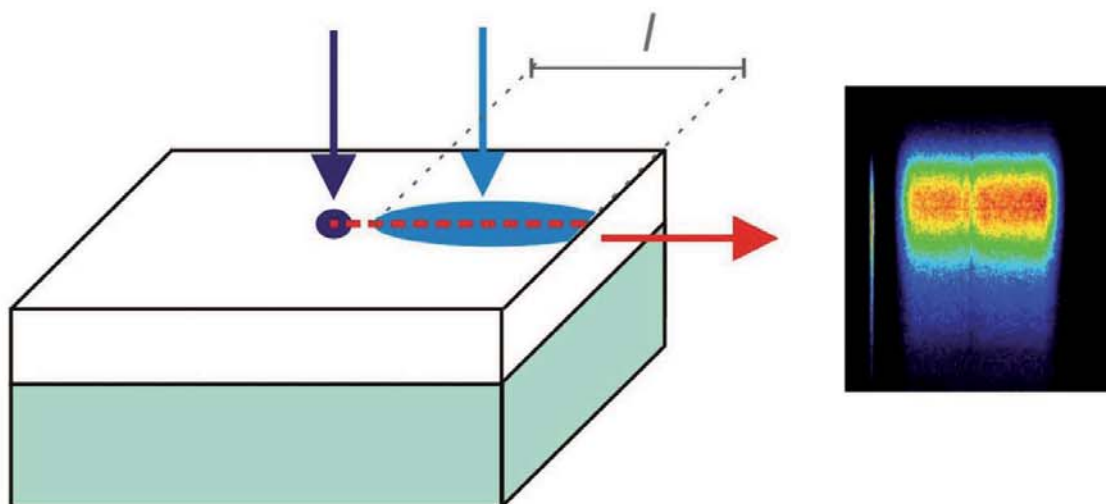


Marcus Lehnhardt

## Photophysikalische Wechselwirkungen in organischen Halbleiterlasern



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



# Photophysikalische Wechselwirkungen in organischen Halbleiterlasern





# Photophysikalische Wechselwirkungen in organischen Halbleiterlasern

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte

## Dissertation

von Dipl.-Ing. Marcus Lehnhardt  
aus Wilhelmshaven

Eingereicht am: 13. September 2011

Mündliche Prüfung am: 21. Dezember 2011

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. W. Kowalsky  
Prof. Dr. rer. nat. T. Riedl  
Prof. Dr. rer. nat. A. Hangleiter

2011



## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2012

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2011

978-3-95404-058-2

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2012

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage 2012

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

978-3-95404-058-2



## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Hochfrequenztechnik (IHF) der Technischen Universität Braunschweig und der Physikalisch Technischen Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig.

Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky betreibt das IHF bereits seit vielen Jahren äußerst erfolgreich Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der organischen Optoelektronik. Zu den Forschungsschwerpunkten zählen dabei organische Leuchtdioden (OLEDs), organische Photovoltaik und organische Laser. Dank eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projektes verfügte die Arbeitsgruppe des IHF um Herrn Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl bereits zu Beginn meiner wissenschaftlichen Tätigkeit über einen breiten Erfahrungsschatz im Bereich organischer Laser.

Durch die Mitarbeit an der PTB in der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. rer. nat. Thomas Weimann wurden zudem die dort erarbeiteten jahrelangen Erfahrungen im Bereich der Nanotechnologie und die in Deutschland einzigartige technologische Ausstattung genutzt.

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky und Herrn Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl für das in mich gesetzte Vertrauen und die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit. Dank der exzellenten Ausstattung, des interdisziplinären Kollegenkreises und zahlreicher Kooperationspartner wurde am IHF ein hervorragendes Arbeitsumfeld geschaffen. Meinem ehemaligen Arbeitsgruppenleiter in den ersten zwei Jahren der Promotion Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl gebührt ein besonderer Dank für die inspirierenden wissenschaftlichen Diskussionen, die diese Arbeit entscheidend voran getrieben haben.

Weiterhin danke ich der Prüfungskommission bestehend aus Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky, Herrn Prof. Dr. rer. nat. Andreas Hangleiter und Herrn Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl, unter Vorsitz von Herrn Prof. Dr.-Ing. Bernd Meinerzhagen.

Ein großer Dank gilt meinen ehemaligen Kollegen der PTB Herrn Dr. rer. nat. Thomas Weimann und Herrn Dipl.-Ing. Peter Hinze für die immer währende fachliche und kollegiale Unterstützung.

Einen großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatten zudem die Mitarbeiter des IHF. Allen voran möchte ich mich hier bei meinem ehemaligen Kollegen und Gruppenleiter im letzten Jahr meiner Promotion Herrn Dr.-Ing. Torsten Rabe für die fachlichen Diskussionen und die freundschaftliche Zusammenarbeit bedanken. Weiterhin danke ich meinen ehemaligen Bürokollegen Herrn Prof. Dr.-Ing. Patrick Görrn, Herrn Dr.-Ing. Hans Schmidt und Herrn Dipl.-Ing. Tim Bülow sowie meinem ehemaligen Kollegen Herrn Dr.-Ing. Sami Hamwi für die



tolle Zusammenarbeit. An dieser Stelle sei auch denen herzlich gedankt, die nicht namentlich erwähnt wurden.

Meiner Familie, insbesondere meiner Mutter Hildegard Lehnhardt, danke ich, da sie mich auch in schwierigen Zeiten stets unterstützt hat und so wesentlich zu diesem Erfolg beitrug.

Dir Fatima danke ich für die moralische Unterstützung und das aufgebrachte Verständnis für die wenige gemeinsame Freizeit im letzten arbeitsreichen Jahr meiner Promotion.

Diese Dissertation widme ich meinem Vater Dipl.-Ing. Werner Lehnhardt, der leider bereits zu Beginn meines Studiums im Jahr 2002 verstorben ist und mir immer ein Vorbild war.

Braunschweig, im Dezember 2011

Marcus Lehnhardt



# Inhaltsverzeichnis

|                                                                            |           |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Einleitung</b>                                                       | <b>1</b>  |
| <b>2. Grundlagen</b>                                                       | <b>5</b>  |
| 2.1. Lumineszenz organischer Materialien . . . . .                         | 5         |
| 2.1.1. Intramolekulare Energieübergänge . . . . .                          | 6         |
| 2.1.2. Intermolekularer Energietransfer . . . . .                          | 9         |
| 2.2. Organische Festkörperlaser . . . . .                                  | 11        |
| 2.2.1. Optische Verstärkung in organischen Materialien . . . . .           | 11        |
| 2.2.2. Planare Filmwellenleiter . . . . .                                  | 13        |
| 2.2.3. Resonatoren mit verteilter Rückkopplung . . . . .                   | 15        |
| 2.3. Elektrische Eigenschaften organischer Halbleitermaterialien . . . . . | 16        |
| 2.3.1. Ladungstransport in organischen Halbleitern . . . . .               | 17        |
| 2.3.2. Optische Eigenschaften geladener Moleküle . . . . .                 | 20        |
| 2.4. Bauelementstrukturen zur elektrischen Anregung . . . . .              | 21        |
| <b>3. Technologie</b>                                                      | <b>27</b> |
| 3.1. Abscheidungsmethoden zur Dünnschichtherstellung . . . . .             | 27        |
| 3.1.1. Organische Molekularstrahldeposition . . . . .                      | 27        |
| 3.1.2. Schleuderbeschichtung . . . . .                                     | 28        |
| 3.1.3. Herstellung dünner Metallschichten . . . . .                        | 29        |
| 3.1.4. Herstellung transparenter leitfähiger Oxide . . . . .               | 29        |
| 3.1.5. Atomlagendeposition . . . . .                                       | 30        |
| 3.2. Herstellung von DFB-Resonatorstrukturen . . . . .                     | 31        |
| 3.2.1. Elektronenstrahlolithografie . . . . .                              | 31        |
| 3.2.2. Replikation von DFB-Gittern . . . . .                               | 33        |
| 3.2.3. Selbstorganisierte Gitterstrukturen . . . . .                       | 35        |
| 3.3. Optische Messtechniken . . . . .                                      | 38        |
| 3.3.1. Messung von optischem Gewinn und Verlust im Wellenleiter . . . . .  | 38        |
| 3.3.2. Bestimmung des Polaronabsorptionsquerschnitts . . . . .             | 42        |
| 3.3.3. Zeitaufgelöste Messung mittels Streak-Kamera . . . . .              | 46        |

|                                                                            |            |
|----------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>4. Verstärkermaterialien und Laserstrukturen</b>                        | <b>47</b>  |
| 4.1. Optischer Gewinn und Lasertätigkeit in F8BT/MEH-PPV . . . . .         | 48         |
| 4.2. Optischer Gewinn und Lasertätigkeit in BN-PFO/DPAVB . . . . .         | 52         |
| 4.3. Exkurs: Elastisch verstimmbare Laser . . . . .                        | 55         |
| <b>5. Optische Eigenschaften von Triplettexzitonen</b>                     | <b>62</b>  |
| 5.1. Wellenleiterbasierte Untersuchung der Triplettabsorption . . . . .    | 63         |
| 5.2. Bestimmung der Triplett-Singulett-Annihilation . . . . .              | 68         |
| <b>6. Triplettlebensdauer in fluoreszenten Materialien</b>                 | <b>71</b>  |
| 6.1. Triplettlebensdauer in F8BT/MEH-PPV . . . . .                         | 72         |
| 6.2. Triplettlebensdauer in Alq <sub>3</sub> /DCM . . . . .                | 75         |
| 6.3. Diskussion: Stabilisierung von Triplettexzitonen . . . . .            | 77         |
| <b>7. Modellhafte Beschreibung organischer Laser</b>                       | <b>79</b>  |
| <b>8. Zeitliche Dynamik Polyfluoren basierter Laser</b>                    | <b>87</b>  |
| 8.1. Hochrepetitionsratenanregung . . . . .                                | 87         |
| 8.2. Zeitverhalten diodengepumpter BN-PFO/DPAVB Laser . . . . .            | 89         |
| 8.3. Photoinduzierte Absorption und optischer Gewinn . . . . .             | 92         |
| 8.4. Diskussion . . . . .                                                  | 95         |
| <b>9. Ladungsträgerabsorption</b>                                          | <b>98</b>  |
| 9.1. Polaronabsorption kleiner Moleküle . . . . .                          | 99         |
| 9.2. Auswirkung auf den elektrischen Betrieb . . . . .                     | 106        |
| 9.3. Exkurs: Dotiereffizienzbestimmung mittels Polaronabsorption . . . . . | 113        |
| <b>10. Zusammenfassung und Ausblick</b>                                    | <b>118</b> |
| 10.1. Aussichten für die organische Laserdiode . . . . .                   | 121        |
| 10.2. Weiterführende Messverfahren . . . . .                               | 123        |
| <b>Literaturverzeichnis</b>                                                | <b>128</b> |
| <b>A. Häufig verwendete Abkürzungen</b>                                    | <b>142</b> |
| <b>B. Verwendete organische Halbleiter und Emitter</b>                     | <b>144</b> |

## 1. Einleitung

Halbleiterlaser sind in vielen Bereichen der modernen Technologie und Wissenschaft unabdingbar. Sie kommen in unterschiedlichsten Anwendungsfeldern zum Einsatz beginnend bei der Telekommunikation, dem alltäglichen Gebrauch in Form von CD-, DVD- und Blu-Ray-Laufwerken, Laserpointern, Supermarktscannern und vielem mehr, über medizinische Anwendungen bis hin zur Grundlagenforschung. Diese Vielzahl an Anwendungsfeldern wird ermöglicht durch den großen Spektralbereich der Laseremission vom tiefen Infrarot bis in den nahen UV-Bereich und Leistungen bis zu mehreren Watt.

Begonnen hat die Entwicklung der Laser im Jahre 1960 mit der ersten Demonstration von Lasertätigkeit in einem Blitzlampen-gepumpten Rubinkristall [1]. Bereits kurz danach wurden Laser basierend auf organischen Farbstoffen vorgestellt [2–4]. Organische Materialien sind aufgrund ihrer, gerade im Vergleich zu anorganischen Lasermaterialien, hervorragenden Lasereigenschaften eines hohen stimulierten Wirkungsquerschnitts, der spektral breiten Fluoreszenz und einer hohen Materialabsorption besonders als aktives Lasermaterial geeignet. Laseremission in organischen Festkörpern konnte in den folgenden Jahren in einem Farbstoff-dotierten Polymer im Jahr 1967 [5], in einem dotierten Einkristall im Jahr 1972 [6] und in reinem Anthracen im Jahr 1974 [7] gezeigt werden. Trotz vieler Fortschritte basieren die heutzutage kommerziell erhältlichen organischen Laser immer noch zum Großteil auf lösungsbasierten aktiven Materialien. Die dazu notwendigen Aufbauten sind zumeist aufwendig groß und kostenintensiv und verwenden zudem häufig giftige Lösungsmittel, was den breiten Einsatz organischer Laser behindert.

Die Demonstration einer anorganischen Laserdiode im Jahre 1962 [8–11] stellt einen Meilenstein der Laserentwicklung dar und eröffnete in den folgenden Jahrzehnten die oben genannten Anwendungsfelder. Die Entwicklung organischer Halbleiterbauelemente erfolgte deutlich später als bei den anorganischen Materialien, beginnend mit der Entdeckung leitender Eigenschaften in konjugierten Polymeren im Jahr 1977 [12]. Die beteiligten Autoren Heeger, MacDiarmid und Shirakawa wurden dafür mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Eine organische Leuchtdiode wurde erstmals von Tang und VanSlyke im Jahr 1987 vorgestellt [13]. Vor wenigen Jahren erreichten organische Leuchtdioden die Marktreife und sind mittlerweile in Form von Displays oder Beleuchtungsanwendungen kommerziell erhältlich. In den Jahren 1996 und 1997 konnte erstmals optisch angeregte Laseremission in organischen Halbleitern

gezeigt werden [14–17]. Durch eine stete Verbesserung der Laser in den darauf folgenden Jahren konnte die Laserschwelle so weit abgesenkt werden, dass die geringe Leistung einer GaN-Laserdiode [18] oder gar einer Leuchtdiode [19] ausreicht, organische Laseremission zu erzeugen. Diese kostengünstigen Anregungsquellen ermöglichen einen sehr kompakten Aufbau und machen organische Laser daher für die Anwendung interessanter. Elektrisch induzierte Laseremission in organischen Halbleitern konnte, trotz aller Fortschritte, bis zum heutigen Tag noch nicht überzeugend nachgewiesen werden. Die Ursachen dafür sind vielfältig und werden im Rahmen dieser Arbeit diskutiert. Zu den Haupthindernissen zählen Verluste durch Triplettexzitonen, Verluste durch Ladungsträger sowie die Absorption der elektrischen Kontaktschichten [20].

Organische Halbleiterlaser werden aus wenigen 100 nm dicken Schichten organischer Moleküle aufgebaut. Man unterscheidet dabei die Klasse der Polymere und die Klasse der kleinen Moleküle. Dünnschichten aus kleinen Molekülen werden gewöhnlich durch Verdampfen im Vakuum hergestellt. Polymere lassen sich hingegen aufgrund ihrer großen molaren Masse nur aus Lösung durch Schleuderbeschichtung oder Drucktechniken in Dünnschichten aufbringen. In einer Vielzahl von Resonatorgeometrien wurde Laseremission aus organischen Halbleitermaterialien gezeigt [21–23]. Hervorzuheben ist dabei neben den einfachen Fabry-Perot-Resonatoren [15] und den Mikroresonatoren [14], die sog. DFB-Resonatoren [24–28], welche nach dem Prinzip der verteilten Rückkopplung arbeiten.

Trotz der starken Konkurrenz aus den anorganischen Halbleiterlasern sind organische Halbleiterlaser für eine Vielzahl von bisher möglichen sowie komplett neuartigen Anwendungen interessant. Ein großer Vorteil der organischen Halbleiter besteht in der freien Wahl des Substratmaterials. Aufgrund der nur schwachen Bindung der Moleküle untereinander ist eine Gitteranpassung wie im Falle der anorganischen Materialien nicht notwendig. Organische Laser können daher auf kostengünstigen Substraten wie Glas oder Kunststoff hergestellt werden und so auch einfach mit anderen Bauelementen wie beispielsweise Wellenleitern und Detektoren kombiniert werden. Diese sog. Lab-On-Chip Anwendungen können als Einmal-Produkt z. B. zur Fluoreszenzanalyse verwendet werden und haben in jüngster Zeit die Schwelle zur kommerziellen Anwendung erreicht [29, 30]. Die Verwendung kostengünstiger flexibler Substrate eröffnet z. B. die Möglichkeit Dehnungen von Körpern sehr genau über die Verstimmung der Laserwellenlänge zu detektieren [31].

Ein Nachteil anorganischer Halbleiterlaser besteht in der festen durch den Bandabstand des Materials definierten Emissionswellenlänge der Laser. Trotz des sehr breiten Spektralbereichs, der mittlerweile mit anorganischen Laserdioden abgedeckt wird, bestehen spektral große Lücken zwischen den verfügbaren Laserwellenlängen. Organische Laser schließen diese Lücke, aufgrund der Vielzahl verfügbarer Lasermaterialien und der spektral breiten Emission,



vollständig. Mit nur wenigen organischen Materialien ist es möglich den gesamten Spektralbereich von nahen UV bis zu tiefem Rot abzudecken [32–35]. Gerade für spektroskopische Anwendungen, wie beispielsweise der Raman-Spektroskopie, ergeben sich daraus große Vorteile.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung organischer Halbleiterlaser im Hinblick auf deren Anwendung in optisch gepumpten Lasern sowie der Realisierung einer organischen Laserdiode. Die ersten beiden Kapitel dieser Arbeit dienen der Einführung und thematisieren die zum Verständnis notwendigen Grundlagen und die wichtigsten technologischen Verfahren und Aufbauten. Im darauf folgenden Kapitel wird der optische Gewinn organischer Lasermaterialien und die Eigenschaften organischer Laser untersucht. In einem Exkurs werden anschließend elastisch dehbare organische Laser vorgestellt. Erstmals könnten dabei Substrate mit selbstorganisierten Gitterstrukturen auf ihre Eignung als DFB-Resonator untersucht werden.

Die Kapitel 5 bis 8 behandeln die spektroskopische Untersuchung von Triplettexzitonen und deren Einfluss auf die Dynamik organischer Laser. Triplettexzitonen haben entscheidenden Einfluss auf das Zeitverhalten optisch gepumpter Laser. Insbesondere bei optischer Anregung mit längeren Pulsen ( $>1$  ns) kann eine Akkumulation von Triplettexzitonen zu einem Stopp der Laseremission führen und damit die Konversionseffizienz von eingestrahelter Pumpleistung im Verhältnis zur organischen Laseremission massiv reduzieren. Gerade im Hinblick auf die für Anwendungen besonders interessante Kombination aus anorganischer Pumplaserdiode mit kostengünstiger elektrischer Ansteuerung und organischem Laser sind diese Ergebnisse von Bedeutung. Aufgrund der geringen Leistung derzeit verfügbarer anorganischer UV-Laserdioden ist eine hohe Konversionseffizienz in diesem Fall besonders wichtig. Zunächst wird in Kap. 5 ein neuartiges, im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes, Messverfahren zur Charakterisierung der Triplettabsorption vorgestellt. Triplettexzitonen fluoreszenter organischer Materialien können damit in einer amorphen Dünnschicht und bei Raumtemperatur durch Messung ihrer Absorption charakterisiert werden. Eine leichte Modifikation des Messverfahrens ermöglicht zudem die Bestimmung der Triplettlebensdauer. Damit durchgeführte Untersuchungen zeigten erstmals eine Stabilisierung von Triplettexzitonen in fluoreszenten Gast-Wirt-Systemen im Vergleich zu den reinen Materialien. Die Ergebnisse dazu werden in Kap. 6 vorgestellt.

Ausgehend von den in Kap. 5 und 6 gewonnenen Erkenntnissen wird in Kap. 7 ein Modell entwickelt, mit dem die Dynamik optisch gepumpter Laser beschrieben werden kann. Kap. 8 stellt die Untersuchungen der Dynamik von Polyfluoren basierten Lasern bei Anregung mit hohen Repetitionsraten sowie der Anregung mit GaN-Laserdioden vor. Es wird

gezeigt, dass die spektrale Separation von optischem Gewinn und der Triplettabsorption in reinem Polyfluoren einen Dauerstrichbetrieb ermöglicht.

Die bis zum Kap. 8 vorgestellten Ergebnisse liefern wichtige Erkenntnisse zur Auslegung optisch gepumpter organischer Laser, sind jedoch auch für die Entwicklung einer organischen Laserdiode von entscheidender Bedeutung.

Das Kap. 2.4 beschäftigt sich ausschließlich mit der Realisierung einer organischen Laserdiode. Zunächst eine zur elektrischen Anregung geeignete Bauelementstruktur vorgestellt. Besondere Beachtung wird dabei den, durch die Materialabsorption der elektrischen Kontakte bedingten, Verlusten geschenkt.

In Kap. 9 wird der Einfluss der Ladungsträgerabsorption untersucht. Dazu wird ein neuartiges wellenleiterbasiertes Messverfahren verwendet [36]. Die damit gewonnenen Messergebnisse werden in Kap. 9.1 vorgestellt und deren Auswirkung auf die organische Laserdiode diskutiert.

Die Arbeit schließt ab mit einer Zusammenfassung der gewonnenen Erkenntnisse und einer Diskussion über deren Auswirkungen auf die Realisierbarkeit einer organischen Laserdiode sowie einem Ausblick für zukünftige Forschungsarbeiten auf dem Gebiet organischer Laserdioden.

## 2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wichtigsten, für das Verständnis der nachfolgenden Untersuchungen notwendigen, Grundlagen organischer Laser vorgestellt. Zunächst wird auf die Lumineszenz organischer Materialien eingegangen und die Funktionsweise organischer Festkörperlaser erklärt. Anschließend werden der Ladungstransport in organischen Halbleitern sowie die optischen Eigenschaften geladener Moleküle diskutiert. Der letzte Abschnitt befasst sich mit dem derzeitigen Stand in der Entwicklung von Bauelementstrukturen für organische Laserdioden.

Organische Materialien basieren auf Kohlenstoffketten oder Ringen, deren Kohlenstoffatome durch konjugierte Doppelbindungen miteinander verbunden sind. Die räumliche Ausrichtung der einzelnen Kohlenstoffatome wird durch die Wechselwirkung mit den Nachbaratomen in sog. Hybridorbitalen ( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ) bestimmt. Der Überlapp dieser Orbitale führt zur Ausbildung lokalisierter  $\sigma$ -Bindungen, die für die Struktur des Moleküls verantwortlich sind. Die nicht an der Ausbildung der Hybridorbitale beteiligten Valenzelektronen des Kohlenstoffs bilden senkrecht zu den  $\sigma$ -Bindungen sog.  $p_y$ - bzw.  $p_z$ -Orbitale. Der Überlapp dieser Orbitale zwischen den Nachbaratomen wird als  $\pi$ -Bindung bezeichnet.  $\pi$ -Bindungen besitzen einen geringeren Orbitalüberlapp zwischen den Nachbaratomen und sind daher deutlich schwächer als die  $\sigma$ -Bindungen. Durch Wechselwirkung mit weiteren Kohlenstoffatomen bildet sich ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem aus, bei dem die  $\pi$ -Bindung keinem einzelnen Atom mehr zugeordnet werden kann. Dieses delokalisierte Elektronensystem bestimmt entscheidend die elektrischen und optischen Eigenschaften organischer Halbleiter.

### 2.1. Lumineszenz organischer Materialien

Organische Materialien können unter äußerer Anregung über den thermischen Gleichgewichtszustand hinaus nachfolgend optische Strahlung emittieren. Diese spontan strahlenden Prozesse werden durch Absorption von Photonen einer höheren Energie (Photolumineszenz) oder durch Rekombination von Ladungsträgern nach Strominjektion (Elektrolumineszenz) ausgelöst. Die bei der Lumineszenz innerhalb eines Moleküls bzw. zwischen zwei Molekülen stattfindenden Prozesse werden im folgenden Abschnitt näher erläutert.

### 2.1.1. Intramolekulare Energieübergänge

In molekularen organischen Festkörpern bestimmen im Wesentlichen sog. Exzitonen die energetischen Prozesse. Der Begriff Exziton ist dabei aus dem Englischen “excited electron” abgeleitet. Im Bezug auf organische Materialien versteht man darunter ein Elektron und ein Loch, welche durch Coulombkräfte aneinander gebunden sind. In Gegensatz zu anorganischen Halbleitern sind Elektronen, welche durch Energiezufuhr aus dem Valenzband ins Leitungsband angehoben wurden, aufgrund einer hohen Exzitonenbindungsenergie im Bereich mehrerer 100 meV [37] in organischen Materialien lokalisiert und nicht frei beweglich. Im Falle der organischen Halbleiter spricht man nicht vom Valenz- und Leitungsband, sondern bezeichnet das energetisch höchst gelegene besetzte Orbital als HOMO (engl.: highest occupied molecular orbital) sowie das niedrigste unbesetzte Orbital als LUMO (engl.: lowest unoccupied molecular orbital). Kommt es zur Energiezufuhr, wird ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO angehoben.

Ausgehend vom molekularen Grundzustand  $S_0$  können verschiedene energetisch höher gelegene Molekülorbitale durch Energiezufuhr besetzt werden. Die energetischen Zustandsniveaus werden dabei aus elektronischen, vibronischen, rotatorischen und translatorischen Freiheitsgraden des Moleküls gebildet. Die wichtigsten Übergänge sind elektronischer Natur und besitzen eine Energie von wenigen eV. Aufgrund der Spin-Multiplizität unterscheidet man dabei zwei Arten sog. Singulett- und Triplett-Zustände. Die Singulettzustände ( $S_1 - S_n$ ) zeichnen sich durch eine paarweise antiparallele Spinausrichtung, Triplettzustände ( $T_1 - T_n$ ) hingegen durch eine parallele Spinausrichtung der Elektronen im Grund- bzw. im höheren energetischen Zustand aus. Die Hauptniveaus sind zusätzlich durch eine Vielzahl vibronischer Schwingungszustände in Unterniveaus, mit einem geringen energetischen Abstand von  $\Delta E \approx 0,1 \text{ eV}$ , aufgespalten. Rotatorische und translatorische Übergänge unterteilen diese Unterniveaus in weitere Zustände ( $\Delta E \approx 0,01 \text{ eV}$ ). Eine Übersicht über die energetischen Zustände gibt das in Abb. 2.1 dargestellte Jablonski-Diagramm.

Bei der Absorption eines Photons wird ein Elektron aus dem Grundzustand ( $S_0$ ) in einen energetisch höher gelegenen Zustand ( $S_n$ ) angehoben. Durch eine schnelle interne Umwandlung (engl.: internal conversion, kurz: IC) relaxiert das Elektron strahlungslos ( $k_{IC} \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) in das energetisch niedrigste angeregte Niveau ( $S_1$ ). Aus diesem Niveau folgt anschließend der Übergang in den molekularen Grundzustand ( $S_0$ ). Erfolgt dieser Prozess strahlend, spricht man von Fluoreszenz ( $S_1 \rightarrow S_0$ ). Typische Verweildauern im  $S_1$ -Zustand liegen dabei im Bereich  $\tau_S \approx 10^{-9} \text{ s}$ .

Die direkte Anregung aus dem Grundzustand in ein Triplettniveau durch Absorption eines Photons ist, aufgrund der dafür notwendigen Spinumkehr, nicht möglich. Durch Interkom-

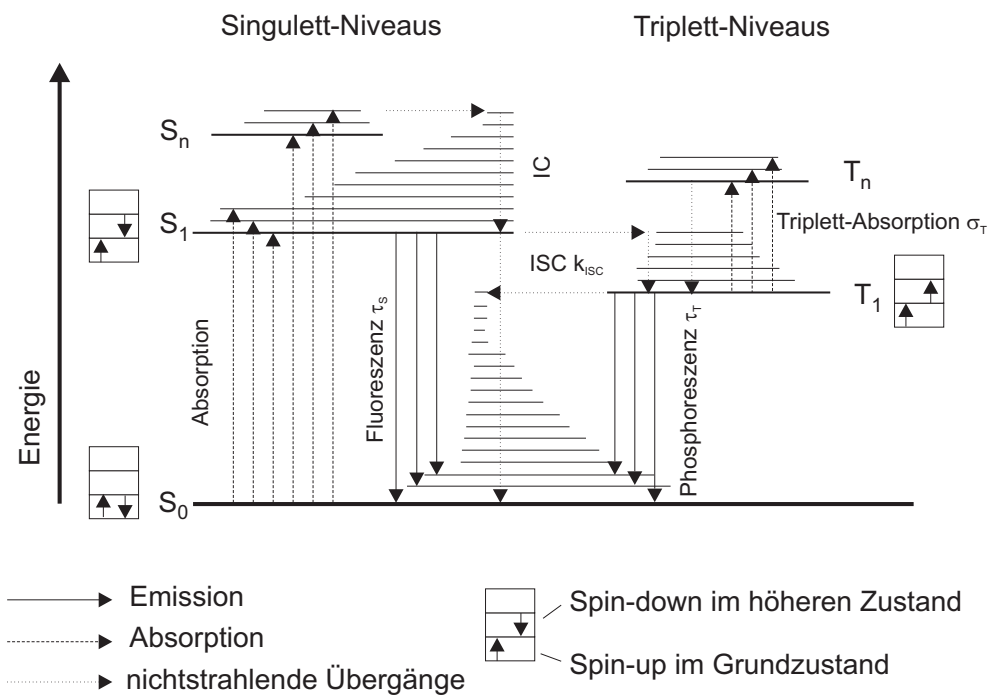


Abbildung 2.1.: Jablonski-Diagramm.

bination (engl.: inter system crossing, kurz: ISC) können jedoch Triplettzustände besetzt werden, indem die Energie eines Singulettexzitons übertragen wird. Dieser im Allgemeinen unwahrscheinliche Prozess findet in organischen Lasermaterialien mit Quanteneffizienzen im geringen Prozentbereich statt [38–41]. Übergänge aus Triplettzuständen in den Grundzustand  $S_0$  benötigen eine Spinnumkehr und sind daher sehr unwahrscheinlich. Typische Lebensdauern eines Exzitons im  $T_1$ -Niveau liegen im Bereich  $10^{-5} - 10^0$  s. Der strahlende Zerfall eines Triplettexzitons wird als Phosphoreszenz bezeichnet. Aufgrund der extrem langen Lebensdauer konnte bisher keine stimulierte Emission von Triplettexzitonen nachgewiesen werden.

Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, ist die Triplettabsorption, also die Anregung eines Triplettexzitons im  $T_1$ -Niveau in ein höheres Triplett-niveau  $T_n$  durch Absorption eines Photons, besonders wichtig für die Dynamik optisch gepumpter Laser und für die Erreichbarkeit einer elektrisch angeregten Laseremission. Triplettexzitonen werden, im Gegensatz zur Generation mittels ISC, sehr effizient bei der elektrischen Anregung durch Rekombination von Elektronen und Löchern im Verhältnis von ca. 3 : 1 (Triplett : Singulett) gebildet [42]. Häufig überlappt die Absorption der Triplettexzitonen spektral mit der stimulierten Emission und führt damit zu zusätzlichen Absorptionsverlusten. Nachdem ein Photon absorbiert wurde relaxiert das Triplettexziton aus dem  $T_n$ -Niveau nichtstrahlend ins  $T_1$ -Niveau.

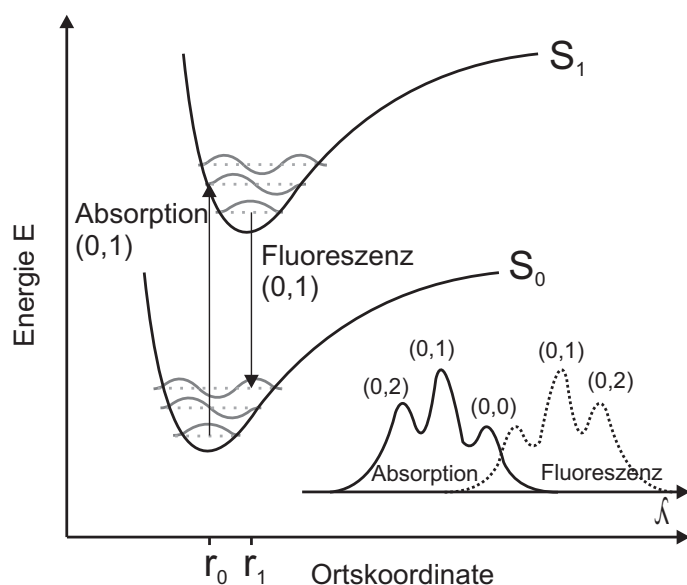


Abbildung 2.2.: Elektronischer Übergang zwischen  $S_0$  und  $S_1$  nach dem Franck-Condon-Prinzip.

Der strahlende Übergang der Fluoreszenz ist noch einmal in Abb. 2.2 dargestellt. Die Potenzialkurven des beteiligten  $S_0$  und des  $S_1$ -Zustandes sind dabei in der Ortskoordinate gegeneinander verschoben. Ursache dafür ist die veränderte elektronische Anordnung des angeregten Zustandes gegenüber dem Grundzustand. Die Besetzung eines antibindenden Molekülorbitals aufgrund der Anregung führt zu einer Abschwächung der Bindung unter den Atomen und damit zu einer Verschiebung der Potenzialkurve hin zu größeren Kernkoordinaten.

Bei der Absorption eines Photons wechselt das Elektron extrem schnell zwischen den beteiligten elektronischen Zuständen. Aufgrund der geringen Masse des Elektrons kann dieser Prozess mit einer Zeitkonstante im Bereich von  $10^{-15}$  s stattfinden. Der Kernabstand kann diesem schnellen Prozess, bedingt durch seine höhere Masse, nicht instantan folgen (Born-Oppenheimer-Approximation). Die Kernkonfiguration passt sich erst im Zeitbereich ihrer Schwingungsperiode von  $10^{-13}$  s an. Im Diagramm erfolgt daher die Absorption immer senkrecht nach oben.

Nach der Absorption findet eine nichtstrahlende Relaxation in das vibronische Grundniveau des  $S_1$ -Zustandes statt. Anschließend erfolgt der strahlende Zerfall. Dieser Prozess findet ebenfalls immer senkrecht im Diagramm statt. Die Übergangswahrscheinlichkeit für einen Absorptions- bzw. Emissionsprozess ist dabei direkt proportional zum Überlapp der Kernwellenfunktionen der beteiligten Energieniveaus. Deutlich zu erkennen ist die geringere Energie der emittierten Strahlung gegenüber der absorbierten Photonenenergie. Es folgt daraus eine Rotverschiebung des Emissionsspektrums gegenüber dem Absorptionsspektrum, die sog. Stokesverschiebung. Aufgrund dieses Prozesses ist zudem das Absorptionsspektrum annähernd spiegelsymmetrisch gegenüber dem Emissionsspektrum.

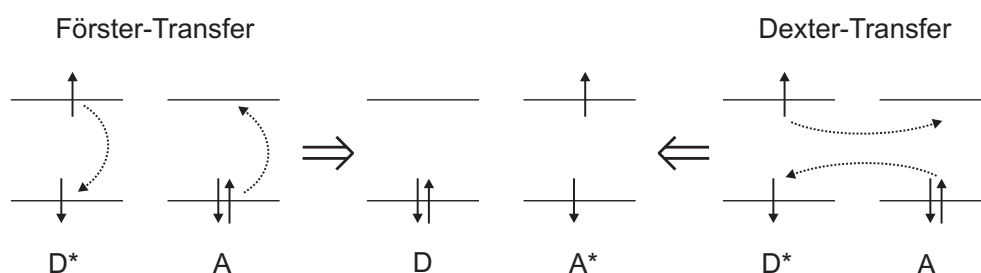


Abbildung 2.3.: Energietransfer nach Förster und Dexter zwischen Donor und Akzeptor.

### 2.1.2. Intermolekularer Energietransfer

Dotierte Emittersysteme werden sehr häufig in organischen Bauelementen verwendet, da sie generell eine bessere Performance gegenüber reinen Materialien ermöglichen. Organische Bauelemente wie OLEDs oder Laser zeigten eine höhere Effizienz [43], eine niedrigere Laserschwelle oder einen größeren Durchstimmbereich [35]. Die dotierten Systeme bestehen dabei aus einem Wirtsmaterial (Donatormolekül  $D$ ) eines größeren Bandabstandes und einem Gastmaterial (Akzeptor  $A$ ) eines kleineren Bandabstandes. Durch einen Energieübertrag vom Donator- auf das Akzeptormolekül wird die Stokesverschiebung erhöht und damit der spektrale Abstand der Emission von der Absorptionskante vergrößert. Bei der Übertragung der Energie gibt ein angeregtes Donatormolekül  $D^*$  Energie ab und fällt in den Grundzustand  $D$  zurück. Die Energie wird dabei vom Akzeptormolekül aufgenommen, welches dadurch in den elektronisch angeregten Zustand  $A^*$  gehoben wird (siehe Gl. 2.1).



Der Energieübertrag kann im trivialen Fall durch Emission eines Photons vom Donator und der Absorption dieses Photons vom Akzeptor erfolgen. Für organische Emittersysteme sind jedoch die strahlungslosen Energieübertragsprozesse entscheidend, dazu gehören die Energietransfers nach Förster sowie nach Dexter. Beide Energieübertragsprozesse sind schematisch in Abb. 2.3 dargestellt.

Der Förster-Energietransfer funktioniert nach dem klassischen Coulomb-Mechanismus. Die Energie wird durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung übertragen, indem das angeregte Donatormolekül eine Oszillation im Akzeptor induziert. Die Transferrate  $k_{Förster}$  ist in der sechsten Potenz vom Molekülabstand  $r_{DA}$  zwischen Donor und Akzeptor in folgender Weise abhängig:

$$k_{Förster} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_{Förster}}{r_{DA}} \right)^6. \quad (2.2)$$

Die Exzitonenlebensdauer des Donators wird dabei mit  $\tau_D$  bezeichnet. Der Försterradius  $R_{Förster}$ , als Kenngröße für die Effizienz des Prozesses, berechnet sich folgendermaßen:

$$R_{Förster}^6 = \frac{9(\ln 10)\kappa^2 Q_D}{128\pi^5 N_A n^4} \cdot J \quad \text{mit } J = \int_0^\infty \tilde{I}_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda. \quad (2.3)$$

Entscheidend dabei ist der Faktor  $J$ , welcher den spektralen Überlapp des Donatoremissionsspektrums und des Akzeptorabsorptionsspektrums in Form eines Integrals über die Wellenlänge  $\lambda$  beschreibt.  $\tilde{I}_D(\lambda)$  ist das flächennormierte Emissionsspektrum des Donators und  $\varepsilon_A(\lambda)$  der Extinktionskoeffizient des Akzeptors. Neben dem Faktor  $J$  wird zur Berechnung des Försterradius der Brechungsindex  $n$ , die Avogadro-Konstante  $N_A$  und die Quanteneffizienz des Donators  $Q_D$  benötigt. Der Orientierungsfaktor  $\kappa$  berücksichtigt den Winkel zwischen den wechselwirkenden Dipolen. Für die in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichten wurde angenommen, dass sich die Ausrichtung der beteiligten Moleküle während der Lebensdauer des angeregten Zustands nicht ändert. Damit ergibt sich  $\kappa^2 = 0,476$ . Zur Berechnung der Försterradien wird zudem von einer Quanteneffizienz  $Q_D = 1$  ausgegangen. Försterradien im Bereich zwischen 20 Å und 40 Å wurden für typische organische laseraktive Gast-Wirt-Systeme publiziert [44]. Diese großen Radien ermöglichen einen Energietransfer über größere Entfernungen und erlauben damit effiziente Emittersysteme auch bei geringen Dotierkonzentrationen.

Der Dexter-Energietransfer funktioniert durch den direkten Übertrag von Exzitonen. Ist eine Orbitalüberlappung zweier Moleküle vorhanden, kann ein wechselseitiger Ladungstransfer vollzogen werden. Die Reichweite dieses Prozesses ist aufgrund des notwendigen Orbitalüberlapps im Verhältnis zum Förster-Energietransfer klein. Für die Transferrate  $k_{Dexter}$  ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$k_{Dexter} \sim e^{-2R_{DA}/L} \cdot J. \quad (2.4)$$

Die Länge  $L$  beschreibt dabei den mittleren effektiven Orbitalradius und liegt im Bereich von 1 - 2 nm.

In beiden Austauschprozessen, dem Förster-Energietransfer und dem Dexter-Energietransfer, gilt die Spinerhaltung. Für den Förstertransfer muss der Spin der Teilkomponenten erhalten bleiben. Es sind daher folgende Prozesse möglich:



Der zumeist vorliegende Fall ist der Singulett-Singulett-Transfer nach Gl. 2.5, da hier der Akzeptor aus dem Grundzustand  $A_S$  in den angeregten Zustand  $A_S^*$  gehoben wird. Der Prozess nach Gl. 2.5 setzt voraus, dass sich der Akzeptor bereits im Triplettzustand befindet. Für den Dextertransfer muss der Spin des Gesamtsystems erhalten bleiben. Folgende Übergänge sind möglich:



Wie Gl. 2.8 verdeutlicht ist auch der Energieübertrag von einem Triplettexziton auf den Akzeptor im Grundzustand möglich.

## 2.2. Organische Festkörperlaser

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen organischer Festkörperlaser näher erläutert. Der Fokus liegt dabei auf den in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichtlasern mit Resonatoren auf Basis der verteilten Rückkopplung. Zunächst wird der Prozess der stimulierten Emission behandelt, welcher die Grundlage für die Realisierung aller Laser bildet (engl.: light amplification by stimulated emission of radiation, kurz: Laser). Die Führung des Lichtes erfolgt in organischen Dünnschichtlasern in Wellenleitern. Diese werden gewöhnlich aus dem höherbrechenden organischen Lasermaterial und einer niederbrechenden Umgebung gebildet. Neben der Anwendung in den Lasern spielen planare Filmwellenleiter eine wichtige Rolle in den vorgestellten wellenleiterbasierten Messtechniken. Die Grundlagen der Dünnschichtwellenleiter werden in Kap. 2.2.2 erläutert. Eine weitere für Laser essenzielle Komponente, die Rückkopplung, wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels behandelt. Das Prinzip der verteilten Rückkopplung auf Basis sog. DFB-Resonatoren wird in den zum Verständnis der folgenden Untersuchungen wichtigsten Punkten vorgestellt.

### 2.2.1. Optische Verstärkung in organischen Materialien

Der grundlegende Prozess der Laseremission ist die stimulierte Emission. Die stimulierte Emission wird durch eine elektromagnetische Welle ausgelöst. Das entstehende Photon be-

sitzt dabei dieselbe Phase, dieselbe Frequenz und breitet sich in die gleiche Richtung aus wie die auslösende elektromagnetische Welle. Beim Durchgang der elektromagnetischen Wellen durch ein angeregtes Material entsteht so eine Verstärkung in Form eines kohärenten Wellenzugs. Die stimulierte Emission in organischen Materialien findet aufgrund des Franck-Condon-Prinzips in einem Vier-Niveau-System statt (siehe dazu Abb. 2.2). Die zur stimulierte Emission notwendige Besetzungsinversion wird in diesem System direkt nach Beginn des Pumpprozesses erreicht. Ursache dafür ist die sehr schnelle innere Umwandlung mit einer Rate von  $k_{IC} \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Nach der Anregung aus dem Grundzustand  $S_0$  relaxiert das Elektron damit sehr schnell in das unterste vibronische Niveau des angeregten Zustands  $S_1$  (siehe auch Abb. 2.1). In organischen Materialien findet die stimulierte Emission hauptsächlich zwischen dem  $S_1$ -Niveau und dem Grundzustand  $S_0$  statt. Die Verweildauer des angeregten Elektrons im untersten vibronischen Niveau des  $S_1$ -Zustands ist, aufgrund der spontanen Zerfallszeit von  $\tau_s \approx 10^{-9} \text{ s}$ , deutlich länger als die Verweildauer in einem höheren vibronischen Niveau. Nach dem strahlenden Zerfall gelangt das Elektron zunächst in ein höheres vibronisches Niveau des Grundzustandes, um von dort sehr schnell in das niedrigste Niveau zu relaxieren. Der Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission berechnet sich nach [45] unter Verwendung der Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_s$ , des Brechungsindex  $n$  und der Vakuumlichtgeschwindigkeit  $c$  zu:

$$\sigma_{st}(\lambda) = \frac{\lambda^4 \tilde{I}(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_{sp}}. \quad (2.9)$$

$\tilde{I}(\lambda)$  bezeichnet dabei das flächennormierte Fluoreszenzspektrum des Emittermaterials. Typische Werte für den stimulierten Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{st}(\lambda)$  organischer Lasermaterialien liegen im Bereich  $10^{-17} - 10^{-15} \text{ cm}^2$ . Der optische Materialgewinn  $g(\lambda)$  berechnet sich unter Einbeziehung der Exzitonendichte  $N_{exz}$  zu:

$$g(\lambda) = \sigma_{st}(\lambda) N_{exz}. \quad (2.10)$$

Die Verstärkung einer eingestrahnten elektromagnetischen Welle ergibt sich unter Berücksichtigung der Materialabsorption  $\alpha_\lambda$  und der Wechselwirkungslänge  $L$  zu:

$$I = I_0 e^{(g_\lambda - \alpha_\lambda)L}. \quad (2.11)$$

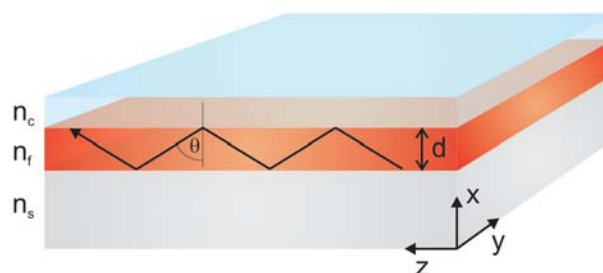


Abbildung 2.4.: Schematischer Aufbau eines planaren Wellenleiters.

### 2.2.2. Planare Filmwellenleiter

Analog zur Lichtführung in Glasfasern basiert die Wellenführung in einer Dünnschicht auf dem Prinzip der Totalreflexion am Übergang zweier Grenzschichten. Damit eine Wellenführung in einer Dünnschicht mit dem Brechungsindex  $n_f$  erfolgen kann, muss der Index größer als der Brechungsindex des umgebenden Materials sein. Es gilt:

$$n_f > n_s \geq n_c. \quad (2.12)$$

Dabei steht  $n_c$  für den Brechungsindex der oberen Schicht (engl.: capping, kurz: c) und  $n_s$  für den Brechungsindex des Substrates. Abb. 2.4 stellt den Aufbau eines einfachen planaren Filmwellenleiters dar. Im Folgenden wird dieser idealisiert als unendlich ausgedehnt in der Filmebene angenommen. Der Ausbreitungsvorgang im Wellenleiter kann als eine Art Zickzack-Bewegung unter dem Winkel  $\theta$ , aufgrund der wechselnden Totalreflexion an den Grenzflächen, angenommen werden. Trifft eine Welle unter einem sehr kleinen Winkel  $\theta$  auf die Grenzfläche, kommt es nicht zur Totalreflexion, sondern es entstehen Raumwellen (Strahlungsmoden). Wird der Grenzwinkel der Totalreflexion nicht unterschritten, wird die Welle in der Dünnschicht geführt. In planaren Wellenleitern wird zwischen transversal elektrischen (TE) und transversal magnetischen (TM) Moden unterschieden. Bei der TE-Mode steht der elektrische Feldvektor  $\vec{E}$  der elektromagnetischen Welle parallel zu den Grenzflächen, während bei der TM-Mode der magnetische Feldvektor  $\vec{H}$  parallel zu den Grenzflächen ausgerichtet ist.

Ausgangspunkt der mathematischen Beschreibung der Wellenausbreitung ist die Helmholtz-Gleichung:

$$\Delta \vec{E}(x,y,z,t) + k_0^2 n^2(x,y,z) \vec{E}(x,y,z,t) = 0 \quad \text{mit} \quad k_0^2 = \left( \frac{2\pi}{\lambda_0} \right)^2. \quad (2.13)$$

$\lambda_0$  ist dabei die Vakuumwellenlänge und  $n(x,y,z)$  der ortsabhängige Brechungsindex. Die Lösung dieser Gleichung beschreibt die Feldverteilung der elektromagnetischen Welle im Wellenleiter. Die Ausbreitung der Welle in z-Richtung wird durch den Ausbreitungskoeffizienten  $\beta$  beschrieben (Gl. 2.14).

$$\beta = k_0 n_f \sin \theta \quad \text{mit} \quad k_0 n_s \leq \tilde{\beta} \leq k_0 n_f. \quad (2.14)$$

$\beta$  besitzt diskrete Lösungen, sofern es sich um eine geführte Welle handelt. Für Strahlungsmoden liegen hingegen kontinuierliche Lösungen vor. Bei geführten Moden müssen die reflektierten Teilwellen konstruktiv interferieren. Um diese Bedingung zu erfüllen, muss die sog. charakteristische Gleichung erfüllt werden:

$$2k_0 d n_f \cos \theta_m - 2\Phi_c - 2\Phi_s = m \cdot 2\pi \quad \text{mit} \quad m = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.15)$$

Eine Lösung ergibt sich für ganzzahlige Vielfache von  $2\pi$ .  $2\Phi_c$  und  $2\Phi_s$  beschreiben die Phasensprünge aufgrund der Totalreflexion an den Grenzflächen. Diese lassen sich für TE-Moden wie folgt berechnen:

$$\tan \Phi_{c,s}(TE) = \frac{\sqrt{n_f^2 \sin^2 \theta - n_{c,s}^2}}{n_f \cos \theta}. \quad (2.16)$$

Für die Phasensprünge der TM-Moden gilt:

$$\tan \Phi_{c,s}(TM) = \frac{n_f^2}{n_{c,s}^2} \frac{\sqrt{n_f^2 \sin^2 \theta - n_{c,s}^2}}{n_f \cos \theta}. \quad (2.17)$$

Sowohl  $\Phi_c$  als auch  $\Phi_s$  sind vom Ausbreitungswinkel  $\theta$  abhängig, was eine numerische Lösung der Gl. 2.15 nötig macht. Zur Erfüllung der charakteristischen Gleichung ist eine minimale Schichtdicke  $d$  erforderlich. Die minimal zur Ausbreitung einer Mode notwendige Schichtdicke  $d$  wird dabei als cut-off Schichtdicke bezeichnet. Bei dieser Schichtdicke findet der Übergang von der Strahlungsmode hin zur Totalreflexion und damit zur Führung im Wellenleiter statt. Mit steigender Dicke  $d$  nimmt die Anzahl der diskreten Lösung zu. In Abb. 2.5 sind diese für drei unterschiedlich dicke planare Wellenleiter dargestellt. Gezeigt ist die Feldverteilung der TE-Moden. Anzumerken ist dabei, dass die TM-Moden unterschiedliche Ausbreitungswinkel gegenüber den TE-Moden besitzen (siehe Gl. 2.16 und Gl. 2.17) und damit auch eine andere Intensitätsverteilung im Wellenleiter.

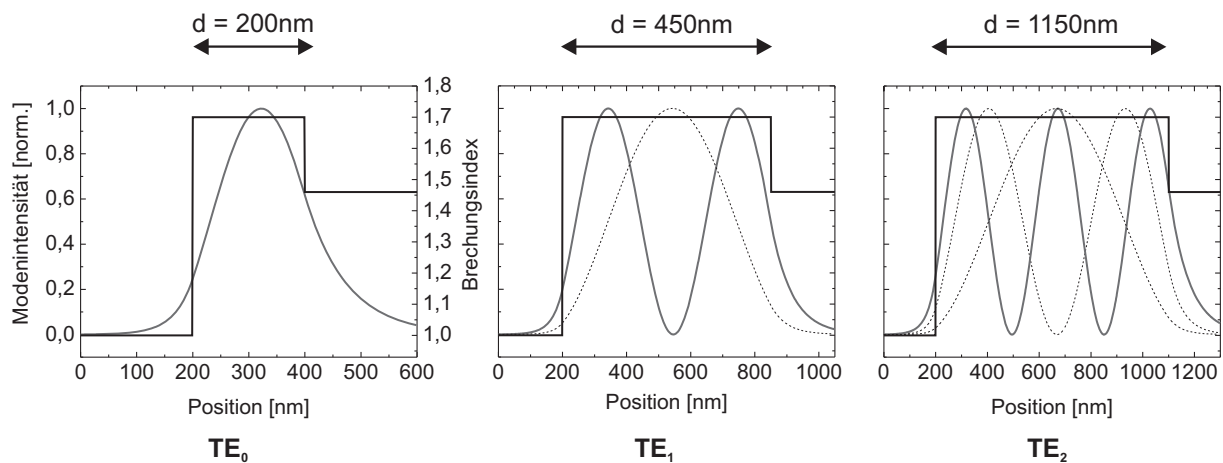


Abbildung 2.5.: Ausbreitungsfähige Wellenleitermode in Abhängigkeit der Wellenleiterdicke. Dargestellt ist die Feldverteilung der TE-Moden.

Zur numerischen Simulation der Modenverteilung wird eine auf Mathematica<sup>®</sup> basierende Software verwendet [46]. Die spektralen Verläufe der Brechungsindizes, als wichtigsten Eingabeparameter der Simulation, wurden mittels eines Ellipsometers (GES5, Sopra) bestimmt.

### 2.2.3. Resonatoren mit verteilter Rückkopplung

Organische Laser auf Basis der verteilten Rückkopplung ermöglichen einen sehr kompakten Aufbau und im Gegensatz zu Fabry-Perot-Resonatoren einen einmodigen Betrieb, woraus sich eine sehr geringe Bandbreite der Laseremission ergibt. Die optische Rückkopplung erfolgt an einer im Wellenleiter geführten elektromagnetischen Welle durch eine periodisch modulierte Grenzfläche. Diese periodische Struktur, auch als Bragg-Gitter bekannt, koppelt eine im Wellenleiter hinlaufende Welle mit der dazugehörigen rücklaufenden Welle. Es ergibt sich daraus eine sehr wellenlängenselektive und räumlich verteilte Reflexion mit einem scharfen Maximum der Reflexion bei der sog. Bragg-Wellenlänge  $\lambda_{Bragg}$  (siehe Gl. 2.18).

$$\lambda_{Bragg} = \frac{2}{m} \Lambda n_{eff} \quad \text{mit} \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (2.18)$$

Die Bragg-Wellenlänge  $\lambda_{Bragg}$  berechnet sich aus der Periode der Gitterstruktur  $\Lambda$  und dem effektiven Brechungsindex  $n_{eff}$  des Wellenleiters. Das ganzzahlige Vielfache  $m$  gibt die Ordnung der Beugungsordnung an. Befindet sich die periodische Struktur im gesamten aktiven Bereich des Lasers, spricht man von einem DFB-Laser (engl.: distributed feedback, kurz: DFB). Befindet sich das Bragg-Gitter nur am Rand der Laserstruktur, handelt es sich um

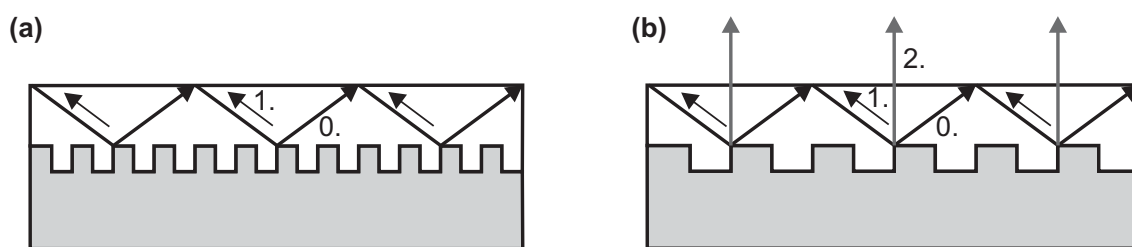


Abbildung 2.6.: (a) DFB-Resonator erster Ordnung. (b) DFB-Resonator zweiter Ordnung.

einen DBR-Laser (engl.: distributed bragg reflector, kurz: DBR). In dieser Arbeit werden alle Laser mit einem DFB-Resonator realisiert. Zur theoretischen Beschreibung Rückkopplung an einer periodischen Struktur gibt es drei unterschiedliche Ansätze: den Störungsansatz [47], die Theorie der gekoppelten Moden [48, 49] und die Matrix-Theorie [50, 51]. Für eine nähere Darstellung muss an dieser Stelle auf die oben genannte Literatur verwiesen werden.

Eine Veranschaulichung des Funktionsprinzips von DFB-Resonatoren ist in Abb. 2.6 gegeben. Dargestellt sind der Weg einer im Wellenleiter propagierenden Welle sowie die am Bragg-Gitter entstehenden Beugungsordnungen. Die Rückkopplung am DFB-Gitter erfolgt durch die Reflexion erster Ordnung, entgegengesetzt zur Propagationsrichtung. Für ein DFB-Gitter erster Ordnung ( $m = 1$ ) entstehen keine weiteren Beugungsordnungen. Die Auskoppelung der Laseremission muss daher an der Kante des Wellenleiters erfolgen. Bei DFB-Gittern zweiter Ordnung entsteht zusätzlich eine Reflexion senkrecht zur Substratoberfläche. Diese Struktur ist technologisch besonders vorteilhaft, da so eine Laseremission senkrecht aus der Substratoberfläche erfolgt. In dieser Arbeit werden hauptsächlich Gitter dieses Typs verwendet. Gitter höherer Ordnungen besitzen weitere Beugungsordnungen. Diese führen jedoch zu Streuverlusten und sind daher weniger sinnvoll. Anzumerken ist noch, dass DFB-Gitter erster Ordnung eine besonders kleine Gitterperiode  $\Lambda$  benötigen und daher technologisch anspruchsvoller sind. Gitter zweiter Ordnung erreichen dieselbe Emissionswellenlänge schon mit der doppelten Gitterperiode  $\Lambda$ .

### 2.3. Elektrische Eigenschaften organischer Halbleitermaterialien

Die elektrischen Eigenschaften organischer Halbleitermaterialien spielen eine große Rolle für die Realisierung einer organischen Laserdiode. Neben dem Mechanismus des Ladungstransports wird in diesem Abschnitt auch auf die optischen Eigenschaften geladener Moleküle eingegangen. Die hier vorgestellten Grundlagen finden Anwendung in Kap. 9, bei der Untersuchung der Absorption in elektrischen Transportschichten. Zur korrekten Interpretation der

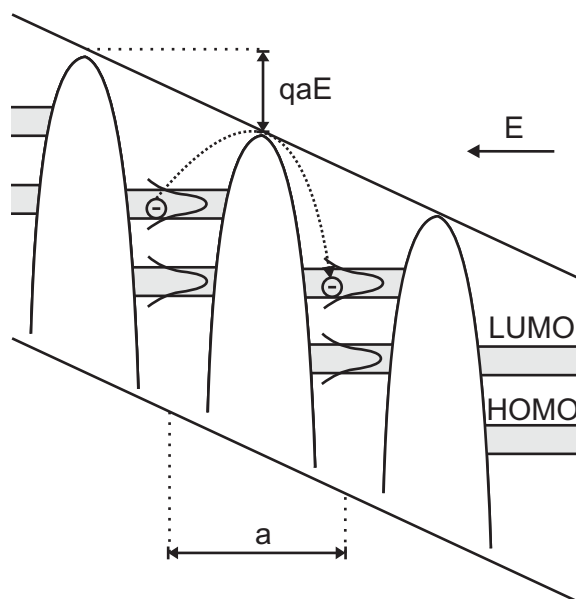


Abbildung 2.7.: Thermisch aktivierter Hopping-Transport eines Elektrons zwischen benachbarten Molekülen einer Distanz  $a$  unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes  $E$ .

dort vorgestellten Messergebnisse ist ein gutes Verständnis des Ladungstransports in organischen Materialien notwendig. Alle dort untersuchten Materialien zeigten eine zusätzliche durch den Stromfluss induzierte Absorption. Die physikalische Ursache dieser sog. Polaronabsorption wird in Kap. 2.3.2 erläutert.

### 2.3.1. Ladungstransport in organischen Halbleitern

Der Ladungstransport in organischen Halbleitern wird innerhalb eines Moleküls durch das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem ermöglicht. Der Ladungstransport zu benachbarten Molekülen ist jedoch, aufgrund der schwachen Van-der-Waals-Bindungskräfte unter den Molekülen und der damit verbundenen geringen Kopplung der Molekülorbitale, schwierig. Der Ladungstransport findet daher mittels eines sog. Hüpfprozesses von einem Molekül zum Nächsten statt. Dies führt zu einer im Vergleich zu anorganischen Halbleitern sehr geringen Ladungsträgerbeweglichkeit. Der Prozess des Hüpf-Transports ist in Abb. 2.7 schematisch für einen Elektronentransport dargestellt.

Zur Überwindung der Potenzialbarriere zwischen zwei Molekülen ist eine Aktivierungsenergie  $\Delta W$  notwendig. Diese Energie kann durch die thermische Energie  $k_B T$  oder durch ein elektrisches Feld aufgebracht werden (Boltzmannkonstante  $k_B$ ). Die Ladungsträgerbeweglichkeit organischer Halbleiter ist daher von der Temperatur  $T$ , wie auch von der elektrischen Feldstärke  $E$  abhängig. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit lässt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$\mu(T, \Delta W) = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Delta W}{k_B T}\right). \quad (2.19)$$

Eine steigende Temperatur führt damit zu einer erhöhten Beweglichkeit, ausgehend von der Ausgangsbeweglichkeit  $\mu_0$ . Die Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke  $E$  ergibt sich unter Berücksichtigung eines Feldaktivierungs-Koeffizient  $\beta$  zu [52]:

$$\mu(E) = \mu_0 \exp\left(-\frac{\beta\sqrt{E}}{k_B T}\right). \quad (2.20)$$

Eine steigende Feldstärke  $E$  erhöht damit ebenfalls die Beweglichkeit, man spricht daher von der feldabhängigen Beweglichkeit. Ein genaueres Modell zur Beschreibung der Beweglichkeit in organischen amorphen Halbleitern wurde von Bässler vorgestellt [53]. Die Energiedifferenz  $\Delta W$  wird von Bässler als gaußförmige Verteilung der Breite  $\sigma$  angenommen. Der räumliche Molekülabstand wird ebenfalls in Form einer Gaußverteilung der Breite  $\Sigma$  berücksichtigt. Zusätzlich benötigt das Modell die empirische Konstante  $C = 2,9 \times 10^{-4} \text{ (V/cm)}^{1/2}$ . Für die Beweglichkeit ergibt sich nach Bässler folgender Zusammenhang:

$$\mu(\sigma, \Sigma, E, T) = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{2\sigma}{3k_B T}\right)^2 + C\left(\left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^2 - \Sigma^2\right)\sqrt{E}\right]. \quad (2.21)$$

Prinzipiell entspricht das Modell damit dem in Gl. 2.20 dargestellten Zusammenhang. Die Beweglichkeit wird in Kap. 9 nach dem Bässlermodell berücksichtigt.

Die Strom-Spannung-Kennlinie eines unipolaren organischen Bauelementes folgt idealisierterweise dem in Abb. 2.8 dargestellten Verlauf. Dabei wird zwischen drei verschiedenen

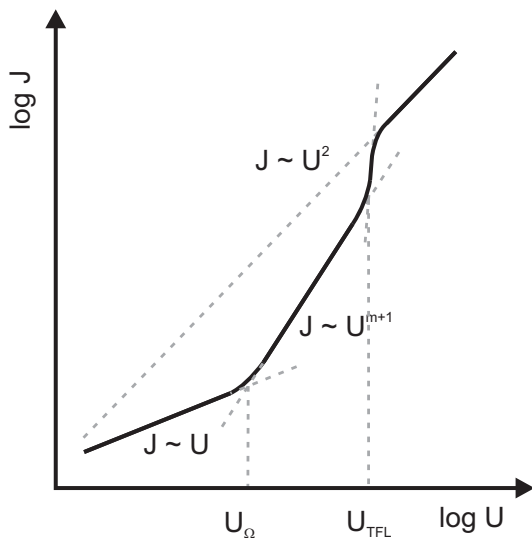


Abbildung 2.8.: Idealierte Strom-Spannungs-Kennlinie eines unipolaren organischen Bauelementes [54].

Regionen unterschieden. Bei einer geringen elektrischen Feldstärke dominiert die intrinsische Ladungsträgerdichte im Vergleich zur geringen Anzahl injizierter Ladungsträger. In diesem Fall folgt die Stromdichte  $J$  der angelegten Spannung  $U$  nach dem Ohmschen-Gesetz:

$$J = q\mu n_0 \frac{U}{d}. \quad (2.22)$$

Die Elementarladung wird durch  $q$ , die intrinsische Ladungsträgerdichte mit  $n_0$  und die Schichtdicke des Bauelementes mit  $d$  berücksichtigt. Anzumerken ist dabei, dass die intrinsische Ladungsträgerdichte  $n_0$  in organischen Halbleitern in der Regel sehr gering ist. Die angelegte Spannung  $U$  wird zusätzlich durch den Spannungsabfall an den Kontakten  $U_{bi}$ , aufgrund unterschiedlicher Austrittsarbeiten reduziert. Im Falle ohmscher Injektion kann  $U_{bi}$  vernachlässigt werden. Nachfolgend dem ohmschen Regime kommt es zu einem superlinearen Anstieg des Stroms ( $I \propto U^{m+1}$ ). In diesem Bereich werden tiefliegende Fallenzustände aufgefüllt, wodurch das quasi-Fermieniveau ansteigt. Die damit einhergehende erhöhte Beweglichkeit zusammen mit der gesteigerten Ladungsträgerdichte führt zu einem starken Anstieg des Stroms. Dieser Bereich wird daher als Fallenzustand limitierter Bereich oder engl. trap filled limited, kurz TFL bezeichnet. Dieser Bereich endet bei der Spannung  $U_{TFL}$ , bei der alle Fallenzustände gefüllt sind. Aufgrund der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit in organischen Materialien kommt es zu einer Akkumulation der Ladungsträger in der Nähe des injizierenden Kontaktes. Durch diese Ladungsträger wird das elektrische Feld am Kontakt abgeschirmt. Dieser Effekt führt zu einem raumladungsbegrenzten Stromtransport (engl. space charge limited current, kurz: SCLC) der sich nach der Mott-Gurney-Gleichung berechnet:

$$J = \frac{8}{9} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3}. \quad (2.23)$$

Das elektrische Feld  $E$  berechnet sich aus der Poisson-Gleichung  $\frac{\epsilon \epsilon_0}{e} \frac{dE}{dx} = n + n_t$  und der Transportgleichung  $J = en\mu F$  mit  $E_{x=0} = 0$  und  $U > U_{TFL}$  aus der Stromdichte  $J$  zu:

$$E(x) = \sqrt{\frac{2J}{\epsilon \epsilon_0 \mu}} x. \quad (2.24)$$

Die Berücksichtigung der feldabhängigen Beweglichkeit in Gl. 2.23 führt zu einem Gleichungssystem, das nur noch numerisch lösbar ist. Die in Kap. 9 zur Analyse der Messergebnisse benutzten Ladungsträgerdichten wurden daher numerisch, unter Berücksichtigung der feldabhängigen Beweglichkeit und unter der Annahme eines raumladungsbegrenzten Stromtransportes, berechnet.

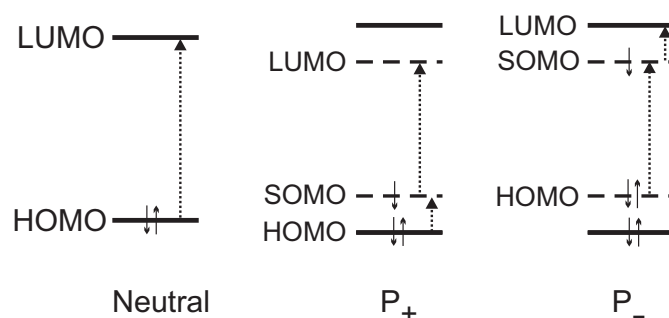


Abbildung 2.9.: Energieniveauschema und Besetzung der Orbitale (durchgezogene Pfeile) für ein neutrales Molekül sowie für ein positiv und ein negativ geladenes Polaron. Die Absorptionsübergänge sind durch die gepunkteten Pfeile gekennzeichnet [55].

### 2.3.2. Optische Eigenschaften geladener Moleküle

Ein Ladungsträger auf einem organischen Molekül führt zur Polarisierung der Moleküle in der direkten Umgebung. Das geladene Molekül kann, zusammen mit seiner polarisierten Umgebung, als Quasiteilchen einem sog. Polaron zusammengefasst werden. Beim Ladungstransport durch den organischen Halbleiter bewegt sich die polarisierte Umgebung zusammen mit dem Ladungsträger. Der Ladungstransport kann daher als eine Polaronenbewegung angesehen werden. Die elektrische Polarisierung besitzt dabei, neben der intramolekularen und der intermolekularen Polarisierung, den dominierenden Einfluss. Die elektronische Polarisierung basiert auf der Verschiebung des  $\pi$ -Elektronensystems gegenüber dem Molekülgerüst. Durch diese strukturelle Konfigurationsänderung werden neue elektronische Übergänge erzeugt (siehe Abb. 2.9).

Zusätzlich zu dem LUMO- und HOMO-Niveau des neutralen Moleküls kommt es zur Ausbildung einfach besetzter Molekülorbitale (engl. singly occupied molecular orbital, kurz: SOMO). Für positive bzw. negativ geladene Moleküle werden damit optische Übergänge aus dem HOMO ins SOMO und aus dem SOMO ins LUMO möglich und es entstehen so zwei zusätzliche Absorptionsbanden. Der Übergang aus den SOMO ins LUMO für positive Ladungsträger bzw. aus dem HOMO ins SOMO für negative Ladungsträger besitzt gewöhnlich eine relativ große Energie und führt damit zu einer zusätzlichen Absorption knapp unterhalb der Fundamentalabsorption des neutralen Moleküls. Zusätzlich dazu bewirkt der Übergang aus dem HOMO ins SOMO für positive Ladungsträger bzw. aus dem SOMO ins LUMO für negative Ladungsträger, eine Absorptionsbande im infraroten Spektralbereich [56]. Für die elektrische Anregung einer organischen Laserdiode ist die Polaronabsorption besonders

kritisch, da sie mit dem optischen Gewinnspektrum überlappen kann und zudem mit der Anregung (Stromdichte) ansteigt. Nähere Untersuchungen dazu sind in Kap. 9 zu finden. Es wird gezeigt, dass die spektrale Lage und der Absorptionsquerschnitt der Polaronabsorption stark zwischen unterschiedlichen Materialien variieren.

## 2.4. Bauelementstrukturen zur elektrischen Anregung

Zur Realisierung einer elektrisch gepumpte Laseremission in organischen Halbleitern sind, neben den für die optische Anregung wichtigen Material- und Bauelementeigenschaften wie z. B. optische Verstärkung, Resonatorverluste und dem Einfluss von Triplettexzitonen, eine Vielzahl weiterer Effekte zu berücksichtigen. Zunächst müssen elektrische Kontakte in das Laserbauelement integriert werden. Diese werden gewöhnlich aus Metallen oder transparenten leitfähigen Oxiden (engl. Transparent Conductive Oxides, kurz: TCO) hergestellt. Die hohe Materialabsorption dieser Kontaktmaterialien (einschließlich der TCOs) kann zu zusätzlichen Verlusten durch Absorption führen und so die Laserschwelle massiv erhöhen. Es ist daher notwendig eine geeignete Bauelementstruktur zu entwickeln, um die Kontaktverluste zu minimieren. Ausgangspunkt ist dabei eine organische Leuchtdiode (engl. Organic Light Emitting Diode, kurz: OLED) wie sie in Abb. 2.10 schematisch dargestellt ist. Die OLED besteht aus einem Löcher- und einem Elektronen-transportierenden Material (engl. Hole Transport Layer: HTL, Electron Transport Layer: ETL), welche zwischen einem Metallkontakt und einem in Transmission verlustarmen TCO-Kontakt eingebettet sind. Elektronen werden aus dem Metallkontakt über den ETL, Löcher aus dem TCO-Kontakt über den HTL zur Emissionszone transportiert, wo die Ladungsträger rekombinieren und die gebildeten Exzitonen strahlend zerfallen. Die Emission der OLED erfolgt durch das transparente Glassubstrat. In einer organischen Laserdiode muss die entstehende Strahlung in einem Wellenleiter geführt werden, um Rückkopplung zu erreichen. Die im Vergleich zum Substrat hochbrechende OLED führt einen Teil der entstehenden Strahlung entlang der Substratoberfläche und bildet so einen Wellenleiter, ähnlich den im Vorherigen vorgestellten, optisch gepumpten Lasern. Wie aus Abb. 2.10 (c) ersichtlich wird die Wellenleitermode hauptsächlich im TCO-Kontakt (hier aus Indiumzinnoxid, kurz: ITO) geführt. Aufgrund der hohen Absorption der elektrischen Kontakte ergibt sich ein Wellenleiterverlust von ca.  $2200\text{ cm}^{-1}$  (bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 550\text{ nm}$  und der Verwendung eines oberen Aluminiumkontaktes). Die effizientesten bisher bekannten organischen Lasermaterialien (dazu gehören auch die in Kap. 4 vorgestellten Materialsysteme) erreichen einen maximalen Materialgewinn im Bereich  $500\text{ cm}^{-1}$  bei sehr starker optischer Anregung [55, 57]. Unter realistischen Bedin-

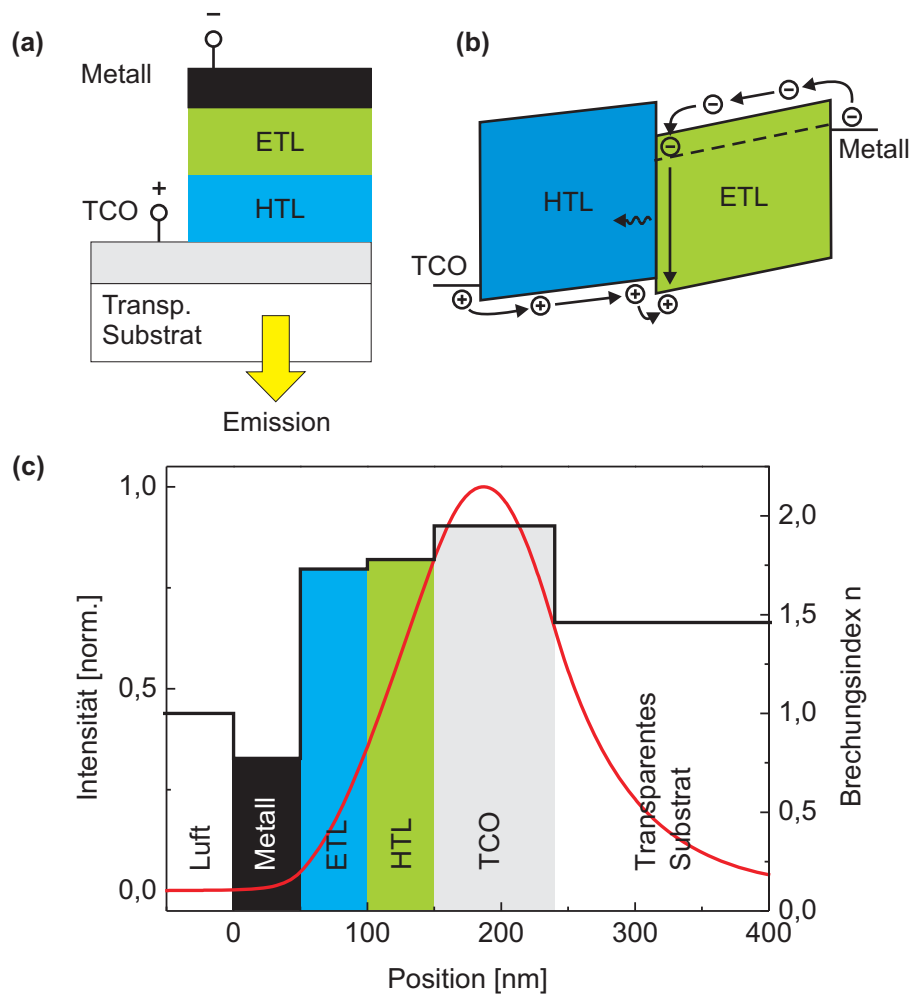


Abbildung 2.10.: (a) Allgemeiner Aufbau einer OLED. (b) Energieniveau Schema der in (a) dargestellten OLED. (c) Verlauf des Brechungsindex und des Modenprofils ( $TE_0$ ).

gungen ermöglicht eine Standard-OLED Struktur daher keine elektrisch induzierte optische Verstärkung.

Die Reduzierung der kontaktbedingten Resonatorverluste ist daher von entscheidender Bedeutung für den elektrischen Betrieb einer organischen Laserdiode. Ausgehend von der Standard-OLED (Abb. 2.10) liegt zunächst der Ansatz nahe, die Kontaktverluste durch die Verwendung von weniger absorbierenden Materialien zu verringern. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Erhöhung der OLED-Dicke, um so den Überlapp der optischen Wellenleitermode mit den absorbierenden Kontakten zu verringern. Beide Konzepte sind in Abb. 2.11 dargestellt. Besonders stark absorbierend ist der in der Standard-OLED verwendete Metallkontakt aus Aluminium (Abb. 2.10). Unter Einsatz geeigneter Injektionsschichten lassen sich OLEDs auch mit zwei TCO-Kontakten, anstelle eines Metall und eines TCO-Kontaktes, her-

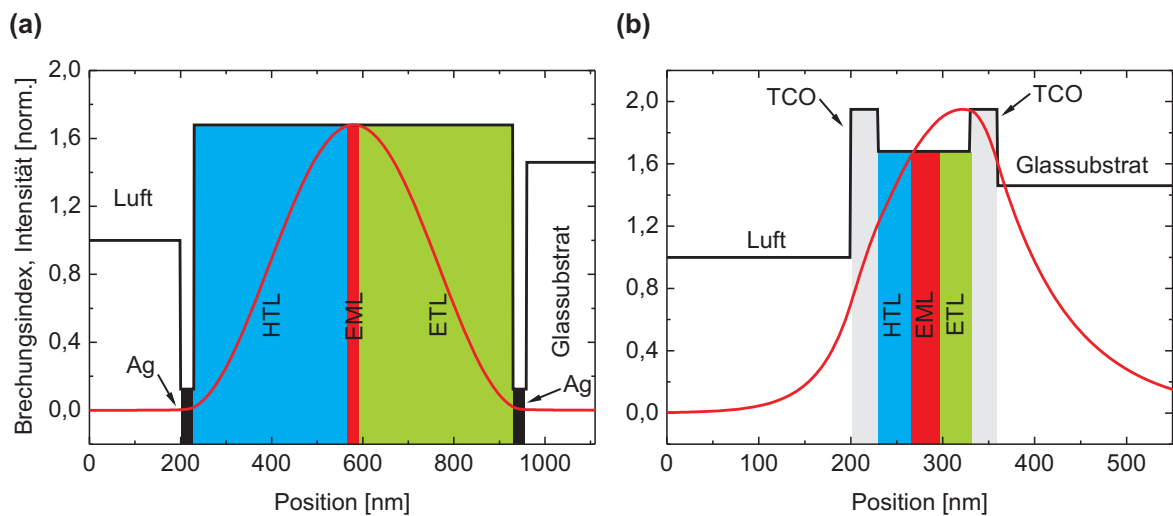


Abbildung 2.11.: (a) Profil des Brechungsindexverlaufes und Intensitätsverteilung der  $TE_0$ -Mode für einen Wellenleiter großer Dicke mit niederbrechenden Metallelektroden (Silber). (b) Profil des Brechungsindexverlaufes und Intensitätsverteilung der  $TE_0$ -Mode für einen dünnen Wellenleiter mit verlustarmen TCO-Elektroden (hier aus AZO [58]). Beide Strukturen wurden bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 550$  nm berechnet.

stellen [59]. Trotz der im Vergleich zum Metallkontakt geringen Materialabsorption des ITO-Kontakts, im Bereich von  $1000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ , trägt dieser mit einem Verlust von  $-950 \text{ cm}^{-1}$  erheblich zum Gesamtverlust des Wellenleiters von  $-2200 \text{ cm}^{-1}$  bei. Aluminium dotiertes Zinkoxid (kurz: AZO) stellt, mit einer Materialabsorption bis hinunter zu  $100 \text{ cm}^{-1}$ , bei einer zugleich ausreichenden Leitfähigkeit, die bisher beste Alternative zum ITO dar [60]. In Abb. 2.11 (b) sind der Verlauf des Brechungsindexes und die Modenintensität einer OLED mit zwei 30 nm dicken AZO-Kontakten dargestellt. Für den unteren Kontakt wurde eine Materialabsorption von  $110 \text{ cm}^{-1}$  angenommen. Der obere Kontakt wurde hingegen mit einem Verlust von  $880 \text{ cm}^{-1}$  berechnet, was einer Abscheidung bei Raumtemperatur entspricht. Dies ist notwendig, da hohe Temperaturen die organischen Dünnschichten der OLED beschädigen können. Für das Bauelement ergibt sich ein Wellenleiterverlust von  $-90 \text{ cm}^{-1}$ , der erheblich unter dem der Standard-OLED liegt. Ein verringerter Wellenleiterverlust ergibt sich auch für eine dicke OLED durch den geringeren Überlapp der Modenintensität mit den Kontakten. Abb. 2.11 (a) stellt dieses Konzept dar. Die dort verwendeten Silberkontakte eignen sich aufgrund ihres sehr geringen Brechungsindexes besonders gut, um einen kleinen Modenüberlapp zu erreichen. Aus der Simulation ergibt sich für dieses Bauelement ein geringer Wellenleiterverlust von  $-45 \text{ cm}^{-1}$ .

Zum Ausgleich der Absorptionsverluste der Kontakte muss in der Emissionszone der OLED ein zusätzlicher optischer Gewinn erzeugt werden. Dieser ergibt sich aus den Wellenleiterverlusten und dem Überlapp der Modenintensität mit der Emissionszone (Füllfaktor  $\Gamma$ ). Zur Abschätzung des zum Ausgleich der Kontaktabsorption notwendigen Gewinns wird im Folgenden immer eine Emissionszonenbreite von 30 nm angenommen, die sich mittig in der OLED befindet. Es ergibt sich damit ein notwendiger Gewinn zum Ausgleich der kontaktbedingten Verluste von  $687 \text{ cm}^{-1}$  für die dünne AZO-OLED und von  $563 \text{ cm}^{-1}$  für die dicke OLED. Diese Gewinnwerte lassen sich selbst unter extrem starker optischer Anregung mit den bisher bekannten Materialien nur schwer erreichen. Eine weitere Erhöhung der OLED-Dicke würde die Wellenleiterverluste zusätzlich reduzieren. Ein Nachteil dieser Strategie ist jedoch der damit einhergehende Verlust an Füllfaktor, der den notwendigen Gewinn wieder erhöht. Einzig eine deutlich breitere Emissionszone würde in diesem Fall Verbesserungen erbringen. Ein weiterer Nachteil einer dicken OLED besteht zudem in der geringen Leitfähigkeit organischer Halbleiter. Um hohe Stromdichten in einer dicken OLED zu erreichen, wie sie für den Laserbetrieb notwendig sind [20], wären extrem hohe Spannungen notwendig, die unter Umständen das Bauelement zerstören. Durch den Einsatz elektrochemisch dotierter Ladungstransportschichten lässt sich die Leitfähigkeit der organischen Materialien jedoch deutlich erhöhen und so werden hohe Stromdichten auch in dicken Schichten möglich.

Abb. 2.12 (a) zeigt ein typisches Absorptionsspektrum einer dotierten Dünnschicht. Zusätzlich zur reinen Materialabsorption ist auch im zuvor transparenten Spektralbereich eine spektral breite Absorption zu erkennen. Diese ist durch die Bildung von Ladungsträgern sowie durch die Eigenabsorption des Dotanden zu erklären. Wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, besitzen geladene Moleküle zusätzliche Absorptionsbanden einer kleineren Energie als die Fundamentalabsorption. In Abb. 2.12 (b) ist eine Übersicht verschiedener elektrochemisch dotierter Materialsysteme und deren Materialabsorption aufgeführt. Alle bisher im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialsysteme zeigen eine deutliche zusätzliche Materialabsorption und sind deshalb weniger als Ladungstransportschichten in organischen Laserdioden geeignet. Am Beispiel der dicken OLED (Abb. 2.11 (a)) würde der notwendige Gewinn, bei Verwendung dotierter Transportschichten mit einer Materialabsorption von  $100 \text{ cm}^{-1}$ , von  $-45 \text{ cm}^{-1}$  auf  $-139 \text{ cm}^{-1}$  steigen.

Der Einsatz dotierter Schichten zur Verbesserung der Ladungsträgerinjektion ist jedoch auch für organische Laserdioden sinnvoll, da hier nur geringe Schichtdicken im Bereich weniger Nanometer notwendig sind, welche die Gesamtwellenleiterverluste nur geringfügig erhöhen [61]. Eine weitere Möglichkeit die Kontaktverluste zu reduzieren besteht in der Nutzung höherer optischer Moden. Die im Folgenden vorgestellte Methode wurde erstmals von in der Diplomarbeit von Prof. Dr.-Ing. P. Görrn [46] und der Dissertation von Dr.-Ing T. Rabe [55]

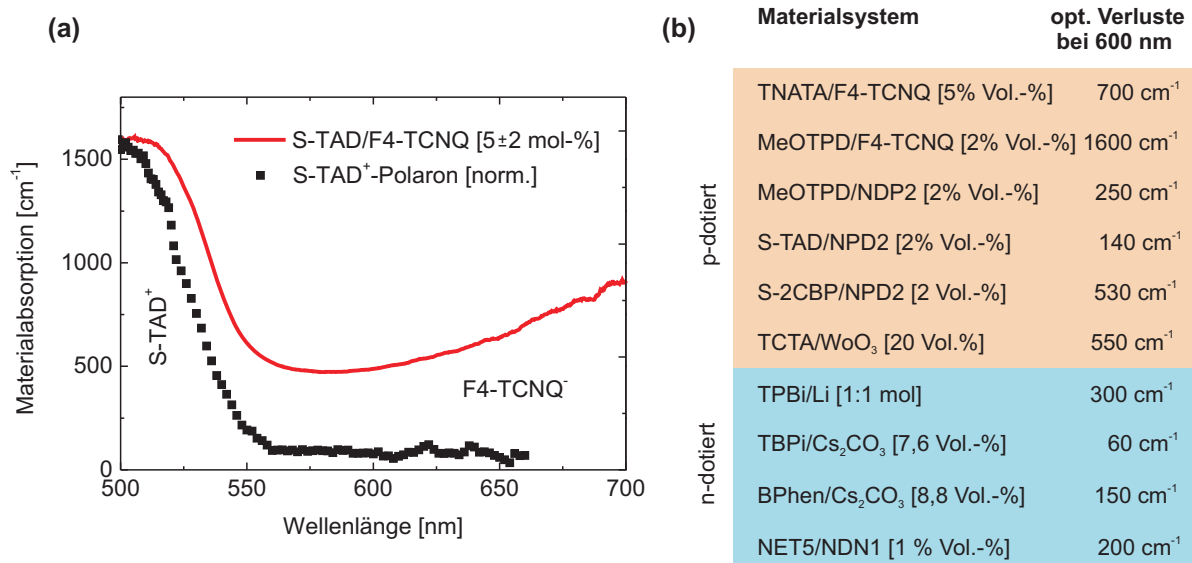


Abbildung 2.12.: (a) Materialabsorptionsspektrum von elektrochemisch mit F4-TCNQ dotiertem S-TAD sowie Polaronabsorptionsspektrum von S-TAD-Kationen [36]. (b) Materialabsorption einiger im Rahmen dieser Arbeit untersuchten elektrochemisch dotierten Dünnschichten.

vorgestellt. Im Gegensatz zur TE<sub>0</sub>-Mode bieten höhere Moden die Möglichkeit, die stark absorbierenden Kontakte in den Intensitätsminima der Mode zu platzieren. Der Überlapp der optischen Mode mit den Kontakten wird so bei geeignetem Wellenleiterdesign sehr klein und die Verluste steigen nur wenig [60]. Um die Ausbreitung höherer Moden zu erreichen, sind jedoch dickere Wellenleiter notwendig. Eine hohe Wellenleiterdicke kann durch den Einsatz von optischen Buffern, die idealerweise verlustlos sind, realisiert werden. In Abb. 2.13 ist das Konzept der Verwendung höherer Moden für eine TE<sub>1</sub> und eine TE<sub>2</sub>-Struktur dargestellt. In der TE<sub>1</sub>-Struktur bietet es sich an, den oberen verlustreicheren Kontakt im Intensitätsminimum zu verstecken. Besonders geeignet sind TE<sub>2</sub>-Wellenleiter, da sich hier beide Kontakte in Intensitätsminima platzieren lassen. Höhere Moden als die TE<sub>2</sub>-Mode ermöglichen keine weitere Reduktion der Wellenleiterverluste, sondern führen nur zu einem geringeren Füllfaktor und sind daher nicht sinnvoll für den Einsatz in organischen Laserdioden. Die in Abb. 2.13 (a) dargestellte TE<sub>1</sub>-Struktur besitzt bei Verwendung zweier AZO-Kontakte einen Wellenleiterverlust von -8,3 cm<sup>-1</sup> bei einem Füllfaktor von 5,2 %. Daraus ergibt sich ein notwendiger Gewinn zum Ausgleich der Kontaktverluste von 160 cm<sup>-1</sup>, der in der 30 nm dicken Emissionszone erzeugt werden muss. In dieser Struktur könnte daher unter idealen Bedingungen elektrisch induzierte Verstärkung erreicht werden. Deutlich geringere Verluste von nur 0,6 cm<sup>-1</sup> bei einem Füllfaktor von 3,3 % ergeben sich für die TE<sub>2</sub>-Struktur. Hier

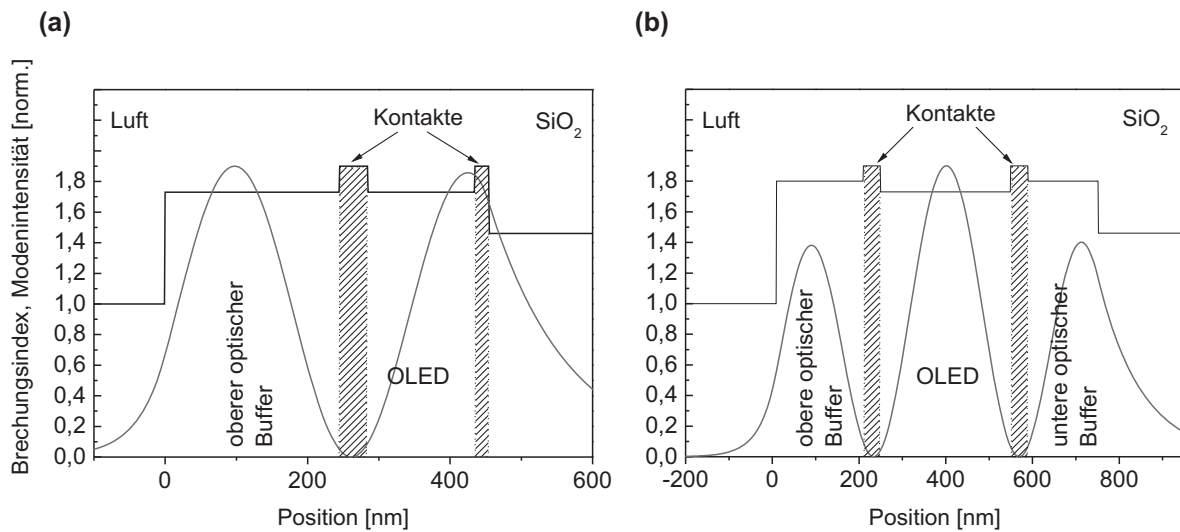


Abbildung 2.13.: (a) Brechungsindex und Intensitätsverlauf der TE<sub>1</sub>-Mode bei Verwendung eines zusätzlichen optischen Buffers. (b) Brechungsindex und Intensitätsverlauf der TE<sub>2</sub>-Mode bei Verwendung zweier zusätzlichen optischer Buffer. Die Simulation erfolgte für eine Wellenlänge von  $\lambda = 550$  nm.

würde bereits ein Gewinn von  $60 \text{ cm}^{-1}$  in der Emissionszone ausreichen, um die Wellenleiterverluste auszugleichen. Beide Strukturen ermöglichen somit sehr geringe Verluste bei einer moderaten OLED-Dicke im Bereich weniger 100 nm.

## 3. Technologie

### 3.1. Abscheidungsmethoden zur Dünnschichtherstellung

#### 3.1.1. Organische Molekularstrahldeposition

Die organische Molekularstrahldeposition (engl.: Organic Molecular Beam Deposition, kurz: OMBD) ermöglicht die Herstellung organischer Dünnschichten aus sog. kleinen Molekülen. In dem verwendeten OMBD-System können durch thermisches Verdampfen im Ultrahochvakuum (UHV) bei einem Hintergrunddruck  $\leq 10^{-8}$  mbar organische Dünnschichten auf Substraten einer maximalen Größe von  $50 \times 35 \text{ mm}^2$  abgeschieden werden. Anders als beim epitaktischen Wachstum kristalliner anorganischer Schichten herrscht bei der Herstellung organischer Dünnschichten kein Zwang zur Gitteranpassung, da die Molekülanbindung auf schwachen Van-der-Waals-Kräften beruht. Dies ermöglicht die Verwendung nahezu beliebiger Substratmaterialien. Die Deposition der organischen Materialien erfolgt in rechnergesteuerten Niedertemperatur-Evaporationszellen bei einer materialspezifischen Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  bis ca.  $300^\circ\text{C}$ . Die Abscheidung erfolgt mit einer Depositionsrate im Bereich 20 - 60 Å/min. Die Kontrolle der Depositionsrate erfolgt durch Schwingquarze während des Aufdampfens. Zur Verbesserung der Schichthomogenität werden die Proben während der Deposition motorisch rotiert.

Das in dieser Arbeit zum Einsatz kommende OMBD-System besteht aus mehreren Kammern, die über ein UHV-Transfersystem miteinander verbunden sind (siehe Abb. 3.1). Jede Kammer besitzt dabei mehrere Evaporationszellen zur Verdampfung organischer Materialien. Zusätzlich zu den OMBD-Kammern sind eine Metallisierungskammer zur Herstellung metallischer Dünnschichten und eine Sputterkammer zur Kathodenzerstäubung transparenter leitfähiger Oxide (engl.: transparent conductive oxide, kurz: TCO) vorhanden. Das Einschleusen der Proben erfolgt über eine mit Stickstoff gespülte Handschubbox oder wahlweise direkt über einen atmosphärischen Port. Die Herstellung dotierter Gast-Wirt-Emittersysteme erfolgt in der mit EML (engl.: emission layer, kurz: EML) gekennzeichneten Kammer durch Koverdampfung der einzelnen Materialien. Getrennte Schwingquarze ermöglichen die direkte Kontrolle beider Depositionsraten. Lochtransportmaterialien werden in den mit HTL (engl.: hole transport layer, kurz: HTL) gekennzeichneten Kammern abgeschieden. Die Herstellung

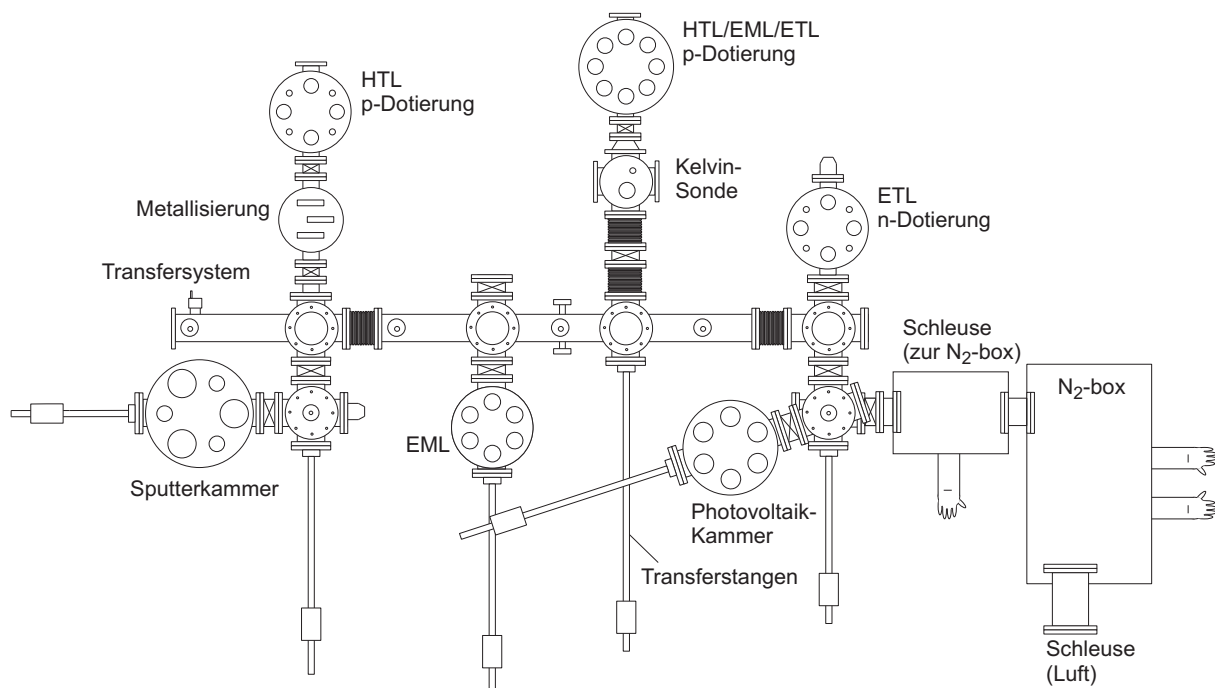


Abbildung 3.1.: OMBD-System.

der elektronentransportierenden Materialien erfolgt in den mit ETL (engl.: electron transporting layer, kurz: ETL) beschrifteten Kammern. Zusätzlich zu den Niedertemperaturzellen besitzen die ETL und HTL-Kammern Hochtemperaturzellen zur Verdampfung von Metall-übergangsoxiden (HTL) wie Molybdäntrioxid ( $\text{MoO}_3$ ) oder Wolframtrioxid ( $\text{WO}_3$ ) und auf der ETL-Seite Cäsiumkarbonat ( $\text{CsCO}_3$ ). Durch Koverdampfung dieser Materialien mit loch- bzw. elektronenleitenden organischen Materialien werden p- und n-dotierte Dünnschichten hergestellt. Die Kontrolle der Depositionsrate erfolgt, wie bei den EML, durch getrennte Schwingquarze.

### 3.1.2. Schleuderbeschichtung

Polymere lassen sich im Allgemeinen aufgrund ihrer hohen molaren Masse nicht thermisch verdampfen. Die Herstellung von Dünnschichten aus Polymeren geschieht daher durch Schleuderbeschichtung (engl.: spin coating) aus einer geeigneten Lösung. Das Substrat wird dazu mit der Lösung benetzt und in Rotation versetzt. Die Rotation erfolgt mit Umdrehungszahlen von 1000 - 4000 U/min. Aufgrund der Fliehkraft während der Rotation entsteht ein dünner Film auf dem Substrat. Nach dem Verdampfen des Lösemittels bleibt eine Polymer-Dünnschicht zurück. Dieser Prozess kann durch Ausheizen auf einer Heizplatte unterstützt

werden. Die Schichtdicke wird über die Konzentration der Lösung und die Wahl der Schleuderbeschichtungsparameter (Drehzahl, Beschleunigung, Zeitdauer) eingestellt.

### 3.1.3. Herstellung dünner Metallschichten

Dünne Metallschichten dienen in dieser Arbeit als elektrische Kontakte der organischen Bauelemente sowie als hochleitfähige Zuleitungsbahnen auf den Substraten. Die elektrischen Kontakte wurden vorwiegend aus Silber (Ag) und Aluminium (Al) hergestellt. Als Zuleitungen wurden zusätzlich Gold (Au) und Chrom (Cr) verwendet. Die Herstellung der elektrischen Kontakte erfolgte im OMBD-System durch thermisches Verdampfen in der Metallkammer bei einem Hintergrunddruck von  $10^{-6}$  mbar (siehe Abb. 3.1). Aufgrund des Anschlusses an das OMBD-System kann die Metallisierung ohne eine Unterbrechung des UHV bei der Herstellung organischer Bauelemente erfolgen. Zusätzlich zum Verdampfen im OMBD-System wurden Metallschichten in einer separaten UHV-Vakuumanlage der Firma Bestec durch Elektronenstrahl- und thermischem Verdampfen bei einem Hintergrunddruck kleiner als  $10^{-6}$  mbar hergestellt. Diese Anlage wurde überwiegend zur Substratherstellung verwendet.

### 3.1.4. Herstellung transparenter leitfähiger Oxide

Transparente leitfähige Oxide (engl.: transparent conductive oxide, kurz: TCO) eignen sich aufgrund ihrer geringen Absorption und einer gleichzeitig hohen Leitfähigkeit besonders gut als elektrische Kontaktmaterialien organischer Bauelemente. Indiumdotiertes Zinnoxid (engl. indium tin oxide, kurz: ITO) dient dabei standardmäßig als Grundkontakt organischer Leuchtdioden. Bessere Werte im Bezug auf die Absorption lassen sich mit Aluminium dotiertem Zinkoxid (engl.: aluminium zinc oxide, kurz: AZO) erreichen [58].

Die Herstellung der ITO-Dünnschichten erfolgte durch Kathodenzerstäubung (engl.: Sputtern) in der Kammer am OMBD-System (siehe Abb. 3.1) sowie in einer weiteren separaten Sputterkammer. Bei diesem Verfahren werden durch Ionenbeschuss kleinste Partikel aus einem Target herausgeschlagen und auf dem Zielsubstrat abgeschieden. Die Ionen werden in einem Argonplasma (Hintergrunddruck  $10^{-4}$  mbar) erzeugt und in einem elektrischen Gleichfeld auf das Target beschleunigt, wo sie kleinste Partikel herausschlagen. Das Target besteht aus dem abzuscheidenden Material, in diesem Fall ITO. Bei schlecht leitfähigen Targetmaterialien wird anstelle des Gleichfeldes ein Wechselfeld einer Frequenz von typischerweise 13,56 MHz zur Beschleunigung der Ionen verwendet. Die Argonionen, welche dem schnell wechselnden Feld nicht folgen können, werden durch eine überlagerte Gleichspannung auf das

Target beschleunigt. Zur Erzielung hoch transparenter Schichten wird während des Sputterprozesses Sauerstoff hinzugegeben. Sauerstofffehlstellen, eine der Hauptursachen einer erhöhten Materialabsorption, können so in der entstehenden Schicht reduziert werden.

Die in dieser Arbeit verwendeten AZO-Dünnschichten wurden mit einem anderen Verfahren, der sog. PLD (engl.: pulsed laser deposition) hergestellt. Bei diesem Verfahren tragen hochenergetische Laserpulse im Hochvakuum Material von einem Target ab, welches aus dem abzuscheidenden Material besteht. Die ablatierten Partikel bilden durch die Aufnahme der Energie des Laserpulses ein Plasma über dem Target. Anschließend breiten sich die Partikel aus und scheiden sich auf dem Zielsubstrat ab. Wie beim Sputterprozess wird die Transparenz der entstehenden Schicht durch Sauerstoffzugabe erhöht.

### 3.1.5. Atomlagendeposition

Die Atomlagendeposition (engl.: atomic layer deposition, kurz: ALD) wird in dieser Arbeit zur Herstellung transparenter oxidischer Dünnschichten verwendet. Es wird dazu die Anlage Savannah 200 der Firma Cambridge NanoTech Inc. genutzt. Die mittels ALD hergestellten Dünnschichten besitzen eine hohe Transparenz, eine sehr gute Schichthomogenität sowie eine hohe Dichte und eignen sich daher hervorragend als optische Buffer sowie als Dielektrika. Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ist dabei das am häufigsten verwendete Oxid. Zusätzlich werden hochbrechende Dünnschichten aus Tantaloxid ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), Zirkonoxid ( $\text{ZrO}_2$ ) und Titanoxid ( $\text{TiO}_2$ ) hergestellt.

Das ALD-Verfahren basiert auf der chemischen Reaktion zweier Prozessgase und zählt damit zu den CVD-Verfahren (engl.: chemical vapour deposition). Zunächst wird die Prozesskammer separat mit einem sog. Precursor gespült. Der Precursor benetzt dabei die Oberfläche des Substrates mit einer Monolage. Folgende Precursoren finden Verwendung: Trimethylaluminium, Tetrakis(dimethylamido)zirconium(IV), Tris(diethylamido)(tertbutylimido)tantalum(V), Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV). Im nachfolgenden Schritt wird die Prozesskammer mit dem zweiten Precursor gespült. Bei allen hier abgeschiedenen Materialien wird Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) als zweiter Precursor verwendet. Durch die Einleitung von  $\text{H}_2\text{O}$  findet auf der Substratoberfläche eine chemische Reaktion statt und es bildet sich eine Monolage des gewünschten Oxids. Anschließend wird die Wachstumskammer alternierend mit jeweils einem der beiden Precursoren gespült, bis die Zielschichtdicke erreicht ist. Zur Beschleunigung der chemischen Reaktion wird die Prozesskammer, je nach herzustellendem Oxid, auf eine Temperatur von 60 - 250°C geheizt. Die Abscheidung erfolgt bei einem Prozessdruck von 0,1 – 1 mbar.

## 3.2. Herstellung von DFB-Resonatorstrukturen

Die Laserwellenlänge organischer DFB-Laser wird durch die Gitterperiode  $\Lambda$  sowie dem effektiven Brechungsindex  $n_{eff}$  der Wellenleiterstruktur definiert. Zur Herstellung verlustarmer Laserbauelemente im sichtbaren Spektralbereich sind DFB-Resonatoren erster oder zweiter Ordnung, mit einer Gitterperiode von unter 100 nm bis zu ca. 500 nm, notwendig. Zu Herstellung der Resonatoren ist die Elektronenstrahlolithografie besonders geeignet, da sie sehr kleine Strukturgrößen ermöglicht. Aufgrund der hohen Qualität und der flexiblen Designmöglichkeit (Direktschreibverfahren, keine Belichtungsmaske notwendig) wurde die Mehrzahl der in dieser Arbeit verwendeten DFB-Gitter mittels Elektronenstrahlolithografie hergestellt. Die aufwendige und kostenintensive Herstellung mittels Elektronenstrahlolithografie kann durch Replikation der DFB-Gitter mittels Nanoimprintlithografie oder anderer Abformtechniken umgangen werden. Diese Verfahren benötigen lediglich ein Mastergitter, welches anschließend kostengünstig repliziert werden kann. Die zur Replikation angewendeten Verfahren werden in Abschnitt 3.2.2 vorgestellt. Eine gänzlich neue Methode bietet die Selbstorganisation von Oberflächengittern, welche erstmals auf ihre Eignung als DFB-Resonator für organische Laser im optischen Spektralbereich untersucht wurden (siehe Kap. 3.2.3).

### 3.2.1. Elektronenstrahlolithografie

Mittels der Elektronenstrahlolithografie wurden DFB-Gitter erster und zweiter Ordnung [62] einer Gitterperiode von 80 - 600 nm sowie mehrdimensionale Gitterstrukturen [63] und sog. Mixed-Order Gitter [64] hergestellt. Der Prozessablauf zur Herstellung wird im Folgenden kurz beschrieben und ist für alle oben aufgeführten Gitterstrukturen gleich. Alle Belichtungen wurden mit dem Elektronenstrahlolithographiesystem EBPG 5000plus von Vistec an der Physikalisch Technischen Bundesanstalt in Braunschweig durchgeführt. Das System erlaubt die Herstellung minimaler Linienbreiten von 10 nm. Die Layouts der Gitterstrukturen wurden mit dem EDV-Tool DW 2000 erzeugt und anschließend ins Maschinenformat des Belichters konvertiert. Vor dem Übertragen des Designs wird eine sog. Proximity-Korrektur durchgeführt, um eine gleichmäßige Belichtungs-dosis in allen Bereichen der Probe zu erzielen.

Abb. 3.2 stellt den Ablauf der Herstellung schematisch dar. Als Substrat dient ein mit 600 nm Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) beschichteter Siliziumwafer. Das Substrat wird mit Polymethylmethacrylat (kurz: PMMA, P 671.02 950k 2%) mit einer Dicke von 130 nm in einer Lackschleuder beschichtet (Abb. 3.2 (a)). Anschließend erfolgt ein Softbake bei 160°C für 10 Minuten, um das Lösemittel zu entfernen. Danach wird die Belichtung mittels der Elektronenstrahlolithographie durchgeführt (Abb. 3.2 (b)). An den belichteten Bereichen der Proben wird das

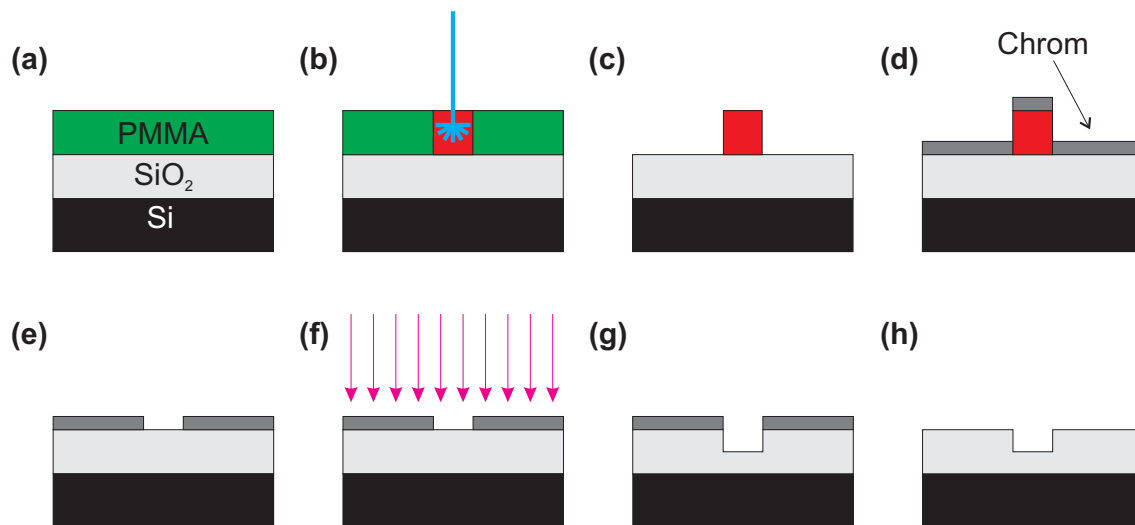


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der DFB-Resonatorherstellung mittels Elektronenstrahl-Lithografie.

PMMA quervernetzt und somit schlechter löslich für den nachfolgenden Entwicklungsprozess. Dieser wird in einer Dauer von 45 Sekunden und mit einem Entwickler bestehend aus 74,25 % Isopropanol und 24,75 % Methylisobutylketon (kurz: MIBK) und Methylethylketone (kurz: MEK) durchgeführt (Abb. 3.2 (c)). Die Entwicklung wird in einem Stopperbad aus Isopropanol abgebrochen. Nach dem Entwickeln wird das gesamte Substrat thermisch mit 20 nm Chrom bedampft (Abb. 3.2 (d)). Ein sogenannter „Lift-Off“-Prozess entfernt anschließend die verbleibenden PMMA Schichten und damit zugleich die darüberliegende Chromschicht. Für den Lift-Off-Prozess wird das Substrat für 12 Stunden in ein Azetonbad überführt und anschließend einer Ultraschallbehandlung unterzogen. Es entsteht eine invertierte Chrommaske der gewünschten Struktur auf dem Substrat (Abb. 3.2 (e)). Die so hergestellte strukturierte Chromschicht dient anschließend als Ätzmaske für die darunter befindliche Siliziumdioxidschicht (Abb. 3.2 (f)). Durch anisotropes reaktives Ionenätzen (engl. Reactive Ion Etching, kurz: RIE) wird die Struktur in die Siliziumdioxidschicht übertragen. Als Ätzgas wird dabei CHF<sub>3</sub>, bei einem Druck von 8 Pascal, in der Anlage Z-401 der Firma Leybold, benutzt. Als letzten Schritt wird das restliche Chrom mittels Chromätzen entfernt (Abb. 3.2 (g)).

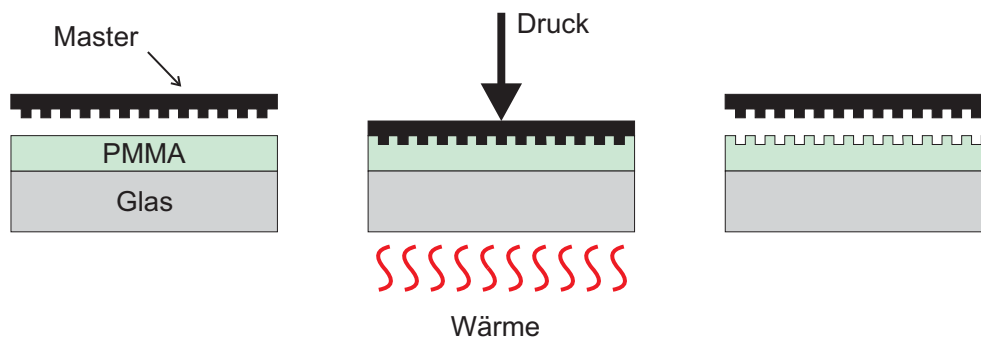


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der DFB-Resonatorherstellung mittels Nanoimprintlithografie.

### 3.2.2. Replikation von DFB-Gittern

#### Nanoimprintlithografie

Zur Vervielfältigung der SiO<sub>2</sub>-Gitterstrukturen aus der Elektronenstrahlolithografie mittels Nanoimprintlithografie wurde die Anlage EVG 501 eingesetzt. Die SiO<sub>2</sub>-Gitter der Elektronenstrahlolithografie dienen als Stempel und werden im EVG 501 bei einer definierten Temperatur und einem kontrollierten Druck in das gewünschte Substrat gepresst. Die Nanostruktur des Stempels wird dabei ins Substrat übertragen. Der Stempel kann nach dem Entfernen des Substrates für weitere Abformprozesse wiederverwendet werden. Der Abformprozess ist in Abb. 3.3 grafisch dargestellt.

In dieser Arbeit erfolgte die Abformung in 130 nm dicke PMMA-Schichten (P 671.02 950k 2%), welche auf ein Glassubstrat einer Größe von  $17 \times 17 \text{ mm}^2$  durch Schleuderbeschichtung aufgebracht wurden. Auf eine Antihafbeschichtung wurde verzichtet. Zu den wichtigsten Parametern die mit dem EVG 501 kontrolliert werden können gehört der Anpressdruck, die Temperatur sowie die Aufheiz-, Abkühl- und Anpresszeiten. Die Abkühlung erfolgt bauartbedingt durch eine Luftkühlung, welche nur eine geringe Abkühlrate besitzt. Die Abkühlgeschwindigkeit ist deshalb durch diese Rate begrenzt und beträgt, bei den für PMMA notwendigen Temperaturen von 140°C bis 180°C, 30 bis 45 Minuten.

Mit dem im Folgenden beschriebenen Prozess konnten erfolgreich und reproduzierbar DFB-Nanostrukturen in PMMA übertragen werden. Der Aufheizvorgang erfolgte mit der maximalen Heizrate innerhalb von etwa 10 Minuten. Anschließend wurde die Temperatur für 5 Minuten konstant gehalten, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu gewährleisten. Nun wurde der Stempel mit einer Anpresskraft von 400 N, entsprechend 1,38 MPa, bei einer Temperatur von 160°C in das Substrat gedrückt. Der Stempel wurde erst nach dem Unter-

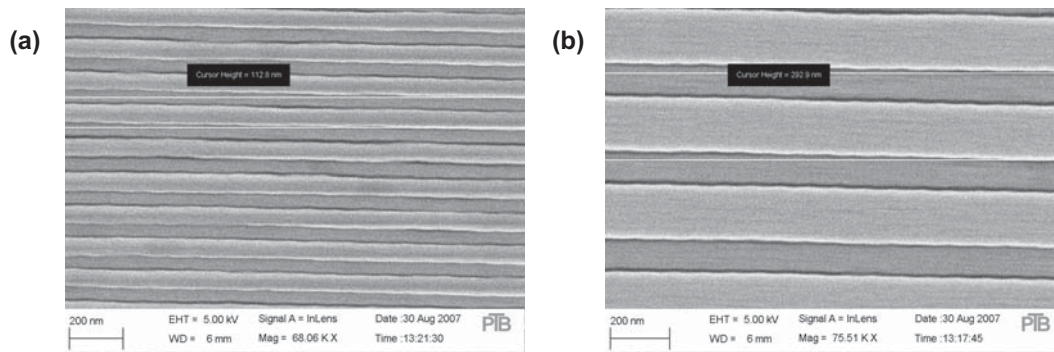


Abbildung 3.4.: Mittels Nanoimprintlithografie abgeformte Gitter.

schreiten der Glasübergangstemperatur von ca.  $105^{\circ}\text{C}$  wieder angehoben, um ein Verlaufen der Struktur im weichen PMMA zu verhindern. Geringere Temperaturen sowie geringere Anpresskräfte führten zu einer unvollständigen Übertragung der Struktur. Bei hohen Kräften und hohen Temperaturen war der Stempel nur noch schwer vom Substrat zu trennen und die Strukturen wurden beim Trennvorgang beschädigt. Abb. 3.4 zeigt Rasterelektronenmikroskopaufnahmen zweier mit diesem Verfahren abgeformter DFB-Gitter einer Gitterperiode von (a) 110 nm und (b) 290 nm. Die Gittertiefe der dargestellten Strukturen entspricht der Tiefe der verwendeten Stempel von 50 nm.

### Abgeformte elastische Gitter

Als Ausgangspunkt bei der Herstellung von abgeformten elastischen Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) Gittern dient, wie schon bei der oben vorgestellten Nanoimprintlithografie, ein mittels Elektronenstrahlolithografie hergestelltes Mastergitter aus  $\text{SiO}_2$ . Der Herstellungsprozess der Abformung ist in Abb. 3.5 illustriert. Zunächst wird die Oberfläche mit einer Monolage 1H,1H,2H,2H,-Perfluorooctyltrichlorsilan beschichtet (selbstorganisierter Prozess) um ein leichteres Ablösen des PDMS vom  $\text{SiO}_2$  zu ermöglichen. Nach dem Aufbringen der flüssigen Mischung aus PDMS-Precursor und dem Aushärtungsmittel (Mischung 4:1, Dow Corning Sylgard 184) wird die Probe für ca. 10 Minuten im Vorvakuum gehalten und anschließend wird die Oberfläche des PDMS mit einer Polyimidfolie bedeckt. Nach erfolgter Aushärtung wird das PDMS zusammen mit der Kapton-Trägerfolie vom Mastergitter gelöst. Zur Verbesserung der Anhaftung der organischen Lasermaterialien auf dem Gitter wurde es abschließend mit Sauerstoffplasma behandelt (30 mTorr,  $3 \text{ J}/\text{cm}^2$ ). Die so hergestellten Gitter werden in Kap. 4.3 zum Vergleich mit den selbstorganisierten Gittern verwendet, da sie nahezu identisch zu den  $\text{SiO}_2$ -Referenzgittern sind und neben ihrer elastischen Dehnbarkeit nur wenige Defektstellen aufweisen.

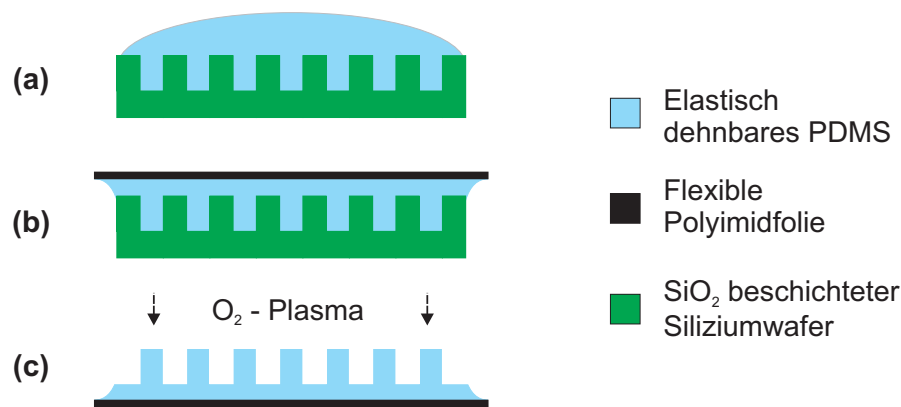


Abbildung 3.5.: Herstellungsprozess von abgeformten Gittern. (a) Aufbringen des PDMS Precursors auf das Mastergitter. (b) Das flüssige PDMS wird mittels Kaptonfolie eingeebnet. (c) Nach dem Entfernen des Mastergitters wird die entstandene Struktur im Sauerstoffplasma behandelt [31].

### 3.2.3. Selbstorganisierte Gitterstrukturen

Neben den aufwendig mittels Elektronenstrahlolithografie hergestellten sowie den replizierten DFB-Gittern, konnten in dieser Arbeit erstmals durch Selbstorganisation hergestellte, elastisch dehbare Gitterstrukturen auf PDMS-Basis auf ihre Eignung als DFB-Resonator untersucht werden (siehe Kap. 4.3). Spontan gebildete Gitter auf PDMS-Oberflächen wurden seit der Entdeckung durch Bowden et al. im Jahr 1998 untersucht [65], der Goldfilme der Schichtdicke  $h_f$  und dem Elastizitätsmodul  $E_f$  auf vorgedehntes PDMS aufbrachte. Wenn anschließend die Vorspannung weggenommen wurde, wellte sich das Substrat sinusförmig mit einer Periode von  $\Lambda \propto h_f E_f^{1/3}$ . Die entstehenden Strukturen haben eine Gitterperiode im Mikrometerbereich. Diese Periode ist jedoch zu groß für verlustarme DFB-Resonatoren im sichtbaren Spektralbereich. Yu et al. zeigten, dass diese Strukturen prinzipiell als Brechungsgitter verwendet werden können [66]. Die Periode der Strukturen lässt sich durch Verwenden von weicheren Materialien als Gold (kleineres  $E_f$ ) reduzieren. PDMS kann durch kontrollierte Oxidation graduell an der Oberfläche gehärtet werden, wodurch auf vorgespannten Oberflächen nach dem Entspannen periodische Strukturen entstehen [67–69]. Ein großes Problem dieser Strukturen für die Verwendung als DFB-Resonator sind jedoch Fehlstellen und Risse, die während der Selbstorganisation entstehen. Diese bilden optische Streuzentren und sorgen zudem für eine nicht gleichmäßige Verteilung der mechanischen Dehnung. Die

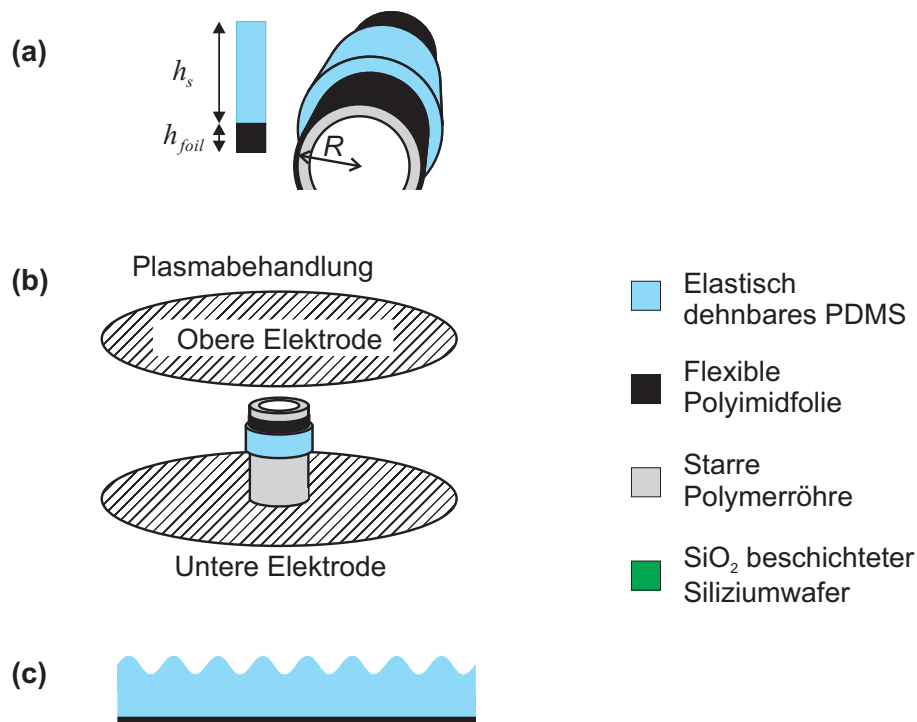


Abbildung 3.6.: Herstellungsprozess von selbstorganisierten Gittern. (a) Das auf einer Polyimidfolie aufgebrachte PDMS erhält eine Dehnung durch Aufrollen auf der Polymerröhre mit dem Radius  $R$ . (b) Positionierung der Röhre im Plasmareaktor. (c) Nach der Plasmabehandlung und dem Abrollen von der Polymerröhre entstehen sog. „Wrinkels“ auf der PDMS-Oberfläche [31].

untersuchten PDMS-Gitter wurden durch ein spezielles Verfahren auf eine möglichst geringe Defektdichte, bei einer gleichzeitig kleinen Gitterperiode, optimiert.

Abb. 3.6 skizziert den Herstellungsprozess der hier verwendeten Gitter. Zunächst wird das PDMS zum besseren Handling auf eine Polyimidfolie aufgebracht. Die notwendige Dehnung wird dem PDMS anschließend durch Aufrollen auf eine steife Polymerröhre zugeführt. Die PDMS-Oberfläche wird durch Oxidation in einem Plasma gehärtet. Nach der erfolgten Härtung der Oberfläche wird das PDMS entspannt. Die gehärtete Oberfläche wird so komprimiert und es entsteht ein periodisches sinusförmiges Wellenmuster, sogenannte „Wrinkels“. Der Aufrollprozess verhindert zudem eine laterale Poissonausdehnung der Probe nach dem Entspannen, welche zur Fehlstellenbildung führen würde. Die Entstehung von Rissen in der Oberfläche wurde durch einen niedrigen Sauerstoffdruck von 30 mTorr während der Härtung vermieden [70]. Ein weiterer kritischer Punkt für die Bildung von Rissen ist der Transport

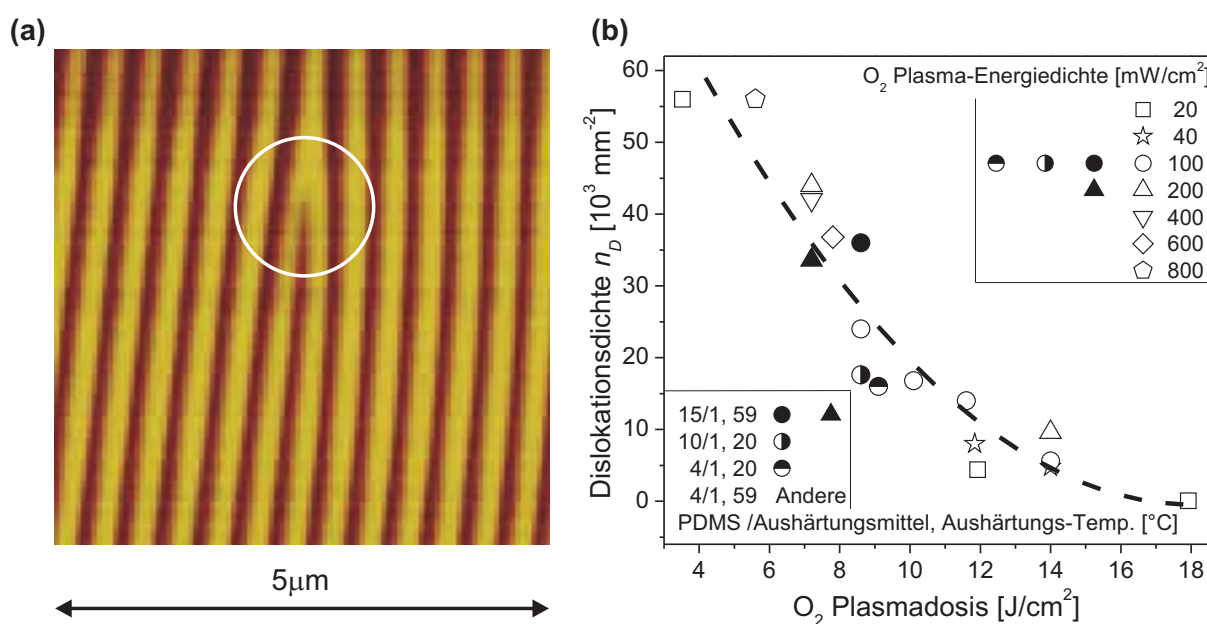


Abbildung 3.7.: (a) Versetzung in einem selbstorganisierten PDMS-Gitter. (b) Dislokationsdichte als Funktion der Prozessparameter bei der Gitterherstellung [31].

der PDMS-Probe nach dem Entspannungsprozess. Hier verhindert die Polyimidträgerfolie weitestgehend eine Querbelastrung der Gitterstruktur, welche ebenfalls zu Rissen führt.

Trotz dieser Optimierungen enthalten selbstorganisierte Gitter noch eine geringe Anzahl an Defekten. In Abb. 3.7 (a) ist eine Rasterkraftmikroskopaufnahme (engl.: Atomic Force Microscope, kurz: AFM) einer typischen Dislokation dargestellt. Abb. 3.7 (b) stellt den Einfluss der zur Plasmahärtung verwendeten Parameter auf die Defektdichte der entstehenden Gitter dar. Es stellte sich heraus, dass die Plasmadosis von entscheidendem Einfluss auf die Defektdichte ist. Mit steigender Dosis sinkt die Defektdichte, im gleichen Maße steigt jedoch auch die Gitterperiode  $\Lambda$  der entstehenden Strukturen an. In dieser Arbeit wurden selbstorganisierte Gitter einer Gitterperiode von  $\Lambda = 420$  nm und einer Defektdichte von  $n_D \approx 1,2 \times 10^4$  mm<sup>-2</sup> untersucht. Für weitere Informationen zur Herstellung von selbstorganisierten Gittern auf PDMS muss an dieser Stelle auf Literatur verwiesen werden [31, 70]<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Die selbstorganisierten Gitter wurden freundlicherweise von Herrn Dr.-Ing. Patrick Görrn der Princeton University bereitgestellt.

### 3.3. Optische Messtechniken

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten grundlegenden optischen Messtechniken und Geräte, die in dieser Arbeit Anwendung finden vorgestellt. Besonders häufig kommt der Strichlängenmessplatz zu Einsatz. Das Verfahren ermöglicht die Messung von optischem Gewinn und Verlust in einem Wellenleiter. Diese Methode, welche auf der Messung der Kantenemission eines Wellenleiters in Abhängigkeit von der Länge eines Anregungssegments auf der Probenoberfläche basiert, wurde erstmals von Shaklee et al. im Jahr 1971 vorgestellt [71, 72]. Neben der Charakterisierung von Wellenleiterstrukturen wird dieses Verfahren ebenfalls zur Bestimmung des optischen Materialgewinns (Kap. 4) sowie zur Charakterisierung der Materialabsorption elektrochemisch dotierter Schichten (9) eingesetzt.

Von großer Bedeutung in dieser Arbeit sind zudem zeitaufgelöste Messungen, welche in Kap. 5 und Kap. 6 zur Charakterisierung von Triplettexzitonen verwendet werden. Unabhängig ist eine zeitaufgelöste Messung ebenfalls in Kap. 7 und Kap. 8, bei der Untersuchung der Dynamik diodengepumpter organischer Laser. Eine spektrale und zeitliche Auflösung der Intensität eines optischen Messsignals ermöglicht dabei ein Streak-Kamera-System.

#### 3.3.1. Messung von optischem Gewinn und Verlust im Wellenleiter

Der Messaufbau nach der VSL-Methode (engl. Variable Stripe Length, kurz: VSL) ist in Abb. 3.8 dargestellt. Als Anregungsquelle dient ein diodengepumpter frequenzverdreifachter Nd:YVO<sub>4</sub> Laser der Firma AOT mit einer Emissionswellenlänge von  $\lambda = 355$  nm. Die Anregungsquelle wird gepulst mit 2 kHz betrieben und liefert Laserpulse einer Pulsdauer von 700 ps und einer Pulsenergie bis zu 20  $\mu$ J. Der Ausgangsstrahl des Lasers wird durch mehrere Linsen aufgeweitet und auf eine Blende geleitet. Die verfahrbare Blende lässt einen relativ homogenen Ausschnitt des gaußförmigen Laserprofils durch, der anschließend über mehrere Spiegel und Linsen auf die Probe fokussiert wird. Auf diese Art entsteht ein ca. 90  $\mu$ m breiter und in der Länge über die Blende variierbarer beleuchteter strichförmiger Bereich auf der Probenoberfläche. Im Strahlengang befindet sich zudem ein ND-Filterrad (ND, kurz für engl.: neutral density) zur Einstellung der Anregungsenergiedichte.

Die Probe wird in einer mit Stickstoff gespülten Probenkammer untergebracht, um Degradationsprozesse während der Messung zu verhindern. Der Eintritt der optischen Anregungspulse sowie der Austritt des Messsignals aus der Probenkammer erfolgt durch geeignete Fenster. Die Probenkammer besitzt zudem elektrische Durchführungen, welche bei den in Kap. 9 vorgestellten Messungen benötigt werden.

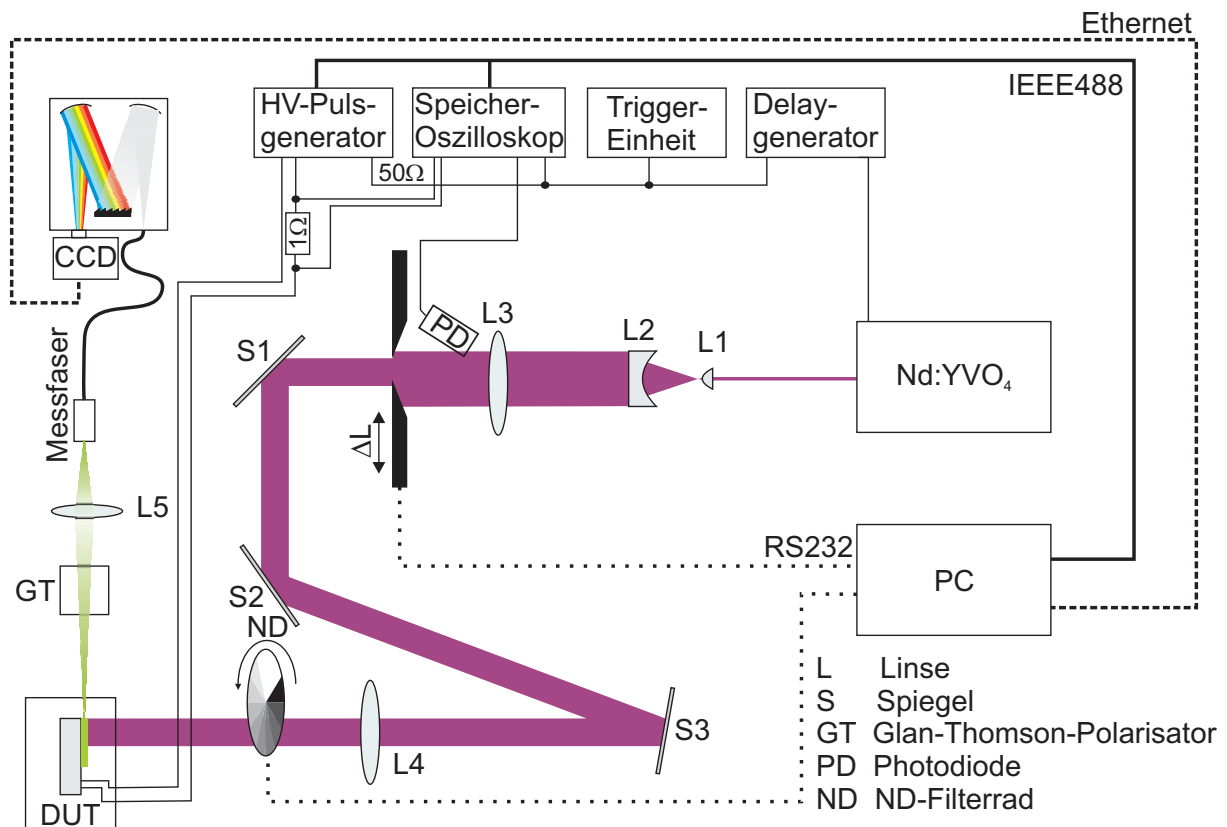


Abbildung 3.8.: Messaufbau zur Wellenleitercharakterisierung [55].

Die Kantenemission der Probe wird nach dem Austritt aus der Probenkammer mit einer Sammellinse auf die Messfaser eines Spektrometers (Triax 320, Jobin Yvon) fokussiert. Ein Glan-Thomson-Polarisationsfilter vor der Sammellinse ermöglicht die Auswahl der Polarisationsrichtung des Messsignals. Die spektral aufgelöste Detektion erfolgt mit einer CCD-Kamera (CCD 4000, Jobin Yvon), welche zur Verminderung des Eigenrauschens mit flüssigem Stickstoff gekühlt ist.

Die Ansteuerung des Messplatzes erfolgt über eine Labview®-Software, welche die Kontrolle der verfahrbaren Blende und die Einstellung des Filtrerrades ermöglicht. In der Labview®-Steuerungssoftware gibt der Benutzer die Anzahl der Messschritte und die Schrittweite der Blende vor, zudem wird die Anregungsenergiedichte über das ND-Filtrerrad eingestellt. Ein Messschritt besteht aus der Aufnahme des Kantenspektrums und dem anschließenden Verfahren der Blende. Eine Messung besteht in der Regel aus 20 Messschritten, deren Spektren in eine Datei geschrieben werden. Zur Auswertung werden die Kantenspektren  $I(\lambda)$  in Intensitätsverläufe in Abhängigkeit der Strichlänge  $I(L)$  konvertiert. Entsprechend der weiter unten aufgeführten mathematischen Gesetzmäßigkeit wird eine Simulation an die Daten nach

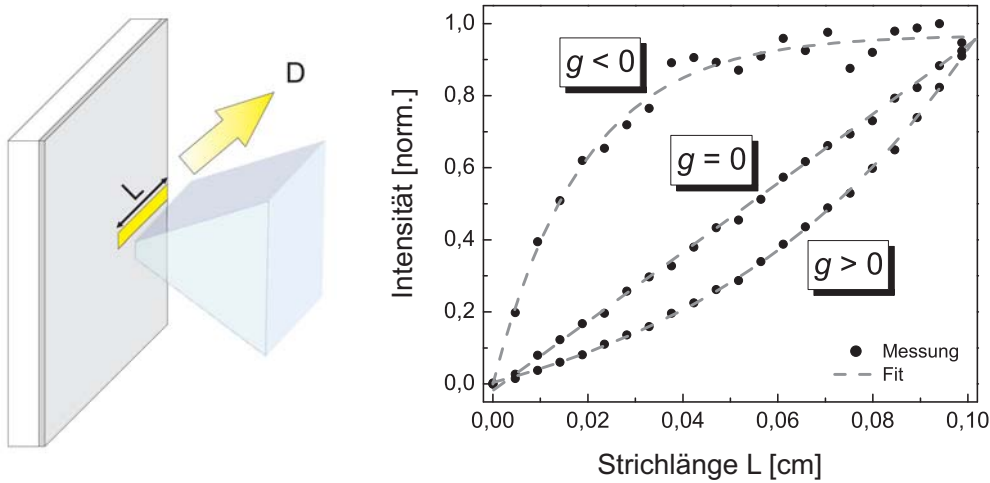


Abbildung 3.9.: Intensitätsverlauf der Kantenemission über der Länge des Anregungsbereiches [55].

einem Levenberg-Marquardt-Algorithmus angepasst und der so gewonnene spektrale Verlauf des Wellenleitergewinns  $g(\lambda)$  bzw. der Wellenleiterabsorption gespeichert.

Die Änderung der Kantenemissionsintensität  $dI$  in Abhängigkeit des Weginkrements  $dL$  ergibt sich nach folgender Formel:

$$\frac{dI(\lambda)}{dL} = g(\lambda) \times I(\lambda) + I_{sp}(\lambda). \quad (3.1)$$

Die Änderung der Intensität pro Weginkrement ( $dI(\lambda)/dL$ ) ist abhängig von Wellenleitergewinnkoeffizienten  $g(\lambda)$  und dem spontan emittierten Intensitätsanteil  $I_{sp}$  pro Weginkrement  $dL$ . Aus der Lösung der Differentialgleichung ergibt sich:

$$I(L, \lambda) = \frac{I_{sp}(\lambda)}{g(\lambda)} \times [\exp(g(\lambda) \times L) - 1]. \quad (3.2)$$

Für  $g(\lambda) > 0$  ergibt sich ein exponentieller Anstieg der Intensität über die Strichlänge  $L$ . Ein transparenter Wellenleiter führt zu einem linearen Zusammenhang zwischen der Intensität  $I(\lambda)$  und der Strichlänge  $L$ . Ein absorbierender Wellenleiter mit einem negativen Gewinn ( $g(\lambda) < 0$ ) bewirkt einen sublinearen Verlauf der Intensität  $I(\lambda)$  über der Strichlänge  $L$ . Alle drei Fälle sind in Abb. 3.9 nochmal grafisch dargestellt.

Der oben beschriebene Messaufbau ermöglicht eine genaue Messung des Wellenleitergewinns bzw. des Wellenleiterverlusts im Bereich von  $-100 \text{ cm}^{-1} < g(\lambda) < +100 \text{ cm}^{-1}$ . Damit das oben aufgeführte mathematische Modell für die Messung Gültigkeit besitzt, müssen

der Gewinnkoeffizient  $g(\lambda)$ , die Anregungsdichte und die Einkoppleffizienz in den Detektor unabhängig von der Position auf der Probe sein. Alle Voraussetzungen lassen sich durch eine gute Justierung des Messplatzes sowie eine geschickte Wahl des Messbereiches bzw. der Messparameter in dem verwendeten Aufbau gewährleisten. Weitere Ausführungen zur Gültigkeit der Messmethode sind in [55] zu finden.

### **Bestimmung des optischen Materialgewinns**

Alle in dieser Arbeit aufgeführten Gewinnspektren organischer Materialien wurden unter Verwendung des VSL-Messplatzes mit folgendem Probenaufbau gewonnen. Als Substrat dient Silizium (Si), welches mit einer  $2\ \mu\text{m}$  dicken thermisch oxidierten Siliziumdioxid-Schicht ( $\text{SiO}_2$ ) versehen ist. Darauf wird eine 150 - 220 nm dicke Schicht des zu untersuchenden Materials durch thermisches Verdampfen in der OMBD oder durch Schleuderbeschichtung aufgebracht. Aufgrund des höheren Brechungsindex des organischen Materials gegenüber dem niederbrechenden  $\text{SiO}_2$  bildet sich ein Wellenleiter an der Probenoberfläche aus (bei ausreichender Schichtdicke der Testschicht). Die Schichtdicke des organischen Materials wird so gewählt, dass nur die  $\text{TE}_0$ -Wellenleitermode ausbreitungsfähig ist. Die Ausbreitung weiterer Moden im Wellenleiter könnte zur Konkurrenz um die angeregten Zustände führen und so die Messung verfälschen.

Der Wellenleiterverlust dieser Struktur wird mittels der VSL-Methode bestimmt. Es wird dabei mit der geringstmöglichen Anregungsenergiedichte begonnen. Anschließend wird die Anregungsenergiedichte schrittweise erhöht und jeweils der Wellenleiterverlust gemessen. Mit steigender Anregungsenergiedichte verringern sich die Wellenleiterverluste, um schließlich in einen Wellenleitergewinn überzugehen. Ursache dafür ist die optische Verstärkung im organischen Material. Aus den so gewonnenen Spektren des Wellenleiter-Verlusts bzw. -Gewinns kann durch die Simulation des Füllfaktors (Modenüberlapp mit der Testschicht) der organischen Schicht das Materialgewinnspektrum für verschiedene Anregungsenergiedichten berechnet werden.

### **Bestimmung der Materialabsorption**

Zur Untersuchung der Materialabsorption eignet sich die VSL-Messung aufgrund ihrer großen Messempfindlichkeit besonders gut. Die lange Wechselwirkungslänge im Wellenleiter ermöglicht dabei eine sehr sensitive Messung der Materialabsorption. Das zu untersuchende Material wird dazu in Form einer dünnen Schicht in den planaren Filmwellenleiter eingebracht. Die VSL-Messmethode benötigt zudem ein emittierendes Material im Wellenleiter, damit eine Kantenemission entsteht. In dieser Arbeit wurde dazu eine organische Schicht aus Tris(8-hydroxy-chinolinol)-Aluminium ( $\text{Alq}_3$ ) verwendet. Diese Schicht dient als Emitter und ermöglicht gleichzeitig die Ausbreitung optischer Moden. Die Schichtdicke des  $\text{Alq}_3$  wird so

gewählt, dass nur die  $TE_0$ -Mode ausbreitungsfähig ist. Die Detektion der eventuell nahe des Cut-off ausbreitungsfähigen  $TM_0$ -Mode wird messtechnisch durch einen Polarisationsfilter unterdrückt. Das Material  $Alq_3$  eignet sich besonders gut, da es eine geringe Eigenabsorption sowie kaum Degradation während der Messung aufweist. Die spektrale Breite des Messbereichs wird unter Verwendung von  $Alq_3$  durch die Eigenabsorption sowie durch die Breite der Photolumineszenz begrenzt. Die Schichtdicke des zu untersuchenden Materials wird so gewählt, dass sich die Wellenleiterverluste im mittleren Messbereich befinden. Aus den mittels VSL-Messung bestimmten Wellenleiterverlusten wird anschließend die Materialabsorption der Testschicht durch Simulation des Füllfaktors berechnet. Alle hier vorgestellten Absorptionsmessungen wurden auf diese Weise und unter Verwendung von  $Alq_3$  durchgeführt.

### 3.3.2. Bestimmung des Polaronabsorptionsquerschnitts

Die Polaronabsorption hat großen Einfluss auf die Realisierbarkeit einer organischen Laserdiode, da sie zusätzliche Absorptionsverluste hervorrufen kann. Im Folgenden wird eines neuartigen und sehr sensitiven Messverfahren zur Bestimmung des Polaronabsorptionsquerschnitts vorgestellt. Die damit gewonnenen Ergebnisse werden in Kap. 9 präsentiert und ihre Auswirkungen auf die Laserdiode bewertet.

Ein Großteil verfügbarer Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Polaronabsorption basiert auf der Bestimmung der photoinduzierten Absorption (kurz: PIA), bei der Ladungsträger durch Disoziation von Exzitonen erzeugt werden [73, 74]. Der Mechanismus der Ladungsträgergeneration dieser Methoden ermöglicht nur eine ungenaue Abschätzung der erzeugten Ladungsträgerdichte. Schwierig ist auch die eindeutige Zuordnung der PIA zu den jeweiligen erzeugten Spezies, da nicht ausschließlich Polaronen erzeugt werden. Ein alternativer Ansatz basiert auf der elektrochemischen Untersuchung in sog. „redox cycles“ [75]. Ein Nachteil dieser Untersuchungsmethode sind jedoch irreversible Reaktionen und Hysterese. Die Untersuchung in elektrochemisch dotierten Schichten ist, aufgrund der Absorption des Dotanden und eines möglicherweise unvollständigen Ladungstransfers zwischen Dotand und Matrixmaterial [76], schwierig. Eine eindeutige Methode zur spektroskopischen Bestimmung der Ladungsträgerabsorption in organischen Dünnschichten besteht in der kontrollierten Injektion und Extraktion von Ladungen durch leitfähige Elektroden [77]. Aufgrund der schlechten Leitfähigkeit der meisten amorphen organischen Materialien ist die maximale Filmdicke der organischen Testschicht jedoch sehr begrenzt, damit noch ausreichend hohe Stromdichten erreicht werden können. Eine Messung in Transmission führt daher, aufgrund der geringen Schichtdicke der organischen Testschicht, zu einem kleinen Signal-Rausch-Abstand.

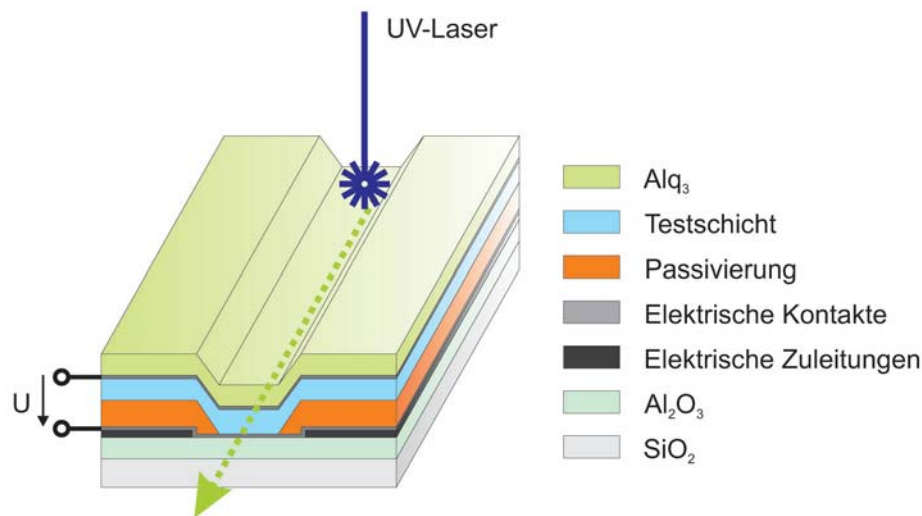


Abbildung 3.10.: Bauelementstruktur zur Bestimmung der Polaronabsorption.

Das in dieser Arbeit verwendete Messverfahren basiert auf der Bestimmung der Polaronabsorption in einem Wellenleiter. Die Generation der Ladungsträger erfolgt dabei kontrolliert durch Injektion und Extraktion von Ladungen aus leitfähigen Kontakten. Die Verwendung einer verlustarmen und mit elektrischen Kontakten ausgestatteten Wellenleiterstruktur auf Basis der  $TE_2$ -Mode ermöglicht eine Wechselwirkungslänge der optischen Mode mit den Polaronen im Bereich von Millimetern. Gegenüber einer Messung in Transmission, welche mit einer Wechselwirkungslänge in Bereich einiger Hundert Nanometer arbeitet, kann die Messempfindlichkeit der Wellenleitermessung deutlich erhöht werden. Eine kontaktierte  $TE_2$ -Wellenleiterstruktur wurde bereits im vorherigen Kapitel, bei der Entwicklung einer für die elektrische Anregung geeigneten Bauteilgeometrie, vorgestellt (siehe Abb. 2.13). Der Aufbau zur Bestimmung der Polaronabsorption ist in Abb. 3.10 dargestellt. Das Funktionsprinzip der Struktur entspricht dabei dem in Kap. 2.4 vorgestellten  $TE_2$ -Aufbau zur elektrischen Anregung.

Die Ausbreitung der  $TE_2$ -Mode wird durch einen unteren optischen Buffer aus  $Al_2O_3$ , welcher mittels ALD hergestellt wurde, und einem vakuumverdampften oberen optischen Buffer aus  $Alq_3$  ermöglicht. Zwischen den beiden Buffern befindet sich eine unipolare Diodenstruktur. Diese wird mit zwei elektrischen Kontakten, welche sich in den Intensitätsminima der  $TE_2$ -Mode befinden, kontaktiert. Der untere Kontakt wird in allen hier vorgestellten Messungen aus ITO gebildet. Der obere Kontakt wird wahlweise aus Silber oder ITO hergestellt. Durch den Einsatz geeigneter, dünner Injektionsschichten auf den Kontakten wird ein unipolarer Strom (Elektronen oder Löcher) durch die zwischen den Kontakten befindliche Testschicht garantiert. Mittels eines kurzpulsigen frequenzverdreifachten diodengepumpten (engl. „diode

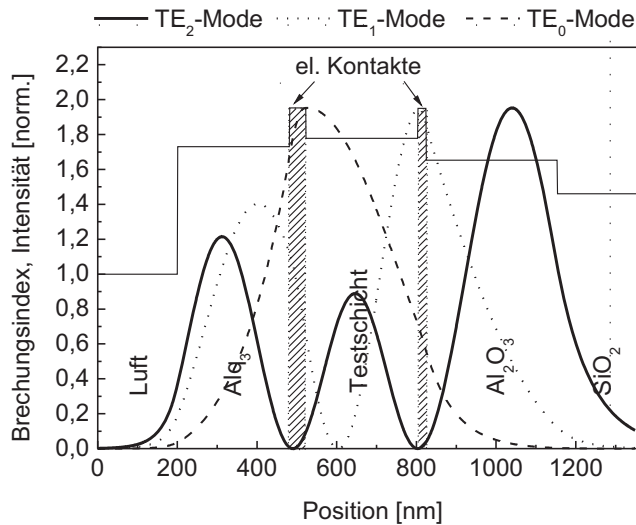


Abbildung 3.11.:  
Modenverteilung in der  
Bauelementstruktur zur  
Bestimmung der  
Polaronabsorption.

pumped solid-state“, kurz: DPSS) Festkörperlasers ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ , Pulslänge 700 ps, von AOT) wird ein kleiner Bereich des oberen  $\text{Alq}_3$ -Buffers am Ende des Wellenleiters angeregt (siehe Abb. 3.10). Ein Teil des im  $\text{Alq}_3$  generierten Lichtes koppelt in die verlustarme  $\text{TE}_2$ -Mode ein und läuft durch den Wellenleiter. Auf dem Weg kann eine Wechselwirkung mit den durch den Stromfluss in der Testschicht erzeugten Polaronen stattfinden. Die an einer glatten Bruchkante aus dem Wellenleiter austretende Emission wird spektral aufgelöst und in Abhängigkeit der Stromdichte in der Testschicht detektiert.

Abb. 3.11 zeigt den Intensitätsverlauf der ausbreitungsfähigen TE-Moden in der verwendeten Struktur. Wie zu erkennen, besitzt nur die  $\text{TE}_2$ -Mode einen geringen Überlapp mit den stark absorbierenden elektrischen Kontaktschichten. Der große Überlapp im Falle der  $\text{TE}_0$  und der  $\text{TE}_1$ -Mode, führt zu einer um 2 - 3 Größenordnungen höheren Wellenleiterabsorption. TM-Moden werden zusätzlich zu ihren hohen Wellenleiterverlusten, nach dem Austritt aus dem Wellenleiter, durch einen Glan-Thomson-Polarisationsfilter gedämpft.

Die Abnahme der Kantenemission mit steigender Stromdichte in der Testschicht ist über den Polaronabsorptionsquerschnitt abhängig von der Ladungsträgerdichte im Bauelement. Die Ladungsträgerdichte muss dabei mit der modalen Intensitätsverteilung gewichtet werden. Abb. 3.12 zeigt exemplarisch den Intensitätsverlauf der  $\text{TE}_2$ -Mode und der Ladungsträgerdichteverteilung innerhalb der Testschicht. Zur Simulation wurde ein SCLC-Modell angenommen [78]. Die Strom-Spannungs-Kennlinie und die örtliche Verteilung der Ladungsträgerdichte in der Testschicht werden mittels der feldabhängigen Beweglichkeit nach dem Bässler-Modell (siehe Kap. 2.3.1) berechnet [79,80]. Folgend dem SCLC entsteht am injizierenden Kontakt eine Akkumulation der Ladungsträger, welche stetig bis zum extrahierenden Kontakt abnimmt. Die mit der Modenintensität gewichtete örtliche Verteilung der Ladungs-

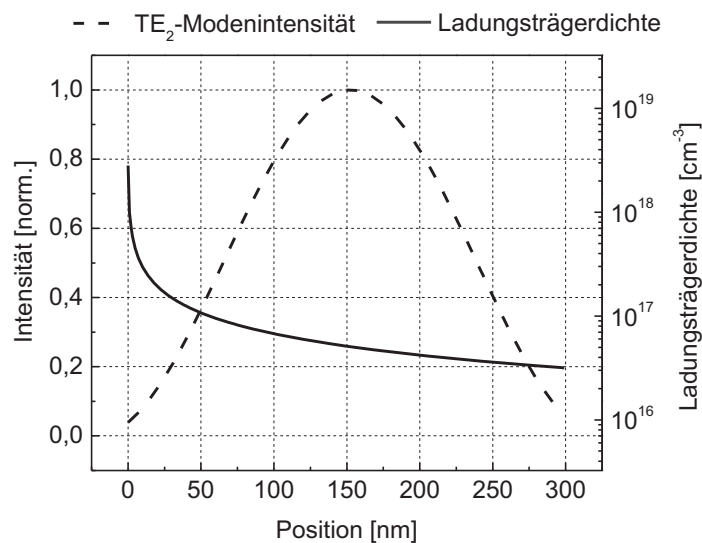


Abbildung 3.12.:  
Ladungsträgerdichte in der  
Testschicht und die  
Intensitätsverteilung der  
TE<sub>2</sub>-Mode.

trägerdichte wird anschließend gemittelt und so die effektive Ladungsträgerdichte bestimmt. Aus der effektiven Ladungsträgerdichte und der Abnahme der Kantenemission wird schließlich der Polaronabsorptionsquerschnitt berechnet.

Um einen spektral möglichst breiten Messbereich zu erzielen, werden für jedes zu untersuchende Material jeweils mehrere Wellenleiterstrukturen, mit spektral verschobenen Minima der Wellenleiterabsorption, untersucht. Aus der Überlagerung dieser Messungen kann so der spektrale Verlauf des Polaronabsorptionsquerschnitts, in einem relativ großen Spektralbereich bestimmt werden. Weitere Details bezüglich des Messverfahrens sind Kap. 9 sowie [36, 55] zu entnehmen.

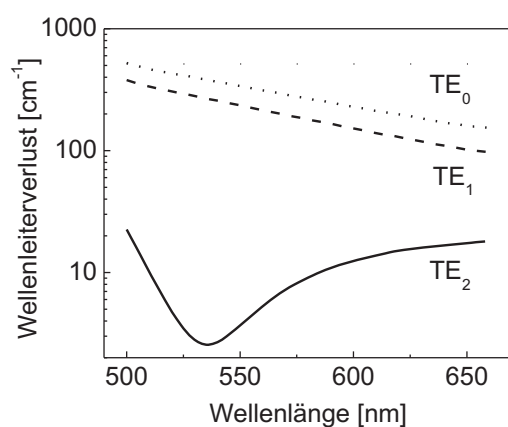


Abbildung 3.13.:  
Wellenleiterverluste der  
ausbreitungsfähigen Moden in einer  
TE<sub>2</sub>-Struktur. Dargestellt ist  
Simulation für ein Bauelement mit  
zwei ITO-Kontakten und S-TAD in  
Zentrum. Die Struktur wurde in  
Kap. 9 zur Bestimmung der  
Polaronabsorption verwendet.

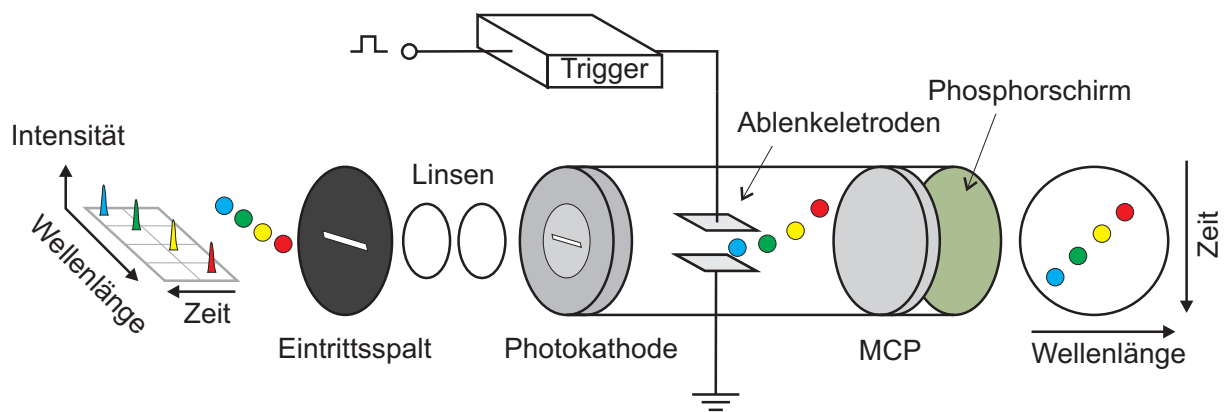


Abbildung 3.14.: Schematischer Aufbau der Streak-Kamera [81].

### 3.3.3. Zeitaufgelöste Messung mittels Streak-Kamera

Das verwendete Streak-Kamera-System der Firma Hamamatsu (C4334) ermöglicht die zeitlich und spektral aufgelöste Messung der Intensität eines optischen Messsignals. Das Messsignal wird zunächst über eine Polymerfaser in einen Polychromator eingekoppelt und dort spektral aufgeweitet. Das eingekoppelte Licht trifft dabei auf eine Spaltblende und wird anschließend durch ein achromatisches Linsensystem ins Unendliche abgebildet. Die spektrale Aufspaltung des parallelisierten Lichtes erfolgt an einem der drei wählbaren Beugungsgitter. Je nach verwendetem Gitter kann dabei eine spektrale Auflösung von 0,018 nm, 0,076 nm oder 0,14 nm erreicht werden.

Nach der spektralen Aufweitung gelangt das Licht in die Streak-Röhre, wo die zeitliche Auflösung realisiert wird. Der schematische Aufbau der Streak-Kamera ist in Abb. 3.14 dargestellt. Das optische Signal trifft zunächst über einen Eintrittsspalt und weitere Linsen auf eine Photokathode und löst dort proportional zur Intensität Elektronen aus. Die so erzeugten Elektronen werden in einer Braunschen Röhre beschleunigt und durch zwei Plattenelektroden abgelenkt. Die Spannung der Ablenkelektroden wird über ein externes Triggersignal mit dem Messsignal synchronisiert. Das System ermöglicht eine Zeitauflösung von bis zu 2,1 ps. Anschließend wird das Signal in einer Mikrokanalplatte (engl. Micro Channel Plate, kurz: MCP) verstärkt, indem die eintreffenden Elektronen durch Sekundärelektronenemission um bis zu  $10^4$  vervielfacht werden. Nach der Verstärkung treffen die Elektronen auf einen Phosphorschirm, durch dessen Emission die zeitliche und spektrale Intensitätsverteilung des optischen Messsignals sichtbar wird. Die Photonverteilung auf dem Phosphorschirm wird durch eine CCD-Kamera digitalisiert und auf einen Computer übertragen, auf dem die Auswertung der Messdaten erfolgt.

## 4. Verstärkermaterialien und Laserstrukturen

In diesem Kapitel werden zwei besonders effiziente Polymer-Polymer bzw. Polymer-Kleines-Molekül Materialsysteme vorgestellt. Das Polymer-Polymer-Materialsystem besteht dabei aus den Materialien Poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzol [2,1,3] thiadiazol-4,8-diyl)] (F8BT) und dem Emitter Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)]-1,4-phenylen-vinylen (MEH-PPV). Die Matrix des Polymer-Kleines-Molekül-Systems bildet ein in der Arbeitsgruppe um U. Scherf entwickeltes Poly(9,9 $\text{\AA}$ -dioctylfluoren) (PFO) mit 12% statistischer innerkettigen 6,6 $\text{\AA}$ -(2,2 $\text{\AA}$ -Octyloxy-1,1 $\text{\AA}$ -bianphthalen) Binaphthyl Spacer-Gruppen (BN-PFO) [82]. Dieses Polymer wird mit dem Laserfarbstoff 1,4-Bis(2-(4-(N,N-di(p-toyl)amino)phenyl)vinylbenzen (DPAVB) dotiert. In beiden Systemen bewirkt ein effizienter Förster-Energie-transfer vom Matrixpolymer auf den Dotanden eine große Stokesverschiebung und führt zu einer sehr geringen Eigenabsorption im Spektralbereich des optischen Gewinns. Mittels Schleuderbeschichtung können zudem qualitativ hochwertige Dünnschichten hergestellt werden, was zu geringen Streuverlusten führt. Zusätzlich zur geringen Eigenabsorption weisen beide Gast-Wirt-Systeme einen hohen Wirkungsquerschnitt für den optischen Gewinn auf. Aufgrund dieser Eigenschaften ist es möglich, extrem niederschwellige DFB-Laserstrukturen mit beiden Materialsystemen zu realisieren. Diese lassen sich bereits mit der geringen Leistung einer kostengünstigen GaN-Laserdiode zur Laseremission anregen und sind daher für praktische Anwendungen besonders interessant. Die vorgestellten Materialsysteme werden in den nachfolgenden Kapiteln weitergehend untersucht und es wird dabei auf die hier vorgestellten Messergebnisse zurückgegriffen.

Im Anschluss an die Vorstellung der beiden Materialsysteme folgt ein Exkurs über elastisch verstimmbare DFB-Laser. Bei diesen Laserstrukturen bildet ein elastisches Substrat auf PDMS Basis die Grundlage des Bauelements. In dieses Substrat wird, durch Abformung sowie durch Selbstorganisation, eine DFB-Resonatorstruktur eingebracht. Unter Verwendung des sehr effizienten Materialsystems F8BT/MEH-PPV als Emitttermaterial wird sogar mit den selbstorganisierten Gittern eine relativ geringe Laserschwelle erreicht. Diese elastischen Laserbauelemente lassen sich durch mechanische Dehnung in der Laserwellenlänge verstimmen.

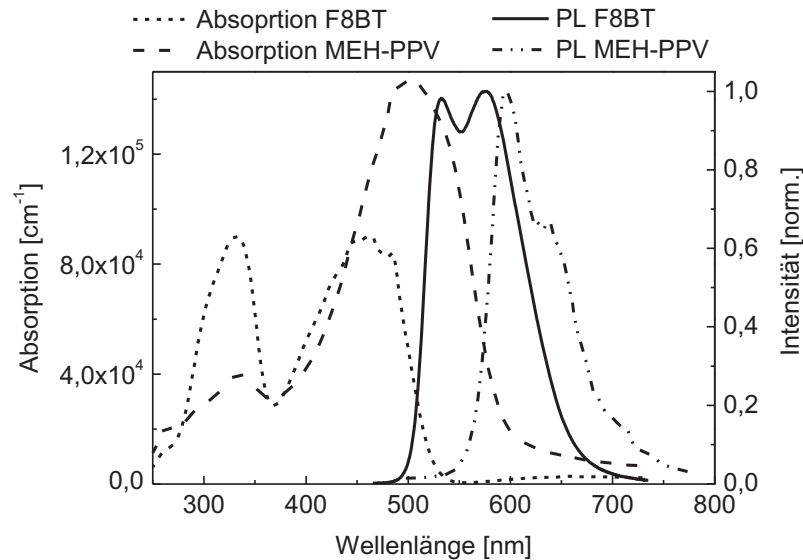


Abbildung 4.1.: Materialabsorption und Photolumineszenz (PL) von F8BT und MEH-PPV.

#### 4.1. Optischer Gewinn und Lasertätigkeit in F8BT/MEH-PPV

Das Materialsystem F8BT/MEH-PPV basiert auf zwei Polymeren, welche beide bereits in reiner Form optischen Gewinn bzw. ASE gezeigt haben [17, 83, 84]. Durch eine Dotierung dieser beiden Polymere ineinander kann, aufgrund der Emissions- und Absorptionscharakteristika der beiden Polymere, ein effizienter Förster-Energietransfer vom Wirt- auf das Gast-Polymer stattfinden (siehe Abb.4.1). Aus dem Überlapp der Emission von F8BT und der Absorption von MEH-PPV ergibt sich ein großer Försterradius von  $R_0 = 37 \text{ \AA}$ . Durch die Dotierung der beiden Polymere wird die Stokesverschiebung der Emission gegenüber der Absorption deutlich erhöht. Dies führt, wie im Folgenden gezeigt, zu einer deutlichen Verbesserung der optischen Gewinneigenschaften und zu einer Reduzierung der Laserschwelle.

Alle in diesem Abschnitt untersuchten Proben wurden durch Schleuderbeschichtung aus Chlorbezol bzw. Toluol für reines F8BT (zur Verbesserung der Schichtqualität) hergestellt. Zur Untersuchung der Photolumineszenz wurden Siliziumsubstrate mit nativem Oxid verwendet. Alle organischen Schichten wurden in einer Schichtdicke von ca. 200 nm aufgebracht. Die verwendeten Polymere wurden von Sigma Aldrich bezogen.

Abb. 4.2 zeigt die Photolumineszenzspektren von reinem F8BT und F8BT/MEH-PPV in verschiedenen Dotierkonzentrationen. Bei einer geringen Dotierkonzentration von 3 % bzw. 5 % ist ein deutliches Mitleuchten der F8BT-Matrix, anhand des Emissionspeaks bei

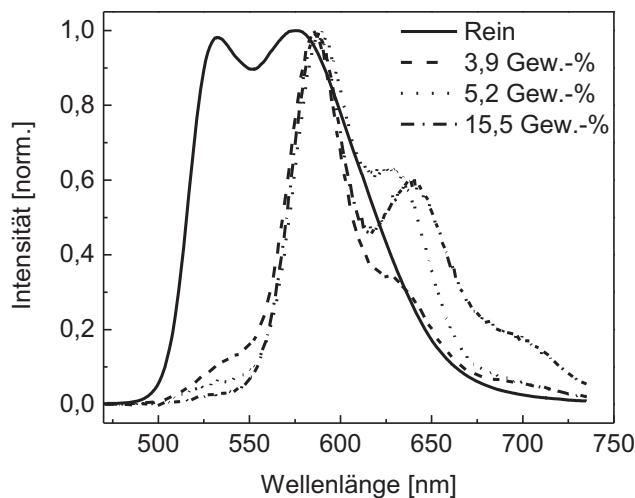


Abbildung 4.2.:  
Photolumineszenzspektrum des  
Gast-Wirt-Systems  
F8BT/MEH-PPV für  
unterschiedliche MEH-PPV Anteile.

530 nm, zu erkennen. Erst bei einer hohen MEH-PPV Konzentration von etwa 15,5 Gew.-% ähnelt die Emission des Gast-Wirt-Systems der Emission des reinen MEH-PPV und die Emission der Matrix ist minimal. Weiterhin besitzt die Emissionscharakteristik des MEH-PPV drei Intensitätsmaxima, welche auf der Emission aus unterschiedlichen Farbzentren beruhen [85]. Die relativ lange Singulettlebensdauer von 3 ns für F8BT Exzitonen, im Vergleich zu 200 ps im MEH-PPV, führt zu einer langsameren Transferrate des Energieübertrages von Wirt auf den Gast und ist möglicherweise mitverantwortlich für den hohen notwendigen MEH-PPV-Anteil [86].

In Abb. 4.3 ist das optische Gewinnspektrum von reinem F8BT dargestellt. Unter starker optischer Anregung zeigt das reine Material einen optischen Materialgewinn von ca.  $90 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Anregungsenergiedichte von  $89 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Die Eigenabsorption wird, unter der Zuhilfenahme eines linearen Fits, erst ab einer Energiedichte zwischen  $10 - 20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  übertroffen. Das hier verwendete MEH-PPV zeigte in reiner Form, bis zu einer Anregungsenergiedichte von  $95 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ , keinen positiven Gewinn. Ursache hierfür ist die starke Eigenabsorption sowie eine mäßige Schichtqualität der reinen MEH-PPV Schichten (vor allem durch die schlechte Löslichkeit bedingt).

Das Gast-Wirt-System mit einer optimierten Dotierkonzentration von 16 Gew.-% weist hingegen weitaus bessere optische Verstärkungseigenschaften auf. Ein positiver Gewinn wird bereits bei ca.  $1,5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  erreicht und ein Gewinn von  $90 \text{ cm}^{-1}$  schon bei  $5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  (siehe Abb. 4.4).

Der Anstieg des Materialgewinns über der Anregungsenergiedichte ist in Abb. 4.5 für das reine F8BT und das optimierte Gast-Wirt-System dargestellt. Durch Verwendung eines

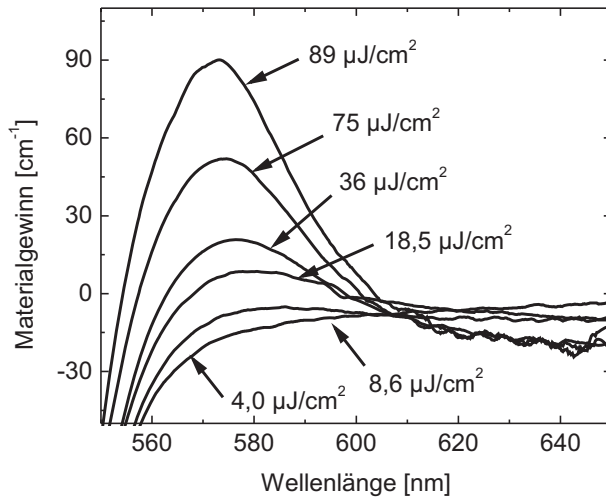


Abbildung 4.3.: Optisches Materialgewinnspektrum von F8BT.

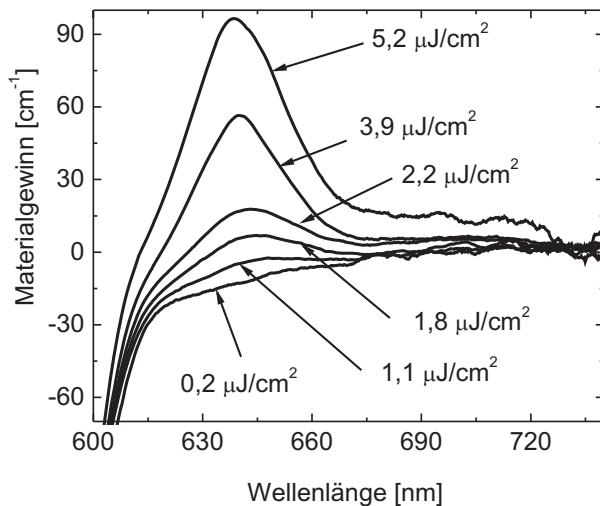


Abbildung 4.4.: Materialgewinnspektrum von F8BT/MEH-PPV mit einer optimierten Dotierkonzentration von 16 Gew.-% MEH-PPV für geringe Anregungsenergie-dichten.

linearen Fits ergibt sich für das reine F8BT ein Anstieg des Materialgewinns von nur  $1,1 \text{ (cm}^{-1}\text{)}/(\mu\text{J/cm}^2)$ . Das Gast-Wirt-System bietet hingegen einen Anstieg von  $24,7 \text{ (cm}^{-1}\text{)}/(\mu\text{J/cm}^2)$ . Unter Berücksichtigung des Singulettzerfalls während der Anregung (siehe Kap. 7) ergibt sich für das Gast-Wirt-System ein sehr hoher Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission von  $\sigma_{st} = 1,0 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ .

Die Unterschiede in der Schwellenenergie-dichte spiegeln sich auch in der Laserschwelle der korrespondierenden DFB-Laserstrukturen zweiter Ordnung wieder (siehe Abb. 4.6). Für alle Laserbauelemente wurden identische DFB-Resonatoren verwendet, die sich nur in der Gitterperiode unterscheiden. Die Resonatoren wurden dabei mittels Elektronenstrahlolithografie

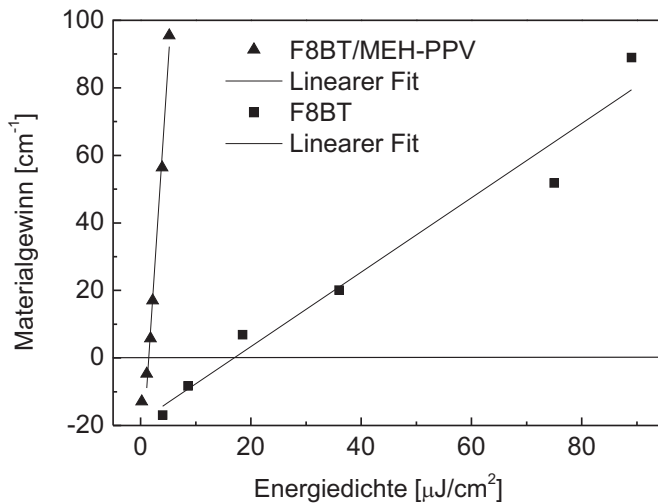


Abbildung 4.5.: Anstieg des Materialgewinns in F8BT/MEH-PPV (16 Gew.-% MEH-PPV) und reinem F8BT über der Anregungsenergie. Der Materialgewinn ist für eine Wellenlänge von 574 nm für F8BT und von 640 nm für F8BT/MEH-PPV dargestellt.

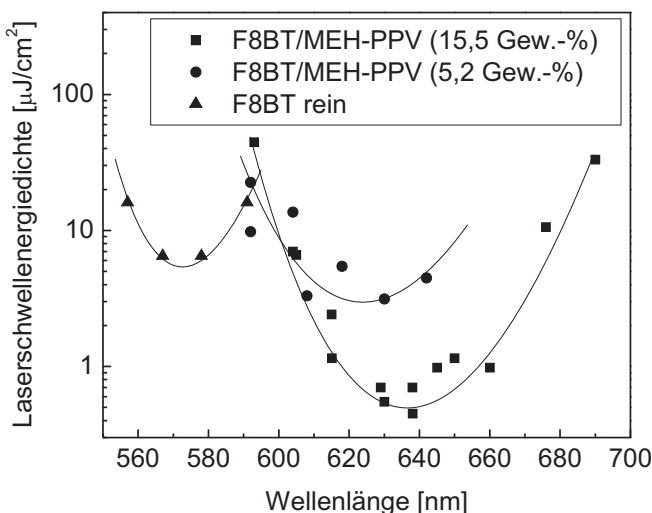


Abbildung 4.6.: Laserschwelligkeiten für DFB-Laserstrukturen zweiter Ordnung basierend auf reinem F8BT und F8BT/MEH-PPV (5,2 und 15,5 Gew.-% MEH-PPV).

mit einer Modulationstiefe von 50 nm und einem Tastverhältnis von 80 : 20 (Berg : Tal) hergestellt. Als Substrat dienen mit 600 nm  $\text{SiO}_2$  beschichtete Siliziumwafer. Das Lasermaterial wird in einer Schichtdicke von 180 nm auf die DFB-Gitter durch Schleuderbeschichtung aufgebracht. Zur Bestimmung der Laserschwelle wird in allen in diesem Kapitel gezeigten Messungen ein DPSS-Laser verwendet ( $\lambda = 355$  nm, Pulslänge 700 ps, von AOT).

Für die F8BT Laser wurden Gitterperioden von 330 nm bis 360 nm in Schritten von 10 nm verwendet. Wie aus Abb. 4.6 ersichtlich ergibt sich daraus ein Durchstimmbereich von 557-591 nm mit einer minimalen Laserschwelle im Bereich von  $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Mit einer geringen

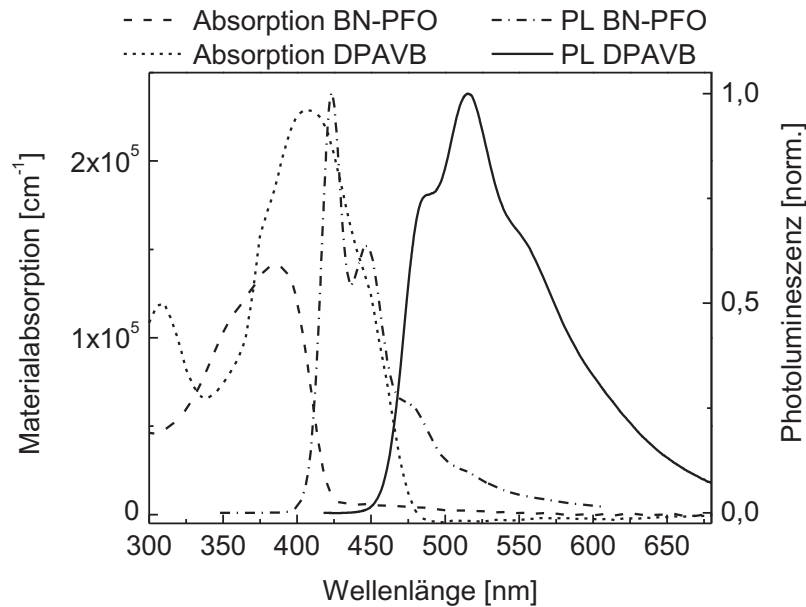


Abbildung 4.7.: Materialabsorption und Photolumineszenz (PL) von BN-PFO und DPAVB.

Zugabe von MEH-PPV (5,2 Gew.-%) kann ein Spektralbereich von 592 nm bis 642 nm mit einer Gitterperiode von 370 bis 410 nm abgedeckt werden. Die minimale Laserschwelle sinkt dabei etwa um einen Faktor zwei. Erst die optimierte Dotierungskonzentration ermöglicht extrem niedrige Schwellen unter  $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  und einen sehr großen Durchstimmbereich von etwa 100 nm ( $\lambda = 592 - 690 \text{ nm}$ ) bei einer Gitterperiode von 360 nm bis 440 nm.

## 4.2. Optischer Gewinn und Lasertätigkeit in BN-PFO/DPAVB

In diesem Abschnitt wird das Gast-Wirt-System BN-PFO/DPAVB und darauf basierende DFB-Laserstrukturen vorgestellt. Als Matrix dieses Materialsystems dient ein Polyfluoren-Derivat, welches eine spezielle Binaphthyl-Einheit besitzt, um die PFO-Einheiten voneinander zu trennen. Die Binaphthyl-Einheit behindert dabei die Ausbildung der  $\beta$ -Phase [87], was zur Entstehung einer rein amorphen Dünnschicht mit verbesserten optischen Eigenschaften führt. Als Emitter des Systems dient das kleine Molekül DPAVB aus der Stilben-Gruppe. Abb. 4.7 zeigt die Absorptions- und die Photolumineszenzspektren der oben genannten Materialien. Aufgrund des großen Überlapps der BN-PFO Photolumineszenz mit der Absorption des Emitters ist ein effizienter Förster-Energieübertrag möglich. Für dieses Materialsystem ergibt sich ein Förterradius von  $R_0 = 29 \text{ \AA}$ .

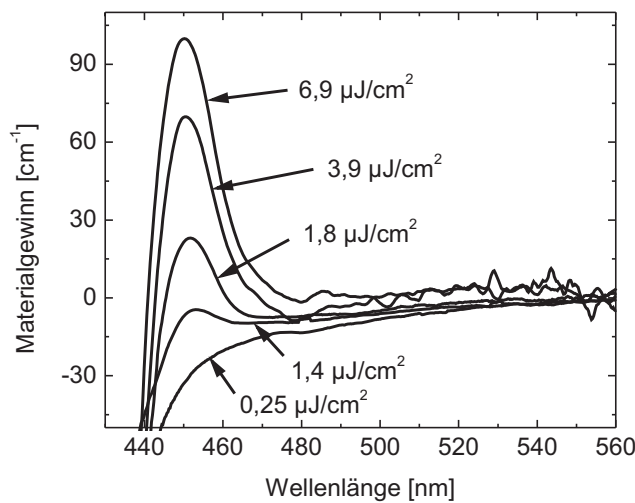


Abbildung 4.8.:  
Materialgewinnspektrum von  
BN-PFO für geringe  
Anregungsdichten.

Bereits das reine Wirtsmaterial zeigt einen hohen optischen Materialgewinn, welcher bei einer Energiedichte zwischen  $1 - 2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  die Eigenabsorption übersteigt. Abb. 4.8 zeigt das dazugehörige Gewinnspektrum, welches mit der VSL-Methode bestimmt wurde. Die zur Bestimmung des Materialgewinns verwendete Probe besteht aus 180 nm BN-PFO, welches durch Schleuderbeschichtung auf ein mit  $2 \mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  beschichtetes Siliziumsubstrat aufgebracht wurde.

Aufgrund der kurzen Abklingzeit von BN-PFO von ca.  $\tau_{sp} = 200$  ps, welche deutlich kürzer als die Abklingzeit des Emitters DPAVB mit  $\tau_{sp} = 630$  ps ist, wird das obere Laserniveau bei einer ausreichend hohen Dotierkonzentration nahezu instantan bevölkert [55]. Dieser Effekt erlaubt eine effiziente optische Verstärkung in einem sehr großen Dotierkonzentrationsbereich von 1 - 20 Gew.-% DPAVB. Ein Minimum der Laserschwelle ergibt sich bei einer DPAVB Konzentration um 4 Gew.-% [18]. Abb. 4.9 zeigt das Materialgewinnspektrum von BN-PFO/DPAVB mit der optimierten Konzentration von 4 Gew.-%. Ein positiver Gewinn wird bereits bei einer Anregungsenergiedichte um  $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  erreicht.

Der Anstieg des Materialgewinns über der Anregungsenergiedichte ist in Abb. 4.10 dargestellt. Der gezeigte Bereich geringer Anregungsenergiedichten ist für die Anregung mit anorganischen GaN-Laserdioden, wie sie in den nachfolgenden Kapiteln näher behandelt wird, besonders interessant. Durch Verwendung eines linearen Fits ergibt sich für das reine BN-PFO als auch für das optimierte Gast-Wirt-System, ein Anstieg des Materialgewinns von ca.  $20 (\text{cm}^{-1})/(\mu\text{J}/\text{cm}^2)$  (BN-PFO:  $21 (\text{cm}^{-1})/(\mu\text{J}/\text{cm}^2)$ , BN-PFO/DPAVB:  $24 (\text{cm}^{-1})/(\mu\text{J}/\text{cm}^2)$ ). Die nahezu parallel verlaufenden Fits erreichen bei einer Schwellenenergiedichte von  $0,87 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  für BN-PFO/DPAVB und  $1,45 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  für BN-PFO einen positiven Gewinn.

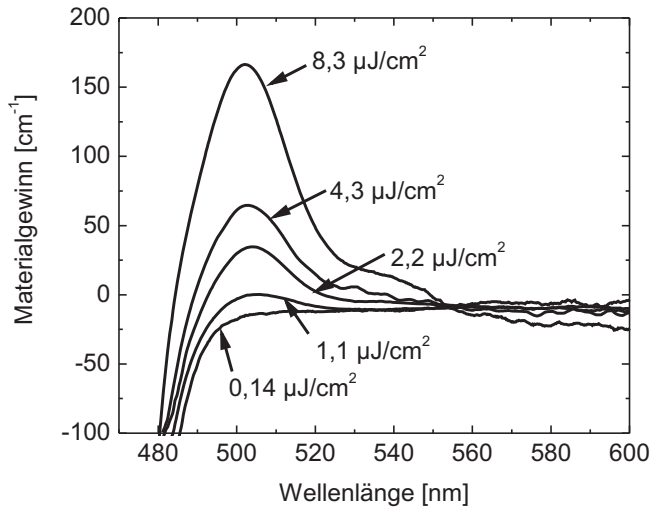


Abbildung 4.9.:  
Materialgewinnspektrum von  
BN-PFO/DPAVB mit einer  
optimierten Dotierkonzentration  
von 4 Gew.-% für geringe  
Anregungsdichten.

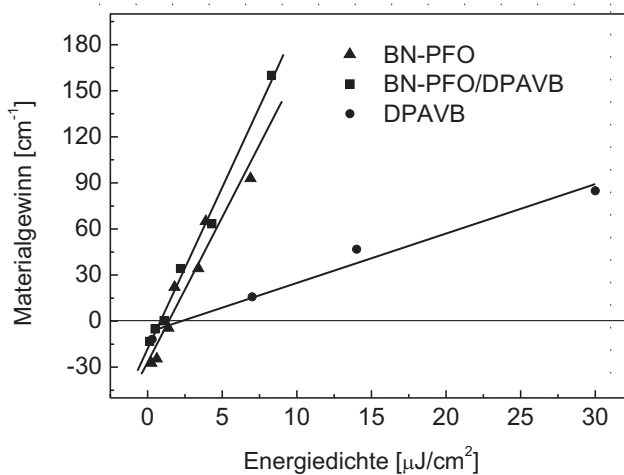


Abbildung 4.10.: Anstieg des  
Materialgewinns für BN-PFO und  
BN-PFO/DPAVB bei niedrigen  
Anregungsenergiedichten. Der  
Materialgewinn ist für eine  
Wellenlänge von 453 nm für  
BN-PFO und von 505 nm für  
BN-PFO/DPAVB dargestellt.

Aus dem Anstieg des Materialgewinns ergibt sich für BN-PFO/DPAVB ein Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission von  $\sigma_{st} = 2,4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  (untere Abschätzung unter der Annahme, dass aus jedem eingestrahnten Photon ein Singulettexziton entsteht, welches während des kurzen Anregepulses nicht zerfällt).

Die Unterschiede in der Schwellenergiedichte spiegeln sich auch in der Laserschwelle der korrespondierenden DFB-Laserstrukturen zweiter Ordnung wieder (siehe Abb. 4.11). Um die Vergleichbarkeit der Laserschwelenergiedichten zu gewährleisten, wurden für BN-PFO und BN-PFO/DPAVB identische DFB-Resonatoren verwendet, die sich nur in der Gitterperiode unterscheiden. Die Resonatoren wurden dabei im selben Arbeitsprozess mittels Elektronenstrahlolithografie mit einer Modulationstiefe von 50 nm und einem Tastverhältnis von

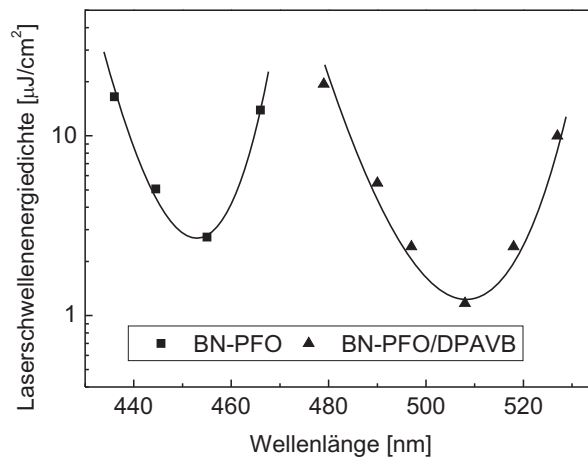


Abbildung 4.11.:

Laserschwelenergiedichten für DFB-Laserstrukturen zweiter Ordnung basierend auf reinem BN-PFO und BN-PFO/DPAVB (4 Gew.-% DPAVB).

80 : 20 (Berg : Tal) hergestellt. Das Lasermaterial wird in einer Schichtdicke von 180 nm auf die DFB-Gitter durch Schleuderbeschichtung aus Toluol aufgebracht. Für die BN-PFO Laser wurden Gitterperioden von 260 nm, 270 nm, 280 nm und 290 nm verwendet. Die BN-PFO/DPAVB DFB-Laserstrukturen zweiter Ordnung benötigen aufgrund des rotverschobenen Gewinnspektrums eine größere Gitterperiode. Laseremission wurde hier bei Gitterperiode zwischen 290 nm und 340 nm nachgewiesen.

Eine minimale Schwellenergiedichte um  $2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  für BN-PFO ergibt sich bei einer Wellenlänge von 455 nm. Das Minimum der Laserschwelle von  $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  für BN-PFO/DPAVB wird bei einer Wellenlänge von 508 nm erreicht. Der Anstieg der Laserschwelenergiedichte links und rechts des Minimums korreliert für beide Materialien gut mit den Gewinnmessungen (Abb. 4.8 und Abb. 4.9). Die in Abb. 4.11 dargestellten Laserschwellen sind zudem in guter Übereinstimmung mit früheren Publikationen [18].

### 4.3. Exkurs: Elastisch verstimmbare Laser

Die Emissionswellenlänge konventioneller organischer DFB-Laser kann durch die Wahl der Gitterperiode [35] oder durch die Beeinflussung des effektiven Brechungsindex, über die Emitterschichtdicke [88] festgelegt werden. Elastische Substrate hingegen, wie z. B. die in Kap. 3.2 vorgestellten Resonatoren auf PDMS-Basis, bieten die Möglichkeit durch einfache mechanische Dehnung die Laserwellenlänge zu verstimmen (siehe Abb. 4.12 (b)). Aufgrund der Elastizität des Materials kehrt die Emission nach dem Entspannen wieder zur Ausgangswellenlänge zurück. Durch diese Funktion wird eine Vielzahl neuer Anwendungsbereiche vorstellbar. Neben Anwendungen in der Bio-, Chemie- und Pharmatechnologie sind auch

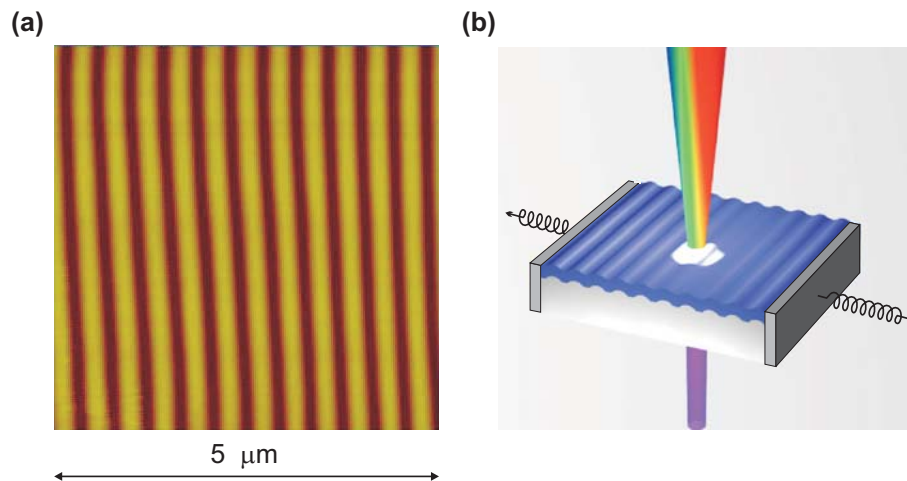


Abbildung 4.12.: (a) AFM-Aufnahme eines selbstorganisierten Gitters. (b) Schematische Darstellung eines elastisch durchstimmbaren Lasers [31].

andere Felder wie z. B. eine „optische Haut“ möglich, welche die Verformung von Objekten detektiert.

In diesem Abschnitt werden elastisch verstimmbare Laserbauelemente auf Basis von abgeformten und selbstorganisierten DFB-Resonatoren aus PDMS vorgestellt. Als Lasermaterial dient das oben vorgestellte Polymermaterialsystem F8BT/MEH-PPV in der optimierten Dotterkonzentration von 16 Gew.-% MEH-PPV, welches Laseremission in einem Bereich von 592 - 690 nm ermöglicht. Durch Schleuderbeschichtung wird das Material aus Chlorbenzollösung mit einer Schichtdicke von 120 nm auf die DFB-Resonatoren aufgebracht. Als Resonatoren werden selbstorganisierte PDMS-Gitter mit einer Gitterperiode von 420 nm und einer minimierten Defektdichte von  $n_D \approx 1,2 \times 10^4 \text{ mm}^2$  verwendet. Abb. 4.12 (a) zeigt eine Rasterkraftmikroskopaufnahme eines solchen selbstorganisierten Gitters. Weiterhin werden PDMS Gitter untersucht, welche von  $\text{SiO}_2$ -Referenzgittern (durch Elektronenstrahlolithografie hergestellt) einer Periode von 380 - 420 nm und einer Gittertiefe von 50 nm abgeformt wurden. Weiterführende Informationen zur Gitterherstellung sind in Abschnitt 3.2 sowie in [31, 70] zu finden.

Die Lasersubstrate werden mit der Gitterseite nach unten in einer Halterung befestigt, welche eine Dehnung entlang einer Achse ermöglicht. Zudem wird die Probenkammer der Halterung mit Stickstoff gespült, um eine Degradation während der Messung zu verhindern. Die Laser werden durch das PDMS Substrat hindurch mit einem kurzpulsigen (700 ps Pulslänge) gütegeschalteten frequenzverdreifachten DPSS-Laser von AOT mit einer Emissionswellenlänge von  $\lambda = 355 \text{ nm}$  und einer Wiederholrate von 500 Hz angeregt. Der Pumpelaser wird mit einer

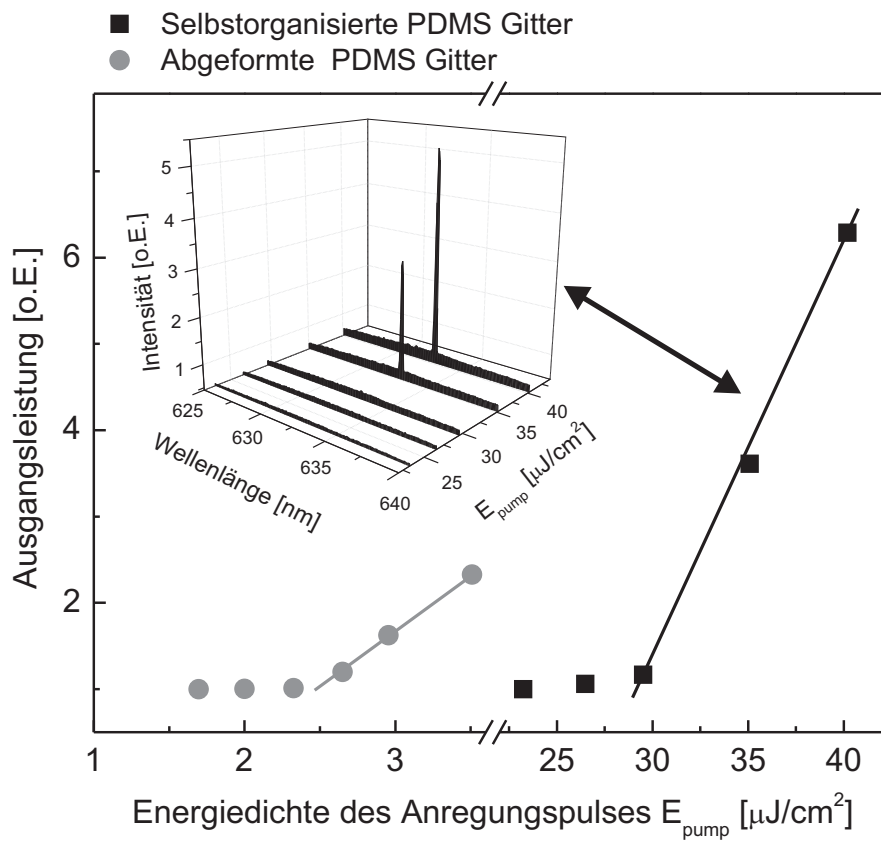


Abbildung 4.13.: Ausgangsleistung der organischen Laser auf den selbstorganisierten und den abgeformten Gittern als Funktion der Anregungspuls-Energiedichte. Der Einsatz zeigt die dazugehörigen Spektren des Lasers auf dem selbstorganisierten Gitter.

Spotgröße von ca.  $0,038 \text{ mm}^2$  auf die Probe fokussiert. Die Emission der organischen Laser wird durch einen Triax 320 Monochromator (Gitter mit 1200 Linien/mm, Jobin Yvon) spektral aufgespalten und mit einer stickstoffgekühlten CCD-Kamera detektiert. Die spektrale Auflösung des Spektrometers beträgt  $1,8 \text{ \AA}$ .

Abb. 4.13 (Einsatz) zeigt ein typisches Emissionsspektrum eines organischen Lasers auf selbstorganisierten Gittern. Die spektrale Bandbreite ist dabei kleiner als die Messauflösung des Spektrometers. Die Ausgangsleistung des organischen Lasers gegenüber der Pumpenergiedichte ist durch die schwarze Kurve in Abb. 4.13 dargestellt. Aus dem Anstieg der Laseremission ergibt sich eine typische Schwellenenergiedichte von  $28 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  für die selbstorganisierten Gitter. Die niedrigste gemessene Schwelle betrug dabei nur  $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  an besonders guten Substratpositionen. Die abgeformten Gitter zeigten erwartungsgemäß eine deutlich niedrigere Laserschwelle von typischerweise  $2,5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ , welche nahe an der

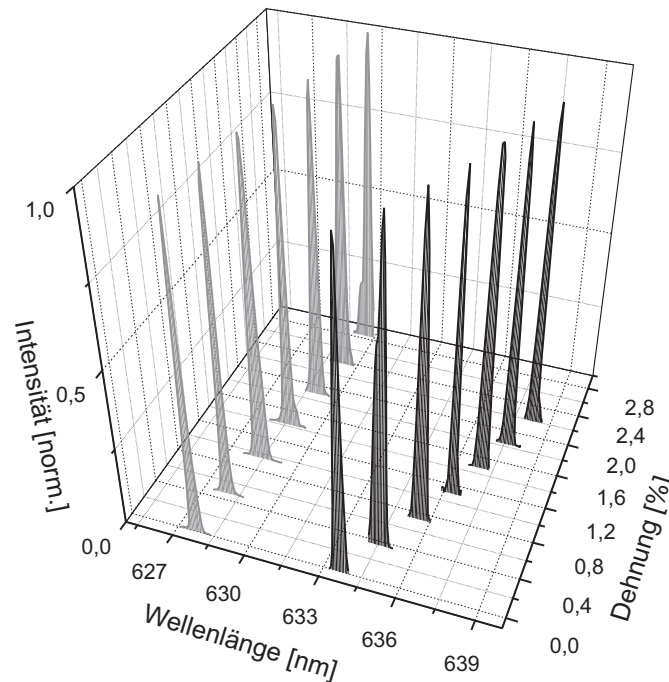


Abbildung 4.14.: Durch Dehnung des PDMS Substrates verursachte Änderung der Emissionswellenlänge der abgeformten und der selbstorganisierten DFB-Laser.

Laserswellenenergiedichte der  $\text{SiO}_2$ -Referenzgitter liegt (siehe Abb. 4.6). Die erhöhte Laserswellenenergiedichte der selbstorganisierten Gitter wird hauptsächlich durch die trotz Optimierungen immer noch vorhandenen Gitterdefekte hervorgerufen. Untersuchungen an selbstorganisierten Gittern mit einer größeren Dislokationsanzahl zeigten einen massiven Anstieg der Laserschwelle.

Die organischen Laser wurden mechanisch bis zu 10 % gedehnt. Abb. 4.14 zeigt, wie sich die Emissionswellenlänge der organischen Laser unter Einwirkung der Dehnung verändert. Das selbstorganisierte Gitter kann kontinuierlich von 633,6 nm bis 638,3 nm (4,7 nm) durch Dehnung um 2,2 % verstimmt werden. Der Laser auf dem abgeformten Gitter verstimmt sich kontinuierlich von 627,7 nm auf 629,7 nm (2,0 nm) bei Dehnung um 2,84 %. Beim Entspannen der Laser kehrt die Emissionswellenlänge in beiden Fällen zur Ausgangswellenlänge zurück, der Prozess ist komplett reversibel. Eine größere Dehnung der Substrate bis zu 10 % führt nicht zu einer irreversiblen Zerstörung, es treten jedoch Sprünge in der Emissionswellenlänge auf. Nach einem Sprung der Emissionswellenlänge ist die Laseremission wieder kontinuierlich verstimmbar (bis ca. 3 % zusätzlicher Dehnung), anschließend tritt ein weiterer Sprung auf.

Dieser Effekt wurde für beide Gittertypen beobachtet. Die Sprünge können dabei nicht durch Dislokationen der Gitter verursacht werden, da sie sowohl bei den selbstorganisierten, als auch bei dem nahezu perfekten abgeformten Gittern auftreten. Eine wahrscheinliche Ursache ist die schlechte Adhäsion des Lasermaterials auf dem Substrat. An dieser Stelle sind weitere Untersuchungen und Optimierung notwendig. Bei der maximal möglichen Dehnung von 10 % konnte ein Anstieg der Laserschwel­lenenergie­dichte um einen Faktor von ca. 5 beobachtet werden. Aus der maximalen Dehnung ergibt sich ein Durchstimm­bereich von über 20 nm.

Die Verstimmung des organischen Lasers ist 65 % kleiner als aufgrund der mechanischen Dehnung des Gitters zu erwarten war. Noch ausgeprägter ist diese Beobachtung an den Lasern auf den abgeformten Gittern. Die geringere Verstimmung der Laser wird durch zwei Effekte verursacht. Die Dispersion des organischen Lasermaterials führt zu einem kleineren effektiven Brechungsindex  $n_{eff}$  des Wellenleiters hin zu längeren Wellenlängen. Der verringerte effektive Brechungsindex wirkt daher der Vergrößerung der Gitterperiode entgegen und reduziert die Verschiebung der Laserwellenlänge. Eine weitere Ursache liegt in der Verringerung der Schichtdicke des Wellenleiters aufgrund der mechanischen Dehnung. Dieser Effekt führt ebenfalls zu einem kleineren  $n_{eff}$ . Aus den unten vorgestellten Berechnungen ergibt sich eine Reduzierung der Durchstimmung von 27 % aufgrund der Dispersion. Die Reduzierung der Schichtdicke trägt mit weiteren 15 % bei.

### Abschätzung der Verstimmung als Funktion der mechanischen Dehnung

Da die Gitteramplitude  $A$  deutlich kleiner als die Gitterperiode  $\Lambda$  ist ( $A \ll \Lambda$ ), kann die Resonatorstruktur vereinfacht als planarer Wellenleiter beschrieben werden. In Abb.4.15 (a) sind das Profil des Brechungsindex der Laserstruktur und die Intensitätsverteilung der  $TE_0$ -Mode dargestellt. Zur Vereinfachung wurde die dünne oxidierte PDMS-Oberfläche (bestehend aus  $SiO_2$  mit  $n = 1,46$ ) vernachlässigt und nur mit dem PDMS-Substrat des Indexes  $n = 1,42$  gerechnet. Die Dispersion des PDMS ist im roten Spektralbereich sehr gering [89] und wurde daher ebenfalls in der Wellenleitersimulation vernachlässigt. Der Brechungsindex des verstärkenden Materials wurde nach [90, 91] durch lineare Interpolation bestimmt. Die Dispersion des verstärkenden Materials von  $dn/d\lambda = -8,7 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$  bei  $\lambda = 635 \text{ nm}$  dominiert die Dispersion der Gesamtstruktur  $dn_{eff}/d\lambda$ . Ohne Dehnung besitzt der Wellenleiter den effektiven Index von  $n_{eff,0}$  und der Laser emittiert bei  $\lambda_0 = n_{eff,0} \times \Lambda$ . Für kleine Änderungen der Wellenlänge wird der effektive Index linear approximiert ( $n_{eff}(\lambda) = n_{eff,0} + \frac{dn_{eff}}{d\lambda}(\lambda - \lambda_0)$ ). Die Emissionswellenlänge unter Einwirkung der Dehnung  $\epsilon$  wird unter Verwendung der Iteration  $\lambda_n = n_{eff}(\lambda_{n-1})\Lambda(1 + \epsilon)$  berechnet. Ohne Dispersion würde  $\lambda_1$  re-

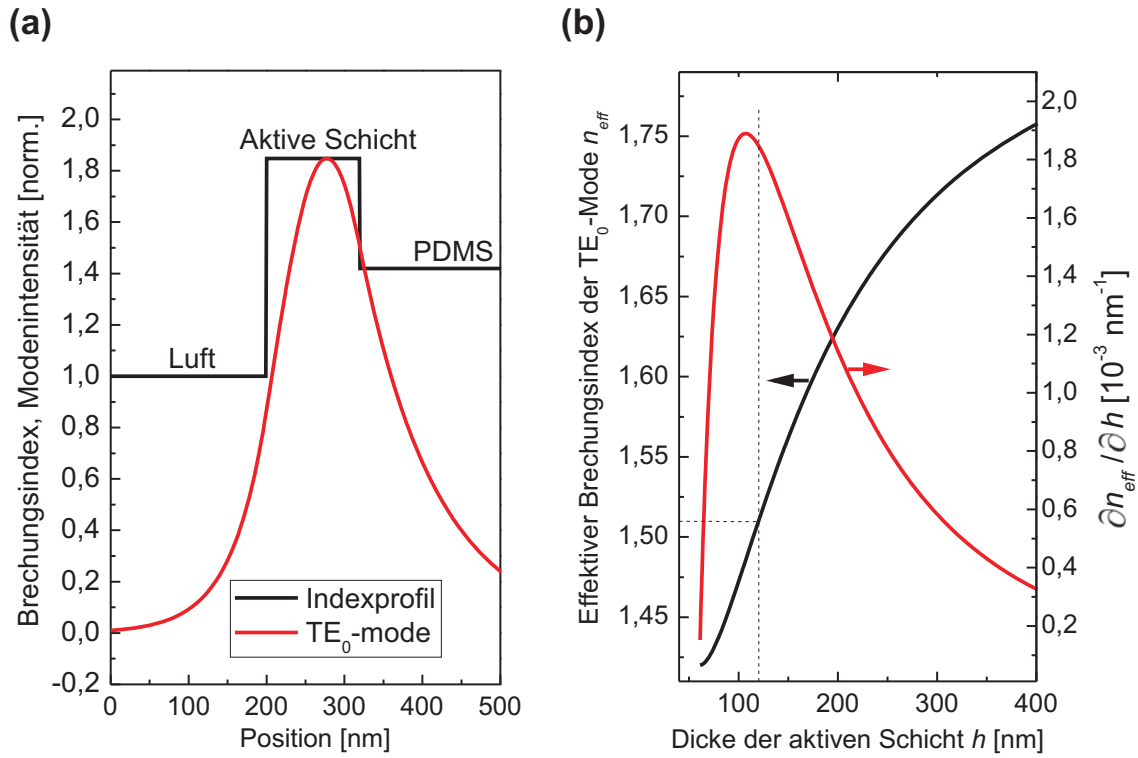


Abbildung 4.15.: (a) Profil des Brechungsindex und Modenintensität der TE<sub>0</sub>-Mode. (b) Der effektive Brechungsindex  $n_{eff}$  als Funktion der Dicke der aktiven Schicht und die Ableitung dieser Funktion.

sultieren, mit Dispersion ergibt sich hingegen die Laserwellenlänge zu  $\lambda_{\infty}$ . Die Reduzierung der Verstimmung aufgrund der Dispersion ergibt sich daraus für kleine Dehnungen zu:

$$\frac{\lambda_1 - \lambda_{\infty}}{\lambda_1 - \lambda_0} = \lambda \frac{dn_{eff}}{d\lambda} (1 + \epsilon) / (\Lambda \frac{dn_{eff}}{d\lambda} (1 + \epsilon) - 1) \approx 0,27. \quad (4.1)$$

Die Dehnung des Wellenleiters verringert auch dessen Höhe  $h$ . Um den Einfluss der Höhenänderung zu quantifizieren wird  $n_{eff}(h)$  des Wellenleiters berechnet und anschließend nach  $dn_{eff}/dh$  differenziert. Beide Funktionen sind in Abb. 4.15 (b) dargestellt. Aus der Laserwellenlänge von  $\lambda = 635$  nm des in Abb. 4.13 gezeigten Lasers und der Gitterperiode von  $\Lambda = 420$  nm ergibt sich ein effektiver Brechungsindex von  $n_{eff} = 1,51$ , welcher mit einer Schichtdicke von 120 nm korrespondiert. Daraus ergibt sich  $dn_{eff}/dh = 1,8 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  (siehe Abb. 4.15 (b)). Unter der Annahme, dass die organische Schicht nur in eine Richtung gedehnt wird und dass ihr Volumen konstant bleibt, ist  $h$  reziprok zur Länge  $l = l_0(1 + \epsilon)$ . Daraus ergibt sich  $dh/d\epsilon = -h$  für kleine  $\epsilon$ . Wie oben wird nun die Verstimmung mit und



ohne den Effekt der Schichtdickenänderung berechnet. Die Schichtdickenänderung reduziert die Verstimmung für kleine Dehnungen um:

$$\frac{\Delta\lambda(\epsilon)|_{\frac{dh}{d\epsilon}=0} - \Delta\lambda(\epsilon)|_{\frac{dh}{d\epsilon}=-h}}{\Delta\lambda(\epsilon)|_{\frac{dh}{d\epsilon}=0}} = -\frac{dn_{eff}}{dh} \frac{dh}{d\epsilon} (1 + \epsilon) \frac{1}{n_{eff,0}} \approx 0,15. \quad (4.2)$$

Die oben vorgestellten Berechnungen erklären die geringere Verstimmung der Laser auf den selbstorganisierten Gittern von 65 % sehr gut (insgesamt ergibt sich aus der Berechnung  $(1 - 0,27) \times (1 - 0,15) = 0,62$  entsprechend 62 %). Die deutlich geringere Durchstimmbarkeit der abgeformten Gitter (89 % kleiner als erwartet) wird nicht vollständig ersichtlich. Die selbstorganisierten Gitter besitzen eine Amplitude von  $\Lambda = 25$  nm, die abgeformten Gitter von  $\Lambda = 50$  nm. Mit steigender Amplitude wird die dem Modell zugrunde liegende Annahme weniger zutreffend, welches die schlechtere Voraussage bei den abgeformten Gittern erklärt. Für große Amplituden muss die Änderung der Gittermodulation mit berücksichtigt werden, was den Absolutwert von  $dh/d\epsilon$  erhöht und somit die Verstimmung weiter reduziert. Zur vollständigen Beschreibung dieses Phänomens ist eine dreidimensionale Wellenleitersimulation notwendig, die aber an dieser Stelle nicht durchgeführt werden kann. Aus den oben vorgestellten Berechnungen wird jedoch ersichtlich, dass zum Erreichen einer maximalen Durchstimmbarkeit eine geringe Gitteramplitude und ein aktives Material mit einem hohen Brechungsindex sowie einer geringen Dispersion vorteilhaft sind.

## 5. Optische Eigenschaften von Triplettexzitonen

Bereits kurz nach den ersten Berichten über Lasertätigkeit in organischen Farbstoffen im Jahr 1966 [2–4] beobachtete Sorokin et al. [92, 93], dass die Pulse eines Farbstofflasers, welcher mit einer Blitzlampe gepumpt wurde, deutlich kürzer waren als der Blitzlampenpuls. Als Ursache für diese Beobachtung stellte sich eine Ansammlung von Triplettexzitonen während der Blitzlampenanregung heraus, die zu einer spektral mit dem Gewinn überlappenden Absorption führt. Wird diese Absorption größer als der Gewinn, kommt die Laseremission zum Erliegen. Im Jahr 1970 erreichte Peterson et al. erstmals Dauerstrichbetrieb (engl. „continious wave“, kurz: cw) in einem flüssigkeitsbasierten Farbstofflaser [94]. Dies wurde möglich durch den Einsatz von molekularem Sauerstoff als Triplettquencher sowie einem kontinuierlichen Austausch der aktiven Farbstoffe im Resonator durch einen Flüssigkeitsstrom. Für organische Festkörperlaser ist dieses Konzept jedoch nicht einfach zu übernehmen und so wurden neue Methoden z. B. ein rotierendes scheibenförmiges aktives Medium vorgestellt [95]. Erstaunlicherweise wurde quasi-cw Lasertätigkeit in Poly(9,9'-dioctylfluoren) (PFO) basierten Festkörperlasern ohne jegliche Maßnahmen zur Reduzierung der Triplets erreicht [87]. Im Gegensatz zur optischen Anregung sind Triplettexzitonen bei elektrischer Anregung instantan mit Beginn der Anregung vorhanden. Durch quantenmechanische Prozesse entstehen bei der Rekombination von Elektronen und Löchern ca. dreimal so viele Triplett- wie Singulettexzitonen [42]. Aufgrund dessen wird die Triplettabsorption als eine der größten Hindernisse auf dem Weg zur organischen Laserdiode angesehen [20].

Aus dem vorherigen Abschnitt wird deutlich, dass eine genaue Kenntnis der Triplettzustände notwendig ist, um das Verhalten organischer Laser zu verstehen. Dabei sind insbesondere die Triplettabsorption (spektrale Lage und Absorptionsquerschnitt) sowie die Triplettlebensdauer wichtig. Weiterhin spielt die Triplett-Singulett Auslöschung eine wichtige Rolle. Die sehr geringe Emission von Triplettzuständen in fluoreszenten organischen Materialien erschwert deren direkte Charakterisierung jedoch erheblich. So ist es nicht verwunderlich, dass bisher kaum verlässliche und ausreichend genaue Daten vorhanden sind, welche zur Beschreibung der Dynamik von organischen Dünnschichtlasern notwendig sind [20]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher neue Messverfahren entwickelt, mit denen Triplettexzitonen genauer charakterisiert werden können. Diese ermöglichen die Untersuchung bei Raumtemperatur in einer amorphen Dünnschicht, also unter sehr praxisrelevanten Bedingungen.

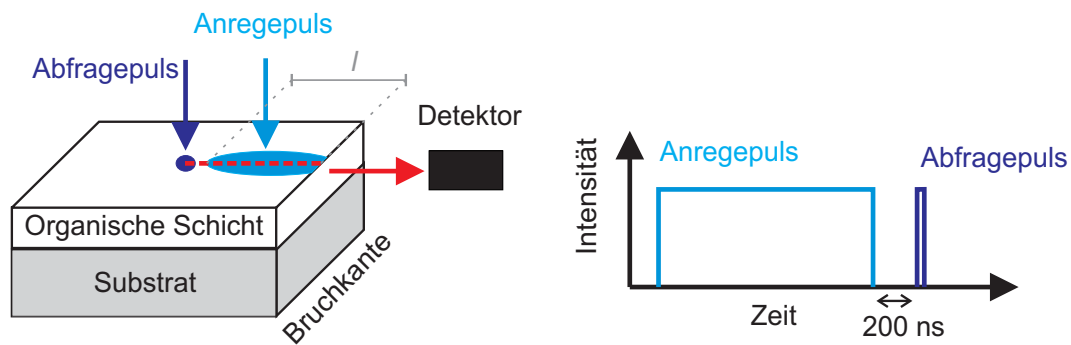


Abbildung 5.1.: Schema des Messaufbaus zur Bestimmung der Triplettabsorption.

Die Messverfahren werden im Folgenden an beispielhaften Materialsystemen F8BT/MEH-PPV vorgestellt. Die dabei gewonnenen Messergebnisse werden in Kap.7 zur Simulation der zeitlichen Dynamik von DFB-Laser herangezogen und näher interpretiert. Alle im Folgenden dargestellten Messungen erfolgten in einer stickstoffgespülten Testkammer, um Degradation und andere unerwünschte Prozesse während der Messung zu minimieren.

## 5.1. Wellenleiterbasierte Untersuchung der Triplettabsorption

Das in dieser Arbeit entwickelte Messverfahren basiert auf der Messung der Triplettabsorption in einem Wellenleiter. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus ist in Abb. 5.1 gegeben.

Die zu untersuchende organische Dünnschicht wird mit einer Dicke von etwa 180 nm auf ein Siliziumsubstrat, welches mit 2  $\mu\text{m}$  thermisch oxidiertem Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) beschichtet ist, mittels Schleuderbeschichtung oder Vakuumverdampfung aufgebracht. Der im Vergleich zum  $\text{SiO}_2$  höherbrechende organische Dünnschicht bildet dabei einen Wellenleiter aus. Die Schichtdicke des organischen Films wird, je nach Brechungsindex der Organik idealerweise so gewählt, dass nur die  $\text{TE}_0$ -Mode im gesamten zu untersuchenden Bereich ausbreitungsfähig ist.

Die Messung der Absorption erfolgt durch eine Anrege-Abfrage-Messung mittels zweier UV-Laser. Als Abfragequelle wird ein gütegeschalteter DPSS-Laser mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 355 \text{ nm}$  und einer Pulslänge von 700 ps eingesetzt. Als Anregequelle kommen hochleistungsfähige GaN-Laserdioden mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 377 \text{ nm}$ , 405 nm und 445 nm und mit einer cw-Ausgangsleistung von 250 bis 500 mW zum Einsatz. Die von Nichia Chemical zur Verfügung gestellten Laserdioden werden dabei mit einer variablen Pulslänge angesteuert. Beide Quellen werden mit einer Repetitionsrate von 2 kHz betrieben. Durch den

langen Anregepuls werden in einem definierten Bereich auf der Probe Triplettexzitonen generiert. Das eingestrahlte Licht wird dabei im organischen Material absorbiert und erzeugt Singulettexzitonen. Triplettexzitonen können aus den Singulettzuständen durch ISC [96] gebildet werden (siehe auch Kap. 2.1.1). Der Prozess ist in der folgenden Gleichung noch einmal beschrieben:



$S_0$  stellt dabei den molekularen Grundzustand,  $S_1$  den niedrigsten angeregten Zustand und  $T_1$  den niedrigsten Triplettzustand dar. Die Effizienz dieses Prozesses wird durch die Rate  $k_{ISC}$  oder die Quanteneffizienz  $\Phi = k_{ISC}\tau_S$  ( $\tau_S$  = Singulettlebensdauer) definiert. Für die im Folgenden untersuchten Polymere wurden Quanteneffizienzen von  $\Phi = 0,02$  für F8BT [86,97] und  $\Phi = 0,0125 - 0,025$  für MEH-PPV [38,39] publiziert. Das im Kap. 6 untersuchte archetypische kleine Molekül Tris(8-hydroxy-chinolato)-Aluminium ( $Alq_3$ ) zeigte Quanteneffizienzen von  $\Phi = 0,12 - 0,25$  [40,41].

Während der Anregung akkumulieren die langlebigen Triplettzustände, wohingegen die Singulettzustände relativ schnell zerfallen [40,86]. Wie später gezeigt wird, können Triplettichten in einer Größenordnung von  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , durch Anregepulslängen im Mikrosekundenbereich, erzeugt werden. Vergleichbare Dichten werden typischerweise auch in OLEDs erreicht [98], obwohl Triplettzustände dort sehr effizient durch die Rekombination von Ladungsträgern gebildet werden und nicht über den ineffizienten Prozess des ISC.

Dem Anregepuls folgt mit einer zeitlichen Verzögerung von 200 ns ein sehr kurzer Abfragepuls. Dieser trifft örtlich getrennt vom Anregepuls auf die Probe. Ein Teil des vom Abfragepuls generierten Lichtes wird dabei im Wellenleiter geführt und läuft durch den Bereich der Probe, in dem zuvor Triplett erzeugt wurden. Das geführte Licht kann auf seinem Weg von einem Triplettexziton ( $T_1$ ) absorbiert werden und dieses so in einen höheren Zustand ( $T_n$ ) anregen. Anschließend erfolgt die nichtstrahlend Relaxation in das  $T_1$  Niveau (siehe Gl. 5.2). Der Triplettabsorptionsquerschnitt wird dabei durch  $\sigma_T$  dargestellt.



Das im Wellenleiter geführte Licht tritt schließlich an der Probenkante aus und wird detektiert. Die Intensität der vom Abfragepuls generierten Kantenemission ist somit abhängig von der Triplettabsorption im Wellenleiter. Um die Emission, welche vom Anrege- und vom Abfragepuls generiert wird, getrennt zu betrachten, wird die Kantenemission zeitaufgelöst gemessen. Zur Detektion wird eine Streak-Kamera (Hamamatsu C4334) eingesetzt, welche

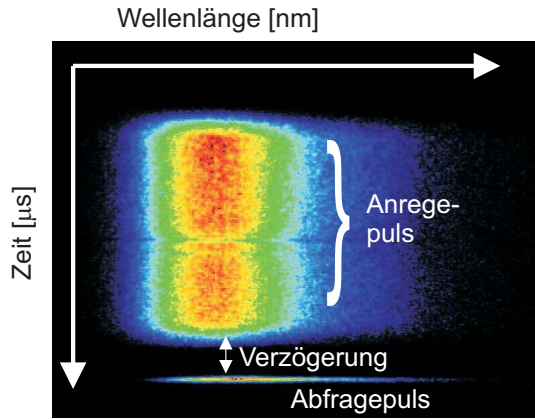


Abbildung 5.2.: Spektral und zeitlich aufgelöste Kantenemission, gemessen mit der Streak-Kamera.

zeitliche und spektrale Auflösung ermöglicht. Abb. 5.2 zeigt ein typisches Streak-Kamera-Bild der Kantenemission. Deutlich sind hierbei der Anregepuls und der Abfragepuls getrennt voneinander, zu erkennen. Die Zeitverzögerung von 200 ns garantiert hierbei, dass die Emission des Anregepulses komplett abgeklungen ist, wenn der Abfragepuls eintrifft. Die Intensität des Abfragepulses somit nicht von der Emission des Anregepulses beeinflusst.

Die zusätzliche triplettbedingte Materialabsorption ( $\alpha_T$ ) kann schließlich aus dem Verhältnis der Kantenemission mit ( $I$ ) und ohne Anregungspuls ( $I_0$ ) berechnet werden (Gl.5.3). Zusätzlich ist dazu eine Wellenleitersimulation des Überlapps der  $TE_0$ -Mode mit der organischen Testschicht (Füllfaktor  $\Gamma$ ) notwendig (siehe Kap. 2.2.2).

$$\alpha_T = \frac{-\ln(\frac{I}{I_0})}{l \times \Gamma}. \quad (5.3)$$

Ein besonderer Vorteil der Wellenleitermessung ist die große effektive Länge  $l$  des Wellenleiters (siehe Abb.5.1) im Millimeterbereich, wodurch eine sehr hohe Messempfindlichkeit erreicht wird. Es können so Materialabsorptionsänderungen kleiner als  $1 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden.

Der verwendete Messaufbau ist in Abb. 5.3 noch einmal schematisch dargestellt. Die Streak-Kamera, der Abfragelaser ( $\text{Nd:YVO}_4$ ), ein Delay-Generator (Tabor, Modell 8600) sowie ein Oszilloskop (Tektronics DSA601A) werden synchron von der Triggereinheit (Hamamatsu Trigger Unit C4792) angesteuert. Die Laserdiode des Anregepulses wird durch den Puls-Generator (Agilent 8114A) angesteuert, welcher über den Delay-Generator getriggert wird. Mit dem Delay-Generator kann das Triggersignal um eine variable Zeit verzögert werden und so der Anregepuls gegenüber dem Abfragepuls zeitlich verschoben werden. Mit einer Verzögerungszeit etwas kleiner als die inverse Repetitionsrate kann der Anregepuls zeitlich knapp vor dem Abfragepuls platziert werden. Auf dem Oszilloskop wird der Abfragelaser über die Photodiode sowie der Strom und die Spannung an der Anagediode kontrolliert.

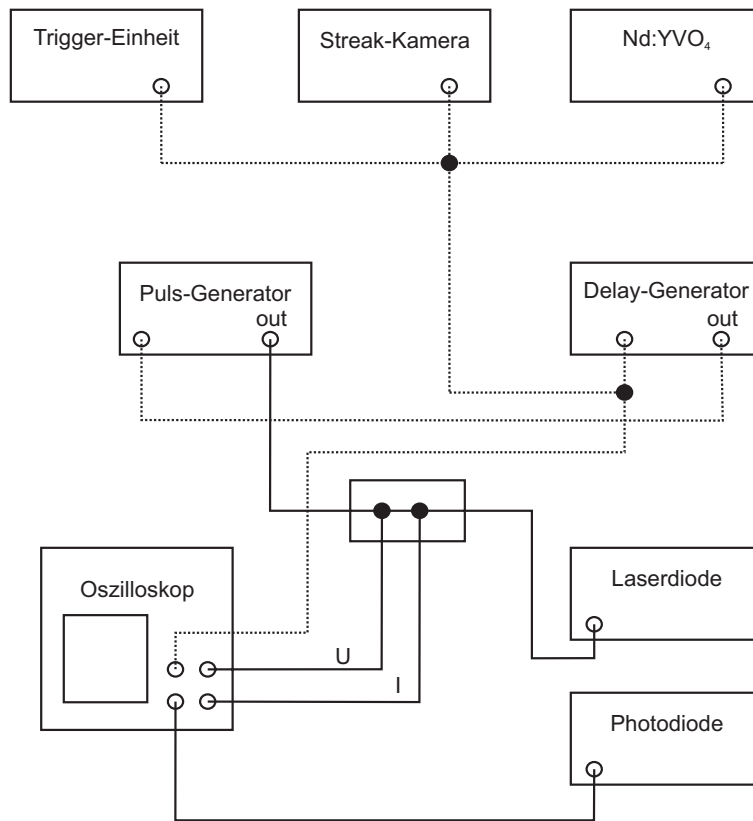


Abbildung 5.3.: Schematischer Messaufbau zur Untersuchung der Triplettabsorption. Die gepunkteten Linien geben den Weg des Triggersignals wieder.

### Triplettabsorption in F8BT/MEH-PPV

Abb. 5.4 zeigt den Abfall der Kantenemission für das Materialsystem F8BT/MEHPPV mit der optimierten Dotierkonzentration von 16 Gew.-% MEH-PPV (siehe Kap. 4.1) für eine Variation der Pulslänge und der Leistungsdichte des Anregepulses. Zur Anregung wurde eine Laserdiode mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 445 \text{ nm}$  verwendet. Diese kommt auch in allen weiteren in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten für F8BT und MEHPPV zum Einsatz. Für diese Messung wurde die Laserdiode des Anregungspulses auf eine Fläche von ca.  $170 \times 290 \mu\text{m}^2$  fokussiert. Um Auslöschungsprozesse, wie die Sinuglett-Triplett-Annihilation, auszuschließen, wurden der Anrege- und der Abfragepuls örtlich um 0,1 mm getrennt auf die Probe fokussiert. In Abb. 5.4 ist zu erkennen, dass die Intensität des Abfragepulses deutlich mit steigender Pulslänge und Pulsenergie sinkt. Für Pulse länger als  $10 \mu\text{s}$  sättigt dieser Abfall, was mit einer Sättigung der Triplettedichte korreliert. Eine nähere Betrachtung dieses Verhaltens erfolgt in Kap. 7.

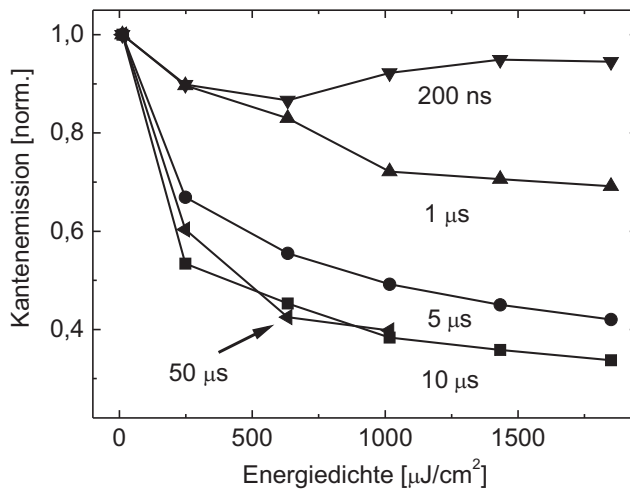


Abbildung 5.4.: Abnahme der Kantenemission für unterschiedliche Pulslängen und Leistungsdichten des Anregepulses.

Abb. 5.5 zeigt das Triplettabsorptionsspektrum, welches aus der in Abb. 5.4 dargestellten Messung, unter Einbeziehung der spektralen Information der Streak-Kamera, gewonnen wurde. Um ein möglichst rauscharmes Messergebnis zu erhalten, wurden die Leistung und die Pulslänge so gewählt, dass bereits eine Sättigung der Absorption auftritt. Zusätzlich sind die Triplettabsorptionsspektren der reinen Materialien in Abb. 5.5 dargestellt. Die Messung erfolgte dabei analog zum Gast-Wirt-System. Die spektrale Charakteristik ist in guter Übereinstimmung mit vorherigen Berichten für F8BT und MEH-PPV [39, 99]. Beide Materialien zeigten sehr breite Absorptionsbanden mit einem Maximum um 800 nm und Ausläufern, welche bis 550 nm reichen.

Der Messbereich der in Abb. 5.5 dargestellten Messung ist im kurzwelligen durch die Fundamentalabsorption des organischen Materials spektral begrenzt und hin zu größeren Wellenlängen durch die Breite des Photolumineszenzspektrums limitiert. Eine Erweiterung lässt sich durch eine zusätzliche Emitterschicht mit einer langwelligeren Emission erreichen. Dazu muss der Emitter in Form einer dünnen Schicht auf den Bereich der Probe aufgebracht werden, wo der Abfragepuls auftrifft. Die spektrale Breite des vom Abfragepuls generierten Lichtes wird so vergrößert und entsprechend auch der Messbereich. Die größte Messgenauigkeit erreicht die oben vorgestellte Methode, aufgrund des Emissionsspektrums des zu untersuchenden Materials gewöhnlich nahe dem Maximum der Emission. In diesem Spektralbereich findet auch der optische Gewinn organischer Lasermaterialien statt und die Messung liefert damit besonders wertvolle Daten zur Analyse der Dynamik organischer Laser (siehe Kap. 7).

Wie aus photoinduzierten Absorptionsmessungen (kurz: PIA) bekannt ist, können bei optischer Anregung neben Singulett- und Triplettexzitonen weitere Spezies wie beispielsweise

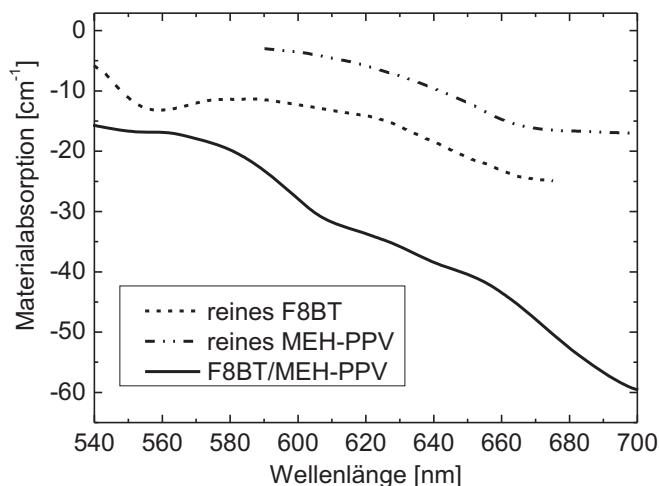


Abbildung 5.5.: Triplettabsorption in F8BT, MEH-PPV und F8BT/MEH-PPV (16 Gew.-%) für Anregung mit einer Pulslänge von  $10\ \mu\text{s}$  und einer Pulsenergie von  $1020\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$ .

Polaronen-Paare (engl. „polaron pairs“) entstehen. Polaronen-Paare können wie Triplettexzitonen langlebig sein und eine spektral ähnliche Absorption aufweisen. So wurde für das, dem MEH-PPV sehr ähnlichen, PPV ein Absorptionsmaximum von Polaronen-Paaren zwischen 1,4 und 1,5 eV berichtet [100–102], welches spektral sehr der Triplettabsorption mit einem Absorptionsmaximum bei 1,45 eV ähnelt [103]. Für die Lebensdauer dieser Polaron-Paare wurden Abklingzeiten bis in den Millisekundenbereich angegeben [101–106]. Neben Polaron-Paaren können in Gast-Wirt Systemen zusätzlich Donor/Akzeptor Paare entstehen, dies kann jedoch in Anbetracht der Lage der HOMO und LUMO-Niveaus von F8BT/MEH-PPV ausgeschlossen werden [107, 108]. Um sicherzustellen, dass es sich bei der oben vorgestellten photoinduzierten Absorption tatsächlich um Triplettabsorption handelt, kann ein Nachweis mittels Sauerstoff herangezogen werden. Im Gegensatz zu polaronischen Zuständen können Triplettzustände ihre Energie auf Sauerstoff übertragen und so effizient ausgelöscht werden [109]. Dieser Prozess reduziert die Triplettlebensdauer dramatisch und somit auch die gemessene Absorption. Ein Nachweis dieser Art wird im nachfolgenden Abschnitt erbracht (siehe Abb. 5.7).

## 5.2. Bestimmung der Triplett-Singulett-Annihilation

In diesem Abschnitt wird die Triplett-Singulett Auslöschung am beispielhaften Materialsystem F8BT/MEH-PPV untersucht. Der Auslöschung liegt der in Gl. 5.4 beschriebene Prozess zugrunde. Ein Singulettexziton ( $S_1$ ) trifft auf ein Triplettexziton ( $T_1$ ) und nimmt die Energie

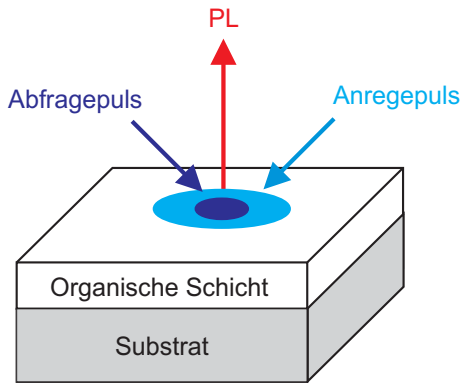


Abbildung 5.6.: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Bestimmung der Triplett-Singulett-Annihilation.

des Singulettexzitons über den Försterenergietransfer auf [110,111]. Das in einen höheren Triplettzustand angeregte Exziton ( $T_n$ ) relaxiert anschließend nichtstrahlend in das  $T_1$ -Niveau. Die Annihilationsrate wird dabei mit  $k_{ST}$  beschrieben.

$$S_1 + T_1 \xrightarrow{k_{TS}} T_1 + S_0. \quad (5.4)$$

Der Messaufbau zur Bestimmung der Triplett-Singulett-Annihilationsrate  $k_{TS}$  ist in Abb. 5.6 dargestellt. Wie im vorherigen Abschnitt werden ein Anrege- und ein Abfragepuls mit einer gegenseitigen Zeitverzögerung von 200 ns verwendet. Die Anrege- und Abfrage-Quellen aus Abschnitt 5.1 werden weiterhin benutzt. Um Triplett-Singulett-Auslöschung zu ermöglichen, treffen beide Pulse ortsgleich auf die Probe. Die Intensität, der durch den Abfragepuls generierten senkrecht zur Probenoberfläche austretenden Photolumineszenz, wird in Abhängigkeit der Anregepulslänge/Intensität mittels einer Streak-Kamera detektiert.

Abb. 5.7 (a) zeigt die Photolumineszenz von F8BT/MEH-PPV (16 Gew.-%) mit und ohne Anregepuls, d.h. mit und ohne Triplettexzitonen. Der Anregepuls wurde dabei auf eine Fläche von  $1,2 \times 2,5 \text{ mm}^2$  fokussiert (Pulslänge  $10 \text{ }\mu\text{s}$ , Pulsenergie  $3,36 \text{ }\mu\text{J}$ ). Der Anfragepuls wurde mit einer Spotgröße von ca.  $1 \text{ mm}^2$  in die Mitte des Anregepulses fokussiert. Beide Quellen werden mit einer Repetitionsrate von 2 kHz betrieben. Als Substrat wird Silizium mit nativem Oxid verwendet, auf das 180 nm F8BT/MEH-PPV aufgebracht wurden. Die hohe Materialabsorption des Siliziums bewirkt dabei eine Unterdrückung von Wellenleitermoden, welche die Messung beeinträchtigen könnten. An der Grenzfläche zum Silizium auftretende Auslöschungsprozesse beeinflussen die Messung nicht, da nur die Differenz der Photolumineszenzspektren betrachtet wird. Zudem ist der Einfluss der Auslöschungsprozesse an der Grenzfläche sehr gering, bedingt durch die große F8BT/MEH-PPV-Schichtdicke und der kurzen Abklingzeit von MEH-PPV von nur 200 ps [86].

Wie in Abb. 5.7 (a) zu erkennen, nimmt die Intensität der Photolumineszenz nach vorheriger Bestrahlung mit dem Anregepuls deutlich ab. Aus der im vorherigen Abschnitt ermittelten

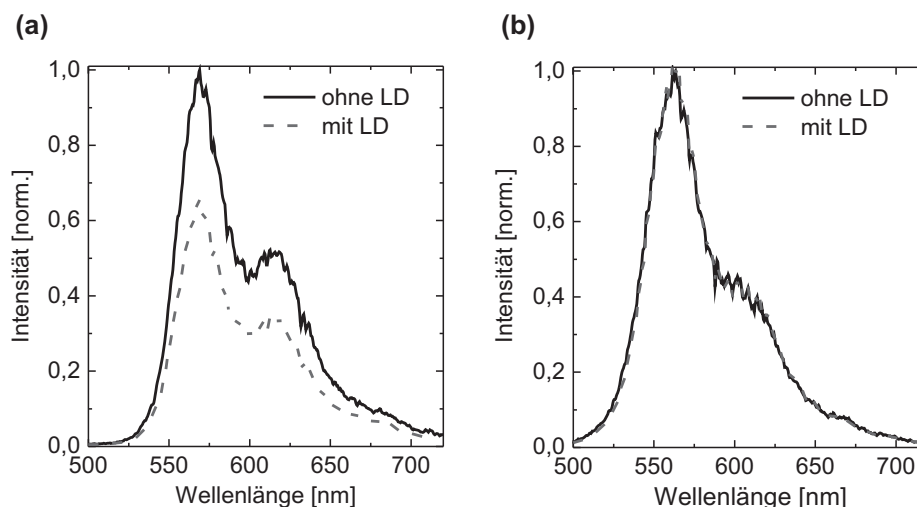


Abbildung 5.7.: Auslöschung der Photolumineszenz aufgrund von Triplettzuständen in Stickstoff- (a) und in Sauerstoffumgebung (b).

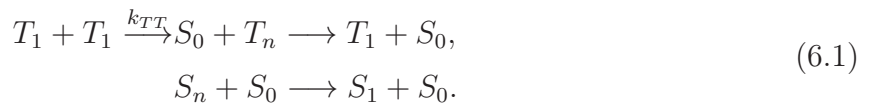
Triplettabsorption ist eine maximale Abnahme der Photolumineszenzintensität um weniger als 0,07 %, bedingt durch Triplettabsorption, in diesem Experiment zu erwarten (für einen einfachen Durchgang durch die F8BT/MEH-PPV-Schicht. Die Berechnung der Triplett-dichte erfolgte nach dem in Kap. 7 vorgestellten Modell). Im starken Gegensatz dazu nimmt die Photolumineszenzintensität um ca. 39 % ab (bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 638$  nm). Dies kann nicht durch Triplettabsorption erklärt werden, sondern vielmehr durch eine Triplett-Singulett-Auslöschung. Aufgrund des Energietransfers nach Förster, welcher bei der Triplett-Singulett-Annihilation stattfindet [110, 111], hängt die spektrale Charakteristik vom Überlapp des Photolumineszenzspektrums und des Triplettabsorptionsspektrums ab. Aus der Triplettabsorptionsmessung im vorherigen Abschnitt ist ersichtlich, dass dieser Überlapp gegeben ist.

Wie schon in Kap. 5.1 angesprochen ist ein Nachweis zu erbringen, dass der gemessene Abfall der Photolumineszenz durch Triplettexzitonen hervorgerufen wird. Sauerstoff ist bekannt Triplettexzitonen effizient auszulöschen und kann daher als Nachweis herangezogen werden [109]. Das in Abb. 5.7 (a) dargestellte Experiment wurde dazu in einer mit reinem Sauerstoff gespülten Testkammer wiederholt. Wie in Abb. 5.7 (b) ersichtlich, ist keine Abnahme der Photolumineszenz mehr zu erkennen. Nachfolgende Experimente in Stickstoffumgebung auf derselben Position der Probe zeigten wieder den in Abb. 5.7 (a) dargestellten Abfall. Dies zeigt eindeutig, dass hauptsächlich Triplettexzitonen die Ursache für die oben dargestellten Beobachtungen sind.

## 6. Triplettlebensdauer in fluoreszenten Materialien

Neben der spektralen Charakteristik der Triplettabsorption und der Triplett-Singulett-Annihilation spielt die Triplettlebensdauer eine wichtige Rolle. Im Hinblick auf optisch gepumpte organische Laser ist die Triplettlebensdauer insbesondere für die Wiederholrate, mit der die Laser effizient betrieben werden können, entscheidend. Eine kurze Lebensdauer würde dabei eine hohe Wiederholrate erlauben. In diesem Abschnitt wird das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren zur Bestimmung der Triplettlebensdauer anhand des beispielhaften Polymer-Polymer Gast-Wirt-Systems F8BT/MEH-PPV sowie anhand des archetypischen kleinen Moleküle Gast-Wirt-Systems Alq<sub>3</sub>/DCM vorgestellt. Die Bestimmung der Triplettlebensdauer erfolgt über die Untersuchung der zeitlichen Dynamik der Triplettabsorption bei Raumtemperatur in einer amorphen Dünnschicht. Zur Bestimmung des Abklingverhaltens der Triplettabsorption muss die in Kap. 5.1 angeführte Messmethode nur leicht abgewandelt werden. Im Gegensatz zu der dort festen Zeitverzögerung von 200 ns zwischen dem Anrege- und dem Abfragepuls wird nun die Verzögerungszeit variiert. Dabei wird die Kantenemission des Abfragepulses mit und ohne Anregungspuls im Verhältnis zur Zeitverzögerung zwischen den Pulsen gemessen. Aus dem so bestimmten Verlauf des Intensitätsabfalls über der Verzögerungszeit wird anschließend die Lebensdauer bestimmt.

Neben ihrem intrinsischen Zerfall können Triplets auch durch Triplett-Triplett-Annihilation zerfallen. Die Rate wird dabei von der Ratenkonstanten  $k_{TT}$  bestimmt. In Formel 6.1 ist der zugrunde liegende Prozess verdeutlicht.



Nach der Auslöschung zweier Triplets ( $T_1$ ) wird ein höher angeregter Triplettzustand ( $T_n$ ) besetzt. Ein kleiner Teil dieser Zustände kann in ein hochangeregtes Singulett-niveau ( $S_n$ ) übergehen und nach der Relaxation ins  $S_1$ -Niveau fluoreszent zerfallen (verzögerte Fluoreszenz, engl. „delayed fluorescence“) [112]. Hale et al. konnten für MEH-PPV zeigen, dass Triplett-Triplett-Annihilation einer der Hauptmechanismen zur Abregung von photogenerierten Triplettexzitonen ist [113]. Im Falle von Alq<sub>3</sub> konnte verzögerte Fluoreszenz bei einer

Temperatur von 12 K beobachtet werden (hier nicht dargestellt), welche auf das Auftreten des oben beschriebenen Prozesses hindeutet. Die nachfolgenden Messungen werden jedoch nicht durch verzögerte Fluoreszenz beeinflusst, da deren Intensität bei Raumtemperatur sehr gering ist und in den untersuchten Materialien bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden konnte.

Um die Zerfalldynamik der Triplettexzitonen zu beschreiben, wird folgendes Modell verwendet [114]:

$$\frac{dn_T}{dt} = n_0 - \frac{n_T}{\tau_T} - \frac{1}{2}k_{TT} \times n_T^2. \quad (6.2)$$

Dabei wird, neben dem intrinsischen Zerfall mit der Zeitkonstanten  $\tau_T$ , auch die Triplett-Triplett-Annihilation in Form der Rate  $k_{TT}$  als weiterer Zerfallsmechanismus berücksichtigt. Die Triplettedichte wird durch  $n_T$  dargestellt.  $n_0$  beschreibt die Triplettedichte, welche vom Anregungspuls erzeugt wurde und nach der minimalen Verzögerung von 200 ns noch vorhanden ist (erster Messpunkt). Im Folgenden wird die Triplettedichte  $n_0$  aus der gemessenen Triplettabsorption und unter Zuhilfenahme des Triplettabsorptionsquerschnittes  $\sigma_T$  aus Literaturdaten berechnet.

### 6.1. Triplettlebensdauer in F8BT/MEH-PPV

In diesem Abschnitt wird die Triplettlebensdauer im Materialsystem F8BT/MEH-PPV betrachtet. Die dazugehörigen Absorptionsspektren der reinen Materialien sowie des Gast-Wirt-Systems wurden bereits in Abb. 5.5 dargestellt. Die Probenherstellung erfolgt analog, wie in Kap. 5.1 beschrieben. Als Anregequelle (GaN-Laserdiode,  $\lambda = 445$  nm) wird gepulst mit einer Repetitionsrate von 2 kHz und einer Pulslänge von 10  $\mu$ s betrieben. Die Repetitionsrate von 2 kHz ermöglicht dabei eine variable Verzögerungszeit zwischen Anrege- und Abfragepuls von 200 ns bis 488  $\mu$ s. Die multimodale Emission der Laserdiode wird auf eine Spotgröße von ca.  $0,77 \times 0,18$  mm<sup>2</sup> mit einer Pulsenergiedichte von 600 - 900  $\mu$ J/cm<sup>2</sup> fokussiert. Als Abfragequelle wird der oben beschriebene DPPS-Laser (siehe Kap. 5.1) eingesetzt. Dieser wird ebenfalls mit einer Wiederholrate von 2 kHz betrieben und auf einen Streifen mit der Breite von 27  $\mu$ m und einer einstellbaren Länge von ca. 0,5 mm fokussiert.

Zunächst wird das reine Material F8BT untersucht. Abb. 6.1 (a) zeigt die spektral aufgelöste Abnahme der Kantenemission in Abhängigkeit der Verzögerungszeit zwischen Anrege- und Abfragepuls. Für die kürzeste Verzögerungszeit von 200 ns führt die Triplettabsorption zu einem Signalabfall von nahezu 50 %. Mit steigender Verzögerung nimmt die Triplettedichte

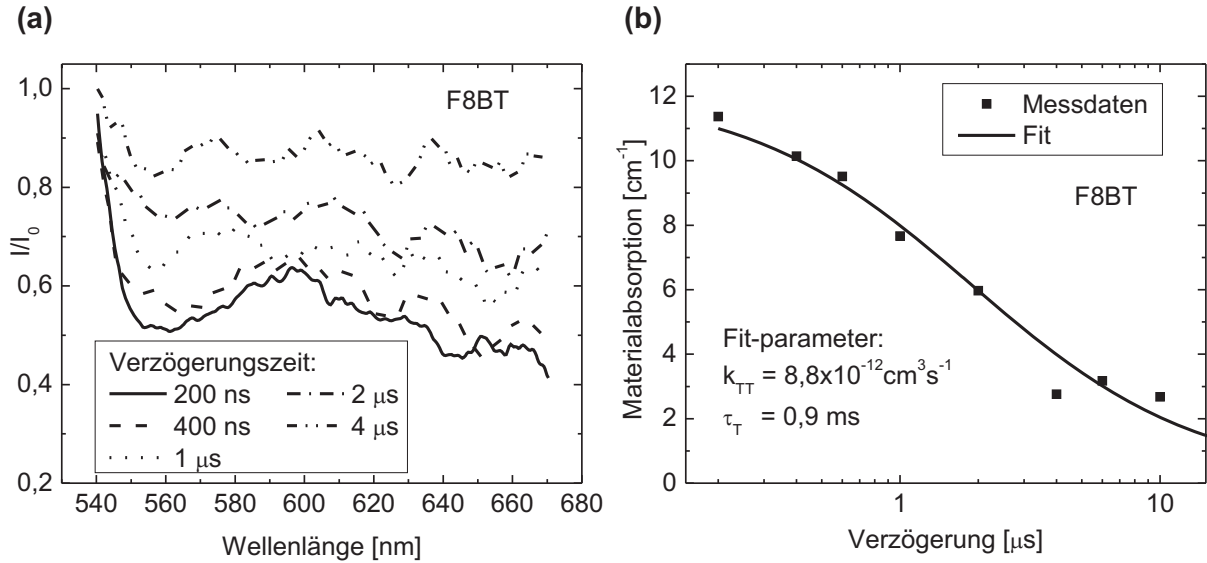


Abbildung 6.1.: (a) Spektral aufgelöste Intensität der Kantenemission des Abfragepulses ( $I$ ) für unterschiedliche Verzögerungszeiten zum Anregepuls im Vergleich zur Emission ( $I_0$ ) ohne Anregepuls. (b) Gemittelte Materialabsorption im Spektralbereich von 557 - 687 nm von F8BT berechnet aus (a). Der Fit erfolgte nach Gl. 6.2.

ab, was sich in einem weniger gedämpften Signal widerspiegelt. Die spektrale Charakteristik ist dabei in guter Übereinstimmung mit Kap. 5.1. Unter Zuhilfenahme einer Wellenleiter-simulation wurde aus den in Abb. 6.1 (a) dargestellten Daten die triplettbedingte Materialabsorption berechnet. Um den Einfluss des Rauschens zu minimieren, wurde über einen Spektralbereich von 557 - 687 nm gemittelt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.1 (b) dargestellt.

Nach demselben Prinzip wurden die in Abb. 6.2 dargestellten Messdaten für reines MEH-PPV und für F8BT/MEH-PPV (16 Gew.-%) gewonnen. Dabei wurde die Absorption über einen Bereich von 627 - 657 nm für MEH-PPV und 642 - 727 nm für F8BT/MEH-PPV gemittelt. Wie beim reinen F8BT zeigt auch das reine MEH-PPV eine relativ schnelle Abnahme der Triplettaborption im Bereich weniger  $\mu$ s. Im Gegensatz dazu ist im Gast-Wirt-System auch nach vielen Hundert  $\mu$ s noch eine deutliche zusätzliche Materialabsorption zu beobachten. Zur Interpretation dieser Beobachtung wurden die Messdaten nach dem oben vorgestellten Modell mit  $k_{TT}$  und  $\tau_T$  als Fitparameter simuliert. Wie oben erwähnt wird die Triplettdichte  $n_0$  direkt aus der Absorption mittels Literaturdaten des Triplettabsorptionsquerschnitts  $\sigma_T$  berechnet. Dabei wird für F8BT ein Querschnitt von  $\sigma_T = 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  in einer spektralen Region um 600 nm angenommen [97, 99, 115, 116]. Für MEH-PPV wird ein Querschnitt von  $\sigma_T = 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  in einer spektralen Region um 680 nm zur Berechnung

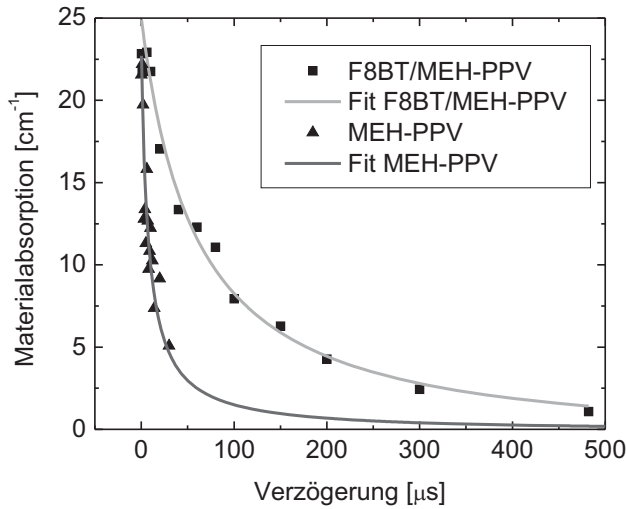


Abbildung 6.2.: Gemittelte Materialabsorption von MEH-PPV und F8BT/MEHPPV (16 Gew.-% MEH-PPV) für unterschiedliche Verzögerungszeiten zwischen Anrege- und Abfragepuls. Die Fits erfolgten nach Gl. 6.2.

verwendet [117]. Ein größerer Absorptionsquerschnitt von MEH-PPV im Vergleich zu F8BT wurde ebenfalls von Ford et al. aufgrund theoretischer Überlegungen vorhergesagt [97]. Das Gast-Wirt-System wurde mit dem gleichen Triplettabsorptionsquerschnitt wie MEH-PPV berechnet. Die Ergebnisse der Fits sind zusätzlich zu den Messdaten in Abb. 6.1 (b) und Abb. 6.2 dargestellt. Es ist zu erwähnen, dass ein einfacher monoexponentieller Fit, ohne Berücksichtigung der Triplett-Triplett-Annihilation, die Messdaten der reinen Materialien nicht zufriedenstellend beschreibt.

Aus den Fits ergeben sich Annihilationsraten von  $k_{TT} = 8,8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  für F8BT und von  $k_{TT} = 5,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  für MEH-PPV. Nach diesen Ergebnissen ist die Triplett-Triplett-Annihilation die Hauptursache für den Zerfall von Triplets in den untersuchten reinen Polymeren und unter den oben genannten experimentellen Bedingungen. Die Triplettlebensdauer  $\tau_T$  ergibt sich für einen optimalen Fit zu 0,4 ms für MEH-PPV und zu 0,9 ms für F8BT. Aufgrund des dominierenden Einflusses der Triplett-Triplett-Annihilation auf den Zerfall besitzt die ermittelte Lebensdauer jedoch eine relativ große Unsicherheit. Trotzdem sind die ermittelten Werte von 0,4 ms für MEH-PPV und 0,9 ms für F8BT in guter Übereinstimmung mit früheren Berichten. So wurde für F8BT eine Triplettlebensdauer von 0,98 ms bei einer tiefen Temperatur von 10 K, wo die Triplett-Triplett-Annihilation unbedeutend ist, publiziert [97]. Für MEH-PPV wurde über eine Triplettlebensdauer in der Größenordnung von 0,1 ms in Lösung berichtet [39, 117].

Im Falle des Gast-Wirt-Systems können die Messdaten mit einer Annihilationsrate von  $k_{TT} = 6,2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  simuliert werden. Dies ist nahezu eine Größenordnung unter der Rate in den reinen Polymeren. Interessanterweise ergibt sich eine Triplettlebensdauer von 0,4 ms,

| Material     | $k_{TT}$ [ $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ] | $\tau_T$ [ms] |
|--------------|-----------------------------------------|---------------|
| F8BT         | $8,8 \times 10^{-12}$                   | 0,9           |
| MEH-PPV      | $5,4 \times 10^{-12}$                   | 0,4           |
| F8BT/MEH-PPV | $6,2 \times 10^{-13}$                   | 0,4           |

Tabelle 6.1.: Fitparameter aus Abb. 6.1 (b) und Abb. 6.2.

welche gleich der in reinem MEH-PPV ist. Zur Übersicht sind alle Fitparameter noch einmal in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Eine weitere Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Kap. 6.3.

## 6.2. Triplettlebensdauer in $\text{Alq}_3/\text{DCM}$

In diesem Abschnitt wird die Triplettlebensdauer in  $\text{Alq}_3/\text{DCM}$  (2 Vol.-%) untersucht. Die Messung erfolgt dabei identisch wie im vorherigen Kapitel. Als Anregequelle wird jedoch eine GaN-Laserdiode mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 405$  nm verwendet, um eine höhere Absorption der Anregestrahlung im  $\text{Alq}_3$  zu erreichen. Die Proben werden nicht mittels Schleuderbeschichtung, sondern durch Verdampfen im UHV hergestellt (Basisdruck:  $10^{-8}$  mbar). Die Materialien werden dabei mit einer Schichtdicke von 200 nm auf ein entsprechendes Siliziumsubstrat aufgebracht. Die Herstellung der dotierten Schicht erfolgt durch Koverdampfung der Einzelmaterialien.

Die so gewonnenen Triplettabsorptionsspektren für reines  $\text{Alq}_3$  und das Gast-Wirt-System sind in Abb. 6.3 dargestellt. Wie schon zuvor erwähnt ist der spektrale Messbereich durch die Breite des Spektrums der Kantenemission der Probe begrenzt. Wie in Abb. 6.3 zu erkennen, weist  $\text{Alq}_3$  ein Maximum der Triplettabsorption um 515 nm auf, welches in guter Übereinstimmung mit vorherigen Veröffentlichungen ist [40, 41]. Im dotierten System zeigt die Messung eine ansteigende Absorption von 630 bis 670 nm, welche ebenfalls zuvor in reinem DCM beobachtet wurde [118].

Abb. 6.4 zeigt die gemittelte triplettinduzierte Materialabsorption für  $\text{Alq}_3$  und  $\text{Alq}_3/\text{DCM}$  in Abhängigkeit der Zeitverzögerung zwischen Anrege- und Abfragepuls. Die Absorption wurde dabei über einen Spektralbereich von 517 - 642 nm für  $\text{Alq}_3$  und 632 - 657 nm für  $\text{Alq}_3/\text{DCM}$  gemittelt. Wie deutlich zu erkennen, weist das Gast-Wirt-System einen deutlich langsameren Zerfall der Triplettabsorption als reines  $\text{Alq}_3$  auf. Selbst nach 488  $\mu\text{s}$  ist die Absorption erst um ca. 30 % abgefallen.

Die Triplettedynamik wird mit dem oben beschriebenen Modell gefittet. Dabei wird für  $\text{Alq}_3$  ein Absorptionsquerschnitt von  $\sigma_T = 1,27 \times 10^{-17} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  verwendet [41]. Für das

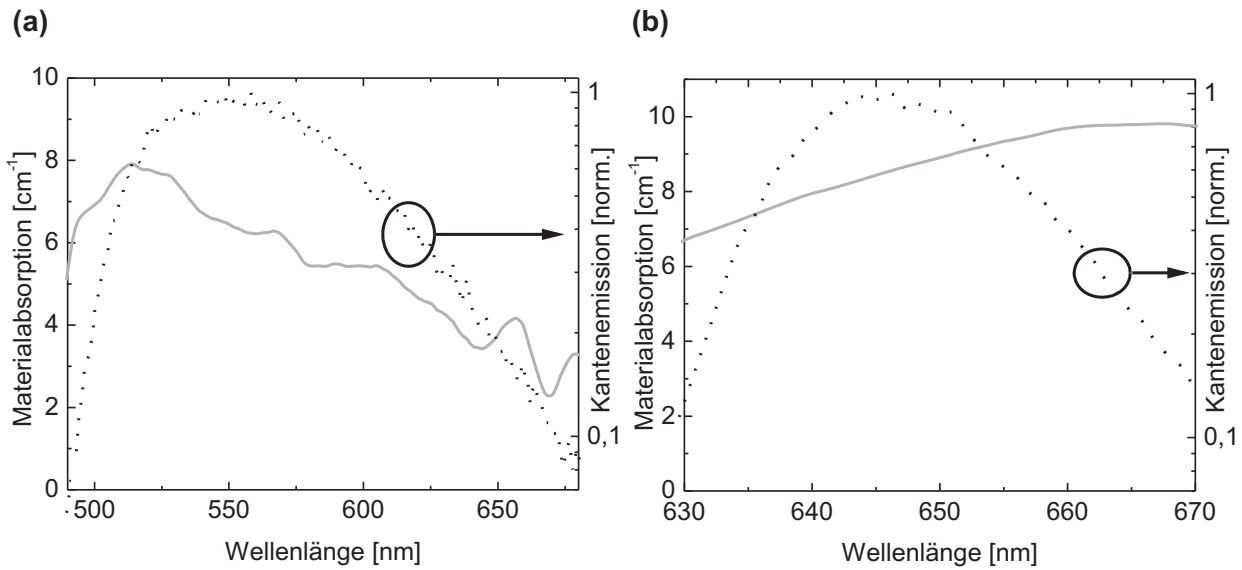


Abbildung 6.3.: Triplettabsorptions- und Kantenemissionsspektren von (a) Alq<sub>3</sub> und (b) Alq<sub>3</sub>/DCM.

Gast-Wirt-System wird  $\sigma_T = 3,4 \times 10^{-17} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  angenommen [118]. Nach dem Modell dominiert die Triplett-Triplett-Annihilation den Zerfall in reinem Alq<sub>3</sub> mit einer Rate von  $k_{TT} = 2,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ . Im Gegensatz dazu trägt die Triplett-Triplett-Annihilation in Alq<sub>3</sub>/DCM mit einer sehr kleinen Rate von  $k_{TT} = 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  nicht signifikant zum Zerfall bei. Zhang et al. ermittelten eine ähnlich niedrige Rate von  $k_{TT} = 2,2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  für Alq<sub>3</sub>/DCM in OLEDs [119]. Aus dem oben dargestellten Experiment ergibt sich zudem eine Triplettlebensdauer von  $\tau_T = 1,55 \text{ ms}$ , welche damit deutlich länger ist als bisherige Veröffentlichungen für reines DCM [118, 120].

Für reines DCM konnte, selbst für eine minimale Verzögerungszeit von nur 100 ns und Anregungsleistungsdichten bis zu  $1 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ , keine triplettbedingte Absorption gemessen werden. Photolumineszenzauslöschungsuntersuchungen, analog zum in Kap. 5.2 beschriebenen Messverfahren, zeigten ebenfalls keine Triplett-Singulett-Annihilation. Unter der Annahme eines Triplettabsorptionsquerschnitts von  $\sigma_T = 3,4 \times 10^{-17} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  (630 - 670 nm) muss die Triplett-dichte kleiner als  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  sein, um unter unsere Messauflösung zu fallen. Mögliche Ursachen für eine geringe Triplett-dichte kann eine ineffiziente Generation durch den Anregungspuls oder ein sehr schneller Zerfall sein. Für DCM wurde eine geringe Quanteneffizienz für die Triplettgeneration via ISC publiziert [118, 121]. Reine DCM-Filme leiden außerdem unter einem starken Konzentrations-Quenching, welches offenkundig auch die Triplettexzitationen beeinflusst [122].

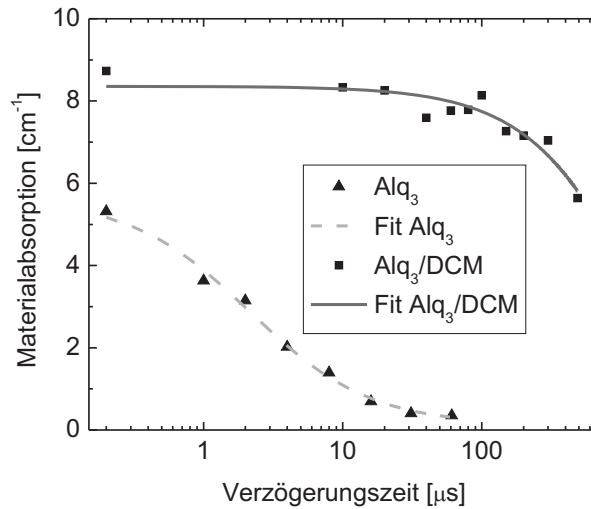


Abbildung 6.4.: Zeitliche Abnahme der Triplettabsorption in  $\text{Alq}_3$  und  $\text{Alq}_3/\text{DCM}$ . Die zugehörigen Fitparameter sind in Tabelle 6.2 dargestellt.

Eine Zusammenfassung der Fitparameter ist in Tabelle 6.2 gegeben.

| Material                  | $k_{TT}$ [ $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ] | $\tau_T$ [ms] |
|---------------------------|-----------------------------------------|---------------|
| $\text{Alq}_3$            | $2,2 \times 10^{-12}$                   | 0,17          |
| $\text{Alq}_3/\text{DCM}$ | $1 \times 10^{-15}$                     | 1,55          |

Tabelle 6.2.: Fitparameter aus Abb. 6.4

### 6.3. Diskussion: Stabilisierung von Triplettexzitonen

Die in den beiden vorherigen Abschnitten vorgestellten experimentellen Ergebnisse zeigten sowohl für die reinen Polymere als auch für reines  $\text{Alq}_3$  eine hohe Triplett-Triplett-Annihilationsrate in einer Größenordnung von  $10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  bei Raumtemperatur. Im Vergleich dazu zeigten vorherige Publikationen für reines F8BT und  $\text{Alq}_3$  zwei bis drei Größenordnungen niedrigere Triplett-Triplett-Annihilationsraten bei tiefen Temperaturen [97, 123]. Diese offensichtliche Diskrepanz kann jedoch durch eine verringerte Triplett-diffusion bei sehr niedrigen Temperaturen erklärt werden [112, 124].

Im Gegensatz dazu zeigte das Polymer-Polymer Gast-Wirt-System als auch das kleine Moleküle Gast-Wirt-System eine um ein bis drei Größenordnungen reduzierte Triplett-Triplett-Annihilationsrate. Ein tiefer Fallenzustand für Triplettexzitonen auf den Gastmolekülen würde diesen Effekt erklären, da dies zu einer starken Stabilisierung der Triplettexzitonen führt. Daraus resultiert eine geringe Triplett-Triplett-Annihilationsrate, vergleichbar

mit den oben erwähnten Annihilationsraten bei Tieftemperatur. Es wurde gezeigt, dass die Diffusion von Triplettexzitonen exponentiell von der Energiedifferenz der interagierenden (benachbarten) Moleküle abhängt [125–127]. Staroske et al. berichteten jedoch das Triplett-Triplett-Annihilation auch bei schwach beweglichen Triplettexzitonen stattfinden kann und begründete dies mit einem langreichweitigen Energietransfer nach Förster zwischen den Gastmolekülen [128]. Dieser Prozess stellt damit eine untere Grenze für die Triplett-Triplett-Annihilationsrate dar.

Aufgrund des effizienten Energieübertrags vom Wirts- zum Gastmolekül und der spektralen Charakteristik der Triplettabsorption ist davon auszugehen, dass der Hauptteil der Triplets auf dem Gastmolekül lokalisiert ist. Zum Verständnis der Triplettediffusion im Gast-Wirt-System muss die Triplettenergie des Wirtsmoleküls und des Gastmoleküls sowie deren relative Lage zueinander betrachtet werden. Für MEH-PPV wurden eine Triplettenergie von 1,27 eV und eine  $S_1 - T_1$  Spaltung von 1,1 eV veröffentlicht [39]. Köhler et al. berichteten über eine nahezu konstante  $S_1 - T_1$  Aufspaltung in einer großen Anzahl von konjugierten Polymeren [96]. Unter der Annahme einer ähnlichen Aufspaltung in F8BT besitzen die Triplettexzitonen auf dem Gast (MEH-PPV) eine deutlich niedrigere Energie als Triplets auf dem Wirt. Dies stellt eine Energiebarriere dar und erklärt die Beobachtung einer auffallend verringerten Triplett-Triplett-Annihilationsrate.

Für Alq<sub>3</sub> wurden eine Triplettenergie um 2,1 eV [41, 129] und eine  $S_1 - T_1$  Aufspaltung von 0,64 eV gemessen [129]. Chang et al. berichteten über ein tieferes  $T_1$  als  $S_1$  Niveau in DCM [130], vergleichbar mit den oben beschriebenen Materialien. Auch in diesem Fall bilden die unterschiedlichen Triplettenergien des Gasts und des Wirts eine Energiebarriere, welche die Triplettediffusion von Dotanden behindert. Der nicht-dispersive Triplettediffusionskoeffizient  $D_T$  ist proportional zur Triplett-Triplett-Annihilationsrate. Für das hier behandelte Polymer-Polymer-System bedeutet dies eine um eine Größenordnung kleinere Triplettediffusion als im reinen Gastpolymer. Die extrem kleine Triplett-Triplett-Annihilationsrate im Alq<sub>3</sub>/DCM korreliert mit einer sehr geringen Diffusion der Triplettexzitonen auf dem DCM. Wie schon zuvor erwähnt, ist ein Vergleich zu reinem DCM an dieser Stelle nicht möglich, bedingt durch sehr starkes „Konzentrations-Quenching“ in reinen DCM Dünnschichten. Im Vergleich zu dem Kleinen-Moleküle-System ist die Stabilisierung im Polymersystem deutlich schwächer ausgeprägt, was sich in einem geringeren Abfall der Triplett-Triplett-Annihilationsrate äußert. Im Polymersystem ist jedoch zusätzlich eine effiziente Diffusion der Triplets entlang der Polymerkette möglich [126, 127], welche nicht durch die Dotierung im Wirtsmaterial unterdrückt werden kann.

## 7. Modellhafte Beschreibung organischer Laser

Aufbauend auf den im Vorherigen gewonnen Erkenntnissen, wird in diesem Kapitel die zeitliche Dynamik optisch gepumpter organischer Laser untersucht. Der Fokus liegt dabei auf den Triplettexzitonen und deren Einfluss auf das zeitliche Verhalten organischer Laser. Wie im Vorherigen gezeigt, entstehen Triplettexzitonen während der optischen Anregung durch ISC aus Singulettexzitonen. Die im Allgemeinen langlebigen Triplett-Exzitonen akkumulieren während der Anregung. Sie können dabei durch ihre Eigenabsorption oder durch „Quenching“ die Laseremission behindern und sie schlussendlich sogar ganz unterbinden. Gerade im Hinblick auf mögliche Anwendungen sind Untersuchungen der zeitlichen Dynamik besonders wichtig, da hier möglichst günstige Pumpquellen, z. B. Laserdioden [18] oder gar Leuchtdioden [19] eingesetzt werden sollen. Diese Quellen haben, insbesondere in Kombination mit einer preisgünstigen Ansteuerung, Pulslängen der Emission, welche den Pikosekundenbereich signifikant übersteigen. Bei Anregepulsen einer Länge im Nanosekundenbereich kann es jedoch, wie im Folgenden gezeigt wird, bereits zu einer so starken Akkumulation von Triplett kommen, sodass die Laseremission unterbunden wird. Ein weiterer Nachteil günstiger Pumpquellen ist bisher deren geringe Ausgangsleistung. Gerade deshalb ist eine hohe Effizienz in der Umwandlung der Pumpenergie in Ausgangsleistung des organischen Lasers wichtig. Auch hier haben Triplettexzitonen einen massiven Einfluss. Neben der Effizienz spielt die Wiederholrate, mit der organische Laser betrieben werden können oder die Möglichkeit einen Dauerstrichbetrieb zu erreichen, eine wichtige Rolle. Auch diese Eigenschaft wird wesentlich vom Einfluss der Triplettexzitonen bestimmt.

Wie schon erwähnt ist der Einfluss von Triplettexzitonen im elektrisch gepumpten Fall noch viel entscheidender, da dort von Beginn der Anregung eine hohe Anzahl Triplettexzitonen vorhanden ist. Die in diesem und im Vorherigen Kapitel gewonnenen Kenntnisse werden in Kap. 10.1 wieder aufgegriffen, um eine Abschätzung für den elektrischen Betrieb einer organischen Laserdiode zu geben.

In diesem Kapitel werden DFB-Laser auf Basis des schon bekannten Materialsystems F8BT/MEH-PPV (16 Gew.-%) studiert. Dabei wird das zeitliche Verhalten der Laseremission unter Anregung mittels einer Laserdiode betrachtet. Insbesondere der Einfluss der Triplettabsorption und der Triplett-Singulett-Annihilation auf die Laseremission soll detailliert untersucht werden. Die Anteile dieser beiden Prozesse sind zu diesem Zeitpunkt noch Bestand-

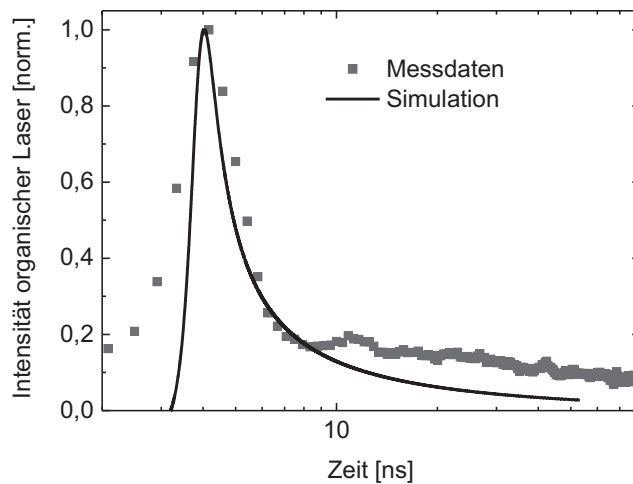


Abbildung 7.1.: Zeitaufgelöste Darstellung der Emission des organischen Lasers und Simulationsergebniss aus Abb. 7.3.

teile der aktuellen wissenschaftlichen Diskussion. So haben Giebink und Forrest [131] kürzlich das Verhalten eines organischen Festkörperlaser ausschließlich durch Triplett-Singulett-Annihilation erklärt, ohne die Triplettabsorption zu berücksichtigen. Reufer et al. [132] untersuchten die Triplettedichte in organischen Lasern, konnte aber nicht den beobachteten Anstieg der Triplettedichte oberhalb der Laserschwelle erklären, welcher wie im Folgenden gezeigt durch die Simulation erklärt werden kann. Ausgehend von den im Vorherigen gewonnenen Erkenntnissen, wird in diesem Kapitel ein Modell zur Beschreibung der Dynamik optisch gepumpter organischer Laser entwickelt.

Die hier untersuchten organischen Laser wurden auf  $\text{SiO}_2$  Substraten aufgebaut, in welche mittels Elektronenstrahlolithografie DFB-Resonatoren zweiter Ordnung eingebracht wurden (siehe Kap. 3.2.1). Das Gewinnmedium wird aus 180 nm F8BT/MEH-PPV (16 Gew.-%) gebildet, da dies besonders niedrige Laserswellen ermöglicht (siehe Kap. 4.1). Die so hergestellten Laser bieten einen großen Durchstimmbereich von 592 bis 690 nm mit einer minimalen Laserschwelle von ca.  $1,4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  bei 638 nm unter Anregung mit einem Kurzpulslaser (siehe Kap. 4.1). Zur Anregung wird eine GaN-Laserdiode mit einer Emissionswellenlänge von  $\lambda = 445 \text{ nm}$  und einer Pulslänge von 70 ns verwendet. Die Laserdiode wird mit einer Repetitionsrate von 2 kHz betrieben und auf einen Spot von ca.  $170 \times 290 \mu\text{m}$  fokussiert. Die auf dem organischen Laser eintreffende Pulsenergie der Laserdiode wird zu 266 nJ eingestellt, was ca. 33 nJ über der Laserschwelle liegt. Alle Messungen erfolgen in einer mit Stickstoff gespülten Probenkammer. Die Emission des organischen Lasers wird zeitaufgelöst mittels einer Streak-Kamera detektiert.

Der zeitliche Verlauf der Laseremission des organischen Lasers bei der Laserwellenlänge von 638 nm ist in Abb. 7.1 dargestellt. Die Ausgangsleistung des organischen Lasers wurde dabei auf die Leistung des Pumpulses normiert. Trotz einer konstanten Anregungsleistung während des 70 ns langen Anregepulses, bleibt die Laseremission des organischen Lasers nur während der ersten 3 ns nach Beginn der Anregung bestehen.

Um die starke Abnahme der Laseremission und deren zeitlichen Verlauf zu verstehen, muss eine Vielzahl von unterschiedlichen Prozessen mit in Betracht gezogen werden. Dazu gehören die beiden bereits angesprochenen Effekte der Triplett-Singulett-Annihilation mit der Rate  $k_{ST}$  (siehe Gl. 5.4) und der Triplettabsorption mit dem Absorptionsquerschnitt  $\sigma_T$  (siehe Gl. 5.2). Weiterhin muss die in Kap. 6.1 behandelte Triplett-Triplett-Annihilation mit der Rate  $k_{TT}$  sowie die Triplettlebensdauer mit der Zeitkonstanten  $\tau_T$  betrachtet werden. Zur Beschreibung der Singulettodynamik sind die Singulettlebensdauer  $\tau_S$  und die bei hohen Singulettichten auftretende Singulett-Singulett-Annihilation mit der Rate  $k_{SS}$  zu berücksichtigen. Der Prozess der Singulett-Singulett-Annihilation läuft analog wie die in Gl. 6.1 beschriebene Triplett-Triplett Auslöschung ab. Der Anteil, der bei der Triplett-Triplett-Annihilation bzw. Singulett-Singulett-Annihilation entstehenden Singulett und Triplett, wird im Folgenden mit dem Parameter  $\xi$  beschrieben, welcher zu 0,25 angenommen wird [42]. Weitere Details bezüglich dieses Prozesses wurden von Gärtner et al. publiziert [20]. Zur Beschreibung der Dynamik der organischen Laser wurden die folgenden drei Ratengleichungen aufgestellt [20, 131]:

$$\frac{dn_S}{dt} = G - \frac{n_S}{\tau_S} - k_{TS}n_Sn_T - (2 - \xi)k_{SS}n_S^2 - k_{ISC}n_S - n_S\sigma_g\frac{c}{n_{eff}}S, \quad (7.1)$$

$$\frac{dn_T}{dt} = n_Sk_{ISC} - \frac{n_T}{\tau_T} + (1 - \xi)k_{SS}n_S^2 - (1 + \xi)k_{TT}n_T^2, \quad (7.2)$$

$$\frac{dS}{dt} = (\Gamma n_S\sigma_g - \alpha_{cav} - n_T\sigma_T)\frac{c}{n_{eff}}S + \Gamma\beta_{sp}\frac{n_S}{\tau_S}. \quad (7.3)$$

Neben der Singulettichte  $n_S$  und der Triplettichte  $n_T$  ist die Photonendichte in der Lasermode  $S$  zu betrachten. Die Generationsrate von Singulettexzitonen, welche vom Pumplaser generiert werden, ist in dem Parameter  $G$  berücksichtigt. Der effektive Brechungsindex  $n_{eff}$  und der Füllfaktor  $\Gamma$  können durch Simulation des Wellenleiters bestimmt werden. Der spontane Emissionsfaktor  $\beta_{sp}$  wird hingegen aus Literaturdaten zu  $10^{-4}$  angenommen [131]. Die Verluste der Kavität  $\alpha_{cav}$  werden aus der Laserschwelle unter Zuhilfenahme des Gewinnquerschnittes  $\sigma_g$  berechnet. Eine Laserschwelle von minimal  $1,4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  bei einer Wellenlänge von 638 nm, wurde dabei durch Anregung mittels eines sehr kurzpulsigen Lasers bestimmt

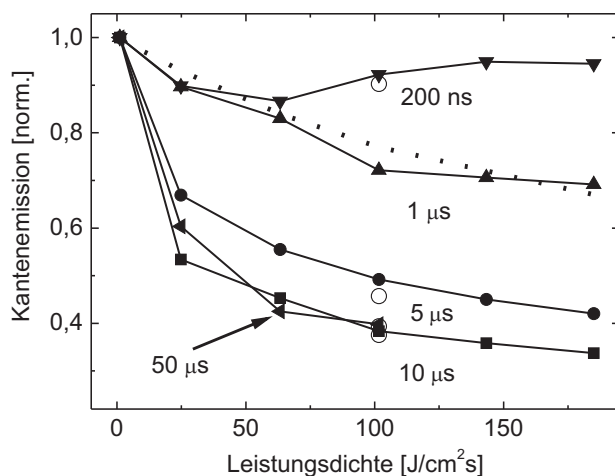


Abbildung 7.2.: Abnahme der Kantenemission für Variation der Anregungspulslänge und der Pulsenergie (Messung aus Kap. 5.1). Zusätzlich sind die Simulationsergebnisse des Verlaufs der Kantenemission bei  $1 \mu\text{s}$  (gepunktete Linie) sowie die Kantenemission bei  $101,7 \text{ J/cm}^2\text{s}$  für die restlichen Pulslängen dargestellt (offene Kreise).

(Pulslänge  $500 \text{ ps}$ ,  $\lambda = 355 \text{ nm}$ ). Der Gewinnquerschnitt wird, beruhend auf in Kap. 4.1 dargestellten Gewinnmessungen, zu  $\sigma_g = 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  angenommen. Diese Messungen wurden ebenfalls mit dem oben genannten Kurzpuls laser durchgeführt. Die Anregung mittels kurzer Pulse ist notwendig um Daten zu gewinnen, welche möglichst wenig von Triplettexzitonen beeinflusst sind. Eine Akkumulation von Triplettexzitonen zu einer signifikanten Anzahl ist während der kurzen Anregungsdauer kaum möglich. Die Messungen können jedoch unter Umständen durch die im vorherigen schon erwähnten Polaronen-Paare (siehe Kap. 5.1) beeinflusst werden, da diese in sehr kurzer Zeit generiert werden können [133]. Im vorgestellten Modell ist ihr eventueller Einfluss daher bereits im Gewinnquerschnitt enthalten.

Aufgrund des effizienten Förster-Energietransfers vom F8BT zum MEH-PPV und der hohen Dotierkonzentration von  $16 \text{ Gew.}\%$  wird angenommen, dass die Mehrzahl der Exzitonen auf dem MEH-PPV lokalisiert sind. Diese Annahme wird weiterhin von den in Kap. 5 gewonnenen Erkenntnissen bezüglich des Triplettabsorptionsspektrums und des Triplettzerfalls in diesem Gast-Wirt-System unterstützt. Für die Singulettlebensdauer wird daher eine Lebensdauer von  $\tau_S = 200 \text{ ps}$ , wie für MEH-PPV publiziert, verwendet [134]. Eine ISC-Rate von  $k_{ISC} \approx 7 \times 10^6 \text{ s}$  wurde von einer Vielzahl an Autoren berichtet [38,39,86]. Mit einer Singulett-Singulett-Annihilationsrate von  $k_{SS} \leq 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$  [20] stellt sich dieser Prozess als vernachlässigbar unter den experimentellen Bedingungen dar, wird jedoch mit  $k_{SS} = 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$  in der Simulation berücksichtigt, um nicht an Aussagekraft für höhere Anregungen zu verlieren. Wie in Kap. 6.1 wird der Triplettabsorptionsquerschnitt  $\sigma_T$  zu  $5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  angenommen [117]. Für die Triplettlebensdauer  $\tau_T$  und die Triplett-Triplett-Annihilationsrate  $k_{TT}$  wird auf die in Kap. 6.1 gewonnenen Daten zurückgegriffen ( $k_{TT} = 6,2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{Vs}$ ,  $\tau_T = 0,4 \text{ ms}$ ). Durch Anpassen des Modells an die Messungen zur Triplett-Singulett-Annihilation

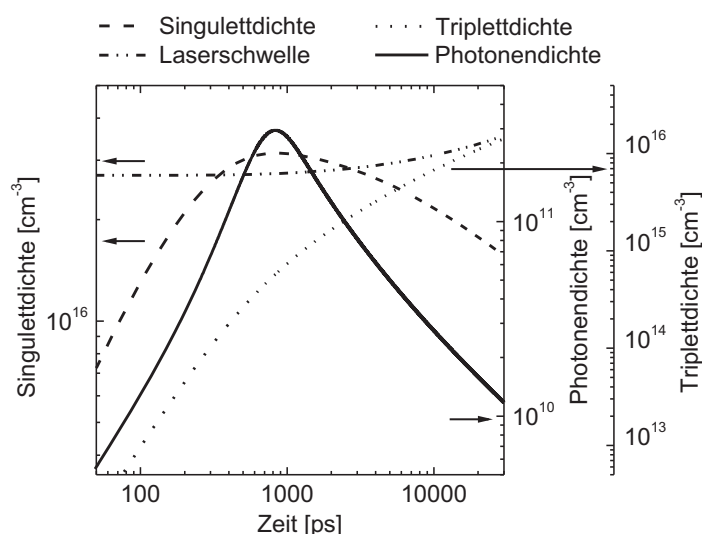


Abbildung 7.3.:

Simulationsergebnisse der Singulett-, Triplett-, und Photonendichte für den in Abb. 7.1 dargestellten diodengepumpten Laser.

(siehe Abb. 5.7) wurde eine Triplett-Singulett-Annihilationsrate von  $k_{TS} = 4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{Vs}$ , bestimmt. Die so gewonnene Rate  $k_{TS}$  ist jedoch deutlich höher als in vorherigen Publikationen für reine Materialien [110, 135]. Aufgrund der sehr beschränkten Anzahl an Publikation bezüglich der Triplett-Singulett-Annihilationsraten sind zu diesem Zeitpunkt leider keine Vergleichsdaten für Gast-Wirt-Systeme vorhanden. Es wurde gezeigt, dass Triplett-Singulett-Annihilation auf einem Förster-Energietransfer basieren kann [110, 111], welcher natürlich einen spektralen Überlapp des Photolumineszenzspektrums und des Triplettabsorptionsspektrums erfordert. Wie bereits in Kap. 5.1 gezeigt, ist dies in dem untersuchten Materialsystem der Fall.

Zur weiteren Kontrolle des Modells wurden zusätzlich die in Kap. 5.1 gewonnen Messergebnisse bezüglich der Abhängigkeit der Triplettabsorption von der Anregungspulslänge und der Pulsenergie simuliert. Die sehr gute Übereinstimmung des Modells mit den Messdaten wird in Abb. 7.2 deutlich. Exemplarisch für die Pulslänge von 1  $\mu\text{s}$  ist der simulierte Verlauf der Kantenemission über der Leistungsdichte aufgetragen. Zusätzlich sind die Ergebnisse der Simulation für die Pulslängen von 200 ns, 5  $\mu\text{s}$ , 10  $\mu\text{s}$  und 50  $\mu\text{s}$  bei einer Leistungsdichte von 101,7 J/cm<sup>2</sup>s dargestellt.

Basierend auf dem oben entwickelten Modell kann die Dynamik des in Abb. 7.1 dargestellten organischen Lasers beschrieben werden. In Abb. 7.3 sind die Ergebnisse dieser Simulation dargestellt. Zu Beginn der Anregung steigt die Singulettendichte schnell an und überschreitet schließlich die Laserschwelle. Als Laserschwelle zum Zeitpunkt  $t = 0$  wurde dabei vereinfacht die Laserschwelle bei Kurzpulsanregung angenommen (siehe oben). Die dabei erreichte Singulettendichte stellt in Abb. 7.4 die Laserschwelle zum Zeitpunkt  $t = 0$  dar. Der schnelle Anstieg der Singulettendichte wird begleitet von einem ebenso schnellen Anstieg der Photo-

nendichte. Im Vergleich dazu entstehen Triplettexzitonen nur langsam über ISC. Aufgrund ihrer langen Lebensdauer steigt ihre Dichte jedoch mit der Zeit kontinuierlich an. Zusätzlich erhöhen die Triplettexzitonen, aufgrund ihrer Absorption, die Resonatorverluste und damit auch die Laserschwelle. Die steigende Laserschwelle und die abnehmende Singulett-dichte (Triplett-Singulett-Annihilation) führen schließlich zu einem Stopp der Laseremission. Aus der berechneten Photonendichte ergibt sich eine Laserpulsdauer von ca. 3 ns. Wie aus Abb. 7.2 ersichtlich ist dies in sehr guter Übereinstimmung mit den dort gezeigten Messungen. Die Abweichung während der ersten Nanosekunden ist bedingt durch den nicht idealen Rechteckpuls des Anregungslasers, welcher im Modell angenommen wurde. Nach dem Stopp der Laseremission ist die gemessene Emission ebenfalls etwas höher als simuliert. In diesem Fall trägt die spontane Emission des organischen Lasermaterials, welches den nicht idealen Laserspot umgibt, zum Messsignal bei.

Die Emissionsdauer des organischen Lasers kann verlängert werden, indem die optische Pumpleistung erhöht wird (entsprechend einer höheren Singulettgenerationsrate  $G$ ). Ein Anstieg der Pulsdauer von 3 ns auf 23 ns ist nach dem Modell zu erwarten, wenn die Anregungsleistung um eine Größenordnung gesteigert wird (siehe Abb. 7.4 (a)). In diesem Regime bewirkt die Triplettabsorption eine deutliche Erhöhung der Laserschwelle und damit auch der Singulett-dichte, welche zum Erreichen der Schwelle notwendig ist. Der damit einhergehende Anstieg der Singulett-dichte beschleunigt die Triplettakkumulation (Abb. 7.4 (b)), welche wiederum die notwendige Singulett-dichte erhöht.

Ohne Berücksichtigung der Triplettabsorption steigt die Triplett-dichte hingegen nur linear an (Abb. 7.4 (d)), was zu einer deutlich längeren Laseremissionsdauer von ca. 100 ns führt (Abb. 7.4 (c)). Die Laseremission endet in diesem Fall schließlich aufgrund der Triplett-Singulett-Annihilation beim Erreichen einer ausreichend hohen Triplett-dichte.

In Abb. 7.5 ist der Anteil durch Triplett-Singulett-Annihilation ausgelöschter Singulettexzitonen, im Verhältnis zu den strahlend zerfallenen Singulettexzitonen, aufgetragen. Für eine geringe Anregung nahe der Laserschwelle ist der Anteil ausgelöschter Singulettexzitonen deutlich höher als bei starker Anregung. Dies ist bedingt durch die, aufgrund der stimulierten Emission, massiv verringerte Lebensdauer der Singulettexzitonen oberhalb der Laserschwelle.

Wie oben gezeigt spielt die Triplettabsorption bei Anregung mit langen Pulsen und bei hohen Anregungsenergie-dichten eine entscheidende Rolle und kann daher nicht vernachlässigt werden. In diesem Regime wird die Dauer der Laseremission durch die Triplettabsorption massiv verkürzt. Für Anregung mit kürzeren Pulsen und bei einer Anregungsenergie nahe der Laserschwelle, wie es für die meisten diodengepumpten organischen Laser der Fall ist,

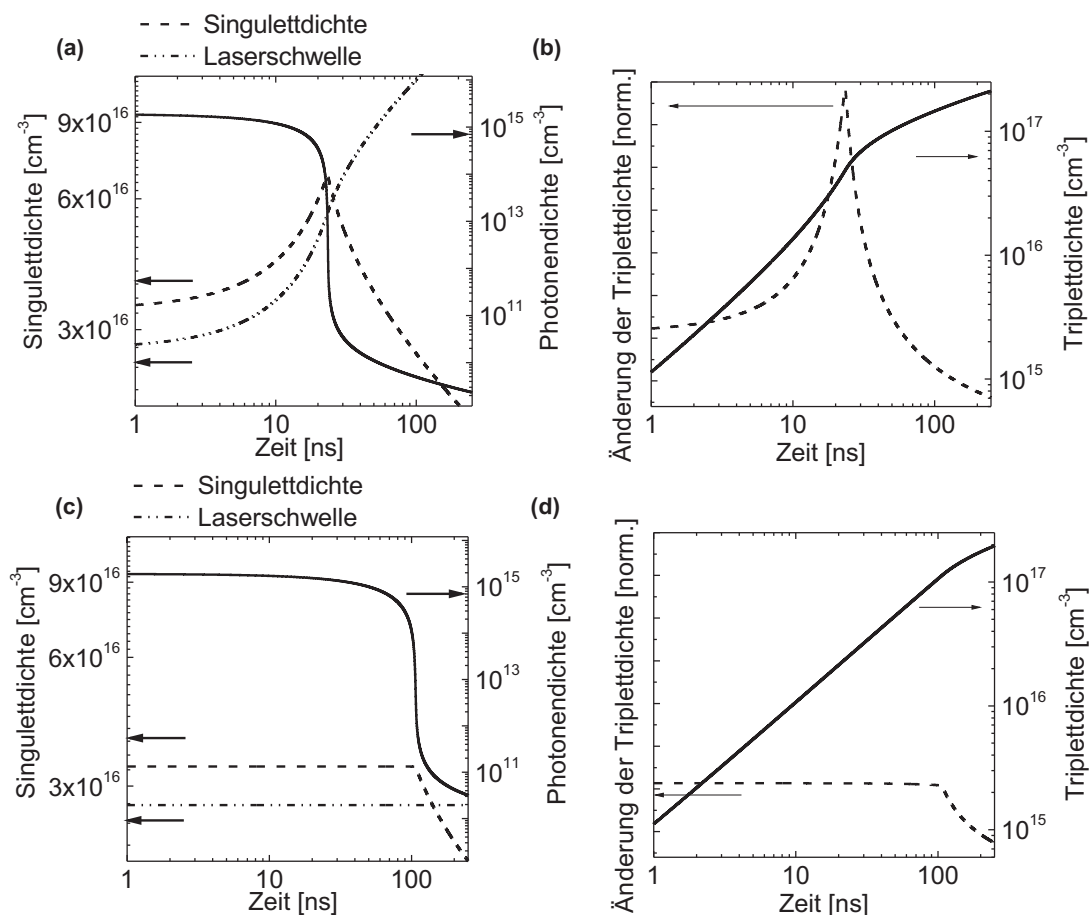


Abbildung 7.4.: Simulation für eine zehnfach höhere Pumpenergiedichte im Vergleich zu Abb. 7.3 mit Triplettabsorption (a), (b) und ohne Triplettabsorption (c), (d). In beiden Simulationen wurde die Triplett-Singulett-Annihilation berücksichtigt.

akkumulieren Triplets hingegen nicht zu einer hohen Dichte. Die Triplettabsorption besitzt dabei noch keinen deutlichen Einfluss auf die Emission. Hier hat die Triplett-Singulett-Annihilation, wie in Abb. 7.5 gezeigt, den dominanten Einfluss.

In den vorhergehenden Kapiteln wurden durch hochsensitive und unabhängige Experimente verlässliche Daten zur Triplettabsorption, zur Triplett-Singulett-Annihilation und zur Triplettlebensdauer sowie zum optischen Gewinn in F8BT/MEH-PPV bestimmt. Basierend auf diesen, in der Vollständigkeit und Qualität bisher nicht verfügbaren Daten, konnte die Dynamik der Laseremission eines diodengepumpten Lasers durch Ratengleichungen beschrieben werden. Es wurde gezeigt, dass die Triplettabsorption, als auch die Triplett-Singulett-

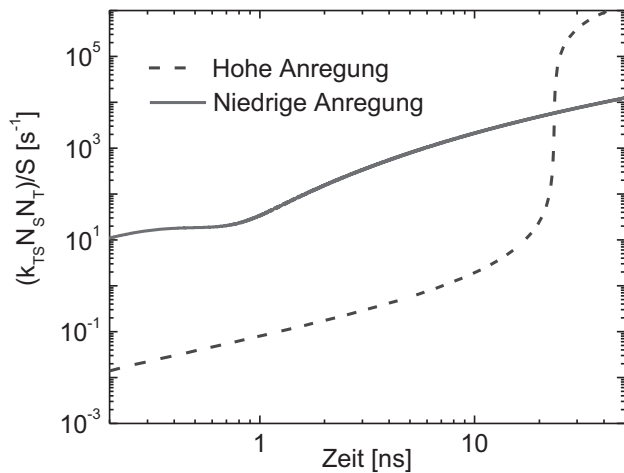


Abbildung 7.5.: Anteil von ausgelöschten zu Licht emittierenden Singulett-Exzitonen für eine Anregungsenergiedichte 12 % oberhalb der Laserschwelle im Vergleich zu einer zehnfach höheren Anregung.

Annihilation entscheidenden Einfluss auf die Dynamik des Lasers besitzt. Vor allem bei einer hohen Anregung, wie sie in Anwendungen häufig vorkommt, führt die Absorption durch die akkumulierenden Triplettexzitonen zu einem Stopp der Laseremission innerhalb weniger Nanosekunden.

## 8. Zeitliche Dynamik Polyfluoren basierter Laser

In diesem Abschnitt werden organische Dünnschichtlaser basierend auf BN-PFO untersucht [82]. BN-PFO ist besonders interessant, da hiermit schon Repetitionsraten von bis zu 5 MHz ohne jegliche Maßnahmen zur Reduzierung der Triplettts erreicht wurden [87]. Diese, insbesondere im Vergleich zu den im Vorherigen erzielten Ergebnissen, sehr erstaunliche Beobachtung wird in diesem Abschnitt näher untersucht. Mithilfe der in den vorherigen Kapiteln erarbeiteten Untersuchungsmethode wird gezeigt, dass die Ursache in einer besonderen Materialeigenschaft vom BN-PFO liegt. Im BN-PFO sind die Triplettabsorption und der optische Gewinn spektral voneinander getrennt und somit wird die Laseremission nicht von Triplettexzitonen behindert.

Zusätzlich zu den reinen BN-PFO Lasern werden mit DPAVB dotierte BN-PFO Laser als Vergleich betrachtet [18]. In einem ersten Experiment wird die Laseremission der DFB-Laser (zweite Ordnung) unter Anregung mit Wiederholraten bis zu 5 MHz untersucht. In dem zweiten Experiment wird ein BN-PFO/DPAVB basierender Laser mit einer Laserdiode gepumpt und das Laserverhalten spektral und zeitaufgelöst gemessen. Für diese Experimente werden Messergebnisse aus vorhergehenden Arbeiten herangezogen <sup>1</sup>. Anschließend werden die Triplettabsorption und die Triplettlebensdauer mit den in Kap. 5 beschriebenen Verfahren bestimmt. Zusätzlich werden die optischen Gewinnspektren aus Kap. 4 herangezogen.

### 8.1. Hochrepetitionsratenanregung

Die Herstellung der hier verwendeten organischen Laser wurde wie in Kap. 4 beschrieben durchgeführt. Als Gitterperiode der DFB-Resonatoren wurden 270 nm für BN-PFO und 300 - 310 nm für BN-PFO/DPAVB, mit einer Modulationstiefe von 50 nm und einem Tastverhältnis von 80 : 20 (Berg : Tal), gewählt. Alle Messungen wurden in einer stickstoffgespülten Testkammer durchgeführt. Die Laser- und Photolumineszenzemission der organischen Schichten wurden zeitlich und spektral aufgelöst mit einer Streak-Kamera (Hamamatsu C4334) detektiert.

---

<sup>1</sup>Die wiederholratenabhängigen Messungen entstammen der Diplomarbeit von Frau Dipl.-Ing. Katrin Gerlach [81]. Die in Abb. 8.3 dargestellten Messungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr.-Ing. Torsten Rabe zur Verfügung gestellt [55].

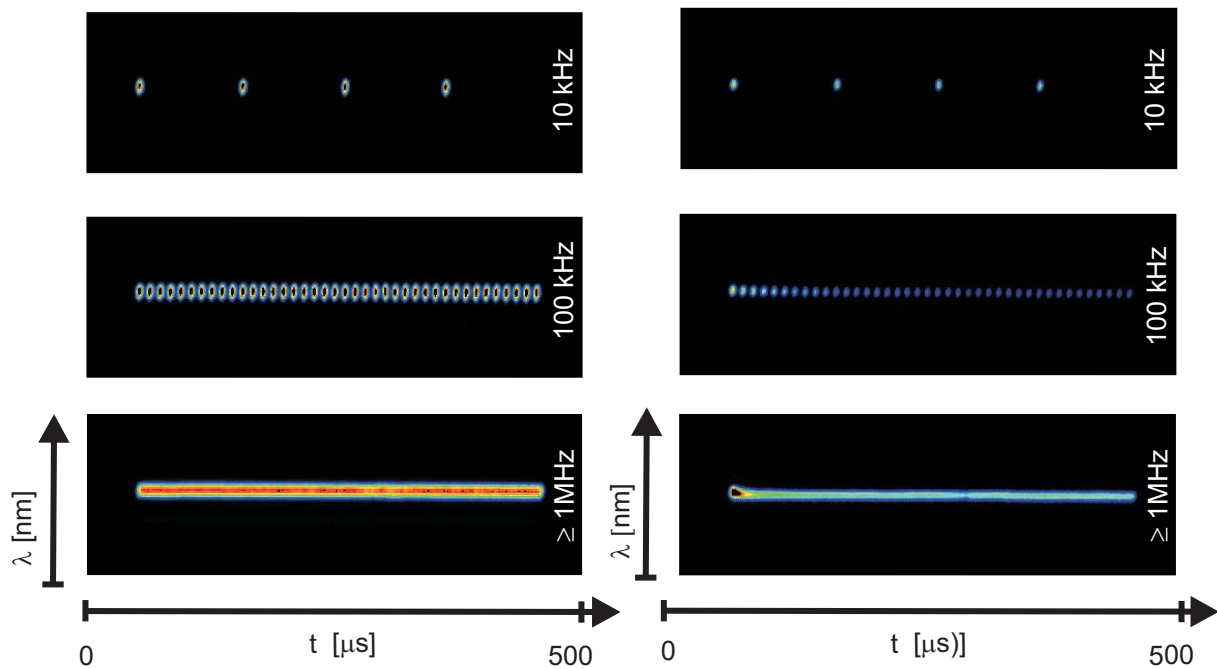


Abbildung 8.1.: Spektral und zeitaufgelöste Darstellung der Laseremission von reinem BN-PFO bei einer Anregung von  $1,4 \times E_{th}$  (links) und BN-PFO/DPAVB (5 Gew.-% DPAVB) angeregt bei  $1,9 \times E_{th}$  (rechts) für verschiedene Repetitionsraten. Für BN-PFO ist ein spektrales Fenster von 440 nm bis 451 nm und für BN-PFO/DPAVB ein Fenster von 480 nm bis 491 nm dargestellt.

In den in Abb. 8.1 und Abb. 8.2 dargestellten Messungen wurde ein „mode-locked“ frequenzverdreifachter DPSS-Laser (Spectra-Physics, Vanguard) mit einer Emissionswellenlänge von  $\lambda = 355$  nm als Pumpquelle verwendet. Der Laser besitzt eine Pulsbreite von 12 ps und wird mit einer Frequenz von 80 MHz betrieben. Zur Variation der Wiederholrate zwischen 1 kHz und 5 MHz wurde ein akusto-optischer Modulator als Pulspicker benutzt. Aufgrund der begrenzten Geschwindigkeit des Modulators ist es nur möglich Pulspakete von 8 - 10 Pulsen, anstelle eines einzigen Pulses, auszuwählen. Der Pumplaser wurde zusätzlich durch einen Chopper in Pulsfolgen von  $400 \mu\text{s}$  zerteilt. Die Pumpstrahlung wurde auf einen Spot von  $250 \times 250 \mu\text{m}^2$  auf die Probe fokussiert. Weitere Details bezüglich des Messaufbaus sind in [87] zu finden.

Abb. 8.1 zeigt die mit dem oben beschriebenen Aufbau ermittelte Abhängigkeit der organischen Laseremission von der Repetitionsrate. Dargestellt ist der direkte Vergleich zwischen reinen BN-PFO basierten Lasern sowie mit DPAVB dotierten BN-PFO Lasern. Beide Laser werden mit einer Pumpenergie knapp über der Laserschwelle angeregt. Dabei entspricht die

Pulsenergiedichte von  $3,5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  einer Energiedichte von 1,4-mal der Schwellenergiedichte  $E_{th}$  für BN-PFO. Das dotierte Gast-Wirt-System mit einer vergleichbaren Pulsenergiedichte von  $3,2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  entsprechend  $1,9 \times E_{th}$  angeregt. Wie aus Abb. 8.1 ersichtlich zeigt die Wiederholrate keinen Einfluss auf die Laseremission der undotierten Probe. Im Gegensatz dazu stoppt die Laseremission im dotierten System innerhalb der ersten  $\mu\text{s}$  nach Beginn der Anregung bei 1 MHz (siehe auch Abb. 8.2). Für geringere Wiederholraten ist dieser Abfall weniger ausgeprägt. Wichtig zu erwähnen ist dabei, dass der Abfall der Laseremission nicht durch eine Degradation der Probe hervorgerufen wird, da jeder Pulszug ein identisches Verhalten zeigt.

Die Intensität der Laseremission aus Abb. 8.1 ist zur besseren Übersicht noch einmal in Abb. 8.2 (a) und (c) dargestellt. Bei einer höheren Anregungsdichte von  $3,1 \times E_{th}$  bleibt auch für die dotierte Probe die Laseremission bei 1 MHz bis zum Ende der Pulsfolge bestehen (Abb. 8.2 (b)). Die Ausgangsleistung nimmt jedoch auch bei dieser Leistungsdichte nach dem Beginn der Anregung signifikant um ca. 80 % ab (bei 1 MHz). Nach einigen  $\mu\text{s}$  verbleibt die Laserleistung auf konstant niedrigem Niveau. Zusätzlich zur Ausgangsleistung wurde die Laserschwelle im eingeschwungenen Zustand  $E_{th}$  bestimmt (siehe Abb. 8.2 (c) schraffierte Region). Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abb. 8.2 (d) dargestellt. Im Falle des reinen BN-PFO konnte eine konstante Laserschwelle für alle Wiederholraten ermittelt werden. Im dotierten System hingegen steigt die Laserschwelle um einen Faktor zwei bei einer Wiederholrate von 1 MHz an.

## 8.2. Zeitverhalten diodengepumter BN-PFO/DPAVB Laser

Wie aus Kap. 4 ersichtlich besitzt das dotierte Materialsystem eine extrem geringe Laserschwelle und kann daher mit der begrenzten Leistung einer GaN-Laserdiode über die Laserschwelle gebracht werden. Neben der hohen Relevanz für eine Vielzahl von Anwendungen ermöglicht das Diodenpumpen zudem eine variable Anregungspulslänge. Im folgenden Experiment wird daher das Zeitverhalten eines diodengepumten BN-PFO Lasers untersucht und die Ergebnisse mit dem vorherigen Experiment verglichen. Als Anregequelle wird eine GaN-Laserdiode von Nichia Chemical (NDHV2200A-PAE1) mit einer Emissionswellenlänge von  $\lambda = 406 \text{ nm}$  verwendet. Die Pumpstrahlung wird auf eine Fläche von ca.  $200 \times 120 \mu\text{m}^2$  fokussiert. Durch Optimierung des Laserbauelements konnte eine Laserschwelle von  $0,75 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  erreicht werden. Dies wurde mit einer Gitterperiode von 320 nm (DFB-Gitter zweiter Ordnung), einer Polymerschichtdicke von 180 nm und einer Dotierkonzentration von 4 Gew.-% erzielt (siehe Kap. 4). Die Pumplaserdiode wird mit einem Rechteckpuls einer Pulslänge von 70 ns angesteuert. Wie aus dem zeitlichen Verlauf der Photolumineszenz in Abb. 8.3 (a) er-

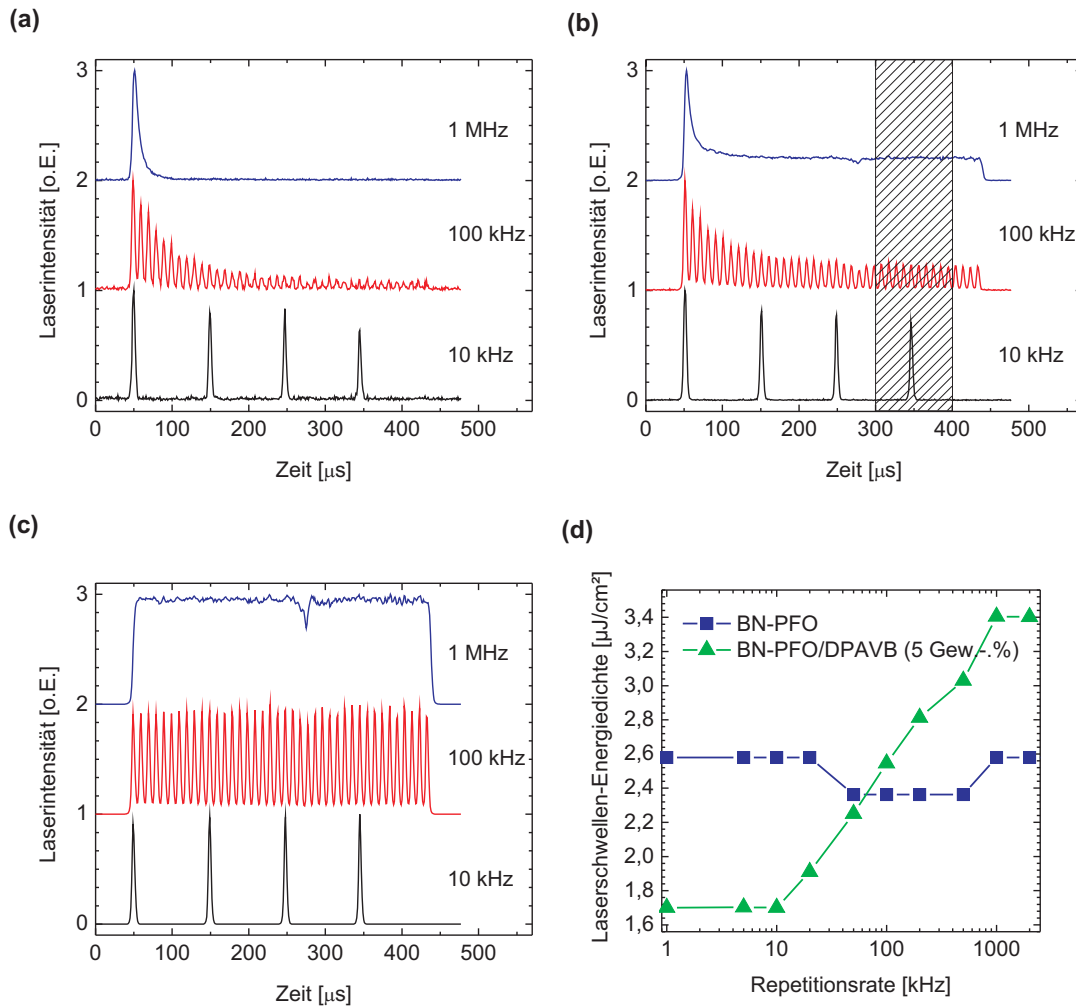


Abbildung 8.2.: Intensität der Laseremission von BN-PFO/DPAVB bei einer Anregung  $E$  von  $E = 1,9 \times E_{th}$  (a) und  $E = 3,1 \times E_{th}$  (b). Die Laseremission von undotiertem BN-PFO bei  $E = 1,4 \times E_{th}$  ist in (c) dargestellt. (d) Entwicklung der Laserschwelenergiedichte  $E_{th}$  für reines und dotiertes BN-PFO bei unterschiedlichen Repetitionsraten.  $E_{th}$  wurde dabei in der in Abb. 8.2 (b) dargestellten schraffierten Region ermittelt.

sichtlich bildet die optische Ausgangsleistung der Pumplaserdiode die rechteckige Pulsform der elektrischen Anregung ab.

Abb. 8.3 zeigt den zeitaufgelösten Verlauf der Laseremission des organischen Lasers für unterschiedliche Anregungsenergiedichten. Unterhalb der Laserschwelle (Energiedichte  $E_{th}$ ) kann nur Photolumineszenz beobachtet werden, wie in Abb. 8.3 (a) zu erkennen. Bei einer Anregungsenergiedichte, welche etwa der Laserschwelle entspricht, kann ein kurzer Laser-

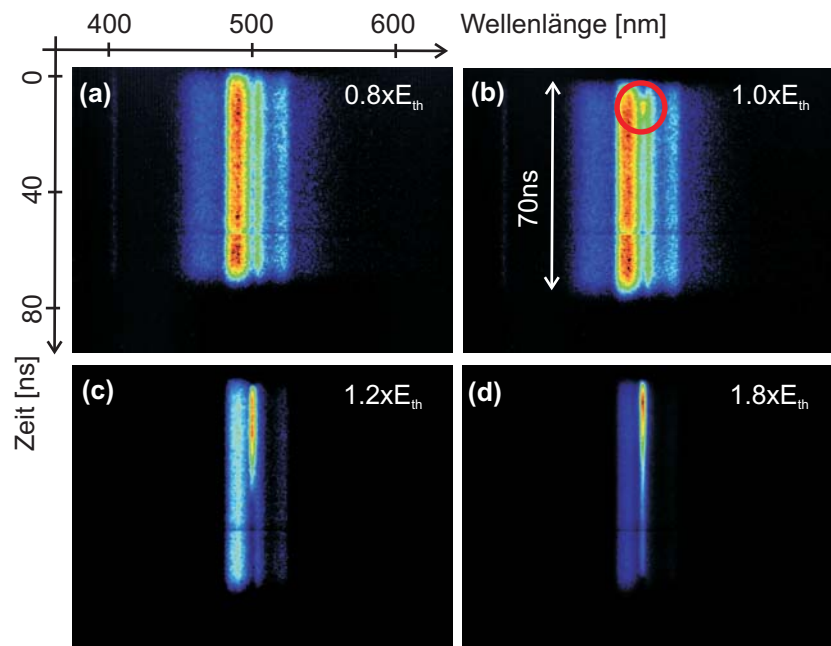


Abbildung 8.3.: Streak Kamera Bilder der Emission eines diodengepumten Lasers basierend auf BN-PFO/DPAVB für unterschiedliche Anregungsenergiedichten.

emissionspeak instantan nach Beginn der Anregung beobachtet werden (siehe Abb. 8.3 (b) im roten Kreis). Mit steigender Pumpenergiedichte wird die Laseremission stärker, aber endet bei einer Energiedichte von  $1,2 \times E_{th}$  bereits nach 25 ns (Abb. 8.3 (c)). Erst bei einer Pumpenergiedichte von  $1,8 \times E_{th}$  bleibt die Laseremission bis zum Ende des Anregepulses bestehen (Abb. 8.3 (d)). Die Ausgangsleistung sinkt jedoch auf 20 % der Laseremissionsintensität zu Beginn des Anregepulses ab.

Abb. 8.4 (a) zeigt das gemittelte Emissionsspektrum für eine Anregung bei  $1,2 \times E_{th}$  in einem Zeitfenster von 1 - 11 ns nach Beginn des Anregepulses sowie in einem Zeitfenster von 25 - 35 ns. Wie offensichtlich erkennbar verschwindet die deutlich sichtbare Laserlinie in der Zeitregion von 25 - 35 ns.

Vergleichbare Messungen für reines BN-PFO waren aufgrund der sehr begrenzten Ausgangsleistung der GaN-Laserdioden leider nicht erfolgreich. Als Vergleich eignen sich jedoch die bereits im Vorherigen vorgestellten wiederholratenabhängigen Messungen sehr gut.

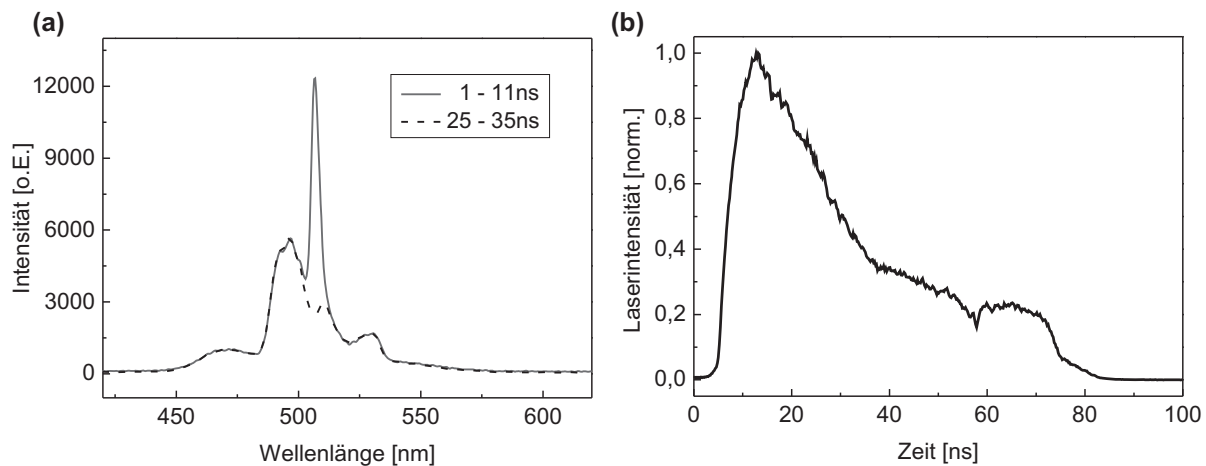


Abbildung 8.4.: (a) Emissionspektren eines diodengepumpten BN-PFO/DPAVB Lasers aus Abb. 8.3 (c). Dabei ist die gemittelte Emission in einem Zeitfenster von 1 - 11 ns sowie von 25 - 35 ns nach Beginn des Anregungspulses dargestellt. (b) Zeitlicher Verlauf der Laseremissionsintensität aus Abb. 8.3 (d).

### 8.3. Photoinduzierte Absorption und optischer Gewinn

Um das oben beschriebene Verhalten der organischen Laser unter quasi Dauerstrichbetrieb zu erklären, werden in diesem Abschnitt die Triplettabsorption und die Lebensdauer der Triplettexzitonen untersucht. Es wird dabei auf die in Kap. 5 vorgestellten Messverfahren zurückgegriffen. Die Verfahren ermöglichen eine extrem sensitive Untersuchung der Triplettexzitonen in einer amorphen Dünnschicht bei Raumtemperatur und können erstmals hinreichende Daten zur Interpretation des Zeitverhaltens organischer Dünnschichtlaser liefern.

Zur Bestimmung der Lebensdauer und des Absorptionsspektrums werden identische Proben verwendet. Es werden die Materialien BN-PFO und BN-PFO/DPAVB sowie der reine Dostoff untersucht. Die Probenpräparation und die Messung erfolgten identisch zu dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Verfahren. Der Anregepuls (GaN-Laserdiode Nichia Chemical  $\lambda = 405$  nm, Pulslänge  $10 \mu\text{s}$ ) wird auf eine Fläche von ca.  $0,77 \times 0,18 \text{ mm}^2$  mit einer Pulsenergieichte von  $600 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  fokussiert. Der Abfragepuls (DPSS Laser von AOT,  $\lambda = 355$  nm, Pulslänge 700 ps) folgt dem Anregepuls mit einer Zeitverzögerung von 200 ns. Zur Bestimmung der Triplettlebensdauer wird die Zeitverzögerung auf bis zu  $488 \mu\text{s}$  ausgedehnt. Beide Laser werden mit einer Wiederholrate von 2 kHz betrieben. Der Abfragepuls trifft örtlich getrennt vom Anregepuls mit einer Spotgröße von  $27 \mu\text{m} \times 0,5 \text{ mm}$  auf der Probenoberfläche

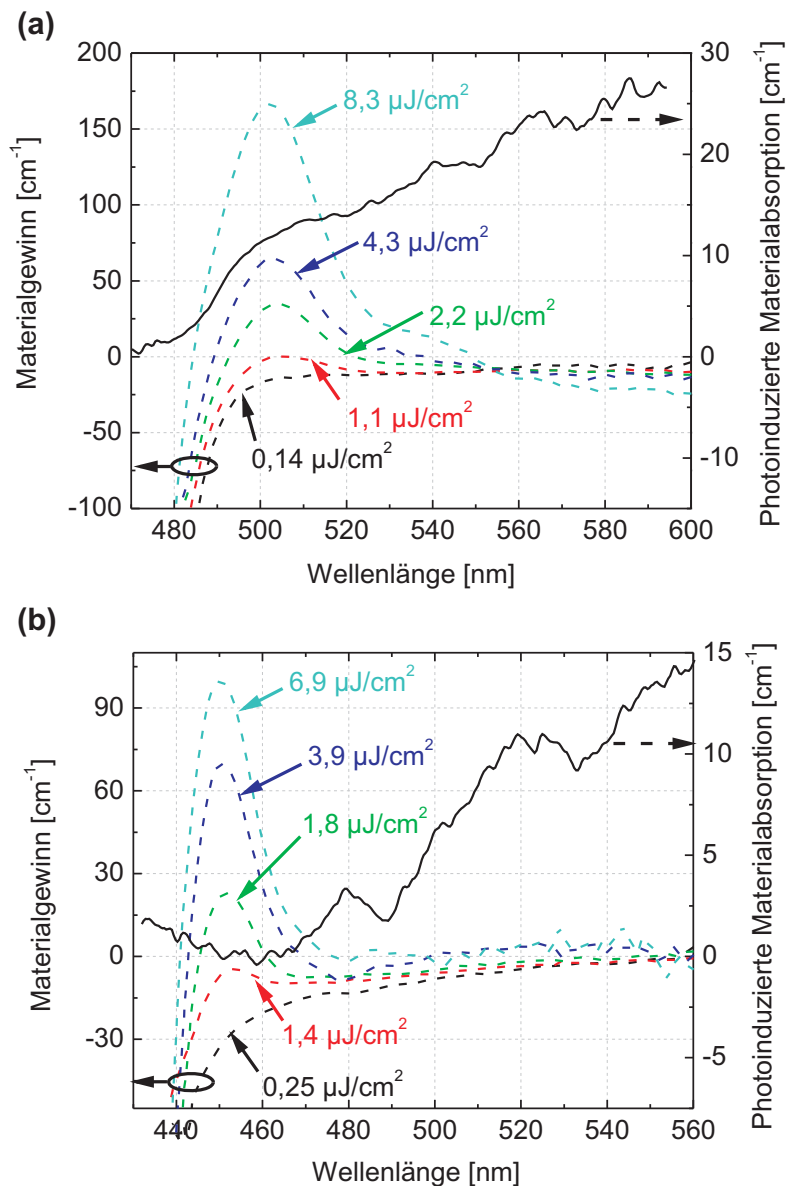


Abbildung 8.5.:  
Materialgewinn und  
photoinduzierte Absorption  
von (a) BN-PFO/DPAVB  
und (b) BN-PFO.

auf (siehe auch Abb. 5.1). Das optische Gewinnspektrum wurde, wie in Kap. 4 beschrieben, mittels der VSL-Methode bestimmt. Zur Vermeidung einer Triplettakkumulation wurde die Gewinnmessung mit einem Kurzpulslaser (DPSS von AOT,  $\lambda = 355$  nm, Pulslänge 700 ps) durchgeführt.

Die Materialgewinnspektren von BN-PFO und BN-PFO/DPAVB sind in Abb. 8.5 (a) und (b) dargestellt. Im Vergleich zum undotierten Material ist das Gewinnmaximum im dotierten System von 450 nm nach 505 nm verschoben. Aus dem Verlauf des Materialgewinns über der Anregungsenergie-dichte ergibt sich ein Anstieg des Materialgewinns von ca.

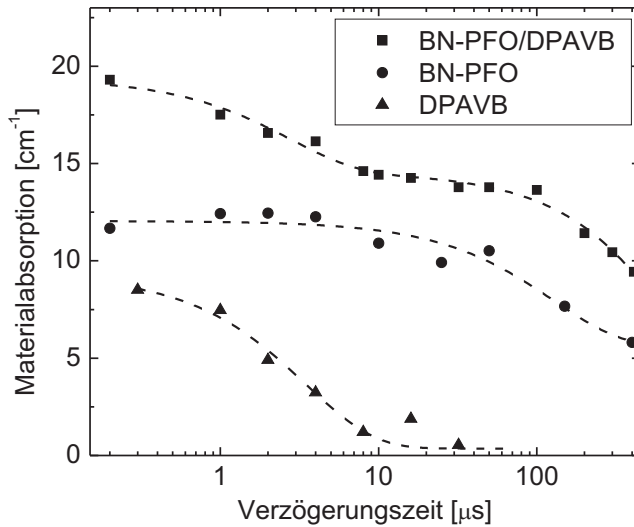


Abbildung 8.6.: Abnahme der photoinduzierten Absorption in reinem BN-PFO, BN-PFO/DPAVB und reinem DPAVB. Die dargestellte Absorption ist dabei über einen Spektralbereich von 500 - 550 nm gemittelt.

24 ( $\text{cm}^{-1}$ )/( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) für BN-PFO/DPAVB und 21 ( $\text{cm}^{-1}$ )/( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) für BN-PFO (siehe Kap. 4, Abb. 4.10).

Zusätzlich zum Gewinnspektrum sind in Abb. 8.5 die photoinduzierten Absorptionsspektren dargestellt. Das dotierte und das undotierte Material zeigen dabei eine sehr ähnliche spektrale Charakteristik der Absorption. Ein Anstieg der Absorption bei Wellenlängen größer als 480 nm kann in beiden Fällen beobachtet werden. Für kleinere Wellenlängen sinkt die photoinduzierte Materialabsorption unter  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Für BN-PFO/DPAVB ergibt sich damit ein starker Überlapp der photoinduzierten Absorption mit dem optischen Gewinnspektrum. Im Gegensatz dazu sind beide Spektren im reinen BN-PFO spektral separiert.

Durch ein Verlängern der Verzögerungszeit zwischen dem Anrege- und dem Abfragepuls von 200 ns auf 488  $\mu\text{s}$  wurde die Lebensdauer der photoinduzierten Absorption bestimmt. Abb. 8.6 stellt diese Ergebnisse für BN-PFO, BN-PFO/DPAVB und das reine DPAVB dar. Die in der Abbildung dargestellten Fits entsprechen einer monoexponentiellen Annahme. Das dotierte System zeigt hingegen ein biexponentielles Verhalten, welches unter Verwendung der beiden Zeitkonstanten der reinen Materialien beschrieben werden kann. Auf eine genauere Analyse des Abklingverhaltens wie in Kap. 6 beschrieben wird an dieser Stelle verzichtet.

## 8.4. Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse aus Kap. 8.1 haben ein sehr unterschiedliches dynamisches Verhalten zwischen Lasern basierend auf reinem BN-PFO und dem dotierten System BN-PFO/DPAVB bei Anregung mit hohen Wiederholraten gezeigt. Die Emission der organischen Laser basierend auf reinem BN-PFO blieb unbeeinflusst durch eine Erhöhung der Wiederholrate. Die Laseremission des dotierten Materialsystems (BN-PFO/DPAVB) zeigte hingegen einen dramatischen Abfall der Laseremission bei dem Dauerstrichbetrieb ähnlichen Anregungsbedingungen (Kap. 8.1 und Kap. 8.2). Im dotierten System bewirkt der effiziente Förster-Energietransfer [136] vom Wirt- zum Gastmolekül eine Verschiebung des Gewinnmaximums um 55 nm. Durch die photoinduzierten Absorptionsmessungen in Kap. 8.3 konnte eine langlebige photoinduzierte Absorption in beiden Systemen mit einer ähnlichen spektralen Charakteristik nachgewiesen werden (mehrere 100  $\mu\text{s}$ ). Die Absorption überlappt spektral jedoch nur im Falle des dotierten Materials mit dem optischen Gewinn.

Die photophysikalischen Eigenschaften von PFO-Derivaten wurden bereits von anderen Arbeitsgruppen untersucht. Basierend auf diesen Untersuchungen stellen insbesondere Triplettexzitonen mit Lebensdauern im Bereich von 100  $\mu\text{s}$  bis zu 1 ms [137, 138] Kandidaten dar, welche die oben gemachten Beobachtungen erklären. Die durch Triplets hervorgerufene Absorption besitzt ein Maximum um 750 nm in Lösung mit einem spektralen Ausläufer, welcher bis in die Region der stimulierten Emission des BN-PFO/DPAVB Systems reicht [137–139]. Ähnliche  $T_1 - T_n$  Absorptionsspektren wurden auch in durch Schleuderbeschichtung hergestellten Dünnschichten für PFO nachgewiesen [139].

Die Triplettbildung entsteht entweder durch ISC aus Singulettexzitonen oder durch Rekombination von Polaronen. Cadby et al. haben gezeigt, dass ISC in glasphasigem PFO der dominierende Generationsmechanismus für Triplettexzitonen ist [137]. Sie bestimmten dabei eine Triplett-Quantenausbeute von 5%. Neben der Absorption durch Triplets wurde in PFO auch eine Absorption durch Polaronen nach optischer Anregung beobachtet [137, 139]. In denselben Publikationen wurde auch gezeigt, dass betaphasisches PFO die Bildung von Polaronpaaren begünstigt [137, 139]. Die Absorption durch Polaronen in betaphasischem PFO weist dabei ein Absorptionsmaximum bei einer Energie von 1,9 eV auf und könnte somit auch zur photoinduzierten Absorption beitragen [137, 139].

Durch die Modifikation des in dieser Arbeit verwendeten PFO wird die Bildung der Betaphase in schleuderbeschichteten Filmen unterdrückt [87], was somit auch zu einer verringerten Bildung von Polaronpaaren führt. In rein glasphasigem PFO beobachteten Hayer et al. keine durch Polaronen induzierte Absorption [139]. Aufgrund dessen wird im Folgenden angenommen, dass die photoinduzierte Absorption durch Triplettexzitonen hervorgerufen wird. Ein

Nachweis wie für F8BT/MEH-PPV angeführt kann an dieser Stelle leider nicht erbracht werden, da PFO unter UV-Bestrahlung sehr schnell durch Sauerstoff oxidiert wird und dieser Prozess die Messung dominiert.

Im Gast-Wirt-System können sich die Triplettexzitonen sowohl auf dem Gast- als auch auf dem Wirtsmolekül befinden. Unter Betracht des zeitlichen Verlaufes des Triplettzerfalls kann nur für Verzögerungszeiten größer als  $10\ \mu\text{s}$  eine vergleichbare Zerfallscharakteristik beobachtet werden (siehe Abb. 8.6). Für kürzere Zeiten ähnelt der Verlauf dem Zerfall in reinem DPAVB. Eine Stabilisierung der Triplettexzitonen, wie in Kap. 6 beschrieben, kann hier nicht beobachtet werden. Aufgrund der Zerfallscharakteristik kann angenommen werden, dass die Triplettexzitonen sowohl auf dem Gast- als auch auf dem Wirtsmolekül lokalisiert sind. Eine Zuordnung mittels der spektralen Charakteristik der Absorption ist, aufgrund des begrenzten spektralen Bereiches der hier verwendeten Messmethode, nicht möglich. Im Messbereich weisen das dotierte und das undotierte Material ein vergleichbares Absorptionsspektrum auf (siehe Abb. 8.5).

Unter Betracht der Laserschwelle der BN-PFO/DPAVB Laser und dem in Abb. 4.10 dargestellten Anstieg des optischen Gewinns kann ein Resonatorverlust von ca.  $10\ \text{cm}^{-1}$  abgeschätzt werden. Dabei tragen die intrinsische Materialabsorption und Streuverluste des Wellenleiters (DFB-Gitter) zu den Resonatorverlusten bei. Bei einer Repetitionsrate der Anregung von 1 MHz wurde eine Verdopplung der Laserschwelle im Vergleich zur Anregung bei 1 kHz gemessen, wo die Akkumulation von Triplets vernachlässigbar klein ist (siehe Abb. 8.2 (d)). Im Vergleich dazu ist die gemessene photoinduzierte Absorption von ca.  $10\ \text{cm}^{-1}$  bei der Laserwellenlänge in derselben Größenordnung (Abb. 8.5). In diesem Fall würde eine zusätzliche Wellenleiterabsorption von  $10\ \text{cm}^{-1}$  die verdoppelte Laserschwelle sehr gut erklären. Eine quantitative Analyse des Einflusses der Absorption auf die Laserschwelle ist allerdings schwierig aufgrund der unterschiedlichen hier eingesetzten Pumpquellen. In Abb. 8.2 (a) endet die Laseremission innerhalb von  $30\ \mu\text{s}$  bei 1 MHz, wohingegen in Abb. 8.2 (b) bei einer höheren Anregung nach  $20\ \mu\text{s}$  eine konstante Emission erreicht wird. Summiert man die Energie aller Anregepulse auf, die bis dahin auf die Probe getroffen sind, ergeben sich Energiedichten von  $970\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$  bzw.  $1050\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Diese Energiedichte ist auch vergleichbar groß zu den Energiedichten, welche in den Triplettabsorptionsmessungen verwendet wurden. Es ist daher anzunehmen, dass in beiden Experimenten vergleichbare Triplettichten erzeugt werden. Die konstante Laseremission in Abb. 8.2 (b) legt die Vermutung nahe, dass die Triplettichte sättigt und somit keine weitere Triplettabsorption entsteht. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Triplettabsorptionsmessungen, bei denen, für Anregepulse länger als  $10\ \mu\text{s}$ , ebenfalls eine Sättigung der Absorption beobachtet wurde (hier nicht dargestellt, vergleiche Abb. 5.4).



Neben den zusätzlichen Wellenleiterverlusten durch Triplettabsorption kann die Laseremission auch durch Triplett-Singulett-Auslöschung beeinflusst werden. Messungen nach dem in Kap. 5.2 beschriebenen Verfahren und Energiedichten, welche den oben vorgestellten Messungen entsprechen, zeigten eine Abnahme der Photolumineszenz von ca. 12 % bei einer Wellenlänge von 505 nm und von ca. 1 - 3 % bei 450 nm. Dies legt nahe, dass Auslöschung ebenfalls stattfindet. Aufgrund des relativ geringen Effektes ist jedoch die Triplettabsorption hauptverantwortlich für den Anstieg der Laserschwelle in BN-PFO/DPAVB basierten Lasern unter den oben genannten experimentellen Bedingungen.

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass ein Überlapp von Triplettabsorption und optischem Gewinn die Laseremission in BN-PFO/DPAVB basierten Lasern bei dem Dauerstrichbetrieb ähnlichen Bedingungen massiv behindert. Im reinen BN-PFO überlappen diese Spektren jedoch nicht und die Laseremission wird nicht durch die Akkumulation von Triplettexzitonen gestört. Dies eröffnet die Möglichkeit, BN-PFO basierte Laser im Dauerstrichbetrieb oder bei hohen Wiederholraten zu betreiben. Weiterhin ermöglicht die hohe Konversionseffizienz für lange Anregepulse den Einsatz einer Vielzahl von Pumpquellen z. B. einer Laserdiode in Kombination mit einer kostengünstigen elektrischen Ansteuerung. Da die Triplettabsorption auch eines der größten Hindernisse auf dem Weg zur organischen Laserdiode darstellt, eröffnet die spektrale Separation von Triplettabsorption und optischem Gewinn in BN-PFO auch hier neue Möglichkeiten. Die Messergebnisse werden daher in Kap. 10.1 wieder aufgegriffen.

## 9. Ladungsträgerabsorption

Die elektrische Anregung organischer Halbleiterlaser stellt nach wie vor das ultimative wissenschaftliche Ziel auf dem Gebiet der organischen Laser dar. Eine organische Laserdiode würde die Vorteile optisch gepumpter Laser, wie Durchstimmbarkeit über den gesamten sichtbaren Spektralbereich [32, 33, 35, 140] und kostengünstige großflächige Herstellung [31] beibehalten und zusätzlich auf die Pumplaserquelle verzichten können. Neben den Verlusten durch die elektrischen Kontakte spielt die Ladungsträgerabsorption bei der elektrischen Anregung eine wichtige Rolle [20, 141]. Durch den Stromfluss im Bauelement werden die organischen Moleküle elektrisch geladen. Dies führt zu einer spektral veränderten Absorption gegenüber den neutralen Molekülen (siehe Kap. 2.3.2). Diese Absorption kann, ähnlich wie die elektrochemische Dotierung, zu zusätzlichen Verlusten führen. Bereits im Jahr 1999 berichteten Tessler et al. über einen Polaronabsorptionsquerschnitt organischer Materialien im Bereich von  $5 - 10 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . Dieser Absorptionsquerschnitt ist vergleichbar mit dem optischen Gewinnquerschnitt effizienter organischer Lasermaterialien (siehe Kap. 4). Eine Polaronabsorption dieser Größenordnung hätte fatale Auswirkung für eine organische Laserdiode, da allein die Verluste durch die Ladungsträgerabsorption im Bauteil den optischen Gewinn übertreffen. Durch eine Erhöhung der elektrischen Anregung, d.h. der Stromdichte im Bauelement, können diese Verluste nicht überwunden werden, da sie mit der steigenden Ladungsträgerdichte zunehmen. Zur Auswahl geeigneter Ladungstransportmaterialien für eine organische Laserdiode ist daher eine genaue Kenntnis des Polaronabsorptionsquerschnittes und der spektralen Lage dieser Absorption notwendig. Bisherige Untersuchungen in Polymeren und kleinen Molekülen lieferten nur wenig aussagekräftige Werte für den Polaronabsorptionsquerschnitt [21, 142–146], zeigten jedoch bereits deutliche Unterschiede zwischen einzelnen Materialien.

Zur Charakterisierung der Polaronabsorption wird in dieser Arbeit ein neuartiges wellenleiterbasiertes und sehr sensitives Messverfahren [36] verwendet, welches bereits in Kap. 3.3.2 vorgestellt wurde. Die damit erzielten Messergebnisse werden in folgenden Abschnitt vorgestellt und anschließend deren Auswirkungen auf den elektrischen Betrieb diskutiert. Das Kapitel schließt ab mit einem Exkurs über die Bestimmung der Dotiereffizienz elektrochemisch dotierter Dünnschichten am Beispiel von 2,7-Bis(9-carbazolyl)-9,9-spirobifluoren (S-2CBP) und dem Dotanden Molybdäntrioxid ( $\text{MoO}_3$ ). Durch die Kombination des Messver-

fahrens zur Bestimmung des Polaronabsorptionquerschnitts und der hochsensitiven Messung der Absorption dotierter Schichten im Wellenleiter mittels der VSL-Methode ist dieses neue Verfahren vollkommen unabhängig von existierenden Messmethoden zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte dotierter Dünnschichten.

## 9.1. Polaronabsorption kleiner Moleküle

In diesem Abschnitt werden die Messergebnisse zu den Lochtransportierenden Materialien S-2CBP und S-TAD, dem Elektronentransporter Bpy-OXD und dem ambipolaren Material 2-(9,9'-Spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (BSBF) vorgestellt. Die Auswahl der Materialien erfolgt dabei mit Blick auf deren späteren Einsatz in organischen Laserdioden. Vorteilhaft für dieses Anwendungsfeld ist eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, um hohe Stromdichten auch in Dünnschichten größerer Dicke zu erreichen. Zusätzlich sind eine hohe Transparenz in einem möglichst großen Spektralbereich sowie eine geringe Kristallisationsneigung auch in dicken Schichten wichtig. Alle im Weiteren untersuchten Materialien erfüllen diese Eigenschaften.

### Polaronenabsorption in S-TAD

Zur Untersuchung der Polaronabsorption in S-TAD wurde der folgende Schichtaufbau verwendet: 375 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als unterer optischer Buffer, 15 nm ITO als untere Kontakt, 10 nm 4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine (TCTA)/ $\text{WO}_3$  (5 Vol%) zur Verbesserung der ohmschen Injektion in S-TAD, 270 nm S-TAD, 40 nm ITO und als oberer optischer Buffer  $\text{Alq}_3$ . Als Schichtdicke des oberen optischen Buffers wurden drei verschiedene Dicken von 240 nm, 280 nm und 320 nm gewählt, um einen möglichst großen Spektralbereich abzudecken. Durch Erhöhung der  $\text{Alq}_3$ -Schichtdicke wird das Minimum der Wellenleiterabsorption zu größeren Wellenlängen hin verschoben. Der Schichtaufbau ist grafisch in Abb. 9.1 (a) dargestellt.

Abb. 9.1 (b) zeigt die Veränderung der Wellenleiterabsorption  $\Delta\alpha$  für unterschiedliche Stromdichten sowie das Kantenemissionsspektrum des Wellenleiters für die Probe mit 280 nm  $\text{Alq}_3$ . Im Spektralbereich um 500 nm ist eine zusätzliche Absorption zu erkennen, die mit zunehmender Stromdichte ansteigt. Im Bereich um 600 nm ist keine zusätzliche Absorption messbar. Für eine negative Spannung, d.h. Betrieb der Diodenstruktur in Sperrrichtung, ist keine Absorptionsänderung zu beobachten. Der spektrale Verlauf der Polaronabsorption, welcher aus allen drei Proben zusammengesetzt wurde, ist in Abb. 2.12 (a) im Vergleich zu einer mit 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethan (F4-TCNQ) dotierten S-

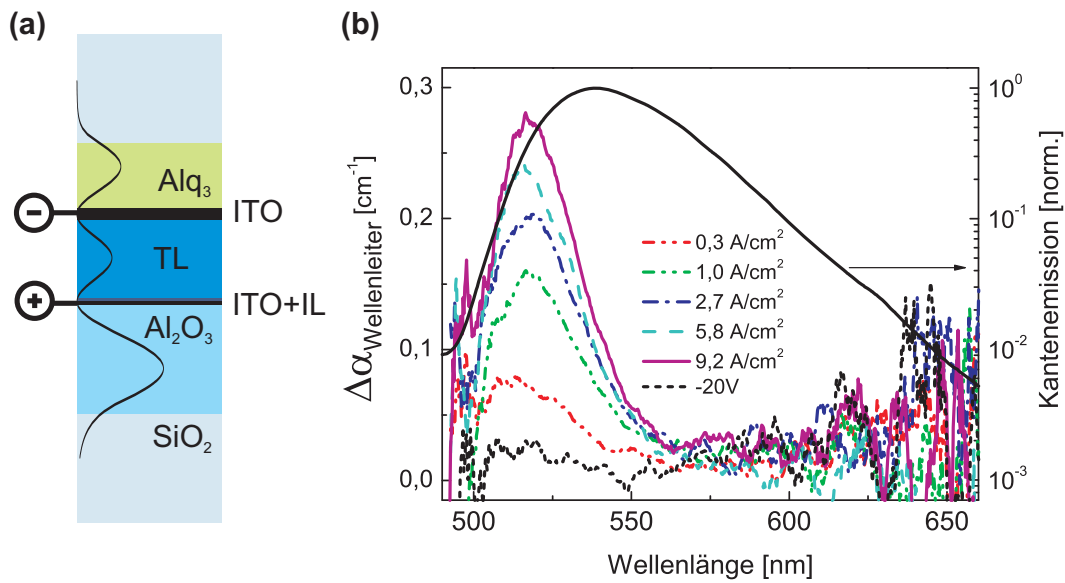


Abbildung 9.1.: (a) Schichtaufbau zur Bestimmung der Polaronabsorption (engl. test layer, kurz: TL), sowie die Intensitätsverteilung der TE<sub>2</sub>-Mode. (b) Änderung der Wellenleiterabsorption in Abhängigkeit der Stromdichte (Messung am Material S-TAD).

TAD-Dünnschicht dargestellt. Deutlich ist auch hier ein Maximum in der Absorption um 500 nm erkennbar.

Aus der in Kap. 3.3.2 beschriebenen Simulation der effektiven Ladungsträgerdichte ergibt sich ein Polaronabsorptionsquerschnitt von  $\sigma_P = 3,8 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  im Maximum bei 505 nm. Bemerkenswert ist die extrem geringe Absorption im Bereich von 560 - 650 nm, die unterhalb der Messbereichsgrenze von  $\Delta\alpha \approx 0,03 \text{ cm}^{-1}$  liegt. In diesem Bereich ergibt sich daher ein Absorptionsquerschnitt von  $\sigma_P \leq 2,2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ . Selbst bei einer Stromdichte von  $1000 \text{ A/cm}^2$  würde, unter Annahme dieses Absorptionsquerschnitts, maximal eine zusätzliche Materialabsorption  $\Delta\alpha \leq 0,65 \text{ cm}^{-1}$  zu erwarten sein. Weitere Details zu dieser Untersuchung sind in [36] zu finden.

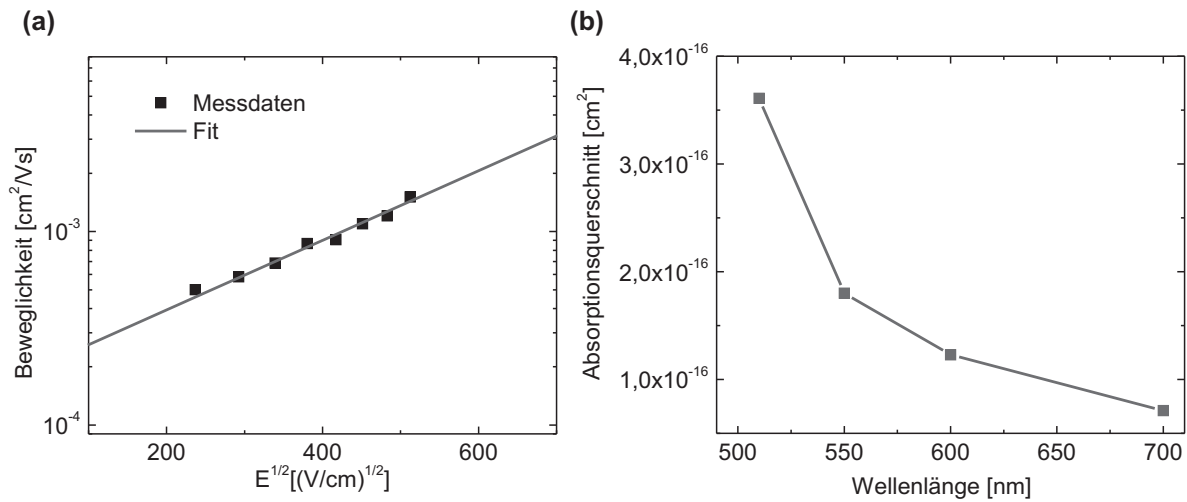


Abbildung 9.2.: (a) Feldabhängige Lochbeweglichkeit in S-2CBP ermittelt durch Admittanzspektroskopie. (b) Kationischer Polaronabsorptionsquerschnitt von S-2CBP.

### Polaronenabsorption in S-2CBP

Der Schichtaufbau zur Bestimmung der Polaronabsorption in S-2CBP erfolgt analog zum Probenaufbau der S-TAD Messung. Aufgrund des unterschiedlichen Brechungsindex von S-2CBP sind allerdings die Schichtdicken der verwendeten Buffer anzupassen. Zur Optimierung der Wellenleiterverluste wurden drei Proben, mit jeweils unterschiedlichen Alq<sub>3</sub> und S-2CBP Schichtdicken verwendet. Eine Übersicht der verwendeten Schichtdicken und der daraus resultierenden minimalen Wellenleiterverluste ist in Tabelle 9.1 gegeben. Die Wellenleiterverluste wurden dabei mittels der VSL-Methode bestimmt. Der untere optische Buffer wird in allen Proben aus 321 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebildet. Der untere Kontakt besteht aus 12 nm ITO und einer 15 nm dicken Injektionsschicht aus TCTA/WoO<sub>3</sub> (5 Vol.-%). Der obere Kontakt wird in allen Proben durch 33 nm ITO gebildet.

| Probe | Alq <sub>3</sub> [nm] | S-2CBP [nm] | Min. Wellenleiterverluste |
|-------|-----------------------|-------------|---------------------------|
| #A    | 224                   | 224         | -18 @ 512 nm              |
| #B    | 275                   | 290         | -6 @ 543 nm               |
| #C    | 297                   | 330         | -9 @ 635 nm               |

Tabelle 9.1.: Verwendete Alq<sub>3</sub> und S-2CBP Schichtdicken der drei untersuchten Proben und die daraus resultierenden minimalen Wellenleiterverluste für die TE<sub>2</sub>-Mode (VSL-Messung).

Zur Berechnung der Ladungsträgerdichteverteilung wurde die feldabhängige Beweglichkeit, als besonders wichtiger Parameter dieser Simulation, mittels der Admittanzspektroskopie bestimmt [147] (siehe Abb. 9.2 (a)).

Der spektrale Verlauf des Polaronabsorptionsquerschnitts ist in Abb. 9.2 (b) dargestellt. Anders als im Lochtransporter S-TAD zeigt der kationische Polaronabsorptionsquerschnitt von S-2CBP kein ausgeprägtes Minimum eines geringen Absorptionsquerschnitts im Spektralbereich zwischen 500 - 700 nm. Der Absorptionsquerschnitt fällt vom Maximalwert bei 510 nm ( $3,6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ) auf  $7,1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  bei einer Wellenlänge von 700 nm.

### Polaronabsorption in Bpy-OXD

Neben den beiden oben untersuchten lochleitenden Materialien wird in diesem Abschnitt die Bestimmung des Polaronabsorptionsquerschnitts im Elektronentransporter Bpy-OXD vorgestellt. Das Material besitzt eine für Elektronentransporter sehr hohe Beweglichkeit größer als  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [148]. Da sich Bpy-OXD als nicht beständig gegen den Sputterprozess des oberen ITO-Kontakts zeigte, wurde bei diesem Material der obere Kontakt aus thermisch verdampften Silber, einer Schichtdicke von 20 nm, hergestellt. Die Elektroneninjektion erfolgt über eine 10 nm dicke 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin (BPhen)/ $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -Injektionsschicht (8,8 Vol.-%  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) aus dem Silberkontakt. Der untere Kontakt wird aus 20 nm ITO gebildet. Unterhalb des ITO-Kontaktes befindet sich eine 321 nm dicke  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, welche als unterer optischer Buffer fungiert. Zur Abdeckung eines größeren Spektralbereichs wurden drei Proben mit unterschiedlichen  $\text{Alq}_3$  und Bpy-OXD Schichtdicken hergestellt. Eine Übersicht dazu ist in Tabelle 9.2 mit den dazugehörigen minimalen Wellenleiterverlusten gegeben.

Aus der Simulation der effektiven Ladungsträgerdichte im Bpy-OXD und der gemessenen Änderung der Wellenleiterabsorption unter Stromfluss ergibt sich der in Abb. 9.3 dargestellte spektrale Verlauf des Polaronabsorptionsquerschnitts. Zur Simulation wurde die feldabhängige Beweglichkeit aus Literaturdaten verwendet [148]. Deutlich zu erkennen ist ein

| Probe | $\text{Alq}_3$ [nm] | Bpy-OXD [nm] | Min. Wellenleiterverluste |
|-------|---------------------|--------------|---------------------------|
| #A    | 270                 | 263          | -28 @ 509 nm              |
| #B    | 300                 | 263          | -15 @ 563 nm              |
| #C    | 335                 | 315          | -10 @ 639 nm              |

Tabelle 9.2.: Verwendete  $\text{Alq}_3$  und Bpy-OXD Schichtdicken der drei zur Bestimmung der Polaronabsorption in Bpy-OXD untersuchten Proben und die daraus resultierenden minimalen Wellenleiterverluste für die  $\text{TE}_2$ -Moden (VSL-Messung).

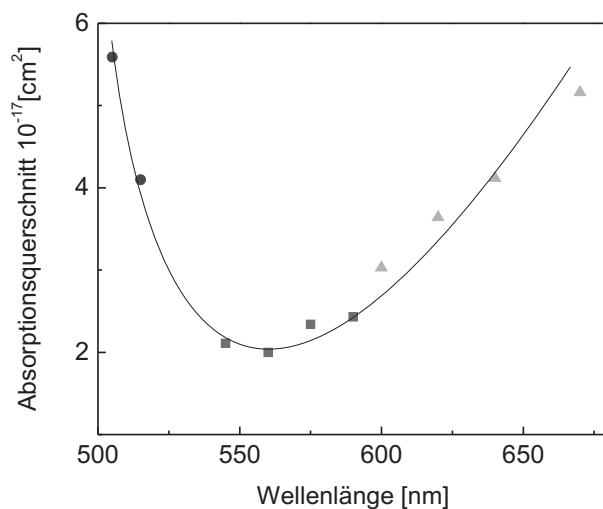


Abbildung 9.3.: Spektraler Verlauf des anionischen Polaronabsorptionsquerschnittes von Bpy-OXD. Die unterschiedliche Kennzeichnung der Messpunkte markiert die Zugehörigkeit zu den einzelnen Proben (vgl. Tabelle 9.2). Die durchgezogene schwarze Linie dient zur besseren Orientierung.

spektrales Fenster von 530 - 600 nm mit einer moderaten Polaronabsorption und einem Absorptionsquerschnitt von ca.  $2,5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ . Zu kürzeren Wellenlängen zeigt sich ein deutlicher Anstieg auf bis zu  $6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  bei 505 nm. Auch zu längeren Wellenlängen ist ein Anstieg des Polaronabsorptionsquerschnitts erkennbar.

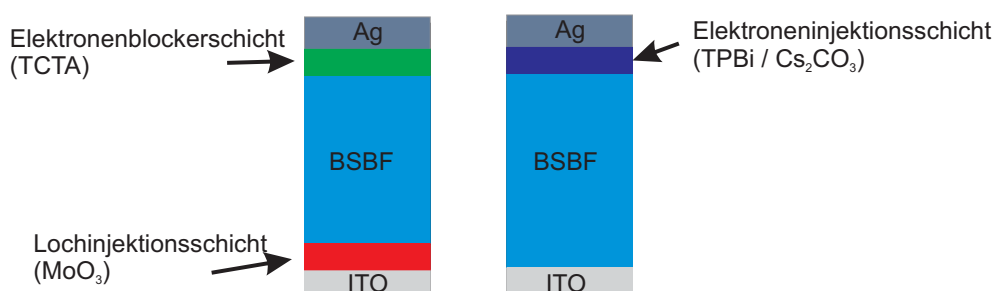


Abbildung 9.4.: Schichtaufbau zur Bestimmung der Polaronabsorption in BSBF für Löcher (links) und für Elektronen (rechts).

### Polaronabsorption in BSBF

Das Material BSBF zeichnet sich durch eine sehr gute Leitfähigkeit von Elektronen und Löchern aus und wird daher in diesem Abschnitt auf anionische und kationische Polaronen untersucht. Der Aufbau der dafür verwendeten Diodenstrukturen ist in Abb. 9.4 schematisch dargestellt. Um ein überwiegend lochleitendes Bauelement zu erhalten, wurde eine 10 nm dicke MoO<sub>3</sub>-Injektionsschicht auf den unteren ITO-Kontakt aufgebracht. Zusätzlich wurde die Elektroneninjektion aus dem oberen Silberkontakt ins BSBF durch eine 10 nm dicke TCTA-Schicht erschwert. Eine gute Elektroneninjektion in der elektronenleitenden Probe wurde durch eine 10 nm dicke 1,3,5-Tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)-benzen (TPBi)/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Schicht (7,6 Vol.-%) aus dem Silberkontakt erreicht. Als Kontakte wurden 20 nm ITO und 20 nm Silber verwendet.

Tabelle 9.3 fasst die verwendeten Schichtdicken des Alq<sub>3</sub>-Buffers und der BSBF-Testschicht sowie die damit erzielten minimalen Wellenleiterverluste zusammen.

| Probe | Alq <sub>3</sub> [nm] | BSBF [nm] | Min. Wellenleiterverluste |
|-------|-----------------------|-----------|---------------------------|
| #A    | 297                   | 312       | -14 @ 565 nm              |
| #B    | 320                   | 312       | -12 @ 673 nm              |
| #C    | 301                   | 257       | -43 @ 496 nm              |
| #D    | 301                   | 285       | -17 @ 546 nm              |
| #E    | 301                   | 310       | -41 @ 629 nm              |

Tabelle 9.3.: Verwendete Alq<sub>3</sub> und BSBF Schichtdicken der zur Bestimmung der Polaronabsorption in BSBF sowie die daraus resultierenden minimalen Wellenleiterverluste für die TE<sub>2</sub>-Moden (VSL-Messung). #A, #B wurden für die elektronenleitende Probe und #C, #D, #E für die löcherleitende Probe verwendet.

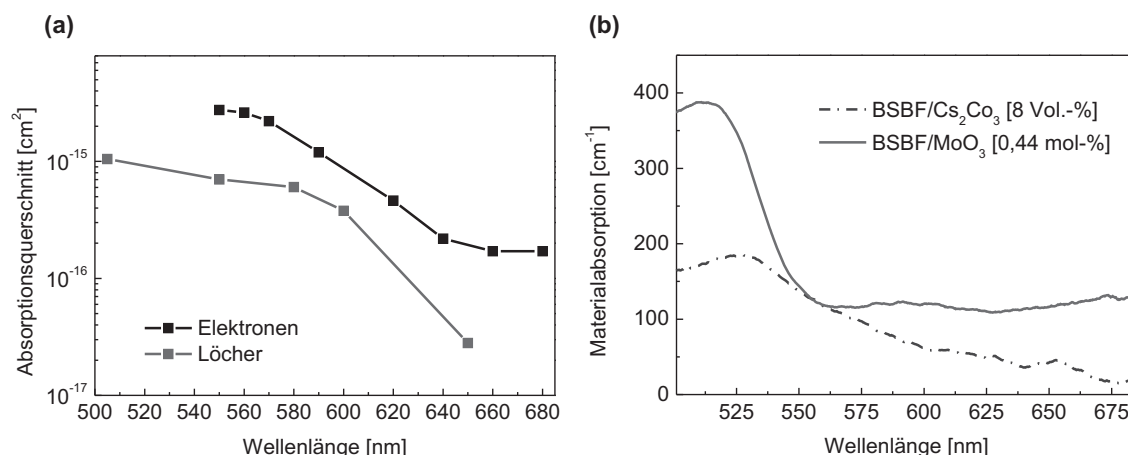


Abbildung 9.5.: (a) Polaronabsorptionsquerschnitt in BSBF für positive und negative Ladungsträger. (b) Materialabsorptionsspektrum von BSBF/MoO<sub>3</sub> und BSBF/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Die Ergebnisse der Polaronabsorptionsmessung sind in Abb. 9.5 (a) dargestellt. BSBF zeigt für beide Ladungsträgersorten einen sehr hohen Polaronabsorptionsquerschnitt und ein sehr breites Absorptionsspektrum. Die Polaronabsorption fällt von ihrem Maximalwert, im Bereich  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup> bei 550 nm auf  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup> für Wellenlängen größer als 600 nm. Bereits bei einer geringen Stromdichte von nur 2,3 A/cm<sup>2</sup> zeigte das lochleitende BSBF eine zusätzliche Materialabsorption von  $\Delta\alpha = 5,5$  cm<sup>-1</sup> bei einer Wellenlänge von 550 nm. Dies ist insbesondere im Vergleich mit den weiter oben vorgestellten S-TAD erstaunlich, welches selbst bei einer Stromdichte von 1000 A/cm<sup>2</sup> eine zusätzliche Materialabsorption von  $\Delta\alpha \leq 0,65$  cm<sup>-1</sup> im Bereich 560 - 650 nm zeigt.

Zusätzlich zum Polaronabsorptionsquerschnitt ist in Abb. 9.5 (b) die Materialabsorption von p- und n-dotiertem BSBF dargestellt. Beide Dünnschichten zeigen die maximale Absorption bei 500 nm mit einem Abfall hin zu längeren Wellenlängen. Der gemessene Verlauf des Polaronabsorptionsquerschnitts spiegelt sich jedoch nicht deutlich in dem Materialabsorptionsspektrum der dotierten Schichten wieder. Die Ursachen für dieses Phänomen können aufgrund der komplizierten Vorgänge bei der elektrochemischen Dotierung vielfältig sein [149]. Um Messfehler bei der Polaronabsorptionsmessung auszuschließen, wurden die oben gezeigten Messungen an wiederholt und es zeigte sich ein identisches Ergebnis.

## 9.2. Auswirkung auf den elektrischen Betrieb

In diesem Abschnitt werden die im Vorherigen gewonnen Messergebnisse des Polaronabsorptionsquerschnitts im Hinblick auf deren Auswirkung in einer organischen Laserdiode bewertet. Die zum Überschreiten der Laserschwelle notwendige Stromdichte hängt entscheidend vom verwendeten Emitter sowie von den Resonatorverlusten als auch vom Überlapp der optischen Wellenleitermode mit der Emissionszone ab. Die Bauteilgeometrie hat einen starken Einfluss auf die Resonatorverluste und den Modenüberlapp mit der Emissionszone. Wie in Kap. 2.4 gezeigt kann nur bei einem geeigneten Bauelementdesign eine Laseremission erreicht werden. Die Auswirkungen der Polaronabsorption sollen im Folgenden daher an der besten bisher verfügbaren Struktur diskutiert werden.

### Optimierung der Bauelementstruktur für organische Laserdioden

Die in Kap. 2.4 vorgestellten TE<sub>2</sub>-Wellenleiterstrukturen ermöglichen bereits sehr geringe Absorptionsverluste. Unter Annahme einer 30 nm dicken Emissionszone in Zentrum des Wellenleiters ergibt sich ein Füllfaktor von 3,3 %. Damit ist ein Gewinn von 60 cm<sup>-1</sup> in der Emissionszone zur Überwindung der Absorptionsverluste durch die elektrischen Kontakte notwendig. Der Aufbau entspricht der im vorherigen Abschnitt zur Charakterisierung der Polaronabsorption verwendeten Struktur.

Abb. 9.6 zeigt VSL-Absorptionsmessungen zweier besonders verlustarmer TE<sub>2</sub>-Wellenleiterstrukturen. Die in Abb. 9.6 (b) dargestellte Struktur besitzt zwei elektrische Kontakte aus ITO und erreicht sehr geringe Wellenleiterverluste von nur -1,8 cm<sup>-1</sup> im Optimum. Gegenüber der Simulation weicht die Messung nur geringfügig ab und weist leicht erhöhte Verluste auf. Eine mögliche Ursache kann in der Beschädigung des organischen Materials durch den Sputterprozess des oberen ITO-Kontaktes liegen, welcher direkt auf der organischen Dünnschicht stattfindet. Auch bei der Verwendung eines oberen Kontaktes aus Silber sowie einem Grundkontakt aus ITO konnten geringe Wellenleiterverluste realisiert werden (Abb. 9.6 (a)). Die Absorptionsverluste sind jedoch, aufgrund der deutlich größeren Materialabsorption des Silber-Kontaktes, erhöht gegenüber der Verwendung von zwei ITO-Kontakten. Die Messung der Wellenleiterverluste stimmt im Minimum der Absorption sehr gut mit der Simulation überein. Die spektrale Breite des Bereiches geringer Verluste ist jedoch deutlich kleiner, als von der Simulation zu erwarten. Diese Beobachtung konnte in allen, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, Wellenleiterstrukturen mit dünnen Metallkontakten aus Silber sowie Gold gemessen werden. Die Annahme einer idealen metallischen Dünnschicht, wie sie in der Simulation angenommen wird, begrenzt in diesem Fall die Aussagekraft des berechneten Absorptionsverlaufs. Insbesondere die dünnen Silberschichten, im Bereich von 10 - 20 nm, entsprechen dieser Annahme nur bedingt. Bei Schichtdicke in diesem Bereich beginnt die Bil-

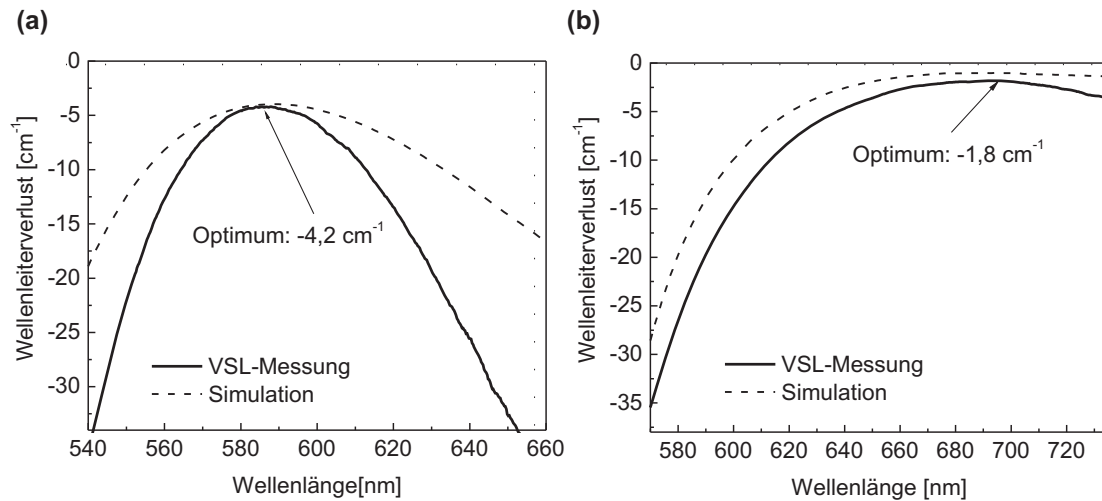


Abbildung 9.6.: (a) Wellenleiterverluste einer besonders verlustarmen TE<sub>2</sub>-Struktur mit einem oberen Kontakt aus 15 nm dicken Silber und einem unteren 20 nm dicken ITO-Kontakt. (b) Wellenleiterverluste einer besonders verlustarmen TE<sub>2</sub>-Struktur mit zwei ITO-Kontakten (Kontaktdicke: 15 nm unten, 33 nm oben). Die optischen Buffer wurden in beiden Fällen aus Alq<sub>3</sub> und Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) hergestellt.

dung einer geschlossenen Silberschicht. Für dünnere Schichten liegt kein geschlossener Film vor.

Wie die in Abb. 9.6 dargestellten Messungen zeigen, konnten kontaktierte TE<sub>2</sub>-Wellenleiterstrukturen mit sehr geringen Absorptionsverlusten realisiert werden. Ein Nachteil der vorgestellten TE<sub>2</sub>-Struktur für den Einsatz in Laserdioden besteht im relativ geringen Überlapp der TE<sub>2</sub>-Mode mit der Emissionszone. Durch die Verwendung von hochbrechenden optischen Buffern lässt sich die Modenintensität im Zentrum des Wellenleiters jedoch deutlich erhöhen. Abb. 9.7 zeigt eine optimierte Struktur mit hochbrechenden Buffern. Die hochbrechenden Buffer bewirken eine gesteigerte Modenintensität im Zentrum des Wellenleiters und erhöhen damit den Füllfaktor drastisch (3,3 % → 12,2 %). Neben der Erhöhung des Füllfaktors führen die hochbrechenden Buffer jedoch auch zu schmaleren Intensitätsminima und erhöhen damit den Modenüberlapp mit den absorbierenden Kontaktmaterialien, was zu steigenden Wellenleiterverlusten führt. Um diesen Effekt zu verringern, können zusätzliche dünne niederbrechende Buffer, etwa aus SiO<sub>2</sub>, an den Kontakten eingesetzt. Diese verbreitern die Minima und reduzieren so die Wellenleiterverluste. Die in Abb. 9.7 gezeigte optimierte TE<sub>2</sub>-Struktur erreicht einen Füllfaktor von 12,2 % bei Wellenleiterverlusten

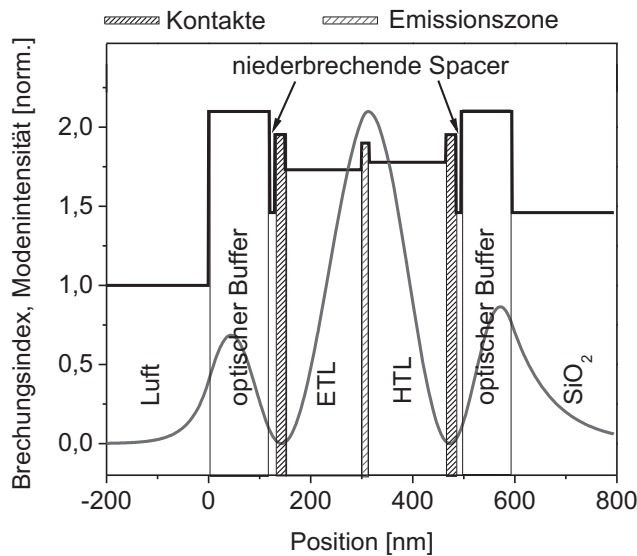


Abbildung 9.7.: Optimierte  $TE_2$ -Wellenleiterstruktur. Die Verwendung von hochbrechenden Buffern ermöglicht einen hohen Überlapp der  $TE_2$ -Modenintensität mit der Emissionszone bei geringen Wellenleiterverlusten.

von nur  $1,0 \text{ cm}^{-1}$  und würde damit bereits bei einem Materialgewinn von  $8,2 \text{ cm}^{-1}$ , in der 30 nm dicken Emissionszone, die Kontaktverluste überwinden. Die Simulation des Wellenleiters wurde mit dem Lochtransportmaterial 2,2',7,7'-Tetrakis(n,n-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren (S-TAD) und den Elektronentransporter 1,3-Bis[2-(2,2'-bipyridine-6-yl)-1,3,4-oxadiazol-5-yl]benzen (Bpy-OXD) sowie einer höherbrechenden Emissionszone (MEH-PPV) durchgeführt. Diese Materialien wurden aufgrund ihrer besonders geringen Polaronabsorption zur Simulation verwendet. Die in Abb. 9.7 dargestellte Struktur bildet die Grundlage für die Diskussion der Auswirkungen der Polaronabsorption.

| Bauelementstruktur | WL-Verlust              | Füllfaktor | Notw. Materialgewinn                    |
|--------------------|-------------------------|------------|-----------------------------------------|
| Standard OLED      | $-2200 \text{ cm}^{-1}$ | 6,8 %      | $32353 \text{ cm}^{-1}$                 |
| Dicke OLED         | $-45 \text{ cm}^{-1}$   | 8,0 %      | $563 \text{ cm}^{-1}$                   |
| AZO-Kontakte       | $-90 \text{ cm}^{-1}$   | 13,1 %     | $687 \text{ cm}^{-1}$                   |
| $TE_1$ mit AZO     | $-8,3 \text{ cm}^{-1}$  | 5,2 %      | $160 \text{ cm}^{-1}$                   |
| $TE_2$             | $-0,6 \text{ cm}^{-1}$  | 3,3 %      | $60 \text{ cm}^{-1}$                    |
| Optimierte $TE_2$  | $-1,0 \text{ cm}^{-1}$  | 12,2 %     | <b><math>8,2 \text{ cm}^{-1}</math></b> |

Tabelle 9.4.: Übersicht über Wellenleiterverlust und Füllfaktoren der in diesem Kapitel vorgestellten Bauelementstrukturen. Der Füllfaktor wurde unter der Annahme einer 30 nm dicken Emissionszone berechnet. Folgende Bauelementstrukturen sind dargestellt: Standard-OLED (Abb. 2.10); Dicke OLED (Abb. 2.11 (a)); AZO-Kontakte (Abb. 2.11 (b));  $TE_1$  mit AZO (Abb. 2.13 (a));  $TE_2$  (Abb. 2.13 (b)); optimierte  $TE_2$  (Abb. 9.7).

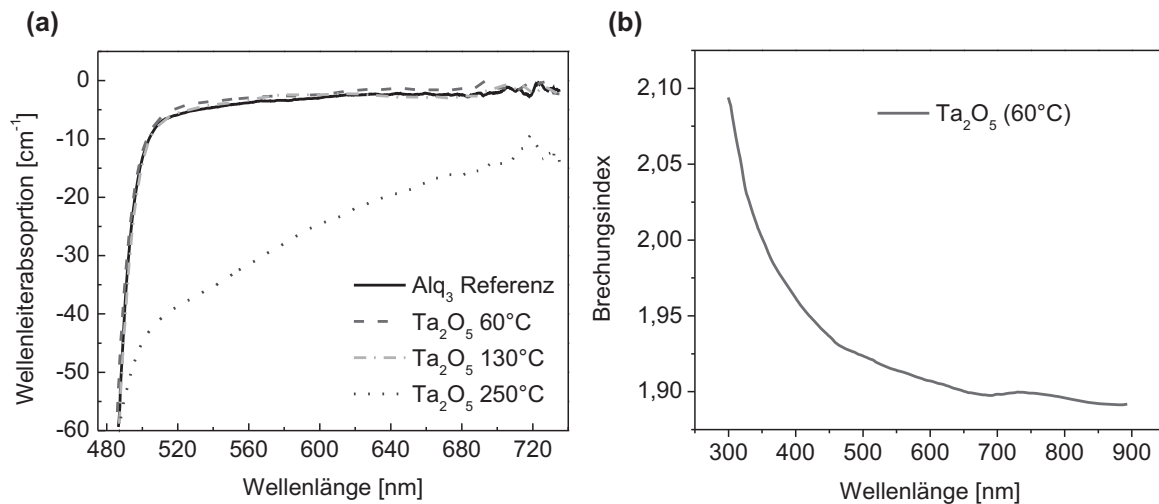


Abbildung 9.8.: (a) VSL-Absorptionsmessung von Tantaloxid. Die Herstellung erfolgte bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen mittels ALD. Bei einer Prozesstemperatur von  $60^\circ\text{C}$  und  $130^\circ\text{C}$  ist keine zusätzliche Absorption gegenüber der Referenzmessung zu erkennen. (b) Verlauf des Brechungsindex von Tantaloxid, welches bei niedriger Temperatur abgeschieden wurde.

Eine Zusammenfassung der vorgestellten Bauelementstrukturen im Hinblick auf Wellenleiterverlust und Füllfaktor ist in Tabelle 9.4 dargestellt. Ausgehend von einer Standard-OLED, in der ein Materialgewinn von mehr als  $30000 \text{ cm}^{-1}$  in der Emissionszone erreicht werden muss, um die Absorptionsverluste auszugleichen, konnte dieser Wert durch ein geschicktes Bauelementdesign auf  $8,2 \text{ cm}^{-1}$  für die optimierte  $\text{TE}_2$ -Wellenleiterstruktur gesenkt werden. Ein Materialgewinn von  $8,2 \text{ cm}^{-1}$  kann in einer Vielzahl von organischen Lasermaterialien bereits bei geringer Anregungsenergiedichte erreicht werden (siehe Kap. 4). Die vorgestellte Bauelementstruktur ist daher ein vielversprechender Ansatz auf dem Weg zur organischen Laserdiode.

Die in dieser Arbeit verwendeten optischen Buffer wurden aufgrund der hohen Schichtqualität, der hohen Dichte der Schichten und der genauen Schichtdickeneinstellbarkeit mittels ALD hergestellt. Tantaloxid ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) eignet sich aufgrund seiner sehr hohen Transparenz und des hohen Brechungsindex gut zur Realisierung hochbrechender Bufferschichten (siehe Abb. 9.8). Die geringe Abscheidungstemperatur von  $60^\circ\text{C}$  ermöglicht zudem einen Einsatz als oberen Buffer auf den temperaturempfindlichen organischen Dünnschichten.

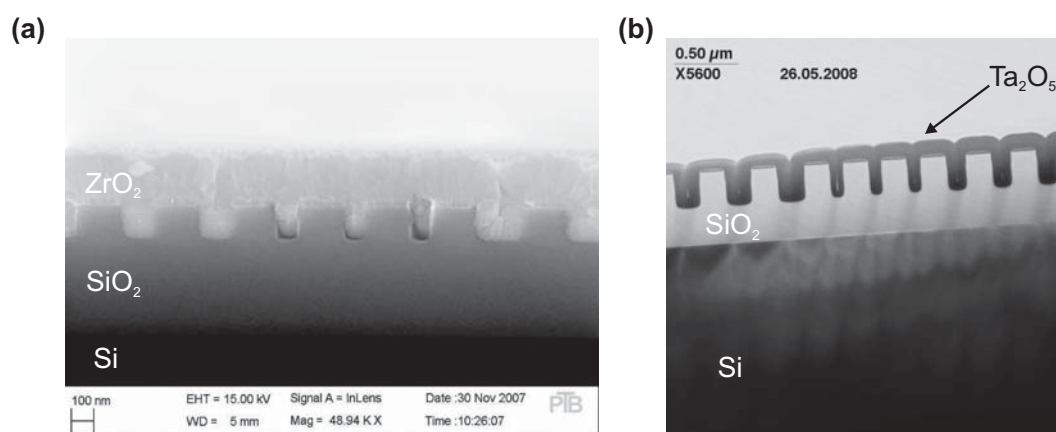


Abbildung 9.9.: (a) Rasterelektronenmikroskopaufnahme von Zirkonoxid auf einer DFB-Gitterstruktur. (b) Transmissionselektronenmikroskopaufnahme von Tantaloxid auf einer DFB-Gitterstruktur.

### Exkurs: Einbettung von DFB-Resonatoren in kontaktierte Wellenleiterstrukturen

Neben den elektrischen Kontakten benötigen organische Laserdioden eine Rückkopplung in Form eines Resonators. Wie zuvor dargestellt, sind dazu DFB-Strukturen besonders geeignet. Diese werden standardmäßig in das Substrat eingebracht, wodurch eine raue Oberfläche entsteht, auf der der Aufbau einer OLED schwierig ist. Besondere Probleme entstehen durch die elektrischen Kontakte, da diese auf der rauen Oberfläche eine größere effektive Dicke im Wellenleiter besitzen und damit zu erhöhten Absorptionsverlusten führen. Der elektrische Widerstand der Kontakte wird zudem durch eine ungleichmäßige Schichtdicke, die bei der Abscheidung auf rauen Oberflächen entstehen kann, erhöht werden. In einer OLED mit einer ungleichmäßigen Dicke kann es wiederum zu Feldüberhöhungen kommen, die die Effizienz und die Durchbruchspannung senken.

Bei Verwendung eines ebenen Substrates können diese Probleme umgangen werden. Um die Vorteile eines DFB-Resonators mit denen einer  $\text{TE}_2$ -Wellenleiterstruktur zu verbinden bietet sich die Einebnung der Gitterstruktur mit einem in der Brechzahl unterschiedlichen Material an. Wie in Abb. 9.9 dargestellt, führt die Abscheidung von Tantaloxid sowie Zirkonoxid mittels ALD zu einer Einebnung der Gitterstruktur. Bei einer größeren Schichtdicke, wie sie auch für den unteren optischen Buffer der optimierten  $\text{TE}_2$ -Struktur verwendet wird, entsteht eine nahezu ebene Oberfläche. Auf der so eingeebneten Oberfläche kann die  $\text{TE}_2$ -Wellenleiterstruktur, wie oben gezeigt, aufgebaut werden. Eine Skizze der kompletten Bauelementstruktur inklusive der elektrischen Kontakte und der DFB-Gitterstruktur ist in

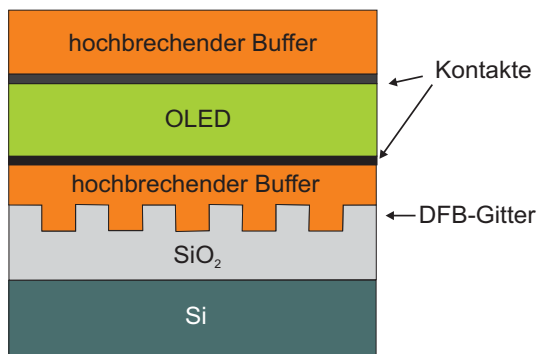


Abbildung 9.10.: Schematische Darstellung des Schichtaufbaus einer TE<sub>2</sub>-Laserstruktur mit eingeebnetem DFB-Gitter.

Abb. 9.10 dargestellt.

### Auswirkungen der Polaronabsorption

Ausgangspunkt für die Diskussion des Einflusses der Polaronabsorption auf den elektrischen Betrieb soll die optimierte TE<sub>2</sub>-Wellenleiterstruktur sein. Aufgrund ihrer sehr geringen Kontaktverluste und des hohen Überlapps der Emissionszone mit der optischen Mode ist nur ein geringer optischer Gewinn in der Emissionszone notwendig, um die Wellenleiterabsorption auszugleichen. Zum Erreichen dieses Gewinns ist eine bestimmte Exzitonendichte notwendig. Diese Exzitonendichte legt wiederum die minimal benötigte Stromdichte fest, die notwendig um die Bauelementverluste auszugleichen. Im Folgenden wird das Materialsystem F8BT/MEH-PPV (16 Gew.-%) exemplarisch als Emmitter betrachtet. Aufgrund seines sehr hohen Gewinnquerschnittes von  $\sigma_{st} = 1,0 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  und der geringen Eigenabsorption (siehe Kap. 4.1, Abb. 4.4) ermöglicht das Materialsystem im optisch gepumpten Fall extrem niederschwellige Laser. Die nachfolgenden Betrachtungen werden für eine Wellenlänge von  $\lambda = 638 \text{ nm}$  angestellt, welche im Gewinnmaximum des Emitters liegt. Aus dem notwendigen Gewinn von  $8,2 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Tabelle 9.4) und der Eigenabsorption des Emitters von  $\alpha_{Mat} = 13 \text{ cm}^{-1}$ , ergibt sich eine notwendige Exzitonendichte von ca.  $n_s = 2,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  für die optische Anregung. Unter der Annahme, dass bei elektrischer Anregung dreimal so viele Triplettexzitonen wie Singulettexzitonen entstehen [42], ergibt sich für die elektrische Anregung eine notwendige Exzitonendichte von ca.  $n_s = 8,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Die Wellenleiterverluste ohne Polaronabsorption, welche sich aus den Kontaktverlusten und der Eigenabsorption des Emitters zusammensetzen, betragen für die oben vorgestellte Struktur  $\alpha_{WL} = 2,3 \text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich zu diesen Verlusten entstehen während des Betriebs, aufgrund der Polaronabsorption in den Ladungstransportschichten, weitere Absorptionsverluste. Zur Vereinfachung wird in den nachfolgenden Berechnungen von einer gleichverteilten Ladungsträgerdichte im Bauelement ausgegangen. Weitere Verlustmechanismen, ausgenommen der Polaronabsorption, werden zudem vernachlässigt. Die Polaronabsorption im Bauelement erhöht die Wellenleiterverluste für ein Material mit hoher Polaronabsorption wie BSBF ( $\sigma_P \approx 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ ) unter den oben aufgeführten Annahmen wie folgt:

$$\alpha_{WL} = 2,6 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 48 \text{ cm}^{-1}.$$

Beim Erreichen einer Exzitonendichte von  $8,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  sind die Wellenleiterverluste aufgrund der Polaronabsorption im BSBF bereits dramatisch angestiegen. Zur Überwindung dieser zusätzlichen Verluste muss die Exzitonendichte in der Emissionszone erhöht werden, um mehr Gewinn zu erzeugen. Die dafür notwendige höhere Stromdichte führt wiederum zu erhöhten Absorptionsverlusten. Für einen hohen Polaronabsorptionsquerschnitt von  $\sigma_P = 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  ergibt sich folgende Situation:

$$\alpha_{WL} = 2,6 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 48 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 864 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \dots \rightarrow \infty,$$

$$n_s = 8,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \rightarrow 1,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \rightarrow \dots \rightarrow \infty.$$

Es bedeutet also, dass die Polaronabsorption den optischen Gewinn bei jeder Stromdichte übertrifft. Elektrisch gepumpte Laseremission ist somit, allein aufgrund der Polaronabsorption, in diesem Bauelement nicht zu erreichen.

Vollkommen anders sieht die Situation aus, wenn Materialien verwendet werden, welche einen geringen Polaronabsorptionsquerschnitt aufweisen. Auf der Lochtransportseite bietet sich S-TAD an, welches einen extrem kleinen Absorptionsquerschnitt von  $\sigma_P \leq 2,2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  besitzt. Zum Elektronentransport kann Bpy-OXD, mit einem moderaten Absorptionsquerschnitt von  $\sigma_P = 4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ , verwendet werden. Die Intensitätsverteilung der optischen Mode sowie ein Profil des Brechungsindexverlaufs dieser Struktur sind in Abb. 9.7 dargestellt. Es ergibt sich folgende Situation:

$$\alpha_{WL} = 2,6 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 3,5 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \dots \rightarrow 4,1 \text{ cm}^{-1},$$

$$n_s = 8,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \rightarrow 1,16 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \rightarrow \dots \rightarrow 1,31 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}.$$

Die Wellenleiterverluste steigen nur geringfügig an. Hauptsächlich verantwortlich ist dafür der Elektronentransporter Bpy-OXD mit einem Anteil von  $\Delta\alpha_{WL} = 1,42 \text{ cm}^{-1}$  der Gesamtwellenleiterverluste  $\alpha_{WL}$ . Die Polaronabsorption im S-TAD trägt nur mit einem Anteil von  $\Delta\alpha_{WL} \leq 0,08 \text{ cm}^{-1}$  zu den Wellenleiterverlusten bei.

Die obigen Abschätzungen zeigen, von welcher essenziellen Bedeutung die genaue Kenntnis der Polaronabsorption zur Entwicklung einer organischen Laserdiode ist. Während Materialien wie BSBF mit einer starken Polaronabsorption den elektrischen Betrieb unterbinden, erhöht sich die Schwellstromdichte bei einer geeigneten Materialwahl nur geringfügig. Mit dem Elektronentransporter Bpy-OXD und dem Lochtransporter S-TAD scheint eine elektrisch angeregte Laseremission, aufgrund der spektralen Fenster geringer Polaronabsorption, nicht ausgeschlossen zu sein.

### 9.3. Exkurs: Dotiereffizienzbestimmung mittels Polaronabsorption

Die Kombination zweier in dieser Arbeit verwendeter Messverfahren ermöglicht Bestimmung der Dotiereffizienz in elektrochemisch dotierten Dünnschichten. Die Ermittlung der Dotiereffizienz erfolgt über die Absorption der durch die Dotierung erzeugten Ladungsträger. Die Ladungsträgerdichte wird über den Polaronabsorptionsquerschnitt aus der Ladungsträgerabsorption berechnet. Das in Kap. 3.3.2 vorgestellte wellenleiterbasierte Messverfahren kann dabei zur Bestimmung des Absorptionsquerschnitts eingesetzt werden. Neben dem Polaronabsorptionsquerschnitt muss die dotierungsbedingte Materialabsorptionsänderung bestimmt werden. Das VSL-Verfahren eignet sich dazu hervorragend, da es auch sehr geringe Änderungen der Absorption detektieren kann (siehe Kap. 3.3.1). Bei genauer Kenntnis des Polaronabsorptionsquerschnitts und der Materialabsorptionsänderung ist es somit möglich, auf die Ladungsträgerdichte im Material zu schließen und daraus die Dotiereffizienz zu bestimmen. Dieses neuartige Messverfahren ist vollkommen unabhängig von etablierten Methoden wie der Kapazitäts-Spannungs-Messung (engl. capacitance-voltage, kurz: C-V) oder Kelvinprobe-Untersuchungen (KP). Die Bestimmung der Dotiereffizienz wird im Folgenden am Beispiel von S-2CBP dotiert mit  $\text{MoO}_3$  vorgestellt.

Die Dotiereffizienz, welche den Anteil der geladenen Matrixmoleküle im Verhältnis zur Dotierungskonzentration beschreibt, ist von entscheidender Wichtigkeit bei der Herstellung elektrochemisch dotierter Dünnschichten. In vorherigen Publikationen haben KP-Untersuchungen von 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl (CBP) dotiert mit  $\text{MoO}_3$  gezeigt, dass nur ein geringer Anteil von 1 % der  $\text{MoO}_3$ -Trimere zur Erhöhung der Ladungsträgerdichte beiträgt [149]. Dies ist besonders erstaunlich, da das Leitungsband des p-Dotanden mit 6,7 eV [150] signifikant unter dem höchsten besetzten Molekülorbital von CBP mit 6,2 eV liegt, was eine hohe Dotiereffizienz erwarten lässt. Vergleichbar geringe Dotiereffizienzen wurden auch in Lochtransportern bei Dotierung mit Metallübergangsoxiden durch C-V-Messungen nachgewiesen [151]. Beide Messmethoden, C-V und KP, haben ihren Ursprung in der Charakterisierung anorganischer Halbleiter und es ist zu klären, inwieweit die Methoden bei organischen Materialien verlässliche Ergebnisse liefern. So konnten Ottinger et al. zeigen, dass die Rekonstruktion des Oberflächenpotenzials einer dicken nichtleitenden Schicht mittels schrittweisen KP-Messungen deutliche Abweichungen von der tatsächlichen Situation in der Schicht liefert [152]. Die oben angesprochenen Berichte über C-V-Messungen an dotierten organischen Halbleitern verwendeten ein vereinfachtes Ersatzschaltkreismodell, um die Ladungsträgerdichte zu bestimmen. Die Dotiereffizienzbestimmung über die Ladungsträgerabsorption ist vollkommen unabhängig von der C-V-Messung und KP-Untersuchungen und bietet daher eine gute Möglichkeit diese Ergebnisse zu verifizieren.

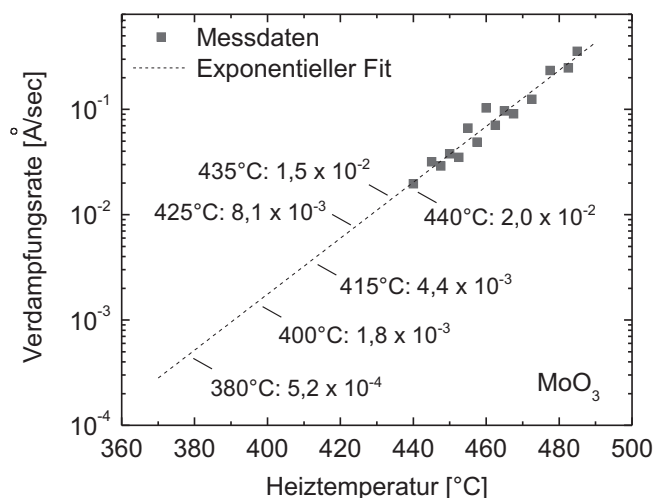


Abbildung 9.11.:

MoO<sub>3</sub>-Verdampfungsrate gegenüber der Knudsen-Verdampferzellen-Temperatur. Der exponentielle Fit dient zur Extrapolation der Verdampfungsrate bei niedrigen Zelltemperaturen.

Die mit MoO<sub>3</sub> dotierten S-2CBP Schichten wurden durch thermisches Verdampfen im Hochvakuum hergestellt, wobei die S-2CBP-Rate konstant bei 0,5 Å/s gehalten wurde. Zum Einstellen der gewünschten Dotierungskonzentration wurde die MoO<sub>3</sub> Rate angepasst. In Abb. 9.11 ist die Verdampfungsrate gegenüber der MoO<sub>3</sub> Zelltemperatur aufgetragen. Der exponentielle Fit entspricht einer typischen Dampfdruckkurve, wodurch die Extrapolation der Verdampfungsrate auch für geringe Heiztemperaturen möglich ist, wo eine Messung mittels Schwingquarz versagt.

Als Vergleich zur Ladungsträgerdichtebestimmung mittels der Polaronabsorption dient im Folgenden eine C-V-Messung. Der schematische Probenaufbau für die C-V-Messung ist in Abb. 9.12 skizziert. Die C-V-Messung verwendet eine Metall-Isolator-Halbleiterstruktur (engl. metall-insulator-semiconductor, kurz: MIS). Gebildet wird diese aus einer leitfähigen ITO-Schicht, auf der mittels ALD eine 120 nm dicke isolierende Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht abgeschieden wurde. Die Halbleiterschicht wird aus 150 nm dotiertem S-2CBP gebildet. Die Messungen wurden mit einem quasistatischen Signal durchgeführt, welches um eine sinusförmige Biasspannung einer Amplitude von  $\pm 1,0$  V und einer Frequenz von 100 Hz variiert wurde. Die Auswertung der Messergebnisse wurde mit einer Standard-Schottky-Mott-Analyse durchgeführt. Weitere Details bezüglich dieser Messung sind in [153] zu finden <sup>1</sup>.

Zur Bestimmung des Polaronabsorptionsquerschnitts wurde auf die in Kap. 9.1 vorgestellte Messung an undotiertem S-2CBP zurückgegriffen. Im Folgenden muss daher nur noch die Absorption der dotierten S-2CBP Schichten bestimmt werden. Aufgrund ihrer sehr hohen

<sup>1</sup>Die C-V-Messungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing. Sami Hamwi zur Verfügung gestellt.

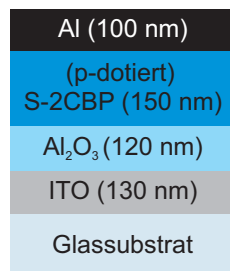


Abbildung 9.12.: Schematischer Probenaufbau für die C-V-Messung.

Messgenauigkeit wird dazu die VSL-Methode verwendet (siehe Kap. 3.3.1). Auf einem Siliziumsubstrat, welches mit  $2\mu\text{m}$  thermischem Oxid beschichtet ist ( $\text{SiO}_2$ ), wird die dotierte S-2CBP Schicht in einer Schichtdicke von 10 - 40 nm je nach Dotierkonzentration aufgebracht. Die Wahl der Schichtdicke erfolgt dabei so, dass der Messbereich des VSL-Messplatzes mit einem Wellenleiterverlust von 0 und  $-100\text{ cm}^{-1}$  nicht verlassen wird. Zur Ausbildung einer  $\text{TE}_0$ -Wellenleiterstruktur wird eine 180 nm dicke  $\text{Alq}_3$ -Schicht auf das S-2CBP aufgebracht. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abb. 9.13 dargestellt.

Der Vergleich der Materialabsorption des dotierten S-2CBP (Abb. 9.13) mit dem spektralen Verlauf des Polaronabsorptionsquerschnitts (Abb. 9.2 (b)) zeigt eine erstaunlich gute Übereinstimmung. Aus der Materialabsorption und dem Polaronabsorptionsquerschnitt kann die Ladungsträgerdichte in den dotierten Schichten abgeschätzt werden. Idealerweise wird dies für das Maximum der Absorption, bei einer Wellenlänge von 510 nm, durchgeführt. Zusätzlich zur Absorption durch S-2CBP-Polaronen ist in den dotierten Schichten eine Absorption durch den Dotanden  $\text{MoO}_3$  zu beobachten. Aufgrund der relativ geringen Dotierkonzentration spielt diese Absorption jedoch, im Vergleich zur S-2CBP Polaronabsorption, eine geringere Rolle. Ohne den Abzug der intrinsischen Absorption des  $\text{MoO}_3$  stellt die ermittelte Ladungsträgerdichte somit eine obere Grenze dar. Durch Abzug der Absorption reiner  $\text{MoO}_3$ -Schichten ergibt sich eine ca. 25 % geringere Ladungsträgerdichte. Die mit einem Polaronabsorptionsquerschnitt von  $\sigma_P = 3,7 \times 10^{-16}\text{ cm}^2$  bei 510 nm gewonnenen Ergebnisse für die Ladungsträgerdichte sind in Abb. 9.14 im Vergleich zu den Ergebnissen der C-V-Messung dargestellt.

Die Ergebnisse der Ladungsträgerdichte der beiden unabhängigen Messmethoden liefern beide einen linearen Anstieg mit gleicher Steigung der Ladungsträgerdichte über der Dotierkonzentration. Einzig für 0,3 mol-% weicht die C-V-Messung vom linearen Fit ab und ergibt eine höhere Ladungsträgerdichte. Die C-V-Methode liefert bei dieser sehr geringen Dotierkonzentration jedoch prinzipbedingt ungenaue Ergebnisse [153] und die Bestimmung über die Polaronabsorption ist deutlich im Vorteil. In den Absolutwerten zeigt sich ein Unterschied um einen Faktor von ca. 2 zwischen den beiden Messtechniken. Interessanterweise liefert die Bestimmung mittels Polaronabsorption eine geringere Ladungsträgerdichte als die

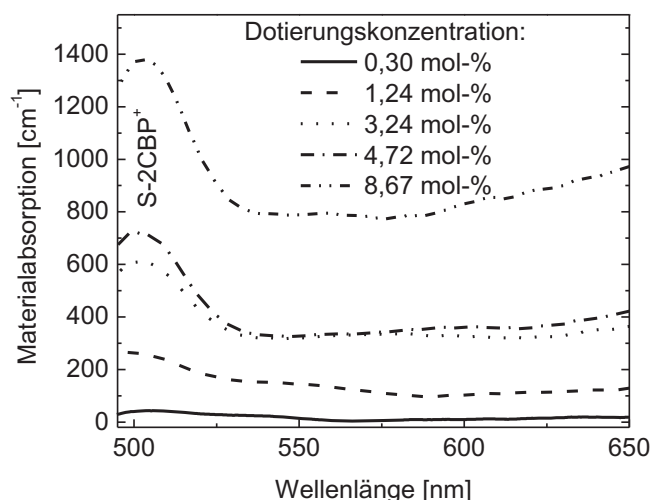


Abbildung 9.13.:

Materialabsorption von  $\text{MoO}_3$  dotiertem S-2CBP für verschiedene Dotierkonzentrationen. Die Messung der Absorption erfolgte mit der VSL-Methode (siehe 3.3).

C-V-Messung, obwohl diese nicht zwischen freien und gebundenen Ladungsträgern unterscheidet. Dies legt die Vermutung nahe, dass ein Großteil der erzeugten Ladungsträger zur Leitfähigkeit beiträgt und nicht in gebundener Form vorliegt. Geringe Abweichungen bei der Bestimmung des Polaronabsorptionsquerschnitts sind eine mögliche Erklärung für die leicht unterschiedlichen Ergebnisse der beiden Messmethoden. Trotz der bisher unerreichten Präzision der Polaronmessung im Wellenleiter [36] können Abweichungen aufgrund der Simulation der Ladungsträgerdichte im S-2CBP entstehen. Dabei ist insbesondere die Bestimmung der feldabhängigen Beweglichkeit, welche zur Simulation benötigt wird, als kritisch zu bewerten. Zusätzlich können kleine Abweichungen durch Näherungen bei der Simulation der örtlichen Intensitätsverteilung der optischen Mode im Wellenleiter entstehen. Unter Anbetracht der grundlegend verschiedenen Messtechniken sind die Resultate jedoch in sehr guter Übereinstimmung und bestätigen die sehr geringe Dotiereffizienz von 2 % - 4,5 %. Das Ergebnis legt daher den Schluss nahe, dass die Lage des HOMO geringeren Einfluss auf die Dotiereffizienz hat als beispielsweise Segregation oder Clustering des Dotanden [154]. Wie oben gezeigt, bietet die Bestimmung der Ladungsträgerdichte über die Polaronabsorption eine neue und von bisherigen Verfahren unabhängige Möglichkeit die Dotiereffizienz zu bestimmen. Insbesondere wenn der Polaronabsorptionsquerschnitt des Matrixmaterials bekannt ist, kann die Dotiereffizienz von unterschiedlichen Dotanden mit verhältnismäßig geringem Aufwand abgeschätzt werden.

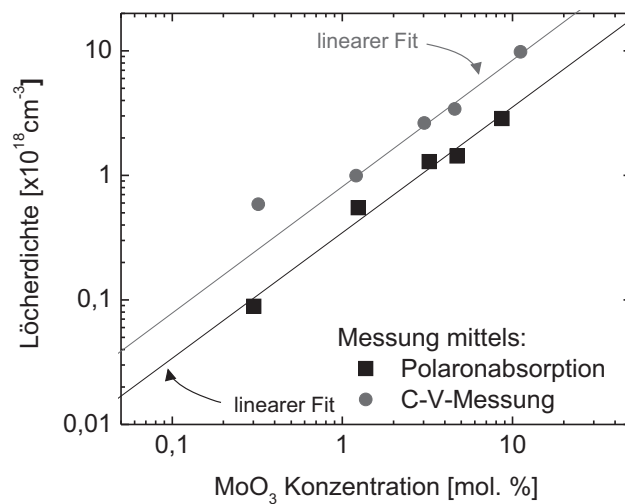


Abbildung 9.14.: Vergleich der Löcherdichte bestimmt mittels Polaronabsorption und mittels C-V-Messung gegenüber der MoO<sub>3</sub> Dotierungskonzentration. Bei den linearen Fits der doppelt logarithmischen Darstellung wurde die niedrigste Lochdichte der C-V-Messung nicht mit einbezogen.

## 10. Zusammenfassung und Ausblick

In organischen Halbleiterlasern tritt eine Vielzahl an unterschiedlichen photophysikalischen Prozessen und Wechselwirkungen auf, welche die Eigenschaften des Lasers massiv beeinflussen. Um die auftretenden Prozesse zu verstehen und ihre Auswirkungen quantitativ zu beschreiben, wurden im Rahmen dieser Arbeit spektroskopische Untersuchungsmethoden verwendet bzw. neu entwickelt. Es wurde ein weitreichender Einblick in die Eigenschaften der Triplettexzitonen, der Polaronabsorption und des optischen Gewinns gewonnen und so konnten deren Auswirkungen auf die Laseremission bestimmt werden.

Zunächst wurde der optische Gewinn der beispielhaften Materialsysteme F8BT/MEH-PPV und PFO/DPAVB mittels der VSL-Methode untersucht und die Eigenschaften von DFB-Lasern basierend auf diesen Materialien bestimmt.

Besondere Beachtung wurde in dieser Arbeit den Triplettexzitonen geschenkt. Triplettexzitonen haben sowohl im Falle der optischen Anregung als auch für die Realisierbarkeit einer organischen Laserdiode großen Einfluss. Es wurde ein neuartiges wellenleiterbasiertes Messverfahren vorgestellt, mit dem die Triplettabsorption in fluoreszenten Materialien bei Raumtemperatur und in einer amorphen Dünnschicht untersucht werden kann. Die Ergebnisse der Messungen lieferten Werte für die spektrale Charakteristik der Triplettabsorption, der Triplettlebensdauer, der Triplett-Triplett-Annihilationsrate sowie der Triplett-Singulett-Annihilationsrate.

Bei der Untersuchung der Triplettlebensdauer in den fluoreszenten Gast-Wirt-Systemen Alq<sub>3</sub>/DCM und F8BT/MEH-PPV konnte erstmals eine Stabilisierung der Triplettexzitonen auf dem Gastmolekül beobachtet werden. Das umgebende Wirtsmaterial bildet eine Energiebarriere für Triplettexzitonen auf den Gastmolekülen und verringert so deren Diffusion, was zu einer massiv verringerten Triplett-Triplett-Annihilation in den Gast-Wirt-Systemen führt. Dieser Effekt spiegelt sich in einer um bis zu drei Größenordnungen verlängerten Lebensdauer der Triplettexzitonen im Gast-Wirt-System wieder (im Vergleich zu den entsprechenden reinen Materialien).

Basierend auf den so gewonnenen Erkenntnissen über die Triplettexzitonen wurde anschließend die zeitliche Dynamik organischer Laser untersucht. Bei Anregung mit einer GaN-Laserdiode zeigten F8BT/MEH-PPV-Laser einen Stopp der Laseremission schon wenige

Nanosekunden nach Beginn der Anregung. Unter Verwendung eines angepassten mathematischen Modells zur Beschreibung der zeitlichen Dynamik optisch gepumpter organischer Laser konnte dieses Verhalten erklärt werden und der Einfluss der Triplettabsorption sowie der Triplett-Singulett-Annihilation bestimmt werden. Mit den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Triplettexzitonen in fluoreszenten Materialien sowie der Bestimmung des optischen Gewinns standen erstmals umfangreiche Daten des Lasermaterials zur Verfügung, um die Dynamik der Laseremission zu beschreiben.

Untersuchungen der Triplettexzitonen in Polyfluoren-basierten Lasern zeigten eine spektrale Separation der Triplettabsorption und des optischen Gewinns in reinem BN-PFO. Im dotierten System, bestehend aus BN-PFO und DPAVB, ist diese spektrale Trennung nicht gegeben und die Triplettabsorption überlappt mit dem optischen Gewinn. Basierend auf diesen Ergebnissen konnten frühere Untersuchungen der Dynamik von Polyfluoren-basierten Lasern erstmals erklärt werden. Die Separation von optischem Gewinn und Triplettabsorption in BN-PFO führt zu einer von der Wiederholrate und der Pulslänge der Anregung unabhängigen konstanten Laseremission und ermöglicht damit den Dauerstrichbetrieb des organischen Lasers.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigte sich ausschließlich mit der Realisierung einer organischen Laserdiode und den dabei auftretenden photophysikalischen Wechselwirkungen. Zusätzlich zu den im Vorhergehenden gewonnenen Erkenntnissen wurde dazu der Einfluss der elektrischen Anregung betrachtet. Zunächst wurde eine geeignete, auf einer TE<sub>2</sub>-Wellenleiterstruktur basierende, Bauelementstruktur vorgestellt, die sehr geringe zusätzliche Verluste durch die absorbierenden elektrischen Kontakte ermöglicht. In Kombination mit hochbrechenden optischen Buffern, wie beispielsweise aus Tantaloxid, wird zudem eine hohe Modenintensität im Zentrum des Wellenleiters und damit ein hoher Modenüberlapp mit der Emissionszone erreicht ( $FF > 10\%$ ). Ausgehend von dem optimierten Aufbau wurde anschließend der Einfluss der Ladungsträgerabsorption untersucht.

Die Polaronabsorption wurde mit einem neuartigen und sehr empfindlichen wellenleiterbasierten Messverfahren bestimmt [36]. Die Ergebnisse daraus lieferten Polaronabsorptionsquerschnitte der Lochtransportierenden Materialien S-TAD, S-2CBP und des ambipolaren Materials BSBF sowie dem Elektronentransporter Bpy-OXD. Es wurde gezeigt, dass im Material BSBF die hohe Polaronabsorption allein die elektrisch angeregte Laseremission unterbindet, da hier die Polaronabsorption den optischen Gewinn übersteigt. Das Material Bpy-OXD und insbesondere der Lochtransporter S-TAD wiesen ein spektrales Fenster geringer Polaronabsorption auf, welche die Laserschwelle nur leicht erhöhen.

Zusätzlich zu den für die Realisierung einer organischen Laserdiode wichtigen Ergebnissen wurden organische Laser auf flexiblen PDMS-Substraten sowie die Bestimmung der Ladungsträgerdichte in elektrochemisch dotierten Schichten mittels des Polaronabsorptionsquerschnitts vorgestellt. Erstmals konnten selbstorganisierte Gitter auf PDMS-Substraten auf ihre Eignung als DFB-Resonator hin untersucht werden. Die selbstorganisierten periodischen Strukturen zeigten, selbst im Vergleich zu abgeformten PDMS-Gittern, eine gute Performance im Laserbauteil. Durch eine mechanische Dehnung des elastischen Substrates um 2,2 % wurde eine kontinuierliche und voll reversible Verstimmung der Laserwellenlänge um 4,7 nm erreicht.

Die Kombination des Messverfahrens zur Bestimmung der Polaronabsorption mit der sehr genauen Untersuchung der Materialabsorption durch die VSL-Methode ermöglichte die Bestimmung der Ladungsträgerdichte in S-2CBP dotiert mit  $\text{MoO}_3$ . Die Ergebnisse dieses von bisherigen Messmethoden zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte vollkommen unabhängigen Messverfahrens zeigten eine gute Übereinstimmung mit Referenzmessungen, welche mit der C-V-Methode bestimmt wurden. Es konnte damit die erstaunlich geringe Dotiereffizienz von  $\text{MoO}_3$  in CBP von 2 % bis 4,5 % bestätigt werden.

Ausgehend von den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen werden im folgenden Ausblick die Chancen für die Realisierung einer organischen Laserdiode diskutiert.



## 10.1. Aussichten für die organische Laserdiode

In der Literatur wurde bereits in mehreren Veröffentlichungen Laserschwelldstromdichten für organische Laserstrukturen publiziert. In den ersten Publikationen wurde die Schwellstromdichte für die elektrische Anregung einfach aus der Laserschwelle bei optischer Anregung abgeleitet und keine weiteren Verlustmechanismen berücksichtigt, wie z. B. die Absorption der elektrischen Kontakte und der Einfluss von Polaronen und Triplettts. Über Stromdichten der Laserschwelle im Bereich  $10^2$  bis  $10^6$  A/cm<sup>2</sup> wurde berichtet [15, 155]. In nachfolgenden Veröffentlichungen wurden Laserstrukturen mit elektrischen Kontakten optisch angeregt und daraus eine Laserschwelldstromdichte für die elektrische Anregung abgeleitet [156]. Dabei werden die Absorptionsverluste der elektrischen Kontakte einbezogen, jedoch beispielsweise nicht die Breite der Emissionszone bei der elektrischen Anregung. Tessler et al. erkannte, dass die Absorption angeregter Zustände organischer Halbleiter (insbesondere der Polaronen) spektral mit dem optischen Gewinn überlappt und zusätzliche Verluste hervorrufen kann, welche die Laseremission unterbinden [21]. Kürzlich konnte experimentell gezeigt werden, dass ein Stromfluss in einer kontaktierten Laserstruktur die Laserschwelle massiv erhöht [157]. Durch Simulationen und experimentelle Arbeiten konnten in den folgenden Jahren die Haupthindernisse auf dem Weg zur organischen Laserdiode ausfindig gemacht werden [20, 131, 141]. Zu den wichtigsten Herausforderungen zählen die folgenden Punkte:

- Absorption und Singulettauslöschung durch Triplettexzitonen.
- Absorption und Singulettauslöschung durch Polaronen.
- Absorptionsverluste durch elektrische Kontakte.
- Hohe elektrische Stromdichten.

Simulationen der Laserschwelle unter Einbeziehung dieser Effekte wurden von Gärtner et al. durchgeführt. Ein Problem dabei bestand jedoch in den unzureichend verfügbaren Wechselwirkungsraten und Absorptionskoeffizienten der organischen Materialien. Im Rahmen dieser Arbeit konnten an dieser Stelle große Fortschritte erzielt werden. Mit den vorgestellten wellenleiterbasierten Messverfahren zur Charakterisierung der Triplettexzitonen und der Polaronen konnten wichtige Parameter bestimmt werden. Interessanter Weise zeigten sich dabei große Unterschiede zwischen den Materialien. So wurden über drei Größenordnungen unterschiedliche Polaronabsorptionsquerschnitte, mit starker spektraler Funktion, in organischen Ladungstransportmaterialien nachgewiesen. Auch bei den Triplettexzitonen konnten fundamental unterschiedliche Auswirkungen auf die Laseremission bestimmt werden.

Die in Kap. 2.4 vorgestellte Bauelementstruktur auf Basis der TE<sub>2</sub>-Mode in Verbindung mit hochbrechenden Buffern ist besonders zur elektrischen Anregung geeignet, da nur ein sehr

geringer Gewinn in der Emissionszone notwendig ist, um die Kontaktverluste zu überwinden (siehe Abb. 9.7). Ausgehend von den optischen Gewinnmessungen nach der VSL-Methode (Kap. 4) kann die notwendige Singulettexzitonendichte in der Emissionszone berechnet werden. Im Folgenden wird eine Abschätzung für das effiziente Materialsystem F8BT/MEH-PPV (16 Gew.-%) und das aufgrund der spektralen Separation von Triplettabsorption und optischem Gewinn interessante Material BN-PFO gegeben.

Unter Einbeziehung einer Singulettlebensdauer von 200 ps für MEH-PPV [134] und 206 ps für BN-PFO [55] sowie einer Emissionszonenbreite von 30 nm ergibt sich eine notwendige Singulettexzitonendichte von  $2,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  für MEH-PPV und  $2,3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  für BN-PFO. Mit einer einfachen Abschätzung nach Kozlov [158] ergibt sich daraus eine Schwellstromdichte für F8BT/MEH-PPV von  $400 \text{ A/cm}^2$ . Dabei wurde von einer Exzitonengeneration im Verhältnis 3 : 1 (Triplett : Singulett) durch die Rekombination der Ladungsträger ausgegangen. Bei einem gepulsten Betrieb wurden solche Stromdichten in organischen Materialien bereits um mehrere Größenordnungen überschritten [159, 160].

Wie schon in Kap. 9.2 gezeigt ist ein elektrischer Betrieb nur bei Wahl geeigneter Ladungstransportmaterialien mit einer geringen Polaronabsorption möglich. Unter Verwendung von S-TAD und Bpy-OXD und einer Laseremission im Gewinnmaximum von F8BT/MEH-PPV bei 638 nm steigt die Schwellstromdichte auf  $786 \text{ A/cm}^2$  an. Dabei wurden die in Kap. 9.2 beschriebenen Vereinfachungen verwendet. Ein elektrischer Betrieb scheint bis zu diesem Punkt realistisch.

Wie in Kap. 7 gezeigt haben Triplettexzitonen bereits im optisch gepumpten Fall im F8BT/MEH-PPV dramatischen Einfluss auf die Laseremission. Bei der optischen Anregung sind zu Beginn der Anregung keine Triplettexzitonen vorhanden, diese werden erst langsam durch ISC gebildet. Trotzdem sind bereits nach wenigen Nanosekunden ausreichend viele Triplettexzitonen vorhanden, um die Laseremission zu unterbinden. Bei der elektrischen Anregung entstehen Triplettexzitonen bei der Rekombination der Ladungsträger im Verhältnis 3 : 1 (Triplett : Singulett) und sind daher instantan vorhanden. Aufgrund ihrer, im Vergleich zu den Singulettexzitonen, langen Lebensdauer akkumulieren diese, wie schon im optisch gepumpten Fall, auch bei der elektrischen Anregung. Unter der Annahme eines Triplettabsorptionsquerschnitts von  $5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  [117] übersteigt die Triplettabsorption damit bei jeder Stromdichte den optischen Gewinn ( $\sigma_g = 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ ). Die Singulettedichte wird zudem durch eine hohe Triplett-Singulett-Annihilation weiter reduziert (siehe Kap. 7). Der elektrische Betrieb kann daher im Materialsystem F8BT/MEH-PPV nicht erreicht werden.

Schols et al. haben den Einsatz von Triplettquenchern in organischen Halbleiter vorgestellt, wie sie von den flüssigkeitsbasierten Farbstofflasern bekannt sind [161]. Diese würden bei der



elektrischen Anregung von F8BT/MEH-PPV jedoch nur dann Vorteile bringen, wenn sie so effizient Triplett auslöschen, dass deren Lebensdauer deutlich unter die der Singulettexzitationen fällt. Eine gepulste elektrische Anregung zur Verringerung der Triplettakkumulation wie von Giebink et al. diskutiert [131] kann nur erfolgreich sein, wenn der Triplettabsorptionskoeffizient signifikant kleiner als der Gewinnquerschnitt ist.

Wie in Kap. 8 gezeigt, ist der optische Gewinn in BN-PFO spektral von der Triplettabsorption getrennt und beeinflusst die Laseremission nicht. Die Triplett-Problematik wie bei F8BT/MEH-PPV tritt daher nicht auf. Aus den oben angeführten Abschätzungen ergibt sich für BN-PFO eine Laserschwelldstromdichte von  $3,2 \text{ kA/cm}^2$ . Anders als für F8BT/MEH-PPV konnten für BN-PFO mit einer Laseremission um  $450 \text{ nm}$ , noch keine Ladungstransportmaterialien mit einer geringen Polaronabsorption gefunden werden. Unter der Annahme der gleichen Absorptionsquerschnitte wie für F8BT/MEH-PPV, würde die Laserschwelle auf  $6,8 \text{ kA/cm}^2$  bedingt durch die Polaronabsorption in den Transportschichten ansteigen.

Wie die obigen Beispiele zeigen, ist die Realisierung einer organischen Laserdiode, mit den in dieser Arbeit untersuchten Materialien, nach heutigem Kenntnisstand, nicht möglich. Ziel zukünftiger Arbeiten muss sein, die Eigenschaften einer geringen Polaronabsorption, wie für die Materialien S-TAD und Bpy-OXD gezeigt, mit der spektralen Separation von optischem Gewinn und Triplettabsorption, wie für BN-PFO gegeben, in einem Bauelement bzw. einem Material zu vereinen. Sollte dies gelingen, erscheint eine organische Laserdiode realistisch. Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Messverfahren zur Triplett- und Polaronuntersuchung können organische Halbleiter gezielt auf diese Eigenschaften hin untersucht werden. Da die gewünschten Eigenschaften, im Rahmen dieser Arbeit, bereits in einzelne Materialien nachgewiesen wurden, erscheint es nicht ausgeschlossen geeignete Materialien/Materialsysteme zu finden, die alle diese Eigenschaften in sich vereinen.

## 10.2. Weiterführende Messverfahren

In einer organischen Laserdiode treten, neben den oben betrachteten Effekten, noch eine Vielzahl weiterer Mechanismen auf. Bei einer hohen Singulett-dichte tritt, wie aus optischen Messungen des Gewinns bekannt, Singulett-Singulett-Annihilation auf. Für die organische Laserdiode spielt dieser Effekt eine untergeordnete Rolle, da die dafür in amorphen Halbleitern notwendige Singulett-dichte kaum erreicht wird [20]. Weiterhin können Exzitonen durch das anliegende elektrische Feld getrennt werden und damit die Exzitonendichte reduzieren (Feldquenching). Durch eine geschickte Diodenauslegung sowie der Verwendung von Gast-Wirt-Systemen kann dieser Effekt reduziert werden. Von großem Einfluss ist zudem die

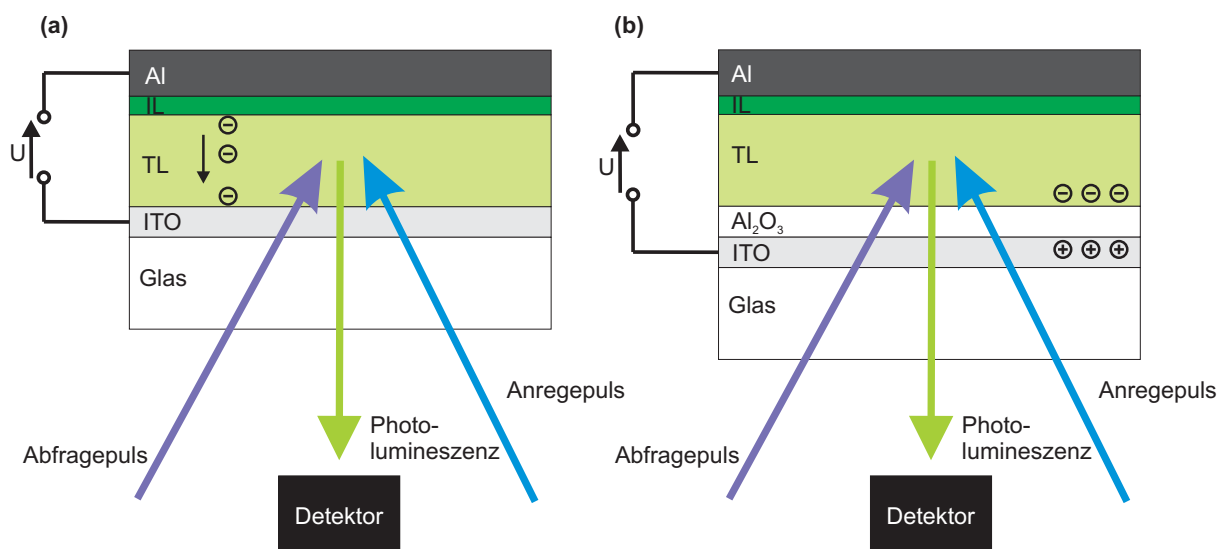


Abbildung 10.1.: (a) Schematische Darstellung einer Diodenstruktur und (b) einer kapazitiven Struktur zur Untersuchung der Exziton-Polaron-Wechselwirkung. Die Injektion der Ladungsträger erfolgt über die mit IL bezeichnete Schicht (engl. injection layer, kurz: IL) in die zu untersuchende Schicht TL (engl.: test layer, kurz: TL).

Singulett-Polaron-Annihilation, bei der ein Polaron ein Singulettexziton auslöscht. Ein kleiner Polaronabsorptionsquerschnitt führt, wie schon in den Transportschichten, zu geringeren Verlusten. Der entsprechende Prozess für Triplettexzitonen hat weniger Einfluss und kann die Laserschwelle durch Auslöschung von Triplettexzitonen sogar reduzieren. Ebenfalls nicht betrachtet in den obigen Abschätzungen der Laserschwelle ist die Polaronabsorption des Emittersmaterials. Prinzipiell kann diese jedoch mit dem in Kap. 3.3.2 vorgestellten Messverfahren bestimmt werden.

Abb. 10.1 zeigt zwei Strukturen, mit denen der Effekt der Exziton-Polaron-Auslöschung untersucht werden kann. In Abb. 10.1 (a) ist eine Diodenstruktur bestehend aus einem transparenten ITO Grundkontakt und einen Deckkontakt aus Aluminium dargestellt. Dazwischen befindet sich die zu untersuchende organische Schicht. Zur Verbesserung der Ladungsträgerinjektion können Injektionsschichten verwendet werden. Zu beachten ist dabei, dass die Diodenstruktur einen unipolaren Ladungstransport gewährleistet, um die Bildung von Exzitonen zu verhindern. Durch das transparente Glassubstrat kann die Testschicht optisch angeregt werden. Die dabei entstehende, aus dem Glassubstrat austretende, Photolumineszenz wird zeitaufgelöst mittels einer Streackamera detektiert. Zur Untersuchung der Singulett-Annihilation kann die Testschicht mit einem kurzen optischen Puls angeregt werden und das Abklingverhalten der Emission in Abhängigkeit der Spannung bzw. der Stromstärke gemessen.



sen werden. Triplettexzitonen können durch einen langen optischen Anregepuls einer anorganischen Laserdiode erzeugt werden und ihr Zerfall über einen Abfragepuls beobachtet werden. Eine hohe Triplettedichte bewirkt, aufgrund der Triplett-Singulett-Annihilation, einen hohen Intensitätsabfall der durch den Abfragepuls erzeugten Emission. Analog zu Kap. 6 kann durch eine zeitliche Verschiebung der beiden Pulse gegeneinander die Triplettlebensdauer bestimmt werden. Untersuchungen dieser Art an  $\text{Alq}_3$  zeigten eine Abnahme der Singulett- als auch der Triplettlebensdauer, bedingt durch den Stromfluss. Die Messungen wurden jedoch durch Feldquenching der optisch generierten Exzitonen dominiert. Die in Abb. 10.1 (b) dargestellte Struktur bietet an dieser Stelle Vorteile, da die Exziton-Polaron-Annihilation ohne den Einfluss eines elektrischen Feldes untersucht werden kann. Durch Aufbringen einer dünnen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht auf den Grundkontakt mittels ALD entsteht eine kapazitive Struktur. Die Messung erfolgt analog zur oben vorgestellten Methode. Trotz der geringen Wechselwirkungslänge der an der Grenzfläche zum  $\text{Al}_2\text{O}_3$  akkumulierten Ladungsträger mit den erzeugten Exzitonen konnten erste Untersuchungen an  $\text{Alq}_3$  und  $\text{Alq}_3/\text{DCM}$  eine reduzierte Triplett- und Singulettlebensdauer mit zunehmender Ladungstägerdichte nachweisen.

## Im Rahmen dieser Arbeit entstandene Veröffentlichungen

### Publikationen

1. T. Rabe, P. Görrn, M. Lehnhardt, M. Tilgner, T. Riedl and W. Kowalsky: *Highly sensitive determination of the polaron-induced optical absorption of organic charge-transport materials*. Phys. Rev. Lett. **102** (2009), 137401.
2. M. Lehnhardt, S. Hamwi, M. Hopping, J. Reinker, T. Riedl, and W. Kowalsky: *Charge carrier densities in chemically doped organic semiconductors verified by two independent techniques*. Appl. Phys. Lett. **96**, (2010), 193301.
3. M. Lehnhardt, T. Riedl, T. Weimann, and W. Kowalsky: *The impact of triplet absorption and triplet-singlet annihilation on the dynamics of optically pumped organic solid state lasers*. Phys. Rev. B **81**, (2010), 165206.
4. M. Lehnhardt, T. Riedl, T. Rabe, and W. Kowalsky: *Room temperature lifetime of triplet excitons in fluorescent host/guest systems*. Org. Electron. **12**, (2011), 486.
5. P. Görrn, M. Lehnhardt, W. Kowalsky, T. Riedl, S. Wagner: *Elastically Tunable Self-Organized Organic Lasers*. Adv. Mater. **23**, (2011), 869. siehe auch: Highlight in Nature Photonics (Nat. Photonics **5**, (2011), 128).
6. M. Lehnhardt, T. Riedl, U. Scherf, T. Rabe, and W. Kowalsky: *Spectrally separated optical gain and triplet absorption: towards continuous wave lasing in organic thin film lasers*. Org. Electron. **12**, (2011), 1346.

### Tagungsbeiträge

1. S. Mozer, M. Lehnhardt, M. Hopping, T. Riedl, H.-H. Johannes, and W. Kowalsky: *Flash Evaporation of Aluminum Electrodes for Organic Devices*. 14th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Rome (Italy), p. 467 (2008).
2. T. Riedl, M. Lehnhardt, T. Rabe, P. Görrn, W. Kowalsky: *Organic Solid State Lasers (invited)*. 7<sup>th</sup> International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena, Dresden (2008).
3. S. Mozer, D. Schneidenbach, H. Blei, M. Lehnhardt, T. Riedl, M. Hopping, H.-H. Johannes, and W. Kowalsky: *Characterization and optimization of the deposition process of*



- aluminum top electrodes for organic devices*. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 7051, 70510A (2008).
4. M. Scheller, S. Wietzke, C. Jansen, C. Jordens, M. Lehnhardt and M. Koch: *Applications for effective medium theories in the terahertz regime* 34th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves Busan, South Korea, September 2009.
  5. M. Lehnhardt, T. Rabe, P. Görrn, T. Weimann, T. Riedl, W. Kowalsky: *Polaron absorption in organic charge transport materials and its implications on electrically driven organic solid state lasers*. MRS Fall Meeting 2009, Symposium D 9.8.
  6. P. Görrn, M. Lehnhardt, W. Kowalsky, T. Riedl, and S. Wagner: *Self-organized Structures on PDMS for Large Area Optical Applications*. MRS Fall Meeting 2010, Symposium JJ 7.1.
  7. T. Rabe, M. Lehnhardt, T. Riedl, P. Görrn, W. Kowalsky: *Organic lasers (invited)*. Winter School of Organic Electronics, Heidelberg (Germany), 9-12 December 2010.
  8. M. Lehnhardt, T. Rabe, T. Riedl, W. Kowalsky: *Towards electrically driven organic lasers: Materials and devices*. Winter School of Organic Electronics, Heidelberg (Germany), 9-12 December 2010.
  9. M. Lehnhardt, T. Rabe, T. Riedl, W. Kowalsky: *Triplet excitons in fluorescent host/guest system and its implications on organic solid state lasers*. Winter School of Organic Electronics, Heidelberg (Germany), 9-12 December 2010.
  10. M. Lehnhardt: *Polaronabsorption in organic thin film waveguides (invited)*. Forschungsseminar Organic Electronics, Heidelberg, Januar 2011.

## Literaturverzeichnis

- [1] T. H. Maiman: *Optical and microwave-optical experiments in ruby*. Phys. Rev. Lett. **4** (1960) 11, 564.
- [2] P. P. Sorokin, J. R. Lankard: *Stimulated emission observed from an organic dye, chloroaluminum phthalocyanine*. IBM J. Res. Dev. **2** (1966), 162.
- [3] F. P. Schafer, W. Schmidt, J. Volze: *Organic dye solution laser*. Appl. Phys. Lett. **9** (1966), 306.
- [4] M. L. Spaeth, D. P. Bortfeld: *Stimulated emission from polymethine dyes*. Appl. Phys. Lett. **9** (1966), 179.
- [5] B. H. Soffer, B. B. McFarland: *Continuously tunable, narrow-band organic dye lasers*. Appl. Phys. Lett. **10** (1967), 266.
- [6] N. Karl: *Laser emission from an organic molecular crystal*. phys. stat. sol. (a) **13** (1972) 2, 651–655.
- [7] O. S. Avanesjan, V. A. Benderskii, V. K. Brikenstein, V. L. Broude, L. I. Korshunov, A. G. Lavrushko, I. I. Tartakovskii: *Anthracene crystals under intensive optical pumping*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **29** (1974) 1, 165.
- [8] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, R. O. Carlson: *Coherent light emission from GaAs junctions*. Phys. Rev. Lett. **9** (1962) 9, 366.
- [9] M. I. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns, F. H. Dill, G. Lasher: *Stimulated emission of radiation from GaAs p-n junctions*. Appl. Phys. Lett. **1** (1962), 62.
- [10] T. M. Quist, R. H. Rediker, R. J. Keyes, W. E. Krag, B. Lax, A. L. McWhorter, H. J. Zeigler: *Semiconductor maser of GaAs*. Appl. Phys. Lett. **1** (1962) 4, 91.
- [11] N. Holonyak, S. F. Bevacqua: *Coherent (visible) light emission from Ga(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>) junctions*. Appl. Phys. Lett. **1** (1962) 4, 82.
- [12] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid: *Electrical conductivity in doped polyacetylene*. Phys. Rev. Lett. **39** (1977) 17, 1098.

- [13] C. W. Tang, S. A. VanSlyke: *Organic electroluminescent diodes*. Appl. Phys. Lett. **51** (1987) 12, 913.
- [14] N. Tessler, G. J. Denton, R. H. Friend: *Lasing from conjugated polymer microcavities*. Nature **382** (1996), 695.
- [15] V. G. Kozlov, V. Bulović, P. E. Burrows, R. Forrest: *Laser action in organic semiconductor waveguide and double-heterostructure devices*. Nature **389** (1997), 362.
- [16] S. V. Frolov, M. Ozaki, W. Gellermann, Z. V. Vardeny, K. Yoshino: *Mirrorless lasing in conducting polymer poly(2,5-dioctyloxy-p-phenylenevinylene) films*. Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996), L1371.
- [17] F. Hide, B. J. Schwartz, M. A. Díaz-García, A. J. Heeger: *Laser emission from solutions and films containing semiconducting polymer and titanium dioxide nanocrystals*. Chem. Phys. Lett. **256** (1996) 4-5, 424.
- [18] T. Riedl, T. Rabe, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, B. Nehls, T. Farrell, U. Scherfr: *Tunable organic thin-film laser pumped by an inorganic violet diode laser*. Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 24, 241116.
- [19] J. M. Lupton: *Laser technology: Over the rainbow*. Nature **453** (2008) 7194, 459.
- [20] C. Gärtner, C. Karnutsch, U. Lemmer, C. Pflumm: *The influence of annihilation processes on the threshold current density of organic laser diodes*. J. Appl. Phys. **101** (2007) 2, 023107.
- [21] N. Tessler, D. J. Pinner, V. Cleave, D. S. Thomas, G. Yahiolu, P. L. Barny, R. H. Friend: *Pulsed excitation of low-mobility light-emitting diodes: Implication for organic lasers*. Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 19, 2764.
- [22] G. Kranzelbinder, G. Leising: *Organic solid-state lasers*. Rep. Prog. Phys. **63** (2000), 729.
- [23] A. Dodabalapur, M. Berggren, R. E. Slusher, Z. Bao, A. Timko, P. Schiortino, E. Laskowski, H. E. Katz, O. Nalamasu: *Resonators and materials for organic lasers based on energy transfer*. IEEE J. SEL. TOP. QUANT. **4** (1998), 67.
- [24] G. F. Barlow, K. A. Shore: *Design of organic semiconductor laser structures for low threshold operation*. J. Mod. Opt. **47** (2000) 11, 1921.
- [25] M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, A. Timko, O. Nalamasu: *Organic solid-state lasers with imprinted gratings on plastic substrates*. Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 4, 410.

- [26] S. Riechel, C. Kallinger, U. Lemmer, J. Feldmann, A. Gombert, V. Wittwer, U. Scherf: *A nearly diffraction limited surface emitting conjugated polymer laser utilizing a two-dimensional photonic band structure*. Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 15, 2310.
- [27] K. P. Kretsch, W. J. Blau, V. Dumarcher, L. Rocha, C. Fiorini, J.-M. Nunzi, S. Pfeiffer, H. Tillmann, H.-H. Hörhold: *Distributed feedback laser action from polymeric waveguides doped with oligo phenylene vinylene model compounds*. Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 16, 2149.
- [28] M. Meier, A. Mekis, A. Dodabalapur, A. Timko, R. E. Slusher, J. D. Joannopoulos, O. Nalamasu: *Laser action from two-dimensional distributed feedback in photonic crystals*. Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 1, 7.
- [29] T. Mappes, C. Vannahme, M. Schelb, U. Lemmer, J. Mohr: *Design for optimized coupling of organic semiconductor laser light into polymer waveguides for highly integrated biophotonic sensors*. Microelectron. Eng. **86** (2008) 4-6, 1499.
- [30] C. Vannahme, M. B. Christiansen, T. Mappes, A. Kristensen: *Optofluidic dye laser in a foil*. Opt. Express **18** (2010) 9, 9280–9285.
- [31] P. Görrn, M. Lehnhardt, W. Kowalsky, T. Riedl, S. Wagner: *Elastically tunable self-organized organic lasers*. Adv. Mater. **23** (2011) 7, 869.
- [32] D. Schneider, T. Rabe, T. Riedl, T. Dobbertin, M. Kröger, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang, P. Hinze, A. Gerhard, P. Stössel, H. Vestweber: *An ultraviolet organic thin-film solid-state laser for biomarker applications*. Adv. Mater. **17** (2005), 31.
- [33] D. Schneider, T. Rabe, T. Riedl, T. Dobbertin, O. Werner, M. Kroger, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang, P. Hinze, A. Gerhard, P. Stössel, H. Vestweber: *Deep blue widely tunable organic solid-state laser based on a spirobifluorene derivative*. Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 23, 4693.
- [34] D. Schneider, T. Rabe, T. Riedl, T. Dobbertin, M. Kroger, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang, P. Hinze: *Laser threshold reduction in an all-spiro guest–host system*. Appl Phys. Lett. **85** (2004) 10, 1659.
- [35] D. Schneider, T. Rabe, T. Riedl, T. Dobbertin, M. Kroger, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang, P. Hinze: *Ultrawide tuning range in doped organic solid-state lasers*. Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 11, 1886.
- [36] T. Rabe, P. Görrn, M. Lehnhardt, M. Tilgner, T. Riedl, W. Kowalsky: *Highly sensitive determination of the polaron-induced optical absorption of organic charge-transport materials*. Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 13, 137401.

- 
- [37] M. Knupfer: *Exciton binding energies in organic semiconductors*. Appl. Phys. A: Materials Science and Processing **77** (2003) 5, 623.
  - [38] H. D. Burrows, J. S. de Melo, C. Serpa, L. G. Arnaut, A. P. Monkman, I. Hamblett, S. Navaratnam:  *$S_1 \rightarrow T_1$  intersystem crossing in  $\pi$ -conjugated organic polymers*. J. Chem. Phys. **115** (2001) 20, 9601.
  - [39] A. P. Monkman, H. D. Burrows, M. da G. Miguel, I. Hamblett, S. Navaratnam: *Measurement of the  $S_0$ - $T_1$  energy gap in poly(2-methoxy,5-(2'-ethyl-hexoxy)-p-phenylenevinylene) by triplet-triplet energy transfer*. Chem. Phys. Lett. **307** (1999) 5-6, 303.
  - [40] S. Watanabe, A. Furube, R. Katoh: *Generation and decay dynamics of triplet excitons in  $Alq_3$  thin films under high-density excitation conditions*. J. Phys. Chem. A **110** (2006) 34, 10173.
  - [41] H. D. Burrows, M. Fernandes, J. Seixas de Melo, A. P. Monkman, S. Navaratnam: *Characterization of the triplet state of tris(8-hydroxyquinoline)aluminium(III) in benzene solution*. J. Am. Chem. Soc. **125** (2003) 50, 15310.
  - [42] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, S. R. Forrest: *Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film*. Phys. Rev. B **60** (1999) 20, 14422.
  - [43] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen: *Electroluminescence of doped organic thin films*. J. Appl. Phys. **65** (1989) 9, 3610.
  - [44] V. G. Kozlov, V. Bulovic, P. E. Burrows, M. Baldo, V. B. Khalfin, G. Parthasarathy, S. R. Forrest, Y. You, M. E. Thompson: *Study of lasing action based on förster energy transfer in optically pumped organic semiconductor thin films*. J. Appl. Phys. **84** (1998), 4096.
  - [45] U. Lemmer: *Stimulated emission and lasing in conjugated polymers*. Polym. Adv. Technol. **9** (1998), 476.
  - [46] P. Görrn: *Simulation optischer Wellenleiter für organische Dünnschicht-Laserbauelemente*. Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 2004.
  - [47] T. Benstem: *Lumineszenz-Dynamik und stimulierte Emission von organischen Dünnschichten*. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2002.
  - [48] H. Kogelnik, S. C. V.: *Coupled-wave theory of distributed feedback lasers*. J. Appl. Phys. **43** (1971), 2327.
  - [49] D. Schneider: *Organische Halbleiterlaser*. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2004.

- [50] P. Yeh, A. Yariv, C.-S. Hong: *Electromagnetic propagation in periodic stratified media. I. general theory*. J. Opt. Soc. Am. **67** (1977) 4, 423.
- [51] F. K. Kneubühl, M. W. Sigrist: Laser. B.G. Teubner Verlag / GWV Verlag Fachverlage GmbH 1995.
- [52] Y. Shirota, H. Kageyama: *Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices*. Chem. Rev. **107** (2007), 953.
- [53] H. Bässler: *Charge transport in disordered organic photoconductors*. Phys. Stat. Sol. (b) **175** (1993), 15.
- [54] M. Kiy, P. Losio, I. Biaggio, M. Koehler, A. Tapponnier, P. Gunter: *Observation of the mott–gurney law in tris (8-hydroxyquinoline) aluminum films*. Applied Physics Letters **80** (2002) 7, 1198–1200.
- [55] T. Rabe: Materialien und Bauelementstrukturen für organische Laserdioden. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2010.
- [56] N. Takeda, S. Asaoka, J. R. Miller: *Nature and energies of electrons and holes in a conjugated polymer, polyfluorene*. J. Am. Chem. Soc. **128** (2006), 16073.
- [57] T. Rabe, P. Görrn, T. Riedl, W. Kowalsky: *Optical gain in coumarin 545T-doped tris(8-hydroxy-chinolinato)aluminium thin films*. In: Proc. SPIE, Bd. 6655, 2007, 66551F.
- [58] P. Görrn, T. Rabe, T. Riedl, W. Kowalsky, F. Galbrecht, U. Scherf: *Low loss contacts for organic semiconductor lasers*. Applied Physics Letters **89** (2006) 16, 161113.
- [59] P. Görrn, M. Sander, J. Meyer, M. Kröger, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Riedl: *Towards see-through displays: Fully transparent thin-film transistors driving transparent organic light-emitting diodes*. Adv. Mater. **18** (2006), 738.
- [60] P. Görrn, T. Rabe, T. Riedl, W. Kowalsky: *Loss reduction in fully contacted organic laser waveguides using TE<sub>2</sub> modes*. Appl. Phys. Lett. **91** (2007), 041113.
- [61] T. Rabe, S. Hamwi, J. Meyer, P. Goerrn, T. Riedl, H. Johannes, W. Kowalsky: *Suitability of lithium doped electron injection layers for organic semiconductor lasers*. Appl. Phys. Lett. **90** (2007), 151103.
- [62] D. Schneider, S. Hartmann, T. Benstem, T. Dobbertin, D. Heithecker, D. Metzdorf, E. Becker, T. Riedl, H. H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, P. Hinze, J. Wang: *Wavelength-tunable organic solid-state distributed-feedback laser*. Appl. Phys. B **77** (2003), 399.

- [63] C. Karnutsch, M. Stroisch, M. Punke, U. Lemmer, J. Wang, T. Weimann: *Laser diode-pumped organic semiconductor lasers utilizing two-dimensional photonic crystal resonators*. IEEE Photonics Tech. L. **19** (2007) 10, 741.
- [64] C. Karnutsch, C. Pflumm, G. Heliotis, J. C. deMello, D. D. C. Bradley, J. Wang, T. Weimann, V. Haug, C. Gartner, U. Lemmer: *Improved organic semiconductor lasers based on a mixed-order distributed feedback resonator design*. Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 13, 131104.
- [65] N. Bowden, S. Brittain, A. G. Evans, J. W. Hutchinson, G. M. Whitesides: *Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer*. Nature **393** (1998) 6681, 146.
- [66] C. Yu, K. O'Brien, Y.-H. Zhang, H. Yu, H. Jiang: *Tunable optical gratings based on buckled nanoscale thin films on transparent elastomeric substrates*. Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 4, 041111–3.
- [67] N. Bowden, W. T. S. Huck, K. E. Paul, G. M. Whitesides: *The controlled formation of ordered, sinusoidal structures by plasma oxidation of an elastomeric polymer*. Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 17, 2557.
- [68] K. Efimenko, M. Rackaitis, E. Manias, A. Vaziri, L. Mahadevan, J. Genzer: *Nested self-similar wrinkling patterns in skins*. Nat. Mater. **4** (2005) 4, 293.
- [69] A. Chiche, C. M. Stafford, J. T. Cabral: *Complex micropatterning of periodic structures on elastomeric surfaces*. Soft Matter **4** (2008) 12, 2360.
- [70] P. Görrn, S. Wagner: *Topographies of plasma-hardened surfaces of poly(dimethylsiloxane)*. J. Appl. Phys. **108** (2010) 9, 093522–6.
- [71] K. L. Shaklee, R. F. Leheny: *Direct determination of optical gain in semiconductor crystals*. Appl. Phys. Lett. **18** (1971), 475.
- [72] K. L. Shaklee, R. E. Nahory, R. F. Leheny: *Optical gain in semiconductors*. J. Lumin. **7** (1973), 284.
- [73] P. A. Lane, X. Wei, Z. V. Vardeny, J. Poplawski, E. Ehrenfreund, M. Ibrahim, A. J. Frank: *Absorption spectroscopy of charged excitations in  $\alpha$ -sexithiophene: evidence for charge conjugation symmetry breaking*. Chem. Phys. **210** (1996) 1-2, 229.
- [74] M. A. Stevens, C. Silva, D. M. Russell, R. H. Friend: *Exciton dissociation mechanisms in the polymeric semiconductors poly(9,9-dioctylfluorene) and poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)*. Phys. Rev. B **63** (2001) 16, 165213.

- [75] S. Janietz, D. D. C. Bradley, M. Grell, C. Giebeler, M. Inbasekaran, E. P. Woo: *Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of poly(9,9-dioctylfluorene)*. Appl. Phys. Lett. **73** (1998), 2453.
- [76] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo: *Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers*. Chem. Rev. **107** (2007), 1233.
- [77] M. Redecker, H. Bässler: *Optical detection of charge carriers in organic light-emitting diodes*. Appl. Phys. Lett. **69** (1996), 70.
- [78] M. A. Lampert, P. Mark: *Current injection in solids*. New York: Academic Press 1970.
- [79] Y. Shirota, H. Kageyama: *Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices*. Chem. Rev. **107** (2007), 1010.
- [80] U. Bach, K. D. Cloedt, H. Spreitzer, M. Grätzel: *Characterization of hole transport in a new class of spiro-linked oligotriphenylamine compounds*. Adv. Mater. **12** (2000), 1060.
- [81] K. Gerlach: *Zeitverhalten organischer Halbleiterlaser bei optischer Quasi-cw-Anregung*. Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 2006.
- [82] T. Rabe, M. Hopping, D. Schneider, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang, P. Hinze, B. Nehls, U. Scherf, T. Farrell, T. Riedl: *Threshold reduction in polymer lasers based on poly(9,9-dioctylfluorene) with statistical binaphthyl units*. Adv. Funct. Mater. **15** (2005) 7, 1188.
- [83] R. Xia, G. Heliotis, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley: *Polyfluorene distributed feedback lasers operating in the green-yellow spectral region*. Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 3, 031104.
- [84] N. Rosa-Fox: *Optical gain at room temperature in PPV-related materials*. Optical Mater. **12** (1999), 267.
- [85] Y. J. Lee, D. Y. Kim, J. K. Grey, P. F. Barbara: *Variable temperature single-molecule dynamics of MEH-PPV*. Chem. Phys. Chem. **6** (2005) 11, 2404.
- [86] J. Yu, R. Lammi, A. J. Gesquiere, P. F. Barbara: *Singlet-triplet and triplet-triplet interactions in conjugated polymer single molecules*. J. Phys. Chem. B **109** (Mai 2005) 20, 10025.
- [87] T. Rabe, K. Gerlach, T. Riedl, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, J. Niederhofer, W. Gries, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze: *Quasi-continuous-wave operation of an organic thin-film distributed feedback laser*. Appl. Phys. Lett. **89** (2006), 081115.

- [88] T. Woggon, S. Klinkhammer, U. Lemmer: *Compact spectroscopy system based on tunable organic semiconductor lasers*. Appl. Phys. B-Lasers O. **99** (Apr. 2010) 1, 47.
- [89] D. A. Chang-Yen, R. K. Eich, B. K. Gale: *A monolithic pdms waveguide system fabricated using soft-lithography techniques*. J. Lightwave Technol. **23** (2005) 6, 2088.
- [90] M. Campoy-Quiles, G. Heliotis, R. Xia, M. Ariu, M. Pintani, P. Etchegoin, D. Bradley: *Ellipsometric characterization of the optical constants of polyfluorene gain media*. Adv. Func. Mater. **15** (2005) 6, 925.
- [91] F. Fitrilawati, M. O. Tjia, S. Pfeiffer, H. H. Hörhold, A. Deutesfeld, H. Eichner, C. Buebeck: *Planar waveguides of PPV derivatives: attenuation loss, third-harmonic generation and photostability*. Opt. Mater. **21** (2003) 1-3, 511.
- [92] P. P. Sorokin, J. R. Lankard: *Flashlamp excitation of organic dye lasers: A short communication*. IBM J. Res. Dev. **11** (1967), 148.
- [93] P. P. Sorokin, J. R. Lankard, V. L. Moruzzi, E. C. Hammond: *Flashlamp-pumped organic-dye lasers*. J. Chem. Phys. **48** (1968) 10, 4726.
- [94] O. G. Peterson, S. A. Tuccio, B. B. Snavely: *Cw operation of an organic dye solution laser*. Appl. Phys. Lett. **17** (1970), 245.
- [95] R. Bornemann, U. Lemmer, E. Thiel: *Continuous-wave solid-state dye laser*. Opt. Lett. **31** (2006), 1669.
- [96] A. Köhler, D. Beljonne: *The singlet-triplet exchange energy in conjugated polymers*. Adv. Func. Mater. **14** (2004) 1, 11.
- [97] T. A. Ford, I. Avilov, D. Beljonne, N. C. Greenham: *Enhanced triplet exciton generation in polyfluorene blends*. Phys. Rev. B **71** (2005) 12, 125212.
- [98] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lussem, K. Leo: *White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency*. Nature **459** (2009) 7244, 234.
- [99] C.-L. Lee, X. Yang, N. C. Greenham: *Determination of the triplet excited-state absorption cross section in a polyfluorene by energy transfer from a phosphorescent metal complex*. Phys. Rev. B **76** (2007) 24, 245201.
- [100] H. A. Mizes, E. M. Conwell: *Photoinduced charge transfer in poly(p-phenylene vinylene)*. Phys. Rev. B **50** (1994) 15, 11243.
- [101] J. W. P. Hsu, M. Yan, T. M. Jedju, L. J. Rothberg, B. R. Hsieh: *Assignment of the picosecond photoinduced absorption in phenylene vinylene polymers*. Phys. Rev. B **49** (1994) 1, 712.

- [102] M. Yan, L. J. Rothberg, E. W. Kwock, T. M. Miller: *Interchain excitations in conjugated polymers*. Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 10, 1992.
- [103] N. F. Colaneri, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, C. W. Spangler: *Photoexcited states in poly(p-phenylene vinylene): Comparison with trans,trans-distyrylbenzene, a model oligomer*. Phys. Rev. B **42** (1990) 18, 11670.
- [104] D. Moses, A. Dogariu, A. J. Heeger: *Ultrafast photoinduced charge generation in conjugated polymers*. Chem. Phys. Lett. **316** (2000) 5-6, 356.
- [105] A. Sakamoto, O. Nakamura, G. Yoshimoto, M. Tasumi: *Picosecond time-resolved infrared absorption studies on the photoexcited states of poly(p-phenylenevinylene)*. J. Phys. Chem. A **104** (2000) 18, 4198.
- [106] Y. V. Romanovskii, A. Gerhard, B. Schweitzer, U. Scherf, R. I. Personov, H. Bässler: *Phosphorescence of  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers*. Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 5, 1027.
- [107] J. M. Winfield, A. Van Vooren, M.-J. Park, D.-H. Hwang, J. Cornil, J.-S. Kim, R. H. Friend: *Charge-transfer character of excitons in poly[2,7-(9,9-di-n-octylfluorene)<sub>(1-x)</sub>-co-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)<sub>(x)</sub>]*. J. Chem. Phys. **131** (2009) 3, 035104.
- [108] G. Bernardo, A. Charas, L. Alcacer, J. Morgado: *Spin cast thin polymer interlayers in polymer light-emitting diodes: Thickness control through use of cross-linkable polymers*. J. Appl. Phys. **103** (2008) 8, 084510.
- [109] J. B. Birks: *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley-Interscience 1970.
- [110] E. J. W. List, U. Scherf, K. Müllen, W. Graupner, C.-H. Kim, J. Shinar: *Direct evidence for singlet-triplet exciton annihilation in  $\pi$ -conjugated polymers*. Phys. Rev. B **66** (2002) 23, 235203.
- [111] J. Hofkens, M. Cotlet, T. Vosch, P. Tinnefeld, K. D. Weston, C. Ego, A. Grimsdale, K. Müllen, D. Beljonne, J. L. Brédas, S. Jordens, G. Schweitzer, M. Sauer, F. De Schryver: *Revealing competitive förster-type resonance energy-transfer pathways in single bichromophoric molecules*. Proc. Natl. Sci. U.S.A. **100** (2003) 23, 13146.
- [112] A. Köhler, H. Bässler: *Triplet states in organic semiconductors*. Mater. Sci. Eng. R. **66** (Nov. 2009) 4-6, 71.
- [113] G. D. Hale, S. J. Oldenburg, N. J. Halas: *Observation of triplet exciton dynamics in conjugated polymer films using two-photon photoelectron spectroscopy*. Phys. Rev. B **55** (1997) 24, R16069.

- [114] M. A. Baldo, S. R. Forrest: *Transient analysis of organic electrophosphorescence: I. transient analysis of triplet energy transfer*. Phys. Rev. B **62** (2000) 16, 10958.
- [115] H. Ohkita, S. Cook, T. Ford, N. Greenham, J. Durrant: *Monomolecular triplet decay dynamics in fluorene-based conjugated polymer films studied by transient absorption spectroscopy*. J. Photoch. Photobio. A. **182** (2006) 3, 225.
- [116] S. Westenhoff, I. A. Howard, J. M. Hodgkiss, K. R. Kirov, H. A. Bronstein, C. K. Williams, N. C. Greenham, R. H. Friend: *Charge recombination in organic photovoltaic devices with high open-circuit voltages*. J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 41, 13653.
- [117] L. P. Candeias, G. Padmanaban, S. Ramakrishnan: *The effect of broken conjugation on the optical absorption spectra of the triplet states of isolated chains of poly(phenylene vinylene)s*. Chem. Phys. Lett. **349** (2001) 5-6, 394.
- [118] M. Meyer, J. C. Mialocq, B. Perly: *Photoinduced intramolecular charge transfer and trans-cis isomerization of the DCM styrene dye: picosecond and nanosecond laser spectroscopy, high-performance liquid chromatography, and nuclear magnetic resonance studies*. J. Phys. Chem. **94** (1990) 1, 98.
- [119] Y. Zhang, M. Whited, M. E. Thompson, S. R. Forrest: *Singlet-triplet quenching in high intensity fluorescent organic light emitting diodes*. Chem. Phys. Lett. **495** (2010) 4-6, 161.
- [120] A. Barbon, E. D. Bott, M. Brustolon, M. Fabris, B. Kahr, W. Kaminsky, P. J. Reid, S. M. Wong, K. L. Wustholz, R. Zanré: *Triplet states of the nonlinear optical chromophore DCM in single crystals of potassium hydrogen phthalate and their relationship to single-molecule dark states*. J. Am. Chem. Soc. **131** (Aug. 2009) 32, 11548.
- [121] J. Mialocq, M. Meyer: *Photophysical properties of the DCM and DFSBO styryl dyes consequence for their laser properties*. Laser Chem. **10** (1989), 277.
- [122] F. Schäfer: Dye Lasers. Springer-Verlag 1990.
- [123] C. Rothe, H. A. Al Attar, A. P. Monkman: *Absolute measurements of the triplet-triplet annihilation rate and the charge-carrier recombination layer thickness in working polymer light-emitting diodes based on polyspirobifluorene*. Phys. Rev. B **72** (2005) 15, 155330.
- [124] J. C. Ribierre, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, S. V. Staton, P. L. Burn: *Temperature dependence of the triplet diffusion and quenching rates in films of an Ir(ppy)<sub>3</sub>-cored dendrimer*. Phys. Rev. B **77** (2008) 8, 085211.

- [125] I. I. Fishchuk, A. Kadashchuk, L. Sudha Devi, P. Heremans, H. Bässler, A. Köhler: *Triplet energy transfer in conjugated polymers. ii. a polaron theory description addressing the influence of disorder*. Phys. Rev. B **78** (2008) 4, 045211.
- [126] L. Sudha Devi, M. K. Al-Suti, C. Dosche, M. S. Khan, R. H. Friend, A. Köhler: *Triplet energy transfer in conjugated polymers. i. experimental investigation of a weakly disordered compound*. Phys. Rev. B **78** (2008) 4, 045210.
- [127] D. Hertel, H. Bassler, R. Guentner, U. Scherf: *Triplet-triplet annihilation in a poly(fluorene)-derivative*. J. Chem. Phys. **115** (2001) 21, 10007.
- [128] W. Staroske, M. Pfeiffer, K. Leo, M. Hoffmann: *Single-step triplet-triplet annihilation: An intrinsic limit for the high brightness efficiency of phosphorescent organic light emitting diodes*. Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 19, 197402.
- [129] R. L. Martin, J. D. Kress, I. H. Campbell, D. L. Smith: *Molecular and solid-state properties of tris-(8-hydroxyquinolate)-aluminum*. Phys. Rev. B **61** (2000) 23, 15804.
- [130] C.-W. Chang, Y.-T. Kao, E. W.-G. Diau: *Fluorescence lifetime and nonradiative relaxation dynamics of dcm in nonpolar solvent*. Chem. Phys. Lett. **374** (2003) 1-2, 110.
- [131] N. C. Giebink, S. R. Forrest: *Temporal response of optically pumped organic semiconductor lasers and its implication for reaching threshold under electrical excitation*. Phys. Rev. B **79** (2009) 7, 073302.
- [132] M. Reufer, J. M. Lupton, U. Scherf: *Stimulated emission depletion of triplet excitons in a phosphorescent organic laser*. Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 14, 141111.
- [133] P. B. Miranda, D. Moses, A. J. Heeger: *Ultrafast photogeneration of charged polarons in conjugated polymers*. Phys. Rev. B **64** (2001) 8, 081201.
- [134] L. Smilowitz, A. Hays, A. Heeger, G. Wang, J. Bowers: *Picosecond time resolved photoluminescence in mehppv - solution film, gel and blend*. Synthetic Met. **55** (1993) 1, 249.
- [135] Y. Zaushitsyn, K. G. Jespersen, L. Valkunas, V. Sundström, A. Yartsev: *Ultrafast dynamics of singlet-singlet and singlet-triplet exciton annihilation in poly(3-2'-methoxy-5' octylphenyl)thiophene films*. Phys. Rev. B **75** (2007) 19, 195201.
- [136] R. Gupta, M. Stevenson, A. J. Heeger: *Low threshold distributed feedback lasers fabricated from blends of conjugated polymers: Reduced losses through förster transfer*. J. Appl. Phys. **92** (2002) 9, 4874.

- [137] A. J. Cadby, P. A. Lane, H. Mellor, S. J. Martin, M. Grell, C. Giebeler, D. D. C. Bradley, M. Wohlgenannt, C. An, Z. V. Vardeny: *Film morphology and photophysics of polyfluorene*. Phys. Rev. B **62** (2000) 23, 15604.
- [138] A. P. Monkman, H. D. Burrows, I. Hamblett, S. Navaratnam: *Intra-chain triplet-triplet annihilation and delayed fluorescence in soluble conjugated polymers*. Chem. Phys. Lett. **340** (2001) 5-6, 467.
- [139] A. Hayer, A. L. T. Khan, R. H. Friend, A. Köhler: *Morphology dependence of the triplet excited state formation and absorption in polyfluorene*. Phys. Rev. B **71** (2005) 24, 241302.
- [140] D. Schneider, T. Rabe, T. Riedl, T. Dobbertin, M. Kroger, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang, P. Hinze: *Organic solid-state lasers based on sexiphenyl as active chromophore*. J. Appl. Phys. **98** (2005) 4, 043104.
- [141] M. A. Baldo, R. J. Holmes, S. R. Forrest: *Prospects for electrically pumped organic lasers*. Phys. Rev. B **66** (2002), 035321.
- [142] P. J. Low, M. A. J. Paterson, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, J. C. Cherryman, D. R. Tackley, R. Brook, B. Brown: *Towards an understanding of structure-property relationships in holetransport materials: The influence of molecular conformation on oxidation potential in poly(aryl)amines*. J. Mater. Chem. **15** (2005), 2304.
- [143] E. J. W. List, C.-H. Kim, A. K. Naik, U. Scherf, G. Leising, W. Graupner, J. Shinar: *Interaction of singlet excitons with polarons in wide band-gap organic semiconductors: A quantitative study*. Phys. Rev. B **64** (2001), 155204.
- [144] T. Kurata, C. Fukada, H. Fuchigami, K. Hamano, S. Tsunoda: *Device characteristics and its operation mechanism of a FET-type waveguide modulator using  $\alpha$ -sexithienyl*. Thin Solid Films **331** (1998), 55.
- [145] M. Redecker, H. Bassler: *Optical detection of charge carriers in organic light-emitting diodes*. Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 1, 70.
- [146] K. Book, V. R. Nikitenko, H. Bässler, A. Elschner: *Optical detection of charge carriers in multilayer organic light-emitting diodes: Experiment and theory*. J. Appl. Phys. **89** (2001), 2690.
- [147] M. Hopping, C. Schildknecht, H. Gargouri, T. Riedl, M. Tilgner, H.-H. Johannes, W. Kowalsky: *Transition metal oxides as charge injecting layer for admittance spectroscopy*. Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 21, 213306.

- [148] M. Ichikawa, N. Hiramatsu, N. Yokoyama, T. Miki, S. Narita, T. Koyama, Y. Taniguchi: *Electron transport with mobility above  $10^3$  cm<sup>2</sup>/Vs in amorphous film of co-planar bipyridyl-substituted oxadiazole*. phys. stat. sol. (rrs) **1** (2007), R35.
- [149] S. Hamwi, J. Meyer, T. Winkler, T. Riedl, W. Kowalsky: *p-type doping efficiency of MoO<sub>3</sub> in organic hole transport materials*. Appl. Phys. Lett. **94** (Juni 2009) 25, 253307.
- [150] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, A. Kahn: *P-type doping of organic wide band gap materials by transition metal oxides: A case-study on molybdenum trioxide*. Org. Electron. **10** (2009) 5, 932.
- [151] J.-H. Lee, D.-S. Leem, H.-J. Kim, J.-J. Kim: *Effectiveness of p-dopants in an organic hole transporting material*. Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 12, 123306.
- [152] O. M. Ottinger, C. Melzer, H. von Seggern: *Pitfalls in kelvin probe measurements*. J. Appl. Phys. **106** (2009) 2, 023704.
- [153] M. Lehnhardt, S. Hamwi, M. Hopping, J. Reinker, T. Riedl, W. Kowalsky: *Charge carrier densities in chemically doped organic semiconductors verified by two independent techniques*. Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 19, 193301.
- [154] T. Mayer, C. Hein, J. Harter, E. Mankel, W. Jaegermann: *A doping mechanism for organic semiconductors derived from xps measurements on co-evaporated films of CuPc and TCNQ and on a TCNQ/CuPc interface*. In: Proc. SPIE, Bd. 7052, 2008, 705204.
- [155] F. Hide, M. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, Q. Pei, A. J. Heeger: *Semiconducting polymers: A new class of solid-state laser materials*. Science **273** (1996) 5283, 1833.
- [156] S. V. Frolov, A. Fujii, D. Chinn, Z. V. Vardeny, K. Yoshino, R. V. Gregory: *Cylindrical microlasers and light emitting devices from conducting polymers*. Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 22, 2811.
- [157] B. H. Wallikewitz, M. de la Rosa, J. H.-W. M. Kremer, D. Hertel, K. Meerholz: *A lasing organic light-emitting diode*. Adv. Mater. **22** (2010) 4, 531.
- [158] V. Kozlov, G. Parthasarathy, P. Burrows, V. Khalfin, S. Wang, J. Chou, S. Forrest: *Structures for organic diode lasers and optical properties of organic semiconductors under intense optical and electrical excitations*. IEEE J. Quantum Elect. **36** (2000), 18.
- [159] T. Matsushima, H. Sasabe, C. Adachi: *Carrier injection and transport characteristics of copper phthalocyanine thin films under low to extremely high current densities*. Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 3, 033508.

- 
- [160] H. Yamamoto, H. Kasajima, W. Yokoyama, H. Sasabe, C. Adachi: *Extremely-high-density carrier injection and transport over 12000 As/cm<sup>2</sup> into organic thin films*. Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 8, 083502.
- [161] S. Schols, A. Kadoshchuk, P. Heremans, A. Helfer, U. Scherf: *Triplet excitation scavenging in films of conjugated polymers*. Chem. Phys. Chem. **10** (2009) 7, 1071.





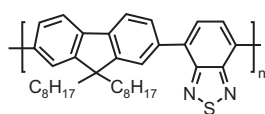
## A. Häufig verwendete Abkürzungen

|      |                                                   |
|------|---------------------------------------------------|
| AFM  | engl.: <i>atomic force microscope</i>             |
| ALD  | engl.: <i>atomic layer deposition</i>             |
| ASE  | engl.: <i>amplified spontaneous emission</i>      |
| AZO  | Aluminium dotiertes Zinkoxid                      |
| CCD  | engl.: <i>charge-coupled device</i>               |
| CVD  | engl.: <i>chemical vapor deposition</i>           |
| C-V  | engl.: <i>capacitance-voltage</i>                 |
| DFB  | engl.: <i>distributed feedback</i>                |
| DPSS | engl.: <i>diode pumped solid state</i>            |
| EML  | engl.: <i>emission layer</i>                      |
| ETL  | engl.: <i>electron transport layer</i>            |
| IC   | engl.: <i>internal conversion</i>                 |
| IL   | engl.: <i>injection layer</i>                     |
| ISC  | engl.: <i>intersystem crossing</i>                |
| ITO  | engl.: <i>indium tin oxide</i>                    |
| HOMO | engl.: <i>highest occupied molecular orbital</i>  |
| HTL  | engl.: <i>hole transport layer</i>                |
| KP   | engl.: <i>Kelvin probe</i>                        |
| LUMO | engl.: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> |
| ND   | engl.: <i>neutral density</i>                     |
| OLED | engl.: <i>organic light-emitting diode</i>        |
| OMBD | engl.: <i>organic molecular beam deposition</i>   |
| PDMS | Poly(Dimethylsiloxan)                             |
| PL   | Photolumineszenz                                  |
| PLD  | engl.: <i>pulsed laser deposition</i>             |
| PIA  | photoinduzierte Absorption                        |
| SCLC | engl.: <i>space charge limited current</i>        |
| SOMO | engl.: <i>singly occupied molecular orbital</i>   |
| TCO  | engl.: <i>transparent conductive oxide</i>        |
| TE   | transversal elektrisch                            |
| TM   | transversal magnetisch                            |
| UHV  | ultra hoch Vakuum                                 |
| UV   | ultraviolett                                      |
| VSL  | engl.: <i>variable stripe length</i>              |

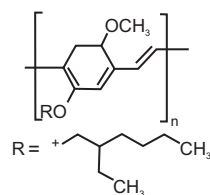


## B. Verwendete organische Halbleiter und Emitter

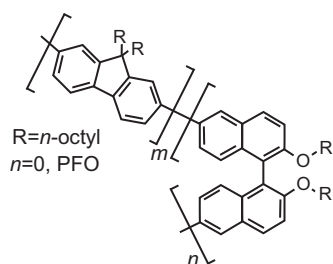
|                  |                                                                                    |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Alq <sub>3</sub> | Tris(8-hydroxy-chinolinolato)-Aluminium                                            |
| BSBF             | 2-(9,9'-Spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren                                   |
| BN-PFO           | 6,6'-(2,2'-Octyloxy-1,1'-binaphthyl)/Poly(9,9-dioctylfluoren)                      |
| BPhen            | 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline                                                   |
| Bpy-OXD          | 1,3-Bis[2-(2,2'-bipyridine-6-yl)-1,3,4-oxadiazol-5-yl]benzen                       |
| DCM              | 4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran                    |
| DPAVB            | 1,4-Bis(2-(4-(N,N-di(p-tolyl)amino)phenyl)vinyl)benzen                             |
| F4-TCNQ          | 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethan                                |
| F8BT             | Poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzol [2,1,3] thia-diazol-4,8-diyl)] |
| MEH-PPV          | Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)]-1,4-phenylen-vinylen                           |
| MeO-TPD          | N,N,N',N'-Tetrakis(4-methoxy-phenyl)benzidin                                       |
| NDN1             | n-Dotand der Firma Novaled                                                         |
| NET1             | Elektronentransporter der Firma Novaled                                            |
| NDP2             | p-Dotand der Firma Novaled                                                         |
| S-TAD            | 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-diphenylamin)-9,9'-spirobifluoren                           |
| S-2CBP           | 2,2',7,7'-Tetrakis(carbazol-9-yl)-9,9'-spirobifluoren                              |
| TCTA             | 4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamin                                         |
| 1-TNATA          | 4,4',4''-Tris(N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamin                         |
| TPBi             | 1,3,5-Tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)-benzen                                      |



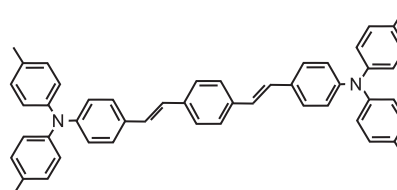
F8BT



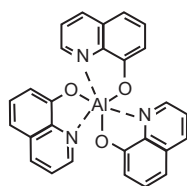
MEH-PPV



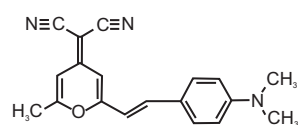
BN-PFO



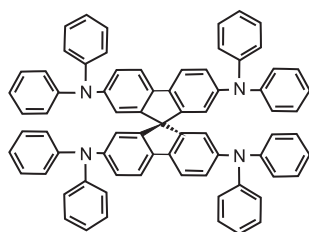
DPAVB



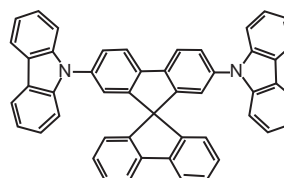
Alq<sub>3</sub>



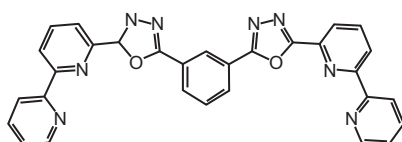
DCM



S-TAD



S-2CBP



Bpy-OXD



BSBF

Abbildung B.1.: Molekülstrukturen ausgewählter Materialien.





