien.....	32
5.	Substanzen und ihre Eigenschaften	33
5.1.	Das Chromophor Tristilbenamin (TSA).....	33
5.2.	Die Matrixmoleküle Arachinsäuremethylester, Eicosylamin und Oktadekan.....	36
5.3.	Der Lochleiter Pivaloat.....	37
5.4.	Das elektronenleitende Polymer FQP.....	40

5.5	Übertragungsexperimente und ihre Vorbereitung.....	41
5.5.1	Eicosylamin und TSA/Eicosylamin.....	41
5.5.2	TSA/Oktadekan.....	41
5.5.3	Arachinsäuremethylester, TSA/AME und FQP/AME.....	41
5.5.4	Pivaloat.....	42
6.	Monolayer der verwendeten Materialien	43
6.1	Die Rekombinationsschichten.....	43
6.1.1	"Monolayer" aus TSA.....	43
6.1.2	Monolayer einer TSA/AME-Mischung:.....	49
6.1.3.	Monolayer einer Mischung von TSA mit Eicosylamin:.....	52
6.1.4.	Monolayer einer Mischung aus TSA mit Oktadekan.....	55
6.2.	Loch- und Elektronenleiter als LB-Schichten.....	62
6.2.1.	Pivaloat als "Monolayer".....	62
6.2.2	Der Elektronenleiter FQP als Monolayer.....	69
6.3	Zusammenfassung der Monolayer-Betrachtung.....	75
7.	Spektroskopische Eigenschaften der übertragenen Schichten	77
7.1.	2-Schicht-Systeme.....	77
7.1.1.	Absorptionsspektren übertragener TSA/Eicosylamin-Schichten.....	77
7.1.2.	Vergleich der Absorptionsspektren unterschiedlicher Schichtdicken.....	79
7.1.3.	Fluoreszenzspektren von 2 Schichten TSA/Eicosylamin.....	82
7.1.4.	2-Schichtsysteme mit unterschiedlichen Matrices.....	83
8.	Präparation von Mehrschicht-Leuchtdioden	88
8.1.	Aufbau und Charakteristika von 2-Schicht-Leuchtdioden.....	89
8.1.1.	Übertragung der Chromophor-Schicht der Leuchtdioden.....	89
8.2.	Charakteristika der 2-Schicht-Leuchtdioden.....	90
8.2.1.	Fluoreszenzverschiebung bei unterschiedlichen Schichtdicken.....	90
8.2.2.	Vergleich von Photo- und Elektrolumineszenz im 2-Schicht-System.....	91
8.2.3.	Zeitlicher Abfall der Elektrolumineszenz-Intensität in der Zweischicht-Diode....	92
8.2.4.	Strom/Spannungscharakteristika von Zweischicht-Leuchtdioden.....	93

8.3. Präparation von 3-Schicht-Leuchtdioden.....	95
8.3.1. Dreischicht-Dioden mit TSA/Eicosylamin-Chromophorschichten.....	96
8.3.2 Photo- und Elektrolumineszenz von Dreischicht-Dioden.....	97
8.3.3 Kennlinien von Dreischicht-Dioden.....	98
8.3.4 Elektrolumineszenzspektren von Dreischicht-Leuchtdioden	100
8.4. Dreischicht-Leuchtdioden mit Pivaloat-Monoschichten.....	102
8.4.1. Brewster-Winkel-Mikroskopie an übertragenen Pivaloat-Schichten.....	104
8.5. Zusammenfassende Ergebnisse der Mehrschicht-Leuchtdioden.....	106
9. Zusammenfassung.....	109
10. Literatur.....	112

1. Einleitung

Anorganische Leuchtdioden (LED's) haben im Gegensatz zu organischen ihre technologische Anwendung schon seit einiger Zeit gefunden. Beinahe an jedem elektronischen Gerät haben anorganische Leuchtdioden ihren Einzug in das Alltagsleben gefunden. Zunehmendes Interesse fokussiert sich heutzutage auf die Herstellung großflächiger Displays, was jedoch mit anorganischen Leuchtdioden nicht möglich ist.

Die Einführung organischer Leuchtdioden gelang durch Tang et al. [1]. Die dabei verwendete Präparationsmethode der aufgedampften organischen Schichten beschränkt jedoch die Auswahl an organischen Substanzen, da sich nicht jede verdampfen lässt, ohne zu degradieren. Auch ist die Herstellung großflächiger Systeme nur mit einem enorm hohen Aufwand möglich. Bei den Aufdampfsystemen ist eine Kontrolle der Schichtdicke bis auf einen Minimalwert von 5 nm möglich [2]. Eine geringere Schichtdicke erhöht die Oberflächenrauigkeit beträchtlich und verschlechtert somit die Leuchtdioden-Eigenschaften.

Ein großer Fortschritt im Bereich organischer LED's wurde von Friend et al. [3] Ende der 80er Jahre gemacht, als die Präparation der ersten organischen Leuchtdiode auf Polymerbasis gelang. Da Polymere durch ihre mechanische Stabilität und Flexibilität eindeutige Vorteile liefern, wächst ständig das Interesse an diesen Materialien [4]. Eine Möglichkeit, Polymere für die Leuchtdioden-Anwendung zu präparieren, ist die CVD-(chemical vapor deposition) Methode, bei der Monomere auf das Substrat aufgedampft werden, um dort dann unter Polymerisation die geforderte Substanz auszubilden.

Der Vorteil der organischen Leuchtdioden, nahezu jede beliebige Farbe einzustellen, wurde unter anderem von Berggren et al. [5] mithilfe von Polymeren [6,7] umgesetzt. Unterschiedliche Farben von Leuchtdioden mit nur einem Chromophor wurden erstmals von Th.Christ et al. [8] durch Dotierung des Chromophors in unterschiedlichen Polymermatrizes erfolgreich umgesetzt.

Wichtige Fragestellungen sind heutzutage die Erhöhung der Quanteneffizienzen, die Erniedrigung der Einsatzspannungen und die Erhöhung der Langzeitstabilität [9].

Die Motivation, Leuchtdioden mit immer geringeren Einsatzfeldstärken und höheren Lichtausbeuten aufzubauen, führte zur Herstellung von mehrschichtigen Leuchtdioden. Dadurch eröffnete sich die Möglichkeit, Lochleiter-, Chromophor- und Elektronenleiterschicht getrennt zu optimieren [10].

Der Aufbau von Mehrschichtdioden bringt bei der Präparation mit Polymeren Probleme. Die allgemein angewandte Methode des Spincoatings ist zwar bei der ersten Schicht uneingeschränkt möglich, bei jeder weiteren Schicht aber kann diese durch die Verwendung desselben Lösungsmittels wieder angelöst werden. Mithilfe von Blockcopolymeren kann dieses Problem umgangen werden [11]. In ihnen werden durch die Separierung funktioneller Bausteine

innerhalb der Polymerketten innere Grenzflächen aufgebaut, also eine Art Mehrfachschichten innerhalb der Einschichtdioden.

In meiner Arbeit beschäftigte ich mich ebenfalls mit dem Aufbau von Mehrschichtdioden. Dabei standen im besonderen folgende Ziele im Vordergrund:

1. Der Aufbau von definierten Mehrschichtsystemen
2. Kombination unterschiedlichster Materialien, z.B. niedermolekularer Lochleiter und polymerer Elektronenleiter
3. Gezielte Strukturierung bzw. Orientierung der einzelnen Schichten
4. Einstellung von Schichtdicken auf molekularem Niveau zur Ausbildung definierter Grenzflächen.

Die Grenzen der weiter oben erwähnten Methoden bestehen entweder in der Kombinationsmöglichkeit der gewünschten Materialien oder den Präparationsmethoden. Die Präparation von Schichten durch Spincoating ist zwar sowohl mit niedermolekularen als auch mit polymeren Substanzen möglich, das Aufbringen der zweiten Schicht führt jedoch meist zum Ablösen der ersten Schicht. Aufdampfschichten sind nur mit niedermolekularen Substanzen möglich, abgesehen von der CVD-Methode [12], bei der man jedoch bei der Wahl der Monomere sehr eingeschränkt ist. Abgesehen davon steigt die Oberflächenrauigkeit mit abnehmender Schichtdicke, wodurch der Aufbau von definierten Grenzflächen nicht möglich ist.

Zu 1)

Zum Aufbau von organischen Mehrschichtdioden eignet sich sowohl die Methode der Aufdampfschichten als auch die der Langmuir-Blodgett(LB)-Übertragung [13–16] von monomolekularen Schichten. Die in dieser Arbeit präparierten Leuchtdioden wurden mit der LB-Technik hergestellt. Der Grund hierfür ist der Aufbau von definierten zweidimensionalen Grenzflächen und die geringe Oberflächenrauigkeit durch monomolekulare Schichtsysteme. Ebenso ist es möglich, innerhalb dieser Monolayer eine Orientierung der Moleküle zu steuern und den molekularen Aufbau gezielt zu beeinflussen.

Zu 2)

Mithilfe der LB-Methode können sowohl niedermolekulare als auch polymere Substanzen innerhalb der Leuchtdiode kombiniert werden. Dabei steht sowohl die Trennung der einzelnen Schichten, Lochleiter-, Chromophor- und Elektronenleiterschicht als auch die mögliche Orientierung der verwendeten Materialien im Vordergrund. Der in der vorliegenden Arbeit

verwendete Lochleiter, das flüssig-kristalline Pivaloat [17], kann sowohl mithilfe der Spin-Coating-Methode als auch mit der LB-Technik präpariert werden.

Zu 3)

Die bei der LB-Technik präparierten monomolekularen Schichten bzw. dünnen Filme lassen sich sowohl durch geeignete Beeinflussung der äußeren Umstände als auch durch Einmischen geeigneter Matrixmoleküle in eine definierte Struktur bringen, die die geforderten Eigenschaften für die Leuchtdioden-Herstellung vorweisen [18]. Mithilfe der gezielten Orientierung können zum Beispiel die Ladungsträgereigenschaften der verwendeten Substanzen in die geforderte Richtung gelenkt werden.

Zu 4)

Monomolekulare Schichten, wie sie durch die LB-Technik präpariert werden können, zeigen eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit. Dies ist für die Bildung definierter innerer Grenzflächen und somit zur Bildung definierter Potentialbarrieren sehr wichtig. Damit wird eine Effizienzsteigerung, eine Erniedrigung der Einsatzfeldstärken und eine Erhöhung der Quanteneffizienzen erreicht.

Die in dieser Arbeit präparierten organischen Leuchtdioden besitzen einen Mehrschichtaufbau mit einer Lochleiter-, einer Chromophor- und einer Elektronenleiterschicht. Durch die Trennung der verschiedenen funktionalen Schichten innerhalb der Leuchtdiode sollte eine Erniedrigung der Einsatzfeldstärken und eine Erhöhung der Quanteneffizienzen erreichbar sein. Die dabei verwendeten Materialien wurden sowohl durch Spin-Coating als auch mithilfe der Langmuir-Blodgett-Technik für die Übertragung monomolekularer Schichten präpariert [13–16].

Als Lochleiterschicht wurden dabei niedermolekulare flüssigkristalline Materialien verwendet. Diese Substanzen zeichnen sich durch ihre hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten, besonders für positive Ladungsträger aus. Bisher bestand ihre Anwendung deshalb im Bereich der Photoleitung [19]. Die Lochleiterschicht wurde sowohl durch Spin-Coating als auch durch LB-Übertragung realisiert.

Zum Aufbringen der Rekombinationsschicht, die den Chromophor enthält, und der elektronenleitenden Polymerschicht wurde die LB-Technik angewendet. Mit ihrer Hilfe können monomolekulare Schichten zunächst an der Wasseroberfläche präpariert und anschließend auf feste Substrate übertragen werden. Der entscheidende Vorteil ist die geringe Schichtdicke und die minimale Oberflächenrauigkeit. Außerdem können definierte Schichtstrukturen innerhalb der monomolekularen Schicht ausgebildet werden. Die so erstellten Schichtsysteme zeichnen

sich unter anderem durch die Ausbildung definierter Grenzflächen aus. Mithilfe dieser Technik ist es möglich, variable Kombinationen von Schichten aus niedermolekularen Materialien und polymeren Substanzen innerhalb eines Mehrschichtsystems zu verwirklichen.

Die Dicke dieser Schichten bewegt sich auf molekularem Niveau. Sie beträgt z.B. für einen Monolayer aus Eicosylamin, das unter anderem in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, 2,5 nm. Durch Übertragen mehrerer Schichten, die eventuell durch Zwischenschichten getrennt werden, können Systeme von einer monomolekularen Schicht bis zu mehreren Hundert aufgebaut werden. Pionierarbeit dieser Methode haben I.Langmuir und K.Blodgett schon in den 30er Jahren geleistet [15].

Der erste Teil der Arbeit befaßt sich mit der Charakterisierung der unterschiedlichen Schichten an der Wasseroberfläche und den Übertragungseigenschaften auf feste Substrate. Die an der Wasseroberfläche präparierten Monolayer werden meist durch amphiphile Moleküle aufgebaut, die durch ihren hydrophilen Teil an der Oberfläche verankert sind [13–16]. Dies induziert eine zweidimensionale Ordnung, die durch zahlreiche äußere wie innere Einflüsse modifiziert werden kann. Auch die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen, welche keine oberflächenaktiven Eigenschaften aufweisen, konnten durch geeignetes Einmischen amphiphiler Substanzen als Monolayer präpariert werden. Dabei wurde der Einfluß unterschiedlichster Matrices auf die Eigenschaften der monomolekularen Schichten untersucht.

Die Charakterisierung der Monolayer erfolgt mithilfe von Schub/Flächen–Isotherme [20,21]. Die Änderung der Oberflächenspannung relativ zur reinen Wasseroberfläche ist dabei die Messgröße. Weitere Informationen erhält man durch Messung des Oberflächenpotentials [22,23] sowie durch Aufnahmen mit dem Brewster–Winkel–Mikroskop [24,25].

Im zweiten Teil der Arbeit werden die übertragenen Schichten mithilfe spektroskopischer Methoden charakterisiert.

Dabei liefern die UV/VIS–Spektroskopie [26,27] an übertragenen Schichten ebenso wie die Brewster–Winkel–Mikroskopie und die Fluoreszenzspektroskopie [28] wertvolle Hinweise über die Orientierung der Chromophore und deren Übertragungseigenschaften. Aus den Fluoreszenzspektren der übertragenen Schichten kann man dann auf das Emissionsverhalten der präparierten Leuchtdioden schließen.

Die Charakterisierung der Leuchtdioden erfolgt mithilfe von Kennlinien–Aufzeichnungen und spektroskopischen Methoden wie Photo– und Elektrolumineszenz [29]. Es werden unterschiedlich aufgebaute Diodensysteme verglichen, um den Einfluß der Ordnung in den monomolekularen Schichten festzustellen. Betrachtet wurden Zwei– und Dreischicht–Dioden mit unterschiedlichen Chromophor/Matrix–Mischungen und unterschiedlichsten Schichtdicken. Auf den Einfluß der Orientierung der Schichtsysteme auf die Diodencharakteristik wurde dabei besonderen Wert gelegt.

2. Aufbau organischer Leuchtdioden

Die in dieser Arbeit hergestellten organischen Leuchtdioden besitzen einen Mehrschichtaufbau (Abb.1) [30,31]. Die einfachste Leuchtdiode besteht aus einem transparenten Material, Glas oder Polymerfolie, auf das die Anode aufgebracht ist. Geeignete anodische Substanzen sind ITO oder Gold, die eine hohe Austrittsarbeit aufweisen. Die nächste Schicht beinhaltet den organischen Emitter und ist bei Einschicht-Dioden typischerweise 100–200 nm dick. Auf diese

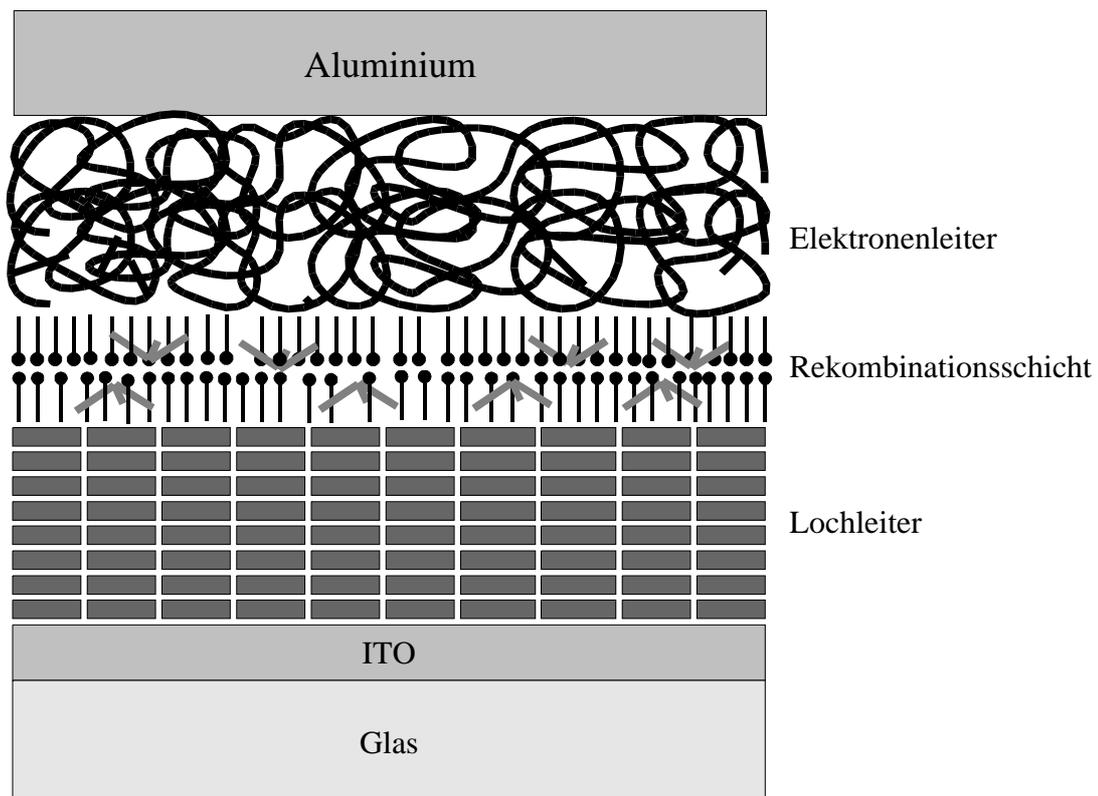


Abbildung 1 Schematischer Aufbau einer Dreischicht-Leuchtdiode

Emitterschicht wird die Kathode aufgedampft, bei der es sich um ein Metall mit möglichst geringer Austrittsarbeit handelt. Verwendet dazu werden beispielsweise Aluminium, Magnesium oder Calcium. Die oben dargestellte schematische Abbildung zeigt eine Dreischicht-Leuchtdiode. Bei einer Zweischichtdiode fehlt in der Regel die Elektronenleiterschicht, die Einschichtdiode beinhaltet nur die Emitterschicht. Legt man Spannung an die Elektroden an, so kommt es an der Grenzfläche Kathode/Emitter- bzw. Kathode/Elektronenleiterschicht zu einem Austritt von Elektronen, an der Anode werden positive Ladungsträger injiziert. Diese entgegengesetzt geladenen Ladungsträger bewegen sich unter dem Einfluß des elektrischen Felds in Richtung der jeweiligen Gegenelektrode. Die Rekombination, das Zusammentreffen zweier

entgegengesetzter Ladungen, führt zu elektronisch angeregten Zuständen in dem jeweiligen Material, die im Falle einer strahlenden Relaxation zur Elektrolumineszenz [32,33] führen.

3. Funktion organischer Leuchtdioden

Bei der Beschreibung der Elektrolumineszenz anorganischer Halbleiter wird immer von dem Bändermodell ausgegangen, in dem das energetisch niedriger liegende Valenzband im Grundzustand voll besetzt ist und das energetisch höher gelegene Leitungsband leer ist. Durch den Einfluß des elektrischen Feldes werden Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband befördert, das heißt, es werden nicht nur Elektronen in das Leitungsband injiziert, sondern auch Löcher in das Valenzband. Bei der Rekombination eines Elektrons mit einem Loch entsteht ein sogenanntes Exziton, ein angeregter Zustand des Elektron–Loch–Paares. Durch Relaxation in den Grundzustand [34] kann somit ein Photon der Energie $E = h \cdot m \cdot \lambda^{-1}$ emittiert werden, wobei E die energetische Differenz zwischen Valenz- und Leitungsband darstellt.

Das Bändermodell läßt sich näherungsweise auch auf organische Leuchtdioden übertragen [34]. Dabei geht man davon aus, daß positive Ladungsträger in das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) und negative Ladungsträger in das tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) injiziert werden. Allerdings ist die Anwendbarkeit des Bändermodells sehr eingeschränkt, da die Moleküle nicht wie im anorganischen Kristall auf festen Gitterplätzen sitzen und eine Positionsfernordnung zeigen, sondern innerhalb des Monolayers bzw. Polymers doch sehr beweglich sind. Die energetischen Zustände der Moleküle liegen deswegen mehr oder weniger nah beieinander, wodurch man nicht mehr von einer definierten Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband sprechen kann. Zur besseren Veranschaulichung wird dennoch für die Erläuterung der Elektrolumineszenz das Bändermodell herangezogen. Die Bandlücke entspricht dabei dem HOMO–LUMO–Abstand, jedoch existieren oberhalb und unterhalb der Bänderkanten noch zahlreiche Zustände, die in diesem Modell nicht berücksichtigt werden, aber in der Realität auftreten.

3.1. Ladungsträgerinjektion

Das im unteren Schema dargestellte Bändermodell für eine Einschicht-LED veranschaulicht die Problematik der Ladungsträgerinjektion. Die Überwindung der Barrierenhöhe ϕ ist dabei das entscheidende Kriterium.

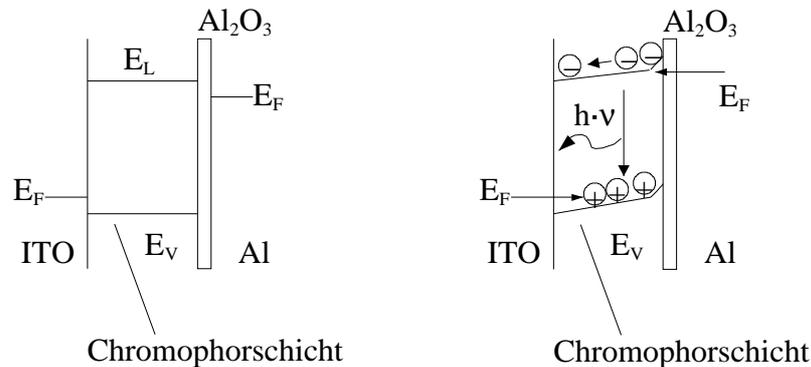


Abbildung 2 Bändermodell einer Einschicht-Leuchtdiode:

links ohne Kontakt, rechts mit Kontakt.

E_L : Niveau des Leitungsbandes;

E_V : Niveau des Valenzbandes;

E_F : Fermi-Niveau

Die Barrierenhöhe entspricht dem energetischen Abstand des Fermi-Niveaus E_F des Aluminiums und dem Niveau des Leitungsbandes E_L , beziehungsweise dem Abstand zwischen dem Fermi-Niveau des ITO E_F und dem Valenzband E_V . Unter dem Einfluß des elektrischen Feldes werden zunächst Ladungsträger aus dem Elektrodenmaterial an der energetisch günstigeren Barrierenhöhe in die Diode injiziert. Da die Barrierenhöhe auf der Anodenseite meist niedriger ist, werden zuerst Löcher injiziert. Diese wandern im elektrischen Feld in Richtung Kathode und bauen eine Raumladungszone auf. Die Kathode besteht dabei herstellungsbedingt im Falle des Al aus Al_2O_3 -Schicht [35]. Die Raumladungszone führt zu einer Beeinflussung der Bandstruktur und somit der Energieniveaus. Es kommt zu einem Verkippen der Bänder, wodurch sich das Fermi-Niveau E_F des Aluminiums und das Leitungsband-Niveau (LUMO) nähern und somit die Injektion von Elektronen erleichtert wird. Was in der obigen Abbildung nicht deutlich wird, nicht nur die Barrierenhöhe bzw. die Energieniveauunterschiede, sondern auch die Barrierenbreite ist von Bedeutung. Diese Breite ist von der Neigung der Bandgrenzen und folglich auch von der Feldstärke abhängig. Dabei verringert sich die Barrierenbreite mit steigender Feldstärke.

3.2. Ladungsträgertransport

In einer Polymermatrix findet der Ladungsträgertransport auf diskreten Energieniveaus statt, für deren Verteilung man die Form einer Gaußkurve annimmt. Geht man nun vom Bulk zu einem zweidimensionalen Gebilde, wie es in einem Monolayer vorliegt, über, so liegt eine deutlich höhere Ordnung innerhalb einer Monoschicht vor. Die Chromophore sind jedoch statistisch verteilt und nehmen ebenfalls innerhalb einer zweidimensionalen Schicht diskrete Energieniveaus ein. Die durch das elektrische Feld angeregten Transportzustände relaxieren solange, bis sie Zustände besetzen, in deren Nachbarschaft keine energetisch günstigeren Zustände existieren. Dies kann ebenfalls durch eine Gaußkurve beschrieben werden. Die eigentlichen Transportprozesse finden immer an der Stelle maximaler Zustandsdichte statt, also im Maximum der Gaußkurve [36]. Dabei hüpfen die Ladungsträger (Elektronen und Löcher) von einem Transportzustand zum nächsten. Dieser Mechanismus wird als hopping conduction[^] bezeichnet.

3.3. Die Rekombination der Ladungsträger

Treffen die injizierten Elektronen und Löcher zusammen, rekombinieren sie unter Bildung von Exzitonen [32]. Durch die Relaxation des Exzitons in den Grundzustand wird ein Photon entsprechender Energie emittiert, was als Elektrolumineszenz bezeichnet wird. Die Quantenausbeute der Elektrolumineszenz, also das Verhältnis von emittierten Photonen zu induzierten Ladungsträgern, ist als Folge der Spinstatistik maximal 25 %. Durch Anregung von Singulett-Grundzuständen entstehen angeregte Singulett- und Triplettzustände im Verhältnis 1 zu 3. Da nur die Übergänge von angeregten Singulett-Zuständen in Singulett-Grundzustände Fluoreszenz zur Folge haben und Triplett-Singulett-Übergänge im allgemeinen strahlungslos verlaufen, ist die Fluoreszenzquantenausbeute auf 25 % beschränkt. Die Quantenausbeute wird noch weiter reduziert, da sich ein Großteil der Ladungsträger durch die Diode bewegt, ohne eine Exziton, also ein Elektron-Loch-Paar zu bilden. Diese Ladungsträger werden an der jeweiligen Gegenelektrode rekombiniert. Da die Beweglichkeit der Löcher deutlich größer ist als die der Elektronen, findet diese Rekombination hauptsächlich an der Kathode statt.

3.4. Mehrschichtanordnungen der organischen Leuchtdioden

Aufgrund der höheren Beweglichkeit von Löchern liegt die Rekombinationsschicht der Einsicht-Leuchtdioden nahe der Kathode. Dies hat zur Folge, daß nichtstrahlende Rekombinationsprozesse deutlich zunehmen und dadurch die Quantenausbeute verringert wird. Dies wird durch zusätzliche innere Grenzflächen vermindert, in denen sich die Ladungsträger

ansammeln [30]. Schon eine Zweischichtanordnung mit einer inneren Grenzfläche läßt die Ladungsträger an der Grenzfläche akkumulieren. Jedoch ist eine Schicht der Träger des Chromophors, d.h. die gewünschte Rekombinationsschicht muß zugleich die Transportschicht für eine Art Ladungsträger sein. Dies schränkt eindeutig die Flexibilität im Aufbau der Zweischicht-Diode ein. Um eine optimale Leistung der Diode zu erreichen, ist es sinnvoll, die Rekombinationsschicht mit dem Chromophor durch zwei Grenzflächen von den Ladungsträgerschichten zu trennen. Diese Forderung führt zu einem Dreischicht-Aufbau, der nochmals weiter optimiert werden kann, wenn die Rekombinationsschicht möglichst dünn gehalten wird. Die folgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau von Ein-, Zwei- und Dreischicht-Leuchtdioden mit den zugehörigen Energieniveaus.

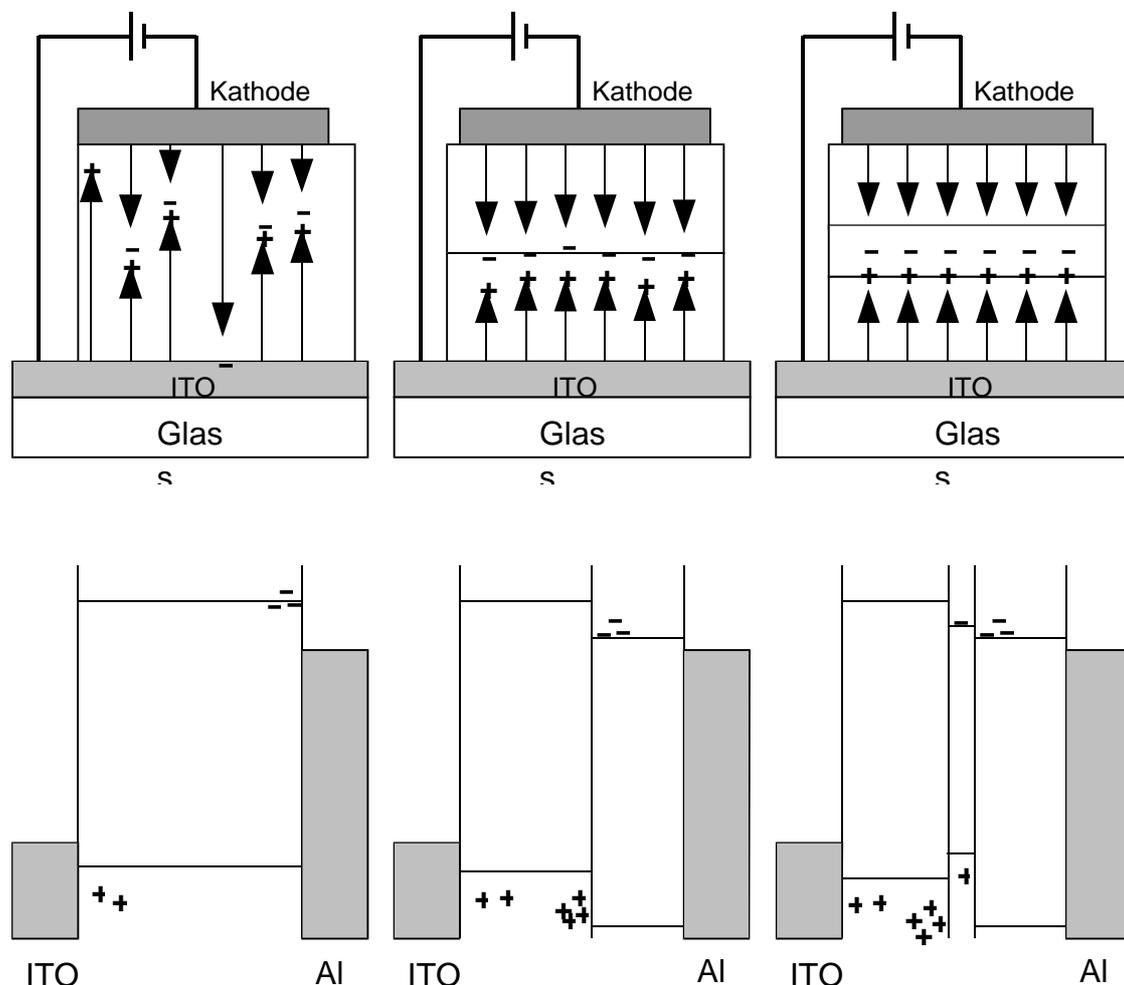


Abbildung 3 Vergleich der Energieniveaus von Ein-, Zwei- und Dreischicht-Dioden

4. Experimentelle Methoden

4.1. Monofilme und Monoschichten

Monomolekulare Filme bilden sich auf einer Subphasenoberfläche (meist Wasser) durch Aufbringen amphiphiler Moleküle. Diese besitzen einen hydrophilen Teil (Ester-, Amino-, Säure- oder andere funktionelle Gruppen) und einen hydrophoben Teil, der meist aus Kohlenwasserstoffketten besteht. Einfache Beispiele für oberflächenaktive Substanzen sind langkettige Fettsäuren, z.B. Arachinsäure, deren Methylester in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, und ihre Ester (s. Abb. 4).

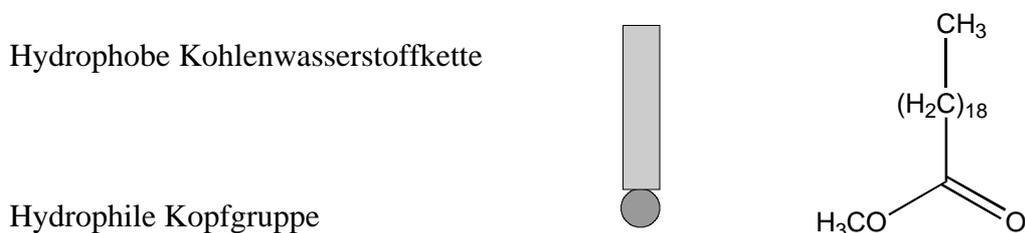


Abbildung 4 Struktur des Arachinsäuremethylesters

Die ersten Experimente mit derartigen Monofilmen wurden 1891 von A. Pockels [37] durchgeführt, die grundlegende Techniken zur Herstellung von monomolekularen Filmen entwickelte. 1917 berichtete I. Langmuir [13], daß die Filme nur eine Moleküllage dick sind. Dabei ist die polare Kopfgruppe in der Wasseroberfläche verankert, die unpolare Kohlenwasserstoffkette ist in vertikaler Richtung orientiert.

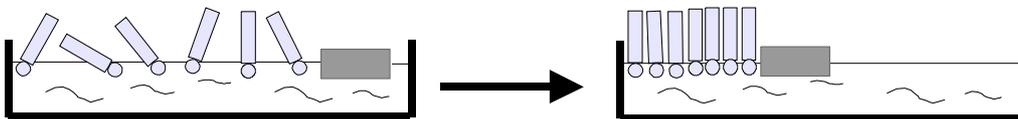


Abbildung 5 Ordnung von Monolayern durch Kompression

Abbildung 5 zeigt schematisch das Verhalten der gespreiteten amphiphilen Moleküle an der Wasseroberfläche. Links ist der expandierte Monolayer dargestellt, rechts der Monolayer unter Kompression. Die hydrophilen Kopfgruppen befinden sich in der Wasseroberfläche, die hydrophoben Kohlenwasserstoffketten orientieren sich in der Gasphase.

Die monomolekularen Filme können durch Schub/Flächen–Isothermen charakterisiert werden. Als Schub wird die Abnahme der Oberflächenspannung des Wassers durch die Belegung mit oberflächenaktiven Substanzen bezeichnet. Im Vergleich zu den Druck/Volumen–Isothermen von Gasen und Flüssigkeiten kann die Schub/Flächen–Isotherme als zweidimensionales Analogon angesehen werden. Zur Messung der Isothermen bringt man eine bestimmte Menge amphiphiler Moleküle an die Wasser/Luft–Grenzfläche eines Trogs mit bekannter Oberfläche, welche durch Barrieren variiert werden kann. Bei geringer Moleküldichte verteilen sich die Moleküle auf dem Trog und liegen mit Kopf– und Restgruppe auf der Oberfläche. Die kontinuierliche Verringerung der den Molekülen zur Verfügung stehenden Fläche während des Kompressionsvorgangs führt zur Aufrichtung der Moleküle. Während der Schub/Flächen–Isothermen durchlaufen monomolekulare Filme oft mehrere Phasen [38]. Die Charakterisierung dieser Phasen wurde bis jetzt vor allem für Fettsäuren von 14 bis 24 Kohlenstoffatomen mithilfe der Nomenklatur smektischer Phasen durchgeführt. Pionierarbeit haben hier Dutta und Peterson [39,40] geleistet, die die ersten Phasendiagramme für Pentadecan– bis Heneicosäure mithilfe von Röntgenuntersuchungsexperimenten aufstellten. Unterschiedliche Phasen zeigen sich dabei durch eine differenzierte Morphologie an der Wasseroberfläche aus. Es können sich Domänen bilden, die sich durch langreichweitige Ordnungsphänomene im Monofilm auszeichnen. 1935 gelang es K. Blodgett, die Monofilme durch senkrecht ein– und austauschen eines festen Trägers durch die Monofilmoberfläche auf das feste Substrat zu übertragen [14]. H. Kuhn nutzte diese Technik zum gezielten Aufbau organisierter Systeme aus Mehrfachschichten [16].

4.2. Charakterisierung der Monofilme durch ihre Phasen

Erste Versuche, eine allgemein gültige Nomenklatur für Monofilmphasen zu bestimmen, wurden von Stenhagen [41] gemacht. Eine Weiterführung durch I.R. Peterson [42] und G. Overbeck [43] führte zum ersten generalisierten Phasendiagramm für Langmuir–Filme langkettiger Fettsäuren. Mit teilweisen Einschränkungen kann man dieses auch auf andere Monofilme adaptieren. Zur Unterscheidung von den smektischen Flüssigkristallen werden die Monofilmphasen mithilfe der Langmuir–Nomenklatur benannt. In dem in Abbildung 6 dargestellten Phasendiagramm sind die Phasenübergänge zu sehen. Mit dünnen sind Linien diejenigen 2. Ordnung, die 1. Ordnung mit dicken Linien dargestellt. Mit zunehmender Kettenlänge verschiebt sich das Phasendiagramm zu höheren Temperaturen.

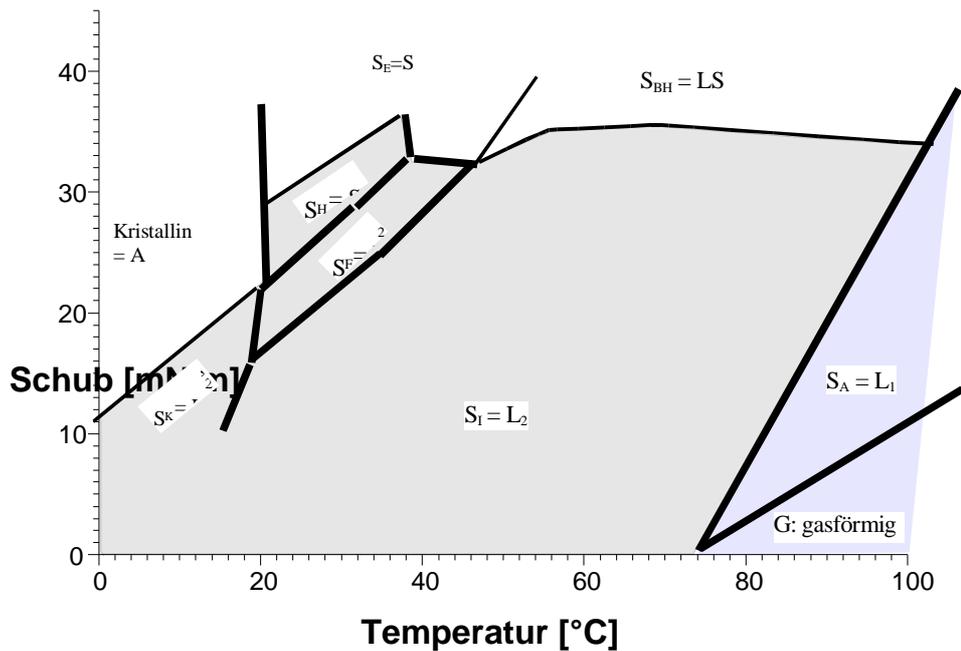


Abbildung 6 Phasendiagramm für eine langkettige Fettsäure

Der Übergang von der gasförmigen Phase in die flüssige L_2 -Phase erfolgt z.B. für Oktadekansäure bei einer Temperatur von 40 °C und bei Arachinsäure bei 50 °C, befindet man sich bei einem Schub von 0 mN/m. Je länger die Kohlenwasserstoffkette, desto steifer der Monofilm.

In der in Abbildung 7 dargestellten Schub/Flächen-Isothermen von Arachinsäuremethylester sind deutlich die Phasenübergänge zu sehen. Die Isotherme wurde bei einer Temperatur von 20 °C gemessen. Die gasförmige und die L_1 -Phase sind jedoch in der Schub/Flächen-Isothermen nicht zu unterscheiden. Der erste Knick in der Schub/Flächen-Isothermen bei einer Fläche von 0,25 nm² deutet den Phasenübergang 1. Ordnung an, an dem der zuvor schon begonnene Übergang von Molekülen aus der gasförmigen bzw. flüssig-expandierten L_1 -Phase in die L_2 -Phase abgeschlossen ist. Phasenübergänge 1. Ordnung zeichnen sich durch eine Phasenkoexistenz aus, in diesem Fall liegen also bis zum Schubanstieg die L_2 -Phase neben der gasförmigen und der flüssig-expandierten Phase vor.

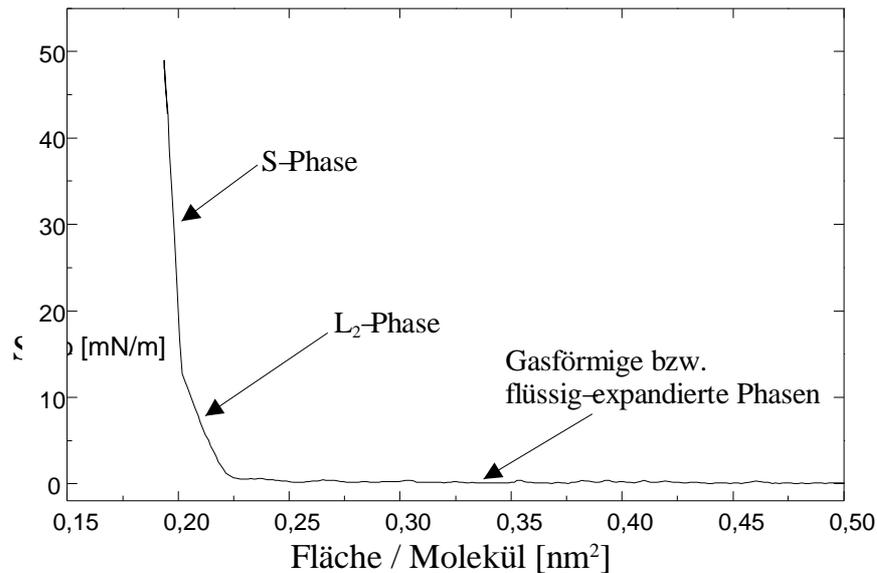


Abbildung 7: Schub/Flächen-Isotherme von Arachinsäuremethylester

Die Struktur der L_2 -Phase kann exakt nur mithilfe von Röntgendiffraktogrammen bestimmt werden [44], jedoch kann durch das Brewster-Winkel-Mikroskop die optische Anisotropie der Phase, hervorgerufen durch einen Tilt der Kohlenwasserstoffketten, sichtbar gemacht werden. Die Moleküle in der L_2 -Phase zeichnen sich durch Domänen mit Bereichen gleicher optischer Reflektivität aus. Dies wird durch einen identischen Neigungswinkel zur Filmnormalen hervorgerufen. Sie sind entweder in ihrer Richtung zum nächsten Nachbarn, zum übernächsten oder intermediate^gekippt. Im Falle der L_2 -Phase sind die Moleküle zum nächsten Nachbarn hin geneigt.

Abbildung 8 zeigt eine anschauliche Darstellung der Struktur der L_2 -Phase und der S-Phase [45] an der Wasseroberfläche. Zugrunde gelegt ist ein verzerrt hexagonales Bravais-Gitter. Beim zweiten in der Schub/Flächen-Isothermen sichtbaren Phasenübergang von der L_2 -Phase in die S-Phase bei einer Fläche von $0,2 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ und einem Schub von 12 mN/m richten sich die Moleküle zur Filmnormalen auf. Da die Kohlenwasserstoffketten einen elliptischen Querschnitt besitzen, ist eine Anordnung im Fischgrätmuster, wie sie in der unten stehenden Abbildung dargestellt ist, möglich.

Tatsächlich bilden die meisten Monofilme aus langkettigen Fettsäuren und ihre Analogons wie Ester oder Amine eine S-Phase im Hochschubbereich aus. Bei dem in dieser Arbeit häufig verwendeten Eicosylamin tritt diese S-Phase bereits in Form von Schollen schon kurz nach dem Spreiten auf. Je steifer ein Monofilm ist und je größer die intermolekularen Wechselwirkungen in ihm, desto früher tritt die S-Phase auf.

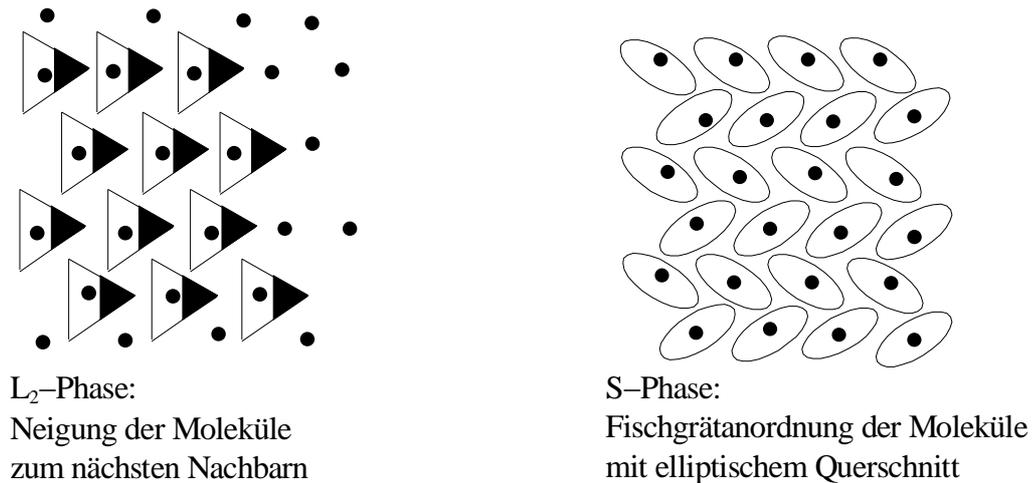


Abbildung 8 Häufig auftretende Phasen der Monolayer;

links die optisch anisotrope L₂-Phase, rechts die optisch isotrope S-Phase

Das oben gezeigte generalisierte Phasendiagramm (Abb.6) ist nur eine Orientierungshilfe für die zu erwartenden Phasen im Verlauf einer Isothermenmessung. Nimmt man wieder das Beispiel des Arachinsäuremethylesters, so sollte man vor dem Phasenübergang der L₂-Phase in die S-Phase noch die L₂'- und die S*-Phase beobachten können. In der L₂'-Phase sind die Moleküle zum übernächsten Nachbarn geneigt, sie zeigen also im Brewster-Winkel-Mikroskop wie die L₂-Phase eine deutliche optische Anisotropie, sind folglich nicht voneinander zu unterscheiden. In der S*-Phase hat sich die Fischgrätenanordnung schon gebildet, die Moleküle haben jedoch noch einen Tilt. Dies bedeutet, diese Phase ist ebenfalls optisch von der L₂-Phase nicht zu unterscheiden. In der Nähe des Knickpunktes der Isotherme kann man also nicht mit absoluter Sicherheit sagen, in welcher Phase man sich befindet. Außerdem sind die Phasenübergänge von der L₂-Phase über die L₂'- und die S*- in die S-Phase Phasenübergänge 1. Ordnung. Folglich liegen in diesem Grenzgebiet mehrere Phasen nebeneinander vor, was eine Unterscheidung noch schwieriger macht.

Ein genaues Wissen über das Verhalten der Monofilme in diesem Bereich ist jedoch bei übertragenen Schichten weniger wichtig, da die Arachinsäuremethylester wie auch das Eicosylamin bei sehr hohen Schüben übertragen werden. Dadurch ist gewährleistet, daß sie in der S-Phase vorliegen.

4.3. Präparation der Monofilme

Die Monofilmpreparation erfolgt in Teflontrögen, die eine rechteckige oder runde Grundfläche besitzen [46,47]. Sie werden vollständig mit Wasser, das in einer Milli-Q-Anlage (Millipore Corp.) gereinigt wurde, oder einer Salzlösung gefüllt. Die amphiphilen Moleküle werden in einem Lösungsmittel mit niedrigem Dampfdruck (meist Chloroform) gelöst und mithilfe einer Hamilton-Mikroliterspritze auf der Subphasenoberfläche gespreitet. Dazu wird die Lösung entweder auf die Oberfläche aufgetropft oder man läßt sie kontinuierlich auf die Grenzfläche ausfließen. Nachdem das Lösungsmittel vollständig verdampft und der Monofilm relaxiert ist, d.h. nachdem sich die Moleküle sich vollständig auf der Oberfläche verteilt haben (bis zu 10 Minuten), wird der Film mit Teflon- oder Dynalbarrieren komprimiert. Für die Herstellung der Monofilme ist eine größtmögliche Reinheit der Geräte und Substanzen erforderlich. Die Teflontröge werden mit Chromschwefelsäure gereinigt und anschließend mit heißem Wasser gespült. Geringere Verunreinigungen können mithilfe von Dichlormethan entfernt werden. Das Filterpapier der Wilhelmywaage wird zur Reinigung ausgekocht, um eventuell aufgesaugte Substanzmengen zu entfernen. Es werden Chemikalien ausschließlich in HPLC-Qualität verwendet.

4.4. Schub/Flächen-Isothermen

Die Belegung der Wasser/Luft-Grenzfläche mit amphiphilen Molekülen führt zu Abnahme der Oberflächenspannung. Die Differenz zwischen der Oberflächenspannung des reinen Wassers σ_w (ca. 73 mN/m bei 20 °C) und der mit Monofilm bedeckten Wasseroberfläche wird als Schub σ_M bezeichnet:

$$\pi = \sigma_w - \sigma_M \quad (1)$$

Zur Messung der Isothermen an der Grenzfläche Wasser/Luft werden Amphiphile zwischen zwei Barrieren gespreitet, von denen mindestens eine beweglich ist. Die Menge der Substanz sollte so gewählt sein, daß die Moleküle nach dem Spreiten keine Wechselwirkungen untereinander erfahren, d.h. eine gasanaloger Film bildet sich. Die Kompression des Films führt zur Änderung des Schubs, der als Funktion der mittleren Fläche pro Molekül bestimmt wird. Diese sogenannten Schub/Flächen-Isothermen entsprechen den Druck/Volumen-Isothermen in dreidimensionalen Systemen. Sie geben Informationen über den Flächenbedarf, die Orientierung und Phasenübergänge der betreffenden Substanz im Monofilm an der Grenzfläche Wasser/Luft. Die Schubmessung erfolgt nach der Wilhelmy-Methode [28]. Dazu wird ein Stück Filterpapier an eine Blattfeder gehängt, sodaß es zur Hälfte eintaucht. Die Auslenkung der Blattfeder aus der

Ruhelage, die proportional zur Änderung der Oberflächenspannung ist, wird induktiv registriert. Anstelle von Filterpapier wurden früher oft Glas, Platin oder andere andere benetzbare Materialien verwendet. Durch die unvollständige Benetzung dieser Substanzen hat man einen bestimmten Kontaktwinkel, der mit in die Berechnung des Schubs eingeht. Bei Filterpapier erhält man dagegen eine vollständige Benetzung des Blättchens, und der Kontaktwinkel ist auf Null reduziert.

Eine typische Schub/Flächen–Isotherme zeigt Abbildung 7. Nach dem Spreiten befindet sich der Monofilm im sogenannten gasanalogen Zustand. Die Moleküle befinden sich in einem so großen Abstand voneinander, daß keinerlei Wechselwirkungen auftreten. Der Schub ist Null. Durch die Kompression verringert sich der Abstand der Moleküle zueinander. Im expandierten Monofilm (mittlere Fläche/Molekül $> 0,225 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$), hier am Beispiel des Arachinsäuremethylesters, befinden sich die Moleküle in der L_2 -Phase [48]. Bei einer Fläche von $0,20 \text{ nm}^2$ geht der Monofilm von der L_2 -Phase in die festanaloge LS -Phase über. Bei Überschreiten eines Schubs von 48 mN/m kollabiert der Monofilm, das heißt, die Moleküle schieben sich übereinander, bilden dreidimensionale Strukturen und tauchen zum Teil in die Subphase ab.

4.5. Das Grenzflächenpotential

Spreitet man einen Monofilm auf der Wasseroberfläche, so kann man durch dessen Dipole eine Änderung des Grenzflächenpotentials messen.

Während der Monofilmkompression ändert sich das Grenzflächenpotential des Wassers durch die Orientierung molekularer Dipole, die Änderung der Hydratisierung der polaren Kopfgruppen [49,50] und durch Umorganisation der vicinalen Wasserschicht [51,52]. Die Potentialänderung ist proportional zur senkrechten Komponente der Dipolmomente der einzelnen Amphiphile und zur Teilchendichte. Amphiphile mit geladenen Kopfgruppen befinden sich im Gleichgewicht mit beweglichen Gegenionen in der Subphase, die eine diffuse elektrische Doppelschicht bilden. Für diese Amphiphile ist im gemessenen mittleren Grenzflächenpotential das Potential der diffusen Doppelschicht mit enthalten [21,22].

Quantitativ läßt sich die durch den Monofilm verursachte Grenzflächenpotentialänderung durch die Helmholtz–Gleichung beschreiben [23]:

$$\Delta V = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_M} n \bar{\mu} \quad (2)$$

ΔV : elektrostatisches Grenzflächenpotential

n : Moleküldichte

ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums

ϵ_M : lokale Dielektrizitätskonstante

$\bar{\mu}$: Normalkomponente des Dipolmoments pro Molekül

Da man weder ϵ_M noch $\bar{\mu}$ direkt und getrennt messen kann, definiert man das effektive Dipolmoment μ , welches der Quotient aus Normalkomponente des Dipolmoments $\bar{\mu}$ und der mittleren Dielektrizitätskonstante ϵ_M ist:

$$\mu = \frac{\bar{\mu}}{\epsilon_M} \quad (3)$$

Das effektive Dipolmoment berücksichtigt also die molekulare Umgebung der Moleküle durch Einbeziehung von ϵ_M . Dieses effektive Dipolmoment kann man durch Messen des Grenzflächenpotentials bestimmen. Die lokale Dielektrizitätskonstante ϵ_M weicht an der Grenzschicht Luft/Wasser deutlich von der innerhalb des Wassers ab. Entscheidenden Einfluß darauf hat dabei die Kopfgruppenregion, die je nach Polarität eine mehr oder minder große Hydrathülle hat und die diffuse Gegenionenschicht, die ebenfalls zum Potential beiträgt. Die Gegenionenschicht läßt sich über das Gouy–Chapman–Potential beschreiben. Setzt man Gleichung 3 in die Helmholtz–Gleichung (Gl. 2) ein, so vereinfacht sich diese zu:

$$\mu = \epsilon_0 \Delta V A \quad (4)$$

Durch Multiplikation des gemessenen Grenzflächenpotentials des Monofilms mit der Fläche/Molekül erhält man das normierte Potential. Dieses normierte Potential ist direkt proportional zum Dipolmoment und läßt somit quantitative Aussagen zu. Die Betrachtung der Dipolmomente der amphiphilen Moleküle, wie z.B. AME oder Eicosylamin, ist insofern wichtig, als man die Oberflächenpotential/Flächen–Isothermen der Mischungen mit TSA mit den Isothermen der reinen Amphiphile vergleicht, um so die Ordnung und Morphologie der Mischfilme erklären zu können. Das Gesamtdipolmoment stäbchenförmiger Moleküle setzt sich additiv aus dem Dipolmoment der Kopfgruppe und dem der endständigen Kohlenwasserstoffgruppe zusammen. Es hat sich gezeigt, daß die Methylengruppen der hydrophoben Kohlenwasserstoffketten keinen Beitrag zum Gesamtdipolmoment leisten. Jedoch müssen die beiden Dipollagen der Kopfgruppe und der endständigen Methylgruppe einen ausreichenden Abstand haben, um gegenseitige Polarisierungseffekte auszuschließen. Dies trifft für einen dicht gepackten Monofilm zu, in dem sich die Moleküle schon soweit aufgerichtet haben, daß eine räumliche Nähe der Kopf– und endständigen Gruppe nicht mehr auftritt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Grenzflächenpotential mithilfe der Schwingkondensatormethode [53] gemessen.

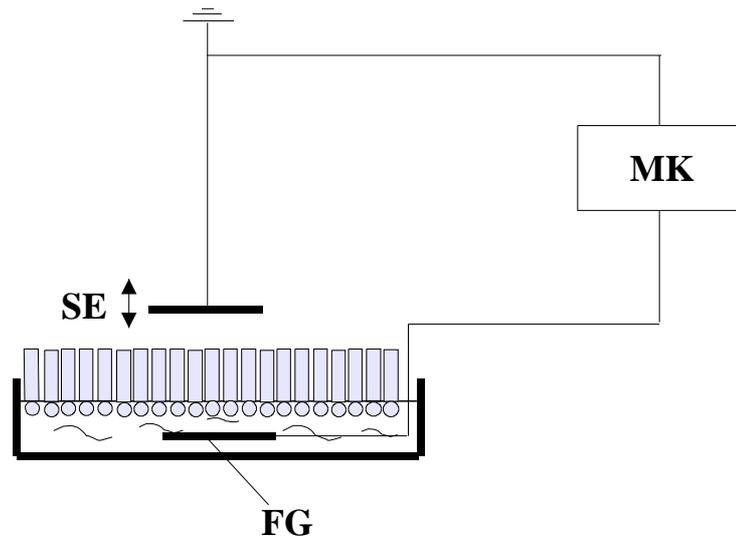


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Schwingkondensators

SE: Schwingende Elektrode

FG: Feste Gegenelektrode

MK: Meßelektronik mit Kompensationsschaltung

Die Wasser/Luft–Grenzfläche befindet sich zwischen zwei Kondensatorplatten aus Platin. Während die Kondensatorplatte in der Subphase unbeweglich ist, schwingt die andere Platte mit einer Frequenz von 330 Hz etwa 1 mm über der Grenzfläche. Die schwingende Kondensatorplatte hat einen Durchmesser von 10 mm, wodurch ein homogenes Feld zwischen der Subphasenoberfläche und der Elektrode gewährleistet ist. Durch die Schwingung der Elektrode im elektrischen Feld der Grenzfläche wird im Kondensator ein Strom induziert. Dieser wird durch eine Regelelektronik umgewandelt und vorzeicheninvertiert als Gegenspannung auf die Elektrode in der Subphase geleitet, um den Raum zwischen den Kondensatorplatten feldlos zu machen. Diese Spannung liefert das Meßsignal. Durch die feldlose Messung ist der Aufbau der Elektroden von ihrem Abstand weitgehend unabhängig.

Das Grenzflächenpotential der unbedeckten Wasseroberfläche V_w wird zunächst als Referenzsignal aufgenommen. Absolute Messungen sind nicht möglich, da nur der Unterschied zwischen reiner Wasseroberfläche und monofilmbedeckter Fläche aufgezeichnet werden kann. Außerdem hängen die einzelnen Potentiale stark von den äußeren Bedingungen wie pH–Wert der Subphase, Temperatur, Moleküldichte an der Grenzfläche usw. ab. Danach bestimmt man das Grenzflächenpotential der monofilmbedeckten Oberfläche V_M , die Differenz ergibt das Potential der Monofilms:

$$\Delta V = V_M - V_w \quad (5)$$

Das gemessene Signal ist die Summe aller vorhandenen Grenzflächenpotentiale. Dazu gehört das Potential der Elektrode/Subphase-, der Subphase/Luft- und der Luft/Elektrode-Grenzfläche. Bringt man einen Monofilm auf die Subphase, so muß man noch das Grenzflächenpotential von Subphase/Film- und Film/Luft-Grenzfläche hinzurechnen. Aus diesem Grund können nur qualitative Aussagen zum Grenzflächenpotential gemacht werden. Jedoch läßt dessen Verlauf, mißt man parallel zum Schub in der Isothermen, Schlüsse auf die Orientierung an der Wasseroberfläche zu und somit auch auf die vorhandenen Phasenzustände. Normalerweise benötigt man dazu Farbstoffmoleküle, um mithilfe von spektroskopischen oder mikroskopischen Methoden Aussagen treffen zu können. Da jedoch Farbstoffmoleküle die Ordnung im Monofilm stören können, sind Aussagen nur mit Vorbehalt zu machen.

4.6. Präparation übertragener Monoschichten

Mithilfe der Langmuir–Blodgett (LB) Technik [13–16] lassen sich Monofilme von der Grenzfläche Wasser/Luft auf feste Träger übertragen. Dazu wird der feste Träger bei konstantem Schub durch die monofilmbedeckte Wasseroberfläche ein- bzw. ausgetaucht. Bei jedem Ein- und Austauchen wird eine Monoschicht übertragen (s. Abb. 10). Auf hydrophile Substrate überträgt man die erste Monoschicht beim Austauchen, bei hydrophoben Substraten beginnt der Tauchzyklus mit dem Eintauchen. Um Schichtsysteme aus verschiedenen Monofilmen herzustellen, wird der Monofilm zwischen den Tauchzyklen abgesaugt, die gewünschte Lösung neu gespreitet und der Monofilm komprimiert. Durch geeignete Wahl der Monofilme können so gezielt Schichtsysteme aufgebaut werden [16].

Als feste Träger dienten Glas oder Quarz. Quarz wurde nur zur Messung der UV–Absorptionsspektren verwendet. Zur Hydrophobierung der Träger wurden sie zunächst mit einer Schicht Eicosylamin beschichtet.

Ein wichtiges Kriterium für die Güte der Übertragung von Monofilmen ist das Übertragungsverhältnis $\ddot{U}V$, das definiert ist als :

$$\ddot{U}V = \Delta A_F / \Delta A_T \quad (6)$$

Dabei ist ΔA_F die Differenz der monofilmbedeckten Wasseroberfläche während des Übertragungsvorgangs und ΔA_T die Fläche des beschichteten Trägers. Im Idealfall sollte der Wert für $\ddot{U}V$ bei Eins bzw. bei 100 % liegen.

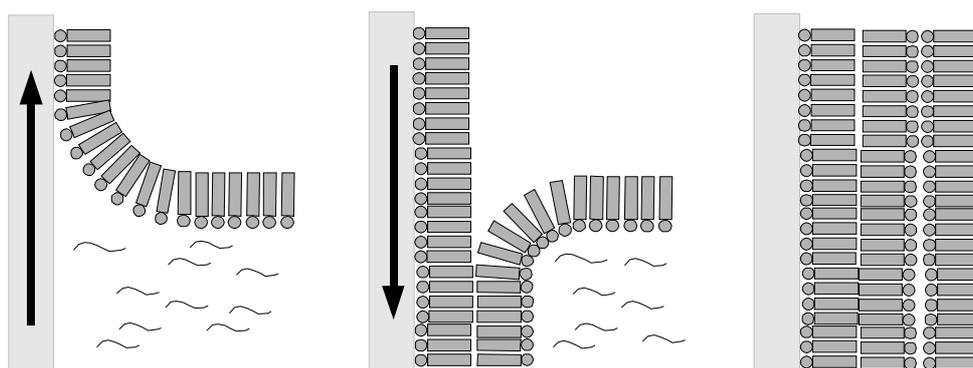


Abbildung 10 Prinzip der LB–Technik

Bei sehr steifen Monofilmen (z.B. Monofilme von Scheibe–Aggregaten) eignet sich die oben beschriebene LB Technik nicht, da die Filme beim Übertragen brechen. Man wendet hier das sogenannte Flachtauchen [54] an, wobei der feste Träger leicht schräg (unter einem Winkel von ca. 5° zur Wasseroberfläche) eingetaucht wird.

4.7. UV/VIS–Spektroskopie

Durch Absorption elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren und im UV–Bereich werden elektronische Zustände im hier verwendeten Farbstoff Trisilbenamin angeregt. Dabei werden bindende oder nichtbindende Elektronen in leere, nichtbindende oder antibindende Orbitale befördert. Es finden dabei Übergänge zwischen diskreten Energieniveaus statt. Die mit der in Abbildung 11 schematisch dargestellten Apparatur gemessenen Absorptionen sind durch Schwingungen und, im Falle von Lösungen, Rotationen der Moleküle im Grundzustand und im angeregten Zustand überlagert, was zu einer Verbreiterung der Banden im Spektrum führt. Die elektronischen Übergänge im TSA sind dabei π –Übergänge, wobei man den niederenergetischsten meist dem HOMO/LUMO–Übergang (π – π^*) zuordnen kann.

Mit dem Einstrahl–Spektrometer kann man eine Absorption von 10^{-4} noch auflösen [55]. Das Licht einer Wolframlampe wird über einen Monochromator und wahlweise über einen Polarisationsfilter auf die Probe geleitet. Das Probenglas wird nur zur Hälfte mit der zu untersuchenden Monoschicht bedeckt, die andere Glashälfte dient als Referenzsystem. Während der Messung wird die Probe auf einem Schwingkopf (72 Hz) jeweils gleich lang mit Referenz– und Probenseite durch den Lichtstrahl geführt. Der Photomultiplier detektiert alternierend das transmittierte Licht von Referenz– und Probenseite normiert auf die Transmission der Referenzseite.

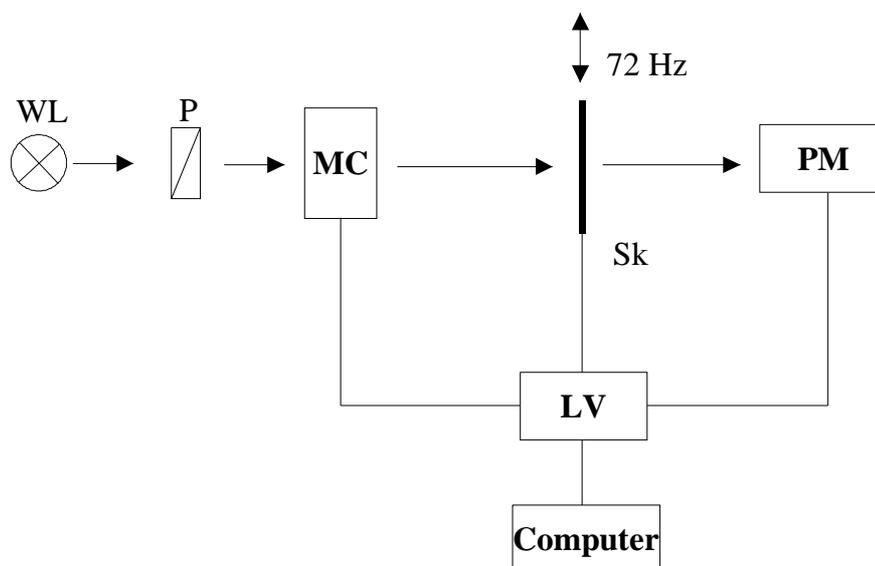


Abbildung 11 schematischer Aufbau zur Messung der Absorption;
WL: Wolframlampe; P: Polarisator; MC: Monochromator;
Sk: Schwingkopf;
PM: Photomultiplier; LV: Lock–In–Verstärker

Für die Absorption der Probe gilt:

$$A = (1 - T) - R \quad (7)$$

A: Absorption,

R: Reflexion von Glas und Monoschicht,

T: Transmission.

Bei der Messung erhält man die Differenz der Transmission ΔT von Referenz und Probe normiert auf die Transmission der Referenz T_R (≈ 1):

$$\frac{\Delta T}{T_R} = \frac{\Delta A + \Delta R}{T_R} \quad (8)$$

ΔA , ΔR : Differenz der Absorption bzw. Reflexion.

Die Spektren werden meist unter senkrechtem Lichteinfall gemessen. Um die mittlere Orientierung der Übergangsmomente der Chromophore zu bestimmen, werden die Spektren unter einem Einfallswinkel von 45° mit senkrecht (s-) bzw. parallel (p-) polarisiertem Licht registriert. Aus dem Verhältnis der Transmissionen kann die mittlere Orientierung der Chromophore nach folgender Formel berechnet werden [26]:

$$R = \frac{A_{pa}}{A_{se}} = \frac{\cos^2 \text{quadrat}}{\sin^2 \text{quadrat}} \quad (9)$$

R: dichroisches Verhältnis

A_{\perp} , A_{\parallel} : Absorption von senkrecht bzw. parallel polarisiertem Licht

Aus dem dichroischen Verhältnis läßt sich der mittlere Winkel des Übergangsmoments relativ zur Substratebene bestimmen [56].

$$S = \frac{A_{se} - A_{pa}}{A_{se} + 2 A_{pa}} \quad (10)$$

S: Ordnungsparameter

Der Ordnungsparameter S gibt direkt ein Maß für die Orientierung der Farbstoffmoleküle im Monofilm an.

4.8. Fluoreszenz– bzw. Elektrolumineszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektroskopie diente zur Untersuchung der Photolumineszenz (PL) [28] und Elektrolumineszenz (EL) der in dieser Arbeit vorgestellten Systeme. Die PL–Spektren sind den EL–Spektren in der Regel sehr ähnlich. Aufgrund der einfacheren Probenpräparation lassen sich die PL–Spektren jedoch mit wesentlich geringerem Aufwand bestimmen. Üblicherweise wird daher das PL–Spektrum aufgenommen, welches Informationen über die Farbe der Emission einer künftigen LED liefert.

Die PL–Spektren wurden mit dem computergesteuerten Spektrofluorometer RF–1502 der Firma Shimadzu aufgenommen, das in Abb. 12 dargestellt ist.

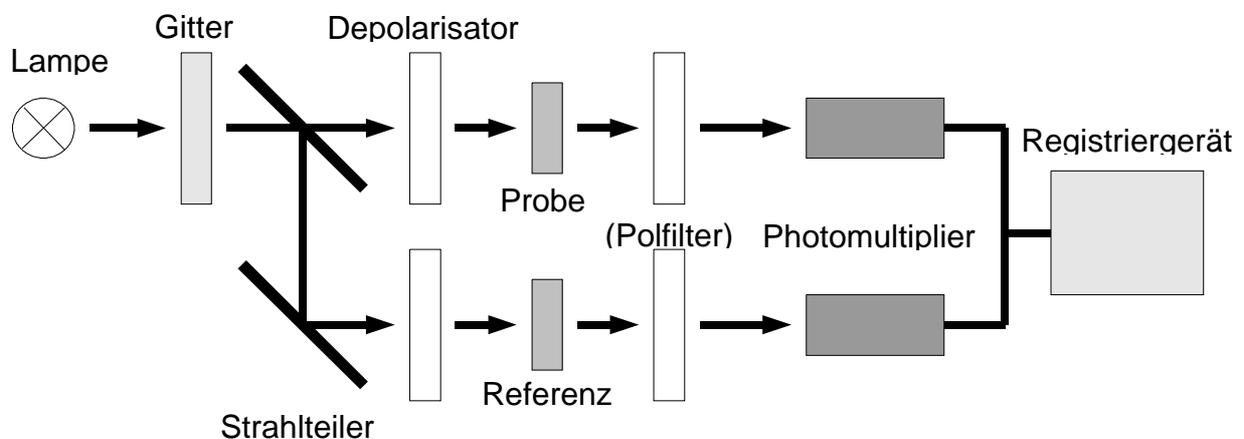


Abbildung 12 Schematischer Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers

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

Zur Messung der Elektrolumineszenz wurde lediglich die Detektionseinheit dieses Spektrofluorometers verwendet, wobei die Xenonlampe ausgeschaltet war. Die Dioden wurden

so am Küvettenhalter angebracht, daß die EL in Richtung des Emissionsmonochromators abstrahlte. Mit einem Spannungsgerät wurden Gleichspannungen bis zu 30 Volt an die Dioden angelegt, und das Spektrum computergesteuert gemessen.

4.9. Brewster–Winkel–Mikroskopie

Die Brewster–Winkel–Mikroskopie [24,25] stellt ein wichtiges Mittel zur Charakterisierung von Monolayern dar. Eine weitere mikroskopische Technik stellt die Fluoreszenzmikroskopie dar [57]. Diese benötigt jedoch einen Farbstoff, der in den Monolayer eingemischt wird und dadurch die molekulare Struktur beeinflussen kann. Außerdem ist ein 2–Phasengebiet erforderlich, um Kontraste auszubilden, denn das Prinzip der Fluoreszenzmikroskopie beruht auf der unterschiedlichen Mischbarkeit des Farbstoffes in den Phasen, was zu einer Kontrastbildung führt.

Mithilfe des Brewster–Winkel–Mikroskops kann dagegen eine lückenlose Aufnahme des Films während der Kompression gemacht werden.

Das Prinzip der Brewster–Winkel–Mikroskopie beruht auf dem Gesetz von Brewster [58], das 1815 aufgestellt wurde. Voraussetzung dafür ist das von Snellius [59] 1621 gefundene Brechungsgesetz :

$$n_0 \sin \varphi = n_1 \sin \theta \quad (11)$$

Dabei wird unpolarisiertes Licht, das im Brewster–Winkel auf eine Grenzfläche zwischen einem optisch dichteren und einem optisch dünneren transparenten Medium trifft, vollständig s–polarisiert unter einem Winkel von 90° relativ zum eingestrahnten Licht reflektiert. Diesen Effekt macht man sich zunutze, indem man linear p–polarisiertes Licht im Brewster–Winkel auf die Grenzfläche strahlt, es wird kein Licht reflektiert, sondern alles in das optisch dichtere Medium gebrochen. Formal heißt das Brewster–Gesetz:

$$\tan \alpha_B = \frac{n_0}{n_1} \quad (12)$$

α_B : Brewster–Winkel

n_0 : Brechungsindex des optisch dünneren Mediums

n_1 : Brechungsindex des optisch dichteren Mediums

Der Brewster–Winkel beträgt für Wasser, das in dieser Arbeit als Subphase verwendet wird, 53° und für Glas 56° . Dies ergibt sich aus dem Brechungsindex für die Umgebungsphase (meist Luft: $n_0 = 1$) und der Subphase bzw. dem transparenten Substrat.

<i>Substrat</i>	<i>Brechungsindex n</i>	<i>Brewster-Winkel α</i>
Glas	ca. 1,5 (Quarz)	56°
Wasser	1,33	53°

Bringt man ein Medium auf die Wasseroberfläche, das einen von ihm unterschiedlichen Brechungsindex besitzt, so wird das p-polarisierte Licht wieder reflektiert (s. Abb. 13). Ist dieses Medium ein Monofilm, so sind zwei neue Grenzflächen entstanden, an denen das Licht reflektiert wird, da jetzt die Brewster-Bedingung nicht mehr erfüllt ist. Das sind die Luft/Monolayer- und die Monolayer/Wasser-Grenzfläche. Da sich die Reflexe räumlich nicht überlagern, wie man in Abbildung 13 sieht, kann man sie getrennt beobachten.

Für den Aufbau des Brewster-Winkel-Mikroskops wurde als Lichtquelle ein Coherent Innova 70 Spectrum Laser verwendet, der mit seiner Lichtleistung von 0,5 W bei einer Wellenlänge von 514 nm eine sehr gute Ausleuchtung gewährleistet. Eine optische Linse im reflektierten Strahl und dahinter eine CCD-Kamera ermöglicht eine Abbildung der zweidimensionalen Strukturen

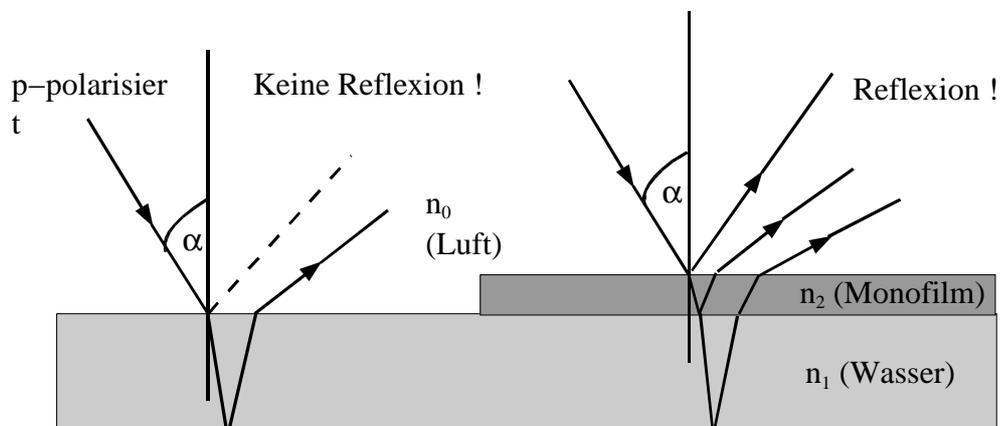


Abbildung 13 Prinzip der Brewster-Winkel-Mikroskopie

des Monolayers auf der Wasser- bzw. Glasoberfläche. Bei einer Auflösung von 4 μm ist es möglich, Phasenübergänge und andere dynamische Prozesse zu beobachten, um so eine Zuordnung der Monolayerphasen durchzuführen. Bringt man einen zweiten Polarisator, im folgenden Analysator genannt, in den reflektierten Strahlengang, können anisotrope Strukturen im Monofilm sichtbar gemacht werden. Den schematischen Aufbau eines Brewster-Winkel-

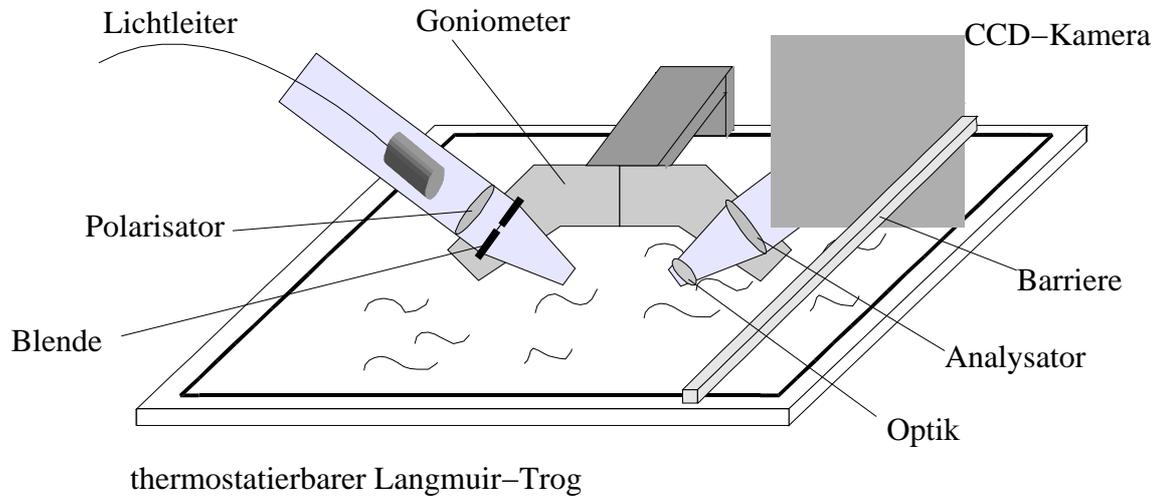


Abbildung 14 Aufbau eines Brewster-Winkel-Mikroskops

Mikroskops zeigt Abbildung 14.

Durch Drehen des Analysators können Kontraste, hervorgerufen durch unterschiedliche Orientierungen der Moleküle im Monolayer, invertiert werden [60]. Ein Beispiel für eine Phase mit einer Neigungsorientierung der Moleküle ist die zuvor schon beschriebene L_2 -Phase. Bei einer Drehung des Analysators um 360° werden die Kontraste zweimal invertiert. Die Erklärung dazu liefern die Fresnelschen Formeln, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Als Beispiel wird in Abbildung 15 eine auf Glas übertragene Monoschicht aus einer Fettsäure gezeigt.

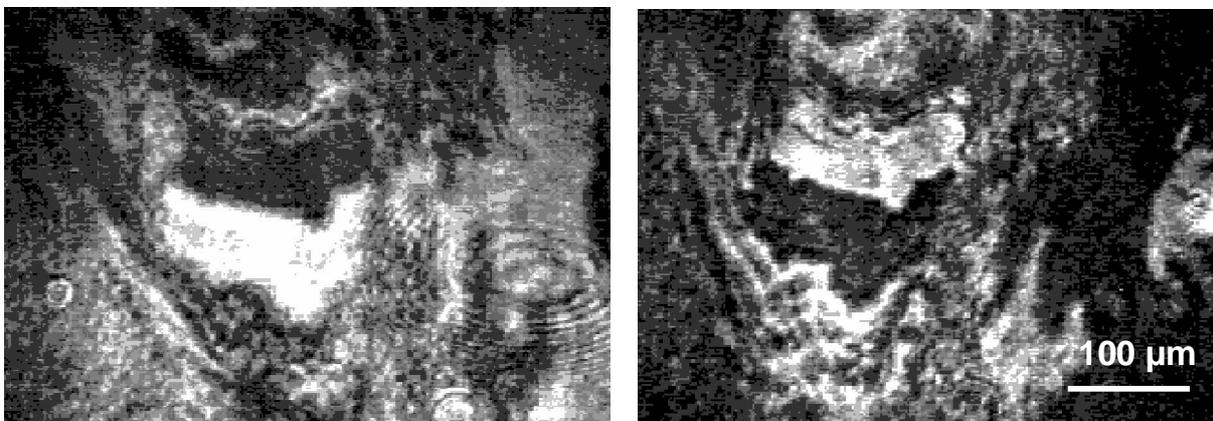


Abbildung 15 L_2 -Phase bei parallelen (links) und gekreuzten (rechts) Polarisatoren

Bei 90° haben sich die Kontraste invertiert, wie man an der Domäne in der Mitte deutlich sieht. Dies ist nur möglich, da die Moleküle eine unterschiedliche Polarisierbarkeit senkrecht und entlang der Molekülachse besitzen. Die Polarisierbarkeit, aus der sich für den Volumenzustand der Brechungsindex berechnen läßt, bestimmt die Art der Wechselwirkungen des Laserlichts mit den Molekülen. Bei stäbchenförmigen Moleküle wie z.B. Fettsäuren, bei dem in dieser Arbeit verwendeten Eicosylamin und Arachinsäuremethylester liegt die maximale Polarisierbarkeit in der Molekülachse. Der durch die elektromagnetische Strahlung induzierte Dipol wird zum Schwingen angeregt und strahlt diese Energie als Licht ab. Dadurch wechselwirkt elektromagnetische Strahlung mit den Molekülen in Richtung der Molekülachse, sodaß man die Reflexion direkt der Orientierung zuordnen kann. Das einfallende Licht wird dabei nicht nur reflektiert, sondern auch in seiner Polarisationsrichtung in Abhängigkeit der Polarisationsachse gedreht (s.Abb 16).

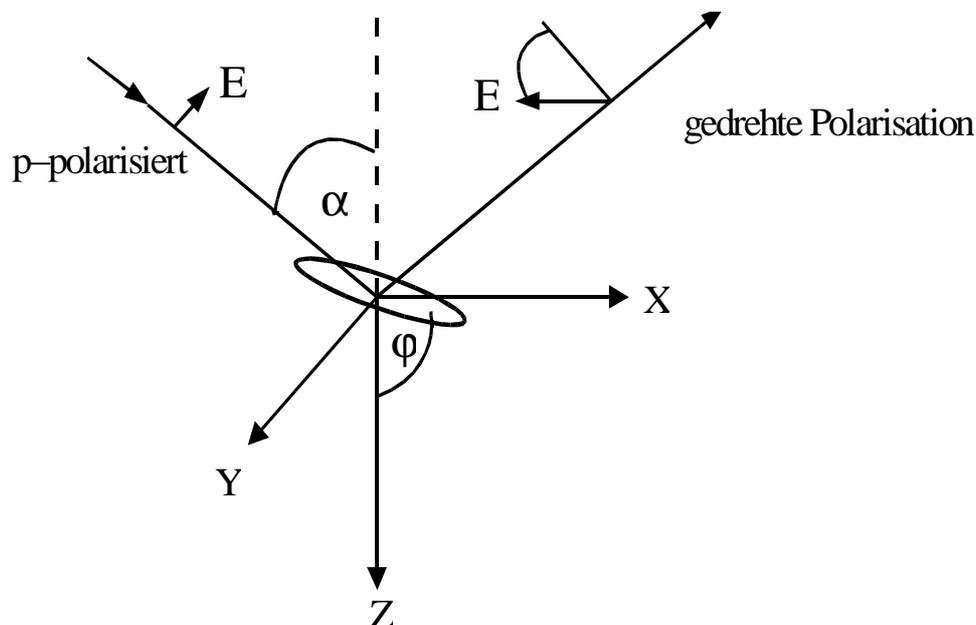


Abbildung 16 Prinzip der gedrehten Polarisation

Ist die Neigungsrichtung der Moleküle senkrecht zur Einstrahlebene, so wird kein p-polarisiertes Licht reflektiert, der Bereich erscheint dunkel. Dreht man hingegen der Analysator auf s-Stellung, sodaß er senkrecht zur Einfallsebene steht, wird der p-Anteil des reflektierten Lichts gefiltert und nur der s-Anteil durchgelassen. Domänen mit der Neigungsrichtung senkrecht zur Einfallsebene haben in dieser Stellung die größte reflektierte Intensität. Graustufen ergeben sich demnach durch die unterschiedlichen Neigungswinkel wie auch durch die Neigungsrichtung der Moleküle. In den zuvor gezeigten Brewster-Winkel-Mikroskop-Aufnahmen haben die Moleküle der beiden Domänenhälften einen Tilt, der um ca. 90° gegeneinander gedreht ist.

Durch eine Drehung des Analysators um 90° werden die Kontraste invertiert, daraus folgt ein Winkel zwischen den Molekülen von ebenfalls ca. 90° : ein senkrecht zur Einfallsebene geneigtes Molekül dreht das p-polarisierte Licht und reflektiert in s-Polarisation.

4.10. Strom/Spannungs–Kennlinien

Für die Aufnahme der Strom/Spannungs–Kennlinien der Leuchtdioden wurde ein Funktionsgenerator (HM 8130, Fabr. HAMEG), ein Verstärker und ein Speicher–Oszilloskop (TDS 420, Fabr. Tektronix) verwendet. Den Aufbau zeigt schematisch Abbildung 17.

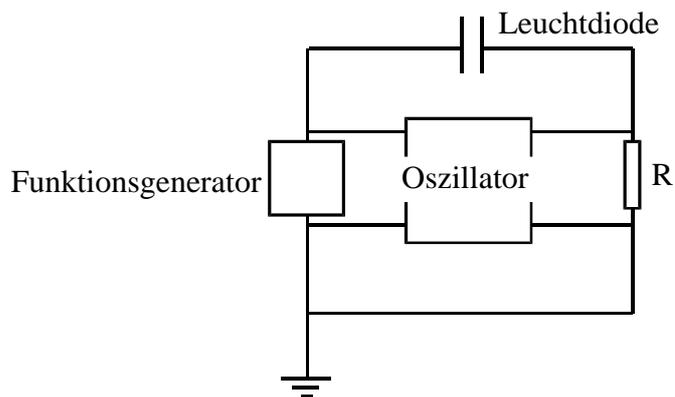


Abbildung 17 Meßaufbau für die Kennlinienaufzeichnung

Mit dem Funktionsgenerator wurde im Einzelschußmodus ein rechteckiger Spannungsimpuls der Breite von 500 ms erstellt. Der angekoppelte Verstärker erhöhte die Spannung des Funktionsgenerators von maximal 10 V um den Faktor 5. Der durch die Diode geflossene Strom I_D wurde mit dem Speicher–Oszilloskop über den Widerstand R gemessen, woraus sich der Spannungsabfall U_R ergab. Dieser Spannungsabfall wurde jeweils am Ende des Spannungspulses aufgezeichnet. Die Gesamtspannung U_G der Diode sowie der Widerstand R wurden dabei über den zweiten Kanal des Oszilloskops gemessen. Für den Spannungsabfall gilt folglich:

$$U_D = U_G - U_R = U_G - I_D R \quad (13)$$

Aus den gemessenen Werten kann also die Strom/Spannungs–Kennlinie erstellt werden.

5. Substanzen und ihre Eigenschaften

5.1. Das Chromophor Tristilbenamin (TSA)

Das in dieser Arbeit verwendete Tristilbenamin, im folgenden mit TSA abgekürzt, besteht aus drei symmetrisch angeordneten Stilbenarmen, die an ein Stickstoffatom gebunden sind. Aufgrund seiner Stilbeneinheiten wird es als niedermolekulare Modellsubstanz für PPV (Poly-p-phenylenvinyl) verwendet, welches als erstes Polymer in organischen Leuchtdioden als Chromophor von Friend et al [60–63] eingesetzt wurde. Mithilfe von semiempirisch-quantenmechanischen Berechnungen konnte festgestellt werden, daß die π -Systeme über das zentrale Stickstoffatom hinweg konjugieren und somit die Absorption in den sichtbaren Wellenbereich verschieben [64]. Reines Stilben absorbiert im UV-Bereich. Abb. 18 zeigt die SEQM berechnete Struktur von TSA. Das Molekül ist fast planar und zeigt nur ein sehr geringes Dipolmoment von 0,295 D. Die Stilbenarme sind gegeneinander verdreht, so daß das Molekül nur eine C_1 -Symmetrie aufweist. Sein hydrophober Charakter macht es in Chloroform sehr gut löslich und so mit den für die Mischfilme verwendeten Chloroform-Lösungen von AME und Eicosylamin sehr gut mischbar. Dies ist die Voraussetzung für eine homogene Mischung im Monofilm und somit für gute Übertragungseigenschaften mithilfe der Langmuir-Blodgett-Technik.

Tristilbenamine zeigen in höheren Konzentrationen in Abhängigkeit von der Polarität verschiedener Lösungsmittel (wie Chloroform) und fester Matrices zum Teil beträchtliche Verschiebungen in der Fluoreszenz [65].

Dies kann in der LED-Anwendung zum Beispiel zur Einstellung unterschiedlicher Emissionsfarben [66] verwendet werden. Eine Ursache dafür kann eine Aggregatbildung der Chromophore sein. Eine Aggregatbildung ist bei ausgedehnten π -Systemen nie ganz auszuschließen, da durch die Delokalisierung der Elektronen eine Überlappung der π -Orbitale zweier Moleküle ermöglicht wird. Aggregatbildung läßt sich beispielweise dadurch feststellen, daß sich die molaren Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Chromophorkonzentration stark ändern. Aus diesem Grund wird im folgenden für unterschiedliche Konzentration von TSA in Chloroform überprüft, wie sich die Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit der Konzentration ändern.

Abbildung 18 zeigt dabei deutlich, daß bei einer Erhöhung der Chromophorkonzentration die Maxima der molaren Extinktionskoeffizienten erniedrigt werden und im Falle der bathochromen Bande zu niedrigeren Energien verschoben werden. Diese Veränderung kann ein Hinweis auf Aggregatbildung sein. Bei einer spontanen Aggregatbildung, sollte sich das Spektrum mit

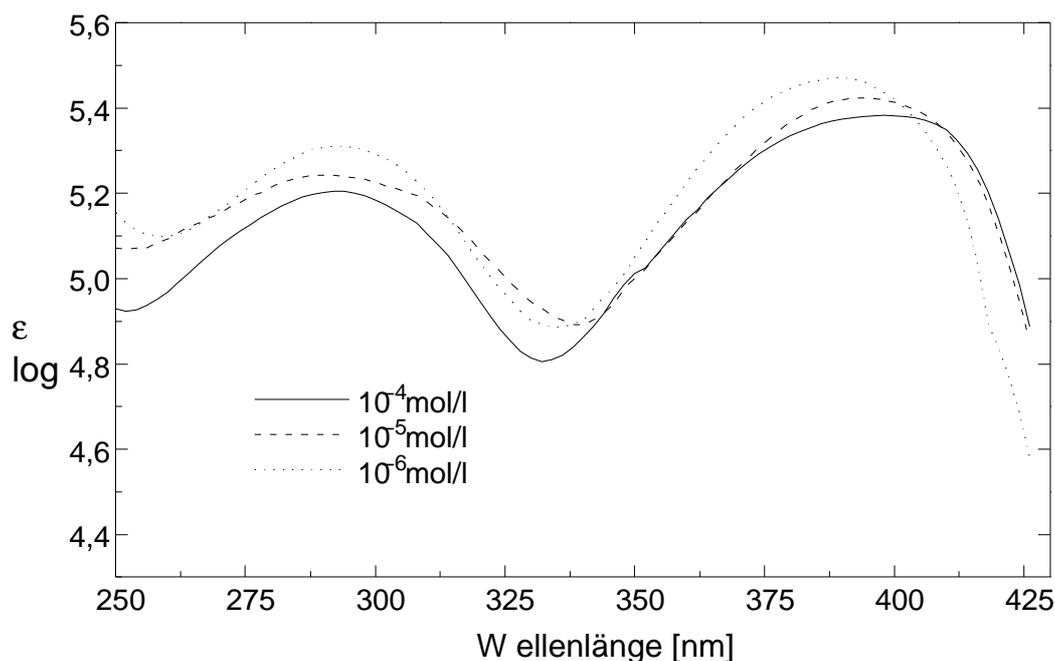


Abbildung 18 Molare Extinktionskoeffizienten von TSA-Lösungen in Chloroform

zunehmender Verdünnung bei einer bestimmten Konzentration nicht mehr verändern. Geht man allerdings davon aus, daß bei den betrachteten Konzentrationen Aggregate und Einzelmoleküle in unterschiedlichen Verhältnissen vorliegen, wäre es notwendig, bei höheren und niedrigeren Konzentrationen die molaren Extinktionskoeffizienten zu bestimmen. Messungen bei geringeren bzw. höheren Konzentrationen waren jedoch nicht möglich, da das Spektrometer nur einen eingeschränkten Empfindlichkeitsbereich hat.

Eine Aggregatbildung ist auch bei den Mischfilmen innerhalb der Leuchtdioden zu erwarten. In den übertragenen LB-Schichten beträgt die Konzentration an TSA 0,59 mol/l, ist also bedeutend größer als diejenigen in Lösung. Wie weiter unten noch erläutert wird, ist ebenfalls eine bathochrome Verschiebung der Absorptionen von TSA innerhalb der übertragenen LB-Schichten festzustellen. Ob diese Verschiebung durch unterschiedliche Matrixmoleküle hervorgerufen wird, läßt sich nur durch den Vergleich mit verschiedenen Matrices feststellen [67]. Beim Vergleich von Eicosylamin mit Arachinsäuremethylester ist kein Unterschied festzustellen, jedoch mit Oktadekan, wo die Maximas eine deutlich geringere bathochromer Verschiebung aufweisen. Da die Übertragungsbedingungen bei allen drei Mischfilmen gleich sind, kann man von einer Art Festkörpersolvatochromie ausgehen. Ebenso wie bei der Fluoreszenz Solvatochromieeffekte auftreten, sind diese auch bei der Absorption nachzuweisen. Denn nicht nur die Stabilisierung des angeregten Zustands wird durch Lösungsmittelmoleküle beeinflusst, sondern auch die energetische Lage des Grundzustands. Dies ist anschaulich im

nachfolgenden Schema gezeigt (Abb.19).

Für den angeregten Zustand ist dabei entscheidend, wie sich die Relaxationszeit τ_r für die

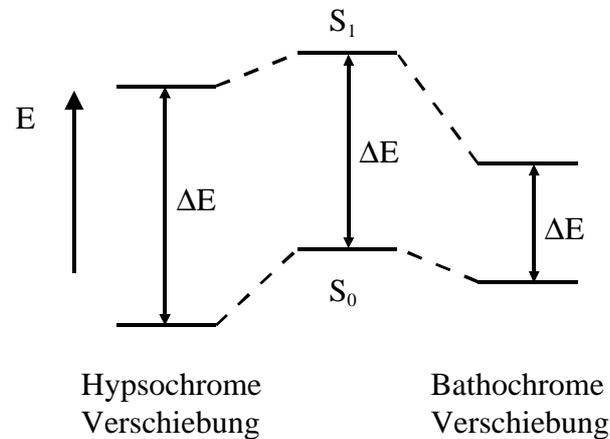


Abbildung 19 Energieniveaushiftungen durch solvatochrome Effekte

Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle im Verhältnis zur Lebensdauer des angeregten Zustands τ_e verhält. Ist τ_r kleiner als τ_e , können sich die Lösungsmittelmoleküle umorientieren und so einen angeregten Zustand niedriger Energie stabilisieren. Der relaxierte Gleichgewichtszustand S'_1 hat eine niedrigere Energie als der Zustand S_1 , in den das Molekül durch Absorption angeregt wurde. Von S'_1 findet dann der Übergang in den elektronischen Grundzustand statt, wobei Fluoreszenz auftritt [68]. Da TSA im angeregten Zustand ein größeres Dipolmoment besitzt als im Grundzustand, ist die Stabilisierung des angeregten Zustands umso größer, je größer das Dipolmoment bzw. die Dielektrizitätskonstante ϵ des Lösungsmittels ist. Vergleicht man unter diesem Aspekt die Absorptionen der übertragenen Mischfilme, so ist die bathochrome Verschiebung bei Verwendung der Matrixmoleküle Eicosylamin und Arachinsäuremethylester im Vergleich zu Oktadekan zu erklären. Beide Matrixmoleküle haben im Gegensatz zu Oktadekan ein permanentes Dipolmoment.

5.2. Die Matrixmoleküle Arachinsäuremethylester, Eicosylamin und Oktadekan

Sowohl Arachinsäuremethylester(AME) als auch Eicosylamin (EA) zeichnen sich durch ihre sehr gute Löslichkeit in Chloroform aus. Ihr amphiphiler Charakter entsteht durch die lange hydrophobe Kohlenwasserstoffkette und die polare Kopfgruppe, die im Monolayer in der

Wasseroberfläche verankert ist. Dabei stehen die Kopfgruppen des Eicosylamin in einem Gleichgewicht mit der protonierten Form, was sich jedoch nicht auf die Struktur des Monolayers auswirkt. AME und EA besitzen im Gegensatz zu Oktadekan ein permanentes Dipolmoment, was sich sowohl auf die Stabilität und Übertragungseigenschaften als auch auf das Grenzflächenpotential der Mischfilme auswirkt. Alle drei Matrixmoleküle bilden mit TSA Mischfilme derselben Schichtdicke. Sie wurden ausgewählt, um einen Vergleich zwischen unterschiedlich polaren bzw. nicht polaren Matrixmolekülen ziehen zu können.

5.3. Der Lochleiter Pivaloat

Als Lochleiterschicht wurde das flüssigkristalline diskotische Pivaloat sowohl mithilfe der Spincoating– als auch mit der LB–Technik präpariert. Durch seine anisotrope Struktur, den starren Kern und die flexiblen Seitenketten ist es in der Lage, zwischen der festen und der isotropen Phase Mesophasen auszubilden. Die Nomenklatur [69,70] berücksichtigt dabei die Ordnung innerhalb der Phasen. Die am wenigsten geordnete Mesophase bezeichnet man als nematische bzw. bei scheibchenförmigen Molekülen als nematisch diskotische Phase.

Pivaloat bildet eine kolumnare Phase, in der die Moleküle zu Säulen gestapelt sind, welche in einem zweidimensionalen Gitter, in diesem Falle hexagonal, angeordnet sind. Die meisten diskotischen Substanzen, die einen Triphenylenkern besitzen, bilden hexagonale Phasen, es sind allerdings auch rechtwinklige Phasen bekannt. Die hexagonalen Phasen sind wiederum sind durch unterschiedliche Ordnungen innerhalb der Spalten voneinander unterscheidbar. Man findet beispielsweise hexagonal ungeordnete (D_{hd}), geordnete (D_{ho}) oder sogenannte plastische Phasen (D_{hp}) [12]. In Abbildung 22 ist die plastische D_{hp} –Phase, welche das verwendete Pivaloat ausbildet, bildlich dargestellt. Die plastische Phase weist ein regulär hexagonales Gitter auf, auf dem die Spalten einen festen Platz einnehmen. Im Vergleich zur D_{ho} –Phase sind die Freiheitsgrade der Bewegung der Einzelmoleküle nochmals eingeschränkt. Es ist ihnen nur noch möglich, sich um die Spaltenachse zu drehen. Die höhere Ordnung bedingt eine niedrigere Fluidität des Systems und macht die plastische Phase wegen ihrer erhöhten Stabilität für die LED–Anwendung attraktiv.

Bedingt durch die Ordnung der flüssigkristallinen Phasen, die zwischen denen von amorphen und kristallinen Festkörpern liegt, sollten die diskotische Substanzen auch intermediäre Eigenschaften zeigen. So weisen sie eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit entlang dieser Spalten auf. Die Ursache für die anisotrope Ladungsträgerbeweglichkeit liegt in der Überlappung der π –Orbitale des Pivaloat–Kerns. Die Ladungsträgerbeweglichkeit für Löcher erreicht für das Pivaloat Werte bis $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Gemessen wird dies über die Photoleitfähigkeit,

aus der sich die Ladungsträgerbeweglichkeit berechnen läßt.

Im Vergleich dazu besitzen aromatische Einkristalle Werte von $10^0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, amorphe photoleitende Polymere wie PVK dagegen maximal $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Diskotische Flüssigkristalle können bis zu 4 Potenzen höhere Ladungsträgerbeweglichkeit gegenüber amorphen Systemen zeigen [71–74]. Ein weiterer Grund für die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit ist die Tatsache, daß in Flüssigkristallen, im Gegensatz zu den herkömmlichen Kristallen, keine Korngrenzen auftreten, die sich als Fallen für die Ladungen in der Leuchtdiode auswirken. Aus diesen Gründen wurden die Diskoten in der vorliegenden Arbeit als Lochleiterschicht verwendet. Obwohl die Fähigkeit Löcher zu leiten wesentlich höher ist als die Elektronenleitfähigkeit, ist das Material auch zur Elektronenleitung in der Lage (dies zeigt sich z. B. in Einschichtanordnungen, bei denen die Kolumnen senkrecht zum Substrat angeordnet sind, im negativen Ast der Kennlinie [75]).

Bei der Anwendung in den beschriebenen Leuchtdioden wurde das Pivaloat entweder auf das ITO aufgecoatet oder mithilfe der LB-Technik übertragen [76–78]. Die beim Spin-coaten entstehenden Schichtsystemen bestehen aus parallel zum Substrat ausgerichteten Kolumnen der Pivaloat-Moleküle. Da die Ladungsträgerbeweglichkeit vor allem parallel zu den Kolumnen ausgebildet ist, ist diese Anordnung unvorteilhaft für die LED-Anwendung. Senkrecht zum Substrat stehende Kolumnen würden eine optimale Leitsfähigkeit bedeuten. Erhitzt man den gecoateten Film über die Klärtemperatur des Pivaloats von 65°C und läßt kontrolliert wieder abkühlen [79], so stellt man eine Umorientierung fest. Die Kolumnen stehen nun senkrecht auf dem Substrat und haben somit die optimale Orientierung innerhalb der Leuchtdiode. Diese Umorientierung hat außerdem einen deutlichen Einfluß auf die Strom/Spannungskennlinie der Diode [75]. Senkrecht orientierte System zeigen eine deutlich erniedrigte Einsatzfeldstärke. Bestätigt wurde diese Umorientierung mithilfe der Röntgen-Weitwinkeldiffraktometrie [75], wo zu sehen war, daß der Bragg-Peak, der beim ungetemperten Film auftritt, beim getemperten verschwunden war. Röntgenreflektometriemessungen an spingecoateten und getemperten diskotischen Filmen zeigten eine Schichtdicke von etwa 100 bis 200 nm und eine Oberflächenrauigkeit von ca. 3%.

5.4. Das elektronenleitende Polymer FQP

Für die 3-Schicht-Leuchtdioden mit einer Lochleiterschicht, einer Chromophorschicht und einer Elektronenleiterschicht (die auch eine Lochblockierschicht darstellt), wurde nur die erste Schicht durch Spincoating aufgebracht, die Chromophor- und die Polymerschicht wurden mithilfe der Langmuir-Blodgett-Technik übertragen. Als Elektronenleiter wurde ein Copolymer aus Styrol und einer mit zwei CF_3 -Gruppen substituierten Quarterphenyleneinheit verwendet (Abb.23). Das ausgedehnte π -Elektronensystem und die radikalstabilisierenden CF_3 -Gruppen sollten das FQP zu einem guten Elektronenleiter machen. Wegen seiner guten Löslichkeit in Chloroform wurde zunächst versucht, das reine Polymer zu spreiten und somit einen Monolayer darzustellen. Da dies nicht gelang, wurde FQP mit Arachinsäuremethylester im Verhältnis 1 zu 2 kogespreitet. Die Konzentration des Polymer in Chloroform betrug dabei 1 Gew.-%, die der AME-Lösung war 10^{-3} mol/l, ebenfalls in Chloroform..

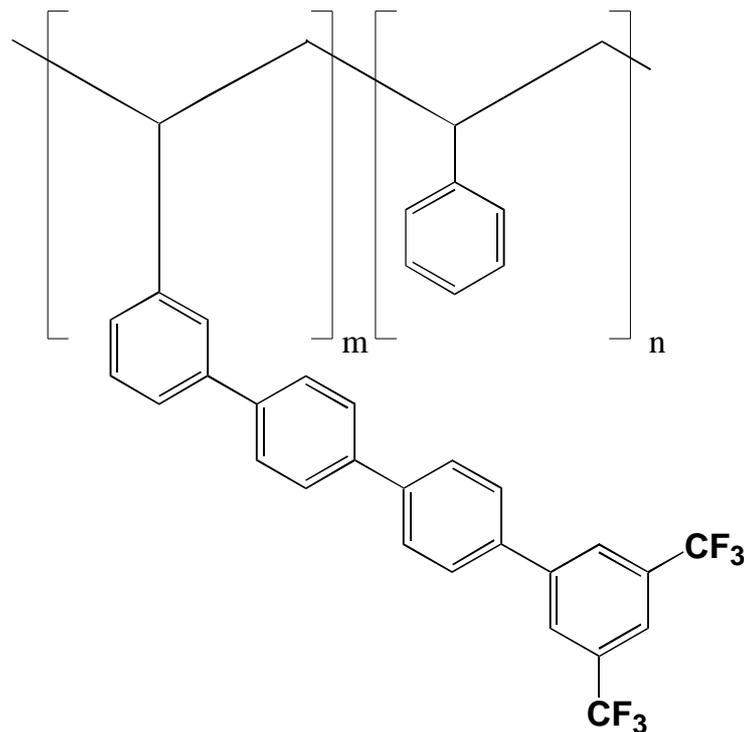


Abbildung 23 Aufbau des elektronenleitenden Polymers FQP

5.5. Übertragungsexperimente und ihre Vorbereitung

Als Subphase wurde ausschließlich Wasser einer Milli-Q-Anlage verwendet, welche die optimalste Qualität bietet. Der pH-Wert des Wassers beträgt 5,6. Zur Herstellung der Lösungen wurde Chloroform der HPLC-Qualität verwendet. Die gespreiteten Lösungen hatten eine Konzentration von 10^{-3} mol/l.

5.5.1. Eicosylamin und TSA/Eicosylamin

Das zur Hydrophobierung der Glaträger benutzte Eicosylamin kann bei geringem Zeitaufwand gespreitet und übertragen werden. Auch die gespreitete Lösungsmenge beeinflusst den Schichtaufbau nicht. Der Monofilm wurde nicht relaxiert, sondern sofort nach dem Spreiten bis auf einen Schub von 40 mN/m innerhalb von 1 min. komprimiert. Die Spreitmenge wurde so gewählt, daß die Fläche/Molekül zu Beginn der Kompression $0,3 \text{ nm}^2$ betrug. Durch Austauschen des hydrophilen Glaträgers durch die monofilmbedeckte Oberfläche wurde die Schicht übertragen. Der Eicosylamin-Monofilm befand sich bei 40 mN/m in der festen Phase, die in der Langmuir-Nomenklatur als S-Phase bezeichnet wird. In ihr stehen die Kohlenwasserstoffketten senkrecht auf einem verzerrt hexagonalen Gitter. Im Brewster-Winkel-Mikroskop erscheint die S-Phase als optisch isotrope Phase.

Die TSA/Eicosylamin-Mischfilme wurden ebenfalls bei 40 mN/m übertragen, wobei die Relaxationszeit ca. 6 min. betrug.

5.5.2. TSA/Oktadekan

Im Gegensatz zu den TSA-Mischfilmen mit AME oder Eicosylamin wurde der TSA/Oktadekan-Mischfilm bei einem relativ niedrigen Schub von 10 mN/m hydrophob übertragen. Die Relaxationszeit für den gespreiteten Mischfilm betrug ca. 6 min. Die Kompression bis auf den Übertragungsschub von 10 mN/m erfolgte innerhalb von 5 min. Die aus der optisch anisotropen L_2 -Phase übertragene Schicht geht auf dem festen Träger in die optisch isotrope S-Phase über. Die übertragene Schicht zeigt Defektstellen.

5.5.3. Arachinsäuremethylester, TSA/AME und FQP/AME

Der bei 20 mN/m übertragene pure AME-Film ist weniger steif als der Eicosylamin-Monolayer und ist auch weniger stabil bei hohem Schub. Bei 20 mN/m befindet sich der Monofilm in der S-Phase und läßt sich sehr gut hydrophob übertragen. Im Gegensatz dazu ist der TSA/Arachinsäuremethylester-Mischfilm bei 20 mN/m in der optisch anisotropen L_2 -Phase, zeigt aber dieselben guten Übertragungseigenschaften wie der pure AME-Monolayer.

Der FQP/AME–Mischfilm wird ebenfalls bei 20 mN/m übertragen. Für ihn gilt dasselbe wie für den TSA/AME–Mischfilm.

5.5.4. Pivaloat

Die Übertragung des Pivaloat–Monolayers erforderte wesentlich mehr Zeit als die anderen Schichten. Die Relaxationszeit betrug 8 min., der Kompressionsvorgang ca. 15 min. Die Pivaloat–Schichten wurden sowohl mit der hydrophoben als auch mit der hydrophilen Methode übertragen. Dabei waren keine Unterschiede in der Struktur der übertragenen Schichten festzustellen. Der Übertragungsschub betrug 9 mN/m.

6. Monolayer der verwendeten Materialien

Die Idee, Mehrschichtdioden mithilfe der Langmuir–Blodgett–Technologie herzustellen, eröffnete neue Möglichkeiten, gezielte Layerstrukturen innerhalb der Diode aufzubauen. Das zuerst zu lösende Problem war dabei, stabile und transferierbare monomolekulare Schichten aus dem Chromophor TSA herzustellen. Deshalb wurden zunächst sowohl reine TSA–Monolayer als auch Mischungen von TSA in Matrixmolekülen untersucht. Das primäre Augenmerk wurde darauf gelegt, langzeitstabile Monolayer zu erzeugen, in denen die TSA–Moleküle möglicherweise auch orientiert sind. Die Untersuchungsmethode der Brewster–Winkel–Mikroskopie war hierbei besonders hilfreich, da der Monolayer und seine Reaktionen auf äußere Einflüsse wie Oberflächenspannung und Temperatur direkt beobachtet werden können. Außerdem wurde das Verhalten des Elektronenleiters FQP an der Wasseroberfläche untersucht und Mischfilme mit AME hergestellt, um die Übertragungseigenschaften zu testen. Die untersuchten spektroskopischen Eigenschaften der übertragenen Schichten werden in Kapitel 7 besprochen.

6.1. Die Rekombinationsschichten

6.1.1. "Monolayer" aus TSA

Mithilfe der Schub/Flächen–Isothermenmessung können Aussagen zu den Eigenschaften des Monolayers wie Flächenbedarf und Ordnung der Moleküle gemacht werden. Der Flächenbedarf pro Molekül wird am Punkt des Schubanstiegs bestimmt, da hier die ganze zur Verfügung stehende Fläche des Trogs mit der Substanz belegt ist. Bei weiterer Kompression werden die Moleküle entweder aufgerichtet, wie es z.B. bei stäbchenförmigen Amphiphilen der Fall ist, oder sie werden übereinander geschoben.



Abbildung 1 links: vollständig mit TSA bedeckte Wasseroberfläche
rechts: durch Kompression übereinandergeschobene TSA–Moleküle

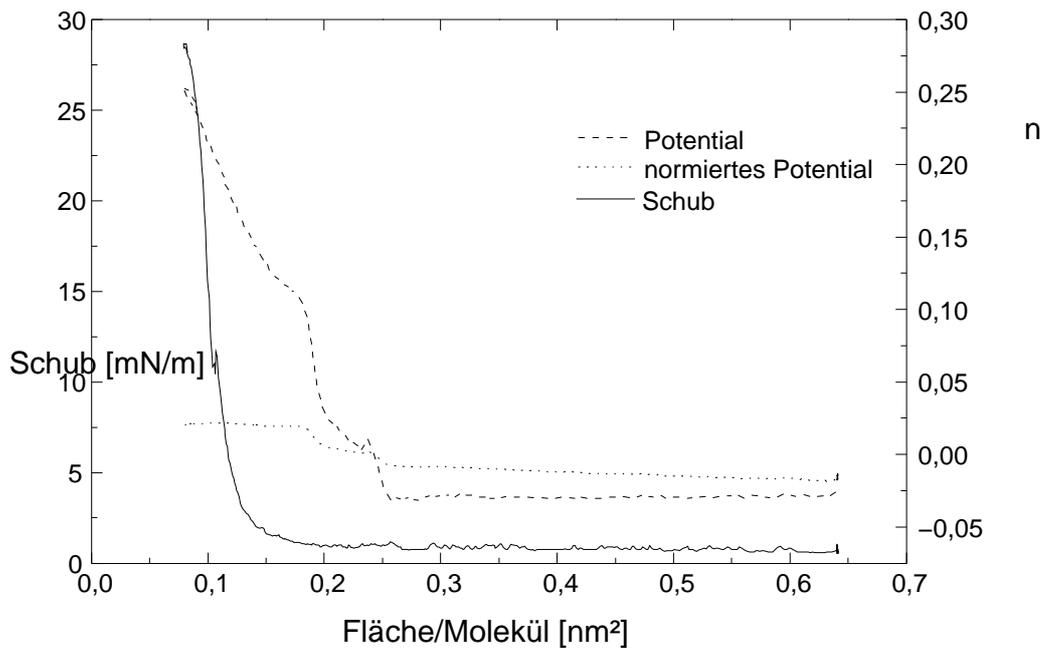


Abbildung 24 Schub/Flächen- und Potential/Flächen-Isothermen von TSA bei 20°C

In der Isotherme in Abbildung 24 ist ein kurzes Absinken und ein darauffolgendes steiles Ansteigen des Schubs bei 11 mN/m zu sehen. Dieser kleine Knick ist offensichtlich ein Indiz für ein Übereinanderschieben mehrerer Schichten, wie es auch im Brewster-Winkel-Mikroskop beobachtet wird (s. Kapitel 6.1.2). Dieses Übereinanderschieben der TSA-Moleküle ist schematisch in Abbildung 25 dargestellt.

Betrachtet man den Verlauf der auf die Fläche normierten Oberflächenpotential/Flächen-Isothermen (s. Abb. 24), so kann man direkt Rückschlüsse auf die Orientierung der TSA-Moleküle an der Wasseroberfläche ziehen. Mit der verwendeten Schwingkondensatormethode wird nur das vertikale Dipolmoment gemessen. Unter der Annahme, daß das TSA flach auf der Wasseroberfläche liegt und sich die Moleküle während der Kompression aufeinander schieben und nicht vertikal aufrichten, läßt sich die sehr kleine Änderung des normierten Potentials erklären, denn der Verlauf des normierten Oberflächenpotentials ist identisch mit der Veränderung des vertikalen Dipolmoments während der Kompression. Das berechnete Dipolmoment von $\mu = 0,295$ D steht, wie in Kapitel 5.1 zu sehen ist, fast senkrecht zur Molekülebene. Würden sich die TSA-Moleküle unter dem Kompressionsdruck aufrichten, würde das gemessene Dipolmoment senkrecht zur Wasseroberfläche kleiner werden. Der beobachtete Anstieg im normierten Oberflächenpotential ist folglich auf das Übereinanderschieben der TSA-Moleküle zurückzuführen.

Wie im Brewster-Winkel-Mikroskop zu sehen sein wird, bilden sich schon kurz nach dem Spreitvorgang Schollen aus TSA-Molekülen an der Wasseroberfläche. Mit zunehmender

Kompression werden diese zusammengeschoben, die mittlere Dichte im Monolayer nimmt zu. Dadurch wächst auch das gemessene Oberflächenpotential an. Schieben sich die Moleküle übereinander, so wächst das Oberflächenpotential durch die Kopplung der Dipole. Ein Aufrichten der TSA-Moleküle kann folglich ausgeschlossen werden.

Mögliche Ordnung des TSA an der Wasseroberfläche

Die Fläche/Molekül am Schubanstieg der Isotherme von purem TSA (Abbildung 24) ist mit $0,15 \text{ nm}^2$ viel zu klein verglichen mit der theoretischen Berechnung von $1,82 \text{ nm}^2$ pro Molekül TSA (berechnet mit Cerius2). Dieser Flächenbedarf geht von einer horizontalen Anordnung des TSA an der Wasseroberfläche aus. Betrachtet man das TSA-Molekül als ein gleichschenkliges Dreieck, so entspricht dies einer Kantenlänge von $0,205 \text{ nm}$. Mit diesen Dreiecksflächen läßt sich zwar ein dichtes hexagonales Gitter konstruieren, es ändert jedoch nichts am viel zu großen Flächenbedarf.

Die entnommene Fläche pro TSA-Molekül aus der Isotherme ist fast 12 Mal zu klein. Die TSA-Moleküle müssen sich folglich übereinanderschieben und im Mittel 12 übereinanderliegende Schichten bilden, um diesen minimalen Platzbedarf zu rechtfertigen. In dieser Modellvorstellung geht man davon aus, daß sich die einzelnen TSA-Moleküle gegenseitig nicht penetrieren können. 12 Schichten aus TSA würden insgesamt eine Schichtdicke von $3,6 \text{ nm}$ ergeben, wodurch auch eine erhöhte Reflektivität gegenüber einem Eicosylamin-Monolayer mit $2,7 \text{ nm}$ Schichtdicke resultiert sollte.

Da sich die Stilbenarme eines TSA-Moleküls jedoch zwischen die Stilbenarme eines anderen Moleküls einordnen können, reduziert sich der Flächenbedarf pro Molekül beträchtlich. Dies schließt jedoch keineswegs eine Stapelbildung aus, da der Flächengewinn bei weitem nicht dem erforderlichen Wert entspricht.

Der TSA-"Monolayer" im Brewster-Winkel-Mikroskop

Um weitere Informationen zu erhalten, wurden parallel zu den Isothermen Aufnahmen mit dem Brewster-Winkel-Mikroskop ohne Analysator gemacht. Dabei wurde eine deutlich erhöhte Reflektivität im Vergleich zu einem Monolayer von z.B. Eicosylamin beobachtet, die offensichtlich durch eine Schichtdickenerhöhung entsteht. Die Reflektivität steigt im Quadrat mit Zunahme der Schichtdicke an. Desweiteren kann man Bereiche unterschiedlicher Reflektivitäten beobachten, was auf eine inhomogene Verteilung der Moleküle auf der Wasseroberfläche und unterschiedliche Schichtdicken zurückzuführen ist. Dies ist ein weiteres Indiz für die oben

gemachte Annahme, daß die TSA-Moleküle flach auf der Wasseroberfläche liegen.

Ein weiterer Grund für den zu geringen Flächenbedarfs von TSA an der Wasseroberfläche könnte ein Aufrichten der Moleküle sein. Dies kann aber fast vollständig ausgeschlossen werden, da, wie später noch gezeigt, das mit polarisiertem Licht unter unterschiedlichen Winkel aufgenommene Absorptionsspektrum zu kleine Differenzen der unterschiedlichen Polarisationsrichtungen zeigte. Unterschiedliche Neigungswinkel der TSA-Moleküle bei unterschiedlichen Schüben würden deutliche Differenzen zwischen s- und p-polarisierten

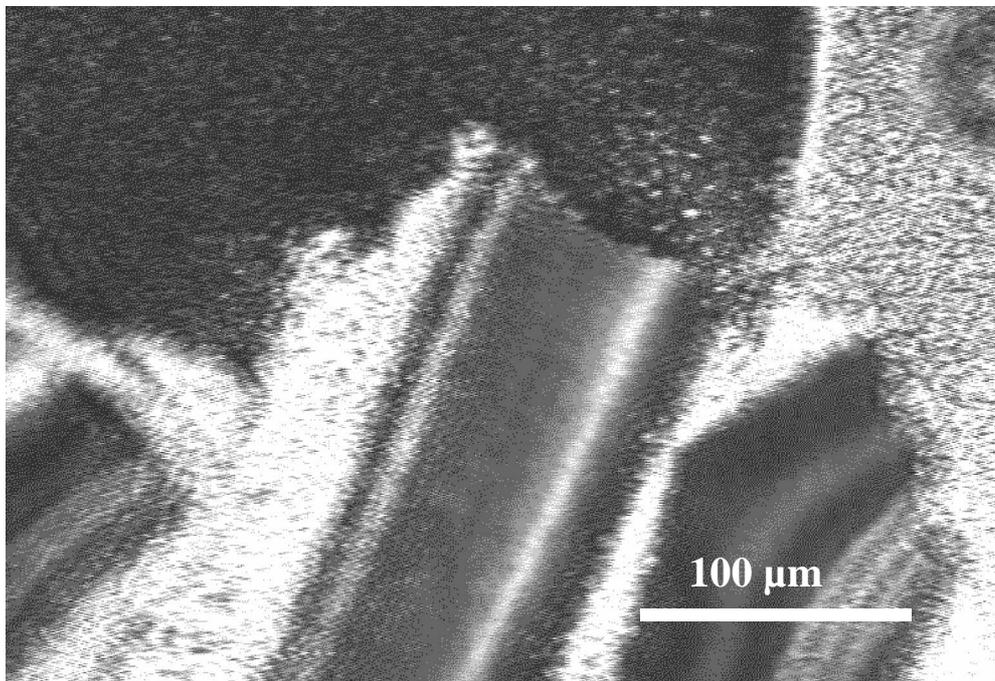


Abbildung 25 Reines TSA auf der Wasseroberfläche bei einem Schub von 0 mN/m und einem Flächenbedarf von $0,3 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$.

Absorptionsspektren zeigen.

Auch ein Abtauchen von TSA-Molekülen in die Subphase bei hohen Kompressionsschüben, wodurch sich der geringe Flächenbedarf erklären ließe, konnte mithilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie ausgeschlossen werden, wo ein Übereinanderschieben von Schichten und die damit verbundene Reflektivitätserhöhung beobachtet wurde. Das TSA-Molekül wird durch seinen hydrophoben unpolaren Charakter an der Wasseroberfläche gehalten. Dies wird auch durch das geringe Dipolmoment am zentralen Stickstoffatom nicht verändert, da die Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeiten der π -Systeme der drei symmetrisch gebundenen

Stilbenarme über das freie Elektronenpaar am Stickstoff hinwegkonjugieren und somit diesen Dipol abschwächen.

In Abbildung 26, der Brewster-Winkel-Mikroskop-Aufnahme, sieht man deutlich die Schollenbildung auf der Wasseroberfläche, umgeben von kleineren TSA-Domänen, die sich relativ frei auf der Wasseroberfläche bewegen (obere Bildhälfte). Die dunklen Bereiche innerhalb der Scholle sind keine Löcher sondern Bereiche geringerer Dicke des TSA-Films. Bringt man einen Analysator in den reflektierten Laserstrahl, so läßt sich durch Drehen desselben eine mögliche Orientierung der TSA-Moleküle feststellen. Hätten die dunkleren Bereiche eine verschiedene Vorzugsorientierung zu den helleren Bereichen, könnte man diese Kontraste durch Drehen des Analysators invertieren. Da dies nicht der Fall ist, kann eine Orientierung der TSA-Moleküle ausgeschlossen werden.

Übertragung des TSA-Films

Schon beim Spreiten der TSA-Lösung fiel auf, daß sich gelb gefärbte Schollen auf der Wasseroberfläche bildeten, die eine so starke innere Bindung ausbildeten, daß man einzelne dieser Schollen mit einer Pinzette hin- und herbewegen konnte. Grund hierfür sind in erster Linie die starken $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen der Stilbenarme und der hydrophoben TSA-Moleküle untereinander. Dies war auch der Grund der schlechten Übertragungsfähigkeit des reinen TSA-Films. Zur Überprüfung der Übertragungseigenschaften wurde ein Glasträger zuerst hydrophil mit Eicosylamin bei einem Schub von 40 mN/m beschichtet. Der Glasträger wurde dadurch hydrophobiert, da die unpolaren Kohlenwasserstoffketten des Eicosylamins jetzt die Oberfläche des Glasträgers bildeten. Die auf dieser ersten Schicht Eicosylamin hydrophob übertragene TSA-Schicht war nicht homogen, sondern bildete auch auf dem festen Träger Schollen aus.

Zusammenfassung der Resultate aus der Monolayer-Betrachtung des TSA

Aufgrund des schlechten Übertragungsverhältnisses und der Schollenbildung der übertragenen Schicht kann eine reine TSA-Schicht als LB-Schicht innerhalb einer Leuchtdioden nicht verwendet werden. Hierfür ist die Homogenität der Farbstoffschicht, also eine Schicht ohne Defektstellen, unbedingt erforderlich. Eine Orientierung der TSA-Moleküle kann durch Spreiten des puren TSA nicht erreicht werden, wie im Brewster-Winkel-Mikroskop und bei Betrachtung der Oberflächenpotential/Flächen-Isotherme zu sehen war. Da TSA keine definierten Filme an der Wasseroberfläche bildet sondern im Gegensatz dazu sich die Moleküle

übereinanderschieben, muß durch geeignete Wahl von Matrixmolekülen eine Ordnung im Film hervorgerufen werden.

Mischfilme von TSA mit Arachinsäuremethylester, Eicosylamin und Oktadekan

Um definierte und möglichst auch orientierte Schichten zu erhalten, wurde es notwendig, durch geeignetes Einmischen von Matrixmolekülen Monofilme mit TSA herzustellen, die genügend Stabilität und Elastizität besitzen, um gut übertragen werden zu können. Als Matrixmoleküle wurden Eicosylamin, Arachinsäuremethylester und Oktadekan ausgewählt. Eicosylamin und Arachinsäuremethylester zeigen als Reinsubstanz sehr gute Übertragungseigenschaften und bilden, wenn sie bei hohem Schub übertragen werden, homogene und optisch isotrope Schichten. Oktadekan wurde als dritte Matrixkomponente ausgewählt, um die negativen Effekte der Fluoreszenz-Löschung durch Eicosylamin und Arachinsäuremethylester auszuschließen. Allerdings hat Oktadekan den entscheidenden Nachteil, daß es keinerlei hydrophile Gruppen besitzt, die es an der Wasseroberfläche verankern können.

6.1.2. Monolayer einer TSA/AME-Mischung

Thermodynamische Betrachtung und mögliche Ordnung

In den in Abbildung 27 dargestellten Isothermen sind diejenigen des reinen AME-Films und des TSA/AME-Mischfilms gegenübergestellt. Am reduzierten Flächenbedarf/Molekül des Mischfilms von TSA mit Arachinsäuremethylester im Verhältnis 1 zu 5 sieht man die Bildung eines realen Mischfilms. Berechnet man die Gesamtfläche für 5 AME-Moleküle und 1 TSA-Molekül in der Mischfilm-Isotherme, also für insgesamt 6 Moleküle, so erhält man $1,008 \text{ nm}^2$. Dies entspricht dem Flächenbedarf für 5 AME-Moleküle von $1,01 \text{ nm}^2$, welcher aus der AME-Isotherme entnommen wurde.

Es gibt folglich mehrere Möglichkeiten für die Anordnung des TSA im AME-Monolayer. Die erste Möglichkeit ist, daß die TSA-Moleküle gleichmäßig unterhalb des AME-Monolayers verteilt sind. In diesem Fall müßten sie sich teilweise übereinanderschieben, da die zur Verfügung stehende Fläche von $1,01 \text{ nm}^2$ zu gering für ein TSA-Molekül ($1,82 \text{ nm}^2$) ist. Eine gleichmäßige Verteilung des TSA kann ausgeschlossen werden, da dies die Übertragungseigenschaften, wie bei reinem TSA, drastisch verschlechtern würde, weil der

Kontakt von AME zur Wasseroberfläche fehlte. Jedoch liegt das Übertragungsverhältnis bei 90 %, was die 50 % von reinem TSA bei weitem überschreitet. Es muß folglich ein Großteil des AME direkten Kontakt mit der Wasseroberfläche haben.

Stellt man sich vor, daß sich die AME-Moleküle zwischen die Stilbenarme des TSA einfügen, läßt sich der kleine Flächenbedarf erklären. Jedoch kann eine TSA-Schollenbildung nicht ausgeschlossen werden, da, wie oben schon erklärt, die $\pi\pi$ -Wechselwirkung sehr stark ist und der geringe Flächenbedarf darauf hindeutet.

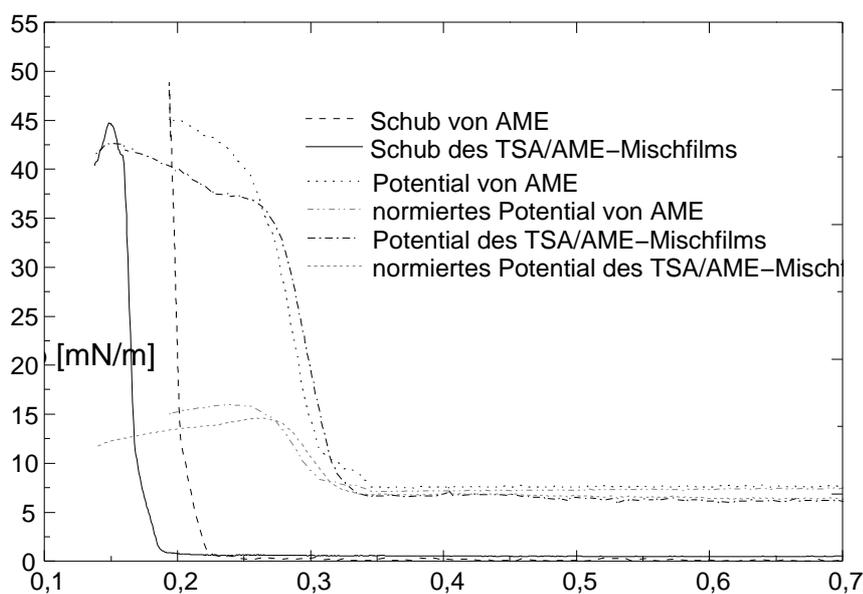


Abbildung 26 Isothermen von TSA/AME und reinem AME

Ein eindeutiger Hinweis für die planare Anordnung des TSA im Mischfilm ist die Oberflächenpotential/Flächen-Isotherme. Wie schon weiter oben erklärt, besitzt das TSA in der Molekülebene kein Dipolmoment, sondern eines senkrecht dazu. Beim Übereinanderschieben der horizontal angeordneten TSA-Moleküle ändern die senkrecht stehenden Dipolmomente das meßbare Oberflächenpotential.

Der TSA/AME-Mischfilm im Brewster-Winkel-Mikroskop

Die Schollenbildung der TSA-Moleküle bemerkt man, wenn man sich den Mischfilm bei einem Schub von 0 mN/m im Brewster-Winkel-Mikroskop (s.Abb.28) betrachtet. Es sind kleine Domänen erkennbar, die die gesamte beleuchtete Fläche bedecken. Eine übergeordnete Struktur

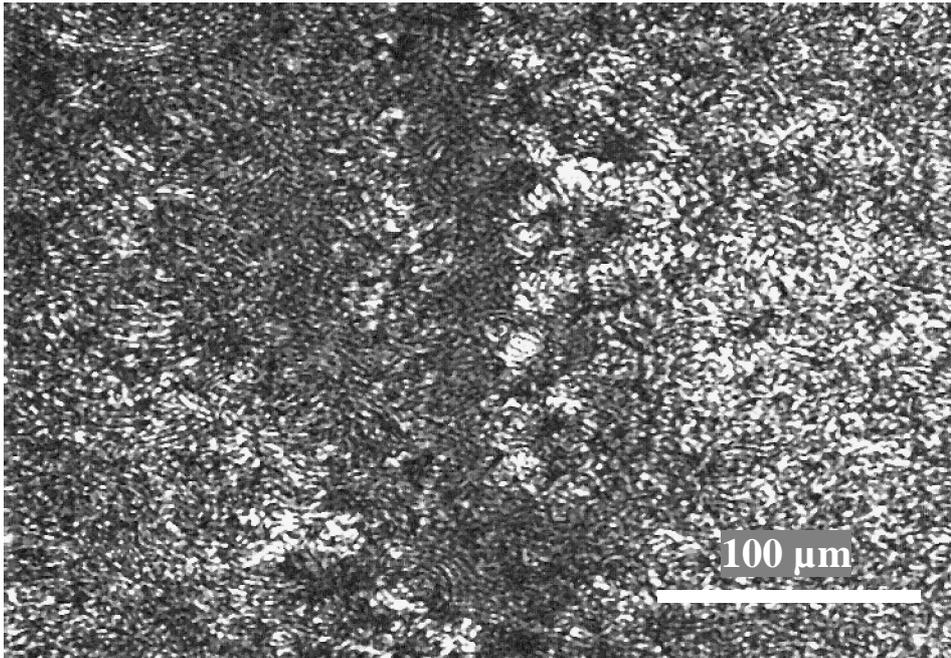


Abbildung 27 TSA/AME–Mischfilm bei einem Schub von 0 mN/m und 0,3 nm²/Molekül

läßt größere Bereiche der Domänen heller reflektieren als andere. Diese deutliche Steigerung der Reflektivität hat ihre Ursache in den TSA–Schollen, die in diesen Bereichen mit der Matrix vermischt sind. Der Film hat hier eine deutliche erhöhte Schichtdicke, die zu einer Reflektivitätssteigerung führt. Diese inhomogene Verteilung von TSA im Mischfilm konnte auf der Basis der π – π –Wechselwirkungen zwischen den Molekülen erwartet werden.

Die übertragene TSA/AME–Schicht im Brewster–Winkel–Mikroskop

Differenzierter als auf der Wasseroberfläche sieht die übertragene Mischschicht aus (Abb.29). Dies sieht man auch deutlich in der Brewster–Winkel–Mikroskop–Aufnahme der Mischschicht TSA/AME auf einem mit Eicosylamin hydrophobierten Glasträger. Auf der linken Hälfte des Trägers befinden sich die TSA/AME–Schichten, auf der rechten die reine Eicosylaminschicht. Zu erkennen sind die kontrastreichen hellen und dunklen Domänen der TSA/AME–Schichten, welche durch Drehen des Analysators invertiert werden konnten. Die Domänen sind kleiner als die auf der Wasseroberfläche beobachteten. Außerdem weisen sie eine deutliche optische Anisotropie auf, die Kontraste können durch Drehen des Analysators invertiert werden. Diese optische Anisotropie hat ihren Ursprung im Tilt der AME–Kohlenwasserstoffketten, was auf der Wasseroberfläche nicht beobachtbar war. Der Übertragungsvorgang hat also eine Erhöhung der Ordnung in der Schicht bewirkt. Obwohl der Übertragungsschub 20 mN/m betrug und sich ein

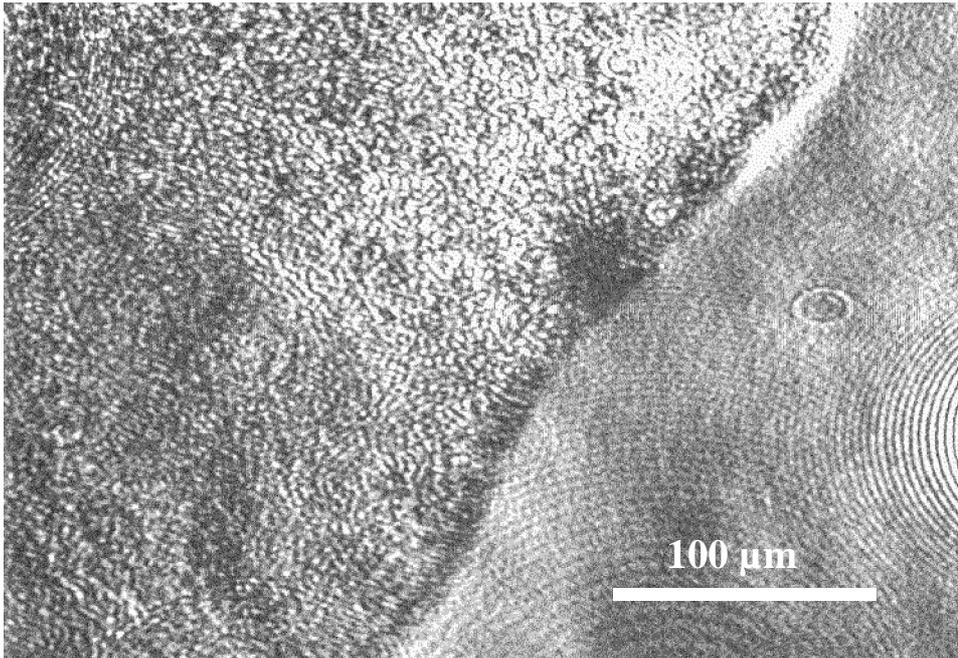


Abbildung 28 Bei 20 mN/m übertragene TSA/AME–Schicht an der Tauchgrenze;
links die Mischschicht, rechts der hydrophobierte Glasträger

reiner AME–Film an diesem Punkt in der optisch isotropen Hochschubphase befindet, in der kein Kettentilt mehr optisch festzustellen ist, ist im Mischfilm eine deutliche Anisotropie erkennbar. Dies ist ein weiterer Beweis für die molekulare Mischung von TSA und AME. Die optische Anisotropie wird also eindeutig durch das Vorhandensein von TSA hervorgerufen. Die Homogenität der Schicht zeigt eine gleichmäßige Verteilung des TSA in der AME–Matrix. Es sind keine Bereiche erkennbar, in denen reine AME oder reine TSA–Moleküle vorliegen.

Resultate der Monolayer–Betrachtung des TSA/AME–Mischfilms

Der TSA/AME–Mischfilm zeichnet sich durch sein gutes Übertragungsverhältnis $\dot{U}V$ von 95 % aus. Die Homogenität der übertragenen Schicht ist eine gute Voraussetzungen für die Anwendung innerhalb einer organischen Leuchtdiode. Die Ordnung des TSA konnte in der Mischschicht im Gegensatz zum reinen TSA–Monolayer deutlich erhöht werden. Es handelt sich hierbei um definierte Schichten, die außerdem in reproduzierbarer Qualität hergestellt werden können. Abbildung 30 zeigt anschaulich die übertragene Mischschicht des TSA/AME–Monolayers. Die TSA–Moleküle sind gleichmäßig in der Mischschicht verteilt. Sie beeinflussen die Ordnung der AME–Moleküle in dem Maße, daß sie eine Domänenbildung hervorrufen, die im Brewster–Winkel–Mikroskop als optische Anisotropien erkennbar sind.

6.1.3. Monolayer einer Mischung von TSA mit Eicosylamin

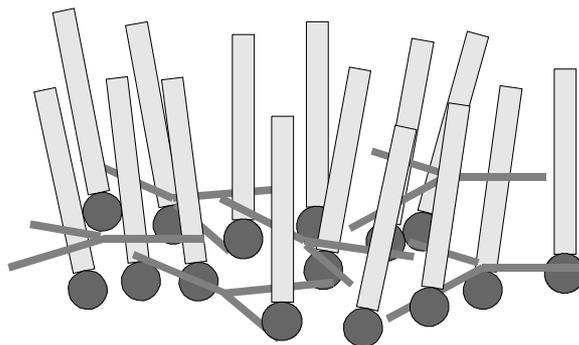


Abbildung 29 Homogene Verteilung des TSA im anisotropen Mischfilm

Thermodynamische Betrachtung der Isothermen

Auch in der Schub/Flächen–Isothermen der TSA/Eicosylamin–Mischung (Abb.31) ist, wie beim TSA/AME–Mischfilm, eine deutliche Flächenabnahme zu erkennen. So nehmen beim Übertragungsschub von 40 mN/m 5 Eicosylamin–Moleküle eine Fläche von $0,935 \text{ nm}^2$ ein, während 5 Eicosylmoleküle plus ein TSA–Molekül eine Fläche von $0,936 \text{ nm}^2$ benötigen.

Es ist derselbe Fall wie beim TSA/AME–Mischfilm eingetreten. Ein identischer Flächenbedarf und keine eindeutige Veränderung sowohl der Schub/Flächen–Isothermen wie auch der Oberflächenpotential/Flächen–Isothermen, weisen darauf hin, daß die innere Ordnung im Eicosylamin–Monolayer durch die eingemischten TSA–Moleküle nicht wesentlich gestört wird. Man kann folglich von derselben Anordnung der TSA–Moleküle im Mischfilm ausgehen, wie

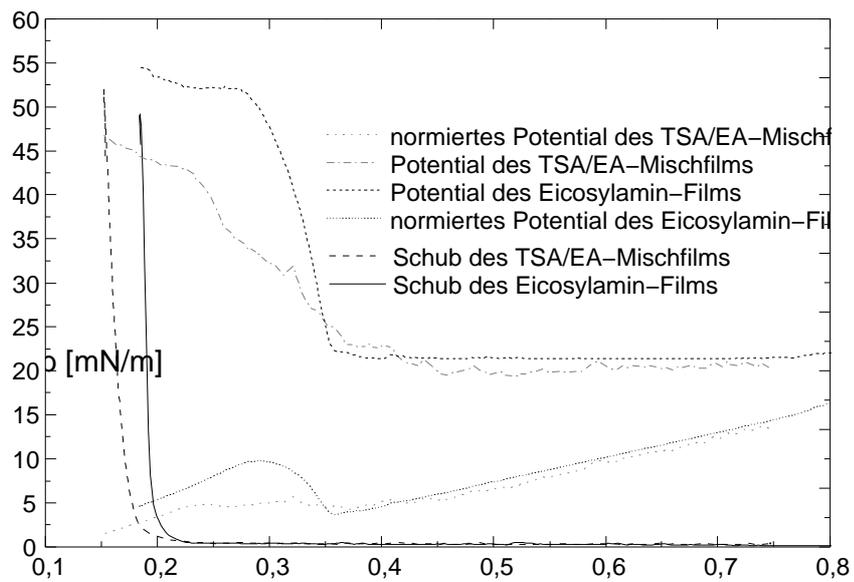


Abbildung 30 Isothermen der Mischung TSA/Eicosylamin und von reinem Eicosylamin

sie bereits beim TSA/AME-Mischfilm besprochen wurde.

Der TSA/Eicosylamin–Mischfilm im Brewster–Winkel–Mikroskop

In der Niedrigschubphase (s. Abb. 32) kann man deutlich Bereiche unterschiedlicher Reflektivitäten erkennen. Dabei sind die hellen Stellen Bereiche höherer Filmdicke, was die deutliche Helligkeitssteigerung verursacht. Zusätzlich sind die hellen Schollen noch anisotrop, wobei die anisotropen Bereiche scheinbar kleiner sind als diejenigen, die im TSA–AME–Mischfilm beobachtet wurden. Vergleicht man den Mischfilm mit einem reinen Eicosylamin–Monolayer, so wurden die ebenfalls auftretende Schollenstruktur durch die ausgefransten Ränder im Mischfilm deutlich verändert. Auch das Auftreten der optischen Anisotropie kann im reinen Eicosylamin–Film nicht beobachtet werden. Diese Differenzen lassen sich eindeutig auf das eingemischte TSA zurückführen.

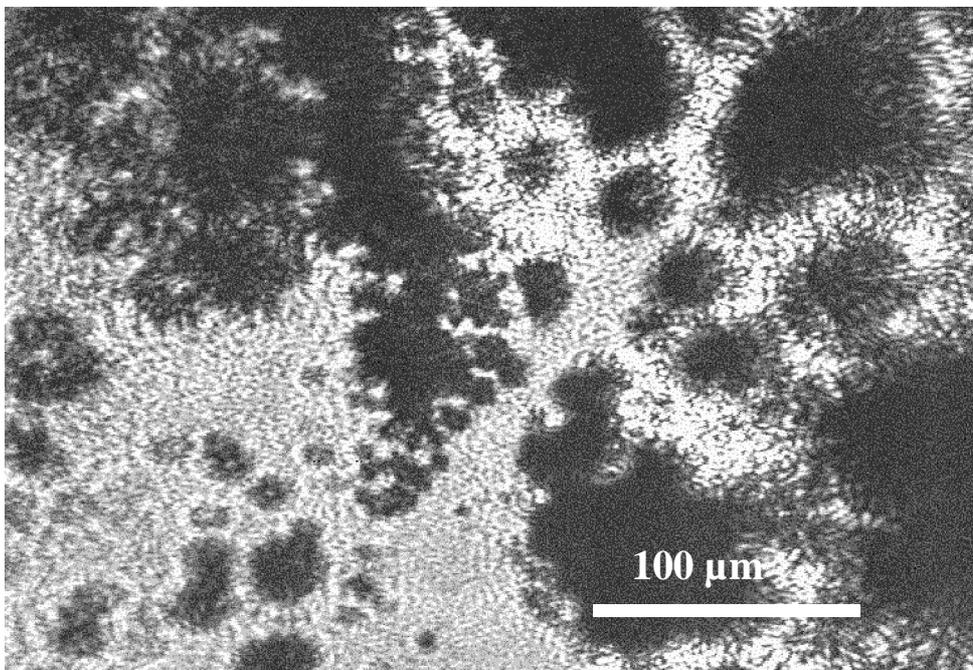


Abbildung 31 TSA/Eicosylamin–Mischfilm in der Niedrigschubphase bei 0,4 mN/m und einem Flächenbedarf von $0,42 \text{ nm}^2$

Wie in Abbildung 33 zu sehen ist, bleibt die Anisotropie auch in der Hochschubphase bei 10 mN/m wie auch beim Übertragungsschub von 40 mN/m erhalten. Es wurde kein Phasenübergang in die im Kapitel Experimentelle Methoden[^] beschriebene S–Phase beobachtet. Das TSA hat also deutlich die Ordnung im Eicosylamin–Monolayer, der sich durchweg in der S–Phase befindet, beeinflusst. Die Eicosylamin–Moleküle weisen während der Kompression des Monolayers und auch in der übertragenen Schicht einen Kettentilt auf, der zur optischen

Anisotropie führt und der L_2 -Phase zugeordnet werden kann. Der Mischfilm zeichnet sich durch eine sehr große Stabilität auch in der Hochschubphase aus. Er zeigt keine Defektstellen.

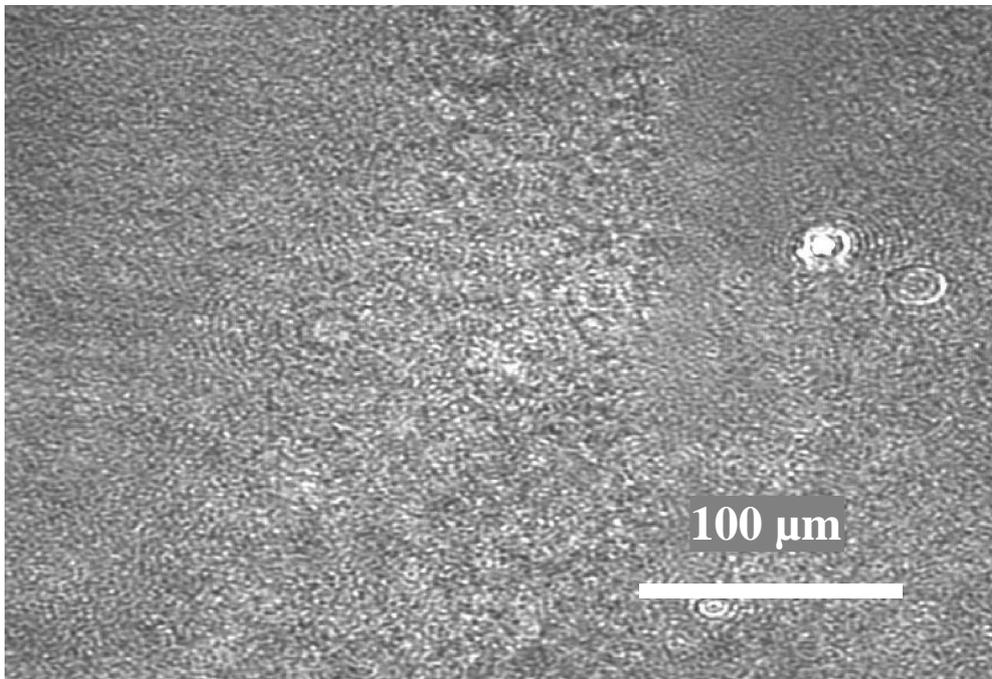


Abbildung 32 Mischfilm von TSA/Eicosylamin bei einem Schub von 10 mN/m und einem Flächenbedarf von 0,17 nm²/Molekül.

Übertragung des TSA/Eicosylamin-Mischfilms

Die oben beschriebene Homogenität und Stabilität des Mischfilms in der Hochschubphase wirkte sich positiv auf die Übertragungseigenschaften aus. Bei der hydrophoben Übertragung des Films auf einen mit Eicosylamin hydrophobierten Glasträger bei 40 mN/m wurden keine strukturellen Veränderungen beobachtet. Auch die Anisotropie blieb dabei erhalten. Das Übertragungsverhältnis $\ddot{U}V$ betrug durchweg 99 % und unterschied sich dabei nicht von demjenigen eines reinen Eicosylamin-Monolayers.

Auch nach mehreren Tagen war die Schicht noch unverändert, was eine sehr wichtige Voraussetzung für die Anwendung innerhalb der Leuchtdioden war.

Zusammenfassende Betrachtung der TSA/Eicosylamin–Mischschicht

Wie auch der TSA/AME–Mischfilm zeigte der TSA/EA–Mischfilm sehr gute Übertragungseigenschaften und eine hohe Stabilität. Die anisotropen Domänen der übertragenen TSA/EA–Schicht waren vergleichsweise kleiner als die der TSA/AME–Schicht, dennoch kann auch hier von einer horizontalen Anordnung des TSA im Mischfilm ausgegangen werden. Es handelt sich um die gleiche Struktur, die schon im TSA/AME–Mischfilm beschrieben wurde.

6.1.4. Monolayer einer Mischung aus TSA mit Oktadekan

Die Mischung mit Oktadekan hat den Vorteil, daß eine Fluoreszenzlöschung, hervorgerufen durch Carbonylgruppen, vermieden werden kann. Der Nachteil allerdings ist die fehlende Amphiphilität des Moleküls, was es zu einem schlechten Filmbildner macht. Es wurde ein erhöhtes Mischungsverhältnis von 1 zu 10 TSA zu Oktadekan beim Spreiten des Monolayers verwendet, um eine bessere Verteilung des TSA im Mischfilm zu erhalten.

Isotherme des TSA/Oktadekan–Mischfilms

Betrachtet man die Schub/Flächen–Isotherme der TSA/Oktadekan–Mischung (Abb.34), so sieht man eine deutliche Stufe bei einem Schub von 7 mN/m und einer Fläche von 0,11 nm²/Molekül.

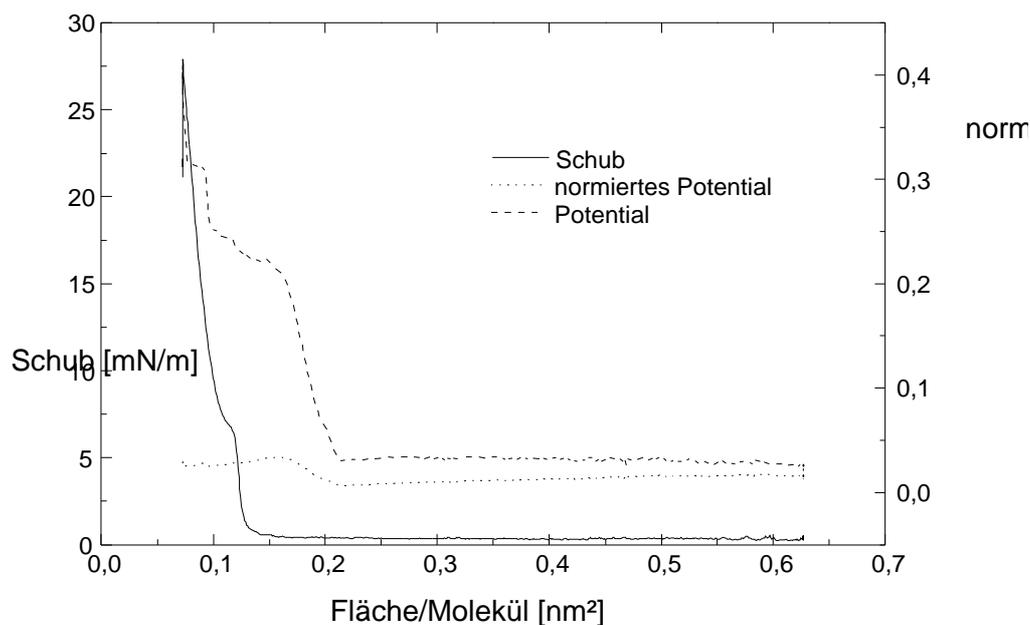


Abbildung 33 Isotherme der Mischung TSA/Oktadekan 1 zu 10

Beobachtet man an dieser Stelle den Film mit dem Brewster–Winkel–Mikroskop (s. Abb.35), so erkennt man, daß sich Tröpfchen von Oktadekan an der Oberfläche bilden. Überschüssiges Oktadekan wird aus dem Mischfilm herausgequetscht. Wird nun den Flächenbedarf von reinem TSA bei einem Schub von 7 mN/m ($0,115 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$) mit dem des TSA/Oktadekan–Mischfilms ($0,11 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$) verglichen, so ist diese Flächenabnahme vernachlässigbar klein. Sie liegt im Bereich des Messfehlers des Schub–Messgerätes.

10 Moleküle Oktadekan und ein Molekül TSA nehmen also eine Fläche von $1,21 \text{ nm}^2$ ein. Der theoretische Flächenbedarf von 10 Oktadekan–Molekülen beträgt allerdings schon $1,98 \text{ nm}^2$, das heißt, es muß während der Kompression schon ein Großteil des Oktadekan aus dem Film herausgepresst worden sein. Außerdem muß eine TSA–Schollenbildung vorliegen, da auch die Fläche von $1,21 \text{ nm}^2$ noch zu klein für ein TSA–Molekül ist. Auch in diesem Mischfilm kann ein Aufrichten der TSA–Moleküle ausgeschlossen werden, da der Potentialverlauf fast identisch ist mit dem des reinen TSA. Der Beitrag des unpolaren Oktadekan zum Dipolmoment ist hier vernachlässigbar klein.

Der TSA/Oktadekan–Mischfilm im Brewster–Winkel–Mikroskop

In Abbildung 35 sieht man eindeutig eine Schollenbildung auf der Wasseroberfläche, die durch

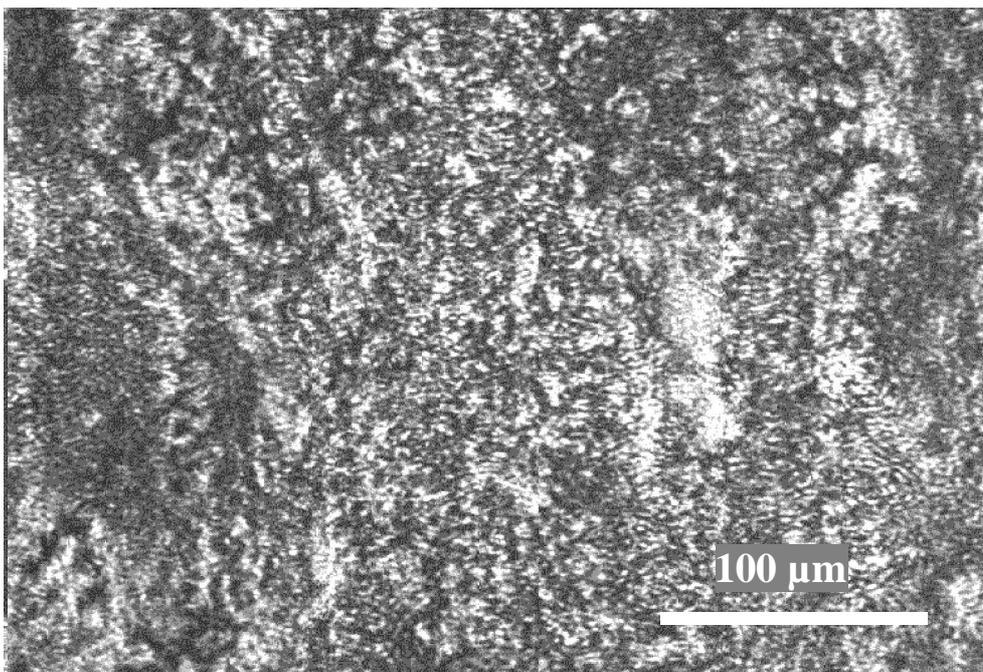


Abbildung 34 TSA/Oktadecan–Mischfilm in der Hochschubphase bei 24 mN/m und einem Flächenbedarf von $0,26 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$

eine ungleichmäßige Verteilung der TSA-Moleküle in der Niedrigschubphase auftritt. Die dunklen Stellen sind hier Bereiche, in denen fast kein TSA vorhanden ist. Die Oktadekan-Moleküle liegen hier völlig ungeordnet auf der Wasseroberfläche, die Dicke des Films ist hier sehr gering, sodaß keine erkennbare Reflexion stattfindet. Im Bereich der Schollenbildung zeigt der Film eine starke Anisotropie, hervorgerufen durch die durch TSA-Moleküle erzwungene Ordnung der Oktadekan-Moleküle. Die starken Kontraste sind invertierbar, was in diesem Fall auf eine Neigungsorientierungsordnung des Oktadekans zurückzuführen ist. Die Neigungsorientierungsordnung zeigen hier die Oktadekan-Moleküle und nicht die TSA-Moleküle, da diese, geht man von der horizontalen Orientierung aus, in der Molekül-Ebene aufgrund ihres symmetrischen Aufbaus die gleiche Polarisierbarkeit bzw. denselben Brechungsindex besitzen. Eine vollständig ungeordnete Verteilung der Oktadekan-Moleküle auf dem TSA würde eine optisch isotrope Schicht zeigen. Da aber größere Bereiche unterschiedlich polarisierter Reflektivität auftreten, muß man zwangsläufig auf Domänenbildung mit unterschiedlicher Neigungsrichtung bzw. unterschiedlichem Neigungswinkel schließen, denn Oktadekan weist in der Molekülachse ebenfalls keine Unterschiede der Polarisierbarkeit auf.

Komprimiert man den Mischfilm langsam weiter, so wachsen die Kontraste noch weiter an, die Schollen schieben sich zusammen und überschüssiges Oktadekan wird aus dem Film herausgedrückt. Dies führt zu einem defektfreien Film in der Hochschubphase, in dem sich die Anisotropien noch verstärkt haben (s. Abbildung 36).

Bei weiterer Kompression beginnt der Film bei 25,8 mN/m und einem Flächenbedarf von 0,075 Å²/Molekül zu kollabieren, ohne zuvor eine optisch isotrope Phase, wie sie bei amphiphilen Molekülen auftritt, auszubilden.

Das Phasenverhalten des Mischfilms

Aus den oben beschriebenen Beobachtungen läßt sich schließen, daß man von einer unterschiedlichen Ordnung im Mischfilm im Gegensatz zu einem reinen Film aus amphiphilen Molekülen ausgehen muß, wo ein Aufrichten der Ketten in die Vertikale zur Ausbildung einer optisch isotropen Schicht führt. Es gilt also nicht das übliche Phasenverhalten für amphiphile Monolayer. Vielmehr tritt ein Mischfilm auf, der aufgrund seiner hydrophoben Moleküle einen anderen Aufbau hat als Mischfilme amphiphiler Moleküle. Die Ordnung innerhalb des Mischfilms wird durch zwei unterschiedliche Kräfte bestimmt. Zum einen sind es die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Oktadekan-Molekülen untereinander, zwischen Oktadekan- und TSA-Molekülen und zum anderen die π - π -Wechselwirkungen zwischen den TSA-Molekülen, die stärker sind als die zuvor beschriebenen. Eine

Wechselwirkung zwischen den Molekülen des Mischfilms und der Wasseroberfläche ist vernachlässigbar, wodurch eine Beeinflussung der Mischfilm-Struktur durch die Subphase auszuschließen ist. Der Mischfilm bildet nur einen Monolayer auf der Wasseroberfläche, sieht man von der TSA-Schollenbildung ab, da das Spreithilfsmittel Chloroform den Spreitungsdruck positiv werden läßt. Die treibende Kraft des Spreitvorgangs ist der Energiegewinn, hervorgerufen durch den positiven Spreitungsdruck Π_s . Nach folgender Gleichung erfolgt eine Spreitung der Filme nur, wenn der Spreitungsdruck positive Werte annimmt.

$$\Pi_s = \sigma_1 - (\sigma_2 + \gamma_{12}) \quad (14)$$

σ_1 : Oberflächenspannung der zu spreitenden Flüssigkeit

σ_2 : Oberflächenspannung der Subphase

γ_{12} : Grenzflächenspannung der neu entstehenden Grenzfläche

Π_s : Spreitungsdruck

Der erforderliche Energiegewinn kann unter Zuhilfenahme eines Spreithilfsmittels, hier Chloroform erreicht werden. Die Einzelkomponenten des Mischfilms werden zunächst in einer 1 mmolaren Lösung Chloroform gelöst und dann gemischt. Das Gemisch wird auf die Wasseroberfläche aufgetropft und spreitet sich. Der Großteil Chloroform ist nach wenigen Minuten verdampft, sodaß sich nun der eigentlich nicht spreitfähige Mischfilm auf der Oberfläche verteilt und ausgebreitet hat. Die starken Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen und die fehlende Verankerung an der Wasseroberfläche durch hydrophile Gruppen verhindern im Falle des TSA/Oktadekan-Films die Ausbildung einer flüssig expandierten oder einer Gasphase.

Ordnung innerhalb des TSA/Oktadekan-Mischfilms

Obwohl kein für amphiphile Monolayer typisches Phasenverhalten erkennbar ist, kann eine Aussage über die Struktur des Films gemacht werden. Es bilden sich Schollen, die eine weitaus größere Ordnung zeigen als diejenigen, die sich beim reinen TSA-Film gebildet haben. Die Ordnung innerhalb des Mischfilms hat also zugenommen, obwohl dies das hydrophobe Oktadekan nicht erwarten läßt. Es bestehen keine Reflektivitätsunterschiede im Film, was auf eine gleichmäßige Schichtdicke schließen läßt (s. Abb. 36). Im Film haben die optisch anisotropen Bereiche eine gleichmäßige Größe eingenommen. Die im Brewster-Winkel-Mikroskop erkennbare Morphologie läßt auf eine Mikrostrukturierung schließen, in der sich elliptische Domänen mit einer Ausdehnung von ca. 8 μm in ihrer Orientierung unterscheiden. Wie schon

oben beschrieben, nehmen die Oktadekan-Moleküle innerhalb einer Domäne die gleiche Neigungsorientierungsordnung ein. Die Grenze dieser orientierten Gruppierungen ist zugleich die Domänengrenze. An ihr wechselt entweder die Orientierungsrichtung oder der Neigungswinkel der Oktadekan-Moleküle signifikant. Dies wiederum führt zu einer polarisierten Reflektivität, welche durch Drehen des Analysators des Brewster-Winkel-Mikroskops sichtbar gemacht werden kann.

Das Phasenverhalten des Mischfilms kann folgendermaßen beschrieben werden. Schon kurz nach dem Spreitvorgang bilden sich optisch in sich durchstrukturierte anisotrope Inseln, umgeben von gasförmiger und flüssig-expandierter Phase. Es handelt sich hierbei um eine Phasenkoexistenz von gasförmiger, flüssig-expandierter und flüssig-kondensierter Phase, die man unter Umständen der L_2 -Phase zuordnen kann. Mit zunehmender Kompression werden diese Inseln zusammengeschoben und bilden einen homogenen Film, der sich mit großer Wahrscheinlichkeit vollständig in der L_2 -Phase befindet. Überschüssiges Oktadekan wird durch den Kompressionsdruck herausgepresst. Ob damit eine Phasenumwandlung in z.B. die L_2' -Phase korreliert ist, läßt sich mithilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie nicht feststellen.

Ein Übergang in die S-Phase, die sich durch optische Isotropie auszeichnet, kann ebenfalls nicht beobachtet werden. Dies war auch aus der Schub/Flächen-Isotherme nicht zu erwarten.

Die Struktur des übertragenen TSA/Oktadekan–Mischfilms

Überträgt man den TSA/Oktadekan–Mischfilm aus der kondensierten Phase bei einem Schub von 10 mN/m auf einen hydrophobierten Glasträger, so stellt man erstaunlicherweise eine Phasenumwandlung fest (s. Abb. 37). Es entsteht eine optisch isotrope Schicht der S–Phase, die kleinere Defektstellen aufweist. Ob sich diese Umwandlung in die S–Phase beim Übergang auf den Glasträger gebildet hat oder erst nach kurzer Zeit entstanden ist, kann nicht geklärt werden. Informationen, wie diese Strukturänderung zustandekommt, können durch eine von mir während meiner Diplomarbeit [80] entwickelte Methode erhalten werden. Diese Methode ermöglicht es,

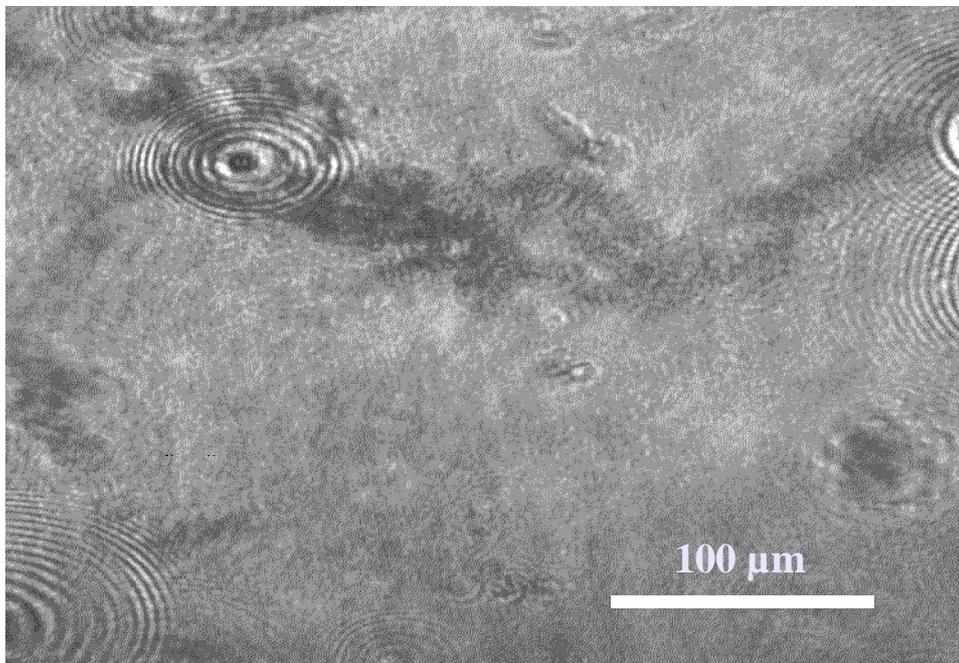


Abbildung 36 Auf hydrophobierten Glasträger bei 10 mN/m übertragener TSA/OD–Mischfilm

mit dem Brewster–Winkel–Mikroskop den Übertragungsvorgang direkt zu beobachten. Da dies jedoch sehr zeitaufwendig ist, wurde das Experiment hier nicht durchgeführt.

Wird der in Abbildung 36 gezeigte Mischfilm hydrophob auf einen mit Eicosylamin beschichteten Glasträger übertragen, so treten die hydrophoben Ketten des Oktadekan mit denen des Eicosylamin in Wechselwirkung. Der gleiche Fall existiert jedoch auch bei den Mischschichten mit Eicosylamin und Arachinsäuremethylester, bei denen keine Phasenumwandlung durch den Übertragungsprozess stattfand. Folglich kann diese Phasenumwandlung kein Effekt durch die veränderte Oberfläche sein. In der S–Phase liegt eine

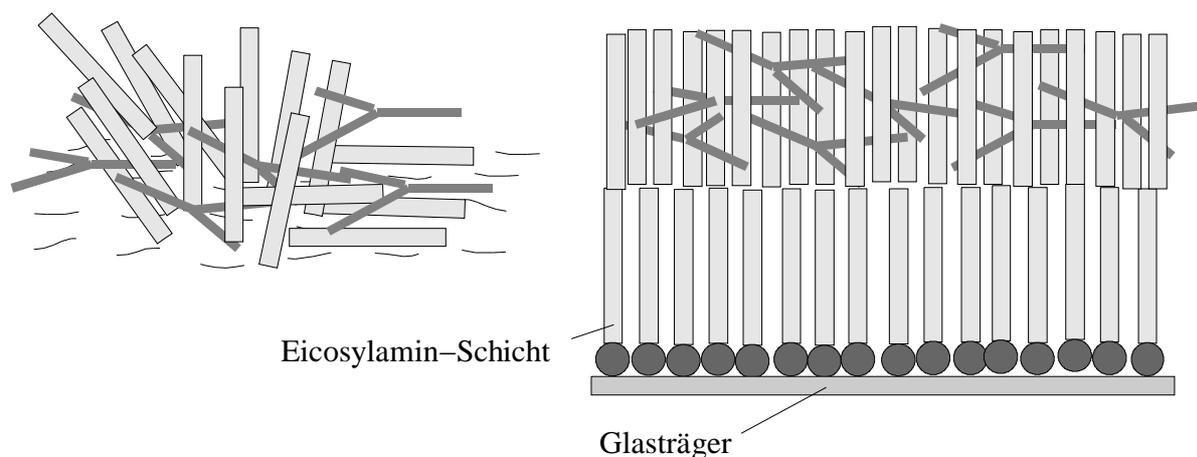


Abbildung 37 Strukturmodell des TSA/Oktadekan-Mischfilms;
 links: auf der Wasseroberfläche, optisch anisotrop;
 rechts: übertragen auf eine Eicosylamin-Schicht, optisch isotrop

dichtere Packung der Kohlenwasserstoffketten vor. Da die dichteste Packung durch senkrecht stehende Kohlenwasserstoffketten charakterisiert ist, läßt sich dadurch auch die optische Isotropie erklären, denn der Brechungsindex ist nun in jeder Richtung der durch die Kohlenwasserstoffketten gebildeten Oberfläche gleich. Man kann also davon ausgehen, daß die TSA-Moleküle nicht mehr, wie zuvor angenommen, die Struktur dadurch beeinflussen, daß sie einen Kettentilt induzieren, sondern jetzt homogen innerhalb der Mischschicht verteilt sind oder sogar auf den Kohlenwasserstoffketten liegen. Diese mögliche Struktur des Mischfilms auf der Wasseroberfläche bzw. der Mischschicht auf einem hydrophobierten Glasträger zeigt Abbildung 38.

Die Übertragung des TSA/Oktadekan-Mischfilms

Da der Film auf der Wasseroberfläche recht steif ist, ist das Übertragungsverhältnis schlechter als das der Mischungen mit Arachinsäuremethylester oder Eicosylamin. Eine Folge davon sind die in Abbildung 37 sichtbaren Defektstellen. Der Mischfilm reißt an diesen Stellen beim Übertragen etwas auf. Um diese Defektstellen gering zu halten, wurde der Mischfilm bei einem relativ geringen Schub von 10 mN/m übertragen. Im Vergleich dazu wurden der Mischfilm mit Arachinsäuremethylester bzw. Eicosylamin bei 20 mN/m bzw. 40 mN/m übertragen. Allgemein kann man feststellen, daß ein Übertragen bei höherem Schub eine größere Homogenität der übertragenen Schicht gewährleistet. Das Übertragungsverhältnis des TSA/Oktadekan-

Mischfilms liegt bei ca. 80 %. Dies ist deutlich höher als dasjenige von reinem TSA. Die Übertragungseigenschaften haben sich also im Gegensatz zum reinen TSA-Film (50 %) durch Einmischen von Oktadekan deutlich gebessert. Die geringere Elastizität des TSA/Oktadekan-Mischfilms im Vergleich zu den Mischfilmen mit Arachinsäuremethylester und Eicosylamin hat ihre Ursache in den stärkeren Wechselwirkungen der TSA-Moleküle untereinander, welche durch die eingemischten Oktadekan-Moleküle weit weniger gestört wird als durch die polaren Moleküle Arachinsäuremethylester und Eicosylamin. Diese beeinflussen durch ihre Haftung an der Wasseroberfläche die Struktur nachhaltig.

Resultate der Monolayer-Betrachtung des TSA/Oktadekan-Films

Das Übertragungsverhältnis ist zwar schlechter als das der Mischfilme mit AME und EA, jedoch bildet der TSA/OD-Mischfilm eine feste, optisch isotrope Phase auf dem hydrophobierten Glaträger aus. Die auftretenden Defektstellen sind in ihrer Größe und Anzahl klein genug, um keine Nachteile der OD-Mischschichten innerhalb der Leuchtdioden erwarten zu müssen. Die Mischschicht weist eine genügend große Stabilität auf, um sie in der Leuchtdioden-Anwendung einsetzen zu können.

6.2. Loch- und Elektronenleiter als LB-Schichten

Die bisher betrachteten Mischschichten mit TSA hatten die Funktion der Rekombinationsschicht der Leuchtdiode. Wie im folgenden beschrieben, wurden die Lochleiter- als auch die Elektronenleiterschicht mithilfe der LB-Technik präpariert, um definierte Schichten herzustellen. Bei einer Präparation des Diskoten Pivaloat ist besonders interessant, ob man ebenfalls eine Kolumnenanordnung in der LB-Schicht feststellen kann, wie sie beim Spincoaten auftritt.

6.2.1. Pivaloat als "Monolayer"

Isothermen des Pivaloats

Betrachtet man die Schub/Flächen-Isotherme (Abb.39), so ist ein deutlicher Anstieg des Schubs erst bei ca. $0,80 \text{ nm}^2$ zu erkennen und nicht bei $2,55 \text{ nm}^2$, wie es bei einem monomolekularen Film aus Pivaloat-Molekülen zu erwarten wäre. Denn theoretische Berechnungen ergaben für die Ausdehnung eines Pivaloat-Moleküls einen Wert von $2,55 \text{ nm}^2$, ausgehend von einer horizontalen Orientierung der Moleküle an der Wasseroberfläche. Der verringerte Flächenbedarf

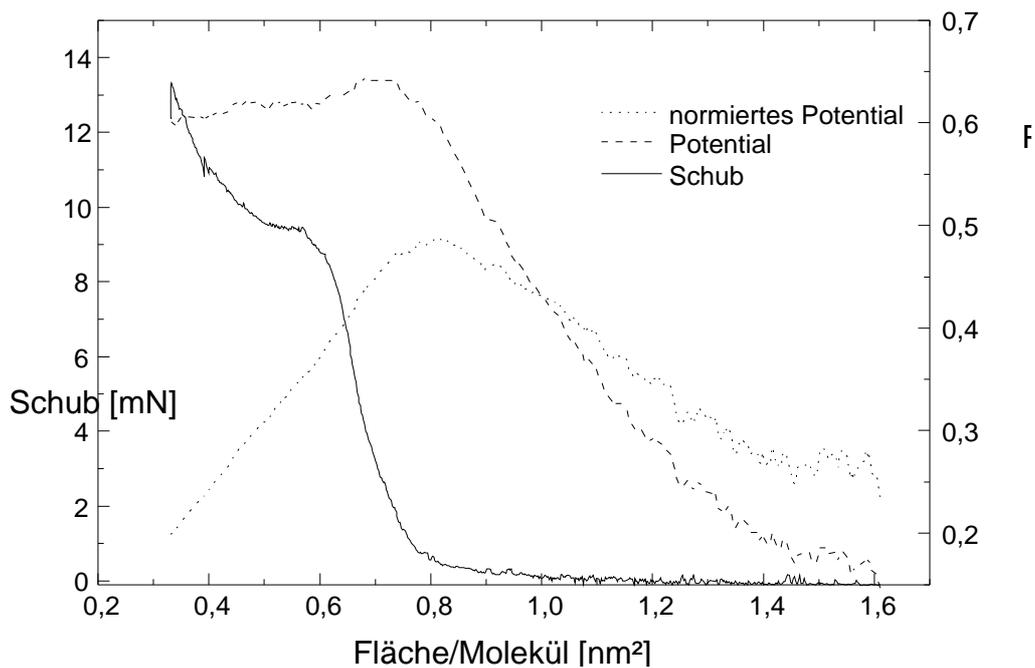


Abbildung 38 Isothermen des Pivaloat-Monolayers

pro Molekül läßt sich unter der Voraussetzung, daß kein Pivaloat in die Subphase abgetaucht ist, bei horizontaler Orientierung nur durch eine vertikale Stapelbildung erklären. Das bei einer Fläche von ca. $0,60 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ beginnende Plateau läßt sich auf ein Übereinanderschieben der horizontal liegenden Pivaloat-Moleküle zurückführen. Bei der weiteren Kompression steigt der Schub wieder an. Der Film ist hier jedoch nicht mehr stabil und beginnt langsam zu kollabieren. Die Pivaloat-Moleküle werden völlig ungeordnet übereinandergeschoben und tauchen teilweise unter dem starken Kompressionsdruck in die Subphase ab.

Der Pivaloat-Film ist deutlich flüssiger und zeigt eine höhere Kompressibilität als die Mischfilme mit TSA. Deutlich wird dies im flacheren Anstieg des Schubs in der Schub/Flächen-Isotherme (Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe in Abbildung 39).

Bei einer vertikalen Orientierung zur Wasseroberfläche benötigte ein Pivaloat-Molekül immer noch einen Flächenbedarf von $1,20 \text{ nm}^2$. Eine Kolonnenbildung parallel zur Wasseroberfläche scheidet also als Ordnung aus, setzt man die Dicke des Films auf eine Moleküllage fest.

In der auf die Fläche normierten Oberflächenpotential/Flächen-Isotherme ist ein Ansteigen bis zum Punkt des Schubanstiegs festzustellen. Danach fällt das normierte Potential genauso stetig wieder ab. Da das Oberflächenpotential wichtige Informationen zur Orientierung der Moleküle an der Wasseroberfläche liefert, wird es im Kapitel "Ordnung im Pivaloat-Film" näher betrachtet.

Der Pivaloat–Film im Brewster–Winkel–Mikroskop

Spreitet man die in der LED–Anwendung meist als spingecoated verwendete, flüssigkristalline Substanz Pivaloat auf der Wasseroberfläche, so beobachtet man im Brewster–Winkel–Mikroskop einen gleichmäßig verteilten Film, der sich durch eine flüssig kondensierte Phase auszeichnet. Diese flüssig–kondensierte Phase ist, wie in der Brewster–Winkel–Mikroskop–Aufnahme zu sehen ist, durch optisch anisotrope Bereiche gekennzeichnet. Diese anisotropen Bereiche werden durch relativ dicht stehende Pivaloat–Moleküle hervorgerufen, die eine definierte Ordnung einnehmen. Die in der Mitte der Mikroskopaufnahme zu sehenden runden Löcher im Film, sind mit Pivaloat–Molekülen belegt, die sich in der Gasphase bzw. in der flüssig expandierten Phase befinden (s.Abb 40).

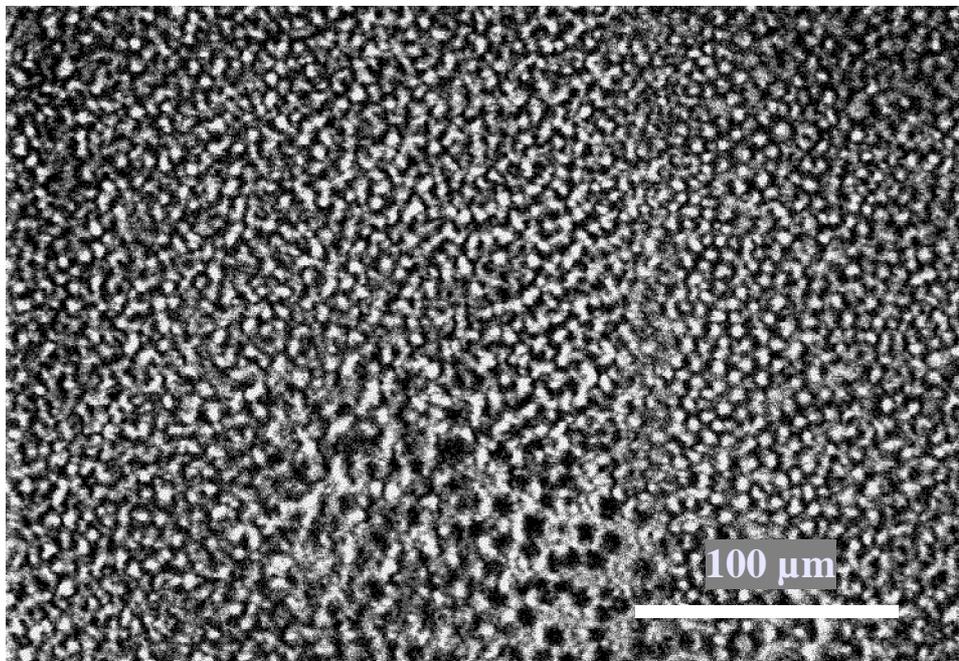


Abbildung 39 Pivaloat–Monolayer bei einem Schub von $0,0 \text{ mN/m}$ und einer Fläche von $1,07 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$.

Die anisotropen Bereich der flüssig–kondensierten Phase, die in Abbildung 40 zu sehen sind, werden während der Kompression gegeneinander geschoben. Die dazwischen liegenden Moleküle der Gas– bzw. flüssig–expandierte Phase werden durch den Kompressionsdruck in die flüssig–kondensierte Phase überführt.

Ein sehr starrer Molekülverband tritt im Pivaloat–Film nicht auf, da dies durch die Molekülstruktur des Pivaloats verhindert wird. Aus diesem Grund beobachtet man vor allem die flüssig–expandierten und flüssig–kondensierten Phasen.

Im Brewster–Winkel–Mikroskop ist mit zunehmender Kompression ein kontinuierlicher Übergang von der flüssig–kondensierten Phase in die feste Phase zu beobachten, was durch eine stetige Kontrastabnahme und eine damit verbundene Reflektivitätserhöhung deutlich wird. Das Ende der Phasenumwandlung ist dabei schon im ansteigenden Ast der Isotherme erreicht (s.Abb.41).

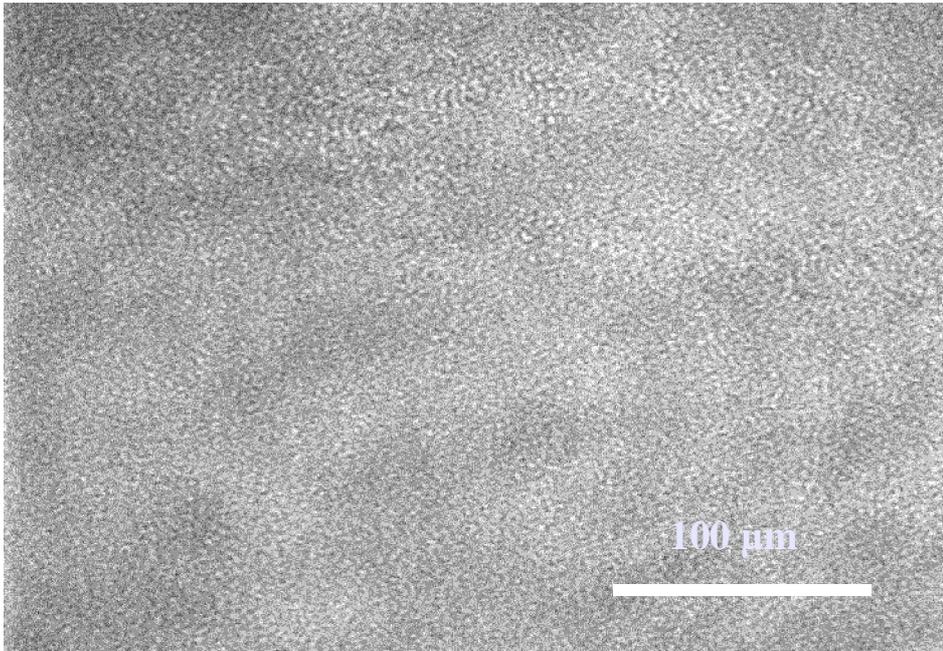


Abbildung 41 Pivaloat bei 3,7 mN/m und $69 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$

Die noch sichtbaren Anisotropien lassen sich im Kontrast invertieren, werden also nicht durch unterschiedlichen Schichtdicken hervorgerufen. Bei weiterer Kompression sind keine Veränderungen mehr im Brewster–Winkel–Mikroskop festzustellen.

Ein ungewöhnliches Verhalten tritt auf, wenn man bei einem Schub von 8,8 mN/m die Kompression stoppt und den Monolayer für 12 h ruhen läßt. Schon nach 1,5 h ist eine optische Kontraststeigerung zu erkennen. Nach 12 h haben sich große, stark anisotrope Domänen gebildet. Die Brewster–Winkel–Mikroskop–Aufnahmen in Abbildung 42 zeigen eine identische Stelle im Monolayer. Nur die Analysatorstellungen betragen 90° zueinander. Deutlich zu erkennen ist, daß die dunklen Stellen der einen Aufnahme hell, in der anderen dunkel sind und umgekehrt. Die optisch gleich hellen bzw. dunklen Bereiche zeichnen sich durch die gleiche Orientierung aus, denn diese starken Anisotropien wie sie hier auftreten, können nur durch eine Neigungsorientierungsordnung erklärt werden. Auffallend sind die vergrößerten Domänen, die keine einheitliche Form ausbilden.

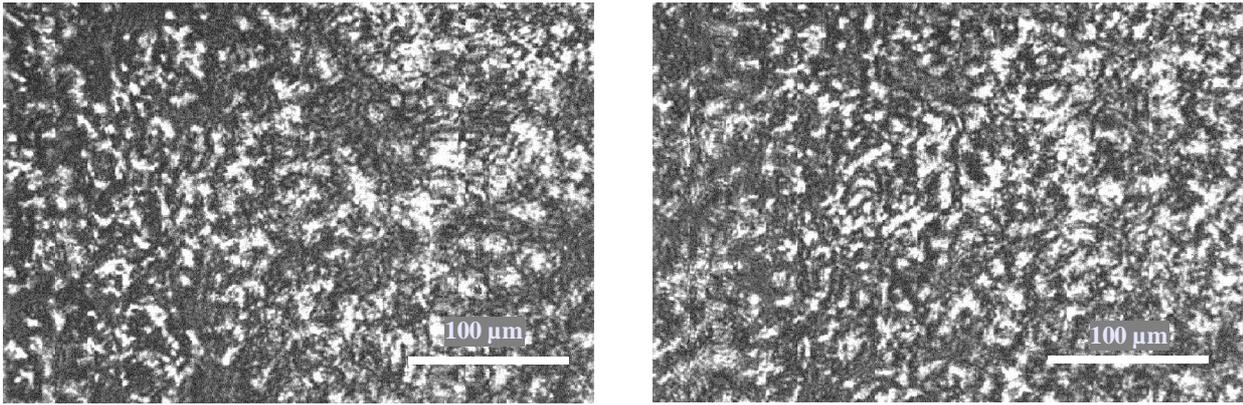


Abbildung 42 Pivaloat–Monolayer nach 12 h Analoges Bild, Analysator gekreuzt

Es hat also wieder eine Phasenumwandlung stattgefunden, die mehrere Stunden dauerte, jedoch nicht durch äußeren Kompressionsdruck erzwungen wurde. Die Kinetik der Phasenumwandlungen erstreckt sich über einen längeren Zeitraum als die Messzeit der Isotherme. Man muß folglich davon ausgehen, daß sich der Pivaloat–Monolayer während der Kompression nicht im Gleichgewicht befindet, wie es die Voraussetzung für die Interpretierfähigkeit der Isotherme darstellt. Die erhaltenen Daten sind deshalb nur unter Vorbehalt zu verwenden. Zudem verschiebt sich der Punkt des Phasenübergangs von der flüssig–kondensierten Phase in die feste Phase bei Veränderung der Spreitmenge, der Kompressionsgeschwindigkeit und der Relaxationszeit. So kann man den Phasenübergang in die feste Phase bei einer um ein Viertel reduzierten Spreitmenge im Brewster–Winkel–Mikroskop schon bei 1,0 mN/m beobachten. Den gleichen Effekt erzielt man durch eine verlängerte Relaxationszeit von zuvor 8 auf jetzt 12 Minuten. Komprimiert man den Film, nachdem man ihn expandiert hat, erneut, ist kein Phasenübergang in die feste Phase mehr festzustellen. Das bedeutet, der Phasenübergang zu Beginn des Messvorgangs wurde nur durch das Ungleichgewicht erzeugt, das im Monolayer herrschte. Eine genügend lange Relaxationszeit nach dem Spreitvorgang könnte den Phasenübergang in die feste Phase verhindern. Die feste Phase ist also eine Phase, die man nur beobachten kann, wenn man sich unter bestimmten Bedingungen entlang der Isotherme bewegt. Auch die Expansion des Films und eine darauffolgend wiederholte Kompression läßt diesen Phasenübergang nicht mehr auftreten.

Ordnung im Pivaloat-Film

Wie schon der geringe Flächenbedarf andeutete, muß von einer horizontalen Anordnung der Pivaloat-Moleküle in vertikalen Kolonnen ausgegangen werden. Dies korreliert ebenfalls mit den Beobachtungen im Brewster-Winkel-Mikroskop. Die schon nach dem Spreiten auftretenden anisotropen Domänen lassen sich durch eine Neigung dieser Stapel erklären. Mit zunehmendem Kompressionsdruck richten sich die Kolonnen bis zur Vertikalen auf, was den Film isotrop erscheinen läßt, da das Pivaloat-Molekül in seiner Ebene einen isotropen Brechungsindex besitzt. Abbildung 42 soll dieses Verhalten verdeutlichen.

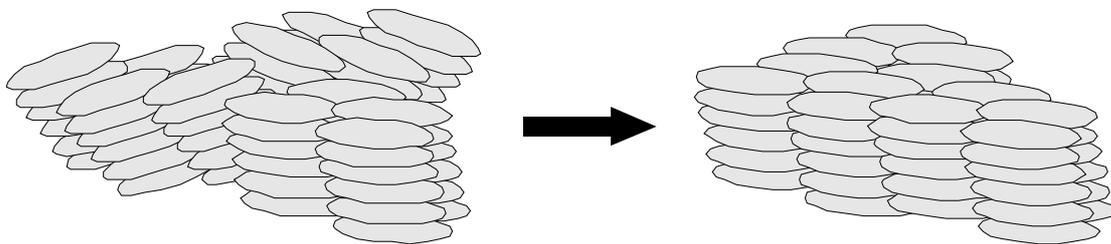


Abbildung 43 Pivaloat-Anordnung in der Niedrig- (links) und in der Hochschubphase (rechts)

Da mit der isotropen Phase die dichteste Packung der Kolonnen offenbar noch nicht erreicht ist, läßt sich der Film, wie in der Schub/Flächen-Isotherme zu sehen ist, noch weiter komprimieren. Die Entwicklung der anisotropen Phase nach mehreren Stunden aus der isotropen Phase wurde erst durch die Betrachtung mit dem Brewster-Winkel-Mikroskop deutlich. Da der Flächenbedarf eines Pivaloat-Moleküls in der anisotropen Phase größer ist als in der isotropen Phase (s. Abb. 42), kann man davon ausgehen, daß die Packung der Kolonnen in der isotropen Phase nicht die dichtest mögliche ist. Durch den mehrere Stunden dauernde Übergang von der isotropen in die anisotrope Phase bilden sich in dieser größere Bereiche gleicher Kolonnen-Orientierung aus. Die dadurch beobachteten Reflektivitätsunterschiede werden noch durch unterschiedliche Filmdicken verstärkt, die durch eine unterschiedliche Anzahl an Pivaloat-Molekülen innerhalb der Kolonnen hervorgerufen werden.

Betrachtet man das normierte Oberflächenpotential, so wird der Maximalwert schon beim Schubanstieg erreicht, also noch bevor die Kolonnen eine vertikale Orientierung ausbilden. Einleuchtend ist dies, da das Dipolmoment des Pivaloats, wie in Kapitel 5.3 beschrieben, nicht in

der Molekülebene liegt, sondern eine Neigung von ca. 14° besitzt. Mit zunehmender Dichte des Films gefolgt vom Aufrichten der Pivaloatkolonnen steigt das Oberflächenpotential stetig an, bis die vertikale Komponente sein Maximum erreicht hat.

Übertragung des Pivaloat-Films

Überträgt man den bis zu Beginn des Plateaus auf einen Wert von $9,0 \text{ mN/m}$ komprimierten Pivaloat-Monolayer auf einen mit Eicosylamin hydrophobierten Glsträger (s.Abb.43), so stellt man ein sehr schlechtes Übertragungsverhältnis von nur 70 % fest.

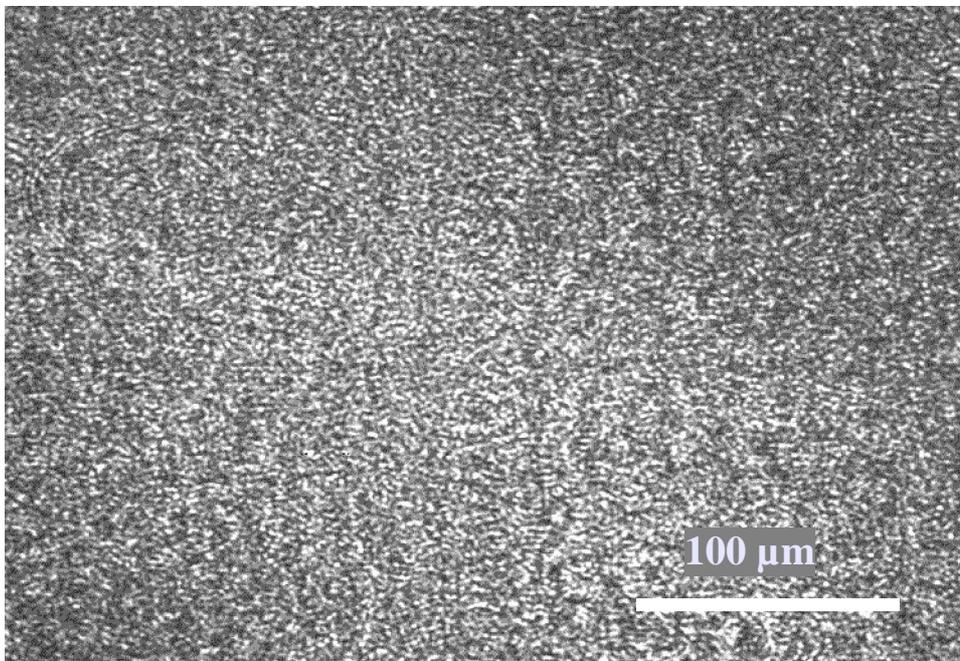


Abbildung 44 10 Schichten Pivaloat auf einem hydrophobierten Glsträger

Durch die Flexibilität des Monolayers konnte dennoch die Homogenität der übertragenen Schicht erreicht werden. Da der Pivaloat-"Monolayer" aus der festen Phase heraus übertragen wurde und die übertragene Schicht sich nun durch die erkennbare Domänenbildung mit starken Kontrasten auszeichnet, wurde wieder ein Phasenübergang beim Übertragungsprozess durchlaufen. Ob dieser Phasenübergang durch die hydrophobe Oberfläche des Eicosylamins induziert wurde, oder ob es sich wiederum um eine Relaxationsphänomen handelt, kann hier nicht geklärt werden.

Der in Abbildung 43 gezeigte Träger wurde mit 10 Monolayern Pivaloat in alternierender Reihenfolge beschichtet. Das heißt, die erste Schicht wurde durch hydrophobe Übertragung, also

durch Eintauchen des Glaträgers beschichtet, der zweite Monolayer durch Austausch. Dieser Vorgang wurde insgesamt 5 Mal wiederholt, um somit 10 Schichten zu übertragen. Vergleicht man die so übertragenen Schichten mit einem Glaträger, der mit Pivaloat durch spin-coaten beschichtet wurde, so stellt man eine optisch identische Phase fest. Auch das spingecoatete Pivaloat zeigt anisotrope Domänen, die die ganze beschichtete Fläche homogen bedecken. Diese Ordnung bleibt auch nach mehreren Wochen noch erhalten, was für die Anwendung als Lochleiterschicht in organischen Leuchtdioden eine gute Voraussetzung ist. Offensichtlich ist also die flüssig-kondensierte Phase die thermodynamisch stabilste Konformation der Pivaloatkolonnen. Von den spingecoateten Schichten ist die Ordnung bekannt. Sie bestehen aus Kolonnen, die parallel zum Substrat ausgerichtet sind. Erst durch Tempern bilden sich vertikale Stapel, die sich in großen Sechsecken ordnen, welche im Polarisationsmikroskop sichtbar sind. Wie schnell sich jedoch diese parallel orientierten Kolonnen bei Raumtemperatur umorientieren, ist nicht bekannt. Die Orientierung der Kolonnen der mit der LB-Technik übertragenen Schichten, ist mit ziemlicher Sicherheit vertikal.

Um die Übertragungseigenschaften zu verbessern ist ein Einmischen von Matrixsubstanzen, wie es bei TSA oder, wie später noch zu sehen ist, bei dem Elektronenleiter FQP erforderlich war, bei Pivaloat ausgeschlossen. Jegliches Einmischen einer Fremdsubstanz würde die Qualität des Lochleiters bzw. dessen Struktur stark beeinflussen und höchstwahrscheinlich verschlechtern.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Trotz des schlechten Übertragungsverhältnisses ist es möglich, aufgrund der Flexibilität des Pivaloat-Films, homogene Schichten zu übertragen. Die Ordnung der Moleküle kann dabei nur vermutet werden, jedoch ist eine Kolumnenbildung aus übereinander liegenden Pivaloat-Molekülen wahrscheinlich. Diese Kolonnen besitzen in ihrer thermodynamisch stabilsten Phase einen Tiltwinkel (s.Abb.43). Eine genaue Schichtdickenabschätzung ist nicht möglich, da die Kolumnengröße nicht bekannt ist.

6.2.2. Der Elektronenleiter FQP als "Monolayer"

Thermodynamische und mikroskopische Betrachtung von FQP

Spreitet man das elektronenleitende Polymer FQP (1 Gew-% in Chloroform) auf der Wasseroberfläche, so wird sofort dessen polymere Struktur deutlich. Es sind sehr stark reflektierende, wie an Ketten aufgereihete rundliche Domänen zu erkennen, die offensichtlich dreidimensionale Agglomerate des Polymers darstellen. Die Oberflächenstrukturen zeigen keinerlei Phaseneigenschaften, wie sie charakteristisch für Monolayer sind. Komprimiert man den Film, so steigt zwar der Schub, es sind im Brewster-Winkel-Mikroskop aber keinerlei strukturelle Veränderungen zu erkennen (s.Abb. 44).

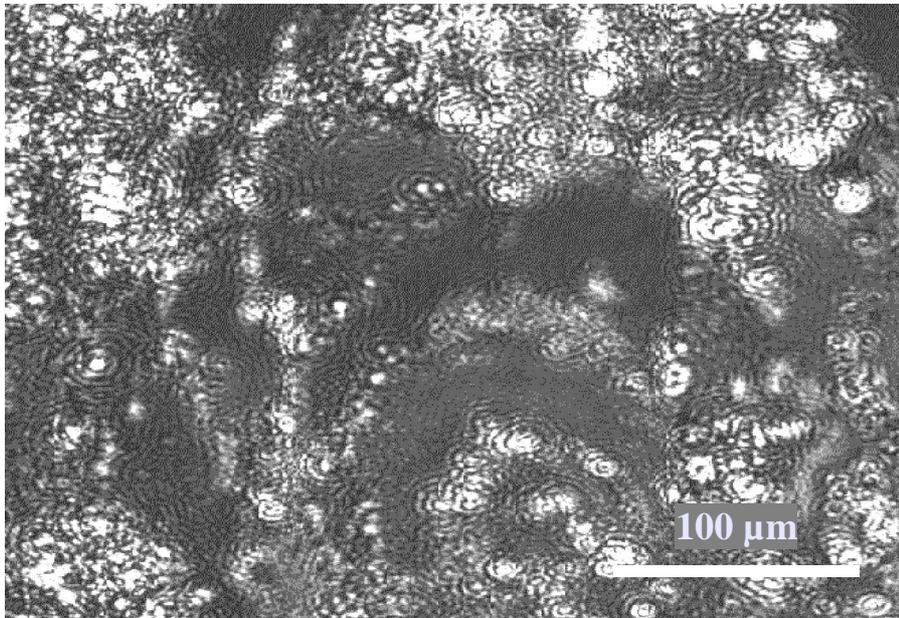


Abbildung 45 FQP-Film auf der Wasseroberfläche

Es erfolgt nur ein Zusammenschieben der an der Oberfläche schwimmenden dreidimensionalen Strukturen. Schon bei einem Schub von 10 mN/m beginnt der Film zu kollabieren und große Teile tauchen in die Subphase ab. Aus diesem Grund war eine Messung der Schub/Flächen-Isotherme nicht möglich. Durch die geringe Stabilität und die nicht vorhandenen filmbildenden Eigenschaften konnte eine Übertragung auf feste Substrate mithilfe der LB-Technik ausgeschlossen werden. Eine Mischung mit geeigneten Matrixmolekülen, die dem Film Stabilität und gute Übertragungseigenschaften verleihen, ist deshalb notwendig. Im folgenden werden die Mischungen mit Oktadekan und Arachinsäuremethylester besprochen. Eicosylamin als

Matrixmolekül wurde nicht verwendet, da es selbst einen sehr steifen Film bildet und somit keine Verbesserung der flüssigen Eigenschaften im Mischfilm auslösen kann.

"Monolayer" einer Mischung von FQP mit Oktadekan

Der Mischfilm im Brewster–Winkel–Mikroskop

Die Mischung von FQP mit Oktadekan im Verhältnis 1 zu 10 wurde verwendet, um eine Beeinflussung von polaren Matrixmolekülen wie Eicosylamin oder Arachinsäuremethylester auf die Elektronenleitereigenschaften des Polymers zu vermeiden. Nach dem Spreiten dieser Mischung liegen Schollen der festen Phase, umgeben von flüssig–expandierter und Gasphase vor (s. Abb. 45).

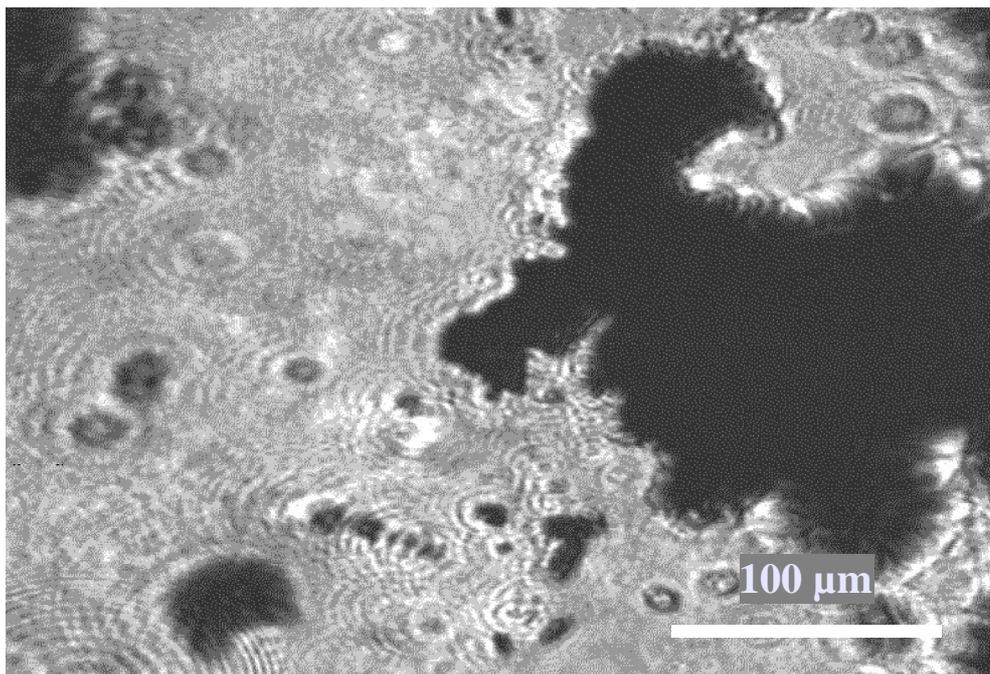


Abbildung 46 FQP/Oktadekan–Mischfilm in der Niedrigschubphase bei 0 mN/m

Die Schollen sind isotrop und weisen keinerlei innere Strukturen auf. Allerdings zeigen sie unterschiedliche Filmdicken innerhalb einer Scholle. Auffallend sind die rundlichen Löcher in den Schollen, die eine Phasenveränderung von der festen hin zur flüssig–kondensierten Phase durch die Einmischung von Oktadekan zeigen. Mit zunehmender Kompression werden die Schollen zusammengeschoben und die Löcher schließen sich. Komprimiert man kontinuierlich

bis zu einem Schub von 8 mN/m und stoppt, so fällt dieser sofort bis fast auf 1 mN/m ab. Dabei läuft der Film verschiedene Phasenumwandlungen durch. Bei 4,7 mN/m bilden sich teilweise sehr helle Schollen der festen Phase im flüssig-kondensierten Film (Abb.46).

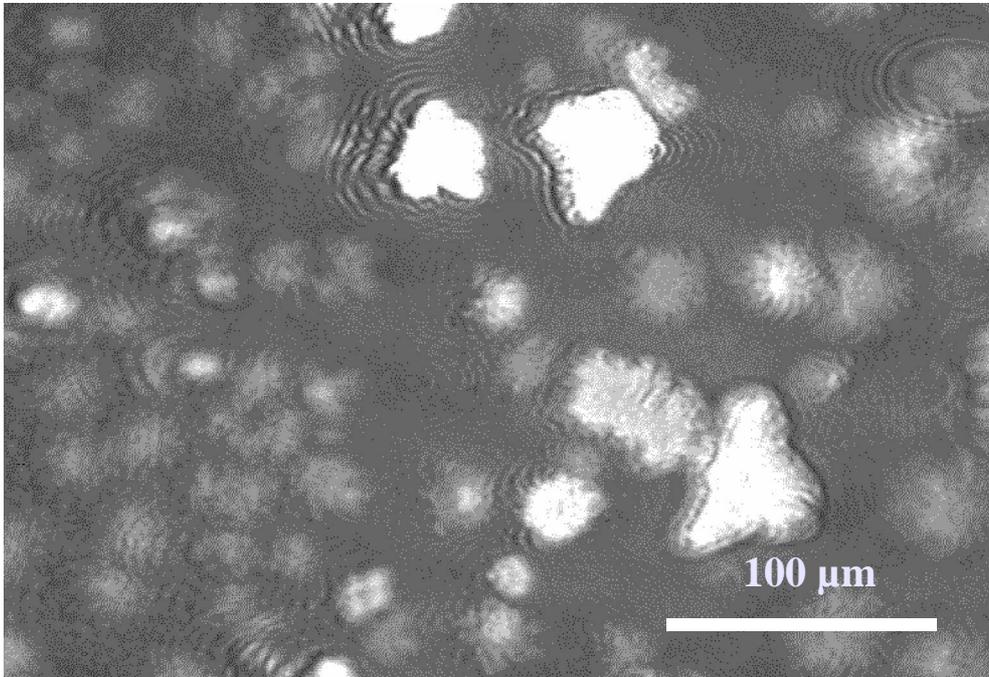


Abbildung 47 FQP/Oktadecan-Mischfilm 1:10 bei einem Schub von 4,7 mN/m

Die Schollen zeigen jede für sich eine einheitliche Orientierung. Durch Drehen des Analysators um 90° werden die Kontraste invertiert, d.h. die zunächst hellen Schollen werden dunkel und umgekehrt.

Es hat also offensichtlich eine Entmischung stattgefunden. Die hellen Schollen sind Mischdomänen, in denen FQP mit Oktadecan auf molekularer Ebene gemischt ist. Die umgebene flüssig-kondensierte Phase besteht aus reinem Oktadecan. Die Schollen sind aufgrund der größeren Ausdehnung des FQP dicker und somit deutlich heller als der umgebene Oktadecan-Film. Bemerkenswert ist, daß diese Phase bei längeren Ruhen wieder verschwindet und in eine fast isotrope Phase übergeht, in der nur noch vereinzelte Bereiche unterschiedlicher Dicke zu beobachten sind. Mischt man weniger Oktadecan (im Verhältnis 1 zu 5) ein, so werden die zuvor gebildeten Schollen größer und bilden eine stärkere Anisotropie untereinander aus. Bei dieser Mischung bleibt die Phase auch nach mehreren Stunden noch erhalten. Das Größerwerden der Domänen bei verringertem Oktadecan-Anteil ist ein eindeutiger Hinweis auf die unterschiedlichen Mischungsverhältnisse von FQP zu Oktadecan in den Domänen und in

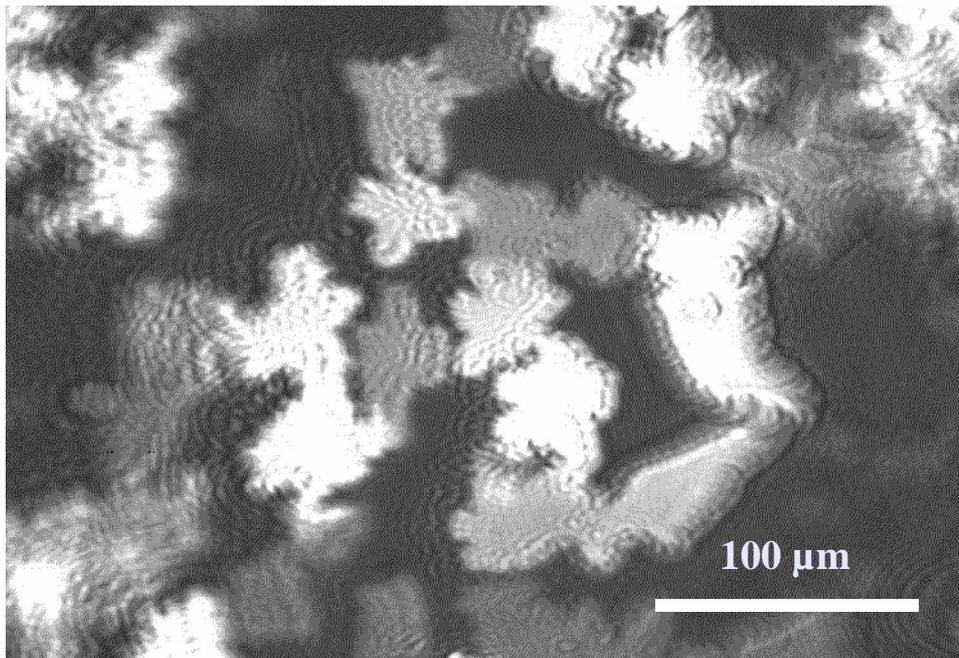


Abbildung 48 Mischfilm von FQP zu Oktadekan im Verhältnis 1 zu 5

dem umgebenen flüssig-kondensierten Film (s. Abb 47). Es muß also ein ideales Mischungsverhältnis von FQP zu Oktadekan geben, bei dem man diese beobachtete anisotrope Phase nicht mehr in Koexistenz zur flüssig-kondensierten Phase sondern alleine existiert. Allerdings wird der Film mit reduziertem Oktadekan-Gehalt immer steifer, was eine Übertragung auf feste Substrate unmöglich macht. Eine Mischung von 1 zu 3 zeigt diese Phase schon nicht mehr, sondern nur noch feste Schollen mit Löchern, welche mit zunehmender Kompression einen isotropen Film bilden, der sich nur noch durch unterschiedlich dicke Bereiche auszeichnet.

Ein Übertragen der Filme war bei allen drei Mischungen fast unmöglich, da sie zu steif waren. Die beobachteten Phasenbildungen lassen jedoch den Schluß zu, daß FQP trotz seiner Größe einen Einfluß auf die Orientierung der Matrixmoleküle haben kann. Die Schichtdicke des Oktadekan-Mischfilms hat sich im Vergleich zum reinen FQP-Film deutlich verringert, was mithilfe der Reflektivität festgestellt wurde. Die zuvor beobachteten dreidimensionalen Strukturen an der Wasseroberfläche sind im Mischfilm nicht mehr vorhanden. Ihre Bildung konnte offenbar durch das Einmischen von Oktadekan verhindert werden.

Abschließende Betrachtung der FQP/Oktadekan-Mischung

Eine Übertragung dieser Mischfilme war unmöglich, jedoch sollte dies durch einen möglichst geringen Zusatz von Amphiphilen verbessert werden können. Es konnte gezeigt werden, daß

durch Einmischung von Oktadekan die Konfiguration des FQP modifiziert werden kann, sodaß eine Streckung der Moleküle erfolgt.

Monolayer einer Mischung von FQP mit Arachinmethylsäureester

Vergleicht man die Isotherme des reinen Arachinmethylsäureesters (Abb.48) mit derjenigen der Mischung FQP/AME, so ist eine deutliche Veränderung zu sehen. Während der Anstieg der AME-Isotherme geradlinig verläuft bis zum Phasenübergang bei 12 mN/m von der flüssig-kondensierten anisotropen in die feste, isotrope Phase, steigt der Schub bei der Mischung langsamer an. Eine deutliche Änderung ist in der Mischungs-Isotherme erst bei 24 mN/m zu sehen. Wie weiter unten im Kapitel über die Brewster-Winkel-Mikroskopie am Mischfilm noch zu sehen ist, ist der Knick der Isotherme bei 24 mN/m kein Phasenübergang in die isotrope Phase. Der flachere Schubanstieg deutet auf einen beginnenden Kollaps des Mischfilms hin.

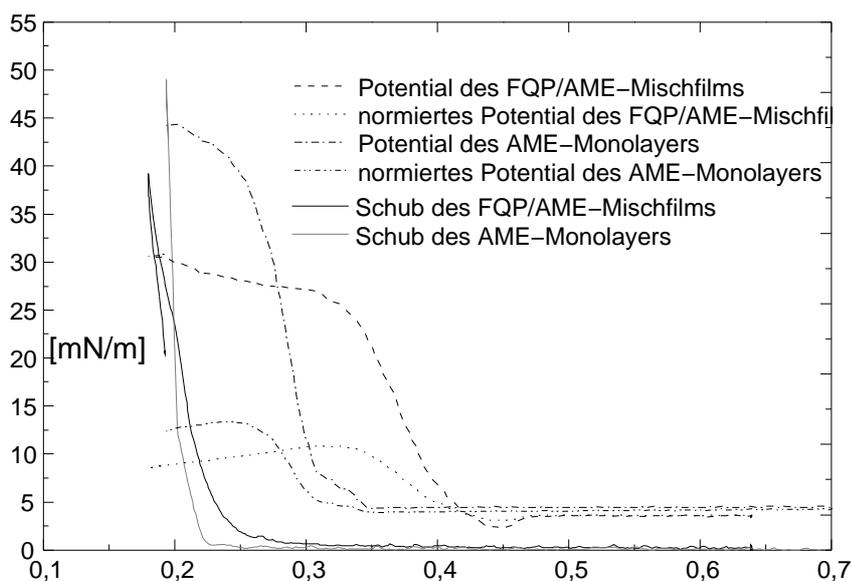


Abbildung 49 Schub/Flächen-Isotherme des FQP/AME-Mischfilms

Betrachtet man das normierte Oberflächenpotential, so ist dasjenige des Mischfilm nur geringfügig niedriger als das des reinen Arachinsäuremethylester-Monolayers. Diese Erniedrigung läßt sich auf eine Kompensation der Dipolmomente der Trifluormethylgruppen des FQP durch die des Arachinsäuremethylester zurückführen. Es ist also keine Entmischung aufgetreten, wie es die Brewster-Winkel-Mikroskop-Aufnahme vermuten läßt, sondern wie es

die Schub/Flächen–Isotherme zeigt, eine reale Mischung der beiden Substanzen.

Brewster–Winkel–Mikroskopie am übertragenen Mischfilm

Mischt man FQP mit Arachinsäuremethylester im Verhältnis 1 zu 2, so erzielt man ein optimales Übertragungsverhältnis von annähernd 100 %, was für die Anwendung innerhalb der organischen Leuchtdioden eine wichtige Voraussetzung ist. Jedoch ist der Film sehr inhomogen. Im Brewster–Winkel–Mikroskop sind stark reflektierende Agglomerate zu sehen, wie sie auch schon im reinen FQP–Film aufgetreten sind. Die Arachinmethylsäureester geht also keine so starke Wechselwirkung mit AME ein wie sie beim Oktadekan zu sehen war. Es ist auch keine erhöhte Ordnung im Mischfilm festzustellen. Jedoch erhöht sich die Stabilität des Mischfilms deutlich und der Film eignet sich zum Übertragen. Im Brewster–Winkel–Mikroskop ist kein Phasenübergang erkennbar.

Durch die große Stabilität des Films und sein gutes Übertragungsverhalten trotz seiner Inhomogenität auf der Wasseroberfläche wurde dieser Mischfilm als Elektronenleiterschicht der Leuchtdioden verwendet. Zum Test wurden zunächst 10 Schichten des FQP/AME–Mischfilms auf einen mit Eicosylamin hydrophobierten Glasträger übertragen (s. Abb 49).

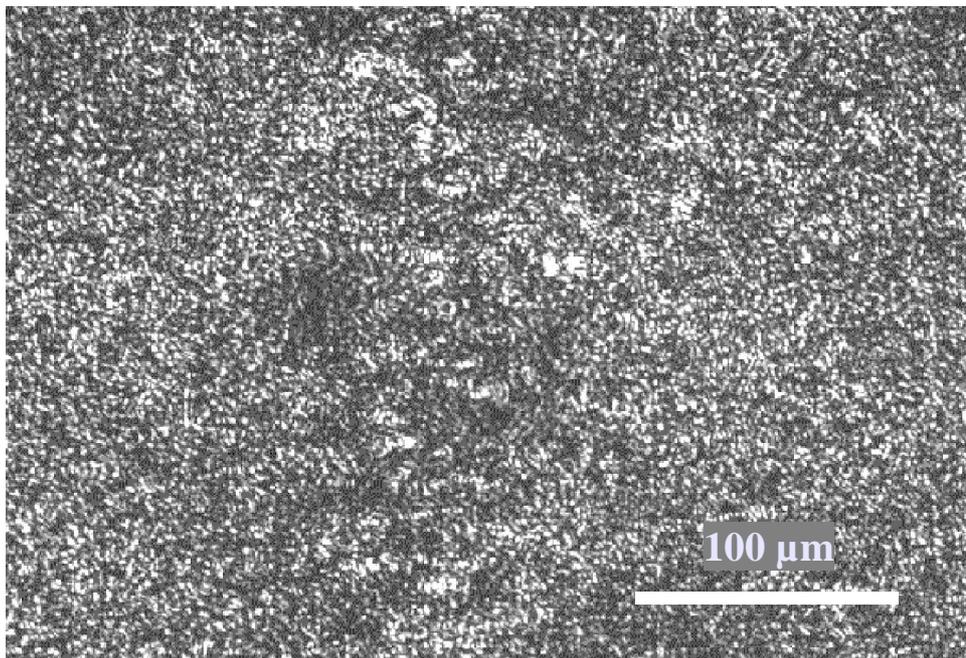


Abbildung 50 10 Schichten einer FQP/AME Mischung,
auf hydrophobierten Glasträger übertragen

Dieser Vorgang hat eine deutliche Homogenisierung des Mischfilms ausgelöst. Die dreidimensionalen Gebilde sind gleichmäßig in der Schicht verteilt. Es sind keine Defektstellen

in der übertragenen Schicht festzustellen. In der Brewster–Winkel–Mikroskop–Aufnahme erkennt man eine Domänenbildung, welche sich über das ganze Substrat erstreckt. Das Übertragen hat also die zuvor auf der Wasseroberfläche sichtbaren dreidimensionalen Polymergebilde gestreckt und in einen Mischfilm umgewandelt. Zusätzlich sind die Domänen anisotrop, was auf eine erhöhte Ordnung in der übertragenen Schicht schließen läßt.

Ergebnisse des FQP/AME–Mischfilms

Der Mischfilm wurde bei einem Schub von 20 mN/m, wie auch das reine AME übertragen. Bei diesem Schub befindet sich der reine AME–Film in der optisch isotropen festen Phase. Ein Phasenübergang ist für den Mischfilm im Brewster–Winkel–Mikroskop nicht zu beobachten, jedoch ist der Mischfilm bei 20 mN/m sehr stabil und läßt sich mit einem Übertragungsverhältnis von >99 % übertragen. Dieser Prozess bewirkt eine Homogenisierung der übertragenen Schicht auf dem festen Träger, was ihn für die Leuchtdioden–Anwendung geeignet macht.

6.3. Zusammenfassung der Monolayer–Betrachtung

Es konnte gezeigt werden, daß sowohl das Chromophor TSA als auch der Lochleiter Pivaloat und der Elektronenleiter FQP durch geeignete Matrixmoleküle stabile Mischschichten bilden. Zudem wurden die Übertragungseigenschaften der Mischfilme untersucht, wobei die Mischungen von TSA mit Eicosylamin, Arachinsäuremethylester und Oktadekan gute bis sehr gute Übertragungsverhältnisse zeigten. Alle drei Mischschichten sind somit für die LED–Anwendung geeignet.

Das elektronenleitende Polymer FQP konnte zwar durch Einmischen mit Oktadekan orientiert werden, war jedoch in dieser Konfiguration nicht übertragbar. Eine Mischung mit Arachinsäuremethylester, die ein sehr gutes Übertragungsverhältnis zeigt, wird deshalb für die elektronenleitende Schicht der LED's verwendet.

Das flüssig–kristalline Pivaloat konnte ebenfalls mithilfe der LB–Technik übertragen werden, was die Möglichkeit der Präparation einer reinen LB–Diode eröffnete. Die Pivaloat–Moleküle bilden einen homogenen übertragenen Film, in dem eine vertikale Orientierung der Kolumnen vorliegt. Die mithilfe der LB–Technik übertragenen Pivaloat–Schichten zeigen also die für die LED–Anwendung optimale Orientierung.

7. Spektroskopische Eigenschaften der übertragenen Schichten

Die in Kapitel 6 charakterisierten Monolayer auf der Wasseroberfläche und die entsprechenden übertragenen Schichten werden in diesem Kapitel hinsichtlich ihrer spektroskopischen Eigenschaften untersucht, um die geeignetsten Schichtsysteme für Leuchtdioden zu finden und Informationen über die späteren Emissionseigenschaften zu erhalten. Dabei wurden zunächst die Absorptionen verglichen und dabei nicht nur das TSA in verschiedenen Matrices sondern auch bei unterschiedlicher Schichtanzahl hinsichtlich der Effizienz untersucht. Mit dem durch die LB-Technik übertragbaren Pivaloat-Monolayer kann die spingecoatete Pivaloatschicht durch definierte LB-Schichten ersetzt werden. Somit ist eine reine LB-Leuchtdiode mit den verwendeten Substanzen möglich.

7.1. 2-Schicht-Systeme

Zunächst wurde der TSA/Eicosylamin-Mischfilm auf einen mit Eicosylamin hydrophobierten Glasträger übertragen, um die spektroskopischen Eigenschaften mithilfe der Absorptions- und der Fluoreszenzspektroskopie zu überprüfen (s. Abb 50). Da bei der hydrophoben Übertragungsmethode ein Austausch durch die reine Wasseroberfläche die Ablösung des bereits übertragenen Films zur Folge hätte, wurde beim Austausch eine zweite Schicht des TSA/EA-Mischfilms übertragen. Von Vorteil ist dies auch, da durch die zweite Schicht die Oberfläche des Substrats wieder hydrophob wird, also kein Haftwasser auf der Schicht zurückbleibt. Dadurch erhöht sich die Stabilität der übertragenen Schichten.

7.1.1. Absorptionsspektren übertragener TSA/Eicosylamin-Schichten

In Abbildung 50 ist das Absorptionsspektrum von zwei auf einen mit Eicosylamin hydrophobierten Glasträger übertragenen TSA/Eicosylamin-Mischschichten dargestellt. Durch Messung der Absorptionen mit polarisiertem Licht und unter unterschiedlichen Einstrahlwinkeln läßt sich eine Orientierung der Farbstoffmoleküle feststellen. In den TSA-Mischschichten liegt keine bevorzugte Orientierung der TSA-Moleküle vor.

Auffallend im Absorptionsspektrum ist die verbreiterte Absorption bei 400 nm. Versucht man, eine Gaußkurve in das Spektrum einzupassen, so stellt man fest, daß dies nur mit mindestens zwei nebeneinanderliegenden Gauß-Anpassungen möglich ist. Beide Absorptionen sind je nach Spektrum unterschiedlich stark ausgeprägt, sodaß teilweise die Maxima im Spektrum getrennt sichtbar sind, wie in den nächsten Kapiteln noch zu sehen sein wird.

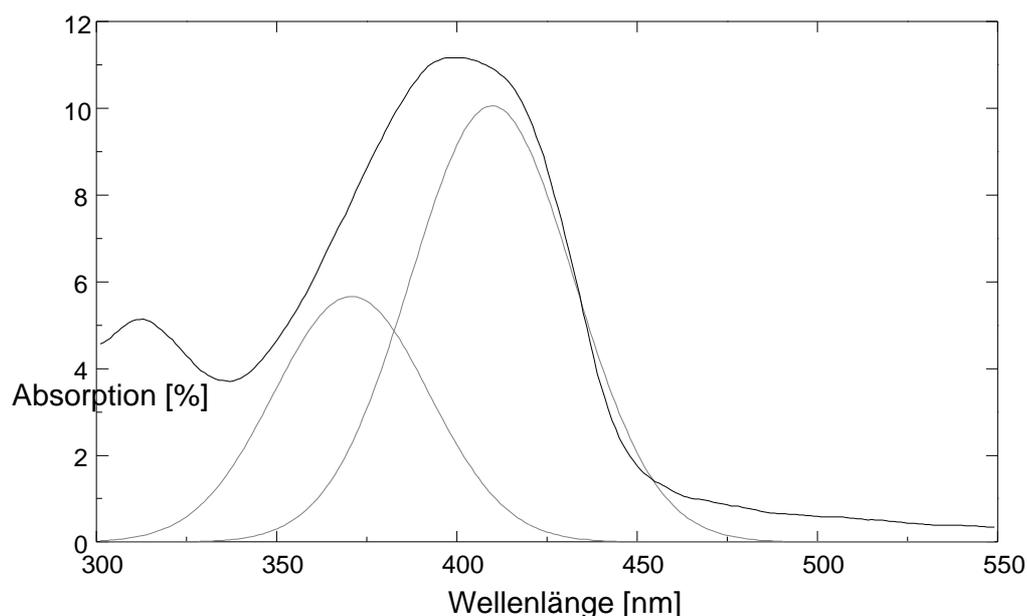


Abbildung 50 schwarz: Absorptionsspektrum von 2 übertragenen Schichten TSA/Eicosylamin; grau: 2 Gauß-Anpassungen, die in der Addition die bathochrome Absorption simulieren

Im Gegensatz zu den Extinktionsspektren in Chloroformlösung hat die Hauptabsorption von zwei übertragenen Schichten eine deutliche Schulter im bathochromen Bereich (s. Abb. 50). Ein Vergleich der Absorption des bathochromen Maximums der Spektren von Lösung und Lb-Schichten ist in der folgenden Tabelle dargestellt. Es wird nur das breite bathochrome Maximum betrachtet. Dabei zeigt sich eine bathochrome Verschiebung der übertragenen Schichten von 14 bzw. 10 nm. Dies ist offensichtlich die Folge der unterschiedlichen Umgebungsmedien von Chloroform und der Eicosylamin-Matrix, wodurch auch die ausgedehnte bathochrome Schulter im Absorptionsspektrum der Schichten herrührt.

<i>Wellenlängen</i>	<i>10⁻⁴ m</i>	<i>2-Schicht-System</i>
1. Absorption	380 nm	371 nm
2. Absorption	409 nm	410 nm

Der UV-Bereich der Absorption wurde nicht vermessen, da die für die Elektrolumineszenz relevanten Übergänge im sichtbaren Bereich des Spektrums liegen. Die Absorption bei längerer Wellenlänge ist bei allen Spektren schwächer, jedoch ist das Verhältnis der Intensitäten nicht immer dasselbe, sodaß die bathochrome Absorption mehr oder weniger stark ausgeprägt auftaucht. Semi-empirisch quantenmechanische Berechnungen des Absorptionsspektrums

ergeben ebenfalls zwei nebeneinanderliegende Übergänge, wobei der bathochromere eine niedrigere Oszillatorenstärke aufweist [8].

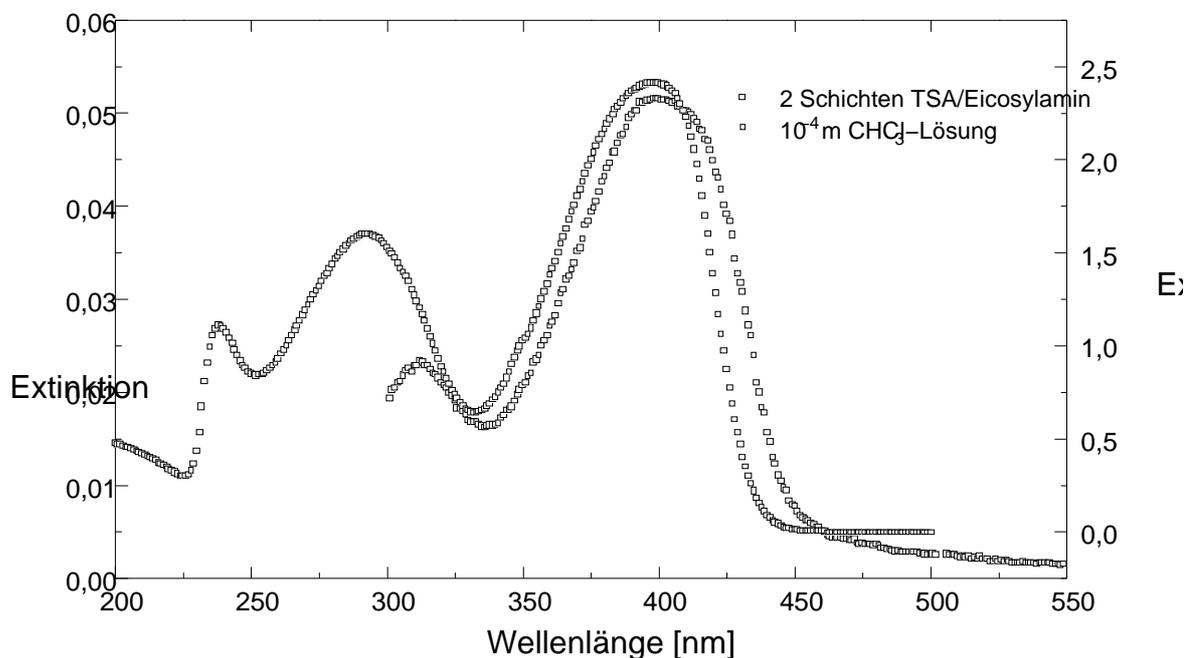


Abbildung 51 TSA-Spektrum in Lösung und in der TSA/Eicosylamin-Mischschicht

7.1.2. Vergleich der Absorptionsspektren unterschiedlicher Schichtdicken

In Abbildung 52 sind die Absorptionsspektren von 2, 10 und 20 Schichten TSA/Eicosylamin dargestellt.

Vergleicht man eine unterschiedliche Anzahl an TSA/Eicosylamin-Schichten, so stellt man eine Steigerung der Absorption fest, die nicht mit dem Faktor der Schichtdickenerhöhung korreliert. Eine Absorption von 11 Prozent für 2 Schichten sollte bei einem proportionalen Verhalten für 10 Schichten eine Intensität in Höhe des 5-fachem, also 55 Prozent sein. Diese Tendenz setzt sich beim Spektrum von 20 TSA/Eicosylamin-Mischschichten fort, das nur eine Absorptionsmaximum von 40 Prozent zeigen. Um diese Beobachtung klären zu können, ist es sinnvoll, die Extinktionskoeffizienten zu berechnen und diese in Abhängigkeit der dazugehörigen Schichtanzahl zu vergleichen.

Vergleicht man sie zusätzlich mit denjenigen der in Lösung gemessenen, so ist es zunächst notwendig, die mittlere Konzentration der TSA-Moleküle in der Monoschicht zu bestimmen. Die Schichtdicke einer reinen Eicosylaminschicht wird in der Literatur mit 2,56 nm angegeben. Rechnet man nun eine durch das TSA hervorgerufene zusätzliche Schichtdicke von 0,84 nm hinzu (dies entspricht der Dicke von zwei TSA-Molekülen), so erhält man eine

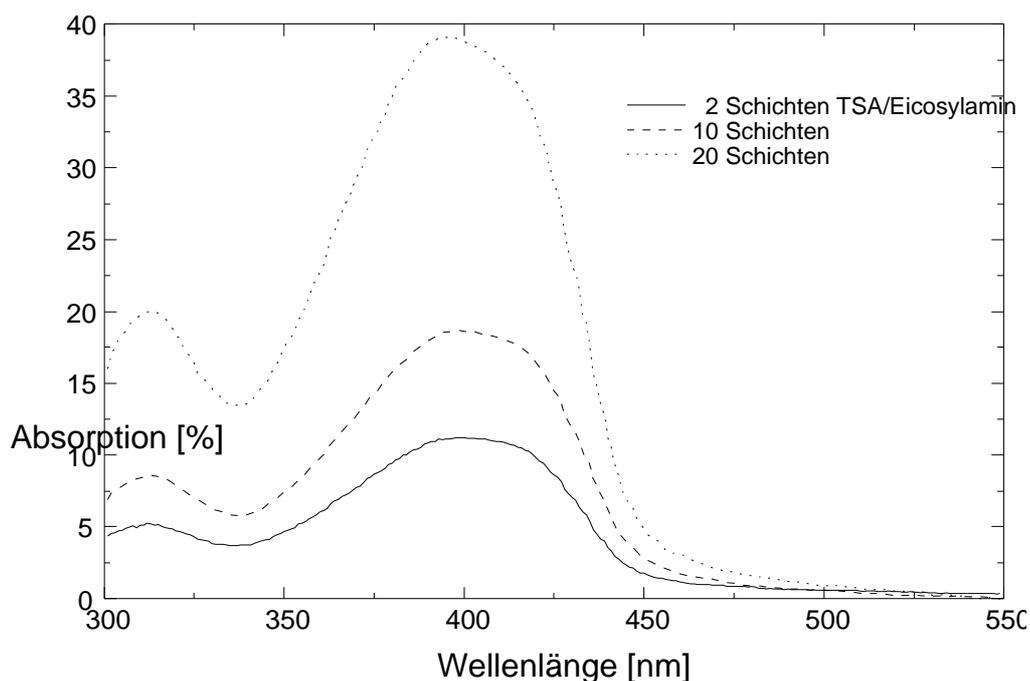


Abbildung 52 Absorptionsspektrum von unterschiedlichen Schichtdicken

Gesamtschichtdicke von 3,4 nm. Der aus der Schub/Flächen-Isothermen abzulesene Flächenbedarf von 0,94 nm² für ein TSA-Molekül zusammen mit 5 Eicosylamin-Moleküle liefert eine Konzentration von TSA in der Monoschicht von 0,59 mol/l. Zur Bestimmung der Extinktionen der unterschiedlichen Schichtdicken wurden die Werte der in der obigen Abbildung dargestellten Absorptionen bei 399 nm entnommen und die dazugehörigen Extinktionen E und die Extinktionskoeffizienten ϵ berechnet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt. Die verwendete Formel leitet sich aus dem Lambert-Beerschen Gesetz ab:

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon c d \quad (15)$$

E: Extinktion

c: Konzentration des Absorbenten [mol l⁻¹]

I₀, I: Intensitäten vor bzw. hinter der Probe

d: Dicke der Probe [cm]

ϵ : Extinktionskoeffizient [l mol⁻¹ cm⁻¹]

	<i>2 Schichten</i>	<i>10 Schichten</i>	<i>20 Schichten</i>
<i>Absorption [%]</i>	11,19	18,67	38,88
E	0,0515	0,0897	0,2138
ϵ	7,4153E+4	2,5826E+4	3,0764E+4

Trägt man den berechneten Extinktionskoeffizienten gegen die Schichtzahl auf, so ist ein deutlich erhöhter Wert bei dem 2-Schichtsystem festzustellen (s. Abb. 53). Diese deutliche Absorptionssteigerung läßt sich möglicherweise auf "confinement" Effekte zurückführen [81,82, 83,84]. Dabei erhöht sich die Wechselwirkung des Lichts mit dem Chromophor durch die Intensivierung des elektromagnetischen Feldes. Ausgelöst wird dies durch Resonanzphänomene, die entstehen, wenn in einem bestimmten Abstand der Rekombinationszone ein Reflektor existiert. Dieser Reflektor ist dabei meist die Kathode, bestehend aus einem aufgedampften Metall. Diesen Effekt stellt man dabei meist mithilfe von Fluoreszenzmessungen fest, welche in Abhängigkeit vom Abstand von der Kathode durchgeführt werden.

Die Grenzflächen an beiden Seiten der Chromophorschicht können ebenfalls als Reflektoren dienen. Der Abstand der Grenzflächen beeinflusst einen "confinement" Effekt dabei wesentlich. Als Folge des Effektes tritt eine hypsochrome Verschiebung im Absorptionsspektrum bei sehr kleinen Schichtdicken auf, wobei die Oszillatorstärke stark anwächst.

Zur Klärung, ob diese hypsochrome Verschiebung auch in den TSA/Eicosylamin-

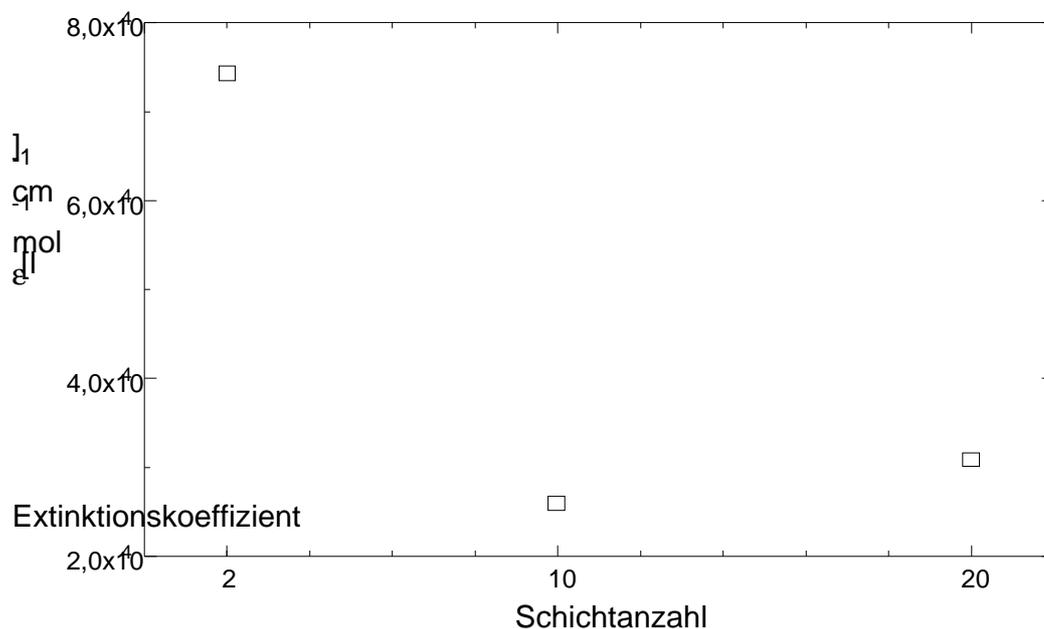


Abbildung 53 Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Schichtzahl

Mischschichten auftritt, sind in der folgenden Tabelle die Maxima der Absorptionsschichten von 2 bis 20 Schichten dargestellt.

Es ist eine signifikante hypsochrome Verschiebung bei geringerer Schichtzahl zu sehen. Der

asymmetrische Aufbau der Schichten, hydrophil folgt auf hydrophob übertragene Schichten, zeigt, daß sich die Chromophore nicht homogen im Eicosylamin–Monolayer verteilen, sondern dessen Struktur gezielt durch den Einbau zwischen die Kohlenwasserstoffketten stören. Es ist davon auszugehen, daß sich der Großteil der Chromophore nahe des hydrophilen Bereichs des

Absorptionsmaxima	in den 2 Schichten	et 10 Schichten	Or 20 Schichten
fest, daß sich bei	einem 371	Schicht-System, in dem	die TSA/Ei
hydrophilen Teil	gegen 410	er über 416	übertragen werden, die TSA

beiden Schichten befinden (Abb 54).

Die nach außen zeigenden Grenzflächen werden also von den hydrophoben Enden der Kohlenwasserstoffketten der Eicosylamin–Moleküle dominiert. Für den Aufbau der 10– und 20–Schicht–Systeme folgt daraus, daß sie Multiplikation von 2–Schicht–Systemen sind. Der Effekt der hypsochromen Verschiebung der Absorptionsmaximas ist folglich nur auf die Dicke der Rekombinationsschicht zurückzuführen, da ein struktureller Unterschied zwischen den 2–, 10– und 20–Schicht–Systemen nicht besteht.

7.1.3. Fluoreszenzspektren von 2 Schichten TSA/Eicosylamin

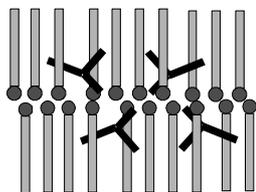


Abbildung 54 Anordnung der TSA–Molekül in den übertragenen TSA/Eicosylamin–Mischschichten

Regt man zur Fluoreszenz bei verschiedenen Wellenlängen an, so sind sowohl im Anregungsspektrum von 314 nm als auch bei 404 nm zwei signifikante Fluoreszenz–Maximas zu erkennen. Der Stokesshift beträgt für die Anregung bei 404 nm 41 nm. Das Fluoreszenzspektrum zeigt keine Symmetrie zum Absorptionsspektrum (Abb.55), wie es ideal der Fall wäre. Dann nämlich würden sich die elektronischen Strukturen und die Gleichgewichtsgeometrien des Grund– und des angeregten Zustands nur wenig unterscheiden. Im TSA–Eicosylamin–System liegen also bei der Fluoreszenz–Emission deutlich verschiedene Übergänge als in der Absorption vor.

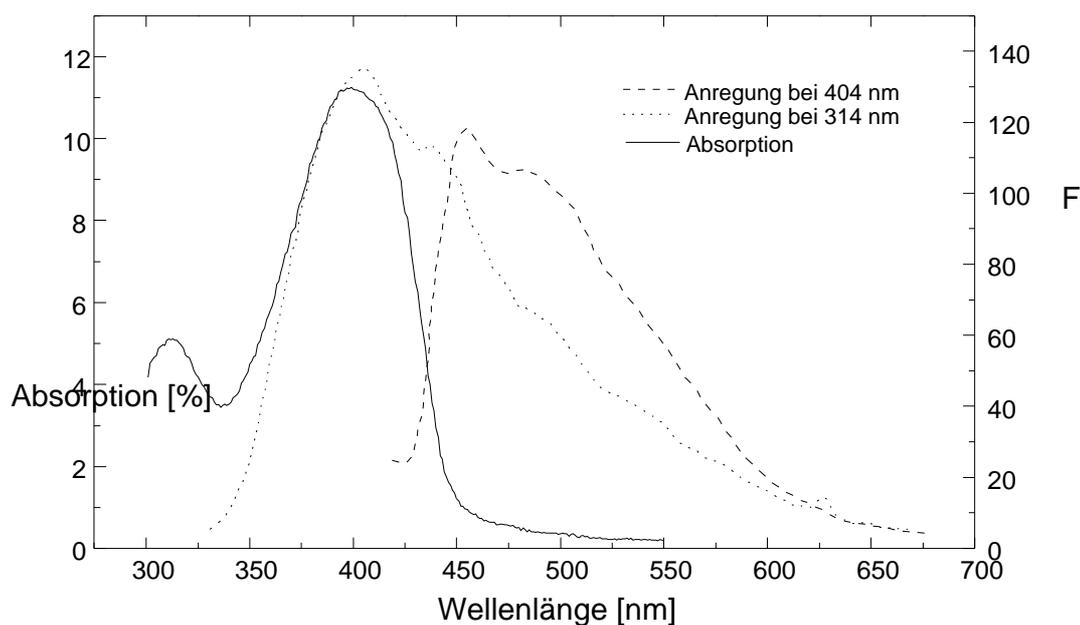


Abbildung 55 Fluoreszenzspektrn von 2 Schichten TSA/Eicosylamin

7.1.4. 2-Schichtsysteme mit unterschiedlichen Matrizes

Absorptionen

Beim Vergleich der Absorptionsspektren von 2-Schicht-Systemen in unterschiedlichen Matrizes, also in Eicosylamin, Arachinsäuremethylester und Oktadekan (Abb.56) fällt eine deutlich bathochrome Verschiebung vom Eicosylamin über das Oktadekan bis hin zum Arachinsäuremethylester auf.

<i>2-Schicht-Systeme</i>	<i>TSA/EA 1:5</i>	<i>TSA/OD 1:10</i>	<i>TSA/AME 1:5</i>
1. Maximum	371	391	395
2. Maximum	410	413	419

Bemerkenswert dabei ist, daß die Maximas der TSA/Oktadekan-Mischschicht entgegen den Erwartungen zwischen denjenigen der polaren Matrixmolekülen AME und EA liegen. Alle drei Mischschicht-Systeme beeinflussen den Grundzustand des TSA-Moleküls in verschiedener Weise, was durch die Verschiebung der Absorptionen deutlich zu sehen ist. Die Verdünnung der

2 Schichten TSA in Oktadekan ist durch das Verhältnis von 1:10 doppelt so groß, wodurch sich die geringere Absorption erklären läßt.

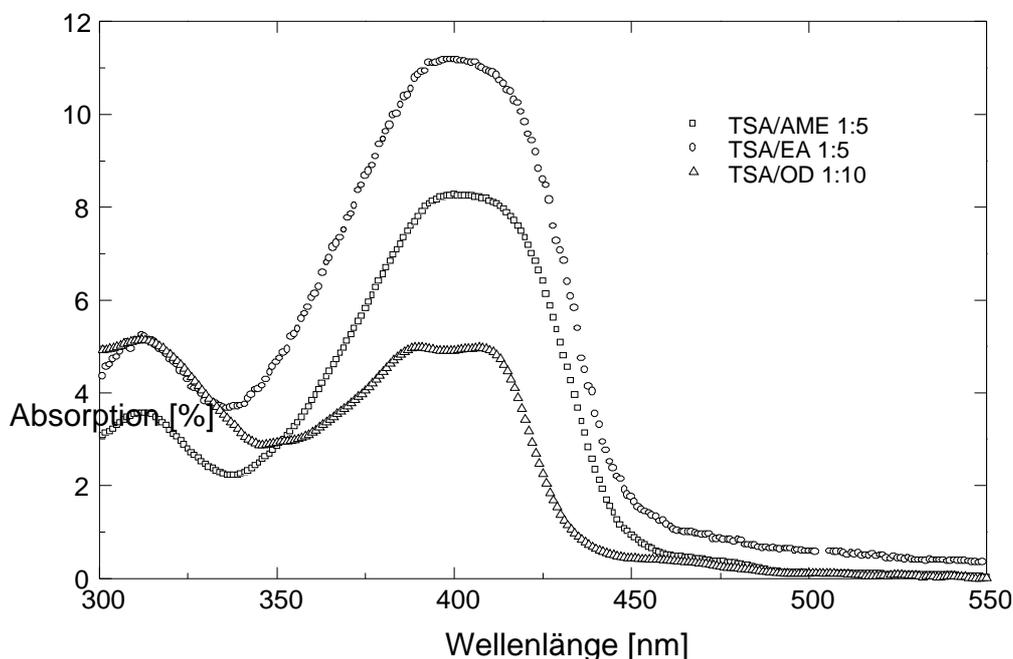


Abbildung 56 Absorptionen von TSA in unterschiedlichen Matrices

Obwohl AME und EA beide einen ähnlich polaren Aufbau aufweisen, beide ungefähr gleich lang sind und eine polare Kopfgruppe besitzen, so stabilisieren sie den Grundzustand doch auf verschiedene Weise. Betrachtet man das Dipolmoment des Eicosylamins stellt man fest, daß es größer ist als das des AME, was sich wiederum auf die Stabilisierung des Grundzustands auswirkt und somit die Verschiebung erklären läßt. Allerdings kann das unterschiedliche Dipolmoment nicht der einzige Grund sein, da das Oktadekan keines besitzt und dessen Absorptionsmaxima zwischen dem des Eicosylamins und dem des Arachinsäuremethylesters liegt. Es liegt also an der internen Struktur der einzelnen Moleküle, ob eine Stabilisierung oder das Gegenteil hervorgerufen wird.

Die Folge davon ist, daß man durch geeignete Matrixmoleküle auch ohne definierte Ordnungsparameter innerhalb der Mischschicht die optischen Eigenschaften beeinflussen kann. Eine Verschiebung der Absorptionsspektren ist im allgemeinen Voraussetzung für Solvatochromieeffekte sowohl in den Fluoreszenz- als auch in den Elektrolumineszenzspektren. Ein sogenanntes Tuning[^] der emittierten Farben in einem gewissen Bereich ist somit möglich.

Fluoreszenzspektren

Ein Vergleich der Fluoreszenzspektren der verschiedenen Mischschichten sollte dieselben Solvatochromieeffekte wie in den Absorptionsspektren zeigen (Abb.57).

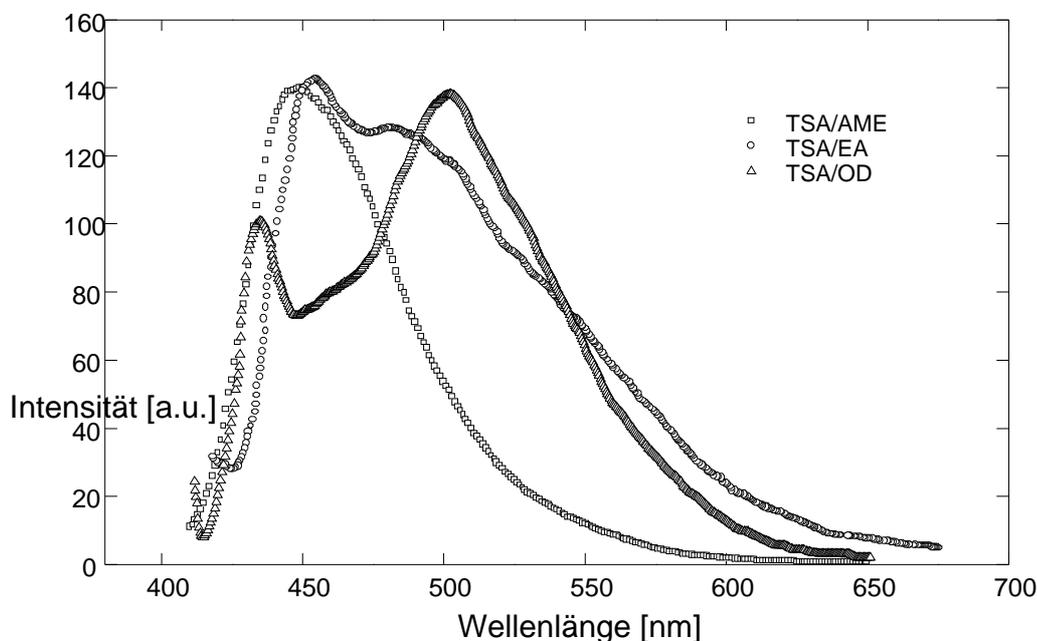


Abbildung 57 Fluoreszenzspektren in unterschiedlichen Matrices

Die Beeinflussung der Grundzustände wirkt sich auf das Absorptionsspektrum aus, eine Stabilisierung der angeregten Zustände durch Umgebungsmoleküle beeinflusst das Fluoreszenzspektrum. Dies zeigt sich deutlich auch in der Form der Fluoreszenzspektren, wie sie in Abbildung 57 gezeigt werden. Obwohl die Konzentration an TSA-Molekülen in den AME- und EA-Mischschichten gleich sind, zeigt das Fluoreszenzspektrum deutliche Unterschiede. Zum Vergleich wurden wie die Absorptionsspektren auch die Fluoreszenzspektren mithilfe idealisierter Gaußpeaks simuliert. Im folgenden werden diese Daten miteinander verglichen. Im Absorptionsspektrum waren noch keine signifikanten Veränderungen aufgetreten. In der Tabelle sind die Daten der oberen Fluoreszenzspektren angeführt. Die Anregungswellenlänge betrug in jedem Spektrum 404 nm.

Die Absorptionsspektren der unterschiedlichen Matrices waren bis auf die Verschiebung fast identisch. Die Fluoreszenzspektren hingegen zeigen neben der Verschiebung in Abhängigkeit von der Matrix eine deutliche Veränderung der Emissionen. Die TSA/Oktadekan-Mischschichten zeigen dabei zwei besonders ausgeprägte Emissionen. Die Maxima liegen bei 434 nm und 513 nm. Die bathochrome Bande bei 513 nm konnte mit einer leicht hypsochromen

<i>Mischschichten</i>	<i>TSA/EA 1:5</i>	<i>TSA/OD 1:10</i>	<i>TSA/AME 1:5</i>
1.Maximum		434	
2.Maximum	451	447	440
4.Maximum	478	498	461
3.Maximum	515	513	489

Verschiebung von 2 nm ebenfalls in der TSA/EA–Mischschicht beobachtet werden, jedoch mit einer geringeren Intensität als die Hauptemission bei 451 nm. Bei der TSA/AME–Mischschicht fehlt diese Emission vollständig. In diesem Fluoreszenzspektrum ist nur eine intensive Emission beobachtbar, nämlich bei 461 nm. Im Gegensatz zu den anderen beiden Spektren, bei denen an dieser Stelle die emittierten Intensitäten noch deutlich erhöht sind, fällt im TSA/AME–Spektrum die Intensität deutlich ab. Vergleicht man die Wellenlängen der Fluoreszenzmaxima, so stellt man eine bathochrome Verschiebung von der TSA/AME–Mischung zur TSA/EA–Mischung fest. Betrachtet man die summierten Spektren, so ist die emittierte Farbe der TSA/EA– und der TSA/AME–Mischschicht grün, die TSA/OD–Mischschicht dagegen emittiert im grünlich gelben Bereich, da das Maximum bei 515 nm liegt.

Es wird also auch in den Fluoreszenzspektren eine deutliche Abhängigkeit von den Umgebungsmaterialien festgestellt, was Voraussetzung für die Einstellung gewünschter Farben auch für die Elektrolumineszenz ist.

Fluoreszenzabhängigkeit der Schichtanzahl

Die Verschiebung der Fluoreszenzen werden nicht nur in Abhängigkeit von den Umgebungsmolekülen beobachtet, sondern auch in Abhängigkeit von der Dicke der Chromophorschicht. Am Beispiel der Mischschichten von TSA/AME wird dies in Abbildung 58 dargestellt.

Das Maximum der Fluoreszenzintensität verschiebt sich dabei mit steigender Schichtzahl von 444 nm für 1 Schicht bis auf 460 nm für 10 Schichten TSA/AME. Diesen Effekt der hypsochromen Verschiebung für geringere Schichtdicken konnte schon mithilfe der Absorptionsspektren festgestellt werden. Der Grund hierfür könnte wie schon bei der Betrachtung der Absorptionsspektren erwähnt, ein confinement-Effekt sein. Der Stokes-Shift für das 2–Schicht–System beträgt 30 nm.

Dasselbe Verhalten lässt sich auch bei den anderen Mischschichten feststellen, wobei der Übersicht halber diese Spektren hier nicht dargestellt werden.

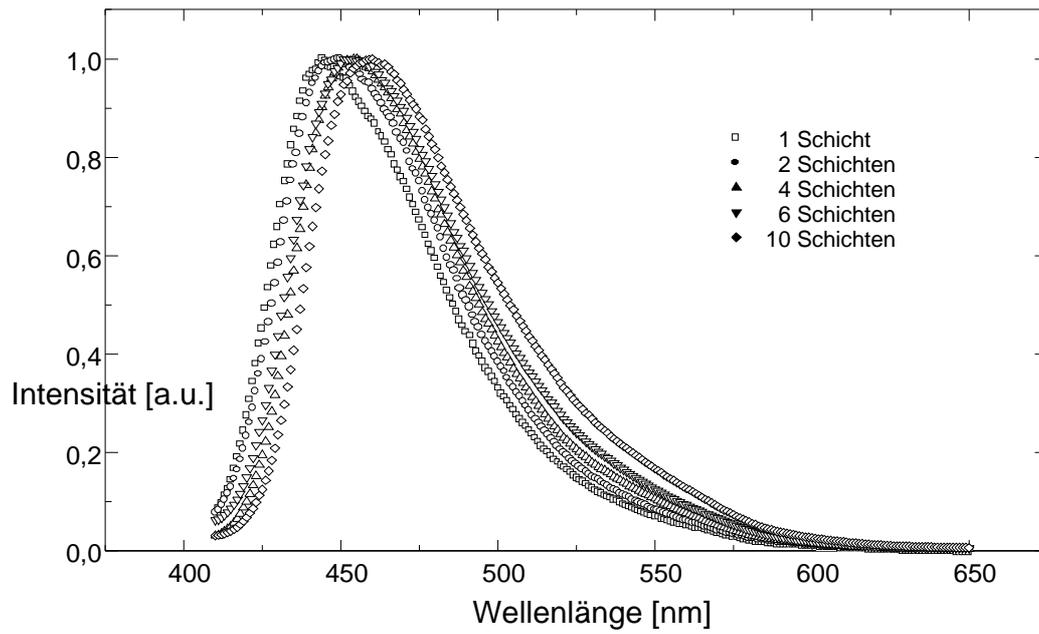


Abbildung 58 Fluoreszenzverschiebung in Abhängigkeit der Schichtzahl am Beispiel der TSA/AME-Mischschichten

8. Präparation von Mehrschicht–Leuchtdioden

Die zuvor gewonnenen Erkenntnisse der TSA–Mischschichten werden nun zur Herstellung von Mehrschicht–Leuchtdioden [85] verwendet. Diese haben den Vorteil der Erniedrigung der Einsatzfeldstärken und der Erhöhung der Quanteneffizienten. Der entscheidende Vorteil ist jedoch die Strukturierbarkeit der einzelnen Schichten, die je nach Anforderungen gestaltet werden können. Die in dieser Arbeit hergestellten Mehrschicht–Leuchtdioden bestehen aus zwei bzw. drei separaten Schichtsystemen. Die Zweischicht–Dioden setzen sich aus einer Lochleiterschicht und einer Chromophorschicht zusammen. Für die Lochleiterschicht wird das zuvor besprochene flüssigkristalline Pivaloat verwendet. Dieses wird mithilfe der Spin–Coating Methode in einer Chloroform–Lösung auf den mit ITO als Anode belegten Glasträger aufgebracht. Da weitere Schichten nicht durch Spin–Coating übertragen werden können, (durch das Lösungsmittel würde sich die Pivaloatschicht wieder lösen) benutzte ich die Langmuir–Blodgett–Technik. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, monomolekulare Schichten zu übertragen. In diesen Monolayern können funktionelle Moleküle geordnet und orientiert werden. Auch ist es möglich, beliebig viele Monolayer zu übertragen, ohne daß sich die darunterliegende Schicht wieder ablöst. Dies führt ebenfalls zu 3–Schicht–Systemen, die sich aus einer Lochleiterschicht, einer Chromophorschicht und einer Elektronenleiter Schicht zusammensetzen. Der Schritt von der Einschicht– zur Mehrschicht–Diode hat seinen Grund auch in der zu erwarteten Erniedrigung der Einsatzfeldstärken. Wie schon im Kapitel "Funktion organischer Leuchtdioden" beschrieben, werden die Einsatzfeldstärken durch den gezielten Einsatz geeigneter Materialien zum Ladungsträgertransport deutlich erniedrigt. Dies ist nur möglich, wenn man die einzelnen Schichten getrennt voneinander erstellen kann. Die dadurch entstehenden Grenzflächen wirken sich durch die Akkumulation der Ladungsträger positiv auf die Effizienz der Elektrolumineszenz aus. Auch der Abstand der das Chromophor tragenden Rekombinationsschicht zu den Elektroden ist für die Quanteneffizienz entscheidend.

8.1. Aufbau und Charakteristika von 2–Schicht–Leuchtdioden

8.1.1. Übertragung der Chromophor–Schicht der Leuchtdioden

Für den Aufbau der 2–Schicht–Dioden wurde zunächst ein ITO–Träger mit einer ca. 150 nm dicken Pivaloatschicht mittels Spin–Coating beschichtet. Auf diesen wurden dann mittels der hydrophoben Übertragungsmethode die auf der Wasseroberfläche präparierten Monolayer aufgezogen. Als ersten Schritt wurde der Mischfilm gespreitet. Nach der Relaxationszeit, während der dem Lösungsmittel Chloroform Zeit zum Verdampfen gelassen wurde, wurde der Monolayer komprimiert. Der Mischfilm von TSA mit Eicosylamin im Verhältnis 1 zu 5 wurde dabei innerhalb von 10 Minuten bis zu einem Schub von 40 mN/m komprimiert und bei diesem Wert gehalten. Nach einer kurzen Pause von ca. 30 s, in der gewartet wurde bis der Monolayer sich im Gleichgewichtszustand befand, wurde das mit Pivaloat bereits beschichtete ITO–Substrat durch den komprimierten Mischfilm in die Subphase des LB–Trops mit einer Geschwindigkeit von 0,3 cm/Minute eingetaucht. Während dieser Tauchphase wurde der ITO–Träger mit dem Mischfilm beschichtet. Nachdem das Substrat zu zwei Drittel beschichtet, und der durch das Eintauchen stark nach unten gekrümmte Meniskus relaxiert war, wurde es mit der gleichen Geschwindigkeit wieder ausgetaucht, wobei die Übertragung einer zweiten Schicht erfolgte.

Der Übertragungsschub der Mischfilme mit Arachinsäuremethylester betrug dabei immer 20 mN/m, für diejenigen mit Oktadekan 10 mN/m.

Auf diese Chromophorschichten wurde dann die Kathode, das Aluminium aufgedampft. In Abbildung 59 ist schematisch der Aufbau der 2–Schicht–Diode dargestellt.

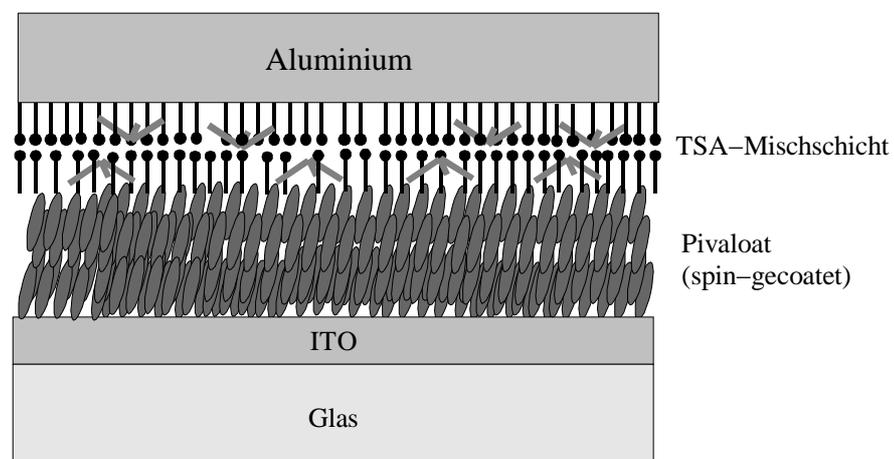


Abbildung 59 Schematische Darstellung einer Zweischicht–Leuchtdiode

Dabei muß man berücksichtigen, daß die Schichtdicke des Pivaloatlayers ungefähr 150 nm beträgt, während die Rekombinationsschicht mit dem TSA eine Ausdehnung von ca. 6 nm hat, was 2 monomolekulare Schichten entspricht. Die in der vorliegenden Arbeit hergestellten 2-Schicht-Leuchtdioden beinhalten 2 und 20 TSA-Mischschichten, die Schichtdicke variiert also von 6 nm für 2 Monoschichten bis 60 nm für 20 Monoschichten.

8.2. Charakteristika der 2-Schicht-Leuchtdioden

8.2.1. Fluoreszenzverschiebung bei unterschiedlichen Schichtdicken

Eine Betrachtung der Fluoreszenzspektren der 2-Schicht-Dioden mit 2 und 20 Schichten TSA/Eicosylamin (Abb. 60) zeigt eine deutliche bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzmaxima von 13 nm.

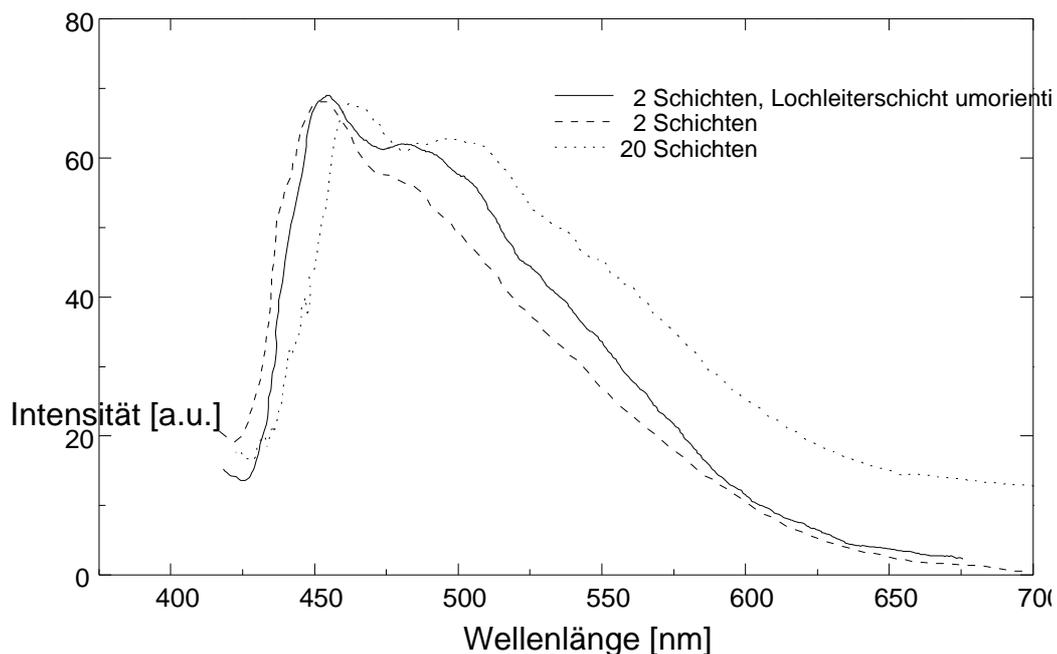


Abbildung 60 Fluoreszenzspektren von unterschiedlichen Schichtdicken

Vergleicht man diesen Wert mit der Verschiebung von 16 nm der auf Eicosylamin übertragenen Schichten, so sind sie fast gleich. Eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzemissionen von TSA/AME-Mischschichten mit zunehmender Schichtdicke auf Eicosylamin kann ebenso bei TSA/Eicosylamin-Mischschichten auf spin-gecoatetem Pivaloat beobachtet werden. Man kann folglich davon ausgehen, daß die veränderte Oberfläche keinen Einfluß auf die Struktur der

Chromophorschicht hat. Tempern der Pivaloat–Schicht verändert bis zu einem gewissen Grad die Oberfläche, es zeigt sich aber nur eine geringe Änderung in der Emission. Ein Vergleich von getemperten und nicht getemperten 2–Schichtsystemen zeigt lediglich eine leichte bathochrome Verschiebung von 1 nm für das getemperte Substrat. Da dies innerhalb der Meßgenauigkeit liegt, kann dieser Wert vernachlässigt werden. Die leichte Schulter auf der bathochromen Seite des Spektrums läßt sich auf Degradationsprozesse während des Betriebs der Leuchtdiode zurückführen.

8.2.2. Vergleich von Photo– und Elektrolumineszenz im 2–Schicht–System

Am Beispiel der Diode mit 20 TSA/Eicosylamin–Mischschichten ist die Fluoreszenz im Vergleich zur Elektrolumineszenz in Abbildung 61 dargestellt.

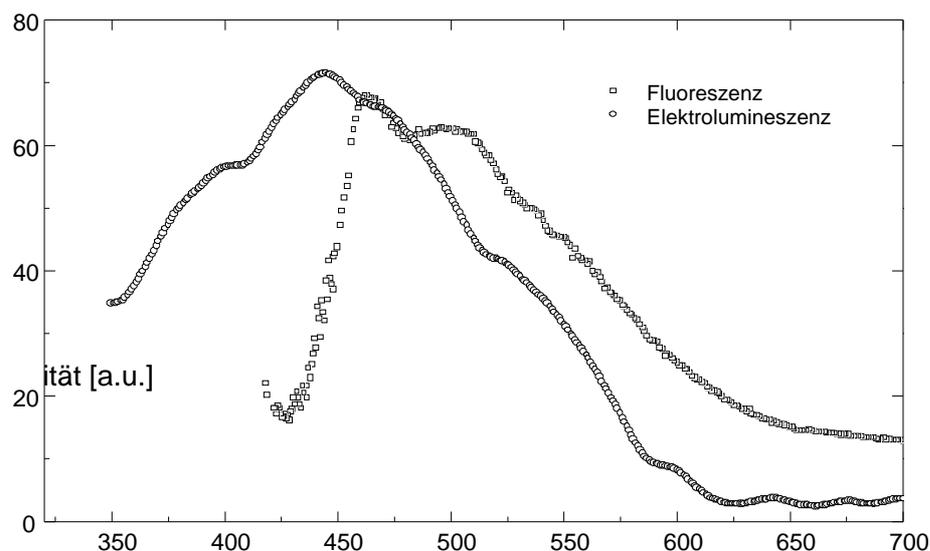


Abbildung 61 Fluoreszenz– und Elektrolumineszenzspektrum einer Zweischicht–Diode mit 20 Schichten TSA/Eicosylamin

Beide Spektren unterscheiden sich deutlich. Während die Fluoreszenz im grünen Bereich emittiert, hat die Elektrolumineszenz ihr Maximum bei 445 nm und ist sowohl in den bathochromen als auch in den hypsochromen Wellenbereich deutlich verbreitert. Der Blauanteil der Elektrolumineszenz ist ausgeprägter als der Gelb– und Rotanteil, der in der Fluoreszenz intensiver ist. Die bathochrome Verschiebung des Elektrolumineszenzspektrums läßt sich durch den Einfluß des E–Feldes erklären. Eine Erklärung für die Verbreiterung des

Elektrolumineszenzspektrums kann man in der Literatur noch nicht finden. Der Grund hierfür liegt wohl in der Komplexität der in der Leuchtdiode ablaufenden Prozesse.

Vergleicht man die Elektrolumineszenz der Zweischicht-Anordnung mit der einer Einschicht-Diode, so ist eine deutliche Reduzierung des Signal/Rausch-Verhältnisses festzustellen. Die Präparation der Einschicht-Diode erfolgte dabei durch Einmischung von 33 % TSA in Pivaloat, das durch Spin-Coating auf den ITO-Träger aufgebracht wurde. Wie später noch gezeigt wird, sind auch die Einsatzfeldstärken bei der Zweischicht-Diode geringer als bei der Einschicht-Anordnung.

8.2.3. Zeitlicher Abfall der Elektrolumineszenz-Intensität in der Zweischicht-Diode

Mit zunehmender Zeitdauer des Betriebs der Zweischicht-Leuchtdioden an Luft ist eine Verringerung der Intensität zu beobachten, wie in Abbildung 64 anhand der Zweischicht-Diode mit 20 TSA/Eicosylamin-Mischschichten zu sehen ist. Dabei verändert sich nicht nur die

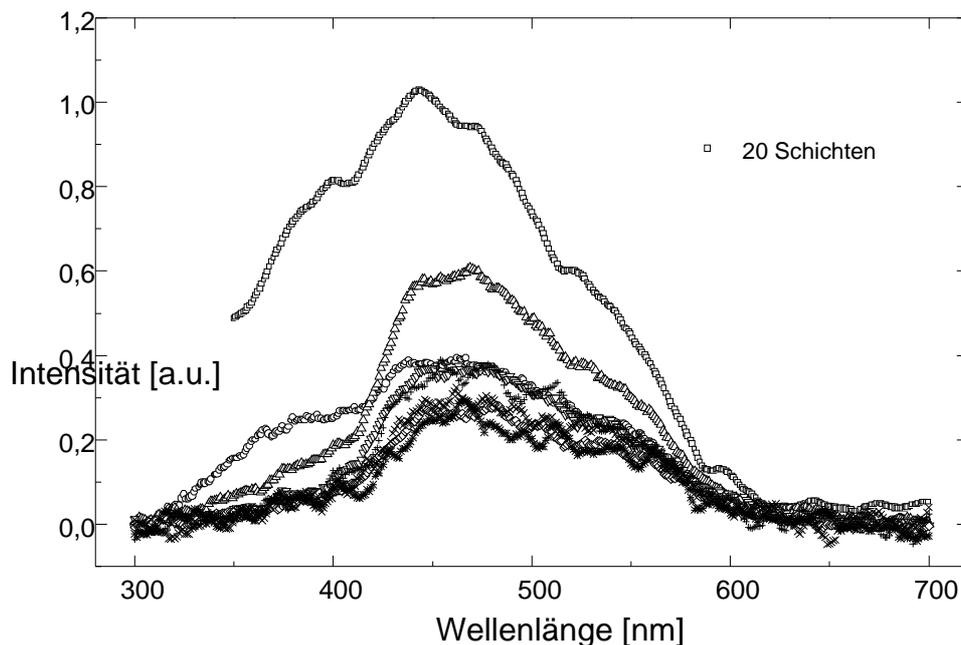


Abbildung 62 Degradierung der Elektrolumineszenz einer Zweischicht-Diode

Intensität, sondern auch die Form der Elektrolumineszenz-Spektren. Diese Veränderungen können auf Degradationsprozesse innerhalb der Diode zurückgeführt werden. Durch den andauernden Betrieb steigt die Temperatur innerhalb der Diode an und führt somit zu strukturellen Veränderungen, die eine Änderung des Emissionsspektrums zur Folge haben.

Aus diesem Grund ist es unter anderem notwendig, die Einsatzfeldstärken für den Betrieb der

Leuchtdioden abzusenken, um thermische Effekte ausschließen zu können.

8.2.4. Strom/Spannungscharakteristika von Zweischicht–Leuchtdioden

Die Dioden–Kennlinie in Abbildung 63 zeigt das Charakteristikum für eine Zweischicht–Diode mit 10 Mischschichten TSA/Eicosylamin.

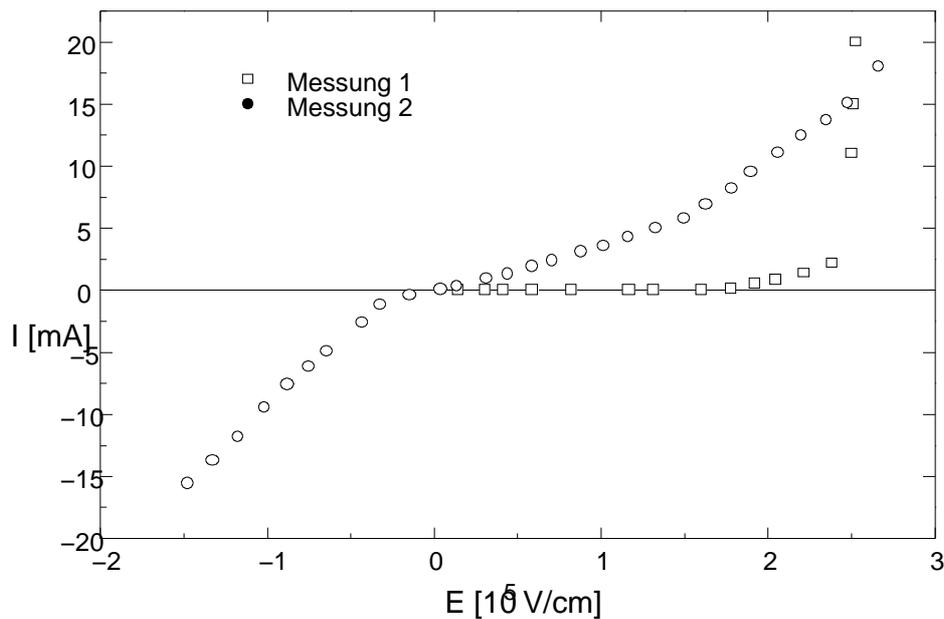


Abbildung 63 Kennlinie einer Zweischicht–Diode mit 10 Schichten TSA/Eicosylamin; Messung 2 tritt erst bei reduzierten Feldstärken auf

Ein auffälliges Phänomen bei allen Zweischicht–Dioden ist der steile Anstieg im positiven Ast der Kennlinie. Die bei 0 V in positiver Richtung begonnene Messung zeigt zunächst einen sehr langsam ansteigenden Strom. Ab einer Feldstärke von $2,3 \cdot 10^5$ V/cm steigt der Strom sehr steil an, die Diode wird durchlässig und beginnt zu leuchten. Der Strom steigt dann sehr schnell auf einen Wert von 20 mA bei einer Feldstärke von $2,6 \cdot 10^5$ V/cm an. Übersteigt man $3,0 \cdot 10^5$ V/cm und reduziert die angelegte Spannung wieder, so fällt der fließende Strom nur sehr langsam wieder ab. Im negativen Ast der Kennlinie nimmt der Strom linear mit der angelegten Feldstärke zu. Eine wiederholte Messung lieferte die Reproduktion der zuletzt gemessenen Kennlinie, der extrem steile Anstieg im positiven Ast trat nicht mehr auf sondern nur der relativ flache Anstieg. Schon kurz nach dem Nulldurchgang der angelegten Spannung konnte ein Strom gemessen werden. Dieser Effekt konnte bei allen Zweischicht–Dioden festgestellt werden. Beim ersten

Durchgang der Messung mußte folglich bei hohen Feldern eine Veränderung innerhalb der Diode ausgelöst worden sein. Ob dies durch den Einfluß des elektrischen Feldes verursacht wurde oder eine Folge der Erwärmung der Diode mit zunehmender Zeitdauer war, konnte bis jetzt nicht geklärt werden.

Die bereits in Kapitel 5.3 beschriebene strukturellen Veränderungen der Pivaloat–Schicht durch Tempern sollte sich ebenfalls auf die Diodencharakteristika, speziell die der Kennlinie,

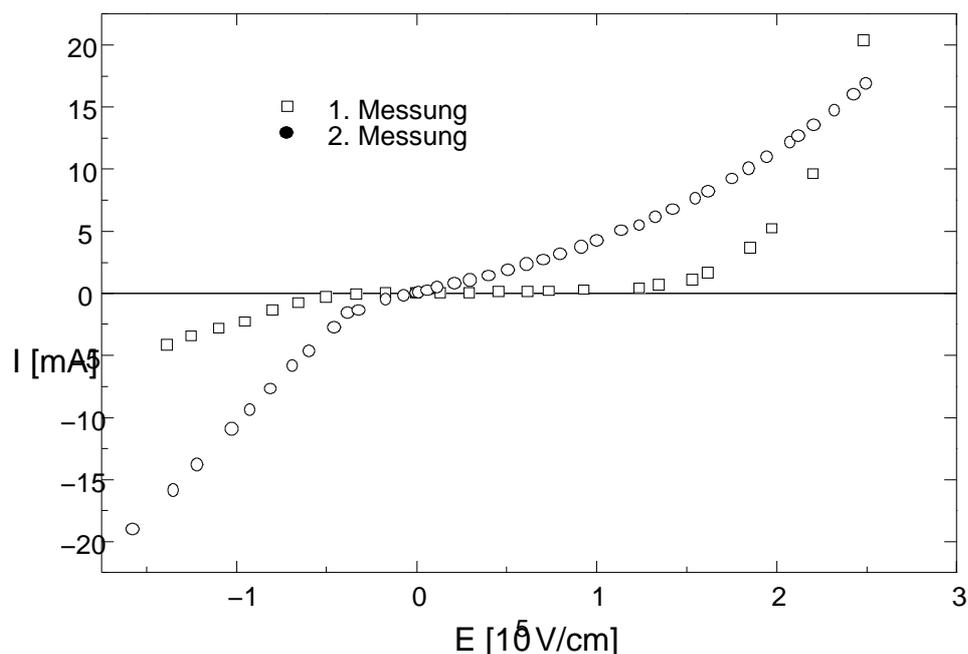


Abbildung 64 Kennlinie einer getemperten Zweisicht–Diode

auswirken (Abb.64).

Die Umorientierung der durch das Spincoaten parallel liegenden Pivaloat–Kolumnen durch das Tempern der Diode verringert erwartungsgemäß die Einsatzfeldstärke. Diese erniedrigt sich von $2,5 \cdot 10^5$ V/cm für die nicht getemperte Diode auf $2,0 \cdot 10^5$ V/cm für die getemperte Diode. Vergleicht man die oben genannten Werte für die Einsatzfeldstärken mit dem für eine Einsicht–Diode, in der spingecoatedes Pivaloat mit 33 % TSA dotiert wird, so hat die getemperte Einsicht–Anordnung mit $5 \cdot 10^5$ V/cm einen deutlich höheren Wert als die Zweisicht–Diode. Die Erniedrigung für die Zweisicht–Diode könnte noch verstärkt werden, wenn man die Temperzeit weiter ausdehnt. Dies hätte aber eine deutliche Zunahme der Oberflächenrauigkeit zur Folge und somit auch eine Verschlechterung der Monolayer–Eigenschaften der Chromophorschichten. Dies wiederum würde sich negativ auf die Lumineszenzeigenschaften auswirken.

8.3. Präparation von 3–Schicht–Leuchtdioden

Zur weiteren Verbesserung der Diodeneigenschaften wurde der Aufbau auf eine 3–Schicht–Anordnung ausgedehnt. Zusätzlich zum Lochleiter Pivaloat und der Chromophorschicht, wurde zwischen diese und die Kathode eine zusätzliche Elektronenleiterschicht aufgebracht. Für diese Elektronenleiterschicht wurde ein Polymer benutzt, das sich durch seine Ladungsträgereigenschaften besonders gut eignet. Die in Kapitel 6.5.2 beschriebenen Monolayer des Polymers FQP in der Mischung mit Arachinsäuremethylester im Verhältnis 1 zu 5 wurden dazu auf die Chromophorschichten übertragen. Um eine genügend große Distanz der Chromophorschicht zur Kathode zu schaffen, wurden zwischen 10 und 20 Schichten des Polymers übertragen.

Zur Optimierung der Mehrschicht–Leuchtdioden wurden Vergleiche zwischen unterschiedlichen Chromophorschichtdicken wie auch Polymerschichtdicken gezogen. Durch unterschiedliche Matrixmoleküle für die Mischschichten konnten die Einflüsse der Schichtzusammensetzung auf die Kennlinien und Emissionsspektren erfaßt und somit die Eigenschaften der Mehrschicht–Leuchtdioden charakterisiert werden. Im folgenden ist schematisch der Aufbau einer Dreischicht–Diode gezeigt.

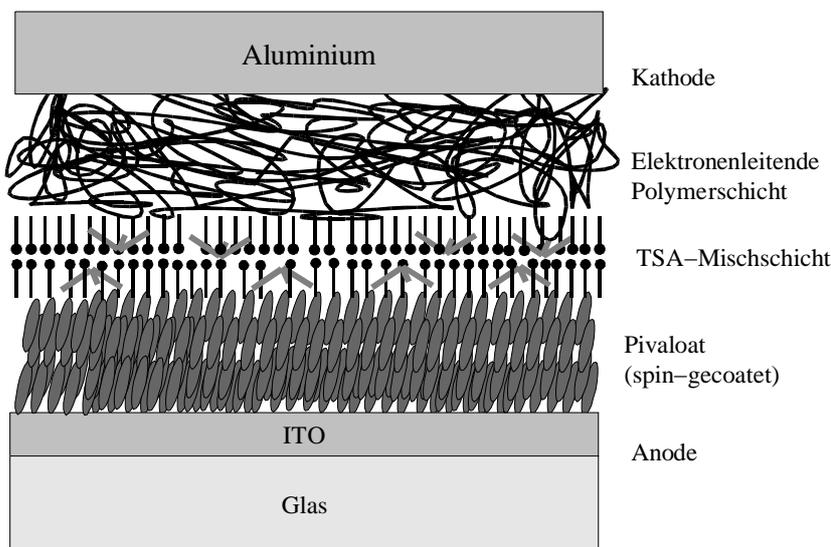


Abbildung 65 Schematische Darstellung einer Dreischicht–Diode

8.3.1. Dreischicht–Dioden mit TSA/Eicosylamin–Chromophorschichten

Es werden zunächst Dioden mit TSA/Eicosylamin–Mischschichten als Rekombinationsschicht betrachtet, um sie direkt mit den entsprechenden Zweischichtdioden vergleichen zu können. Wie schon weiter oben erklärt, wird durch die Dreischichtanordnung eine weitere Erniedrigung der Einsatzfeldstärke erwartet. Die Distanz der Rekombinationsschicht von den Elektroden und die Ausbildung einer zusätzlichen Energiebarriere verhindern das ungehinderte Durchwandern der Ladungsträger durch die Diode, wo sie dann an der Gegenelektrode strahlungslos rekombinieren. Die dritte Schicht, das elektronenleitende Polymer wird ebenfalls mittels der Langmuir–Blodgett–Technik aufgebracht. Dazu wurde das Polymer FQP, wie bereits in Kapitel 6.2.2 beschrieben, mit Arachinsäuremethylester gemischt, um einen stabilen und übertragungsfähigen Monolayer darzustellen. Der Monolayer wurde bis zu einem Schub von 20 mN/m innerhalb 1 Minute komprimiert und sofort mit dem Eintauchen des Substrats begonnen. Der Vorteil der FQP/AME–Mischschichten gegenüber den TSA–Mischschichten liegt in der geringeren Empfindlichkeit gegen äußere Einflüsse. So werden geringe Schubschwankungen während der Kompression innerhalb des Monolayer sehr schnell kompensiert, ohne sich auf dessen Struktur nachteilig auszuwirken.

Die Schichtdicke der Polymerschicht in den Dreischicht–Dioden wurde dabei zwischen 10 und 20 Monolagen variiert. Die Gesamtschichtdicke einer solchen Dreischicht–Leuchtdiode bewegt sich in der Größenordnung von 200 bis 300 nm, je nach Anzahl der Chromophor– und Polymerschichten. Im Mittel beträgt die Schichtdicke des Pivaloats 150 bis 200 nm, die Dicke der Chromophorschicht variiert von 6 nm für 2 Schichten bis 60 nm für 20 Schichten und diejenige der Polymerschicht von 30 nm für 10 bis 60 nm für 20 Schichten. Die Übertragung der Polymer/AME–Mischschichten gestaltete sich ziemlich einfach. Es war möglich, sowohl die Kompressions– als auch die Tauchgeschwindigkeit gegenüber der Übertragung der Chromophorschicht beträchtlich zu erhöhen.

Absorption von 3–Schicht–Leuchtdioden mit 2, 10 und 20 Schichten Chromophor

Betrachtet man die Absorptionsspektren von Dreischicht–Dioden mit TSA/Eicosylamin–Mischschichten in Abbildung 66, so fällt eine relative Intensitätssteigerung der hypsochromen Absorption bei 315 nm auf. Dies ist auf die Absorption des FQP zurückzuführen, welches bei 317 nm sein Maximum hat. Die Verhältnisse der Absorptionen der unterschiedlichen Schichtzahl haben sich im Vergleich zu den Spektren auf Eicosylamin, die in Kapitel 7.1.1 besprochen wurden, nicht geändert. Man kann also von denselben spektroskopischen Eigenschaften ausgehen.

Die Abnahme der Absorption der getemperten Diode mit 2 Schichten TSA/Eicosylamin im Vergleich zur nicht getemperten lässt sich mit der erhöhten Oberflächenrauigkeit der getemperten Diode erklären. Dies verschlechterte die Übertragungseigenschaften nachhaltig, sodaß weniger TSA auf der Pivaloat–Schicht haften blieb.

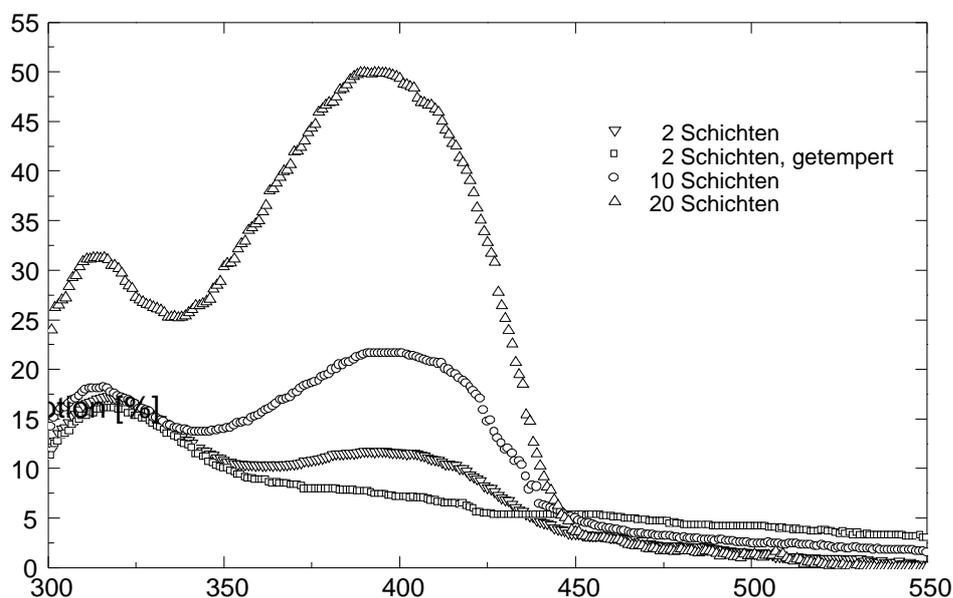


Abbildung 66 Absorptionsspektren von unterschiedlichen Schichtdicken innerhalb der Dreischicht–Leuchtdiode

8.3.2. Photo– und Elektrolumineszenz von Dreischicht–Dioden

Wie schon der Vergleich der Fluoreszenzen der TSA/AME–Mischschichten in Kapitel 7.1.4 zeigte, ist das Maximum der Emission abhängig von der Anzahl der Chromophorschichten. Man kann das Elektrolumineszenzspektrum in zwei Bereiche einteilen. Im ersten Bereich liegen die Spektren von 1 und 2 Schichten TSA/AME. Beide zeigen ein fast identisches Spektrum mit dem Maximum von 442 nm für eine Schicht und 444 nm für zwei Schichten. Danach ist eine größere bathochrome Verschiebung von 11 nm bis zum Emissions–Maximum für 4 Schichten TSA/AME bei 455 nm festzustellen. Für die Dioden mit 6 und 10 Chromophorschichten liegt im Vergleich zum Maximum für 4 Schichten bei 455 nm nur noch eine geringe bathochrome Verschiebung vor. Das Fluoreszenz–Maximum für 6 bzw. 10 Schichten liegt bei 458 bzw. 460 nm. Insgesamt liegt also eine hypsochrome Verschiebung von 18 nm von der 20–Schicht–Diode bis zur 1–Schicht–Diode vor. Die Spektren der fertigen Leuchtdioden sind fast identisch mit denjenigen der auf Eicosylamin aufgezogenen Schichten. Der einzige Unterschied ist die

deutliche Abgrenzung der Dioden mit einer und mit zwei Chromophorschichten von den mit mehreren Schichten. Der Wellenlängenbereich, in dem sich die Maxima der Spektren bewegen, ist mit 444 bis 460 nm für die auf Eicosylamin übertragenen Schichten fast identisch mit demjenigen für die 3–Schicht–Leuchtdioden, der von 442 bis 460 nm reicht.

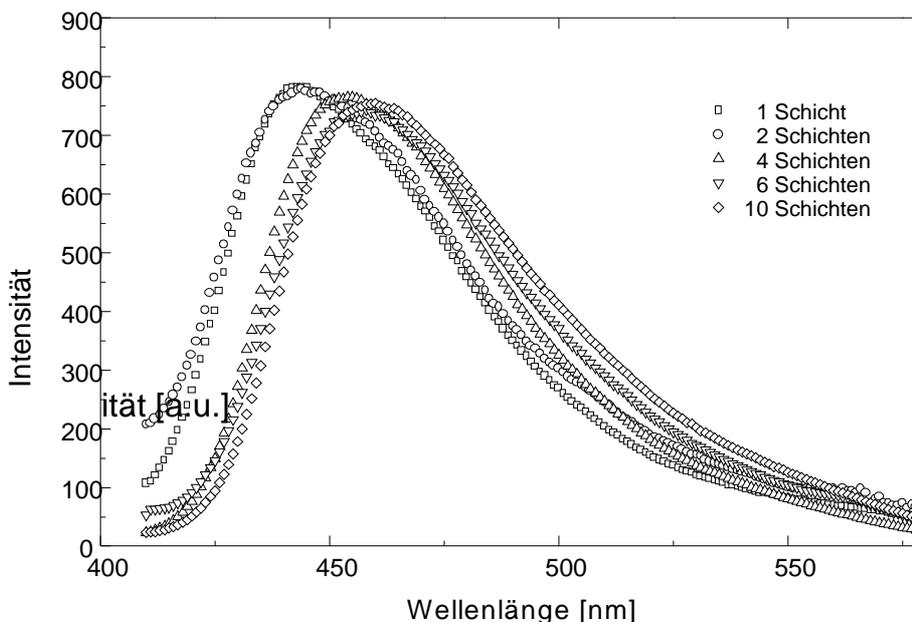


Abbildung 67 Verschiebung der Elektrolumineszenz von TSA/AME in Abhängigkeit der Schichtdicke

Dieses Ergebnis wurde erwartet, da schon die Absorptionsspektren der Leuchtdioden identisch mit denjenigen der auf Eicosylamin übertragenen Schichten war. Es hat sich ebenfalls keine Veränderung im Stokes–Shift ergeben. Der Wert von 30 nm für 2 auf Eicosylamin übertragene TSA/AME–Schichten blieb auch für 2 innerhalb der Leuchtdiode auf Pivaloat übertragene Schichten erhalten. Man kann also durch die wesentlich weniger aufwendige Methode der Übertragung der gewünschten Schichten auf einen mit Eicosylamin hydrophobierten Glasträger und deren Charakterisierung auf die Eigenschaften der fertigen Leuchtdioden schließen.

8.3.3. Kennlinien von Dreischicht–Dioden

Der entscheidende Faktor für eine Verbesserung von Leuchtdioden ist die Senkung der Einsatzfeldstärken. Wie schon bei den 2–Schicht–Dioden gezeigt werden konnte, ist dies durch die Umorientierung der Pivaloat–Kolonnen möglich. Wie sich eine Erniedrigung der Einsatzfeldstärke durch Hinzufügen einer Elektronenleiterschicht auswirkt, soll nun im

folgenden Kapitel gezeigt werden. Dazu wurde die in Kapitel 8.2.4 gezeigte Kennlinie für eine Zweischicht-Diode mit der Dreischicht-Diode in Abbildung 68 verglichen. Die Schichtdicke der Dreischicht-Diode wurde dabei mit 230 nm bestimmt. Die hier beschriebene Dreischicht-Leuchtdiode besteht aus einer 170 nm dicken Pivaloatschicht, auf die mithilfe der Langmuir-Blodgett-Technik 10 Monolayer einer TSA/Eicosylamin-Mischung, welche eine Schichtdicke von 30 nm haben, aufgetragen werden. Darauf wiederum werden ebenfalls 10 Monolayer der FQP/AME-Mischung übertragen, die eine Schichtdicke von 30 nm aufweisen.

Deutlich zu erkennen ist eine weitere Erniedrigung der Einsatzfeldstärke durch die Dreischicht-

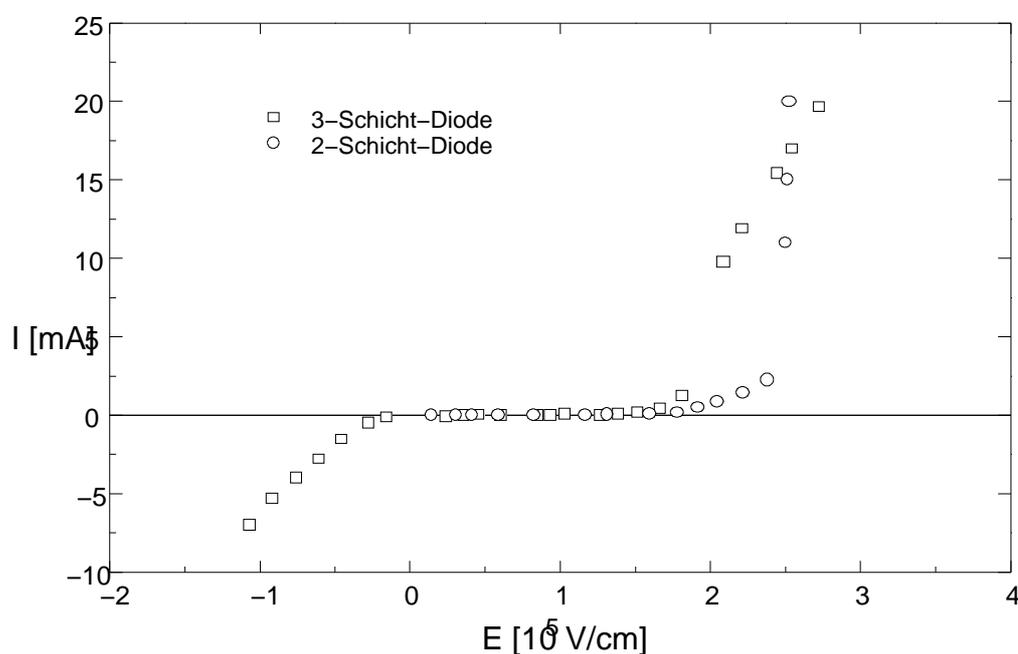


Abbildung 68 Vergleich der Einsatzfeldstärken von Zwei- und Dreischicht-Dioden

Diode. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die bei den Zweischicht-Dioden aufgetretene Veränderung der Kennlinie bei der rückläufigen Messung bei der Dreischicht-Diode nicht auftritt. Die gemessene Charakteristik läßt sich durch weitere Messungen immer wieder reproduzieren. Die gemessene Einsatzfeldstärke für die Dreischicht-Diode von $2,0 \cdot 10^5$ V/cm ist gegenüber dem Wert von $2,2 \cdot 10^5$ V/cm der getemperten Zweischicht-Diode nochmals erniedrigt. Wie sich die Kennlinie der getemperten Dreischicht-Diode zur ungetemperten verhält, zeigt Abbildung 71. Es ist eine Erniedrigung der Einsatzfeldstärke von $2,0 \cdot 10^5$ V/cm für die ungetemperte Dreischicht-Diode auf $1,6 \cdot 10^5$ V/cm für die getemperte Diode festzustellen. Der Effekt des Hinzufügens der Elektronenleiterschicht wird also durch eine optimalere Ordnung der Lochleiterschicht noch verstärkt. Der Vergleich der ungetemperten mit der getemperten

Dreischicht–Diode (Abb.69) wurde für ein System mit 2 Schichten TSA/Eicosylamin und 10 Schichten der FQP/AME–Mischung gemacht. Wie sich die dazugehörigen Elektrolumineszenz–Spektren verhalten, zeigt das nächste Kapitel.

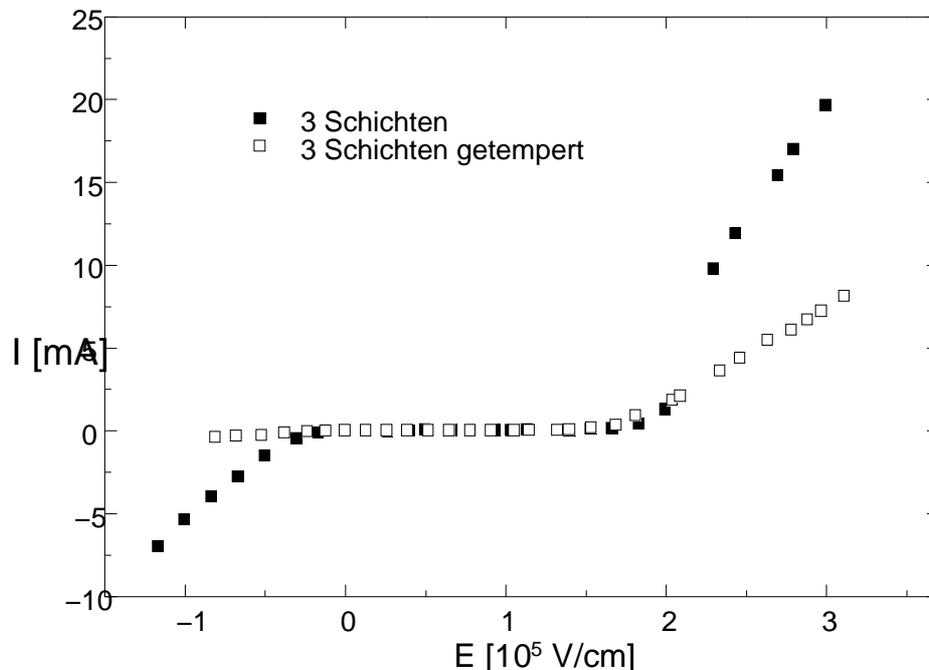


Abbildung 69 Kennlinien von getemperter und ungetemperter Dreischicht–Diode

8.3.4. Elektrolumineszenzspektren von Dreischicht–Leuchtdioden

Spektren von Dioden mit verschiedenen Chromophormischschichten

In der Abbildung 70 sind die Elektrolumineszenz–Spektren von zwei verschiedenen Chromophorschichten dargestellt. Dabei zeigen die Mischschichten von TSA mit Oktadekan eine deutliche hypsochrome Verschiebung des Maximums im Gegensatz zu den TSA/Eicosylamin–Mischschichten. Im Vergleich zum relativ breiten Emissionsspektrum der TSA/Eicosylamin–Mischschichten ist die Emission der TSA/Oktadekan–Mischung schmalbandig. Die Distanz von 18 nm vom Maximum der TSA/OD–Mischschicht bei 439 nm zum Maximum der TSA/EA–Mischschicht bei 457 nm wurde schon beim Zweischicht–Aufbau beobachtet. Da beide Dioden während des gleichen Herstellungsprozesses präpariert wurden und beide 2 TSA–Mischschichten

als Rekombinationsschicht beinhalten, sind die Dioden durchaus vergleichbar. Die Verschiebung der Elektrolumineszenzbanden von TSA/OD zu TSA/EA ist, wie erwartet, analog zur Verschiebung der Fluoreszenzbanden (s. Kapitel 7.1.4) der beiden Systeme. Bei der Fluoreszenz wurde ein Maximum bei 513 nm für die Oktadekan–Mischschichten bestimmt. Das Maximum der Elektrolumineszenz liegt mit 439 nm deutlich hypsochrom verschoben. Das Fluoreszenzspektrum des 2–Schicht–Systems zeigt neben dem Maximum bei 513 nm eine zweite ausgeprägte Emission bei 434 nm. Diese liegt im Bereich des Maximums der Elektrolumineszenz. Die angeregten Zustände der Elektrolumineszenz sind folglich nur mit dem hypsochromen Teil des Fluoreszenz–Spektrums vergleichbar. Der bathochrome Anteil wird also durch das E–Feld nicht angeregt.

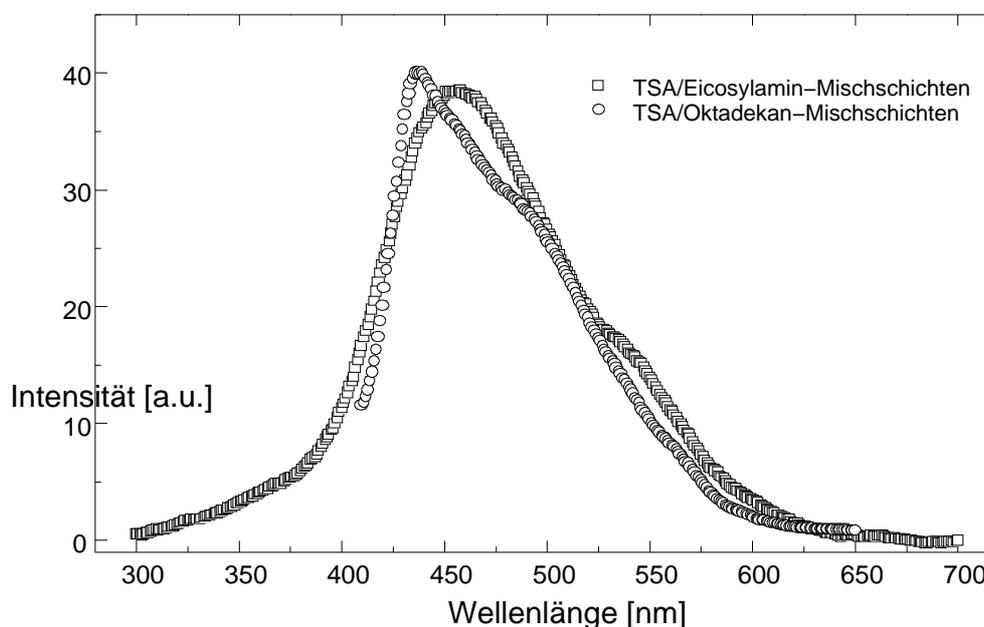


Abbildung 70 Elektrolumineszenzen von 2 Schichten TSA/Oktadekan bzw. TSA/Eicosylamin

Im Gegensatz dazu ist das Maximum von Eicosylamin als Matrixmolekül mit 455 nm in der Fluoreszenz des 2–Schicht–Systems fast identisch mit dem von 457 nm im Elektrolumineszenz–Spektrum (Abb.70). Die bathochrome Schulter ist im TSA/Oktadekan–Spektrum deutlicher ausgeprägt als im TSA/EA–Spektrum. Auffallend ist, daß das erstgenannte Elektrolumineszenz–Spektrum schmalbandiger ist. Es werden also bei den TSA/OD–Mischschichten weniger angeregte Zustände durch das angelegte E–Feld gebildet, als dies im TSA/EA–Spektrum der Fall ist.

Elektrolumineszenzspektren in Abhängigkeit der Chromophorschichtdicke

Die bei den Zweischicht-Dioden beobachtete bathochrome Verschiebung der Elektrolumineszenz-Spektren mit zunehmender Chromophorschichtzahl tritt ebenfalls bei den Dreischicht-Dioden auf. Die Tendenz konnte schon beim Vergleich der Fluoreszenz-Spektren der TSA/AME-Mischschichten gezeigt werden. In der Abbildung 71 ist exemplarisch der Vergleich der Elektrolumineszenz-Spektren von Dreischicht-Leuchtdioden mit 2 bzw. 12 Mischschichten aus TSA/Oktadekan dargestellt.

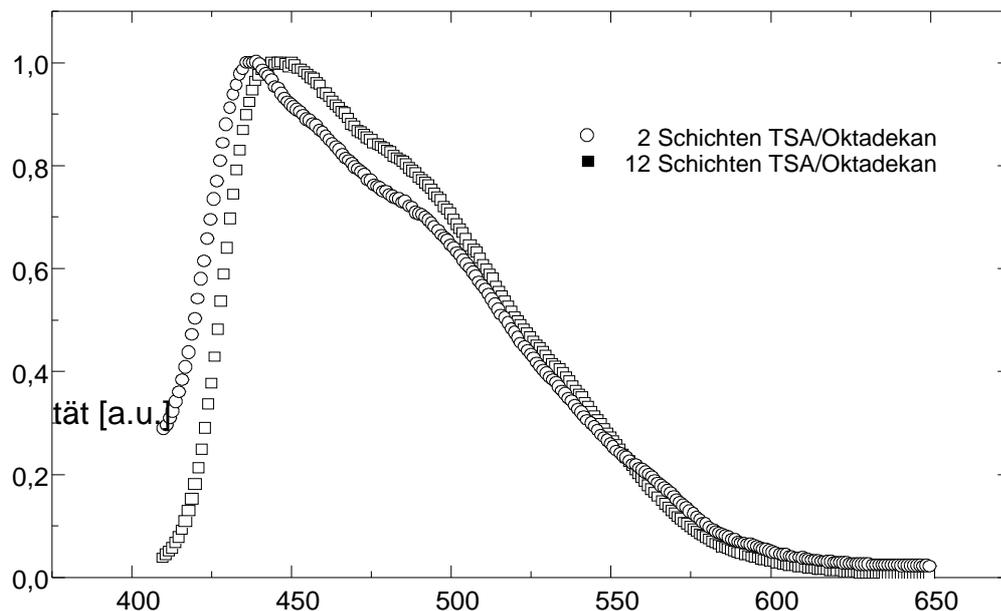


Abbildung 71 Elektrolumineszenzen von 2 bzw. 20 Schichten TSA/Oktadekan

Dabei zeigt wiederum die Diode mit 2 Chromophor-Monolayern ein hypsochromeres Maximum als diejenige mit 12 Chromophor-Schichten. Die Verschiebung von 11 nm vom Maximum der Leuchtdiode mit 2 Chromophor-Schichten bei 436 nm zur 12-Schicht-Diode bei 447 nm läßt auf eine noch größere Verschiebung für eine Leuchtdiode mit 20 Chromophorschichten schließen. Verglichen mit der Fluoreszenzverschiebung von 13 nm bei den TSA/EA-Zweischicht-Dioden, die zwischen einer Diode mit 2 und 20 Chromophorschichten gemessen wurde, ist die Verschiebung von 11 nm der TSA/OD-Leuchtdioden doch beträchtlich.

8.4. Dreischicht–Leuchtdioden mit Pivaloat–Monoschichten

Die bisher behandelten Leuchtdioden wurden ohne Ausnahme mit einer spingecoateten Pivaloatschicht hergestellt. Die Kolumnen der Moleküle ordneten sich durch diese Präparation waagrecht an. Durch die Umorientierung durch Tempern nahm die Oberflächenrauigkeit stark zu, was sich nachteilig auf die Übertragungseigenschaften der Monolayer auswirkte. Um dieses Problem zu umgehen, wurde eine Dreischicht–Diode hergestellt, in der das Pivaloat mithilfe der Langmuir–Blodgett–Technik übertragen wurde. Wie im Kapitel 6 schon erwähnt wurde, ordneten sich die Pivaloat–Moleküle an der Wasseroberfläche so an, daß im Brewster–Winkel–Mikroskop ein anisotroper Film beobachtet wurde. Eine Aussage über die genaue Struktur des Pivaloats auf dem ITO–Träger konnte jedoch nicht gemacht werden. Im folgenden Kapitel wird eine strukturelle Vermutung basierend auf einer Brewster–Winkel–Mikroskop–Aufnahme von 10 auf Glas übertragene Pivaloat–Schichten beschrieben.

Interessant ist die Auswirkung der veränderten Beschichtungsmethode auf die Elektrolumineszenz–Eigenschaften.

In der Abbildung 72 sind die Elektrolumineszenz–Spektren sowohl einer herkömmlich hergestellten Diode als auch einer mithilfe der LB–Technik präparierten Diode dargestellt. Beide Dioden beinhalten eine 2 Monolayer dicke Chromophorschicht aus der TSA/Oktadekan–Mischung.

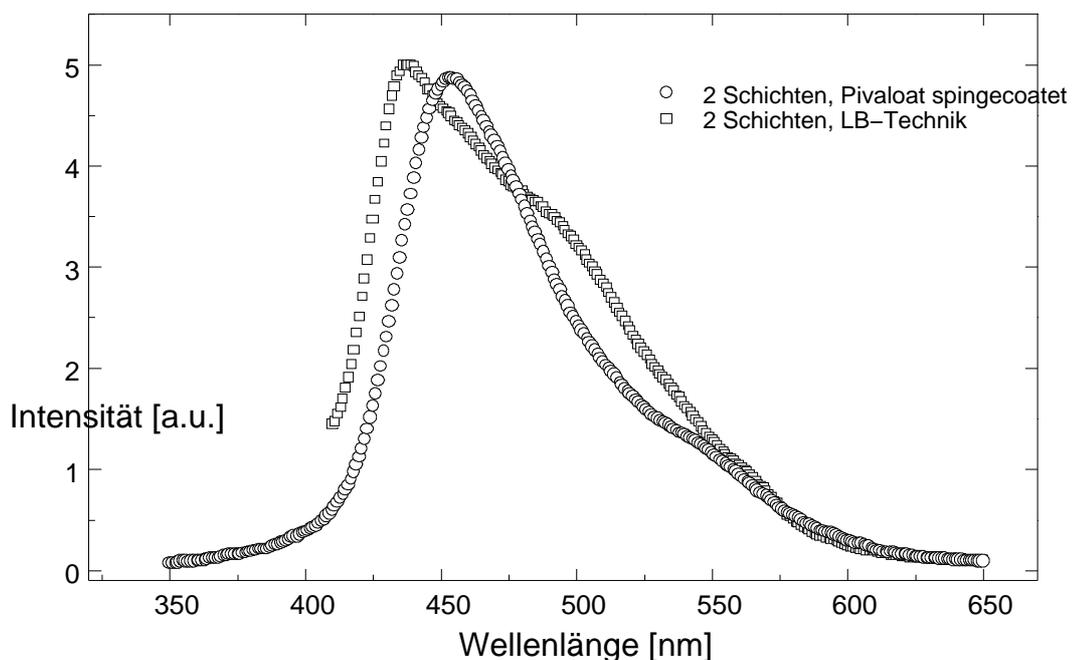


Abbildung 72 Vergleich der Elektrolumineszenzen von LB–Diode und spingecoateter Diode mit je 2 Chromophorschichten

Deutlich zu sehen ist die bathochrome Verschiebung der LB–Diode gegenüber der auf herkömmliche Weise hergestellten. Das Maximum der LB–Diode liegt mit 453 nm um 14 nm wellenlängenhöher als das der herkömmlichen Diode mit der spingecoateten Pivaloatschicht. Bei der LB–Diode ist die bathochrome Schulter weniger intensiv ausgeprägt. Die Verschiebung des Maximums liegt im Bereich der Verschiebung, wie sie mit zunehmender Chromophorschichtdicke auftritt (vgl. Abb.56). Die intensivere bathochrome Schulter der mit der herkömmlichen Methode hergestellten Diode könnte die Folge von Verunreinigungen des Pivaloats sein. Diese Verunreinigungen, sind sie polarer Natur, gehen während der Monolayer–Präparation in die wässrige Subphase über und werden somit aus dem Monolayer–Verband entfernt.

8.4.1. Brewster–Winkel–Mikroskopie an übertragenen Pivaloat–LB–Schichten

Zur Herstellung der Pivaloat–Schicht wurden 20 Schichten des Pivaloats mithilfe der hydrophoben Übertragungsmethode auf den ITO–Träger aufgebracht. Da das Pivaloat, wie schon in Kapitel 6.2 beschrieben, einen sehr empfindlichen Monolayer bildet, wurde sowohl die Prozedur zur Bildung des Monolayers an der Wasseroberfläche als auch der eigentliche Übertragungsvorgang sehr langsam durchgeführt. Durch das Übereinanderschichten der Pivaloat–Moleküle kann eine genaue Angabe zur Schichtdicke nicht gemacht werden. Dies ist auch der Grund für die schlechte Übertragungsfähigkeit des Monolayers. Eine weitere Ursache ist die Hydrophobität des Pivaloats, die eine von außen gesteuerte Orientierung der Moleküle unmöglich macht. Ein Einmischen amphiphiler Substanzen zur Verbesserung der eigentlichen Monolayereigenschaften ist hier unmöglich, da dies die Lochleitereigenschaften negativ beeinflussen würden. Es würde die innere Struktur des Monolayers nachhaltig verändern.

In Abbildung 73 ist eine Brewster–Winkel–Mikroskop–Aufnahme von 10 auf eine Glasträger übertragenen Pivaloat–Monolayern dargestellt. Deutlich sind die optisch anisotropen Strukturen in der Größenordnung von 4 μm Ausdehnung zu sehen. Durch Drehen des Analysators sind die Kontraste invertierbar. Die auf der Wasseroberfläche bereits beobachteten anisotropen Strukturen bleiben während des Übertragungsvorgangs erhalten. Die Größe der Aufnahme ist 350 x 280 μm . Da keine Kennlinie aufgenommen wurde, konnten keine Angaben zur Orientierung der Pivaloat–Kolumnen gemacht werden. Da jedoch ein spingecoateter Träger genau dieselben anisotropen Strukturen der gleichen Größe aufwies, ist eine identische Orientierung der Kolumnen nicht auszuschließen.

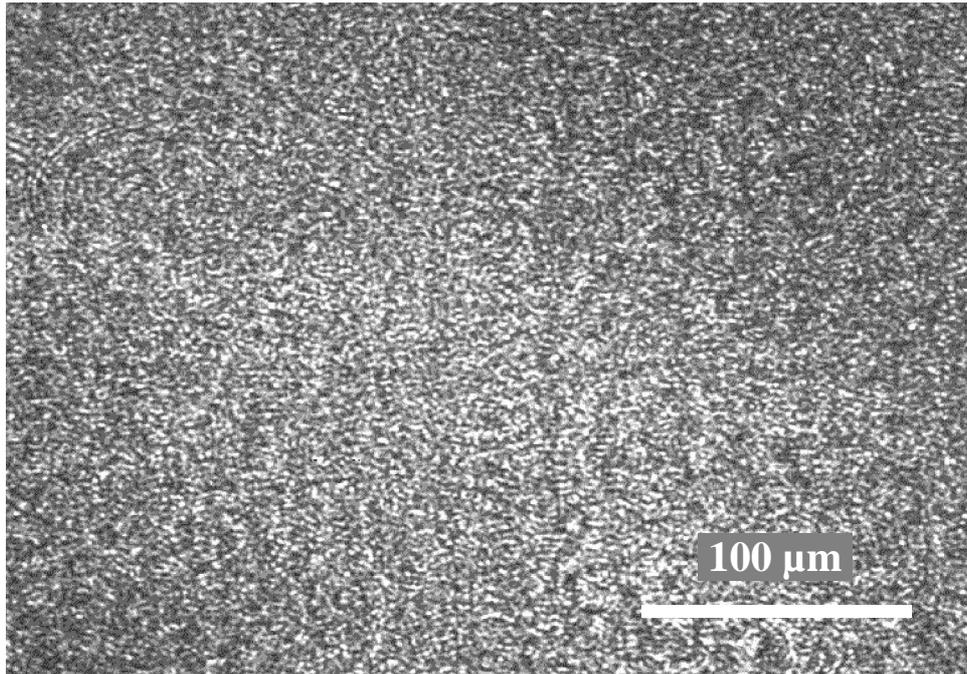


Abbildung 73 10 auf hydrophobiertes Glas übertragene Pivaloat-Monoschichten

8.5. Zusammenfassende Ergebnisse der Mehrschicht–Leuchtdioden

Es konnte gezeigt werden, daß der Aufbau von Mehrschicht–Leuchtdioden eine deutliche Herabsetzung der Einsatzfeldstärken bewirkt. In Abbildung 74 sind die Kennlinien von Ein–, Zwei– und Dreischicht–Dioden vergleichend in einem Diagramm dargestellt. Die Einschichtdiode als Referenz wurde aus 33 Gew.–% TSA in Pivaloat durch Spincoating präpariert [86]. Für die Zweischicht–Diode wurde der Aufbau aus einer spingecoateten Pivaloat–Schicht mit 2 darauf mittels der LB–Technik übertragenen Monoschichten aus einer TSA/Eicosylamin–Mischung im Verhältnis 1 zu 5 gewählt. Beim Dreischicht–Aufbau wurden zusätzlich noch 10 Monolayer aus der FQP/Arachinsäuremethylester–Mischung 1 zu 5 hinzugefügt. Die Kennlinien sind ausschließlich von nicht getemperten Leuchtdioden. Die Einsatzfeldstärken sinken von $5 \cdot 10^5$ V/cm für die Einschichtanordnung über $2,5 \cdot 10^5$ V/cm für die Zweischichtanordnung auf $2 \cdot 10^5$ V/cm für die Dreischichtanordnung.

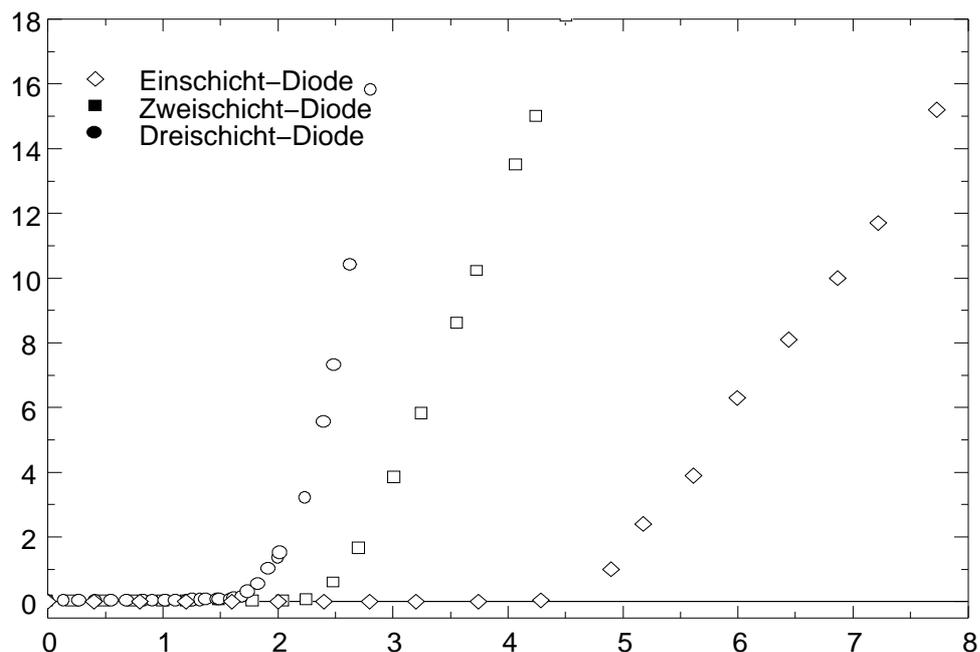


Abbildung 74 Vergleich der Kennlinien von Ein–, Zwei– und Dreischicht–Leuchtdioden

Für getemperte Dioden werden die Einsatzfeldstärken noch weiter reduziert. Dies gilt für alle Dioden. Für die Dreischicht–Diode wird die Einsatzfeldstärke durch Tempern auf $1,5 \cdot 10^5$ V/cm verringert.

Betrachtet man die Fluoreszenzspektren (s. Abb 75) für die drei unterschiedlich aufgebauten Leuchtdioden, so stellt man eine bathochrome Verschiebung von der Einschicht- bis zur Dreischicht-Diode fest. Während das Fluoreszenzmaximum der Einschicht-Diode bei 450 nm liegt, verschiebt es sich für die Zweischicht-Diode nur nach 451 nm, jedoch für die Dreischicht-Diode nach 463 nm. Es konnte unter anderem eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz-Maximas mit zunehmender Schichtzahl festgestellt werden. Ebenso nimmt die Art der Matrixmoleküle Einfluß auf die Emissionsmaxima. Die TSA/AME-Mischschichten sind gegenüber den TSA/EA-Mischschichten hypsochrom verschoben. Deutliche Abweichungen stellt man im Spektrum der TSA/OD-Mischschichten fest, welches zwar eine Emission im Bereich der TSA/EA-Mischschichten aufweist, dessen Hauptemission aber beträchtlich bathochrom verschoben ist.

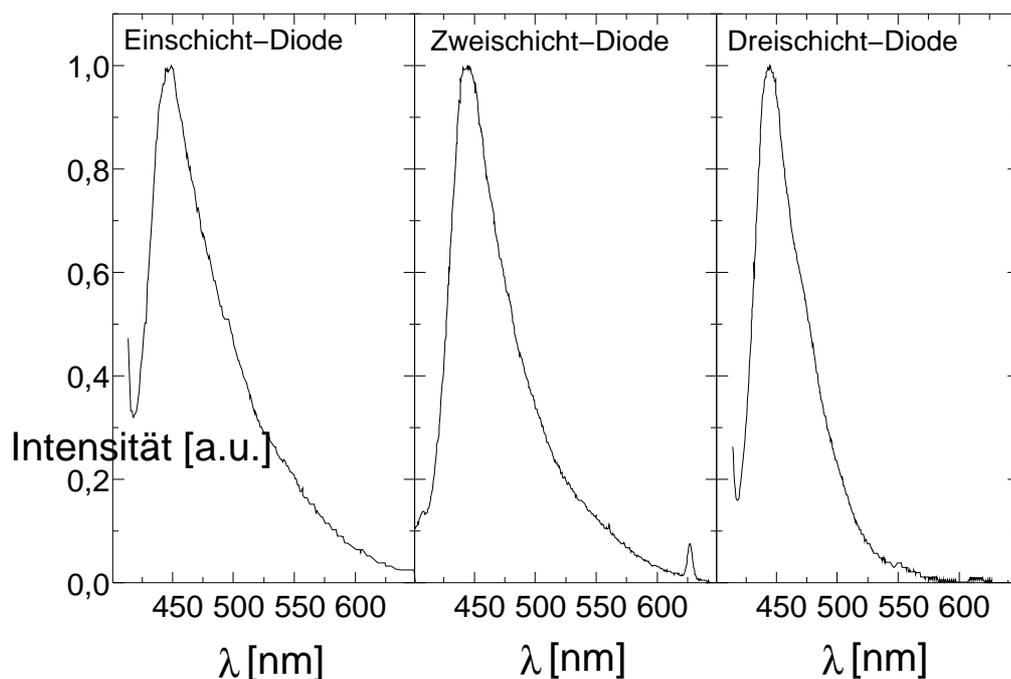


Abbildung 75 Fluoreszenzspektren von Ein-, Zwei- und Dreischicht-Dioden

Wie schon bei den Fluoreszenz-Spektren beobachtet, weisen auch die Elektrolumineszenzen (Abb.76) eine leichte bathochrome Verschiebung von der Einschicht- zur Dreischicht-Diode auf. Dabei bewegen sich die Elektrolumineszenz-Maxima für die Zwei- und Dreischicht-Diode bei 445 und 447 nm. Bemerkenswert ist die schmalbandigere Emission der Dreischicht-Diode. Auch sind die Intensitäten deutlich gegenüber der Einschicht-Diode gesteigert, wie man beim Vergleich des Signal/Rausch-Verhältnisses von Ein- zur Dreischicht-Diode sieht. Diese Effekte

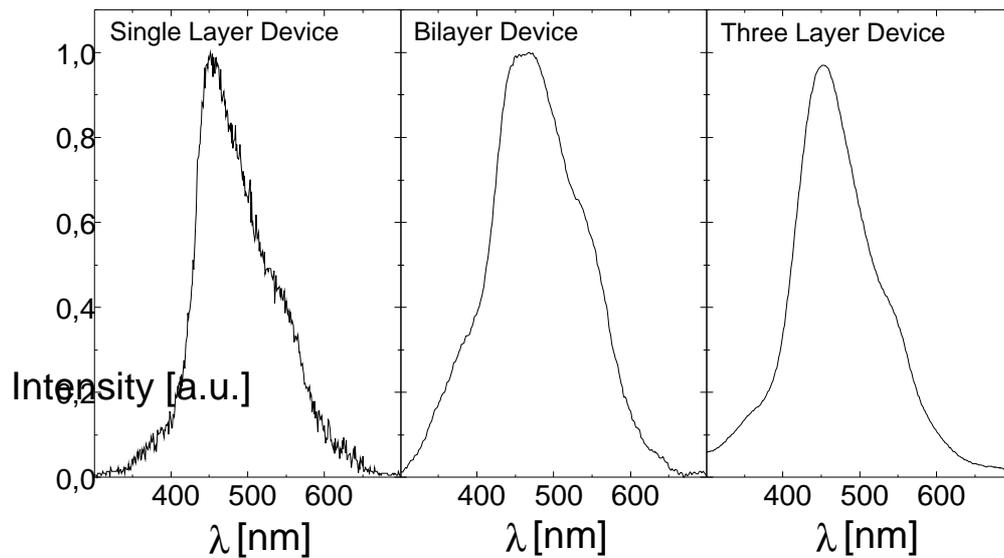


Abbildung 76 Elektrolumineszenzspektren von Ein-, Zwei- und Dreischicht-Dioden

sind auf die Ausbildung der inneren Grenzflächen durch die Mehrschicht-Anordnungen zurückzuführen. Durch die Ansammlung der Ladungsträger an den Grenzflächen der Chromophorschicht erhöht die Wahrscheinlichkeit, daß die in entgegengesetzter Richtung wandernden Elektronen und Löcher innerhalb der Farbstoffschicht und nicht an der jeweiligen Gegenelektrode rekombinieren. Die bathochrome Verschiebung mit zunehmender Chromophorschichtzahl konnte ebenfalls bei den Elektrolumineszenz-Spektren beobachtet werden. Ebenso tritt eine Verschiebung auf, wenn man das Matrixmolekül der Mischschichten wechselt. Ein extrem deutlicher Effekt der Verschmälerung des Elektrolumineszenz-Spektrums konnte durch die Präparation einer Dreischicht-Leuchtdiode erreicht werden, in der alle beteiligten Schichtsysteme mithilfe der Langmuir-Blodgett-Technik übertragen wurden.

9. Zusammenfassung

Die Vorteile von organischen Leuchtdioden gegenüber den anorganischen liegen sowohl in ihrer Flexibilität und Strukturierbarkeit als auch in der Variationsfähigkeit der emittierten Farben. Ziele der aktuellen Forschung sind dabei die Erniedrigung der Einsatzfeldstärken, die Erhöhung der Langzeitstabilität und der Quanteneffizienzen. In der vorliegenden Arbeit lag der Schwerpunkt auf der Erniedrigung der Einsatzfeldstärken und der Erhöhung der Quanteneffizienzen, wobei auf Basis der LB-Technik auch die Strukturierbarkeit der einzelnen Schichten im Vordergrund stand.

Der prinzipielle Aufbau der in dieser Arbeit vorgestellten Mehrschicht-LED's besteht aus einer spingecoateten Lochleiterschicht, auf die die gewünschten LB-Schichten, welche die Chromophor- bzw. Elektronenleiterschicht bilden, übertragen wurden. Es wurden Zwei- und Dreischichtsysteme hergestellt. Die Zweischicht-Leuchtdioden bestanden aus einer spingecoateten Lochleiterschicht und einer mithilfe der LB-Technik darauf übertragenen Chromophorschicht. Bei den Dreischichtdioden wurden darauf zusätzliche Schichten eines Elektronenleiters übertragen.

Für die Lochleiterschicht wurde ein kolumnar-diskotisches System verwendet, das eine ungewöhnlich hohe und anisotrope Ladungsträgerbeweglichkeit aufweist. Bemerkenswert ist dabei, daß sich der Diskot durch geeignete Präparationsmethoden orientieren läßt.

Das Chromophor konnte mit 3 unterschiedlichen Matrixmolekülen präpariert werden. Die Absicht dabei war, durch Variation dieser Moleküle die molekulare Struktur sowie die spektroskopischen Eigenschaften der übertragenen Monoschichten zu beeinflussen.

Die Elektronenleiterschicht mußte ebenfalls durch eine Mischschicht des Polymers mit Matrixmolekülen hergestellt werden, um so das Polymer übertragbar zu machen. Stabile Schichten auf der wässrigen Subphase waren mit allen amphiphilen Matrixmolekülen möglich. Eine definierte Ordnung des Polymers lieferte jedoch nur die Mischung mit Oktadekan. Dieser gemischte Film war jedoch nicht übertragbar und somit für die Leuchtdioden-Anwendung nicht geeignet

Im ersten Teil der Arbeit wurde die Charakterisierung der Monolayer der einzelnen Systeme durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, daß auch eine nicht-amphiphile Substanz in der Lage ist, stabile Filme auszubilden, wenn man sie mit geeigneten Matrixmolekülen mischt. Besonderer Wert wurde dabei auf gute Übertragungseigenschaften gelegt.

Charakterisiert wurden diese Monolayer und vor allem die übertragenen Monoschichten mithilfe von spektroskopischen (Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie) wie auch mikroskopischen Methoden (Brewster-Winkel-Mikroskopie).

Es wurden in zweiten Teil der Arbeit durch die Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften der übertragenen Schichten Verschiebungen im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum sowohl durch die Wahl der Matrixmoleküle als auch durch die Variation der Schichtdicken beobachtet.

Die zuvor charakterisierten Einzelschichten wurden zu Leuchtdioden-Systemen zusammengesetzt. Dabei wurden sowohl Zweischicht-Systeme mit einer Lochleiter- und einer Chromophorschicht, als auch Dreischicht-Systeme mit einer zusätzlichen Elektronenleiterschicht präpariert. Es konnte gezeigt werden, daß sich durch Variation der verwendeten Matrixmoleküle die Elektrolumineszenzspektren zum Teil deutlich unterscheiden. Die Beobachtung der deutlichen Intensitätssteigerung bei nur 2 Chromophormonoschichten sowohl in den Zwei- als auch in den Dreischicht-Dioden ist dabei besonders hervorzuheben. Das Strom/Spannungs-Charakteristikum blieb davon unbeeinflußt. Die bei der Fluoreszenzemission beobachtete Abhängigkeit von der Chromophorschichtdicke trat ebenfalls bei den Elektrolumineszenz-Spektren auf.

Beim Übergang vom Zwei- zum Dreischichtsystem bewirkte die zusätzliche Elektronenleiterschicht eine deutliche Verminderung der Einsatzfeldstärken. Ebenfalls konnte eine Intensitätssteigerung der Emission beobachtet werden.

Eine weitere Erniedrigung der Einsatzfeldstärke konnte durch das Umorientieren der spingecoateten Lochleiterschicht erreicht werden. Dies wurde zunächst durch Tempern der Diode erreicht. Bei den durch Spincoaten hergestellten Filmen liegen die Kolumnen parallel zum Substrat. Erhitzt man die Diode über die Klärtemperatur des diskotischen Materials und läßt sie langsam abkühlen, so orientieren sich die Kolumnen senkrecht zum Substrat.

Dieselbe Orientierung konnte auch durch die Präparation des Diskoten mithilfe der LB-Technik erreicht werden.

Die Erniedrigung der Einsatzfeldstärke durch eine zusätzliche Elektronenleiterschicht konnte mithilfe der LB-Technik relativ einfach verwirklicht werden. Der entscheidende Vorteil der LB-Technik hierbei sind die definierten Schichtsysteme, die sich zum einen durch ihre Ordnung und Orientierung auf molekularer Ebene wie auch durch die exakt definierten Schichtdicken

hervorheben. Auch ist es möglich, sowohl auf hydrophilen wie auch auf hydrophoben Untergrund LB-Schichten zu übertragen.

Das in dieser Arbeit verwendete System der Leuchtdioden, in dem eine flüssig-kristalline Substanz als Lochleiter eingesetzt wurde, auf die die Rekombinationsschicht mit dem Chromophor und zusätzlich eine Elektronenleiterschicht aus einem Polymer aufgebracht wurden, läßt weitere Variationen für den zukünftigen Aufbau von Mehrschicht-Leuchtdioden zu, die eine Optimierung der charakteristischen Eigenschaften von Dioden zur Folge haben sollten.

Obwohl es nicht gelang, die Chromophor-Moleküle innerhalb eines Monolayers zu orientieren, um so z.B. polarisierte Emission zu erzielen, kann dies durch Verwendung eines anderen Farbstoffes innerhalb der LB-Schichten durchaus umgesetzt werden.

10. Literatur

- [1] C.W.Tang, S.A.VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 51, 913, **1987**
- [2] A.Böhler, persönliche Mitteilung
- [3] J.H.Burroughes, D.D.C.Bradley, A.R.Brown, R.N.Marks, K.Mackey, R.H.Friend, P.L.Burns, A.B.Holmes, *Nature* 347, 539 **1990**
- [4] J.Salbeck, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* 100, 1667, **1996**
- [5] M.Breggren, O.Inganäis, G.Gustafsson, J.Rasmussen, M.R.Anderson, O.Wennerström, T.Hjertberg, *Nature* 372, 444, **1994**
- [6] G.Leising, O.Ekström, W.Graupner, F.Mehdadi, M.Moser, *SPIE* Vol.2852/189 **1996**
- [7] V.Cimrova, W.Schmidt, R.Rulkens, M.Schulze, W.Meyer, D.Neher, *Adv.Mater.* **1996**, 8, No.7, 585
- [8] Th.Christ, Diplomarbeit, Marburg **1996**
- [9] M.Deußen, H.Bässler, *Organische Leuchtdioden*, Chemie in unserer Zeit, 31.Jahrgang 1997, Nr.2
- [10] A.Schmidt, M.L.Anderson, N.R.Armstrong, *J.Appl.Phys.* 78 (9) **1995**
- [11] I.Stapff, Diplomarbeit, Marburg **1997**
- [12] O.Schäfer, J.Pommerehne, W. Gus, H.Vestweber, H.–Y. Tak, H.Bässler, G.Lüssem, B.Schartel, C.Schmidt, V.Stümpflen, J.H.Wendorff, S.Spiegel, C.Müller, A.Greiner, *Synth. Metals*, 1, 82, **1996**
- [13] I.Langmuir, *J.Am.Chem.Soc.* **39** (1917) 1848
- [14] K.B.Blodgett, *J.Am.Chem.Soc.* **57** (1935) 1007
- [15] K.B.Blodgett, I.Langmuir, *Phys.Rev.* **51** (1937) 964
- [16] H.Kuhn, *Pure Appl.Chem.* **11** (1965) 345
- [17] A. Kettner; *Diplomarbeit*, Philipps–Universität Marburg, **1995**
- [18] V.Cimrova, M.Remmers, D.Neher, G.Wegner, *Adv.Mater.* **1996**, 8, No.2, 146
- [19] R.Festag, A.Greiner, G.Lüssem, C.Schmidt, V.Stümpflen, J.H.Wendorff, **1995**, in "Organic Thin Films for Photonic Applications", Vol.21 OSA Technical Digest Series (Optical Society of America, Washington D.C.), 448–451
- [20] G.G.Roberts, *Langmuir–Blodgett–Films*, Plenum, New York **1990**
- [21] G.L.Gaines, *"Insoluble Monolayers at Liquid–Gas Interfaces"*, Wiley–Interscience, New York **1966**
- [22] J.T.Davies, E.K.Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York, No.2 **1963**
- [23] A.E.Schulman, E.K.Rideal, *Proc.Roy.Soc. (London)* A130 **1931** 259

- [24] S.Hénon, J.Meunier, *Rev.Sci.Instr.* 62 **1991** 936
- [25] D.Hönig, D.Möbius, *J.Phys.Chem.* 95 **1991** 4590
- [26] M.Orrit, D.Möbius, U.Lehmann, H.Meyer, *J.Chem.Phys.* 85 (9) **1986** 4967
- [27] D.Möbius, M.Orrit, H.Grüniger, H.Meyer, *TSF* 132 **1985** 41
- [28] H.Kuhn, D.Möbius, H.Bücher, *Spectroscopy of Monolayer Assemblies*, Bd.1 Part 3B, John Wiley & Sons, New York **1972** 656
- [29] Bergmann/Schäfer; *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. 6, S. 621, Gruyter-Verlag **1992**
- [30] C.Adachi, S.Tokito, T.Tsutsui, S.Saito, *Jap.J.Appl.Phys.* 27, 59, **1988**
- [31] C.Adachi, S.Tokito, T.Tsutsui, S.Saito, *Jap.J.Appl.Phys.* 27, 2, **1988**
- [32] M.Pope, C.E.Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, Clarendon Press, Oxford **1982**
- [33] S.Saito, E.Aminaka, T.Tsutsui, M.Era, *J.Luminescence* 60&61, 902, **1994**
- [34] H.Bässler, *Models of Organic Light Emitting Diodes*, International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena, **Mai 1997**, Kitakyushu, Japan
- [35] H. Vestweber, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **1993**
- [36] Weißmantel/Hamann; *Grundlagen der Festkörperphysik*, S.744, Springer-Verlag **1980**
- [37] A.Pockels, *Nature* 43, **1891**,437
- [38] I.R.Peterson, *Physica Scripta* T45, 245, **1992**
- [39] I.R.Peterson, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* 95 No.11, **1991**
- [40] T.M.Bohanon, B.Lin, M.C.Shih, G.E.Ice, P.Dutta, *Phys.Rev. B*, 41 No.7, **1990**
- [41] S.Ställberg-Stenhagen, E.Stenhagen, *Nature* 156, **1945**, 240
- [42] I.R.Peterson, V.Brzezinsji, R.M.Kenn, R.Steitz, *Langmuir* **1992**, 8, 2995
- [43] G.A.Overbeck, D.Möbius, *J.Phys.Chem.*, 97, 7999, **1993**
- [44] R.M.Kenn, C.Böhm, A.M.Bibo, I.R.Peterson, H.Möhwald, J.Als-Nielsen, K.Kjaer, *J.Phys.Chem.*, 95, 2092, **1991**
- [45] P.Dutta, K.G.Huang, J.P.Peng, B.Lin, *Langmuir* **1993**, 9, 776
- [46] H.Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH **1994**
- [47] G.Brezesinski, H.Mögel, *Grenzflächen und Kolloide*, Spektrum Akademischer Verlag **1993**
- [48] A.M.Bibo, I.R.Peterson, *Adv.Mater.*2, **1990**, 309
- [49] D.Vollhardt, L.Zastrow, R.Wüstneck, *Coll.&Polym.Sci.* 256, **1978**, 973
- [50] D.Vollhardt, R.Wüstneck, L.Zastrow, *Coll.&Polym.Sci.* 256, **1978**, 983
- [51] M.A.Habib, J.O.M.Brockis, *Langmuir* 2, **1986**, 388
- [52] J.O.M.Brockis, K.T.Jeng, *Adv.Coll.Interf.Sci.* 33, **1990**,1
- [53] C.D.Kinloch, A.I.McMullen, *J.Sci.Instr.* 36, **1959**, 347

- [54] J.H.Schulman, R.B.Waterhouse, J.A.Spink, *Kolloid Z.* 146, **1956**, 77
- [55] H.Bücher, O.Elsner, T.P.J.Wiegand, *Z.Phys.Chem.* 65, **1969**, 152
- [56] M.Klessinger, J.Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH Weinheim, **1995**
- [57] H.Riegler, K.Spratte, *TSF* 210/211, 9, **1992**
- [58] D.Brewster, *Philos.Trans.Roy.Soc.London*, 105, **1815**, 125
- [59] H.Römer, *Theoretische Optik*, VCH Weinheim
- [60] R.M.A.Azzam, N.M.Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North Holland Physics Publishing **1987**
- [60] Z. Yang, I. Sokolik, F.E. Karasz; *Macromolecules* 26, 1188, **1993**
- [61] A. Greiner, P. Hesemann, J.M. Oberski; *Am. Chem. Soc., Polymer Prep.* 34, 176, **1993**
- [62] H. v. Seggern, P. Schmidt–Winkel, C. Zhang, H.W. Schmidt; *Macromol. Chem. Phys.* 195, 2023, **1994**
- [63] P. Hesemann, H. Vestweber, J. Pommerehne, R.F. Mahrt, A. Greiner; *Adv. Mater* 7, 388, **1995**
- [64] R.Sander, Diplomarbeit, Marburg **1994**
- [65] Z. Yang, F.E. Karasz, H.J. Geise, *Macromolecules* 26, 6570, **1993**
- [66] C. Reichardt; *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 2nd edition **1988**
- [67] E. Lippert, *Angew.Chem.* 73, 695 **1995**
- [68] G. Vertogen, W.H. de Jeu; *Thermotropic Liquid Crystals*, Fundamentals, Springer Verlag, Heidelberg, **1988**
- [69] S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Suresh; *Pramana* 9, 471, **1977**
- [70] P.G. de Gennes; *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, **1979**
- [71] J. Simmerer, B. Glüsen, W. Paulus, A. Kettner, P. Schuhmacher, D. Adam, K. Siemensmeier, K.H. Etzbach, J.H. Wendorff, H. Ringsdorf, D. Haarer; in press by *Adv. Mater.*
- [72] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häußling, K. Siemensmeyer, K.H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer; *Nature* 371, 141, **1994**
- [73] D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, K. Siemensmeier; *Phys. Rev. Lett.* 70, 457, **1993**
- [74] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häußling, W. Paulus, K. Siemensmeier, K.H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer; *Adv. Mater.* 7, 276, **1995**
- [75] V. Stümpflen, Dissertation, Marburg **1997**
- [76] V.V. Tsukruk, J.H. Wendorff, O. Karthaus und H. Ringsdorf; *Langmuir* 9, 614, **1993**

- [77] V.V. Tsukruk, D.H. Reneker, H. Bengs, H. Ringsdorf; *Langmuir* 9, 2141, **1993**
- [78] O. Karthaus, H. Ringsdorf, V.V. Tsukruk and J.H. Wendorff; *Langmuir* 8, 2279, **1992**
- [79] D. Demus, L. Richter; *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, New York **1978**
- [80] D.B.Spohn, Diplomarbeit, Göttingen **1995**
- [81] S.M.Sze, *Physics of Semiconductor Devices 2nd Ed.*, Wiley Interscience Publication **1981**
- [82] T.Tsutsui, C.Adachi, S.Saito, M.Watanabe, M.Koichi; *Chem.Phys.Letters* Vol. 182, No.2, **1991**,143–146
- [83] J.Olajos, J.Engvall, H.Grimmeiss, M.Gail, G.Abstreiter, H.Preisting, H.Kibbel, *Phys.Rev.B*, 54 No.3, **1996** 1922
- [84] J.Switzer, C.Hung, E.Bohannon, M.Shumsky, T.Golden, D.van Aken, *Adv.Mater.* **1997**, 9, No.4, 334
- [85] I.H.Stapff, V.Stümpflen, J.H.Wendorff, D.B.Spohn, D.Möbius, *Liquid Crystals*, **1997**, Vol.23 No.6, 613–617
- [86] Th. Christ, B. Glüsen, A. Greiner, A. Kettner, R. Sander, V. Stümpflen, V.V. Tsukruk, J.H. Wendorff; *Adv. Mater.*, 8, 48, **1997**