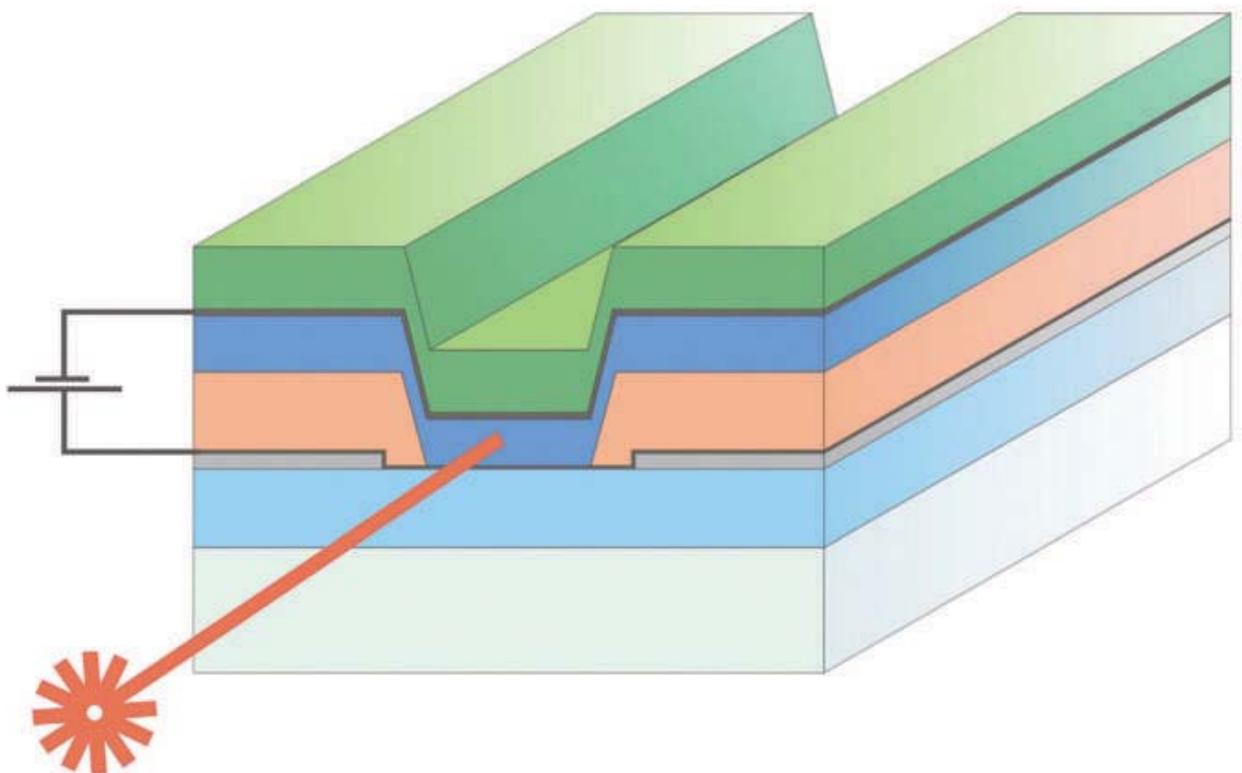


Materialien und Bauelementstrukturen für organische Laserdioden



Cuvillier Verlag Göttingen

Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Materialien und Bauelementstrukturen für organische Laserdioden

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. Torsten Rabe
aus Quedlinburg

Eingereicht am: 06. November 2009

Mündliche Prüfung am: 15. März 2010

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. W. Kowalsky
Prof. Dr. rer. nat. U. Lemmer
Prof. Dr. rer. nat. T. Riedl

2010

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, 2010
Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2010

978-3-86955-462-4

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2010
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
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 2010
Gedruckt auf säurefreiem Papier.

978-3-86955-462-4

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Hochfrequenztechnik (IHF) der Technischen Universität Braunschweig. Schon während des Studiums wurde hier mein Interesse für die Laserspektroskopie geweckt, welches bis heute in unverminderter Form anhält. Darüber hinaus war auch das kollegiale Miteinander und die stete Hilfsbereitschaft am Institut verantwortlich für das Gelingen der Arbeit. Hierfür sei auch denen gedankt, die unten nicht explizit genannt werden.

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky sowie meinem Arbeitsgruppenleiter Herrn Prof. Dr. Thomas Riedl für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und die von ihnen geschaffenen Möglichkeiten am Institut. Ich habe während der letzten Jahre gelernt, dass die Voraussetzungen am IHF nicht selbstverständlich sind.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. Uli Lemmer und Herrn Prof. Dr. Thomas Riedl für die Übernahme des Koreferats sowie Herrn Prof. Dr. Marc Tornow für den Prüfungsvorsitz.

Ein großer Dank geht vor allem an meinen späteren Bürokollegen Dr.-Ing. Patrick Görrn für die endlosen, z.T. auch sachlichen Diskussionen, die einen nicht zu messenden Wert für den Erfolg der vorliegenden Arbeit bedeuteten. Des Weiteren danke ich Frau Ursula Heydecke für die unendlichen nützlichen Tipps im Laboralltag.

Ein besonderer Dank geht auch an die OMBD-Crew, ohne deren tatkräftige Unterstützung vieles in dieser Arbeit nicht erreicht worden wäre. Vor allem seien hier Herr Dr.-Ing. Daniel Schneider, Herr Dr.-Ing. Thomas Dobbertin, Herr Dr.-Ing. Michael Kröger, Herr Dr.-Ing. Jens Meyer und Herr Dipl.-Ing. Sami Hamwi genannt - Jungs, es hat mir Spass gemacht, mit euch an der Anlage zu schrauben. Darüber hinaus danke ich meinen Studenten Dr.-Ing. Patrick Görrn, Dr.-Ing. Matthias Hopping, Dipl.-Ing. Katrin Gerlach sowie Dipl.-Ing. Markus Tilgner für ihre intensive und freundschaftliche Mitarbeit im Labor.

Weiterhin möchte ich den Herren Dr.-Ing. Christian Schildknecht, Dr.-Ing. Anis Kammoun und Dr. Georgi Ginev für die drei Halbzeiten beim Fussball danken.

Eine große Bereicherung des Arbeitsalltags stellte die Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen dar. Hierfür danke ich der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Ullrich Scherf von der Universität Wuppertal sowie der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Josef Salbeck von der Universität Kassel für die Bereitstellung hervorragender laseraktiver Emittiermaterialien. Darüber hinaus danke ich Herrn Dr. Till Spehr von der AG Salbeck für die tolle Zusammenarbeit. Weiterhin danke ich der Gruppe um Dr. Thomas Weimann von der Physikalisch Technischen Bundesanstalt in Braunschweig für die Bereitstellung der hochwertigen DFB-Substrate.

Im Anschluss an meine Zeit am IHF hatte ich Gelegenheit am Aufbau der Arbeitsgruppe NanoPolyPhotonik des Fraunhofer Instituts für Polymerforschung in Potsdam/Golm mitzuwirken. Hier danke ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das freundschaftliche und herzliche Arbeitsklima - ihr wart eine tolle Truppe. Besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. Niko Hildebrandt danken, nicht zuletzt auch für die akribische Korrektur der Arbeit.

Ein großer Dank geht auch an meine und Annes Familie, die uns stets den Rücken gestärkt und mir so manche Freiräume verschafft haben, die für eine solche Arbeit notwendig sind.

Mein letzter und größter Dank gilt Dir, Anne, sowie unseren Kindern. Ihr habt mit viel Verständnis auf gemeinsame Zeit verzichtet und mich darüber hinaus wo es ging unterstützt. Ihr seid während der ganzen Zeit mein Antrieb gewesen, ihr seid mir das Wichtigste - ich liebe euch.

Braunschweig, im August 2010

Torsten Rabe

** Für Moritz und Leira **

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Photophysikalische Prozesse organischer Halbleiter	5
2.1.1. Energieübergänge in organischen Molekülen	6
2.1.2. Bimolekularer Energietransfer	9
2.1.3. Optische Verstärkung in organischen Halbleitern	12
2.2. Ladungstransport in organischen Halbleitern	13
2.2.1. Transportzustände organischer Halbleiter	14
2.2.2. Optische Eigenschaften von Polaronen	14
2.2.3. Ladungstransport in ungeordneten Dünnschichten	16
2.2.4. Raumladungsbegrenzter Stromtransport	17
2.2.5. Organische Leuchtdioden	18
2.3. Planare Filmwellenleiter	20
3. Technologie	23
3.1. Substratauswahl und -vorbereitung	23
3.2. Abscheidung organischer Dünnschichten	25
3.2.1. Organische Molekularstrahldeposition	25
3.2.2. Spin-Coating	26
3.3. Abscheidung von elektrischen Funktionsschichten	26
3.3.1. Abscheidung dünner Metall- und Oxidschichten	26
3.3.2. Sputtern	27
3.3.3. PLD	28
3.3.4. ALD	29
3.4. Messtechnik für die Bauelementcharakterisierung	30
3.4.1. Wellenleiteruntersuchungen mit der Strichlängenmethode	30
3.4.2. Weitere Messverfahren	40
4. Optischer Gewinn in organischen Gast-Wirt-Systemen	42
4.1. Niedermolekulare Gast-Wirt-Systeme	43

4.1.1.	Alq ₃ :DCM2	43
4.1.2.	Alq ₃ :C545T	52
4.2.	Polymerbasierte GWS am Beispiel von BN-PFO:DPAVB	56
4.3.	Bedeutung für den elektrischen Betrieb	60
4.4.	Exkurs: LD-gepumpte organische DFB-Laser	61
5.	Optische und elektrische Eigenschaften funktionaler Schichten	65
5.1.	Kontaktschichten	65
5.1.1.	Metalle	65
5.1.2.	Transparente leitfähige Oxide	67
5.2.	Injektions- und Transportschichten	74
5.2.1.	n-Dotierung	78
5.2.2.	p-Dotierung	83
5.2.3.	Diskussion	89
6.	Strukturelle Minimierung der kontaktbedingten Wellenleiterabsorption	91
6.1.	Kontakte und Bufferschichten am Beispiel der TE ₀ -Struktur	91
6.2.	Modenstrukturen höherer Ordnung	97
6.2.1.	TE ₁ -Strukturen	99
6.2.2.	TE ₂ -Strukturen	99
6.3.	Diskussion	106
7.	Elektrooptische Eigenschaften organischer Halbleiter: Polaronabsorption	107
7.1.	Einführung - Messverfahren zur Bestimmung der Polaronabsorption	107
7.2.	Bestimmung der Polaronabsorption mit Hilfe verlustarmer Wellenleiter	110
7.2.1.	Die Messmethode	110
7.2.2.	Bauteilentwicklung zur Bestimmung der Polaronabsorption	111
7.2.3.	Polaronabsorption in Spiro-TAD	114
7.3.	Diskussion	124
8.	Ausblick organische Laserdiode	126
9.	Zusammenfassung	130
	Literaturverzeichnis	137
A.	Häufig verwendete Abkürzungen	150

B. Liste der verwendeten Materialien	153
C. Simulationsparameter	155

1. Einleitung

Seit der Realisierung des ersten Lasers von Maiman [1] im Jahre 1960 auf Basis eines Blitzlampen gepumpten Rubinkristalls, sind bis heute unzählige verschiedene Lasertypen entwickelt worden. Ihre Anwendung ist aus vielen Bereichen der Wissenschaft sowie des täglichen Lebens nicht mehr wegzudenken. Die Einsatzgebiete moderner Lasersysteme reichen von der Grundlagenforschung über zahlreiche medizinische Anwendungen und moderne Kommunikationssysteme bis hin zu alltäglichen Gebrauchsgegenständen, wie CD-Laufwerke oder Laserpointer.

Bereits innerhalb einer Dekade nach Entwicklung des ersten Lasers wurden organische Farbstoffe als aktive Materialien in flüssigkeits- und feststoffbasierter Form vorgestellt [2,3]. Die besonderen Eigenschaften organischer Farbstoffe, wie hohe Wirkungsquerschnitte für Absorption und stimulierte Emission, sowie die spektral breite Fluoreszenz im sichtbaren Spektralbereich und die damit verbundene Durchstimmbbarkeit, machen diese zu sehr attraktiven Materialien für die Laserentwicklung.

Aktuelle Forschungen konzentrieren sich auf die Untersuchungen von Laseremission dünner Schichten mit nur wenigen 100 nm Dicke. Als Resonatoren dieser Festkörperlaser bietet sich eine ganze Reihe von Möglichkeiten an, z.B. einfache Ring- und Fabry-Perot-Strukturen [4]. Aufgrund ihrer starken Modenselektion haben sich jedoch Resonatoren auf Basis periodischer Strukturen durchgesetzt [5], die einen hohen Grad an Rückkopplung innerhalb kleinster Strukturgrößen bieten.

Organische Moleküle, die in solchen Laserbauelementen zum Einsatz kommen, lassen sich in zwei Klassen einteilen: Polymere und kleine Moleküle (engl.: *small molecules*). Sie unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Art der Beschichtungstechnologie. Während Polymere aus flüssiger Phase (z.B. durch Aufspinnen) aufgebracht werden, ist die Dünnschichtpräparation bei kleinen Molekülen aufgrund der geringeren molaren Masse durch thermisches Verdampfen im Hochvakuum möglich.

Die große Vielfalt der verfügbaren Moleküle und die Kombination mehrerer verschiedener Materialien in Gast-Wirt-Systemen hat in den letzten Jahren zu einer steten Reduzierung der Laserschwelle geführt. Als Konsequenz hieraus werden an die zur Anregung der organischen Dünnschichtlaser benötigten Energiequellen immer geringere Anforderungen gestellt.

Kompakte Lösungsansätze werden somit möglich. Statt großer und teurer Pumpquellen, wie z.B. Stickstofflaser, konnte vor wenigen Jahren Laserbetrieb durch optisches Pumpen mit kommerziellen anorganischen Laser- und Leuchtdioden erreicht werden [6, 7]. Somit ist der Weg frei für die Realisierung sehr kompakter und kostengünstiger Lasersysteme auf Basis organischer Verbindungen.

Elektrischer Betrieb organischer Halbleiterlaser

Die Entdeckung leitender Eigenschaften in konjugierten Polymeren durch Heeger, MacDiarmid und Shirakawa et al. im Jahre 1977 gab den Startschuss für zahlreiche Entwicklungen auf dem Gebiet der organischen Optoelektronik und wurde im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis honoriert [8–10]. Nur zwei Jahrzehnte nach der Demonstration effizienter organischer Leuchtdioden (engl: **Organic Light-Emitting Diode**, OLED) durch Tang und Van Slyke im Jahre 1987, hat diese Technologie bereits in kommerziell erhältlichen Anzeigen Einzug gehalten [11]. Darüber hinaus sind vor allem die Entwicklungen im Bereich der organischen Elektronik und der organischen Photovoltaik zu nennen.

Die großen Erfolge innerhalb der organischen Optoelektronik legen natürlich auch Forderungen nach einer organischen Laserdiode (engl: **Organic Laser Diode**, OLD) nahe. Vor allem die erfolgreiche Demonstration von Laseremission in organischen Halbleitern auf Basis konjugierter Polymere und kleiner Moleküle in den Jahren 1996/97 sorgte hierbei für Euphorie [12–15]. Neben möglichen Kostenvorteilen wird der Wunsch nach OLDs auch durch die Tatsache verstärkt, dass bis heute keine kommerziellen anorganischen Laserdioden im sichtbaren Spektralbereich zwischen 480 und 620 nm erhältlich sind. Dem gegenüber steht ein hoher Bedarf solcher kompakter Laserquellen im Bereich der Kommunikationstechnik, der Medizin etc..

Seither gab es viele Forschungsarbeiten, die auf den elektrischen Betrieb organischer Laser ausgerichtet waren [16–20]. Der Nachweis von elektrisch induziertem optischen Gewinn blieb jedoch bis heute aus. Die zentralen Herausforderungen dabei sind:

- Hohe elektrische Stromdichten im Bereich kA/cm^2 ,
- Optische Verluste durch elektrische Kontakte und
- Ladungsträgerinduzierte Absorption.

In mehreren Publikationen werden Stromdichten erreicht, welche die oben genannten um ein Vielfaches übersteigen. Vor allem im gepulsten Betrieb sind Stromdichten von über $1 \text{ kA}/\text{cm}^2$ mit relativ geringem Aufwand bei geeigneten Substratmaterialien und -geometrien erreicht worden [21–23].

Die verlustarme Integration elektrischer Kontakte innerhalb geeigneter Wellenleiterstrukturen ist ebenfalls Gegenstand einiger Arbeiten. Geringe Wellenleiterverluste werden durch große Schichtdicken und geeignete Bufferschichten erzielt [24,25]. Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung transparenter Kontaktmaterialien [26]. Die meisten der Untersuchungen basieren jedoch auf Messungen der Schwellenergien von stimulierter Emission oder Laseremission und lassen nur sehr ungenügende Aussagen über die tatsächlich von den Kontakten eingebrachten Wellenleiterverluste zu [27].

Aufgrund der allgemein sehr geringen Ladungsträgerbeweglichkeit in amorphen organischen Schichten ist die zu erwartende Ladungsträgerdichte während des elektrischen Betriebs sehr hoch. Die geänderten optischen Eigenschaften geladener Moleküle stellen dabei einen zusätzlichen Verlustkanal dar, der bei der Entwicklung einer OLD umgangen werden muss. Die Zahl der Arbeiten zur ladungsträgerinduzierten Absorption ist jedoch gering und beschränkt sich auf wenige Materialien. Darüber hinaus lassen viele der verwendeten Messmethoden nur ungenaue Aussagen zum Wirkungsquerschnitt der Absorption zu. Aus diesem Grund besteht hier großer Handlungsbedarf, denn nicht zuletzt spielt die Absorption geladener Moleküle auch bei der Exzitonlöschung in OLEDs eine entscheidende Rolle.

Neben den verschiedenen Ansätzen zur Lösung der Einzelprobleme besteht die Herausforderung vor allem darin, diese Fragestellungen simultan zu lösen. Hierbei ergeben sich jedoch zusätzliche Schwierigkeiten aufgrund der allgemein sehr geringen Ladungsträgerbeweglichkeit in amorphen organischen Halbleitern. Eine Erhöhung der Schichtdicke, wie sie beispielsweise für die verlustarme Implementierung der Kontaktschichten gefordert wird, ist mit Blick auf die raumladungsbegrenzten Stromdichten nicht ohne weiteres möglich. Darüber hinaus sorgen geringe Beweglichkeiten für hohe Ladungsträgerdichten, die mit ihren Absorptionsanteilen einen Laserbetrieb verhindern.

Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Basierend auf den genannten Gesichtspunkten liegt der Fokus der vorliegenden Arbeit sowohl auf der gezielten Untersuchung und Optimierung funktionaler Elemente einer möglichen Bauteilkonfiguration als auch auf der integrierten Lösung der Fragestellungen. Hierfür sollen zunächst die optischen Parameter einzelner Funktionsmaterialien bestimmt werden. Diese dienen anschließend als Grundlage für die Entwicklung geeigneter Bauteilgeometrien aus struktureller und prozesstechnischer Blickrichtung.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich dabei wie folgt:

Im nachfolgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen beschrieben, die dem Verständnis der Arbeit dienen. Neben den intramolekularen Energieumwandlungsprozessen werden auch die zwischenmolekularen Energie- und Ladungstransfermechanismen behandelt.

Eine Beschreibung des technologischen Hintergrundes der Arbeit erfolgt in Kapitel 3. Über die Prozesse zur Herstellung der Dünnschichtstrukturen hinaus, widmet sich ein Großteil des Kapitels vor allem der Spektroskopie an den entwickelten Wellenleiterstrukturen. Die zur Charakterisierung verwendete VSL-Methode (engl.: **V**ariable **S**tripe **L**ength, VSL) liefert die Basis der hier durchgeführten Untersuchungen. Sowohl die messtechnischen Voraussetzungen als auch die Gültigkeitsbedingungen der Messmethode werden diskutiert.

Das erste Ergebniskapitel dient der Untersuchung des optischen Gewinns in organischen Emittermaterialien. Die Ergebnisse dieses vierten Kapitels dienen der Aufstellung einer Gesamtbilanz aus Gewinn und Verlust, die für einen möglichen Laserbetrieb notwendig ist. Hierbei werden verschiedene Gast-Wirt-Systeme sowohl auf Basis kleiner Moleküle, als auch auf Basis von Polymeren untersucht.

Kapitel 5 behandelt die elektrischen und optischen Eigenschaften funktionaler Schichten. Als Kontaktschichten werden hierbei Metalle sowie Vertreter aus der Klasse der transparenten leitfähigen Oxide untersucht. Anschließend stehen die Eigenschaften von intrinsischen und elektrochemisch dotierten organischen Halbleitern im Vordergrund. Letztere sollen als Transport- und Injektionsschichten zum Einsatz kommen. Die Bewertung erfolgt dabei nach den Anforderungen eines Einsatzes in OLEDs.

Ein geeigneter Schichtaufbau des Wellenleiters bietet strukturelle Möglichkeiten zur Herstellung von Wellenleiterstrukturen mit möglichst geringen optischen Verlusten. Mit diesem Thema beschäftigt sich Kapitel 6. Verschiedene Lösungsansätze zur Minimierung der Wellenleiterabsorption werden dabei diskutiert. Sowohl der Einsatz von Bufferschichten als auch Strukturen mit Transversalmoden höherer Ordnung (TE_m mit $m > 0$) werden theoretisch mit Hilfe eines Simulationsprogramms, sowie praktisch anhand geeigneter Teststrukturen behandelt.

Im elektrischen Betrieb stellt die ladungsträgerinduzierte Absorption einen möglichen Verlustkanal des Wellenleiters dar. Für den Betrieb einer OLED ist daher eine genaue Kenntnis dieser Absorptionsbanden von entscheidender Bedeutung. Aus diesem Grund widmet sich Kapitel 7 eingehend diesem Thema. Anhand einer exemplarischen Studie an einem organischen Lochtransporter werden die Absorptionsbanden der beladenen Moleküle mit Hilfe einer neuartigen, hier entwickelten Messmethode untersucht.

Im vorletzten Kapitel (Kap. 8) werden die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse vor dem Hintergrund der Realisierbarkeit einer organischen Laserdiode bewertet. Darüber hinaus wird ein Ausblick auf die ausstehenden Untersuchungen gegeben.

Abschließend folgt in Kapitel 9 eine Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit.

2. Grundlagen

2.1. Photophysikalische Prozesse organischer Halbleiter

Verbindungen, die im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffeinheiten aufgebaut sind, werden als organische Moleküle bezeichnet. Neben Kohlenstoff und Wasserstoff werden oft auch weitere Materialien (z.B. Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel) am Molekülaufbau beteiligt, jedoch dominieren die Kohlenstoff-Bindungen.

Eben dieser Kohlenstoff ist mit seinen einzigartigen Merkmalen verantwortlich für die besonderen Eigenschaften einer ganzen Stoffklasse. Kohlenstoff besitzt vier Valenzelektronen von denen im isolierten Grundzustand zwei im 2s-Orbital und zwei in den 2p-Orbitalen untergebracht sind. Durch die Umordnung in energetisch günstigere Hybrid-Orbitale, die einen größeren interatomaren Orbitalüberlapp erlauben, werden sehr komplexe und zudem stabile Verbindungen möglich. Die Vielfalt reicht hierbei von einer nicht-leitenden, transparenten und extrem harten Verbindung, dem Diamant (über sp^3 -Hybridisierung), bis hin zum Graphit (über sp^2 -Hybridisierung), der hoch-leitfähig, opak und sehr weich ist. Vor allem die Fähigkeit zum Aufbau großer stabiler Moleküle und Ringstrukturen ist verantwortlich für die enorme Bandbreite an organischen Verbindungen.

Bei der sp^2 -Hybridisierung verschmelzen zwei 2p-Orbitale mit dem 2s-Orbital zu drei sp^2 -Hybridorbitalen. Diese besitzen im Vergleich zu den p-Orbitalen gleiche Knotenzahl jedoch mit einer starken asymmetrischen Richtungscharakteristik entlang der Längsachse, was einen größeren Überlapp mit dem benachbarten Bindungsorbital ermöglicht. Kommt es zur Bindung zweier Kohlenstoffatome hat dies starke C-C-Bindungen zur Folge, die als σ -Bindungen bezeichnet werden. Das verbleibende, einfach besetzte p_z -Orbital steht senkrecht auf der von den drei sp^2 -Hybridorbitalen aufgespannten Ebene. Eine starke σ -Bindung zwischen den beteiligten C-Atomen bewirkt eine geringe Bindungslänge und sorgt somit für einen seitlichen Überlapp benachbarter p_z -Orbitale. Eine solche Verschmelzung der p_z -Orbitale generiert einen neuen Bindungstyp, der als π -Bindung bezeichnet wird. Die so entstandenen (atomübergreifenden) Orbitale werden als Molekülorbitale (engl.: **M**olecular **O**rbital, MO) bezeichnet. Aufgrund der schwachen atomaren Anbindung der π -Elektronen in den π -MOs sind diese delokalisiert und innerhalb des Orbitals quasi frei beweglich.

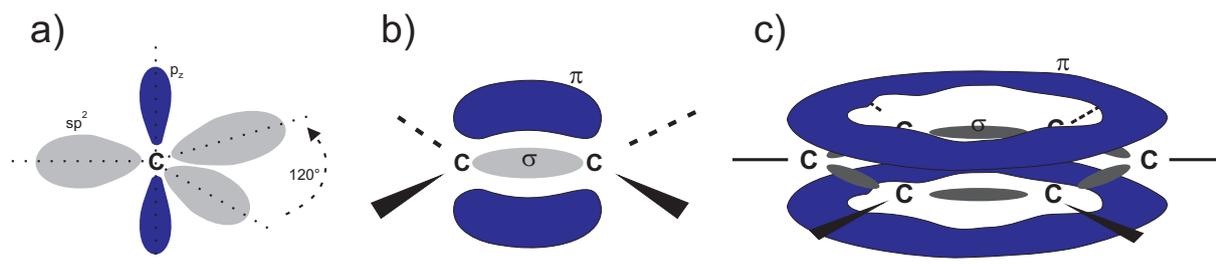


Bild 2.1.: Ausprägung eines π -Elektronensystems organischer Verbindungen: a) sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffs, b) Doppelbindung am Beispiel von Ethen, c) π -Elektronensystem von Benzol.

Die Bindung zwischen den C-Atomen besteht also aus der Kombination einer zentralen σ -Bindung und einer π -Bindung, die sich ober- und unterhalb der Molekülebene aufspannt. Ein solches Konstrukt wird allgemein als Doppelbindung bezeichnet. Eine große Bedeutung kommt Molekülen mit alternierender Anordnung von Doppelbindungen zu. Diese so genannten *konjugierten Doppelbindungen* führen zur Ausprägung weit ausgedehnter π -Elektronensysteme, in der die π -Elektronen delokalisiert sind.

Molekülorbitale lassen sich quantenmechanisch als Linearkombination der beteiligten Atomorbitale darstellen (LCAO-Methode [28]). Diese Linearkombination schafft aufgrund des wechselnden Vorzeichens der Wellenfunktion ψ ein System von bindenden und antibindenden Molekülorbitalen. Die Anzahl der MOs entspricht dabei der Anzahl der beteiligten Zentralatome. Auch für diese MOs gilt das Pauli-Prinzip, d.h. sie können mit maximal zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt werden. Die Besetzung der MOs mit den π -Elektronen erfolgt beginnend mit den niederenergetischen und daher bindenden MOs. Allgemein sind im molekularen Grundzustand alle bindenden MOs besetzt.

2.1.1. Energieübergänge in organischen Molekülen

Für die in dieser Arbeit untersuchten optischen und elektrischen Effekte ist im Wesentlichen das π -Elektronensystem verantwortlich. Das von ihnen energetisch höchstgelegene besetzte Orbital wird als HOMO (engl.: **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) und das niedrigste unbesetzte Orbital als LUMO (engl.: **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital) bezeichnet.

Kommt es unter Energiezufuhr zur Ausprägung eines exzitonischen Zustandes, d.h. aus dem HOMO wird eine Elektron in das LUMO angehoben, so sind aufgrund der Spin-Multiplizität zwei Szenarien unterscheidbar, man spricht von Singulett- und Triplett-Zuständen. Die Singulett-Zustände (S_i) zeichnen sich durch anti-parallelen und die Triplett-Zustände (T_i) durch parallelen Elektronenspin aus. Der molekulare Grundzustand ist in der Regel ein Singulett-

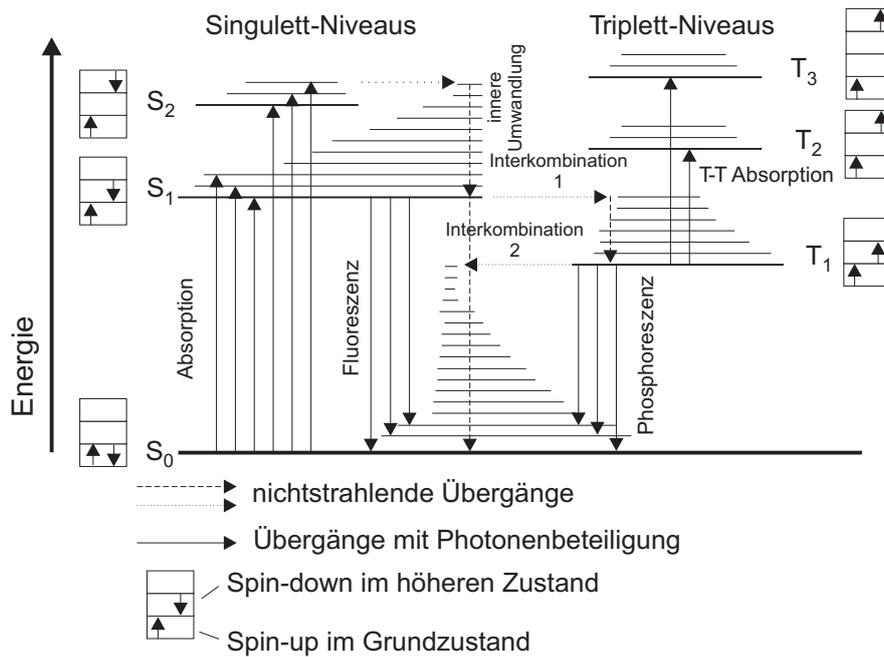


Bild 2.2.: Jablonski-Energiediagramm.

Zustand (S_0). Eine Übersicht der energetischen Prozesse wird in Bild 2.2 mittels eines Jablonski-Diagramms gegeben [29].

Das Energiediagramm zeigt den molekularen Singulett-Grundzustand mit den darüber liegenden angeregten Niveaus. Die einzelnen Hauptniveaus sind in eine Vielzahl von Vibrations- und Rotations-Niveaus aufgespalten. Der Übersichtlichkeit halber seien jedoch nur einige wenige Vibrationsniveaus eingezeichnet.

Unter Energiezufuhr, z.B. der Absorption eines Photons, können nun die angeregten Molekülzustände besetzt werden, d.h. es folgt eine Population energetisch höher gelegener MOs. Durch interne Umwandlungsprozesse (engl.: **I**nternal **C**onversion, IC, $k_{IC} \approx 10^{12}/s$) kommt es zur Besetzung des angeregten vibronischen Grundzustands S_1 . Diese Relaxationsprozesse sind strahlungslos. Aus dem angeregten Grundzustand folgt anschließend der Übergang in den molekularen Grundzustand (*Kasha-Regel*). Im Fall eines strahlenden Übergangs $S_1 \rightarrow S_0$ spricht man von Fluoreszenz. Die Raten eines solchen Übergangs liegen typischer Weise im Bereich $k \approx 10^9/s$. Alle stimulierten Prozesse in organischen Halbleitern unterliegen diesem Übergang.

Der Übergang zwischen Energiezuständen unterschiedlicher Spin-Multiplizität ist im Allgemeinen aufgrund geringer Spin-Bahn-Kopplung mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit verknüpft. Die Besetzung eines angeregten Triplett-Zustands T_1 aus einem Singulett-Niveau

wird als Interkombination (engl.: Intersystem Crossing, ISC) bezeichnet. Solche Übergänge werden auch als spinverboten klassifiziert. Manche Moleküle besitzen Atome mit hoher Massenzahl, was eine Spin-Bahn-Kopplung begünstigt (z.B. bei Triplettemittern). Dennoch sind die Raten solcher Übergänge vergleichsweise niedrig. Typische Lebensdauern eines T_1 -Niveaus liegen im Bereich $10^{-3} - 10^2$ s. Solch lange Lebensdauern disqualifizieren derartige Übergänge für stimulierte Prozesse. Die strahlende Abregung des T_1 -Niveaus wird allgemein als Phosphoreszenz bezeichnet.

Eine direkte Besetzung des T_1 -Niveaus durch Absorption eines Photons ist in der Regel vernachlässigbar. Dies ist vor allem deswegen bedeutsam, da die Energie des T_1 -Niveaus unterhalb des S_1 -Niveaus liegt [30], was zur erhöhten Absorption eigens emittierter Strahlung führen würde.

Dem gegenüber ist die Absorption aus dem T_1 -Niveau ($T_1 \rightarrow T_n$) ein erlaubter Prozess, da hierfür keine Spinumkehr notwendig ist. Ein solcher Absorptionsprozess spielt in der Gesamtbilanz stimulierter Prozesse demnach sehr wohl eine Rolle, besonders da die Energiedifferenz zwischen den Triplet-Niveaus geringer ist als die des fluoreszierenden Übergangs und es so zu unerwünschten Absorptions- und Quenchingprozessen kommen kann.

Neben der Besetzung des T_1 -Niveaus durch Interkombination spielt für die Betrachtungen einer organischen Laserdiode vor allem die Besetzung durch Ladungsträgerrekombination eine große Rolle, besonders da hierbei aufgrund der Spinstatistik vorzugsweise Triplet-Exzitonen erzeugt werden (s. a. Kap. 2.2.5).

Franck-Condon-Prinzip

Die optischen Prozesse Emission und Absorption basieren auf elektronischen Übergängen zwischen unterschiedlichen MOs. Solche elektronischen Übergänge lassen sich mit Hilfe von Bild 2.3 darstellen. Neben den Potentialkurven der beteiligten elektronischen Zustände sind zusätzlich einige vibronische Niveaus eingezeichnet. Aufgrund unterschiedlicher elektronischer Anordnung besitzen beide Zustände verschiedene Kernkonfigurationen. Die Potentialkurve des angeregten Zustands ist zu größeren Kernkoordinaten hin verschoben. Dies ist in der Regel der Fall, da bei der Anregung antibindende MOs besetzt werden, was eine Abschwächung der Bindungen unter den Atomen und somit größere Bindungslängen zu Folge hat.

Aufgrund der hohen Massendifferenz zwischen Elektron und Kern können die Bewegungen beider Teilchen getrennt voneinander betrachtet werden (Born-Oppenheimer-Approximation). Während der elektronische Übergang bei der Anregung und damit die Besetzung

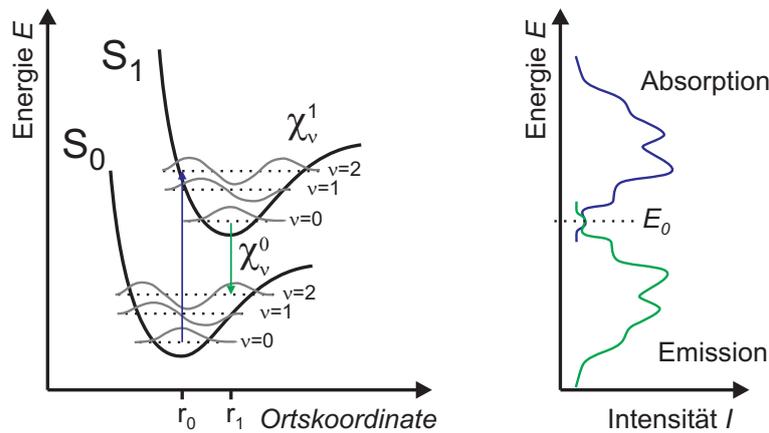


Bild 2.3.: Darstellung eines elektronischen Übergangs zwischen S_0 und S_1 nach dem Franck-Condon-Prinzip.

eines energetisch höher gelegenen MOs Zeitkonstanten im Bereich vom 10^{-15} s aufweist, kann sich die Kernkonfiguration erst innerhalb größerer Zeitskalen der neuen Elektronenverteilung anpassen ($\tau \approx 10^{-13}$ s). Beide Prozesse laufen demnach sequenziell ab. Als Folge dessen findet ein elektronischer Übergang in Bild 2.3 immer vertikal statt. Die Wahrscheinlichkeit und damit auch die Intensität I des Übergangs ist dem Überlapp der beteiligten Kernwellenfunktionen χ_i der Vibrationsniveaus direkt proportional.

$$I \sim |\langle \chi_v^a | \chi_0^0 \rangle|^2 (\text{Absorption}) \quad (2.1)$$

Dieser Term wird auch als Franck-Condon-Faktor bezeichnet.

Der Prozess der spontanen Emission findet immer aus dem vibronischen Grundniveau des S_1 -Zustandes statt. Daher folgt für die Emission eine Rotverschiebung gegenüber der Absorption (Stokes-Verschiebung [29]). Des Weiteren sind beide Spektren annähernd spiegelsymmetrisch, wobei sich durch die Übergänge zwischen den vibronischen Grundniveaus ein Schnittpunkt ergibt.

2.1.2. Bimolekularer Energietransfer

Neben dem Energietransfer zwischen verschiedenen Energieniveaus innerhalb eines Moleküls findet man auch verschiedene intermolekulare Energietransfermechanismen. Die wohl einfachste Art des Energietransfers ist ein zweistufiger Prozess via Emission und anschließender Absorption von Photonen. Ein solcher Transfer kann aufgrund der Beteiligung eines Photons über eine große Reichweite ($d \gg 100$ nm) wirken. In organischen Dünnschichtbauelementen spielt dieser Mechanismus allerdings eine untergeordnete Rolle. Zum einen ist der

beteiligte Emissionsprozess spontan und findet damit in alle Raumrichtungen statt, was in Verbindung mit den niedrigen Schichtdicken und Akzeptorkonzentrationen eine Reabsorption unwahrscheinlich macht. Zum anderen führen hohe Zeitkonstanten (spontane Emission) zu einer Benachteiligung eines zweistufigen Energietransfers gegenüber Transfermechanismen ohne Photonenbeteiligung.

Solche Mechanismen werden bei Übereinstimmung der Energiebeträge von $D^* \rightarrow D$ und $A \rightarrow A^*$ sowie einer geeigneten Kopplung zwischen Donator und Akzeptor möglich.



Entscheidend für eine effiziente Kopplung ist ein möglichst großer spektraler Überlapp zwischen Donatoremission und Akzeptorabsorption, der mit Hilfe des Überlappintegrals

$$J = \int_0^\infty \tilde{I}_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (2.3)$$

beschrieben wird. $\tilde{I}_D(\lambda)$ ist das flächennormierte Emissionsspektrum des Donators und $\varepsilon_A(\lambda)$ der Extinktionskoeffizient des Akzeptors.

Betrachtet man die Geschwindigkeit der Prozesse kann allgemein die Transferrate mit

$$k_{tr_{D^* \rightarrow A}} = \frac{2\pi}{\hbar} \beta^2 \varrho_E, \text{ mit } \beta = \langle \Psi_a | \mathcal{H} | \Psi_e \rangle \quad (2.4)$$

angegeben werden (Fermis goldene Regel). Hierbei bezeichnet ϱ_E die Endzustandsdichte. β ist das Übergangsmatrixelement des Transfers mit dem Störoperator \mathcal{H} , der alle elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Donator und Akzeptor beinhaltet. Ψ_a und Ψ_e sind die jeweiligen Produkt-Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes [31].

Der Wechselwirkungsparameter β ergibt sich aus der Überlagerung eines Coulomb- und eines Austauschmechanismus ($\beta = \beta_C - \beta_A$). Der Coulomb-Term steht für die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung und lässt sich mit Hilfe der entsprechenden Dipolmomente M und dem mittleren Donator-Akzeptor-Abstand R_{DA} zu $\beta_C = M_D M_A / R_{DA}^3$ angeben. Für die Übergangsrate des Coulomb-Anteils folgt daraus

$$k_{tr_{Coulomb}} \sim \frac{f_D f_A \lambda^2}{R_{DA}^6} \cdot J. \quad (2.5)$$

Ein solcher Übergang wird allgemein als Förster-Transfer bezeichnet [32, 33]. Die Transfer-rate ist somit den beiden Oszillatorstärken f_D und f_A , sowie dem Überlappintegral direkt proportional. Trotz der starken Abstandsabhängigkeit in der sechsten Potenz wirkt dieser Prozess über bis zu ca. 10 nm. Mit dem so genannten Försterradius R_0 lässt sich der Coulomb-Transfer anschaulich mit der Gleichung

$$k_{tr} = k_{sp} \left(\frac{R_0}{R_{DA}} \right)^6 \text{ mit } R_0^6 = \frac{9000(\ln 10) \kappa^2 Q_D}{128\pi^5 N_A n^4} \cdot J \quad (2.6)$$

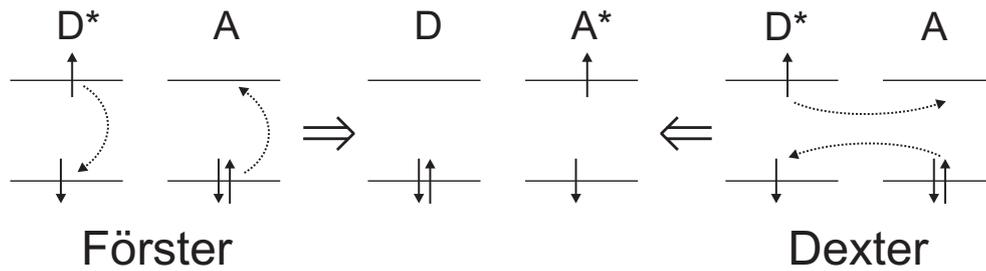


Bild 2.4.: Darstellung des Energieaustausches zwischen Donator und Akzeptor für Förster- und Dextertransfer.

quantifizieren [29]. n und N_A bezeichnen hierbei den Brechungsindex und die Avogadro-Konstante. Q_D ist die Quanteneffizienz des Donators und κ stellt einen Orientierungsfaktor dar, der den Winkel zwischen den wechselwirkenden Dipolen berücksichtigt. Im statischen Fall, also unter der Annahme, dass sich Donator- und Akzeptorausrichtung während der Lebensdauer des angeregten Zustandes nicht ändern, ist $\kappa^2=0,476$. Dies kann für die untersuchten Dünnschichten angenommen werden. Ist $R_{DA} = R_0$ so ist nach Definition die Transferrate gleich der spontanen Deaktivierungsrate $k_{sp} = 1/\tau_{sp}$ des angeregten Donatormoleküls in Abwesenheit des Akzeptors. Für typische laseraktive Gast-Wirt-Systeme liegt R_0 zwischen 20 und 40 Å [34].

Der Austauschmechanismus nach Dexter ist ein Kollisionsprozess, welcher nur bei geeignetem Orbitalüberlapp stattfinden kann, da hier ein wechselseitiger Ladungstransfer vollzogen wird (vgl. Bild 2.4). Aufgrund der Verteilung der Elektronendichte innerhalb der Orbitale ergibt sich ein exponentielles Abstandsgesetz für die Transferrate [35]:

$$k_{tr_{Austausch}} \sim e^{-2R_{DA}/L} \cdot J. \quad (2.7)$$

L stellt in diesem Zusammenhang einen mittleren effektiven Orbitalradius dar und liegt üblicherweise im Bereich 1-2 nm.

Sowohl der Förster-Transfer als auch der Dexter-Transfer unterliegen Regularien für die Spin-Erhaltung. Im ersten Fall muss der Spin der Teilkomponenten beim Energietransfer erhalten bleiben. Es gilt:



Neben dem Singulett-Singulett-Transfer (Gl. 2.8) ist demnach auch der Singulett-Triplett-Transfer (Gl. 2.9) erlaubt, jedoch muss sich der Akzeptor bereits in einem Triplett-Zustand befinden. In der Regel ist der Grundzustand organischer Moleküle ein Singulett-Zustand. Für

hohe Triplettichten, welche bei extrem hohen Stromdichten in einer organischen Laserdiode entstehen (Stromdichten $> 10 \text{ A/cm}^2$), stellt dies jedoch einen möglichen Verlustpfad dar.

Für den Austauschmechanismus nach Dexter gelten die Spinerhaltungsregeln nach Wigner und Witmer [36]. Diese besagen, dass der Spincharakter des Gesamtsystems erhalten bleiben muss.



Beim Dexter Transfer ist demnach auch der Triplett-Triplett-Übergang erlaubt.

Innerhalb effizienter Gast-Wirt-Systeme basiert die optische Verstärkung auf einem fluoreszenten Übergang. Wegen der hohen Reichweite und Transferrate des Energieübergangs verbunden mit der niedrigen Akzeptorkonzentration (wenige %), ist hier der Förstertransfer der vorherrschende Mechanismus.

2.1.3. Optische Verstärkung in organischen Halbleitern

Eine ganze Reihe fluoreszenter organischer Emitter eignen sich auch als Laserfarbstoffe. Grundlage eines jeden Lasers ist die stimulierte Emission, also die dritte mögliche Wechselwirkung zwischen Licht und Materie neben spontaner Emission und stimulierter Absorption. Aufgrund der Übergangsraten finden stimulierte Prozesse hauptsächlich zwischen den Singulett-Niveaus S_0 und S_1 statt. Aus den Überlegungen des Franck-Condon-Prinzips ergibt sich dabei ein 4-Niveau-System (vgl. Bild 2.5). In einem solchen System tritt die für stimulierte Emission notwendige Besetzungsinversion der beteiligten Zustände direkt nach Beginn des Pumpprozesses auf, wenn der strahlende Zerfall des oberen Laserniveaus langsamer von statten geht als die Konversionsprozesse innerhalb der Niveaus. Dies wird durch die Ratenkoeffizienten $k_{IC} \approx 10^{12}/\text{s}$ und $k_{sp} \approx 10^6 \dots 10^9/\text{s}$ gewährleistet. Zusätzlich sorgen die hohen spontanen Zerfallsraten für einen entsprechend großen stimulierten Wirkungsquerschnitt, der mit der Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{sp} = 1/k_{sp}$ zu

$$\sigma_{st}(\lambda) = \frac{\lambda^4 \tilde{I}(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_{sp}} \quad (2.12)$$

angegeben werden kann [37]. $\tilde{I}(\lambda)$ bezeichnet hierbei das flächennormierte Fluoreszenzspektrum des Emitters, n den Brechungsindex und c die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Typische Werte für $\sigma_{st}(\lambda)$ liegen bei guten organischen Laserfarbstoffen im Bereich 10^{-16} cm^2 . Den optischen Materialgewinn $g(\lambda)$ erhält man nun mit Hilfe der Exzitonendichte N_{exz} :

$$g(\lambda) = \sigma_{st}(\lambda) N_{exz}. \quad (2.13)$$

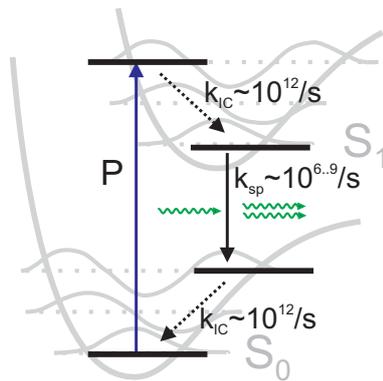


Bild 2.5.: Energetisches 4-Niveau-System innerhalb der beteiligten Singulett-Zustände.

Eine von außen eingestrahelte elektromagnetische Welle kann in einem solchen Medium verstärkt werden. Ist $g(\lambda)$ größer als die Materialabsorption $\alpha(\lambda)$ so kommt es zu einer exponentiellen Verstärkung der Lichtwelle beim Durchlaufen des Materials:

$$I = I_0 e^{g_{net}(\lambda)L} \quad \text{mit} \quad g_{net}(\lambda) = g(\lambda) - \alpha(\lambda). \quad (2.14)$$

L bezeichnet hierbei die Wechselwirkungslänge.

Wirkt der Verstärkungsmechanismus auf die eigene Emission, so spricht man auch von verstärkter spontaner Emission oder ASE (engl: **A**mplified **S**pontaneous **E**mission). Ein solcher Prozess zeigt ein ähnliches Schwellenverhalten mit anschließender starker Intensitätszunahme wie eine Laserkennlinie. Des Weiteren bewirkt die Verstärkung eine drastische Einschnürung des oft breiten Ausgangsspektrums. Der Grund hierfür ist die Exponentialfunktion in Gleichung 2.14 in Verbindung mit der spektralen Verteilung des Gewinnkoeffizienten $g(\lambda)$. Die optische Verstärkung ist im Maximum des Gewinnspektrums am größten. Somit wird dieser Spektralbereich überproportional verstärkt.

Aufgrund der Ähnlichkeit einiger ASE-Eigenschaften mit denen eines Lasers wird in diesem Zusammenhang oft von einem spiegellosen Laser (engl.: mirrorless laser) gesprochen.

2.2. Ladungstransport in organischen Halbleitern

Bisher wurden die wesentlichen intra- und intermolekularen Energieumwandlungsprozesse behandelt. Im Folgenden soll nun ein Überblick der Mechanismen gegeben werden, die für den Austausch elektrischer Ladungen zwischen den Molekülen eines Molekülverbands verantwortlich sind. Dafür wird zunächst die Natur der Ladungsträger erläutert. Anschließend folgt eine Beschreibung des Bässler-Modells zum intermolekularen Ladungstransport und ein Einblick in die Theorie raumladungsbegrenzter Ströme.

2.2.1. Transportzustände organischer Halbleiter

Verantwortlich für den Ladungstransport in organischen Halbleitern sind die Elektronen des π -Elektronensystems. Wie bereits erläutert sind diese innerhalb des Moleküls stark delokalisiert und ermöglichen so einen intramolekularen Ladungstransport. Die einzelnen Moleküle werden im Verbund durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Diese relativ schwachen zwischenmolekularen Kräfte sorgen allerdings für eine sehr geringe Kopplung der Molekülorbitale untereinander, mit der Folge einer starken Lokalisation der π -Elektronen auf das einzelne Molekül. Der Ladungstransport muss demnach mit steten Hüpfprozessen von Molekül zu Molekül geschehen, was eine geringe makroskopische Beweglichkeit zur Folge hat.

Freie Ladungsträger sind in intrinsischen organischen Schichten nicht vorhanden, sondern müssen von außen injiziert werden. Wird ein Ladungsträger in den ansonsten neutralen organischen Halbleiter eingebracht, so führt dies zu einer starken Polarisierung der Moleküle in der direkten Umgebung. Die Art der Polarisationsanteile lässt sich dabei in drei verschiedene Mechanismen unterteilen: elektronische Polarisierung, intramolekulare und intermolekulare Polarisierung. Den energetisch größten Anteil liefert dabei die elektronische Polarisierung (bis zu 1 eV). Dieser zugleich schnellste der drei Mechanismen basiert auf der Verschiebung des π -Elektronensystems gegenüber dem Molekülgerüst. Die Überlagerung der einzelnen Mechanismen führt zur Polarisationsenergie P_e und P_h für Elektronen bzw. Löcher und somit zu einer um $\Delta E = P_e + P_h$ verringerten Transportbandlücke. Näherungsweise kann hierbei $P_e = P_h$ angenommen werden [38]. Da sich die Polarisationsanteile (bis auf den intermolekularen Anteil, der hierfür zu langsam ist) beim Ladungstransport mitbewegen, fasst man den Ladungsträger und dessen polarisierte Umgebung zu einem Quasiteilchen, dem *Polaron*, zusammen.

Finden zwei entgegengesetzt geladene Polaronen zusammen so können sie unter Abgabe der Exzitonbindungsenergie $E_{exz} = E_T - E_{opt}$ ein Exziton bilden (Rekombination), das in der Folge gegebenenfalls unter Emission eines Photons in den Grundzustand zurückkehrt.¹ E_T und E_{opt} bezeichnen hierbei die Energiedifferenz der Transportbandlücke und der optischen Bandlücke.

2.2.2. Optische Eigenschaften von Polaronen

Eine zusätzliche elektrische Ladung auf einem Molekül führt zur Änderung der optischen Eigenschaften gegenüber dem neutralen Zustand. Ladungsbedingte Polarisations- sowie Reorganisationseffekte führen zu einer Veränderung der Energieniveaus. Bei einfach geladenen

¹ E_{exz} kann bei organischen Halbleitern bis zu 1 eV betragen.

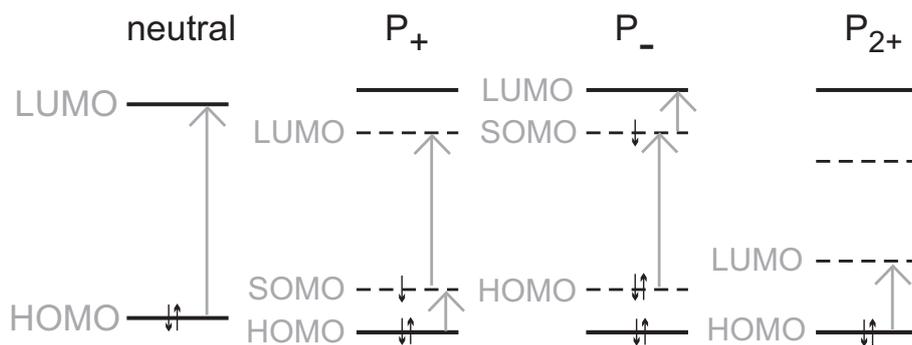


Bild 2.6.: Darstellung der Energieniveaus, welche die optischen Eigenschaften der Moleküle dominieren. Neben dem neutralen Molekül sowie den positiv und negativ geladenen Polaronen ist auch das Szenario für ein doppelt positiv geladenes so genanntes Bipolaron dargestellt. Des Weiteren sind die Besetzungen der Orbitale (schwarze Pfeile) und die möglichen optischen Übergänge (graue Pfeile) eingezeichnet.

Molekülen kommt es durch Elektron-Phonon-Wechselwirkungen zur Ausprägung zweier Polaronniveaus innerhalb des neutralen HOMO-LUMO-Abstandes (vgl. Bild 2.6) [39–42].

Aufgrund dieser strukturellen Konfigurationsänderung werden neue elektronische Übergänge möglich. Im Wesentlichen werden Übergänge aus dem HOMO in das neu entstandene einfach besetzte Molekülorbital (engl.: **S**ingly **O**ccupied **M**olecular **O**rbital, SOMO) und Übergänge aus dem SOMO in das nächste unbesetzte Niveau beobachtet. Dies führt zu Absorptionsbanden im Infraroten, die für Kationen dem HOMO-SOMO-Übergang zuzuschreiben sind (SOMO-LUMO für Anionen) und im Sichtbaren (hier Kationen: SOMO-LUMO-Übergang, Anionen: HOMO-SOMO-Übergang) [43]. Ebenso in Bild 2.6 dargestellt ist das Szenario für ein doppelt geladenes (Bi-)Polaron. Hier ist nur ein optischer Übergang zu beobachten. Bipolaronen werden jedoch hauptsächlich bei cyclovoltammetrischen Untersuchungen beobachtet und können für den elektrischen Betrieb organischer Laser ausgeschlossen werden.

Die Lage der Absorptionsbanden ist abhängig von der Konfiguration der Energieniveaus. Folglich bestimmen Polarisierung und Reorganisation die Positionen der Absorptionsbanden. Sind die energetischen Beiträge entsprechend klein, so ist eine Verschiebung der IR-Bande weiter ins Infrarote zu erwarten. Die Werte für die Absorption hängen dabei über die Oszillatorstärken mit dem räumlichen Überlapp der am Übergang beteiligten MOs zusammen.

Aufgrund der spektralen Position der Peaks ist die Polaronabsorption für Laser als kritisch anzusehen, da sie mit der Emissionswellenlänge zusammenfallen. Für eine geringe Ladungsträgerabsorption im organischen Halbleiter sollte demnach neben einer starken Separation der beiden Absorptionsbanden, mit einem Minimum bei der Emissionswellenlänge, auch der

Orbitalüberlapp gering sein. In der Regel sind die Wirkungsquerschnitte der Übergänge in geladenen Molekülen jedoch vergleichbar derer in neutralen Molekülen [44].

Wohlgenannt et al. berichten darüber hinaus von der Abhängigkeit des IR-Peaks von der (effektiven) Konjugationslänge in Oligomeren und Polymeren. Es zeigt sich hierbei eine Abnahme der Übergangs-Energie mit zunehmender Konjugationslänge, was sich auch in quantenchemischen Berechnungen belegen lässt. Diese Abhängigkeit der Absorptionsbanden von der Konjugationslänge tritt auch bei neutralen Molekülen auf und ist in der starken Delokalisation der beteiligten MOs begründet. [39, 45, 46].

2.2.3. Ladungstransport in ungeordneten Dünnschichten

Der Ladungstransport in amorphen organischen Schichten lässt sich als Hüpfmechanismus zwischen den Molekülen beschreiben. Das Durchwandern von Ladungen stellt dabei eine Aneinanderreihung von Redoxreaktionen dar. Das von Bässler [47] vorgestellte Modell zum Ladungstransfer basiert auf einem energetisch und räumlich ungeordneten Molekülverbund, wie er bei amorphen organischen Halbleitern vorliegt.

Die Hüpftrate hängt im Wesentlichen von zwei Faktoren ab. Zum einen ist der Ladungstransfer zwischen zwei Molekülen abhängig von der Energiedifferenz der beteiligten Zustände (Transportniveaus). Diese sind nach Bässler annähernd gaußförmig verteilt (so genannte diagonale Unordnung). Im Modell wird dieser statistischen Verteilung mit dem Parameter σ Rechnung getragen, der die Breite der Gaußverteilung angibt.

Auch der räumliche Abstand zwischen den Molekülen und damit auch zwischen den wechselwirkenden Orbitalen unterliegt einer Gaußverteilung (nichtdiagonale Unordnung). Der Überlapp der Wellenfunktionen fällt mit e^{-2R} (R ist der Abstand der beteiligten Orbitale). Der Parameter Σ bezeichnet im Modell die Breite der räumlichen Gaußverteilung. Für die Beweglichkeit einer amorphen Schicht gilt unter Berücksichtigung des elektrischen Feldes F und der Temperatur T folgender Zusammenhang:

$$\mu(\sigma, \Sigma, F, T) = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2\sigma}{3k_B T} \right)^2 + C \left(\left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - \Sigma^2 \right) \sqrt{F} \right]. \quad (2.15)$$

Hierbei ist C eine empirische Konstante vom Wert $2,9 \times 10^{-4} \text{ (cm/V)}^{1/2}$. Für Werte von $\Sigma < 1,5$ wird Σ konstant zu 1,5 gesetzt [38].

Formal entspricht das Modell nach Bässler der in der Literatur häufig verwendeten Form [48]:

$$\mu(F) = \mu_{(F=0)} \exp(\beta \sqrt{F}). \quad (2.16)$$

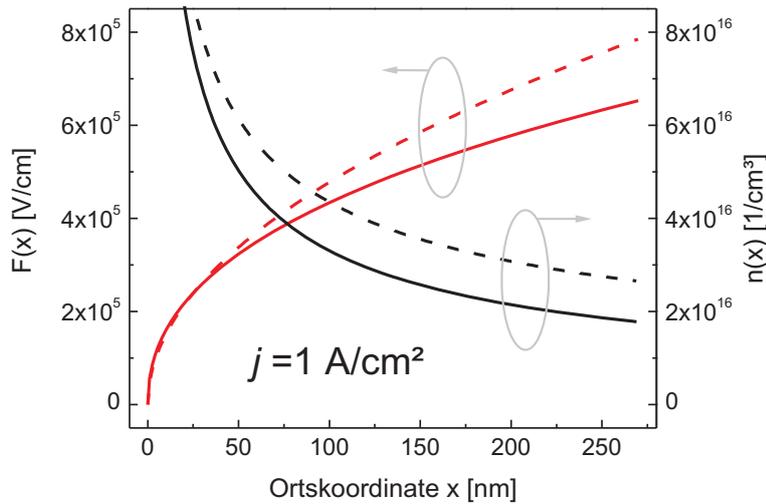


Bild 2.7.: $F(x)$ und $n(x)$ am Beispiel von Spiro-TAD für eine konstante Beweglichkeit $\mu = 3 \times 10^{-4}$ (gestrichelte Linien) sowie feldabhängige Beweglichkeit $\mu(\sigma, \Sigma, F, T)$ (durchgezogene Linien) bei Raumtemperatur.

2.2.4. Raumladungsbegrenzter Stromtransport

Die Anzahl freier Ladungsträger innerhalb organischer Halbleiter ist in der Regel gering und kann bei der Betrachtung des Stromtransportes vernachlässigt werden. Ladungsträger müssen daher zunächst über geeignete Kontakte injiziert werden. Ist der Kontakt nicht injektionsbegrenzt, so wird der Stromfluss nur durch den Halbleiter (und dessen Raumladung) selbst limitiert. Aufgrund der extrem niedrigen Beweglichkeiten kommt es zur Akkumulation der Ladungsträger in der Nähe des Injektionskontaktes, welche das elektrische Feld abschirmen und am Kontakt auf Null zwingen. Mit Hilfe der Transportgleichung $j = en\mu F$ und der Poisson-Gleichung $\frac{\epsilon\epsilon_0}{e} \frac{dF}{dx} = n + n_t$ ergibt sich für das elektrische Feld (mit $F_{(x=0)} = 0$ sowie keine bzw. komplett gefüllte Ladungsträgerfallen ($U > U_{TFL}$), $n_t = 0$) die wurzelförmige Ortsabhängigkeit

$$F(x) = \sqrt{\frac{2j}{\epsilon\epsilon_0\mu}} x. \quad (2.17)$$

Die Beweglichkeit μ sei an dieser Stelle als konstant angenommen. Daraus lässt sich nun die Mott-Gurney-Gleichung für die raumladungsbegrenzte Stromdichte (engl.: **Space Charge Limited Current**, SCLC) ableiten [49]:

$$j = \frac{9}{8} \epsilon\epsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3}. \quad (2.18)$$

Vergleicht man die Werte des elektrischen Feldes für den raumladungsbegrenzten Fall mit dem raumladungsfreien Fall, so ergibt sich ein elektrisches Feld, das wurzelförmig von $F = 0$ ($x = 0$) auf das 1,5-fache ($x = d$) des konstanten Feldes ($F = U/d$) anwächst. Die Ladungsträgerdichte fällt dabei mit $1/\sqrt{x}$ vom Injektionskontakt ab.

In der Regel ist jedoch die Beweglichkeit der Ladungsträger nicht unabhängig von der elektrischen Feldstärke. Das Gleichungssystem kann in diesem Fall nicht mehr analytisch gelöst werden. Bild 2.7 zeigt den Vergleich der numerischen Lösung mit $\mu(\sigma, \Sigma, F, T)$ und einer konstanten Beweglichkeit μ . Die Beweglichkeit im feldabhängigen Szenario² übersteigt schnell den Wert von μ . Somit verringern sich im Vergleich die Ladungsträgerdichten und das resultierende Feld. Dieser Effekt gewinnt besonders bei hohen Stromdichten stark an Bedeutung.

2.2.5. Organische Leuchtdioden

Organische Injektionslaser basieren aus elektrischer Sicht auf der Funktionsweise organischer Leuchtdioden (engl.: **O**rganic **L**ight **E**mitting **D**iode, OLED). Daher soll deren Grundprinzip im Folgenden kurz erläutert werden.

Das Funktionsprinzip einer OLED besteht aus einem organischen Halbleiter, in den über elektrische Kontakte Elektronen und Löcher injiziert werden, die im elektrischen Feld durch den organischen Halbleiter wandern und in einer geeigneten Emissionszone unter Bildung eines Exzitons rekombinieren. Anschließend gibt das Exziton seine Anregungsenergie in Form eines Photons ab.

Effiziente OLEDs sind hierbei, ähnlich wie bei anorganischen LEDs, aus einer Doppelheterostruktur aufgebaut. Dadurch werden die verschiedenen Ladungsträger gezielt in der Emissionszone konzentriert, was die Rekombinationswahrscheinlichkeit erhöht. Aufgrund der Spinstatistik entstehen während der Rekombination 1/4 Singulett- und 3/4 Triplettexzitonen.

Den schematischen Aufbau einer OLED zeigt Bild 2.8. Standardmäßig dient eine transparente Anode aus Indium-Zinn-Oxid (engl.: **I**ndium **T**in **O**xide, ITO) als Lochinjektor. Die hohe Austrittsarbeit im Bereich 4,5 eV erleichtert hierbei die Lochinjektion in das HOMO-Niveau der organischen Injektionsschicht [51, 52]. Dieser transparente Kontakt, der sich bei konventionellen OLEDs auf einem Glassubstrat befindet, dient neben der Ladungsträgerinjektion auch zur Auskopplung des Nutzlichts.

Bei der Injektion müssen die Ladungsträger eine Energiebarriere Φ überwinden. Sofern keine Grenzflächendipole vorhanden sind, entspricht Φ der Differenz der Energieniveaus. Ist diese kleiner oder gleich Null, so spricht man von einem ohmschen Kontakt.

Unter Einfluss des elektrischen Feldes bewegen sich die injizierten Ladungen in Richtung Rekombinationszone. Aufgrund stark unterschiedlicher Beweglichkeiten bezüglich der verschiedenen Ladungsträger bzw. der beteiligten Energieniveaus (HOMO/LUMO) unterscheidet man Lochtransportschichten (engl.: **H**ole **T**ransport **L**ayer, HTL) und Elektronentrans-

²mit $\sigma = 0,08$ eV, $\Sigma = 2,3$, $\mu_0 = 0,016$ cm²V⁻¹s⁻¹ nach Bach et al. [50]

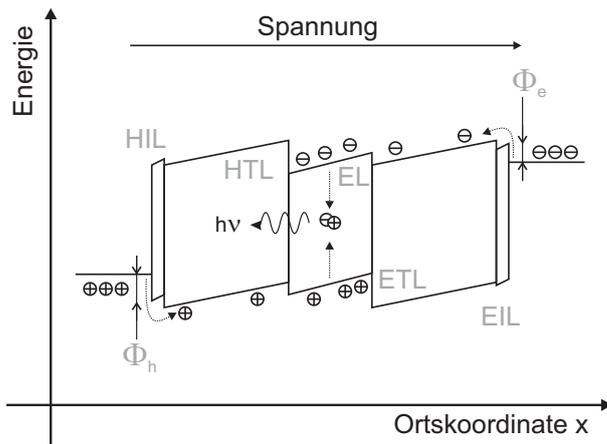


Bild 2.8.: Funktionsprinzip einer OLED bei angelegter Spannung.

portschichten (engl.: **E**lectron **T**ransport **L**ayer, ETL), sowie Lochinjektionsschichten (engl.: **H**ole **I**njection **L**ayer, HIL) und Elektroninjektionsschichten (engl.: **E**lectron **I**njection **L**ayer, EIL).

Weiterhin sind auch in organischen Halbleitern elektrochemische p- und n-Dotierungen mittels geeigneter Akzeptoren und Donatoren möglich. Die hierbei frei werdenden Ladungsträger führen zu einer starken Bandaufwölbung am Kontakt. Dadurch kann die Energiebarriere im Kontaktbereich der dotierten Injektionsschicht durchtunnelt werden [53,54]. Der Kontakt ist dann “quasi-ohmsch”.

Auch Transportschichten können elektrochemisch dotiert sein. Aufgrund der hohen Ladungsträgerdichte dotierter Schichten ist die Leitfähigkeit gegenüber intrinsischer Schichten um viele Größenordnungen erhöht. Dies führt zu geringen Betriebsspannungen im Bereich weniger Volt und zu einer erhöhten Lebensdauer der Bauelemente [55–57].

Konventionell besteht die Kathode aus einem Metall mit möglichst geringer Austrittsarbeit, wie z.B. Aluminium, Calcium oder Magnesium, bedingt durch die energetische Lage der LUMO-Niveaus. Letztere sind jedoch an Atmosphäre sehr instabil und werden meist mit Silber abgedeckt.

Weitere Bauformen von OLEDs sind invertierte, sog. IOLEDs, mit substratseitiger Kathode und transparente OLEDs, auch TOLEDs [58,59]. In beiden Fällen wird ein transparenter Deckkontakt, meist aus TCOs (engl.: **T**ransparent **C**onductive **O**xide), verwendet, was jedoch zusätzliche Schutzschichten erfordert [52,60]. Bei den TOLEDs wird das Nutzlicht dann zu beiden Seiten hin ausgekoppelt.

2.3. Planare Filmwellenleiter

Die optische Basis einer organischen Laserdiode ist eine geeignete Wellenleiterstruktur, d.h. eine Dünnschichtstruktur, die Licht in geeigneter Weise führt und transportiert. Einfache planare Filmwellenleiter bestehen aus einem Stapel dünner Schichten, die in zwei Richtungen unendlich ausgedehnt sind (idealisierte Annahme). Das Grundprinzip basiert auf der Totalreflexion von Licht am Übergang zweier angrenzender Schichten. Genügen die optischen Brechzahlparameter n_j folgender Ungleichung:

$$n_f > n_s \geq n_c, \quad (2.19)$$

so können Lichtwellen im Film mit n_f geführt werden. Stark vereinfacht lässt sich der Ausbreitungsvorgang als ständige Zick-Zack-Bewegung (unter dem Winkel θ) zwischen den Grenzschichten vorstellen (vgl. Bild 2.9). Die resultierende Ausbreitung in z -Richtung wird dabei durch den Wellenvektor $\tilde{\beta}$ beschrieben:

$$\tilde{\beta} = k_0 n_f \sin \theta \quad \text{mit} \quad k_0 n_s \leq \tilde{\beta} \leq k_0 n_f. \quad (2.20)$$

Dieser (komplexe) Wellenvektor beschreibt die Ausbreitung der elektromagnetischen Welle vollständig (k_0 ist die Vakuum-Wellenzahl). Eine Mode mit der Ausbreitungskonstante $\tilde{\beta}$ breitet sich in z -Richtung mit der gleichen Geschwindigkeit und dem gleichen optischen Gewinn oder Verlust aus wie eine ebene Welle in einem Material mit dem komplexen Brechungsindex $\tilde{n} = \tilde{\beta}/k_0$. Man definiert deshalb:

$$\tilde{\beta} = k_0 n_{eff} + i \frac{g_{WL}}{2}. \quad (2.21)$$

Der effektive Brechungsindex n_{eff} und der Wellenleitergewinn g_{WL} sind hierbei die Ausbreitungsparameter der Mode. Im Fall eines negativen Imaginärteils von $\tilde{\beta}$ spricht man von Wellenleiterabsorption oder vom Wellenleiterverlust α_{WL} .

Bei geführten Moden müssen die reflektierten Teilwellen konstruktiv überlagern. Hierfür muss der Umlauf in x -Richtung ein Vielfaches von 2π ergeben. Ein vollständiger Phasenumlauf liefert:

$$k_0 d n_f \cos \theta_m - \Phi_c - \Phi_s = m\pi. \quad (2.22)$$

Gl. 2.22 wird auch als *charakteristische Gleichung* bezeichnet. Der Index m ($m=0,1,2,\dots$) gibt die Ordnung der entsprechenden Mode an. Φ_c und Φ_s bezeichnen die Phasenverschiebung der Totalreflexion (Goos-Hänchen-Verschiebung) an den jeweiligen Grenzflächen. Diese sind für TE- und TM-Moden verschieden:

$$\tan \Phi_{c,s}(TE) = \frac{\sqrt{n_f^2 \sin^2 \theta - n_{c,s}^2}}{n_f \cos \theta} \quad \text{und} \quad \tan \Phi_{c,s}(TM) = \frac{n_f^2}{n_{c,s}^2} \frac{\sqrt{n_f^2 \sin^2 \theta - n_{c,s}^2}}{n_f \cos \theta}. \quad (2.23)$$

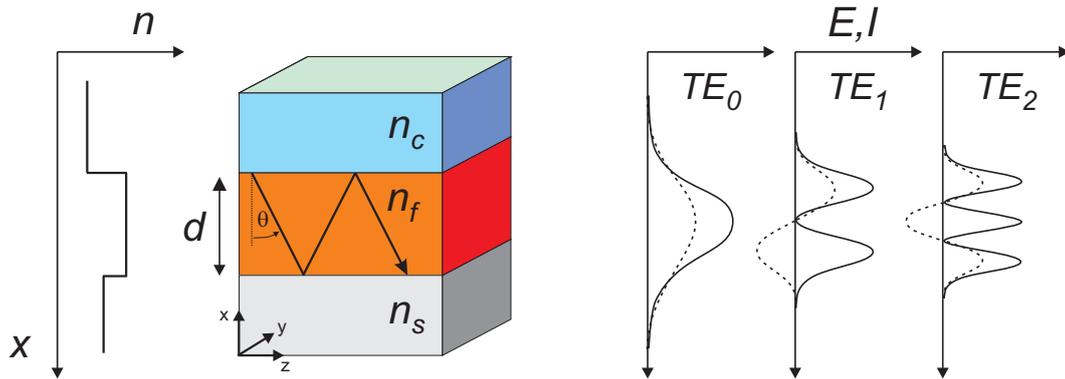


Bild 2.9.: Struktur und Indexprofil eines einfachen asymmetrischen Filmwellenleiters. Darüber hinaus sind vereinfacht die drei niedrigsten TE-Moden mit Feldverteilung (gestrichelt) und Intensitätsverteilung (durchgezogen) dargestellt.

Aufgrund der Tatsache, dass Φ_c sowie Φ_s vom Ausbreitungswinkel abhängig sind, lässt sich Gl. 2.22 nur numerisch lösen. Die Lösungen sind von diskreter Natur (indiziert durch m) und liefern ausbreitungsfähige Moden der Wellenleiterstruktur. Aufgrund der unterschiedlichen Phasenverschiebungen für TE- und TM-Moden ergeben sich unterschiedliche Ausbreitungswinkel $\theta_{m,TE}$ und $\theta_{m,TM}$, d.h. über Gl. 2.20 auch unterschiedliche Ausbreitungskonstanten $\beta_{m,TE}$ sowie $\beta_{m,TM}$.

Weiterhin ist für die Erfüllung der charakteristischen Gleichung eine bestimmte Schichtdicke d erforderlich, abhängig von Art und Ordnung der Mode. Die minimal für eine Ausbreitung erforderliche Grenzschichtdicke wird allgemein als *cut-off* bezeichnet. Am *cut-off* unterschreitet der Ausbreitungswinkel der Mode den Grenzwinkel der Totalreflexion am Übergang der Grenzschichten zwischen Substrat und Film (mit $n_c < n_s < n_f$). Der effektive Brechungsindex ist in dem Fall gleich dem Substratindex.

Bild 2.10a zeigt die *cut-off*-Schichtdicken in Abhängigkeit vom Brechungsindex an einem asymmetrischen Filmwellenleiter. Umgekehrt existiert für eine definierte Schichtdicke auch eine *cut-off*-Wellenlänge oberhalb derer keine Modenausbreitung mehr möglich ist. Der Zusammenhang zwischen *cut-off*-Wellenlänge und Schichtdicke zeigt Bild 2.10b. Dieses Verhalten ist besonders bei den später untersuchten TE_2 -Strukturen zu beobachten.

Zur Ermittlung der Feldverteilungen $E(x)$ und $H(x)$ in x -Richtung müssen die entsprechenden Helmholtz-Gleichungen gelöst werden. In einem planaren Filmwellenleiter mit der in Bild 2.9 dargestellten Geometrie gelten nach [61] folgende Helmholtz-Gleichungen:

$$\text{TE:} \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} E_y(x) - (\tilde{\beta}^2 - k_0^2 \tilde{n}^2) E_y(x) = 0 \quad (2.24)$$

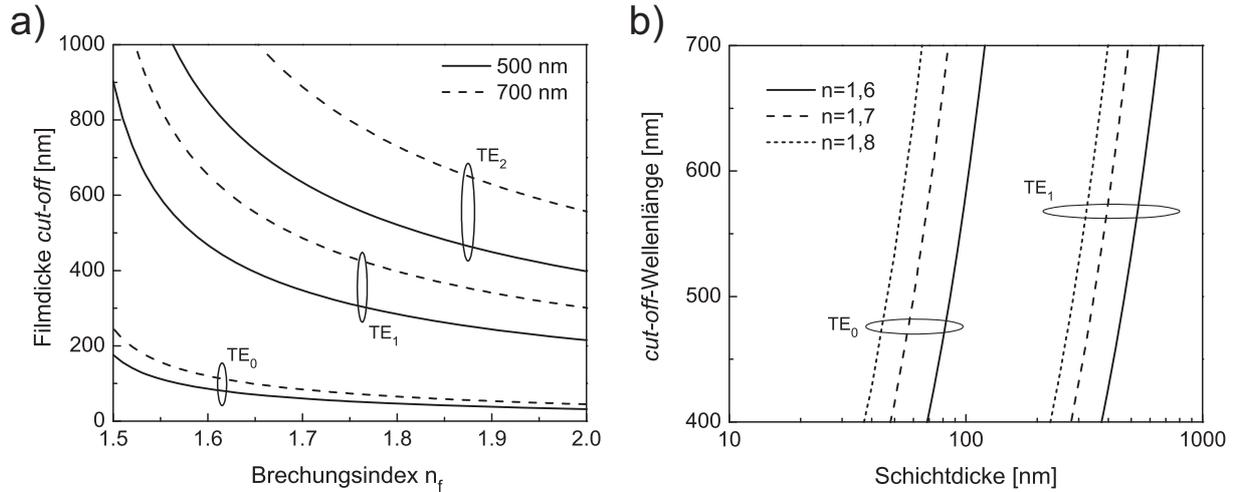


Bild 2.10.: *cut-off*-Verhalten eines asymmetrischen Filmwellenleiters gebildet aus Quarzsubstrat ($n_s = 1,46$), Dünnschicht (n_f) und Luft ($n_c = 1$); a) Grenzsichtdicke für verschiedene Brechungsindizes und b) *cut-off*-Wellenlänge bei unterschiedlichen Schichtdicken.

$$\text{TM: } \frac{\partial^2}{\partial x^2} H_y(x) - (\tilde{\beta}^2 - k_0^2 \tilde{n}^2) H_y(x) = 0. \quad (2.25)$$

Für vielschichtige Strukturen ergibt sich hieraus ein ganzes System von Gleichungen. Um auch komplexe Wellenleiterstrukturen umfassend beschreiben zu können, wurde im Laufe dieser Arbeit ein numerisches Berechnungsverfahren zum Lösen solcher Gleichungssysteme entwickelt. Mit dieser, auf MATHEMATICA® basierenden Simulationssoftware wurden alle nachstehenden Berechnungen durchgeführt. Für einen tieferen Einblick sei an dieser Stelle auf Ref. [62] verwiesen. Die Eingabeparameter der Simulation wurden mit einem spektralen Ellipsometer (Fa. Sopra, GES5) ermittelt.

Sind die Feldverteilungen bekannt, kann mit ihrer Hilfe die Intensitätsverteilung errechnet werden ($I \sim E^2$). Ein wichtiger Hilfsparameter in der Analyse und Optimierung von Wellenleiterstrukturen ist der Füllfaktor Γ_j , mit

$$\Gamma_j = \frac{\int_{x_{j-1}}^{x_j} |E^2| dx}{\int_{-\infty}^{\infty} |E^2| dx}. \quad (2.26)$$

Dieser beschreibt den Anteil der in der Schicht j geführten Intensität und lässt eine einfache Relation zwischen Material- und Wellenleiterparametern zu, z.B. $\alpha_{WL} \approx \Gamma_j \alpha_{jMat}$, wenn einzig Schicht j einen Imaginärteil besitzt.

3. Technologie

Dieses Kapitel dient der Beschreibung des technologischen Hintergrunds der wichtigsten Herstellungs- und Messverfahren, die in den folgenden Ergebniskapiteln zum Einsatz kommen.

3.1. Substratauswahl und -vorbereitung

Je nach Anforderung der verschiedenen Messaufgaben kommen in der vorliegenden Arbeit unterschiedliche Substratmaterialien zum Einsatz. Eine Übersicht der Substrate gibt Tabelle 3.1.

Zur Messung der Photolumineszenz werden Borosilikat-Glassubstrate der Firma Schott und Silizium-Wafer (Fa. SiMat) mit natürlicher Oxidschicht eingesetzt. Letztere haben den Vorteil eines definierten Probenhintergrunds, da das Anregungslicht vom Silizium absorbiert wird.

Zur Bestimmung der Absorption via Transmissionsspektroskopie werden Substrate aus Quarzglas (Fa. Hereaus, Suprasil 2) verwendet. Diese bieten eine hohe optische Transparenz bis unterhalb von 300 nm und erlauben so die Bestimmung der Absorption über einen sehr breiten Spektralbereich.

Substratmaterial	Bemerkung	Hersteller	Messung
Borosilikatglas	17×17 mm ²	Schott	Photolumineszenz (PL), Wellenleiter Gewinn/Verlust
Borofloatglas	120 nm ITO	Optrex	elektr. Voruntersuchungen
Quarzglas	D=25 mm	Hereaus	Transmission/Abs.
Si (100)	18 Å nat. Oxid		Ellipsometrie, PL
Si (100)	2µm therm. Oxid	Si-Mat	Wellenleiter Gewinn/Verlust, Polaron-Absorption

Tabelle 3.1.: Parameter der verwendeten Substratmaterialien.

Für Untersuchungen der optischen Wellenleiterverstärkung und -absorption wurden zu Beginn der Arbeit auch Borosilikatgläser verwendet. Später finden diese Messungen jedoch ausschließlich auf thermisch oxidierten Silizium-Wafern ($2 \mu\text{m SiO}_2$) statt. Dies hat mehrere messtechnische Vorteile für Untersuchung der Wellenleiterstrukturen mit der Strichlängen-Methode (engl.: **V**ariable **S**tripe **L**ength **M**ethod, VSL). Zum einen kann durch einfaches Brechen nach den verschiedenen Aufdampfprozessen eine frische, sehr homogene Bruchkante erzeugt werden, was eine wichtige Voraussetzung für die VSL-Untersuchungen darstellt. Zum anderen verhindert die dünne Oxidschicht das Ausbreiten von Substratmoden, was zu Messfehlern bei der VSL führen kann. Konsequenterweise finden die elektro-optischen Experimente in Kapitel 7 daher ebenfalls auf diesen Substraten statt.

Für die Ellipsometrie ist ein opaques Substrat sinnvoll, da hierbei Reflexionen an der Substratrückseite vermieden werden, was durch einen Silizium-Wafer gewährleistet wird. Zur leichteren Modellierung der Struktur ist eine möglichst niedrige Oxidschichtdicke hilfreich. Daher werden hier Silizium-Substrate mit einer natürlichen Oxidschicht (ca. 18 \AA) verwendet.

Elektrische Voruntersuchungen sind auf ITO-beschichteten Borofloat-Glassubstraten der Firma Optrex durchgeführt worden. Die ITO-Schichten waren 120 nm dick und hatten einen Flächenwiderstand von ca. $20 \Omega/\square$. Die Substrate wurden mit Hilfe einer Photolack-Passivierung (AZ 5214 E, MicroChemicals GmbH) vorstrukturiert. Der Grundkontakt und die elektrisch aktive Fläche werden so bereits vor den Herstellungsprozessen der Schichtstapel definiert.

Substratreinigung

Für die verschiedenen Untersuchungen müssen die Substrate vor den Depositionsprozessen frei von Verunreinigungen sein. Organische Verunreinigungen werden durch Behandlung mittels Kochen in organischen Lösungsmitteln (Aceton und anschließend Isopropanol) beseitigt. Falls erforderlich wird dieser Reinigungsprozess durch ein Ultraschallbad unterstützt, wodurch auch mechanische Verunreinigungen zuverlässig entfernt werden. Um mögliche Verunreinigungen von vornherein zu minimieren, werden die Substrate ausschließlich unter gefiltertem Laminar Flow gehandhabt.

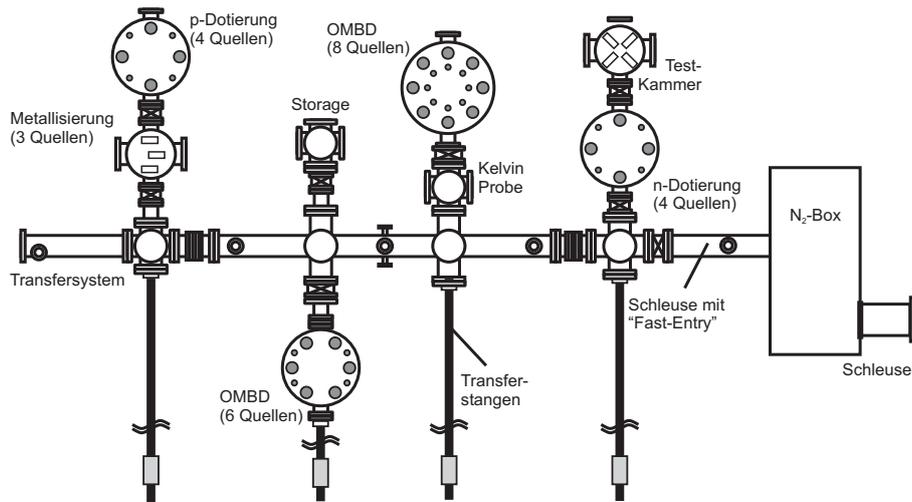


Bild 3.1.: Skizze des OMBD-Systems.

3.2. Abscheidung organischer Dünnschichten

3.2.1. Organische Molekularstrahldeposition

Der Begriff organische Molekularstrahldeposition (engl.: **O**rganic **M**olecular **B**eam **D**eposition, OMBD) hat seinen Ursprung in der MBE (engl.: **M**olecular **B**eam **D**eposition) - dem epitaktischen Wachsen kristalliner anorganischer Schichten. Im Gegensatz zu diesem Verfahren besteht bei der organischen Molekularstrahldeposition kein Zwang zur Gitteranpassung, da die Molekülanbindung auf schwachen Van-der-Waals-Kräften beruht. Dies schafft nahezu völlige Unabhängigkeit seitens der gewählten Substrate sowie bei der Generierung von organischen Mehrschichtstapeln.

In dieser Arbeit kommt ein OMBD-System zum Einsatz, welches steten Verbesserungs- und Erweiterungsprozessen unterlag. Basierend auf dem Grundsystem aus Ref. [63] besteht die Anlage heute aus mehreren OMBD-Clustern, darunter eine Kammer für p- bzw. n-Dotierung sowie eine Metallisierungskammer. Die einzelnen Cluster sind untereinander mit einem UHV-Transfersystem (**U**ltra-**H**och-**V**akuum) verbunden. Der Zugang zum Transfersystem erfolgt wahlweise direkt über einen atmosphärischen Port (engl.: fast entry) oder über eine N₂-Handschuhbox. Innerhalb der Handschuhbox besteht die Möglichkeit der Probenpräparation. Einen Überblick der Anlage gibt Bild 3.1.

Die Deposition der organischen Materialien erfolgt durch thermisches Verdampfen aus speziellen rechnergesteuerten Niedertemperatur-Evaporationszellen. Die Betriebstemperaturen während der Abscheidung betragen materialspezifisch zwischen 70 und etwa 300 °C. Die

Depositionsraten liegen in der Regel zwischen 20 und 60 Å/min für organische Schichten und bei ca. 180 Å/min für metallische Dünnschichten. Eine Substratheizung ist zur Herstellung der Dünnschichten nicht erforderlich. Der UHV-Hintergrunddruck der Anlage beträgt in den OMBD-Clustern und im Transfersystem circa 10^{-8} mbar.

Ein System von Schwingquarzen dient während des Aufdampfens der Schichtdickenkontrolle. Mit Hilfe von Testschichten, die per Ellipsometrie oder Profilometer charakterisiert werden, erfolgt die Kalibrierung der Schwingquarze. Dotierte Schichten werden durch Koevaporation der beteiligten Materialien erzeugt. Hierbei werden die Aufdampfzeiten der Materialien separat gemessen und kontrolliert. Für hohe Schichthomogenitäten sind alle Prozesskammern mit motorischer Probenrotation ausgestattet.

3.2.2. Spin-Coating

Organische Substanzen mit hoher molarer Masse (z.B. Polymere) können nicht thermisch verdampft werden. Eine Möglichkeit zur Erzeugung dünner Schichten bietet hier das Aufschleudern (engl.: spin coating) aus einer geeigneten Lösung. Hierbei wird das Substrat mit der Lösung benetzt und anschließend in Rotation versetzt. Dadurch entsteht ein dünner Film der Lösung aus dem das Lösungsmittel entweicht. Zurück bleibt eine homogene dünne Schicht des organischen Materials. Die Schichtdicke wird über die Parameter des Aufschleuderprozesses, wie Beschleunigung und Umdrehungszahl, sowie über die Konzentration der Lösung eingestellt. Letztere beträgt bei den in Kap. 4 verwendeten Materialien etwa 10-20 mg/ml (Polymer/Toluol). Mit Umdrehungszahlen um 2000 U/min lassen sich so Dünnschichten von 100-200 nm herstellen.

3.3. Abscheidung von elektrischen Funktionsschichten

3.3.1. Abscheidung dünner Metall- und Oxidschichten

Metallische Kontaktschichten werden in der Metallisierungskammer der OMBD-Anlage bei einem Hintergrunddruck von etwa 10^{-6} mbar thermisch aus Schiffchenverdampfern abgeschieden. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, in einer separaten UHV-Anlage der Firma Bestec solche Dünnschichten neben dem thermischen Verdampfen auch mittels Elektronenstrahlverdampfer zu erzeugen. Alle Metallschichten der Wellenleiterstrukturen in Kap. 7 aus Cr/Ag werden so hergestellt. Des Weiteren bietet sich hier auch die Möglichkeit der Her-

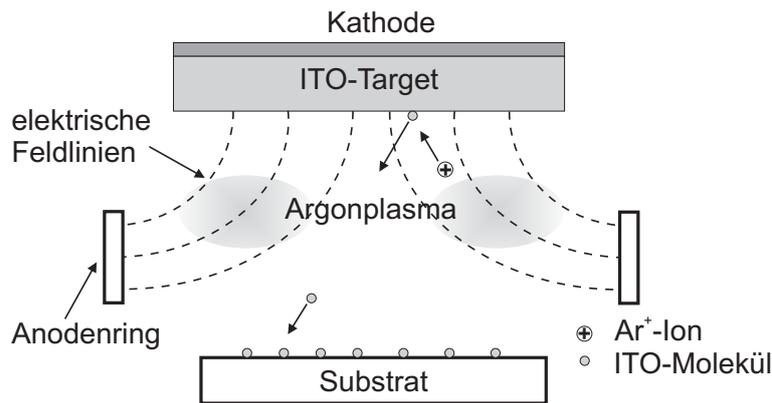


Bild 3.2.: Prinzipskizze des Sputterprozesses.

stellung dünner Oxidschichten mit geringen optischen Verlusten, z.B. Al_2O_3 und SiO_2 . Der Prozessdruck in dieser Anlage beträgt ebenfalls etwa 10^{-6} mbar.

3.3.2. Sputtern

Eine weit verbreitete Methode zur Deposition von leitenden und nicht-leitenden Oxiden bietet die Kathodenzerstäubung, besser bekannt unter dem englischen Begriff *Sputtern*. Hierbei werden unter Ionenbeschuss kleinste Partikel aus einem Target herausgeschlagen und auf dem Zielsubstrat abgeschieden.

Der schematische Aufbau einer Sputterkammer ist in Bild 3.2 dargestellt. Bei einem Argon-Hintergrunddruck von typischerweise 10^{-4} mbar werden mittels elektrischem Feld Elektronen zwischen Kammerwand und Kathode beschleunigt. Durch Zusammenstöße mit Argonatomen werden diese ionisiert, wobei weitere Elektronen freigesetzt und beschleunigt werden. Dieser lawinenartige Prozess führt zur Zündung eines Argon-Plasmas. Die Ar^+ -Ionen werden unter dem elektrischen Gleichfeld in Richtung Target beschleunigt und schlagen dort beim Auftreffen Target-Partikel heraus. Diese legen sich auf dem Substrat als Dünnschicht nieder.

Besteht das abzuscheidende Targetmaterial aus einem nichtleitenden Material, muss zur Elektronenbeschleunigung an Stelle des Gleichfeldes ein Wechselfeld angelegt werden. Die Frequenz beim so genannten HF-Sputtern beträgt typischerweise 13,56 MHz. Einer solchen Frequenz können die Ar^+ -Ionen nicht folgen. Sie werden durch ein überlagertes Gleichfeld auf das Target geschossen.

Je nach Einstellung der Prozessparameter werden die abgeschiedenen Schichten für ihre Anwendung optimiert. Gerade für sehr transparente leitfähige Schichten gilt es, einen Mangel

an (leicht-flüchtigem) Sauerstoff zu vermeiden. Sauerstoff-Vakanzen sind die Hauptursache für eine erhöhte Lichtabsorption innerhalb der Oxidschichten. Die Zugabe von Sauerstoff während des Prozesses führt hierbei zu einer Verbesserung der Materialabsorption.

Problematisch ist der Sputterprozess bei der direkten Abscheidung auf organischen Schichten zu bewerten. Die kinetische Energie der herausgeschlagenen Partikel übersteigt die der chemischen Bindungen der organischen Substanzen. Dies kann zu einer direkten Zerstörung der organischen Moleküle führen. Des Weiteren emittiert das Ar^+ -Plasma UV-Strahlung, welche ihrerseits Bindungen in den Molekülen aufbrechen kann. Nicht zuletzt besteht auch durch die zusätzliche Verwendung von reaktiven Prozessgasen (z.B. eben auch O_2) Gefahr für organische Schichten. Es gilt also die Prozessparameter so zu wählen, dass die Schädigungswirkung möglichst gering ausfällt. Eine solche Optimierung wird in Ref. [52] gezeigt.

Ein weiterer Ansatz zum Schutz der organischen Schichten sind keramische Schutzschichten aus leitfähigen transparenten Materialien, z.B. WO_3 , welche thermisch aufgedampft werden können. Der Einsatz dieser Schichten in einem transparenten Wellenleiter ist jedoch weit höheren Limitierungen unterworfen als beispielsweise in OLEDs. Hier konnte der erfolgreiche Einsatz solcher Sputterschutzschichten bereits demonstriert werden [60].

3.3.3. PLD

Eine noch junge Technologie zur Abscheidung oxidischer Halbleiter ist die PLD (engl: **P**ulsed **L**aser **D**eposition). Mittels hoch-energetischer ($\sim\text{J}/\text{Puls}$), fokussierter Laserpulse werden im Hochvakuum Teilchen aus dem Target ablatiert. Analog zum Sputtern besteht auch hier das

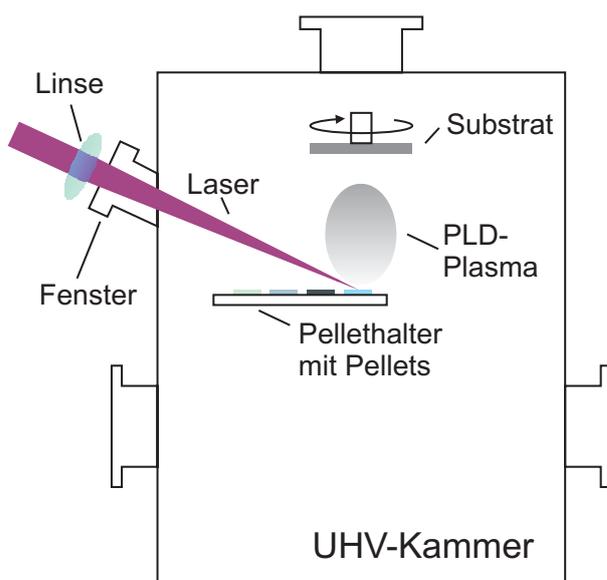


Bild 3.3.: Schematische Darstellung des PLD-Prozesses.

Target (auch Pellet genannt) aus dem entsprechenden Schichtmaterial. Durch Aufnahme der Energie des Laserpulses bildet sich über dem Pellet ein Plasma, bestehend aus verschiedenen Teilchen des Pellet-Materials. Aufgrund von starken Expansionskräften kommt es zur Ausbreitung der Partikel mit anschließender Abscheidung auf dem Substrat, welches sich in geeigneter Position über dem Pellet befindet (siehe Bild 3.3). Homogene Schichten werden durch eine entsprechende Substratrotation erreicht. Für eine optimale Transparenz der Oxidschichten findet der Prozess unter geeignetem O_2 -Hintergrunddruck sowie optimierter Substrattemperatur statt.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Schichten aus Aluminium dotiertem Zinkoxid sind in der PLD-Anlage aus Ref. [64] entstanden. Für eine ausführliche Beschreibung des PLD-Prozesses sei auf diese Quelle verwiesen. Der Einfluss der Prozessparameter auf die Schichteigenschaften wird in Kap. 5 thematisiert.

3.3.4. ALD

Das Akronym ALD (engl.: **A**tomic **L**ayer **D**eposition) steht für ein Abscheideverfahren, welches auf einem Schichtwachstum mittels alternierender chemischer Reaktionen beruht. Somit zählt es zu den CVD-Verfahren (engl.: **C**hemical **V**apor **D**eposition). Im Gegensatz zu herkömmlichen CVD-Verfahren werden hier die Prozessgase separat aufeinander folgend in die Wachstumskammer eingelassen. Die Al_2O_3 -Schichten auf den Substraten für die Untersuchung der Polaron-Absorption in Kap. 7 wurden auf einer ALD-Anlage (Savannah 200) der Firma Cambridge NanoTech auf folgende Weise hergestellt:

Zunächst wird bei einem Prozessdruck von 0,1-1 mbar der Precursor TMA (Trimethylaluminium) über das Substrat geleitet. Dort kommt es zur chemischen Reaktion der TMA-Moleküle mit den auf der Substratoberfläche befindlichen Hydroxylgruppen. Hierbei entstehen Sauerstoff-Aluminium-Verbindungen mit dem Substrat. Die übrigen Methyl-Gruppen des TMAs bilden die neue Oberfläche, auf der anschließend mit Wasserdampf neue OH-Gruppen generiert werden. Daraufhin ist ein neuer Prozesszyklus möglich. Resultierend daraus werden die Schichten Monolage für Monolage abgeschieden. Für eine bestimmte Schichtdicke benötigt man eine entsprechende Anzahl Monolagen und somit Prozesszyklen. Eine tiefer gehende Beschreibung des Abscheideprozesses findet sich in Ref. [64].

Die so erzeugten Al_2O_3 -Schichten zeichnen sich neben der geforderten Transparenz vor allem durch eine hervorragende Schichthomogenität aus. Aufgrund dessen fiel die Wahl bei der Herstellung der Wellenleitersubstrate in Kap. 7 auf ALD-prozessierte Schichten.

3.4. Messtechnik für die Bauelementcharakterisierung

3.4.1. Wellenleiteruntersuchungen mit der Strichlängenmethode

Die Strichlängenmethode, besser bekannt unter dem englischen Begriff **V**ariable **S**tripe **L**ength **M**ethod (kurz: **VSL**), stellt eine Messtechnik zur Bestimmung des Wellenleitergewinns und -verlustes dar. Untersucht wird hierbei das Verhalten der Kantenemission eines Wellenleiters abhängig von der Länge eines Anregungssegmentes auf der Probenoberfläche. Erstmals von Shaklee et al. in den siebziger Jahren vorgestellt [65,66], findet diese Methode heute häufig Anwendung bei der Bestimmung des optischen Gewinns organischer Emitter [67]. Neben einfachen optischen Strukturen werden hierbei auch komplexere elektrisch betriebene (anorganische) Wellenleiter untersucht, in denen mehrere Probensegmente verschiedener Länge entsprechend kombiniert werden [68].

VSL-Untersuchungen bieten in dieser Arbeit neben der Simulation das messtechnische Werkzeug zur Charakterisierung der Wellenleiterstrukturen. Hierbei dient die messtechnische Charakterisierung sowohl der Überprüfung simulierter Strukturen, als auch der Gewinnung von Eingabeparametern für die Simulation. Neben der allgemeinen Funktionsweise dieser Messtechnik wird im Folgenden auch die Gültigkeit für Absorptionsmessungen diskutiert.

Messaufbau

Bild 3.4 zeigt den Messaufbau für die VSL-Untersuchungen. Als Quelle für den Anregungsstrich dient ein frequenzverdreifacher Nd:YVO₄-Laser (Fa. AOT). Dieser liefert Anregungspulse bis zu einer Wiederholfrequenz von 25 kHz mit Pulsenergien bis 20 μ J bei einer Wellenlänge von 355 nm. Der Ausgangsstrahl des Lasers wird zunächst mit mehreren Linsen horizontal aufgeweitet. Der mittlere und gleichzeitig relativ homogene Teil des Gauß-förmigen Laserprofils wird durch eine verfahrbare Blende geleitet. Anschließend wird der zugeschnittene Strahl über mehrere Spiegel und Linsen auf die Probe fokussiert. Auf diese Art wird ein ca. 30-50 μ m breiter und 2,5 mm langer Anregungsstrich auf der Probe erzeugt, dessen Länge über die Blende variiert werden kann. Zur Einstellung einer definierten Anregungsdichte befindet sich im Strahlengang zusätzlich ein softwaregesteuertes ND-Filterrad.

Organische Materialien neigen unter optischer Anregung zur Photooxidation. Um derartige Degradationsprozesse zu minimieren, sind die Proben in einer N₂-gespülten Messkammer untergebracht. Mittels geeigneter Fenster sowie elektrischer Durchführungen besteht optischer bzw. elektrischer Zugang zur Probe.

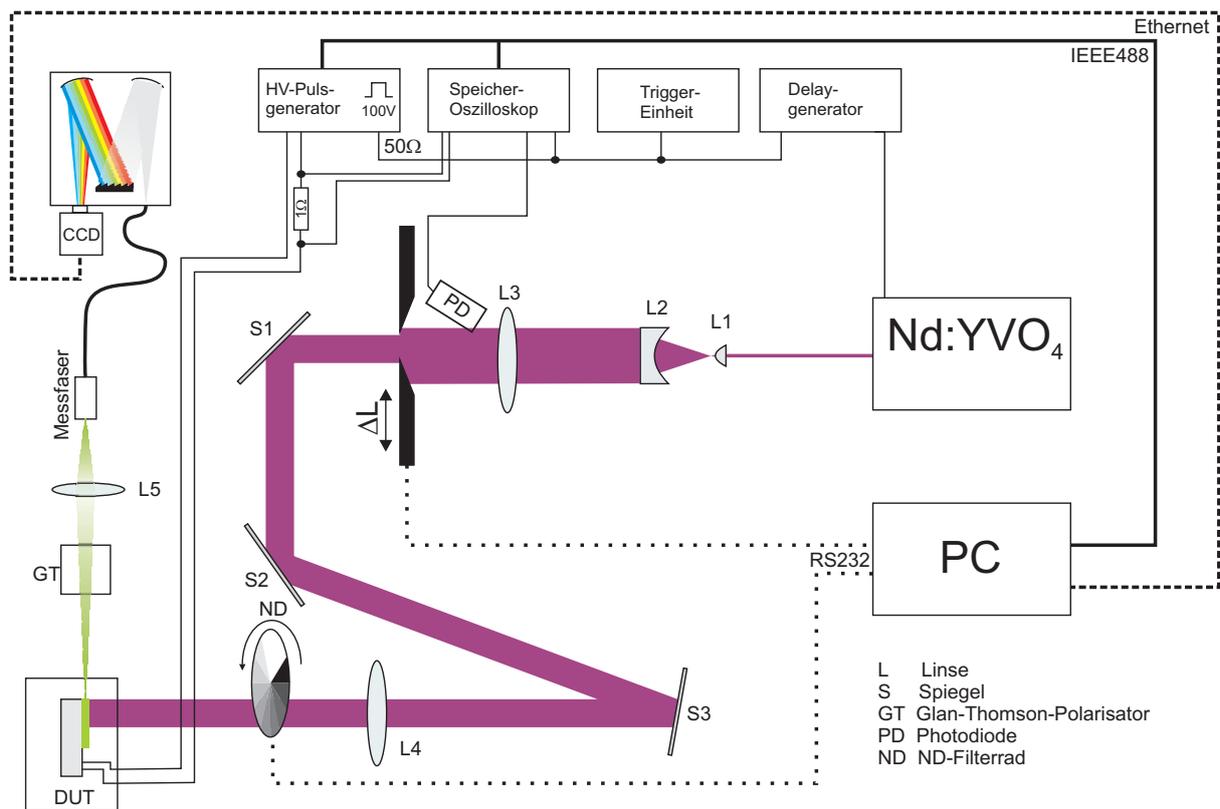


Bild 3.4.: Messaufbau der VSL-Untersuchungen.

Die Kantenemission der Probe wird nach Durchgang eines Glan-Thomson-Polarisationsfilters mit einer Sammellinse auf die Messfaser des Detektors fokussiert. Dieser besteht aus einem Spektrographen (Triax 320, Fa. Jobin Yvon) und einer CCD-Kamera (CCD 4000, Fa. Jobin Yvon). Zur Unterdrückung von Eigenrauschen wird die CCD-Kamera mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Für das Gelingen von VSL-Untersuchungen an Wellenleiterstrukturen mit organischen Dünnschichten sind drei Faktoren entscheidend. Eine hohe Repetitionsrate des Anregungslasers für ein hohes Messsignal, eine Probenhalterung in inerter Umgebung und ein hoch empfindliches Detektionssystem. Diese drei Aspekte werden im vorliegenden Aufbau bedient. Somit sind sehr kurze Messzyklen im Bereich von Sekunden gewährleistet, wodurch Degradationseffekte während der Messung minimiert werden.

Ein LABVIEW®-Steuerungsprogramm ist für den Ablauf der Messungen verantwortlich. Der Benutzer gibt die Anzahl der Messzyklen und die Schrittweite der Blende vor. Ein Messzyklus beinhaltet die Aufnahme des Kantenspektrums und das anschließende Verfahren der Blende. In der Regel besteht eine Messung aus ca. 25 Messzyklen, deren Spektren in eine Datei geschrieben werden.

In einem weiteren Programm wird diese Datei eingelesen und ausgewertet. Die Kantenspektren $I(\lambda)$ werden hier im gemessenen Wellenlängenbereich in $I(L)$ -Kurven konvertiert und entsprechend der mathematischen Gesetzmäßigkeiten mit Hilfe eines Levenberg-Marquardt-Algorithmus angefügt. Anschließend werden die $g(\lambda)$ - bzw. $\alpha(\lambda)$ -Verläufe gespeichert.

Gültigkeit der Messmethode

Ändert sich die Länge des Anregungsstriches um das Weginkrement dL , so ändert sich die Intensität an der Kante des Wellenleiters um dI . Man kann demnach schreiben:

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

$g(\lambda)$ ist hierbei der Gewinnkoeffizient der Struktur und $I_{sp}(\lambda)$ der spontan emittierte Intensitätsanteil innerhalb des Weginkrementes dL . Die Lösung dieser Differentialgleichung führt auf den Zusammenhang:

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

Aus dieser Gleichung lassen sich allgemein drei verschiedene Formen der $I(L)$ -Kurven ableiten. Für hohe optische Gewinne ergibt sich ein exponentieller Anstieg der Intensität, ähnlich dem eines Verstärkers. Für einen transparenten Wellenleiter bietet sich ein linearer Zusammenhang zwischen $I(\lambda)$ und L . Es erfolgt also eine Aufsummierung der spontan emittierten Intensitätsanteile. Ist der Gewinn negativ, so handelt es sich um Wellenleiterabsorption oder Wellenleiterverlust. An der Stelle von $-g(\lambda)$ schreibt man hier den Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$. Die entsprechende Kurve zeigt einen sublinearen Verlauf (vgl. Bild 3.5). Somit lassen sich aus Messungen mit der VSL-Methode sowohl der optische Gewinn als auch die Absorption des Wellenleiters bestimmen.

Streng genommen gilt Gl. 3.2 jedoch nur für den eindimensionalen Fall, wie er beispielsweise in einer Glasfaser vorliegt. In einem planaren Wellenleiter hingegen liegt ein zweidimensionales Problem vor. Das Licht kann sich in der Filmebene (x,z -Ebene) uneingeschränkt ausbreiten. Betrachtet man die Geometrie der VSL-Anordnung, so ist Gl. 3.2 in erster Näherung nur für hohe Verstärkungen gültig, da jene Intensitätsanteile, welche den angeregten Bereich durchlaufen, die Kantenemission dominieren. Das Szenario ist also ähnlich dem einer Gewinn geführten Struktur.

Folgende Kriterien müssen bei der VSL-Messung erfüllt sein:

- Materialparameter $g(\lambda)$ unabhängig von z ,

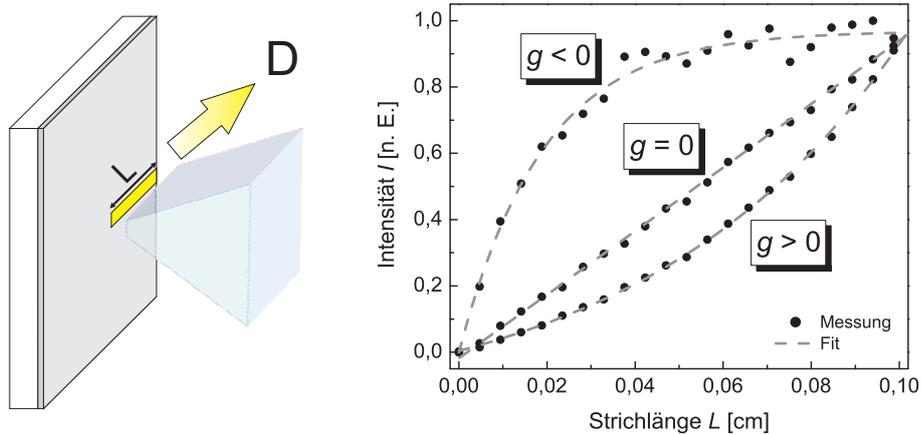


Bild 3.5.: Verlauf der an der Probenkante vom Detektor (D) gemessenen Intensität über der Länge des Anregungsbereiches für verschiedene Vorzeichen von g .

- Anregungsdichte unabhängig von z ,
- Einkoppleffizienz des Detektors unabhängig von z ,

andernfalls muss das mathematische Modell entsprechend angepasst werden [69].

Erst genanntes ist in homogenen Strukturen bei niedrigen optischen Gewinnen erfüllt. Bei hohen Gewinnen kommt es zur Gewinnsättigung, da die Intensität im Wellenleiter derart zunimmt, dass die endliche Population angeregter Zustände die Verstärkung nicht aufrechterhalten kann. Um solche Effekte zu vermeiden, wird bei der Messung die maximale Strichlänge abhängig vom Gewinn reduziert. Als Faustregel gilt in etwa $gL < 4$ [70]. Infolgedessen reduziert sich die Intensität der Mode und Sättigungseffekte werden vermieden.

Eine konstante Anregungsdichte wird mit einem geeigneten optischen Aufbau gewährleistet. Um einen möglichst konstanten Bereich des Pumplaserprofils auszuwählen, wird nach der Strahlaufweitung nur ein geringer Teil des Strahlprofils genutzt. Besondere Aufmerksamkeit gilt der Vermeidung von Beugungseffekten an den optischen Elementen. Mit sorgfältiger Justage können derartige Effekte hinreichend minimiert werden. Die Überprüfung des Streifenprofils zeigte keine erkennbaren Interferenzmuster auf der Probe. Bild 3.6 zeigt die Pumpleistung des Laser in Abhängigkeit von der Streifenlänge. Der lineare Anstieg spiegelt die über z konstante Pumpleistungsdichte wider. Bei einer Wiederholfrequenz von 1 kHz ergibt sich aufgrund der Strahlformung eine maximale Pulsenergie von $1,1 \mu\text{J}$ und somit eine maximale Energiedichte im Bereich von etwa $1500 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

Eine entscheidende Fragestellung ist die nach einer konstanten Einkopplung des an der Kante abgestrahlten Signals in den Detektor. Hierbei müssen mehrere Aspekte Beachtung finden.

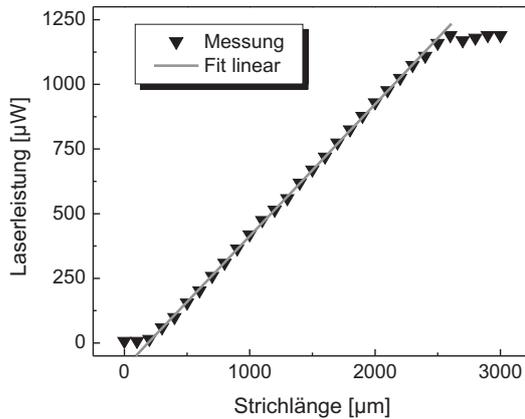


Bild 3.6.: Gemessene Laserleistung an der Probenposition in Abhängigkeit von der Strichlänge.

Zunächst sollten zwei grundlegende Kriterien erfüllt werden. Zum einen muss der Fokus der Detektoranordnung auf der Probenkante liegen. Zum anderen muss diese Kante frei von Unregelmäßigkeiten sein. Schon minimale Unregelmäßigkeiten können hierbei zu stark gestörten spektralen Verläufen führen. Aus diesem Grund ist das *frische Brechen* (zur Erzeugung der Messkante) des Substrates direkt vor der Messung entscheidend. Beide Effekte können zu verfälschten Gewinn- oder Absorptionsspektren führen und müssen daher ausgeschlossen werden.

Für kleine Gewinne oder gar Verluste (Absorption) stellt sich jedoch grundsätzlich die Frage nach der Gültigkeit von Gl. 3.2. Die einzelnen Elemente dL geben ihre Intensität in alle Richtungen der Ausbreitungsebene ab. Auf Grund der fehlenden optischen Verstärkung im Bereich des Anregungsstreifens ändert sich der vom Detektor aufgenommene Anteil der im Segment dL abgestrahlten Leistung. Nach Bild 3.7 kann die Einkoppeleffizienz $\rho(L)$ wie folgt angegeben werden:

$$\rho(L) = \frac{1}{2\pi} \varphi(L) \quad \text{mit} \quad \varphi(L) = \arctan \frac{D/2}{x+L}. \quad (3.3)$$

Gl. 3.2 behält nur für eine konstante Einkoppeleffizienz und somit nur für konstante Winkel

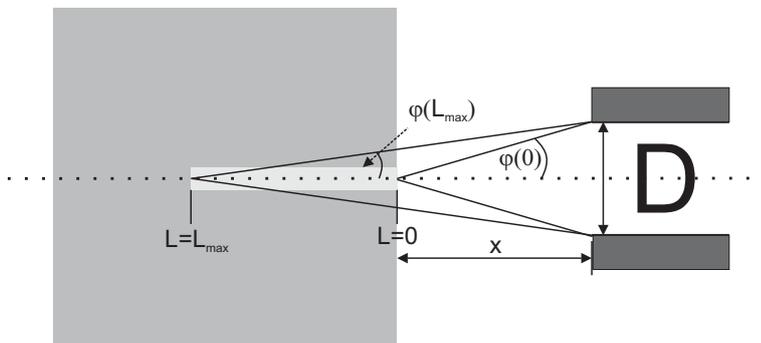


Bild 3.7.: Skizze der Probe-Detektor-Geometrie. Die Parameter des verwendeten Aufbaus betragen $D=10$ mm, $x=80$ mm und $L_{max}=2,5$ mm.

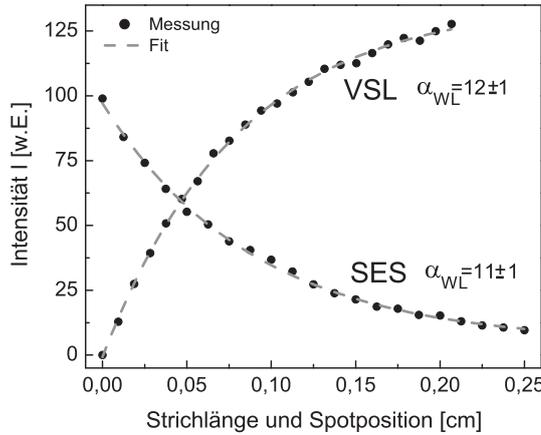


Bild 3.8.: Vergleich zwischen SES- und VSL-Methode am identischen Ort auf der Probe, bestehend aus einem Si/SiO₂-Substrat mit 180 nm Alq₃ bei $\lambda = 500$ nm.

$\varphi(L)$ ihre Gültigkeit. Für kleine Winkel lässt sich die maximale Variation des Detektorwinkels zu

$$\Delta\varphi = \varphi(0) - \varphi(L_{max}) = \frac{D}{2} \frac{L_{max}}{x(x + L_{max})} \quad (3.4)$$

angeben.

Erfolgt die Messung der Spektren direkt an der Probenkante ($L \gg x$), z.B. mittels eines Mikroskopobjektivs oder einer Faser, so ist eine möglichst kleine Numerische Apertur notwendig.

Im gezeigten Aufbau wird das Kantenspektrum in größerem Abstand gemessen ($L \ll x$). In diesem Fall nimmt die Änderung $\Delta\varphi$ mit $1/x^2$ über dem Abstand x ab. Für den hier verwendeten Aufbau ergibt sich so eine maximale Variation von $\Delta\varphi < 5\%$. Somit ist der mathematische Zusammenhang aus Gl. 3.2 für die Extraktion der Wellenleiterabsorption gültig, da die Änderung der Einkoppeleffizienz vernachlässigt werden kann.

Zur messtechnischen Verifikation dieser These sollen nach [69, 71] zwei Anhaltspunkte geprüft werden:

Zum einen der Vergleich der VSL-Messung mit einer Messung nach der SES-Methode (engl.: **Shifting Excitation Spot Method**) [72, 73], bei der das Kantenspektrum in Abhängigkeit von der Position eines Anregungspunktes untersucht wird. Gelten die oben genannten Bedingungen, folgt der Intensitätsverlauf dem Lambert-Beer'schen Gesetz. Aufgrund des Messkonzeptes kann hierbei pumpleistungsunabhängig ausschließlich der modale Verlust des Wellenleiter gemessen werden. Somit lassen sich fälschliche Gewinne aus VSL-Untersuchungen, resultierend aus möglichen Abweichungen von den o.g. Bedingungen, entdecken. Des Weiteren gilt der Vergleich von VSL und SES als Kriterium für die Gültigkeit o.g. Bedingungen.

Bild 3.8 zeigt die $I(L)$ -Kurven beider Messmethoden gemessen an der identischen Stelle einer Wellenleiterprobe. Die Fitparameter beider Kurven zeigen eine sehr gute Übereinstimmung im Rahmen der Messungenauigkeit.

Das zweite Kriterium ist die pumpleistungsabhängige Entwicklung der $I(L)$ -Kurven für geringe Pumpleistungen. Hierbei müssen die Messkurven gegen den Wellenleiterverlust konvergieren. Das sichere Auffinden eines solchen Szenarios deutet auf eine Erfüllung der Messbedingungen hin. Bei den gesamten Gewinnmessungen in Kap. 4 konnte ein solches Verhalten stets nachgewiesen werden.

Bestimmung der Materialkoeffizienten $g(\lambda)$ und $\alpha(\lambda)$ mit der VSL-Methode

Durch die Verwendung einer CCD-Kamera als Detektor werden bei den VSL-Untersuchungen für jede Wegstrecke L ganze Spektren $I(\lambda)$ aufgenommen. Damit lassen sich anschließend auch die gesuchten Wellenleiterkoeffizienten $g(\lambda)$ bzw. $\alpha(\lambda)$ spektral ermitteln. Der Messbereich liegt bei etwa $0\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ für beide Parameter. Innerhalb dieses Messbereichs werden die maximalen Strichlängen zu höheren Werten von Gewinn und Absorption hin verringert, die Messpunkte dem entsprechend an der Probenkante verdichtet. Bei Gewinnmessungen wird auf diese Weise der unerwünschte Effekt der Gewinnsättigung umgangen.

Absorptionsmessungen zeigen bei hohen Werten von α einen allzu starken Intensitätsabfall bei zunehmenden L . Aus diesem Grund ist es sinnvoll einen kürzeren Strich mit kleinerem ΔL abzutasten.

Sind die Brechungsindizes n_j der Wellenleiterstruktur bekannt, kann aus den Wellenleiteruntersuchungen auf die Materialparameter $g_{Mat}(\lambda)$ bzw. $\alpha_{Mat}(\lambda)$ geschlossen werden. Für derartige Vorhaben sollte eine möglichst einfache Struktur gewählt werden. Dies sind TE_0 -Strukturen mit optimierten Füllfaktoren.

Untersuchung des Materialgewinns

Zur Bestimmung der Parameter der stimulierten Vorgänge, z.B. der optische Gewinn $g_{Mat}(\lambda)$ und der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission $\sigma_{st}(\lambda)$, empfehlen sich TE_0 -Strukturen, deren TM_0 -Mode gar nicht oder nur nahe der *cut-off*-Wellenlänge ausbreitungsfähig ist. Auf diese Weise soll eine mögliche Konkurrenz der beiden Moden um die angeregten Zustände zugunsten der TE_0 -Mode ausfallen. Es sei an dieser Stelle noch einmal angemerkt, dass die Detektion von TM -Moden messtechnisch unterdrückt wird.

Der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission, der für die Abschätzung des elektrischen Betriebs organischer Laser eine bedeutende Rolle spielt, lässt sich mit Hilfe der berechneten Füllfaktoren $\Gamma_j(\lambda)$ und der eingestrahnten Pumpintensität aus den Gewinnspektren

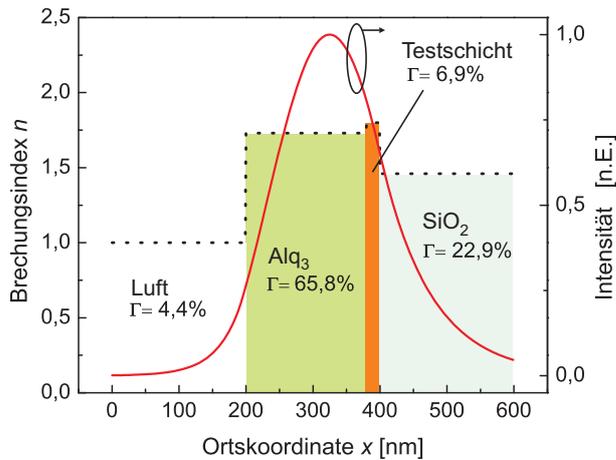


Bild 3.9.: Querschnitt einer Teststruktur mit einer fiktiven Testschicht ($n = 1,8$). Weiterhin ist die modale Intensitätsverteilung mit den entsprechenden Füllfaktoren gezeigt ($\lambda = 550$ nm).

ermitteln. Da das Kanten emittierte Spektrum der Eigenemission des untersuchten Emitters unterliegt, ist die spektrale Information auf diesen Bereich begrenzt.

Untersuchung der Materialabsorption

Bei der Untersuchung der Materialabsorption ist eine Modenkonkurrenz aufgrund der rein statistischen Natur spontaner Prozesse nicht zu erwarten. Weiterhin wird eine Kopplung zwischen TE- und TM-Moden ausgeschlossen. Somit gelten keine besonderen Voraussetzungen an den Entwurf einer Teststruktur, außer dem Unterbinden höherer TE-Moden. Da die TM-Moden messtechnisch nicht relevant sind, sollen derartige Strukturen im Folgenden als *einmodig* bezeichnet werden.

Aus VSL-Messungen lassen sich neben den Informationen der Emitterabsorption auch die Werte anderer Materialien im Wellenleiter ermitteln, wenn die Absorption des Emitters bekannt ist. Auf diesem Konzept basiert ein Großteil der Untersuchungen in dieser Arbeit und liefert so einen Zugang zu niedrigen Materialabsorptionen, die über herkömmliche Transmissionsmessungen an dünnen Schichten nicht zugänglich sind.

Das Schema einer solchen Teststruktur, bestehend aus Emitter, Testschicht und Substrat, wird in Bild 3.9 dargestellt. Im Gegensatz zur Messung des optischen Gewinns lässt sich hierbei die Absorption der Testschicht in einem Spektralbereich untersuchen, der durch den Emitter frei wählbar ist. Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit konzentrieren sich auf den rot-grünen Bereich des sichtbaren Spektrums zwischen 480 und 720 nm. In diesem Bereich ist die Aussicht des spektralen Überlapps von minimaler Absorption durch Kontakte, organische Schichten und angeregte Zustände mit den hohen stimulierten Wirkungsquerschnitten organischer Emitter am größten (vgl. folgende Kapitel).

Aufgrund der geringen Eigenabsorption, der hervorragenden Filmqualität und der spektral breiten Photolumineszenz im gewünschten Spektralbereich fiel die Wahl des Emitters auf das

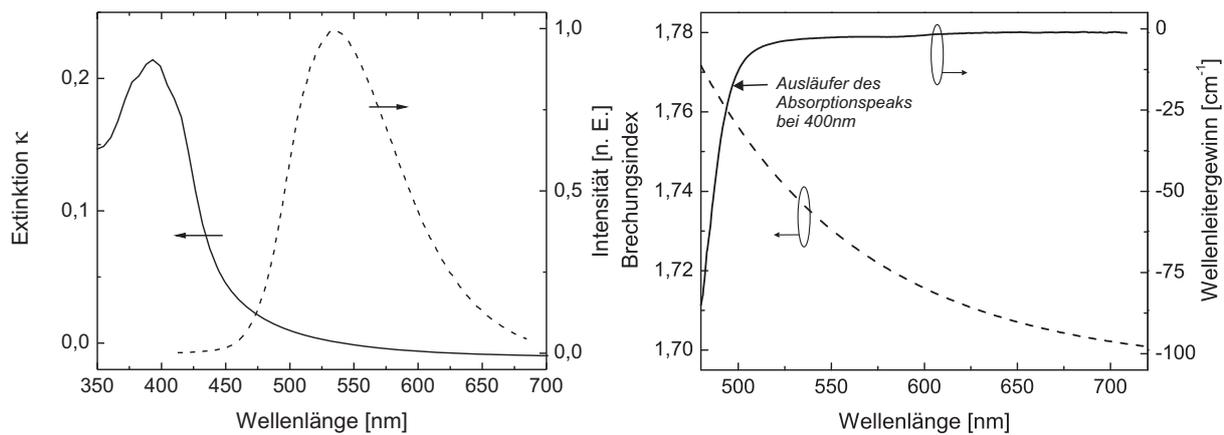


Bild 3.10.: Eigenschaften des Emittersmaterials Alq_3 ; a) Photolumineszenz und Absorption; b) Brechungsindex und Wellenleitergewinn einer einfachen Struktur aus Substrat und Emitterschicht ($\Gamma(\lambda) \approx 70\%$).

Aluminium-Chelat Alq_3 . Ein weiterer Vorteil von Alq_3 besteht darin, selbst keine stimulierte Emission zu zeigen [74]. Hierdurch kann eine hohe Anregungsdichte und damit verbunden ein hohes Messsignal (ohne an dieser Stelle störende stimulierte Effekte, wie z.B. spektrale Einschnürung) erreicht werden. Bild 3.10 stellt die wichtigsten spektralen Eigenschaften dar.

Mit Hilfe der Emission von Alq_3 lässt sich der gesamte o.g. Spektralbereich abdecken. In weiten Bereichen zeigt eine einfache Wellenleiterstruktur aus Substrat und Alq_3 -Schicht nur geringste Wellenleiterverluste im Bereich weniger 1 cm^{-1} . Dies ist selbst für intrinsische Materialien ein niedriger Wert [67, 75], wie er z.B. aus Streueffekten herrühren kann. Der zur Verfügung stehende Spektralbereich wird zu kurzen Wellenlängen durch den Ausläufer der Materialabsorption im Alq_3 und zu langen Wellenlängen durch das PL-Spektrum von Alq_3 limitiert. Zuletzt sei hier anzumerken, dass dünne Alq_3 -Schichten unter optischer Anregung eine hohe Stabilität zeigen, die weit über die Dauer der Messungen hinausgeht. Des Weiteren konnte kein störender Einfluss durch Kristallisation beobachtet werden.

In Bild 3.9 ist das Design einer einfachen Teststruktur dargestellt. Die Aufteilung der Intensitätsanteile lässt sich spektral berechnen und führt über $\alpha_{\text{Mat}}(\lambda) \approx \Gamma(\lambda)\alpha_{\text{WL}}(\lambda)$ zum gesuchten Parameter. Das Design der Teststruktur erfolgt unter Beachtung des Messbereichs von maximal etwa 100 cm^{-1} . Da nur ein kleiner Teil einer Probe für eine Messung verwendet wird und die Messzeit gering ist, werden mehrere Messungen an unterschiedlichen Orten auf der Probe durchgeführt. Die Abweichung der spektralen Verläufe $\alpha_{\text{WL}}(\lambda)$ liegen in der Regel unter 10 % des Messwertes. Die hohe Genauigkeit der Messung kann durch arithmetische Mittelung über mehrere Messungen weiter erhöht werden. Darüber hinaus wird zur Sicher-

stellung einer fehlerfreien Messung jeweils eine Referenzstruktur ohne Testschicht bei der Probenherstellung mitgeführt und später vergleichsweise untersucht.

Einfluss von *cut-off*-Moden auf VSL-Messungen

Beim Untersuchen von Wellenleiterstrukturen in denen sich mehrere Moden ausbreiten können (vgl. Kap. 6 und 7) sind in den jeweiligen Kantenspektren *cut-off*-Moden zu beobachten. Hierbei überstreicht der untersuchte Spektralbereich die *cut-off*-Wellenlängen λ_c der nächst höheren TE-Moden. Im Spektrum sind solche Bereiche durch überlagerte Intensitätsanteile der *cut-off*-Moden (siehe Bild 3.11) gekennzeichnet. Der Einfluss der *cut-off*-Moden erstreckt sich spektral in der Regel über ca. 10-20 nm um λ_c und ist um so deutlicher, je höher die Wellenleiterverluste der zu untersuchenden Mode sind.

Zu kurzen Wellenlängen hin steigt der Wellenleiterverlust α_{WL} der *cut-off*-Moden meist stark an, da der Wellenleiter nicht für diese Mode optimiert ist. Ihr Intensitätsanteil ist also vernachlässigbar. Bei $\lambda \approx \lambda_c$ dringt die Mode extrem tief in das Substrat ein, was aufgrund der verringerten Füllfaktoren in den verlustbehafteten Schichten zu einer drastischen Abnahme von α_{WL} führt (vgl. auch Bild 7.4a). Nähert man sich weiter der *cut-off*-Wellenlänge, so nimmt der räumlichen Überlapp mit dem Licht erzeugendem Bereich drastisch ab und die *cut-off*-Mode verschwindet wieder aus den Kantenspektren. Unterstützt wird dies durch steigende modale Verluste wegen des Eindringens der Mode in die Silizium-Schicht unterhalb des Oxids.

Innerhalb dieses Übergangsbereiches sind zum Teil jedoch deutliche Intensitätsanteile erkennbar und führen spektral begrenzt zu verfälschten Messergebnissen bei den VSL-Untersuchungen. Die Intensitätsanteile der *cut-off*-Moden treten vor allem zu Beginn, also in Kantennähe, der VSL-Messung auf. Sie nehmen jedoch mit höherem Kantenabstand schnell ab, da die Wellenleiterstrukturen auf die zu untersuchende Mode optimiert ist und somit allgemein geringere Wellenleiterverluste aufweist. Hierdurch werden die $I(L)$ -Kurven bei kurzen Strichlängen etwas aufgewölbt, was zu veränderten Absorptionswerten führt, die durch eine verstärkte Krümmung der $I(L)$ -Kurven überschätzt werden.

Bei sehr hohen Wellenleiterverlusten der zu untersuchenden Mode kann zum Teil auch das entgegengesetzte Verhalten beobachtet werden. Hier führen *cut-off*-Moden vor allem im hinteren Bereich des Anregungsstriches zu erhöhten Intensitätsanteilen, was die Krümmung der $I(L)$ -Kurven abschwächt und somit niedrigere Wellenleiterverluste vortäuscht.

Betrachtet man das Szenario der TE₂-Struktur aus Kap. 7 (Bild 3.11) so lässt sich deutlich der Einfluss des TE₃-*cut-offs* bei ca. 560 nm in Form eines Intensitätspeaks ausmachen

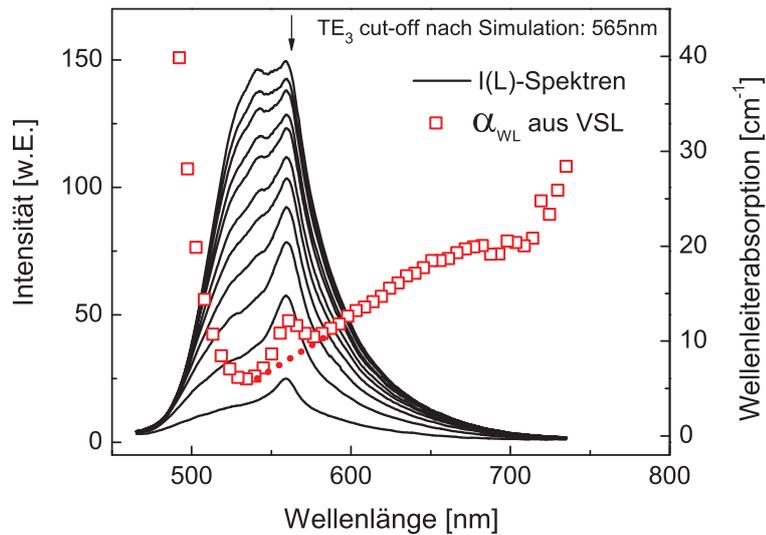


Bild 3.11.: I(L)-Spektren einer VSL-Messung der TE₂-Struktur aus Kap. 7 mit daraus abgeleiteter Wellenleiterabsorption.

(dargestellt sind hier die aufsteigenden Kantenspektren im Abstand von etwa 200 μm Strichlänge). Gleichzeitig steigt der aus diesen Spektren ermittelte Wellenleiterverlust von 8 auf über 12 cm^{-1} (bei $\lambda = 560 \text{ nm}$) an. Somit liegt hier ein Messfehler, verursacht von der *cut-off*-Mode, von 50 % vor. Laut Simulation liegt λ_{TE_3} bei etwa 565 nm, was zeigt, wie gut die gemessenen Daten mittels der Simulation beschrieben werden können. Die gepunktete Linie deutet den Verlauf der tatsächlichen Wellenleiterverluste der TE₂-Mode an.

3.4.2. Weitere Messverfahren

Transmissionsmessplatz

Zur Bestimmung der Absorptionsspektren dünner Schichten steht ein Transmissionsmessplatz zur Verfügung. Als Weißlichtquelle dient eine kombinierte Deuterium-Halogenlampe, welche Licht im Spektralbereich zwischen 190 und 780 nm zur Verfügung stellt. Das weiße Licht gelangt durch die Probe auf das Ende der Messfaser eines CCD-Zeilenspektrometers (Fa. Tec5). Der Vergleich der transmittierten Spektren von Probe und Referenz führt über das Lambert-Beer'sche-Gesetz $I(\lambda) = I_0(\lambda)\exp[-\alpha_{\text{Mat}}(\lambda)d]$ zur Materialabsorption.

Aufgrund der begrenzten Messdynamik, einer geringeren Wechselwirkungslänge (Schichtdicke d) und unvermeidlicher Reflexionsverluste ist der Messbereich nach unten für dünne Schichten (ca. 100 nm) auf Materialabsorptionen von 10^3 - 10^4 cm^{-1} limitiert. Dickere Schichten können diese Grenze nach unten verschieben, sind aber nicht praktikabel herstellbar. Zudem verfälschen bei dickeren Schichten Interferenzeffekte die Messungen.

Gegenüber VSL-Untersuchungen ist diese Messmethode demnach etwa vier Größenordnungen unempfindlicher, bietet jedoch die Möglichkeit eines spektral breiten Überblicks über die Absorptionspeaks der Materialien. Bei Messungen in Lösung mittels einer Küvette lässt sich die Sensitivität durch die Küvettengeometrie nahezu beliebig steigern. Daraus ergibt sich eine gute Methode zur Voruntersuchung dotierter Materialien. Hierbei ist zu beachten, dass die Lösungsmittelspektren in der Regel durch die Polarität des verwendeten Lösungsmittels gegenüber Festkörpermessungen spektral verschoben sind (Solvation Effect [31]).

Photolumineszenzmessplatz

Für die Messungen der Photolumineszenz steht ein entsprechender Messplatz mit UV-Anregungslaser (HeCd, Fa. KIMMON KOHA) und CCD-Kamera (Jobin Yvon, Symphony CCD 3000) mit vorgeschaltetem Spektrographen zur Verfügung. Die Anregungswellenlänge beträgt 325 nm bei maximaler Anregungsleistung von 20 mW. Zur Vermeidung von Degradationseffekten werden die Proben im Hochvakuum gehalten. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, die Proben temperatur mittels eines Kryostaten auf etwa 30 K abzusenkten.

Messplatz für elektrische Hochanregung

Eigens für die Experimente unter elektrischer Hochanregung wurde ein Kennlinienmessplatz aufgebaut. Als Spannungsquelle dient ein Pulsgenerator (max. 100 V und 2 A, Agilent A114A). Die Strom-Spannungs-Kennlinie wird PC-gesteuert (LABVIEW®) von einem Oszilloskop (Tektronix 803A) eingelesen. Wahlweise kann ein separater Spitzenmessplatz oder die VSL-Messbox angesteuert werden.

Am Spitzenmessplatz kann gleichzeitig die Lichtleistung und das Spektrum gemessen werden (für OLED-Untersuchungen). Letztere können auch zeitaufgelöst durchgeführt werden, wofür eine Streak-Kamera (Hamamatsu, C4334) verwendet wird.

Zur Untersuchung der Polaronabsorption (vgl. Kap. 7) werden der elektrische Anregungspuls und der optische Puls des Pumpasers synchronisiert. Durch einen weiteren Signalgenerator in der Signalschleife können die elektrischen und optischen Pulse zeitlich gegeneinander verschoben werden. Die exakte zeitliche Position beider Pulse wird hierbei mittels einer schnellen Photodiode (Alphalas, UPD-200-UD) kontrolliert.

4. Optischer Gewinn in organischen Gast-Wirt-Systemen

Die nachfolgenden Kapitel werden sich mit den optischen Verlusten verschiedener funktionaler Schichten beschäftigen. Zuvor wird jedoch in diesem vierten Kapitel als Kontrapunkt der optische Gewinn in organischen Materialien behandelt.

Die Untersuchungen konzentrieren sich dabei auf so genannte Gast-Wirt-Systeme (kurz: GWS), in denen eine geeignete Donator-Matrix mit hocheffizienten Laserfarbstoffen dotiert wird. In solchen Systemen findet bei Anregung der Donator-Matrix unter bestimmten Voraussetzungen ein Energiertransfer auf den Akzeptor statt.

Der kaskadierte Energiefluss im Anregungsprozess führt zu sehr großen Stokes-Shifts in der Emission von mehreren hundert Nanometern [76, 77], wodurch das GWS für das eigens emittierte Licht transparent wird. Materialabsorptionen im Bereich weniger 1 cm^{-1} im spektralen Emissionsbereich werden auf diese Weise möglich [76, 78]. Des Weiteren können Wirtsmaterialien mit optimalen elektrischen Eigenschaften ausgewählt werden, ohne gleichzeitig eine hohe Effizienz der Fluoreszenz zu fordern. In OLEDs ist auf diese Weise eine deutliche Erhöhung der Quantenausbeute erreicht worden [79].

Grundlage des Energieübertrags zwischen Donator und Akzeptor ist dabei der Förster-Transfer, ein direkter und strahlungsloser Energieübertrag auf das Farbstoffmolekül via Dipol-Dipol-Wechselwirkung (s.a. Kap. 2.1.2).

Die folgenden Untersuchungen behandeln GWS sowohl auf Basis kleiner Moleküle als auch auf Basis von Polymeren. Dabei steht vor allem das Verhalten des optischen Gewinns bei unterschiedlichen Dotierkonzentrationen und Anregungsenergien im Vordergrund. Die Ergebnisse sollen Aufschluss über die minimal notwendige Exzitonendichte für positiven Nettogewinn, also $g_{WL} > 0$, im aktiven Material geben. Besonderes Augenmerk liegt auf dem Einfluss der Farbstoffkonzentration C , da diese einen bedeutenden Parameter im Energiefluss darstellt.

4.1. Niedermolekulare Gast-Wirt-Systeme

4.1.1. Alq₃:DCM2

Zunächst wird die optische Verstärkung eines der bekanntesten GWS aus dem Bereich der organischen Laser und Leuchtdioden untersucht. Seit Beginn der OLED-Entwicklung spielt das Aluminium-Chelat Alq₃ eine bedeutende Rolle, das sowohl als Elektronentransporter, als auch als grüner Emittor Anwendung findet [11, 48]. Darüber hinaus eignet es sich hervorragend als aktive Wirtsmatrix für orange-rote Farbstoffe, wie eben DCM2. Dieser Farbstoff aus der Klasse der Cyanine findet vor allem Verwendung in Flüssigfarbstofflasern [80]. Eine Quanteneffizienz (kurz: QE) von nahezu 100 % und ein Abstimmbereich von über 100 nm im roten Spektralbereich machen die Attraktivität dieses Farbstoffes aus [34, 81].

Alq₃ selbst (QE ≈ 32 % [82]) zeigt keine stimulierte Emission, ist also für die Verwendung in organischen Lasern in reiner Form ungeeignet [74]. Auch der Laserfarbstoff DCM2 weist innerhalb einer Dünnschicht keine stimulierte Emission auf, was auf eine starke Aggregation der Farbstoff-Moleküle zurückgeführt werden kann, die über die Bildung von z.B. Dimeren neue nicht-strahlende Abregungspfade hervorruft. Die meisten Dimere besitzen Absorptionsbanden, die in den Emissionsbereich der entsprechenden Monomere hineinreichen. Dies führt zu Auslöschungsmechanismen, die weithin als Konzentrationsquenching bezeichnet werden [80].

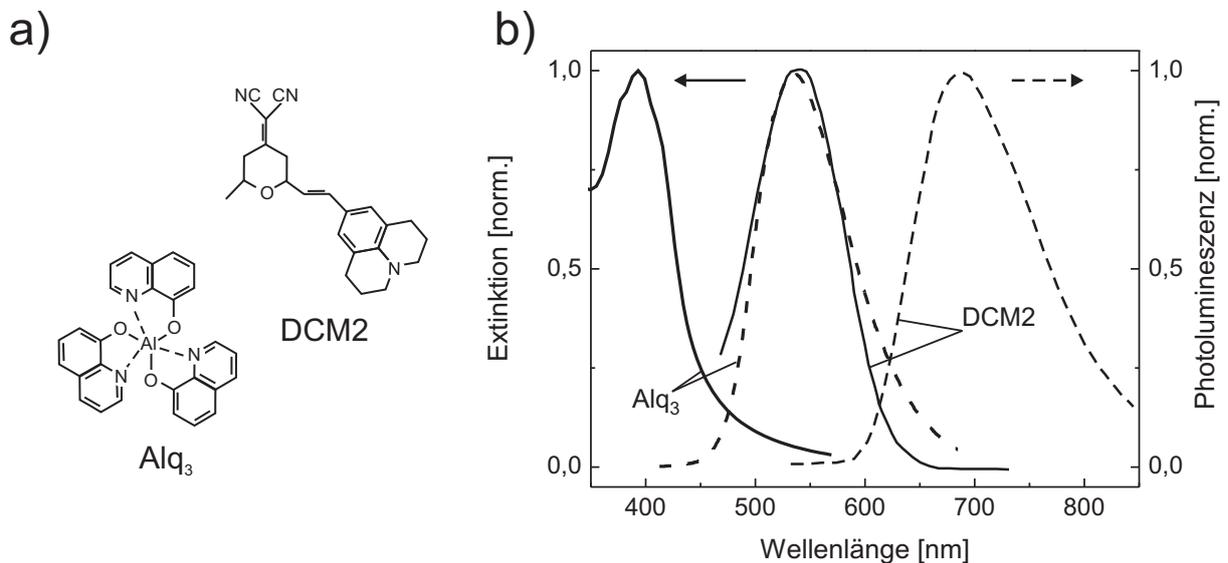


Bild 4.1.: Alq₃ und DCM2: a) Molekülstrukturen und b) Absorptions- und Photolumineszenzspektren.

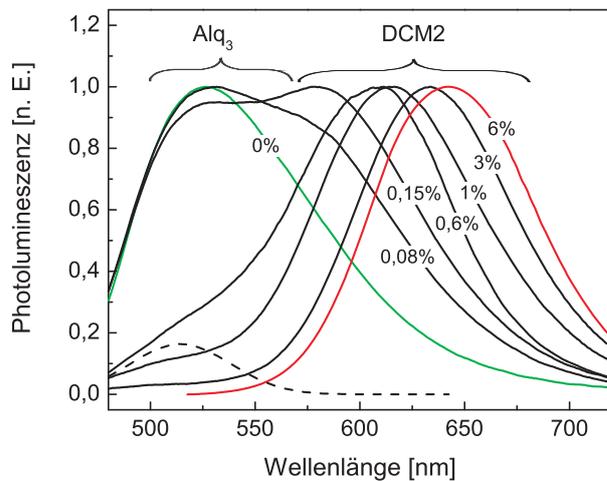


Bild 4.2.:
Photolumineszenzspektren von Alq₃:DCM2 für verschiedene Dotierkonzentrationen. Der gestrichelte Graph zeigt den Alq₃-Fluoreszenzanteil bei $C = 0,6 \%$.

Durch Einbringen von wenigen Masseprozent DCM2 in eine feste Matrix aus Alq₃-Molekülen entsteht jedoch ein sehr effizientes GWS mit niedrigen Energieschwellen für stimulierte Emission [34]. Aufgrund dessen gehört es zu den ersten organischen GWS in dem Laseraktivität nachgewiesen werden konnte [76]. Hohe Energie-Transferraten vom Alq₃ auf den Farbstoff verhindern eine nichtstrahlende Abregung der Alq₃-Exzitonen. Darüber hinaus unterbindet die starke Verdünnung die Aggregation der DCM2-Moleküle [77, 83, 84].

Verantwortlich für das effiziente Zusammenspiel von Gast- und Wirtmolekülen ist ein großer Überlapp der entsprechenden Absorptions- und Emissionsspektren (vgl. Bild 4.1b), was bei Alq₃:DCM2 einen Försterradius von 39 Å zur Folge hat [34]. Dies gewährleistet hohe Transferraten der Pumpenergie von Alq₃ zu DCM2. Weiterhin ist die Absorption von Alq₃ im Spektralbereich oberhalb $\lambda = 520 \text{ nm}$ vernachlässigbar. Im Zusammenwirken mit einer optimalen Filmbildung führt dies zu Wellenleiterverlusten von etwa 1 cm^{-1} (vgl. auch Bild 3.10b), so dass schon ein geringer optischer Gewinn zur Nettoverstärkung führen kann.

Bild 4.2 zeigt die Photolumineszenzspektren von Alq₃:DCM2-Dünnschichten bei verschiedenen Dotierkonzentrationen. Hierbei sind vor allem zwei Phänomene zu beobachten:

Mit dem Hinzufügen des Farbstoffes kommt es zu einem Energietransfer von den angeregten Alq₃-Exzitonen auf die DCM2-Moleküle. Mit zunehmender Farbstoffkonzentration sinkt der mittlere Abstand zwischen Donator und Akzeptor und die Wahrscheinlichkeit eines Förster-Energietransfers steigt stark an, was an einer Abnahme der Alq₃-Emission bei höheren Dotierkonzentrationen zu beobachten ist. Während bei einer DCM2-Konzentration von 0,6 % etwa 2/3 der Alq₃-Exzitonen ihre Energie an DCM2-Moleküle abgeben, liegt deren Anteil um 3 % DCM2 schon bei etwa 98 %.

Ein weiterer Effekt, der in Bild 4.2 zu beobachten ist, ist eine Rotverschiebung der PL-Spektren mit zunehmender DCM2-Konzentration. Ursache hierfür ist der *Solid State Sol-*

vation Effect (kurz: SSSE), welcher eine Rückwirkung der Polarität der das emittierende Molekül umgebenden Matrix beschreibt. Die Polarität nimmt aufgrund der stark unterschiedlichen Dipolmomente von Alq₃ ($p = 5,5\text{D}$) und DCM2 ($p = 11\text{D}$) mit zunehmendem DCM2-Anteil stetig zu. Die DCM2-Moleküle reagieren auf diese veränderte Umgebung mit einer Verschiebung der Energieniveaus, was die spektrale Drift hervorruft [83–85].

Für die spätere quantitative Beschreibung der Vorgänge im GWS werden im Folgenden die Abstände zwischen Donator und Akzeptor ermittelt. Bei optischer Anregung einer Alq₃-Matrix besitzt diese in Abwesenheit von DCM2 eine Fluoreszenzlebensdauer τ_{sp} von etwa 13 ns [79], was gleichbedeutend ist mit einer Zerfallsrate des angeregten Zustandes von etwa $k = 1/\tau_{sp} \approx 7,7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Befindet sich ein DCM2-Molekül in der Nähe des Alq₃-Exzitons, so findet mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Energietransfer auf dieses Molekül statt, vorausgesetzt, der Abstand R_{DA} zwischen Donor und Akzeptor ist kleiner als der Försterradius R_0 .¹

Mit Hilfe von R_0 aus dem Überlappintegral (Gl. 2.3) kann ein effektiver Donator-Akzeptor-Abstand $R_{DA_{eff}}$ aus den PL-Spektren der dotierten Filme abgeleitet werden, die sich aus der Überlagerung der Einzelspektren ergeben. Betrachtet man in Bild 4.2b das Spektrum für 0,6 % DCM2 so beträgt der Alq₃-Anteil der Emission etwa 16 %. Unter Berücksichtigung der Quanteneffizienzen von Alq₃ und DCM2 lässt sich so erkennen, dass etwa 2/3 der Alq₃-Exzitonen ihre Energie auf ein DCM2-Molekül übertragen, die Transferrate also der doppelten Zerfallsrate eines angeregten Alq₃-Exzitons entspricht. In diesem Fall beträgt das Verhältnis von $R_0/R_{DA_{eff}}$ etwa 1,12. Demnach ist $R_{DA_{eff}} \approx 35 \text{ \AA}$.

Alternativ kann R_{DA} mit der vereinfachten Annahme einer kubischen Molekülanordnung und der Dotierkonzentration C abgeschätzt werden.² Daraus ergibt sich für $C = 0,6 \text{ \%}$ ein maximaler DA-Abstand von etwa 36 \AA .³ Der mittlere DA-Abstand beträgt demnach etwa 18 \AA , wodurch sich weitaus höhere Transferraten ergeben sollten. Der Anteil der Alq₃-Emission im Spektrum müsste demnach verschwinden, was jedoch nicht der Fall ist. Eine mögliche Erklärung wird in Ref. [83] gegeben, wo eine Erniedrigung des effektiven Försterradius mit einer inhomogenen Verteilung der Farbstoffmoleküle begründet wird.

Aufgrund der guten Übereinstimmung des aus den PL-Spektren der dotierten Filme gewonnenen effektiven Abstandes $R_{DA_{eff}}$ mit dem maximalen DA-Abstand aus obiger kubischer Betrachtung werden in den folgenden Berechnungen der Transferraten eben diese maximalen Donator-Akzeptor-Abstände herangezogen.

¹Streng genommen wird R_0 durch Exzitonendiffusion effektiv vergrößert und durch den SSSE verringert.

Beide Effekte sollen an dieser Stelle jedoch vernachlässigt werden.

²mit $\rho_{Alq_3} = 1,3 \text{ g/cm}^3$ und $M_{Alq_3} = 459 \text{ g/mol}$ [83], $M_{DCM2} = 355 \text{ g/mol}$

³Die Distanz zwischen benachbarten DCM2-Molekülen beträgt bei $C = 0,6 \text{ \%}$ ca. 42 \AA .

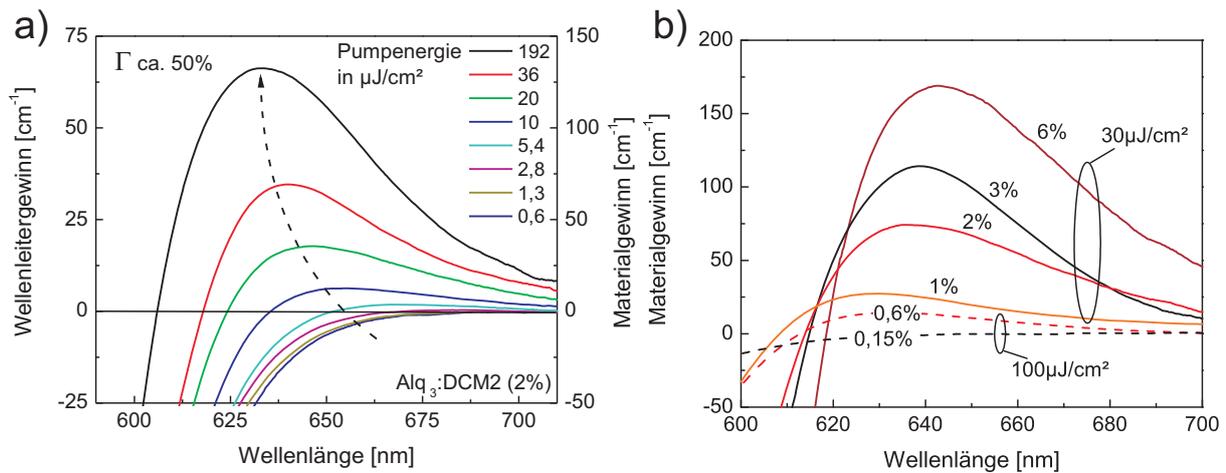


Bild 4.3.: Gewinnspektren von Alq₃:DCM2: a) für einen DCM2-Anteil von 2 % und unterschiedlichen Anregungsenergien, b) bei fester Anregungsenergie für verschiedene Dotierkonzentrationen.

Zur Untersuchung der optischen Verstärkung in Alq₃:DCM2 wird die VSL-Methode verwendet. Hierfür werden Dünnschichten von 150-180 nm Dicke mit variiertem Dotierkonzentration hergestellt. In diesen Wellenleiterstrukturen sind nur die TE- und TM-Grundmoden ausbreitungsfähig, von denen ausschließlich die TE₀-Mode betrachtet wird. Für diese ergeben sich aus den Materialparametern Füllfaktoren von $\Gamma \approx 50\%$.

Bild 4.3a zeigt die gemessenen Gewinnspektren des mit 2 % DCM2 dotierten Bauelementes für Anregungsenergiegedichten bis 192 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. Für niedrige Energiedichten ist deutlich die Konvergenz gegen das Absorptionsspektrum zu erkennen. Alle Spektren bei Anregungsenergien unterhalb 0,6 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ sind nicht unterscheidbar. Der Wellenleiterverlust im langwelligen Bereich liegt bei ca. 1 cm^{-1} , hervorgerufen durch minimale Streueffekte in der Struktur. Im kurzwelligen Bereich dominiert der Ausläufer der Absorption des DCM2-Grundzustandes.

Bei hinreichend hoher Anregungsdichte, hier ab etwa 1,3 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, zeigt sich das Anheben des Gewinnspektrums ausgehend vom tiefst-gelegenen Spektrum. Die Werte für den optischen Gewinne zeigen dabei ein klares Maximum, das sich mit zunehmender Anregungsdichte zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. Der Grund hierfür liegt neben dem Ausbleichen der Absorption des DCM2-Grundzustandes vor allem im spektralen Verlauf des stimulierten Wirkungsquerschnitts σ_{st} , der nach Gl. 2.12 ein Maximum bei etwa 630 nm besitzt (das PL-Maximum liegt bei $\lambda = 625$ nm). Mit zunehmender Pumpenergie konvergiert somit das spektrale Maximum des optischen Gewinns gegen diesen Wert, was deutlich in der Messung zu beobachten ist. Häufig wird von einer Blauverschiebung der ASE-Wellenlänge organischer

Emitter mit steigender Anregungsdichte berichtet [86]. Da die ASE in gut geführten Wellenleiterstrukturen im Maximum des Wellenleitergewinns auftritt, basiert die Verschiebung der ASE-Wellenlänge bei zunehmender Anregungsenergie ebenso auf den eben genannten Gründen.

Ab einer absorbierten Energiedichte von $2,8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ wird bei Wellenlängen um 670 nm erstmalig die Schwelle für Nettogewinn überschritten (vgl. Bild 4.3a). An dieser spektralen Position besitzt σ_{st} zwar nur etwa $\frac{1}{3}$ seines Maximalwertes, jedoch müssen bei diesen Wellenlängen geringere Wellenleiterverluste von etwa 1 cm^{-1} ausgeglichen werden. Bei der höchsten Anregungsdichte von $192 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ befindet sich das Gewinnmaximum bei ca. 630 nm. Bei dieser Wellenlänge beträgt der Wellenleiterverlust verursacht durch die DCM2-Grundzustandsabsorption etwa 30 cm^{-1} , was das Erreichen von positivem Nettogewinn bei $\lambda = 630 \text{ nm}$ erst nach ca. $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ermöglicht. Dadurch ergibt sich eine spektrale Verschiebung des Gewinnmaximums von etwa 50 nm. Dieser Wert deckt sich auch mit Literaturwerten zur Verschiebung der ASE-Wellenlänge anderer GWS unter veränderter Anregungsdichte [86].

Der maximal erreichbare Wellenleitergewinn der 2 %-igen Probe beträgt 65 cm^{-1} , was mit $\Gamma \approx 50 \%$ zu einer Materialverstärkung von etwa 130 cm^{-1} führt. Der Gewinnkoeffizient ist dabei auf einer spektralen Breite von mehr als 100 nm im Bereich von 600 bis über 700 nm positiv. Eine solch breite Durchstimmpbarkeit konnte auch an entsprechenden DFB-Laserstrukturen bereits gezeigt werden [81].

Die Wirkung der Dotierkonzentration C auf das Gewinn-Verhalten stellt Bild 4.3b für $C = 0,15\text{-}6 \%$ dar. Ähnlich den PL-Spektren zeigt sich auch hier eine Rotverschiebung mit zunehmender DCM2-Konzentration, die mit dem SSSE-Effekt begründet wird. Darüber hinaus ist auch eine deutliche Zunahme des Maximalgewinns zu beobachten. Während bei einem DCM2-Anteil von 0,15 % selbst bei $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ stimulierte Emission völlig ausbleibt, zeigt die 6 %-ige Probe schon bei $30 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ einen Materialgewinn von etwa 170 cm^{-1} , was auf eine starke Erhöhung des Wirkungsquerschnitts bei höheren Dotierkonzentrationen hindeutet.

Dies wird in Bild 4.4a verdeutlicht. Für geringe Anregungsenergien sind hier die Gewinnkoeffizienten bei fester Wellenlänge dargestellt.⁴ Die Zunahme des Gewinnkoeffizienten ist linear, woraus sich der stimulierte Wirkungsquerschnitt in Form des Anstiegs der Geraden darstellt. Die hieraus ermittelten Werte liegen zwischen $\sigma_{st} = 8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ bei 0,6 % und $\sigma_{st} = 1,8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ bei 6 %, also eine Zunahme um mehr als Faktor 20. Es zeigt sich demnach, dass bei der höchsten hier untersuchten Dotierkonzentration der stimulierte Wir-

⁴Hierfür wurde die Wellenlänge des Maximalgewinns bei der höchsten Anregungsenergie gewählt.

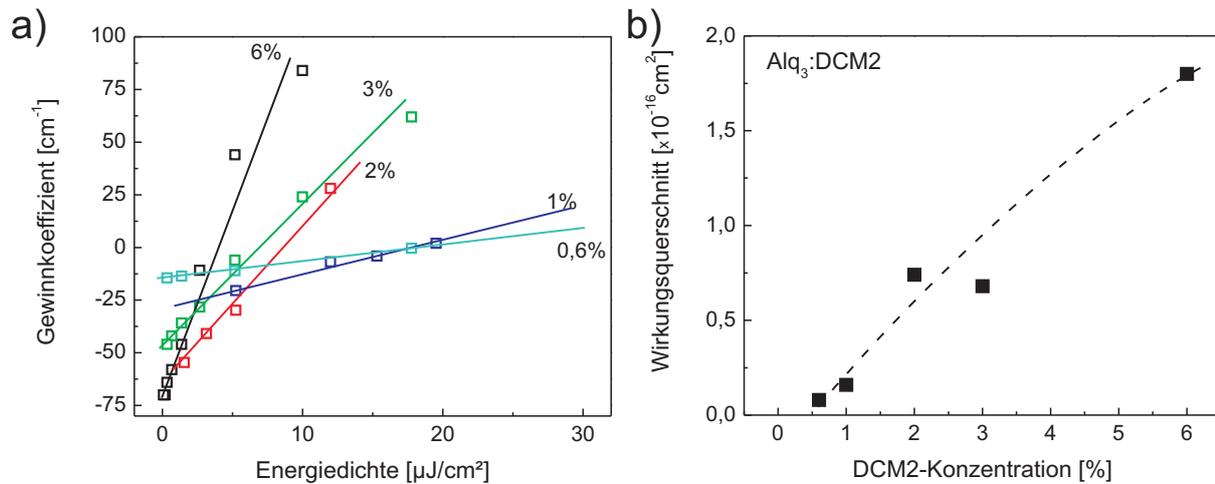


Bild 4.4.: Verstärkungseigenschaften von $\text{Alq}_3:\text{DCM2}$ bei verschiedenen Dotierkonzentrationen: a) Anstieg des Gewinnkoeffizienten im unteren Anregungsregime, b) stimulierter Wirkungsquerschnitt.

kungsquerschnitt des GWS (auch Systemwirkungsquerschnitt) am größten ist. Leider war eine weitere Erhöhung der DCM2-Konzentration in dieser Messreihe nicht möglich. Es ist jedoch anzunehmen, dass mit weiterer Zunahme des DCM2-Anteils der Wirkungsquerschnitt des GWS durch bimolekulare Annihilation wieder abnimmt. Dies lässt sich sehr gut bei dem nächsten untersuchten GWS, $\text{Alq}_3:\text{C545T}$, erkennen (siehe nächstes Unterkapitel).

Es stellt sich demnach die Frage, welcher Effekt diesen deutlichen Anstieg von σ_{st} bewirkt. Wie aus den PL-Spektren der 0,6 %-igen Probe ersichtlich, verbleiben statistisch etwa 33 % der Exzitonen auf den Alq_3 -Molekülen. Diese sind für den stimulierten Prozess verloren, was die Effizienz (und folglich auch σ_{st}) des GWS reduziert. Dieser Anteil der Alq_3 -Exzitonen wird mit steigender Dotierkonzentration verringert.

Ein weitaus größeren Einfluss sollte jedoch die Geschwindigkeit des Energietransfers zwischen Alq_3 und DCM2 haben. Gerade im stimulierten Regime ist eine schnelle Besetzung des oberen Laserniveaus entscheidend. Aus den PL-Spektren für eine DCM2-Konzentration von 0,6 % lässt sich eine Transferrate von etwa $k_{tr} = 1,4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ableiten. k_{tr} ist somit nur um den Faktor zwei höher als die spontane Zerfallsrate eines Alq_3 -Exzitons, also vergleichsweise langsam. Weitaus schwerer wiegt allerdings die schnelle spontane Zerfallsrate von DCM2 in der Alq_3 -Matrix von $k_{spDCM2} \approx 1,5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ [19], was zu einer Reduzierung der Zustandsdichte der DCM2-Singulett-Exzitonen führt (vgl. Bild 4.5a).

Für niedrige Modenintensitäten lässt sich das GWS vereinfacht mit den folgenden Differentialgleichungen beschreiben:

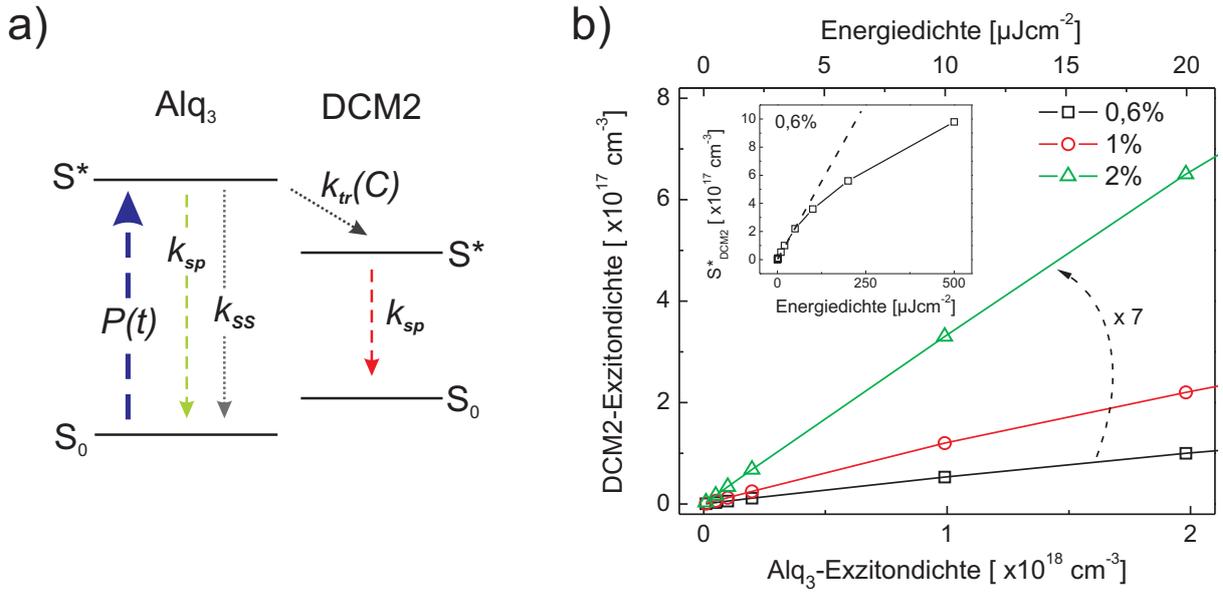


Bild 4.5.: a) Termschema des GWS Alq₃:DCM2 und b) maximale DCM2-Exzitondichte in Abhängigkeit von der Alq₃-Exzitondichte (als Startwert $S_{Alq_3}^*(0)$) und der absorbierten Energiedichte.

$$\frac{dS_{Alq_3}^*(t)}{dt} = P(t) - (ak_{tr} + k_{spAlq_3})S_{Alq_3}^*(t) - k_{ss}S_{Alq_3}^{*2}(t) \quad (4.1)$$

$$\frac{dS_{DCM2}^*(t)}{dt} = ak_{tr}S_{Alq_3}^*(t) - k_{spDCM2}S_{DCM2}^*(t). \quad (4.2)$$

S^* und k_{sp} stehen hierbei für die entsprechenden Singulett-Zustandsdichten und spontanen Zerfallsraten. Mit $k_{ss} \approx 1 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ wird dem Singulett-Singulett-Quenching in Alq₃ Rechnung getragen [87]. Der Faktor $a = (DCM2_{max} - S_{DCM2}^*(t))/DCM2_{max}$ berücksichtigt die maximale Besetzungsdichte des oberen Laserniveaus. Da im unteren Bereich der Dotierkonzentration ($C \leq 2\%$) die mittlere Transferzeit $1/k_{tr}$ deutlich oberhalb der Dauer des Pumpimpulses ($T = 600 \text{ps}$) liegt, kann zur Vereinfachung hier von einem Startwert $S_{Alq_3}^*(0)$ entsprechend der Pulsenergie ausgegangen werden (anstelle von $P(t)$).

Ausschlaggebend für den optischen Gewinn im GWS ist die maximal erzeugte DCM2-Singulett-Exzitondichte. Diese ist in Bild 4.5b für die Dotierkonzentrationen $C = 0,6\%$, 1% und 2% über der Anregungsenergie (bis $20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) mit den Gl. 4.1 und 4.2 berechnet und dargestellt. Mit zunehmender Anregungsenergie steigt die Besetzung der angeregten DCM2-Moleküle linear an. Hierbei ist eine deutliche Zunahme des Anstiegs der Graphen um den Faktor 7 (zwischen $0,6\%$ und 2%) zu beobachten. Die simulierten Ergebnisse beschreiben

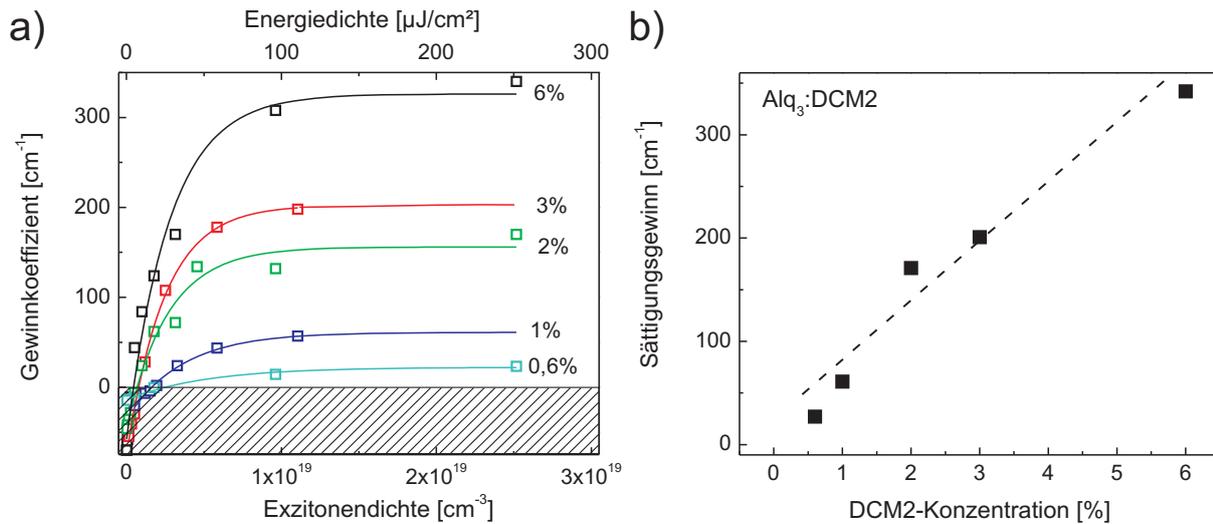


Bild 4.6.: Verhalten des Materialgewinns bei hohen Anregungsdichten.

demnach sehr gut die gemessenen Werte aus Bild 4.4 und zeigen, wie der Förster-Transfer in diesem GWS limitierend auf den stimulierten Wirkungsquerschnitt wirkt, indem k_{tr} die Besetzung des oberen Laserniveaus steuert.

Nach obigen Überlegungen ist bei einer Konzentration von 6 % die Transferrate um nahezu zwei Größenordnungen gestiegen und liegt im Bereich $1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Somit ist die Besetzungsrate des Laserniveaus deutlich schneller als die spontane Zerfallsrate k_{spDCM2} und σ_{st} nähert sich seinem Maximalwert. (An dieser Stelle wirkt die Pulslänge des Pump lasers bereits limitierend, da diese im Bereich der Lebensdauer des DCM2-Laserniveaus liegt.)

Die lineare Zunahme der optischen Verstärkung bei Erhöhung der Pumpenergie setzt sich jedoch nicht beliebig fort. Bei hohen Anregungsdichten lassen sich Sättigungseffekte beobachten, die aufgrund der Messmethodik nicht auf die Modenintensität zurückgeführt werden können. Bild 4.6a zeigt den Verlauf der Materialverstärkung bei Energiedichten bis etwa $250 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Schon ab Energiedichten von wenigen $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ bleibt der Gewinnkoeffizient g hinter der linearen Zunahme zurück. Bei $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, dies entspricht einer erzeugten Exzitonendichte von etwa $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und damit ungefähr 0,5 % der Alq_3 -Moleküle, wird für jede der untersuchten Dotierkonzentrationen bereits 90 % des Sättigungswertes erreicht. Der charakteristische Verlauf der Graphen in Bild 4.6a scheint dabei unabhängig von der Höhe des DCM2-Anteils und folgt in erster Näherung einem mono-exponentiellen Abfall.

Dem gegenüber steigt der Sättigungswert nahezu linear mit der Dotierkonzentration an (vgl. Bild 4.6b). Hieraus lässt sich vermuten, dass der Sättigungswert von der maximalen Besetzungsdichte bestimmt wird, also der Dichte der DCM2-Moleküle. Allerdings liegt die Zahl

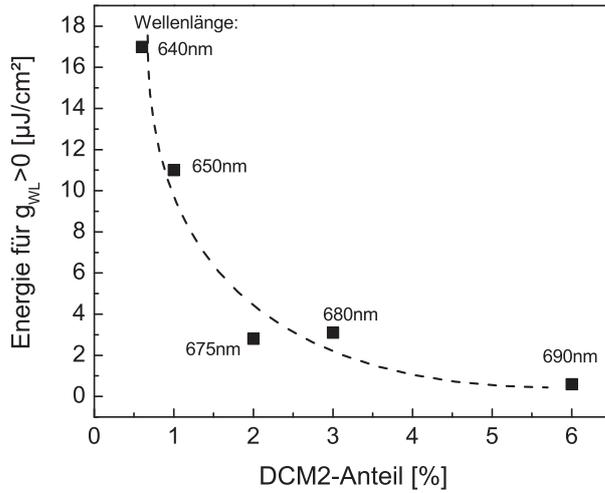


Bild 4.7.: Minimal erforderliche Pumpenergie für das Erreichen von positivem Nettogewinn in $\text{Alq}_3:\text{DCM2}$ bei unterschiedlichen Dotierkonzentrationen. Darüber hinaus ist die Wellenlänge des Nulldurchgangs angegeben.

der angeregten DCM2-Moleküle deutlich unterhalb dieses Limits. Bei niedrigen Dotierkonzentrationen (um 1 %) liegt die erzeugte Exzitonendichte im Alq_3 (unter der Annahme, dass der Anregungsprozess unabhängig von der Emission verläuft) zwar im Bereich der DCM2-Zustandsdichte, jedoch werden aufgrund der geringen Transferraten nur wenige Prozent der DCM2-Moleküle besetzt. Bei höheren Dotierkonzentrationen steigt wiederum die Transfer rate deutlich an, allerdings auch die Anzahl der DCM2-Moleküle ($N_{\text{DCM2}} \approx 1,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bei 6 %), die dadurch nicht limitierend wirkt. Dies widerspricht dem vorliegenden linearen Verhalten gegenüber C .

Es ist jedoch anzunehmen, dass eine hohe Anregungsdichte zunehmend mit Quenchingeffekten einhergeht. Besonders bimolekulare Wechselwirkungen, hervorgerufen durch Singulett- und Triplett-Exzitonen stellen einen weiteren Verlustkanal dar [88,89]. Auch photoinduzierte Absorption durch angeregte Alq_3 -Moleküle, die in der Regel spektral breit und gegenüber der eigenen Emission rotverschoben ist, wäre hier denkbar [37,90]. Im Inset von Bild 4.5b ist deutlich zu erkennen, dass allein die bimolekulare Annihilation in Form von Singulett-Singulett-Quenching der Alq_3 -Exzitonen die Besetzung des oberen Laserniveaus bei hohen Anregungsdichten deutlich reduziert. Der Graph zeigt die simulierten Daten für die 0,6 %ige Probe mit einer Quenchingrate von $k_{ss} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [87]. Als Vergleich ist der lineare Anstieg aus dem unteren Anregungsregime gestrichelt dargestellt. Darüber hinaus macht sich der Parameter a in Gl. 4.1 und 4.2, der die endliche Zustandsdichte der DCM2-Moleküle berücksichtigt, im oberen Anregungsregime (ab etwa $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) bemerkbar, was eine weitere Reduzierung von S_{DCM2}^* zur Folge hat.

Entscheidend für die Verwendung des GWS innerhalb einer organischen Laserdiode ist die minimale vom System aufgenommene Energie zum Erreichen von positivem Nettogewinn. Dies ist für unterschiedliche Dotierkonzentrationen in Bild 4.7 dargestellt.

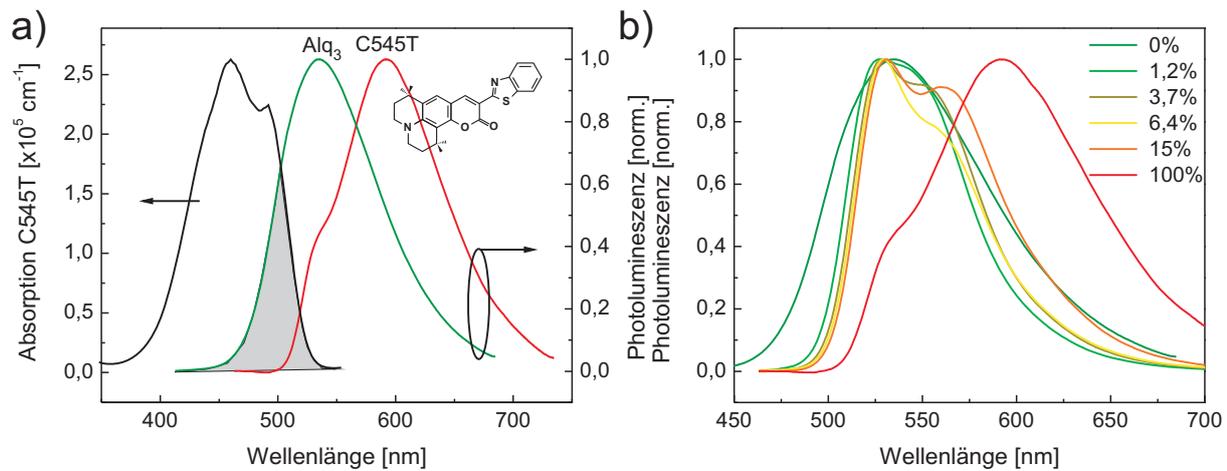


Bild 4.8.: Alq₃ und C545T: a) Absorptions- und Photolumineszenzspektren der reinen Dünnschichten sowie die Molekülstruktur von C545T, b) Photolumineszenzspektren der dotierten Schichten.

Es zeigt sich hier eine deutliche Abnahme der erforderlichen Pumpenergie mit zunehmender Dotierkonzentration. Der Minimalwert liegt bei $C = 6\%$ mit etwa $0,6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Auch bei dieser Betrachtung liegt der optimale Wert bei der höchsten untersuchten Dotierkonzentration. Die klare Konvergenz deutet jedoch darauf hin, dass eine weitere Erhöhung des DCM2-Anteils wenig Sinn ergibt, vor allem, wegen der zu erwartenden Quenchingeffekte.

4.1.2. Alq₃:C545T

Ein weiterer laseraktiver Dotierstoff für eine Alq₃-Matrix findet sich in der Klasse der Coumarine, die für ihre hervorragenden fluoreszenten Eigenschaften bekannt ist. Der hier untersuchte Vertreter dieser Klasse ist Coumarin545T (kurz: C545T), dessen QE ebenfalls bei nahezu 100 % liegt [91].

Der für einen effizienten Energietransfer notwendige spektrale Überlapp liefert hier einen Försterradius von 27\AA . Die dotierten Dünnschichten ($C = 1,2\text{-}15\%$) zeichnen sich durch Emission im gelben Spektralbereich um 550 nm aus (vgl. Bild 4.8b). Im Gegensatz zu den mit DCM2 dotierten Matrizen ist die spektrale Drift der PL-Spektren über der Dotierkonzentration weitaus geringer ausgeprägt, was auf eine kleinere Differenz der Dipolmomente hindeutet. Des Weiteren nimmt die FWHM (engl.: **F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum) von ca. 100 nm im Fall einer reinen C545T-Schicht auf etwa 75 nm bei den dotierten Filmen ab. Es ist anzunehmen, dass diese Effekte auf einer verminderten Aggregation von C545T-Molekülen beruhen, die im Fall reiner C545T-Schichten aufgrund des stark planaren Molekülgerüsts

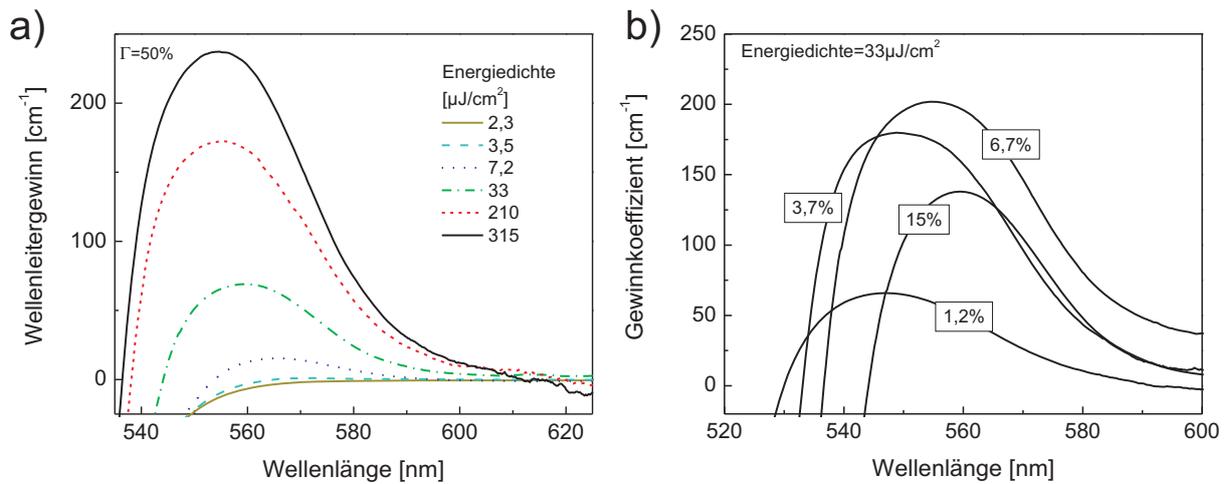


Bild 4.9.: Optischer Gewinn in Alq₃:C545T: a) Entwicklung des Wellenleitergewinns bei zunehmender Pumpenergie ($C = 15\%$), b) Gewinnspektren verschieden dotierter Dünnschichten bei ca. $30 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

vorherrschend [92]. Diese Aggregation ist auch Grund dafür, dass in reinen C545T-Schichten keine optische Verstärkung beobachtet wird.

Die spektrale Verschiebung der PL-Spektren beläuft sich bis $C = 15\%$ auf weniger als 10 nm. Der Unterschied zwischen Gast- und Wirt-Emission lässt sich daher in *steady-state* Messungen kaum erkennen. Eine Untersuchung der PL-Abklingzeiten der unterschiedlichen spektralen Anteile zeigen jedoch eine schnelle Abnahme der kurzwelligen Emissionsanteile oberhalb $C = 1\%$, was auf zunehmende Energie-Transferraten zurückzuführen ist [93].

Unter entsprechender optischer Anregung zeigt auch dieses GWS stimulierte Emission. Bild 4.9a stellt die gemessenen Gewinnspektren für eine 150 nm dicke und mit 15 % dotierte Dünnschicht dar. Der Füllfaktor beträgt etwa 50 % innerhalb des betrachteten Spektralbereichs. Das bei der niedrigsten Energie (hier $2,3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) aufgenommene Spektrum zeigt das Konvergenzspektrum der Absorption, das zu kurzen Wellenlängen hin durch die Grundzustands-Absorption von C545T beschrieben wird. Im langwelligen Spektralbereich lassen sich ausschließlich die geringen intrinsischen Wellenleiterverluste von etwa 1 cm^{-1} erkennen, was für gute Schichtqualitäten spricht. Für Pulsenergien oberhalb $3,5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ wird der Wellenleitergewinn positiv und steigt bei $315 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ bis auf etwa 240 cm^{-1} an, wobei das Gewinnmaximum eine Blauverschiebung von etwa 10 nm erfährt. Der Gewinnkoeffizient ist hierbei über einen Spektralbereich von mehr als 60 nm positiv.

Die Dotierungskonzentration hat auch in diesem System erheblichen Einfluss auf die Verstärkungseigenschaften, wie im Bild 4.9b deutlich wird. Bei konstanter Pumpenergie

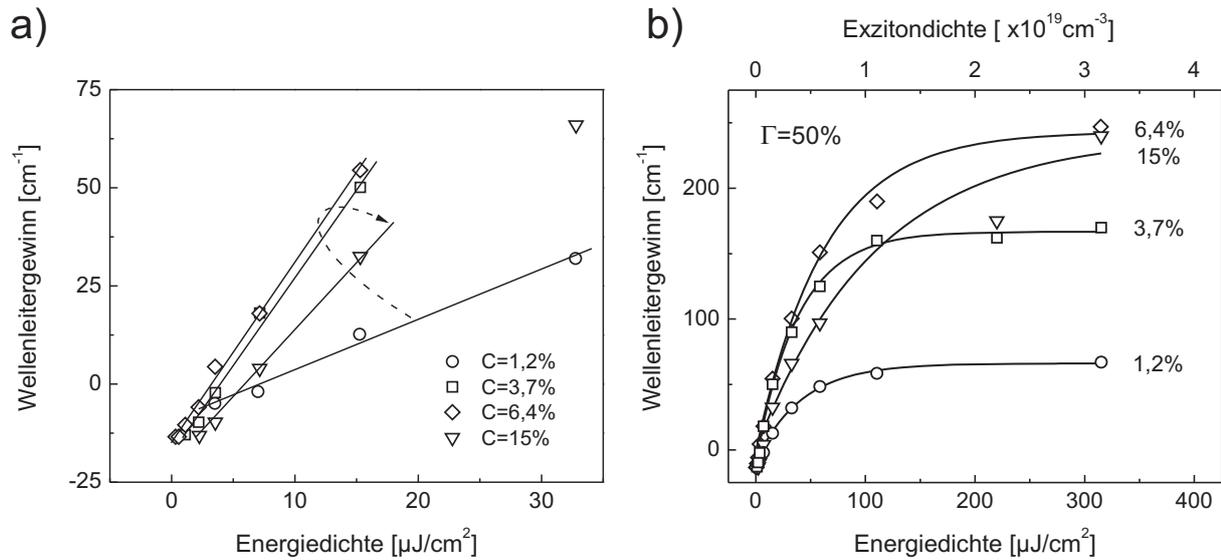


Bild 4.10.: Wellenleitergewinn im a) unteren und b) oberen Anregungsregime.

(ca. $30 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) sind hier die Gewinnspektren der verschiedenen Dotierungen dargestellt. Unterschiede lassen sich dabei sowohl in der spektralen Position der Maxima, als auch in deren Absolutwert ausmachen. Ähnlich den PL-Spektren fällt die spektrale Verschiebung der Gewinnspektren ebenfalls gering aus (ca. 15 nm). Der Maximalwert wird für die Schicht mit 6,4 %-igem C545T-Anteil erreicht und liegt bei einer Wellenlänge von etwa 560 nm mit $g_{WL} \approx 200 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

Der Unterschied der Maximalwerte lässt sich mit Blick auf Bild 4.10a erklären. Hier sind die Verläufe der Gewinnkoeffizienten über der Pumpenergie im unteren, linearen Bereich aufgetragen. Demnach steigt der Systemwirkungsquerschnitt mit zunehmender Dotierkonzentration an und fällt für hohe C545T-Konzentrationen aufgrund von Quenchingeffekten wieder ab. Das System arbeitet im stimulierten Regime demnach bei Dotierkonzentrationen um 6 % optimal mit $\sigma_{st} \approx 8 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$.

Betrachtet man das Verhalten der Dünnschichten bei hohen Anregungsenergien, so lässt sich analog zu den mit DCM2 dotierten Alq₃-Matrizen ein deutlicher Sättigungseffekt beobachten. Der Sättigungswert ist für $C \leq 6 \%$ in etwa linear zur Dotierkonzentration mit einem 90 %-Wert von ca. $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, was dem Verhalten von Alq₃:DCM2 demnach sehr ähnlich ist. Der Maximalwert des Sättigungsgewinns wird in der mit $C = 6,4 \%$ dotierten Schicht erreicht und liegt bei ca. 500 cm^{-1} . Für die 15 %-ige Dünnschicht ist der Sättigungsgewinn aufgrund von Konzentrationsquenching ebenfalls reduziert. Das Verhalten gegenüber der Dotierkonzentration verdeutlicht Bild 4.11. Das Inset stellt darüber hinaus

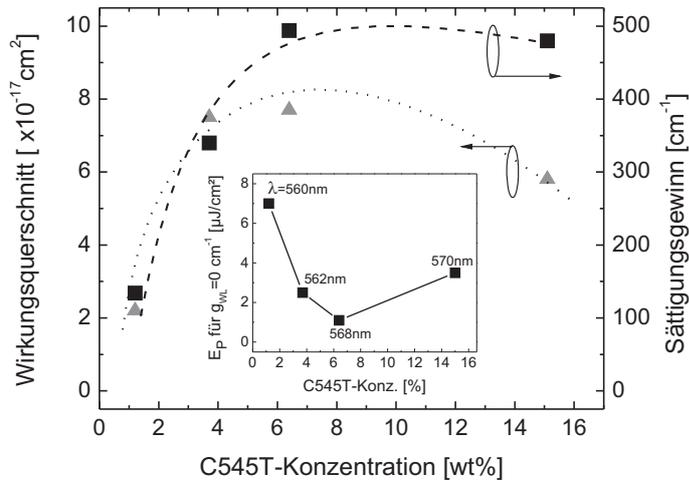


Bild 4.11.: Stimulierter Wirkungsquerschnitt und maximaler Gewinn im Sättigungsbereich von Alq₃:C545T bei unterschiedlichen Dotierkonzentrationen. Im Inset ist der Schwellwert für $g_{WL} = 0$ dargestellt.

den Zusammenhang der minimal benötigten Energie für positiven Nettogewinn über der Dotierkonzentration dar und zeigt auch hier ein klares Minimum im Bereich um 6 % mit $E_{th} = 1,1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

Diskussion

Vergleicht man die beiden GWS Alq₃:DCM2 und Alq₃:C545T, so lassen sich ähnliche Verhaltensweisen bezüglich der optischen Verstärkung erkennen. In beiden Systemen befindet sich die optimale Dotierkonzentration bei etwa 6 %. Bis zu diesem Wert nimmt der Systemwirkungsquerschnitt in erster Näherung linear zu. Verantwortlich für die Zunahme des stimulierten Wirkungsquerschnitts der GWS ist die stark konzentrationsabhängige Transfer rate $k_{tr}(C)$ des oberen Laserniveaus in Verbindung mit den beteiligten spontanen Deaktivierungsraten von Gast und Wirt. Diese liegen sowohl für DCM2 als auch für C545T weit über der von Alq₃, also des Pumpniveaus, was den Einfluss von $k_{tr}(C)$ deutlich erhöht. Der lineare Anstieg von σ_{st} ist bei hohen Dotierkonzentrationen durch bimolekulare Quenchingeffekte begrenzt, was bei der Untersuchung der mit 15 % C545T überdotierten Probe deutlich wird.

Des Weiteren zeigt sich in beiden GWS eine ausgeprägte Sättigung bei ähnlichen Anregungsenergien. Die Maximalwerte für den Sättigungsgewinn steigen hierbei etwa linear mit der Dotierkonzentration an. Hierbei ist nicht klar, ob dieses Verhalten durch die begrenzte Anzahl an DCM2-Molekülen oder durch die mit der hohen Anregungsdichte verbundenen Annihilationsprozesse verursacht wird. Letzteres lässt sich aus den simulierten Daten, sowie den Besetzungsdichten des oberen Laserniveaus als wahrscheinlicher erachten.

Unterschiede ergeben sich z.B. in den Energiedichten zum Erreichen von positivem Nettogewinn, die bei Alq₃:DCM2 niedriger liegen. Dies lässt sich durch den um Faktor zwei höheren

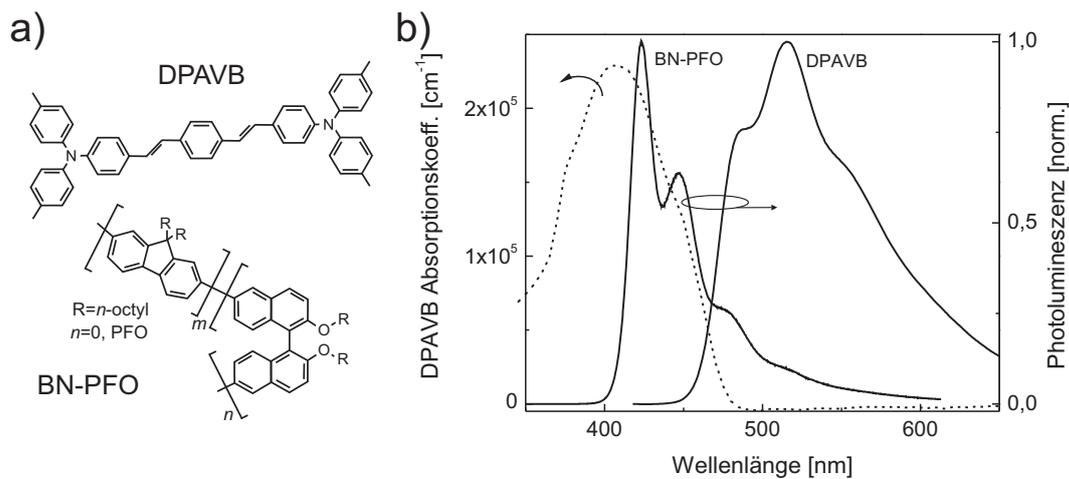


Bild 4.12.: BN-PFO und DPAVB: a) Molekülstrukturen, b) Absorptions- und Photolumineszenzspektren.

Wirkungsquerschnitt erklären, sind doch die Wellenleiterverluste beider Systeme mit ca. 1 cm^{-1} vergleichbar niedrig. Der größere Systemwirkungsquerschnitt beim $\text{Alq}_3\text{:DCM2}$ spiegelt hierbei u.a. die höheren Besetzungsraten des oberen Laserniveaus wider. Die größeren Försterradien beim $\text{Alq}_3\text{:DCM2}$ (39 \AA , C545T : 27 \AA) führen zu deutlich höheren Transferaten von etwa einer Größenordnung bei gleichem Donor-Akzeptor-Abstand.

4.2. Polymerbasierte GWS am Beispiel von BN-PFO:DPAVB

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten aktive Matrizen auf Basis kleiner Moleküle untersucht wurden, soll nun eine Farbstoff dotierte Polymermatrix näher beleuchtet werden. Das hier dazu verwendete, blau emittierende Polyfluoren-Derivat BN-PFO zeichnet sich durch spezielle Binaphthyl-Einheiten aus, welche die PFO-Einheiten voneinander trennen (vgl. Bild 4.12a mit $\frac{n}{n+m} = 12\text{-}14 \%$). Ein solcher Molekülaufbau dient der Unterbindung des Ausprägens der so genannten β -Phase (im Gegensatz zur Glasphase). Hieraus resultierend bildet sich bei der Dünnschichtherstellung eine rein amorphe Struktur mit verbesserten optischen Eigenschaftenaus aus. Solche Dünnschichtwellenleiter eignen sich zur Herstellung von Laserbauelementen mit extrem niedrigen Schwellenergien [94, 95].

Als Emitter wird in die BN-PFO-Polymermatrix ein hocheffizienter Laserfarbstoff aus der Gruppe der Stilbene eingebracht. Solche Laserfarbstoffe haben gezeigt, dass sie sich zur Herstellung von organischen Lasern mit besonders niedrigen Schwellen eignen [96]. Das hier

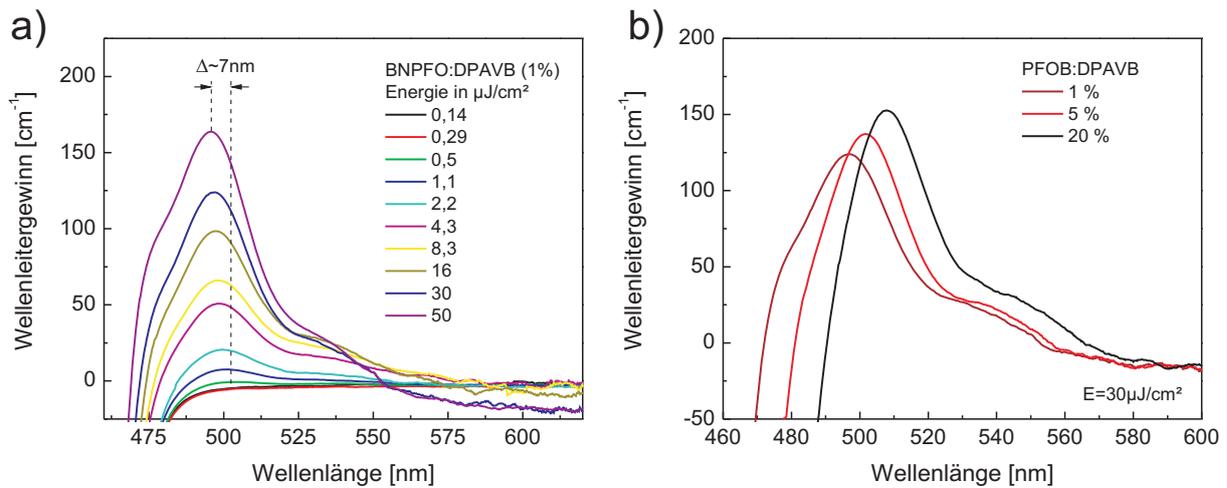


Bild 4.13.: Optischer Gewinn in BN-PFO:DPAVB: a) Entwicklung des Wellenleitergewinns bei zunehmender Pumpenergie ($C = 1\%$), b) Gewinnspektren verschieden dotierter Dünnschichten bei $30\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

verwendete Stilben-Derivat DPAVB zeigt sowohl in reiner Form als auch in dotierter Form stimulierte Emission [62, 97, 98].

Auch das aktive System BN-PFO dotiert mit DPAVB zeigt eine klare Ausprägung von ASE und eignet sich zur Herstellung organischer Laser [6, 20]. Bild 4.12 zeigt die Molekülstrukturen sowie die Spektren der für den Förstertransfer entscheidenden optischen Parameter beider Materialien, aus denen sich ein Försterradius von $R_0 = 34\ \text{\AA}$ ergibt.

Für die Untersuchung der Verstärkungseigenschaften werden Schichten ($d = 160\ \text{nm}$) mit einer Dotierkonzentration von $C = 1, 5$ und 20 Masseprozent hergestellt. Die PL-Spektren besitzen ein spektrales Maximum um $\lambda = 505\ \text{nm}$ mit nur geringer Variation über C ($\Delta\lambda \approx 10\ \text{nm}$, nicht dargestellt).

Unter intensiver optischer Anregung kommt es in diesem GWS zur Ausprägung stimulierter Emission, was in Bild 4.13a für $C = 1\%$ dargestellt ist. Mit zunehmender Pumpenergie dichte kann ab etwa $0,6\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$ positiver Nettogewinn gemessen werden. Hierbei findet der Übergang in den positiven Bereich bei etwa $505\ \text{nm}$ statt. Das Maximum des Gewinnspektrums verschiebt sich mit weiterer Erhöhung von E_P um etwa $7\ \text{nm}$ ins Blaue. Der optische Gewinn ist hierbei für moderate E_P auf einer Breite von etwa $75\ \text{nm}$ positiv. Mit einem Füllfaktor von ca. 50% werden in der Dünnschicht mit $C = 1\%$ optische Materialgewinne von über $300\ \text{cm}^{-1}$ erreicht.

Ähnlich dem Verhalten der PL-Spektren zeigt sich auch für die Gewinnspektren nur eine leichte spektrale Verschiebung gegenüber C . Auffällig ist jedoch, dass die Werte des Wellen-

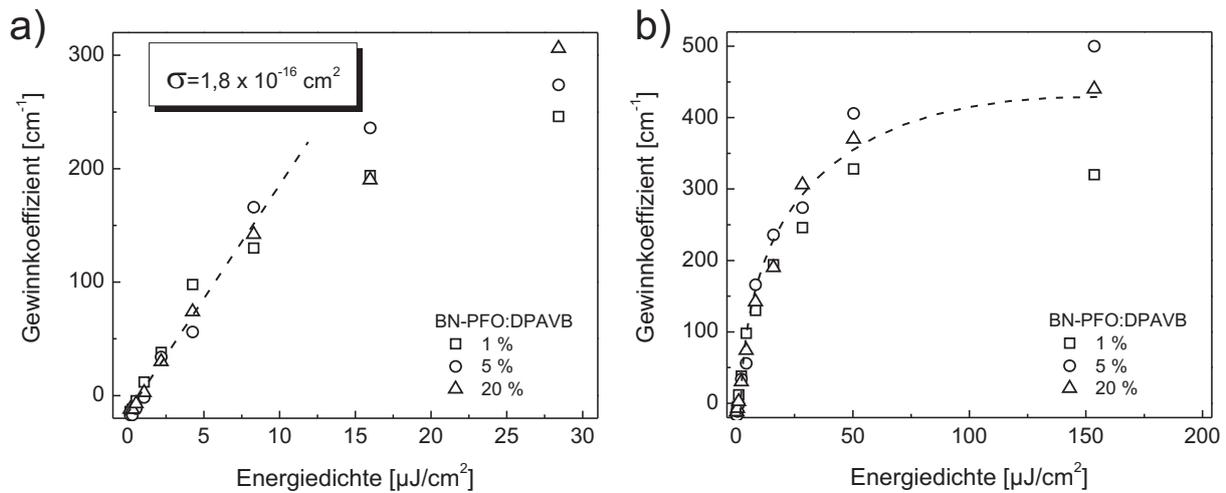


Bild 4.14.: Wellenleitergewinn im a) unteren und b) oberen Anregungsregime.

leitergewinns einer wesentlich geringeren Veränderung unterliegen, als im Vergleich zu den vorherigen, auf kleinen Molekülen basierenden Systemen (vgl. Bild 4.13b).

Werden die optischen Gewinne über der absorbierten Anregungsenergie aufgetragen, so kommt diese Besonderheit noch deutlicher hervor. Bild 4.14a zeigt die entsprechenden Gewinnkoeffizienten im unteren Anregungsregime für alle drei Dotierungen, wobei kein Unterschied im Anstieg des Gewinns zu erkennen ist. Dies bedeutet, dass der Systemwirkungsquerschnitt im Bereich zwischen $C = 1$ und 20 % **unabhängig** von der Dotierungskonzentration bei $\sigma_{st} = 1,8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ liegt. Darüber hinaus stimmt auch der Nulldurchgang des Nettogewinns für alle drei Schichten im Bereich der Messgenauigkeit überein ($E_{th} \approx 0,6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$), was durch sehr ähnliche Wellenleiterverluste um $\alpha_{WL} = 4 \text{ cm}^{-1}$ aller drei Proben bei der entsprechenden Emissionswellenlänge unterstützt wird.

Betrachtet man die Entwicklung der Gewinnkoeffizienten bei hohen Anregungsdichten ($100 \times E_{th}$), so ist hier nur ein schwacher Vorteil der mit 5 % dotierten Probe zu erkennen. Auch im Bereich der Sättigung liegen die Abweichungen unter den verschiedenen Dotierungen noch grob im Bereich der Messunsicherheit. Die maximal erreichten Werte für den optischen Materialgewinn liegen im Bereich um 500 cm^{-1} bei einer Wellenlänge von etwa 500 nm.

Diskussion

Die Unabhängigkeit der Verstärkungsparameter von der Dotierkonzentration stellt einen grundsätzlichen Unterschied zu den vorherigen, auf kleinen Molekülen basierenden GWS,

dar. Eine Erklärung lässt sich mit Hilfe der beteiligten Ratenkonstanten und Zustandslebensdauern geben.

Im Gegensatz zum GWS Alq₃:DCM2 ist in BN-PFO:DPAVB die spontane Lebensdauer der Wirtsmatrix mit $\tau_{spBN-PFO} = 206$ ps deutlich kürzer als $\tau_{spDPAVB} = 630$ ps des Laserfarbstoffes.⁵ Bei genügend hoher Transferrate k_{tr} wird somit das obere Laserniveau nahezu instantan bevölkert, was beispielsweise für $C = 5$ % mit $k_{tr} \approx 100 \cdot k_{sp}$ der Fall ist. Somit wird die Pumpenergie schon bei sehr niedriger Dotierkonzentration (wenige Prozent) direkt an die Gastmoleküle weitergegeben und es besteht daher keine Abhängigkeit des stimulierten Wirkungsquerschnitts von k_{tr} und damit von der Dotierkonzentration C .

Der stimulierte Wirkungsquerschnitt beträgt in BN-PFO:DPAVB zwischen $C = 1$ und 20 % etwa $\sigma_{st} = 1,8 \times 10^{-16}$ cm² und liegt damit vergleichbar zu dem von Alq₃:DCM2 (für 6 %). Die Berechnung des Wirkungsquerschnitts bezieht sich dabei auf die absorbierten Photonen. Im Fall von DPAVB ist die Zerfallskonstante der Singulett-Exzitonen jedoch im Bereich der Länge des Laserpulses ($T \approx 600$ ps), was die Effizienz der Anregung und damit die tatsächlich erzeugte Exzitondichte herabsetzt. Bezieht man diese Betrachtungen in die Bewertung mit ein, so liegt σ_{st} etwa um den Faktor zwei höher als oben angegeben.

Folgt man ähnlichen Überlegungen wie in Kap. 4.1.1, so sollte sich jedoch für Dotierkonzentrationen von $C \leq 1$ % ein Einfluss auf das stimulierte Verhalten der BN-PFO:DPAVB-Dünnschichten ergeben, was allerdings nicht beobachtet wird.

Betrachtet man die Abregung der Alq₃-Singulett-Exzitonen (kurz: SE) als zweistufigen Prozess, bestehend aus der Diffusion der SE innerhalb der Wirtsmatrix mit anschließendem Förster basierten Energietransfer auf ein Gastmolekül, so lässt sich die Beobachtung erklären. Die Exzitonendiffusion wird durch thermische Aktivierung und Downhill-Migration innerhalb der Zustandsdichteverteilung hervorgerufen [99, 100]. Ist die Diffusion schnell genug, beschrieben durch die Diffusionskonstante D , so stellt sie einen entscheidenden Prozess in der Besetzung des oberen Laserniveaus dar, da sie effektiv den Abstand zwischen Donator und Akzeptor verkürzt.

In der Literatur wird D für Alq₃ mit 3×10^{-6} cm²s⁻¹ und für PFO mit ca. 1×10^{-2} cm²s⁻¹ angegeben [99, 101]. Somit liegt die Diffusionskonstante für das Polyfluoren basierte GWS um mehr als drei Größenordnungen höher. Die Diffusionslängen $L = \sqrt{D\tau_{sp}}$ werden hierbei von der spontanen Fluoreszenzlebensdauer der Wirtsmaterialien bestimmt.

Vergleicht man jeweils die 1 %-igen Proben der beiden GWS Alq₃:DCM2 und BN-PFO:DPAVB, so ergeben sich für die Lebensdauern der Wirtsmatrix unter Einbeziehung des

⁵gemessen mit dem fs-Lasersystem und der Streak-Kamera aus [18]

Förstertransfers von entsprechend 2,6 ns und 120 ps, was auf Diffusionslängen von 0,9 nm in Alq₃ und über 10 nm in BN-PFO führt. Dies zeigt, dass die Exzitonendiffusion in Alq₃:DCM2 eher eine untergeordnete Rolle spielt. Im Polyfluoren-basierten GWS hingegen liegt die Diffusionslänge um den Faktor drei über dem Försterradius ($R_0 = 34 \text{ \AA}$). Somit stellt die Diffusion der Exzitonen hier einen sehr bedeutenden Prozess im Energietransfer zwischen Wirt und Gast dar und garantiert auch bei geringen Dotierkonzentrationen einen effizienten Energieübertrag.

Darüber hinaus sind in Polymersystemen die Singulett-Exzitonen über mehrere *repeat units* delokalisiert [99], was wiederum die Distanz zu einem Dotanden verringert. Eine einfache Beschreibung mit Hilfe eines Punkt-Dipols, von dem im Modell nach Förster ausgegangen wird, ist demnach hier nicht ganz zulässig.

Für hohe DPAVB-Konzentrationen sind ausgeprägte Quenchingeffekte nicht zu erwarten, da wie bereits erwähnt auch reine DPAVB-Schichten sehr effiziente Verstärkungseigenschaften aufweisen [62]. Dies erklärt die guten Eigenschaften der mit $C = 20 \%$ dotierten Dünnschicht.

4.3. Bedeutung für den elektrischen Betrieb

Aus den vorangegangenen Untersuchungen lassen sich nun hilfreiche Abschätzungen für die Entwicklung einer organischen Laserdiode treffen. Wichtigste Kenngröße ist hierbei der stimulierte Wirkungsquerschnitt des GWS, also das Verhältnis aus optischem Gewinn und erzeugter Singulett-Exzitonendichte.

Betrachtet man eine Emissionszone der Dicke d , so muss in einem durch die Photolumineszenzlebensdauer τ_{sp} des Emitters definierten Zeitintervall eine bestimmte Exzitonendichte generiert werden. Für den Zusammenhang zwischen der Stromdichte j und dem optischen Materialgewinn g folgt aus diesen Überlegungen:

$$j = 1,6 \cdot \frac{2ed}{\chi\sigma_{st}\tau_{sp}} \cdot g . \quad (4.3)$$

Gl. 4.3 beinhaltet hierbei die Rekombination zweier Ladungsträger unter Bildung eines Singulett-Exzitons mit der Wahrscheinlichkeit $\chi = 1/4$ aus der Spinstatistik. e bezeichnet die Elementarladung und der Korrekturfaktor $1,6 = 1/\eta_P$ berücksichtigt die spontane Depopulation während des Anregungsprozesses.⁶

Für das GWS Alq₃:DCM2 mit einem Wirkungsquerschnitt von $\sigma_{st} \approx 2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ und einer Lebensdauer von $\tau_{sp} = 650 \text{ ps}$ ergibt sich beispielsweise für einen optischen Gewinn von

⁶Für diese Betrachtungen wurde die Dauer des Pumpprozesses gleich der spontanen Zerfallszeit gesetzt. In diesem Fall ist die Pumpeffizienz nur $\eta_P = 63 \%$ [19].

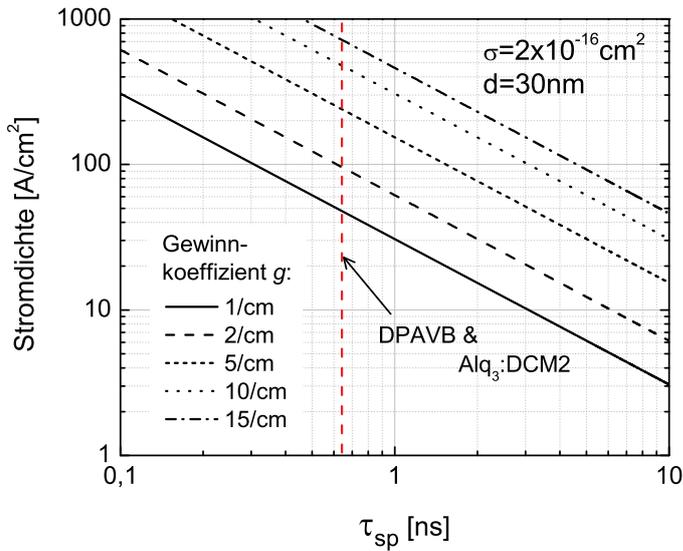


Bild 4.15.: Erforderliche Stromdichte bei verschiedenen Gewinnkoeffizienten und Abklingzeiten für einen stimulierten Wirkungsquerschnitt von $\sigma_{st} = 2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ in einer 30 nm dicken Emissionszone.

1 cm^{-1} eine erforderliche Stromdichte von $j = 47 \text{ A}/\text{cm}^2$. Derartige Stromdichten werden in der Literatur sowie der vorliegenden Arbeit ohne weiteres erreicht und überschritten [22]. Es sei jedoch den folgenden Kapiteln vorweggenommen, dass dieser in der Emissionszone erzeugte optische Gewinn selbst in optimierten Bauteilkonfigurationen aufgrund des begrenzten Füllfaktors nur mit maximal 13 % zum Wellenleitergewinn beiträgt.

Bild 4.15 zeigt die sich aus Gl. 4.3 ergebenden Stromdichten für verschiedene Werte des optischen Gewinns. Dieser muss in einer OLD die optischen Verluste ausgleichen, welche in den anschließenden Ergebniskapiteln diskutiert werden. Je nach Fluoreszenzlebensdauer des Laserniveaus liegt die für den optischen Materialgewinn von 1 cm^{-1} erforderliche Stromdichte ungefähr im Bereich zwischen 10 und $100 \text{ A}/\text{cm}^2$.

4.4. Exkurs: LD-gepumpte organische DFB-Laser

Auch für optisch gepumpte organische Laser sind effiziente Emmitter-Systeme mit niedrigen Schwellen von entscheidender Bedeutung. Die niedrigen Laserswellen, die mit den beschriebenen aktiven GWS erreicht werden, eröffnen die Möglichkeit der Verwendung alternativer Pumpquellen mit geringen Ausgangsleistungen. Bisherige Anregungsquellen wie Stickstofflaser oder frequenzvervielfachte DPSS-Laser sind sowohl Platz- als auch kostenintensiv, was bedeutet, dass Systemeigenschaften wie Preis und Kompaktheit optisch gepumpter organischer Lasersysteme vom Pumplaser bestimmt werden.

Kostengünstige und platzsparende Alternativen für integrierbare Systemlösungen bieten kommerzielle (anorganische) Laser- und Leuchtdioden, die mittels effizienter organischer Emmitter zugänglich werden [6, 20, 102].

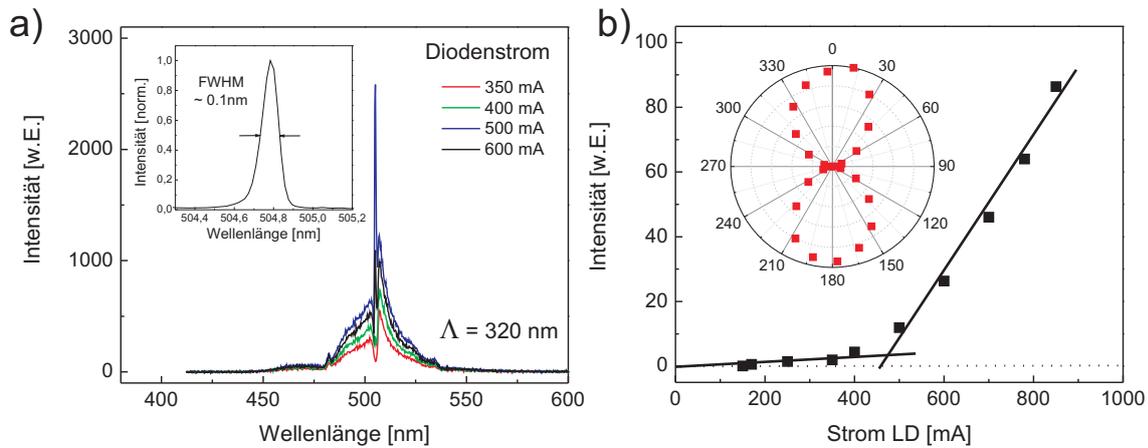


Bild 4.16.: LD-gepumpter organischer Laser: a) Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsleistungen, b) Laserkennlinie und Polarisationsverhalten des organischen Lasers.

Die Polymermatrix BN-PFO besitzt ein Absorptionsmaximum um 383 nm, das bis in den tief blauen Spektralbereich hineinreicht. Somit wird eine Anregung mittels kommerziell erhältlichen Laserdioden (z.B. Fa. Nichia Chemical $\lambda_{em} = 406$ nm) möglich. Diese Laserdioden liefern gepulste Ausgangsleistungen bis über 1 W. Die Schwellenergie zur Erzeugung optischen Gewinns in BN-PFO:DPAVB liegt bei etwa $0,6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Dies entspricht einer erforderlichen LD-Pulsleistungsdichte von etwa $1,5 \text{ kW}/\text{cm}^2$, die verringerte Absorption bei $\lambda = 406$ nm mit eingerechnet. Reduziert man nun die Anregungsfläche des organischen Lasers auf $A < 1/1500 \text{ cm}^2$ so wird die Laserschwelle überschritten.

Im folgenden Experiment wird das Ausgangssignal der Laserdiode mittels einer Kollimatorlinse auf einen elliptischen Spot (ca. $200 \times 120 \mu\text{m}^2$) fokussiert. Die Laserdiode wird gepulst bei 500 Hz und einer Pulsdauer von 50 ns betrieben. Als Laserdiodentreiber dient ein Puls-generator der Firma Agilent (8114A).

Der organische Laser besteht aus einem siliziumbasierten Substrat mit elektronenstrahl-lithographisch hergestellter DFB-Struktur nach Ref. [19]. Die Modulationsperiode beträgt $\Lambda = 320$ nm, die Modulationstiefe $d = 50$ nm und das Tastverhältnis der Rechteckmodulation ist 80/20 %. Als organische Emitterschicht dient BN-PFO mit etwa 4 % DPAVB. Die mittels DPSS Laser ermittelte Laserschwelle liegt bei etwa $0,75 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, ein Wert, der sehr gut mit den erforderlichen Energiedichten aus den Gewinnmessungen übereinstimmt.

Die Ergebnisse der Laserdiodenanregung sind in Bild 4.16 dargestellt [6]. Ab einem Diodenstrom von 460 mA wächst aus dem Fluoreszenzhintergrund bei $\lambda=505,15$ nm der Laserpeak heraus, der bei weiterer Erhöhung der Anregungsleistung das Spektrum dominiert. Die breite dieses Peaks liegt unterhalb 1 Å. Die Ausgangskennlinie des organischen Lasers zeigt ein klares Schwellverhalten (vgl. Bild 4.16b). Darüber hinaus besteht eine deutliche Polarisierung des \vec{E} -Feldes der emittierten Strahlung, die parallel zum DFB-Gitter liegt. Es handelt sich demnach um die TE-Grundmode.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen also, dass eine Anregung optisch gepumpter organischer Laser mittels kosten- und platzsparenden Pumpquellen möglich ist. Neben weiteren organischen Materialsystemen ist in der Literatur indes sogar der Nachweis von Laseremission mittels Leuchtdioden-Anregung erbracht worden [7]. Dies stellt einen weiteren wichtigen Schritt zur Entwicklung kostengünstiger optisch gepumpter organischer Lasersysteme dar.

Neben der reinen Darstellung der Laseremission lassen sich solche Anregungsquellen auch für die Entwicklung einer organischen LD nutzen. Eine Laserdiode als Pumpquelle ist in ihrer Wiederholrate und vor allem Pulslänge sehr variabel. Somit lassen sich damit z.B. die Eigenschaften organischer Laser bei langen Anregungspulsen untersuchen.

Dies ist beispielhaft an der oben behandelten Laserstruktur mit Pulslängen von 70 ns durchgeführt worden. Das zeitliche Verhalten der Laseremission wurde dabei mit dem Streakkamera-System aus Ref. [18] sowohl spektral, als auch temporär untersucht. Bild 4.17 zeigt die entsprechenden Messungen.

Unterhalb der Laserschwelle ist die Fluoreszenz der Laserprobe zu erkennen (a). Die Intensität ist dabei spektral verteilt und zeitlich konstant. Beim Erreichen der Laserschwelle zeigt die Laseremission eine sowohl zeitlich, als auch spektral eingeschnürte Intensitätsverteilung ((b) roter Kreis). Mit weiter steigender Anregungsenergie dominiert der Laserpeak den dargestellten Graphen (c und d). Besonders auffällig ist hierbei die Tatsache, dass der zeitliche Verlauf der Laseremission einem starken Abfall unterliegt. Diese Reduzierung der Ausgangsleistung des organischen Lasers innerhalb des Anregungspulses deutet auf eine weitere Fragestellung organischer LD hin - die Absorption von Triplett-Exzitonen (Übergang $T_1 \rightarrow T_n$).

Bei der optischen Anregung des aktiven Mediums werden Singulett-Exzitonen in der Wirtsmatrix und mittels Förster-Energietransfer Singulett-Exzitonen des Dotanden erzeugt. Mit geringer, jedoch nicht verschwindender Wahrscheinlichkeit werden dabei via ISC angeregte Triplett-Zustände generiert, welche Absorptionsbanden aufweisen, die gegenüber der Grundzustandsabsorption rotverschoben sind. Somit stellen derartige Spezies einen zusätzlichen Verlustkanal durch Quenching und Absorption dar.

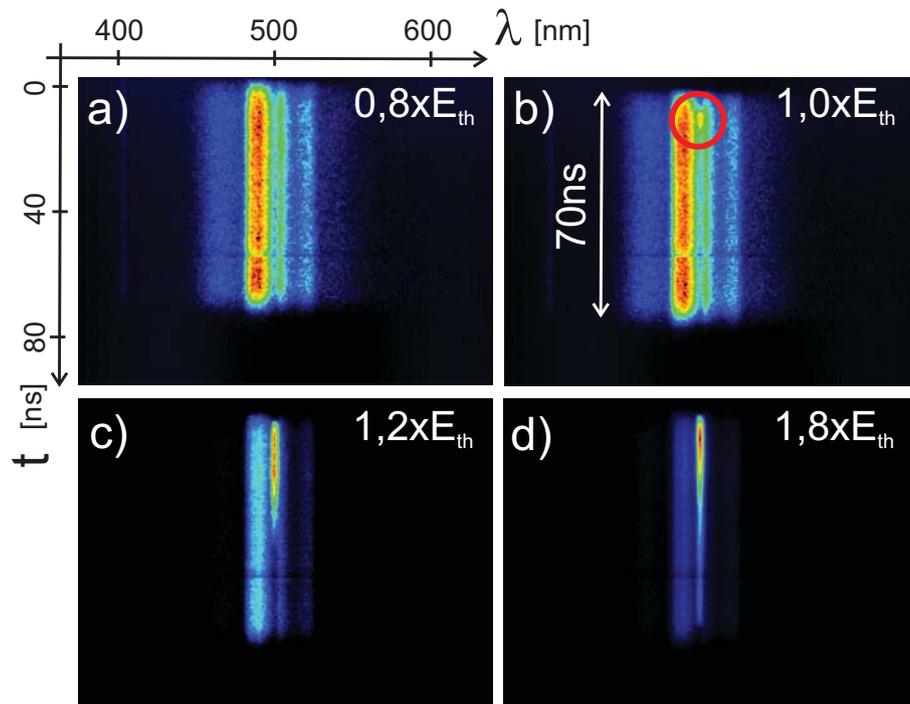


Bild 4.17.: Streak-Kamera-Aufnahmen der Emission einer LD-gepumpten organischen Laserstruktur mit BN-PFO:DPAVB als aktive Schicht. Die Intensität wird als Farbeindruck wiedergegeben.

Ergebnisse mit hoch-repitierenden Anregungslasern haben ähnliches Verhalten in BN-PFO:DPAVB und in reinem DPAVB, nicht aber in reinem BN-PFO (zumindest bis zu einer Wellenlänge von ca. 460 nm) gezeigt [94,98]. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich bei der neu generierten Spezies um Triplett-Exzitonen der DPAVB-Moleküle handelt.

Für den elektrischen Betrieb organischer Laser sind diese Auswirkungen als besonders fatal zu erachten, da bei der Rekombination der Ladungsträger aufgrund der Spin-Statistik mehr Triplett- als Singulett-Exzitonen erzeugt werden. Darüber hinaus liegt die Lebensdauer dieser Zustände mehrere Größenordnungen über denen der SE. Somit ist die Zustandsdichte der für den Laserbetrieb schädlichen Triplett-Exzitonen weitaus höher im Vergleich zu den hier via ISC generierten.

Ein spektraler Überlapp zwischen Triplett-Absorption und Laseremission muss folglich für das Erreichen elektrisch induzierter Inversion strikt vermieden werden. Diese Tatsache wird am Ende dieser Arbeit die entscheidende Fragestellung für die Entwicklung organischer LDs bleiben.

5. Optische und elektrische Eigenschaften funktionaler Schichten

Für das Erreichen von Laseremission müssen stimulierte Emissionsprozesse die auftretenden Verlustmechanismen überwiegen. Nur in diesem Fall ist der so genannte Nettogewinn des Wellenleiters positiv.

Nachdem in Kap. 4 der optische Gewinn organischer Emitter behandelt wird, werden in diesem Kapitel die optischen Verluste der am Aufbau eines organischen Injektionslasers beteiligten funktionalen Elemente thematisiert. Die Behandlung der optischen Verluste soll hierbei zunächst herausgelöst von strukturellen Fragestellungen erfolgen. Ziel ist es eine Art Baukasten zum Design geeigneter Wellenleiterstrukturen zu erarbeiten, der als Grundlage für die Untersuchungen in den folgenden Kapiteln dient.

5.1. Kontaktschichten

Unabdingbar und eine der zentralen Herausforderungen des elektrischen Betriebs ist die Implementierung geeigneter elektrischer Kontaktschichten in eine Wellenleiterstruktur. Zwei große, in ihren Eigenschaften sehr unterschiedliche Materialklassen lassen sich dabei unterscheiden: Metalle und transparente leitfähige Oxide (engl.: **T**ransparent **C**onductive **O**xid, TCO). Bild 5.1a stellt die Real- und Imaginärteile der komplexen Brechungsindizes ($\tilde{n} = n + i\kappa$) anhand der wichtigsten Vertreter beider Klassen, Silber und ITO (engl.: **I**ndium **T**in **O**xide), gegenüber. Die sich hieraus ergebenden Optionen für eine Verwendung innerhalb von Wellenleiterstrukturen werden im Folgenden bezüglich optischer und elektrischer Gesichtspunkte diskutiert.

5.1.1. Metalle

In Metallen nimmt der Imaginärteil oft sehr große Werte an ($\kappa > 1$). Silber besitzt eine Extinktion von $\kappa = 3,6$ bei $\lambda = 580$ nm. Dem gegenüber steht ein außerordentlich niedriger Brechungsindex im sichtbaren Spektralbereich ($n = 0,12$ bei $\lambda = 580$ nm). Das Zusammenwirken beider Parameter führt zu einer starken Verdrängung elektromagnetischer Wellen,

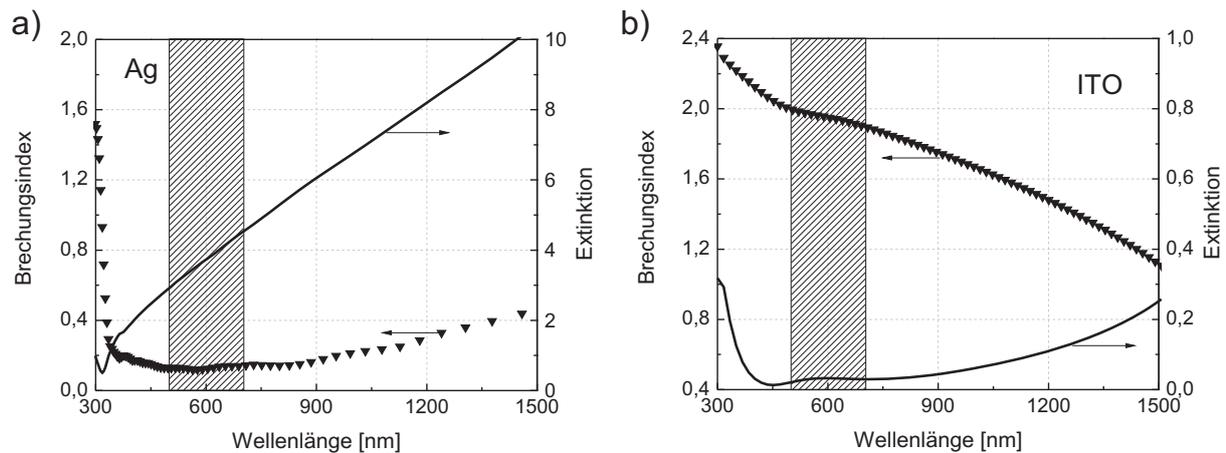


Bild 5.1.: Vergleich der optischen Konstanten von Metallen und TCOs anhand der wichtigsten Vertreter aus dem Bereich Kontaktierung in der organischen Optoelektronik, Silber und ITO. Der Teil des sichtbaren Spektralbereichs, welcher in dieser Arbeit im Vordergrund steht, ist schraffiert dargestellt (ca. 500-700 nm) [103].

was Ursache für die allgegenwärtige metallische Reflexion ist, die bei senkrechtem Einfall (aus Luft $\tilde{n}_L = 1$, $\lambda = 580$ nm) durch:

$$R = \frac{(1 - n)^2 + \kappa^2}{(1 + n)^2 + \kappa^2} \approx 97 \% \quad (5.1)$$

gegeben ist [61].

In Metallen basiert die Bindung zwischen den positiv geladenen Atomrümpfen hauptsächlich auf der Coulomb-Wechselwirkung mit den Leitungselektronen. Die Leitungselektronen werden von jedem Atom bereitgestellt, was zu einer sehr hohen Dichte an freien Ladungsträgern führt [104]. Diese Elektronendichte ist der Grund für die hohe Leitfähigkeit in Metallen aber eben auch für die starke Extinktion.

Für eine Wellenleiterstruktur ergeben sich hieraus folgende Konsequenzen:

Kommt eine ausbreitungsfähige Mode mit einer Metallschicht in Berührung, so führt dies zu einer hohen modalen Absorption. Dies gilt es zu vermeiden.

Aufgrund der Konstellation der Brechungsindizes von Silber und Organik wird Licht in der organischen Schicht eines entsprechenden Wellenleiters geführt. Ist diese Schicht hinreichend dick, wirkt die verdrängende Wirkung des Metalls dominierend und das Modenprofil verlagert sich in Richtung des organischen Halbleiters. Dadurch nimmt der räumliche Überlapp von Mode und Metallschicht ab und geringe optische Wellenleiterverluste werden möglich.

Strukturen unter diesen Randbedingungen werden in Kap. 6 untersucht. Die hierfür erforderlichen Schichtdicken liegen allerdings im μm -Bereich, was fundamentale Probleme für den Stromtransport in organischen Transportschichten aufwirft (vgl. Kap. 2.2.4), die nicht mit den elektrischen Anforderungen an eine organische Laserdiode vereinbar sind. Extreme elektrische Feldstärken ($>1\text{MV/cm}$) führen hierbei unweigerlich zu einer Zerstörung der Bauelemente.

Abschließend sei jedoch erwähnt, dass Metalle bei der Abscheidung auf organischen Schichten einen wichtigen Vorteil bieten. Metallschichten werden durch thermisches Aufdampfen abgeschieden, was keine bedeutsame Schädigung der bereits auf dem Substrat befindlichen organischen Schichten hervorruft. Dies bietet zumindest prozesstechnisch einen enormen Vorteil gegenüber TCO-Schichten, welche mittels Sputtern oder PLD deponiert werden.

5.1.2. Transparente leitfähige Oxide

Die Klasse der transparenten leitfähigen Oxide beinhaltet halbleitende Verbindungen aus Metallen und Sauerstoff. Viele Vertreter dieser Materialklasse zählen aufgrund ihres hohen Bandabstandes zu den so genannten *wide bandgap*-Materialien, die für einen Großteil des sichtbaren Lichtes transparent sind. Die Kombination aus Leitfähigkeit und Transparenz führt zu zahlreichen modernen Anwendungsfeldern. Hierzu zählen z.B. Kontakte in der Displaytechnologie oder Beschichtungen für Wärmeschutzverglasungen.

Diese außergewöhnliche Eigenschaftskombination wird nun anhand zweier TCOs auch für elektrische Kontakte organischer Laser näher untersucht. Zunächst sei hier der wohl bekannteste Vertreter der TCOs, das Zinn-dotierte Indiumoxid (engl: **I**ndium **T**in **O**xide, ITO) genannt. Stellvertretend für die TCOs zeigt Bild 5.1b die optischen Parameter dieses Materials.

Im Unterschied zu den Metallen ist hier im sichtbaren Spektralbereich der Brechungsindex etwa $n \approx 2$ und liegt somit oberhalb vieler organischer Materialien, was für eine "anziehende" Wirkung gegenüber der Intensitätsverteilung im Wellenleiter sorgt. Dies führt zu hohen Füllfaktoren im TCO und damit zu entsprechend hohen Wellenleiterverlusten. Die Extinktion zeigt in diesem Spektralbereich ein Minimum, was für die hohe Transparenz im Sichtbaren sorgt. Aufgrund der niedrigen Werte (im Sichtbaren $\kappa < 0,1$) spielt die Extinktion für die Wellenführung nur eine untergeordnete Rolle. Entgegen der Situation bei den Metallen tritt hier aufgrund der Brechungsindizes keine verdrängende Wirkung gegenüber der Mode auf.

Für TCOs bietet sich eine Optimierung des Wellenleiters über eine Verringerung der Schichtdicke an. Ziel ist es, möglichst dünne transparente Kontakte in den Wellenleiter zu integrieren. Die Forderung nach einer geringen Kontaktschichtdicke im Bereich weniger 10 nm, wirft

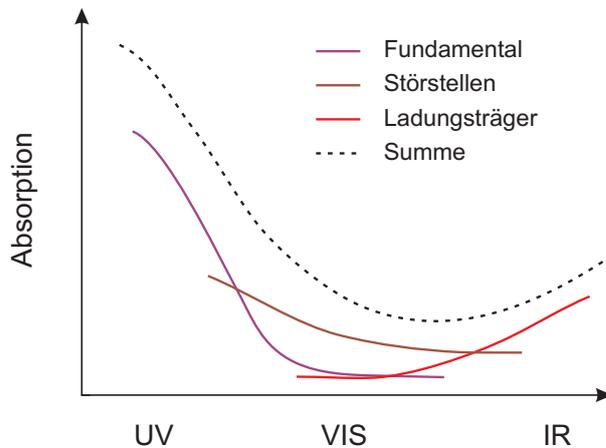


Bild 5.2.: Prinzipdarstellung der wesentlichen Absorptionsmechanismen in TCOs.

jedoch sofort die Frage nach den elektrischen Eigenschaften, hier vor allem die Leitfähigkeit, auf. Die entscheidenden Parameter für eine Optimierung sind die Absorption des Kontaktmaterials α_{Mat} , die Leitfähigkeit σ und die Kontaktdicke d .

Da diese Parameter untereinander in Abhängigkeit stehen, läuft die Optimierung solcher Kontaktschichten auf einen Kompromiss zwischen elektrischen und optischen Parametern hinaus. Anhand von ITO und einem weiteren viel versprechendem TCO, dem Aluminium dotierten Zinkoxid (kurz: AZO), wird im Folgenden die Problematik dieser Optimierung erläutert.

Im Wesentlichen bestimmen drei Einflüsse die Absorption in Oxidhalbleitern:

1. Fundamentalabsorption,
2. Absorption durch Störstellen,
3. Absorption durch Ladungsträger.

Die Gesamtabsorption ergibt sich aus der Überlagerung der einzelnen Mechanismen, was schematisch in Bild 5.2 dargestellt wird. Ist die Energie der eingestrahnten Photonen größer als die Bandlücke des Halbleiters ($h\nu > E_g$), werden die Photonen fundamental absorbiert. Im Gegensatz zu einkristallinen Halbleitern ist die Bandkante bei polykristallinen sowie amorphen Halbleitern stark verbreitert. Die Fundamentalabsorption kann hierbei rotverschoben (gegenüber der kristallinen Form) sein und einen flacheren Kantenverlauf einnehmen. Dadurch kann die Fundamentalabsorption bis in den sichtbaren Spektralbereich hineinragen. Vergleicht man die Bandlücken von ITO und AZO, so weist AZO eine größere Bandlücke auf ($E_g = 3,2$ eV) und ist demnach im Blauen grundsätzlich etwas transparenter als ITO, das aus den Komponenten Indiumoxid (In_2O_3 , $E_g \approx 2,7$ eV) und Zinnoxid (SnO_2 , $E_g = 3,5$ eV) zusammengesetzt ist [105, 106].

Störstellen in der TCO-Struktur sorgen für Absorptionsbanden innerhalb der Bandlücke. Vor allem Sauerstoff-Vakanzen und interstitiell eingebaute Metallatome sind hier zu nennen. Um einen effektiveren Oxidationsgrad zu erreichen und die Schichten bezüglich Absorption zu optimieren, wird beim Schichtwachstum daher oft ein Überangebot an Sauerstoff bereitgestellt.

Die Leitfähigkeit in TCOs wird durch eine hohe Zahl an freien Ladungsträgern erzeugt. Die Plasmakante¹ dieser Ladungsträger liegt zwar im Infraroten, dessen Ausläufer kann allerdings bis in den sichtbaren Spektralbereich hineinragen. Je höher die Ladungsträgerdichte, desto höher ist deren Plasmafrequenz. Im Fall der TCOs rückt die Plasmakante mit steigender Ladungsträgerdichte näher an den sichtbaren Spektralbereich heran. Die Dichte der Ladungsträger ist daher möglichst gering zu halten, da dies die Materialabsorption der TCO-Schicht verringert. Um dennoch eine hohe Leitfähigkeit zu erreichen muss die Beweglichkeit entsprechend hoch sein, die jedoch durch Streueffekte auf maximal etwa $90 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ begrenzt ist. Daher ist aufgrund der geforderten Transparenz (abhängig von der Ladungsträgerdichte) die maximal erreichbare Leitfähigkeit in TCOs auf ca. 25000 S/cm limitiert [107]. Betrachtet man allerdings sehr niedrige Schichtdicken, führen strukturelle Einflüsse auf Leitfähigkeiten, die mehrere Größenordnungen unterhalb dieses Maximalwertes liegen (siehe Abschnitt unten ‘Elektrische Eigenschaften’). Der Spannungsabfall an solchen Kontaktschichten ist dann nicht mehr praktikabel. Eine genauere Gegenüberstellung der optischen und elektrischen Eigenschaften folgt in den nächsten beiden Abschnitten.

Optische Eigenschaften

Eine genauere Betrachtung der Absorption per VSL-Untersuchungen für ITO und AZO ist für den Spektralbereich zwischen 500 und 700 nm in Bild 5.3 dargestellt. Die Werte der Materialabsorption liegen für beide Materialien unterhalb 3000 cm^{-1} ($\lambda = 600 \text{ nm}$). Derart niedrige Absorptionen lassen sich nur sehr ungenau aus den ellipsometrischen Daten in Bild 5.1b ableiten. Auch eine Bestimmung via Transmissions-Untersuchungen wird in diesem Absorptionsbereich von Reflexionen und Interferenzen dominiert. Aus Wellenleiter-Untersuchungen lassen sich die Materialabsorptionen daher am besten extrahieren.

Es zeigt sich, dass sowohl für HT-Prozesse² als auch für RT-Prozesse die Absorption der AZO-Schichten bei ähnlicher Leitfähigkeit niedriger ist als beim ITO. Dies liegt vor allem an einer im Vergleich zum AZO etwa $0,5 \text{ eV}$ niedrigeren, bis ins Blaue hineinreichenden Bandkante des In_2O_3 im ITO [106]. Die niedrigsten Materialverluste von nur 75 cm^{-1} ($\lambda = 600 \text{ nm}$) werden

¹Abfall der Absorption bei Anregung oberhalb der Resonanzfrequenz (Plasmafrequenz) der Ladungsträger.

²Prozess bei optimaler Temperatur.

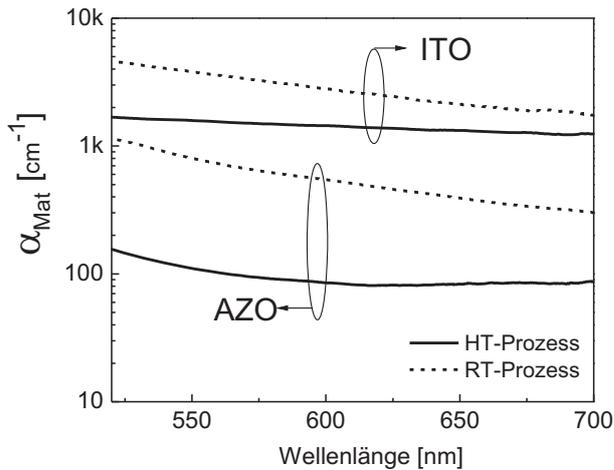


Bild 5.3.: Vergleich der Absorption von ITO und AZO im sichtbaren Spektralbereich (aus VSL-Untersuchungen) für Hochtemperatur- (HT) und Raumtemperatur-Prozesse (RT).

in AZO-Schichten gemessen, die bei einer Substrattemperatur von 350 °C ($O_2 = 4$ sccm, $C_{Al} = 4$ % Masseanteil) abgeschieden werden. Der Unterschied zum ITO beträgt dabei mehr als eine Größenordnung. Ein voll-kontaktierter Wellenleiter der Struktur $SiO_2/20$ nm AZO/300 nm $Alq_3/20$ nm AZO/Luft würde auf diese Weise nur 6 cm^{-1} Wellenleiterverlust aufweisen, was nur leicht oberhalb typischer intrinsischer Wellenleiterverluste liegt. Leider ist der obere Kontakt aufgrund prozesstechnischer Limitierungen so nicht verfügbar (siehe Kap. 6), was real zu Wellenleitern mit weitaus höheren Verlusten führt, da hier niedrigere Prozesstemperaturen und höhere Schichtdicken erforderlich sind.

Ein weiterer grundlegender Aspekt, der in Bild 5.3 ersichtlich wird, ist eine erhöhte Absorption bei niedriger Prozesstemperatur. Ein Grund hierfür ist die Abnahme des Kristallinitätsgrades der polykristallinen Schichten bei niedrigeren Prozesstemperaturen, was wie o.g. zu einer veränderten (verbreiterten) Bandkante führt. Bild 5.4 zeigt die Optimierung des Herstellungsprozesses der AZO-Schichten mittels PLD für die drei wichtigsten Prozessparameter: Substrattemperatur (a), Sauerstoffhintergrund (b) und Aluminium-Konzentration im Pellet (c).

Ungeachtet des Kristallinitätsgrades kann davon ausgegangen werden, dass es bei niedriger Prozesstemperatur zu einer Erhöhung der Störstellendichte durch einen Mangel an Sauerstoff innerhalb der AZO-Schicht kommt. Darüber hinaus führen niedrige Prozesstemperaturen zum effektiveren Einbau von Aluminium als Dotand, was zur Steigerung der Ladungsträgerdichte und Absorption führt.

Um den Einfluss von Sauerstoffvakanz und Metall-Interstitutionen auf die Absorption zu untersuchen, wird in Bild 5.4b der O_2 -Hintergrund beim Herstellungsprozess variiert. Erwartungsgemäß zeigt sich eine Abnahme der Absorption bei erhöhtem O_2 -Hintergrund, was mit einem Rückgang der Störstellendichte erklärt werden kann. Die Reduzierung der Ma-

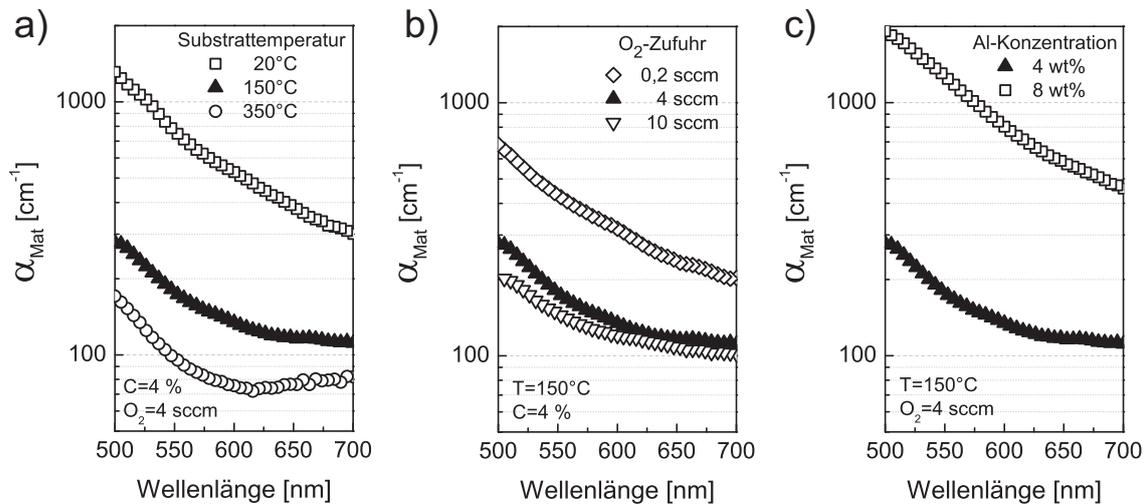


Bild 5.4.: Abhängigkeit der Absorptionsspektren von den Prozessparametern bei AZO (PLD): a) Substrattemperatur, b) Sauerstoffzugabe und c) Al-Konzentration.

terialabsorption lässt sich auf diese Weise jedoch nicht beliebig fortsetzen, was die beiden unteren Graphen andeuten.

Einen weiteren Parameter zur elektro-optischen Optimierung im AZO stellt die Dotierkonzentration dar, also das Massenverhältnis von Aluminium zu Zink. Dabei steigt die Absorption mit zunehmender Dotierkonzentration aufgrund der erhöhten Ladungsträgerdichte an (vgl. Bild 5.4c). Dieser optische Nachteil kann jedoch mit verbesserten elektrischen Eigenschaften wieder ausgeglichen werden.

Elektrische Eigenschaften

Der entscheidende Parameter für die elektrischen Eigenschaften ist die Leitfähigkeit σ . Wie bereits erwähnt, liegt diese für AZO und ITO bei vergleichbaren Werten im Bereich einiger 1000 S/cm. Diese Betrachtung gilt jedoch im Fall von AZO nur für relativ dicke Kontaktschichten ($d > 100$ nm), wie sie beispielsweise für OLEDs gebräuchlich sind.

Zur elektrischen Kontaktierung organischer Laser sind jedoch Schichtdicken erforderlich, die teilweise eine Größenordnung niedriger liegen (vgl. Kap. 6). In diesem Bereich treten starke strukturelle Effekte in den Vordergrund, die einen erheblichen Einfluss auf die Leitfähigkeit zeigen. Dies wird in Bild 5.5 verdeutlicht.

Betrachtet man die Graphen für AZO, so fällt eine erhebliche Abnahme der Leitfähigkeit bei niedrigen Schichtdicken auf. In Ref. [64] wird dies u.a. mit einem zunehmenden Einfluss

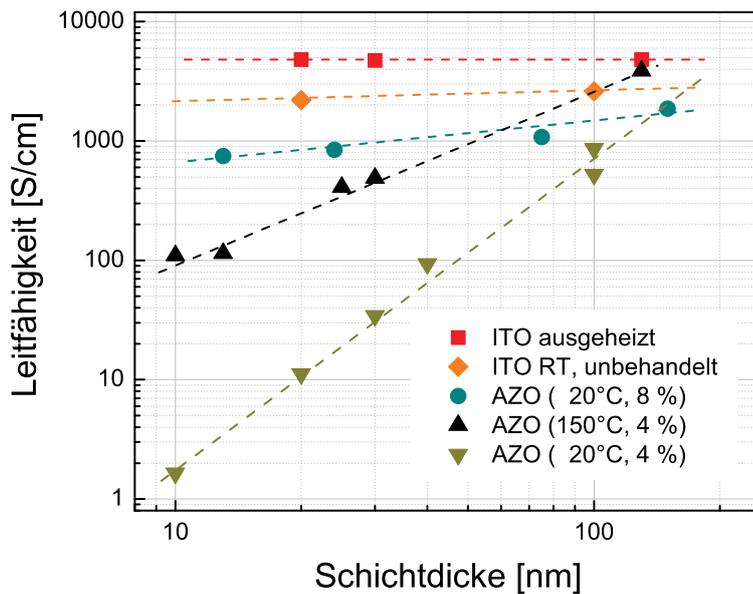


Bild 5.5.: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Schichtdicke für verschiedene AZO- und ITO-Prozesse. Über $\sigma = en\mu$ gehen Dotierkonzentration und strukturelle Eigenschaften in die Leitfähigkeit ein.

von Kristalliten in der Größenordnung um 10 nm in Verbindung gebracht, die beim Schichtwachstum entstehen. Die Korngrenzen zwischen den Kristalliten führen gerade bei extrem dünnen Schichten zu einer Abnahme der Beweglichkeit.

Prozesstechnisch kann dieser Effekt abgemindert werden, in dem während des Schichtwachstums Bedingungen geschaffen werden, die das Entstehen großer Kristallite erschweren. Das Kristallwachstum wird durch eine hohe Teilchenenergie auf dem Substrat begünstigt. Wird diese reduziert, z.B. durch geringere Ablationsenergie, höheren Hintergrunddruck oder Substrattemperatur, ist die Ausprägung der Kristallite geringer. Des Weiteren sollte eine Störung der Stöchiometrie des ZnO die Kristallbildung unterdrücken. Dies zeigt sich beispielsweise im Graph für AZO mit 8 % Aluminium. Die Änderung der Leitfähigkeit gegenüber der Schichtdicke fällt hier deutlich geringer aus.

Für ITO-Schichten ist ein derartiges Verhalten wie beim AZO nicht zu beobachten. Selbst bei Raumtemperatur fällt die Leitfähigkeit erst für Schichtdicken von weniger als 10 nm unter 1000 S/cm (nicht dargestellt). Im Vergleich zum AZO ist der Kristallinitätsgrad der ITO-Schichten bei RT geringer. Der hohe Anteil an Zinn (etwa 10 %) wirkt hierbei als Glasbildner. Darüber hinaus sorgen weit ausgedehnte s-Orbitale der beteiligten Schwermetallionen für den Erhalt der Beweglichkeit auch in amorpher Phase [108, 109]. Beide Effekte zusammen sorgen hier für einen erheblichen Vorteil gegenüber AZO.

Ein weiterer Parameter, welcher vor allem die Injektion in die organischen Schichten dominiert, ist die Austrittsarbeit. Diese liegt für ITO im Bereich 4,9 eV. AZO erreicht hierbei niedrigere Werte für die Austrittsarbeit (um bis zu 0,5 eV), was eine Lochinjektion gegenüber ITO allgemein erschwert. Grundsätzlich ist jedoch gezeigt worden, dass mittels geeigneter

dotierter Injektionsschichten eine effiziente Injektion beider Ladungsträgersorten sowohl aus dem ITO, als auch aus dem AZO möglich ist [59]. Daher soll die Austrittsarbeit bei der Kontaktoptimierung bewusst außen vor bleiben.

Der Kompromiss

Die Frage nach dem besseren Kontaktmaterial lässt sich aus den bisherigen Betrachtungen nicht eindeutig beantworten. Nachdem AZO eine geringere optische Materialabsorption aufweist, gibt es bei der Leitfähigkeit starke Defizite bei sehr dünnen Schichten, wie sie für Laseranwendungen gefordert werden. Um genauere Aussagen machen zu können muss eine geometrische Betrachtung der späteren Probenstruktur durchgeführt werden.

Im Gegensatz zu OLEDs können Laserstrukturen aus lateral sehr schmalen Strukturen bestehen, in denen der elektrische Strom über metallische Supportlines bis an das Bauelement herangeführt wird. Erst unmittelbar an der Wellenleiterstruktur übernimmt die TCO-Kontaktschicht den Stromtransport. Die Weglänge durch die TCO-Schicht reduziert sich hierdurch für die in Bild 5.6a dargestellte Bauteilgeometrie auf etwa $50 \mu\text{m}$. Für eine Bauteilstromdichte von $1 \text{ kA}/\text{cm}^2$ folgt ein Strom von etwa 2 A . Mit dem ohmschen Gesetz sowie $\sigma = \rho^{-1}$ folgt für den Spannungsabfall über dem Kontakt der Dicke d der Zusammenhang

$$U \approx \frac{25 \times 10^{-3} \text{ Ampere}}{\sigma \cdot d} [\text{V}]. \quad (5.2)$$

Hiebei wird angenommen, dass der elektrische Strom von beiden Seiten herangeführt wird und der Ladungstransport bis in die Mitte des Wellenleiters geschieht. Die Kontaktspannung stellt demnach einen oberen Grenzwert dar. Bild 5.6b zeigt den Spannungsabfall bei einer Stromdichte von $1 \text{ kA}/\text{cm}^2$ für die verschiedenen Kontaktschichten. Hieraus lässt sich erkennen, dass ungeachtet der starken Verringerung der Leitfähigkeit eine Verwendung dünner Schichten aus AZO durchaus möglich ist. Ein Spannungsabfall von einigen 10 V ist für den elektrischen Betrieb organischer Laser durchaus tolerierbar, werden für den Betrieb einer OLD ohnehin Spannungen im Bereich 100 V veranschlagt.

Die Verwendung ultradünner RT-AZO-Schichten ($< 40 \text{ nm}$, $C_{\text{Al}} = 4 \%$) gestaltet sich jedoch aufgrund der hohen Spannungen als problematisch. Vor allem, wenn maximale Schichtdicken vorgegeben sind, z.B. bei TE_2 -Strukturen maximal etwa 40 nm , ist der Einsatz von AZO-Schichten höherer Dotierkonzentrationen oder ITO-Schichten zu empfehlen, da dort die Schichtdicken-Abhängigkeit weniger stark ausgeprägt ist. Dies betrifft im Wesentlichen den oberen Kontakt, bei dem die Prozessparameter durch darunter liegende organische Schichten stark limitiert sind.

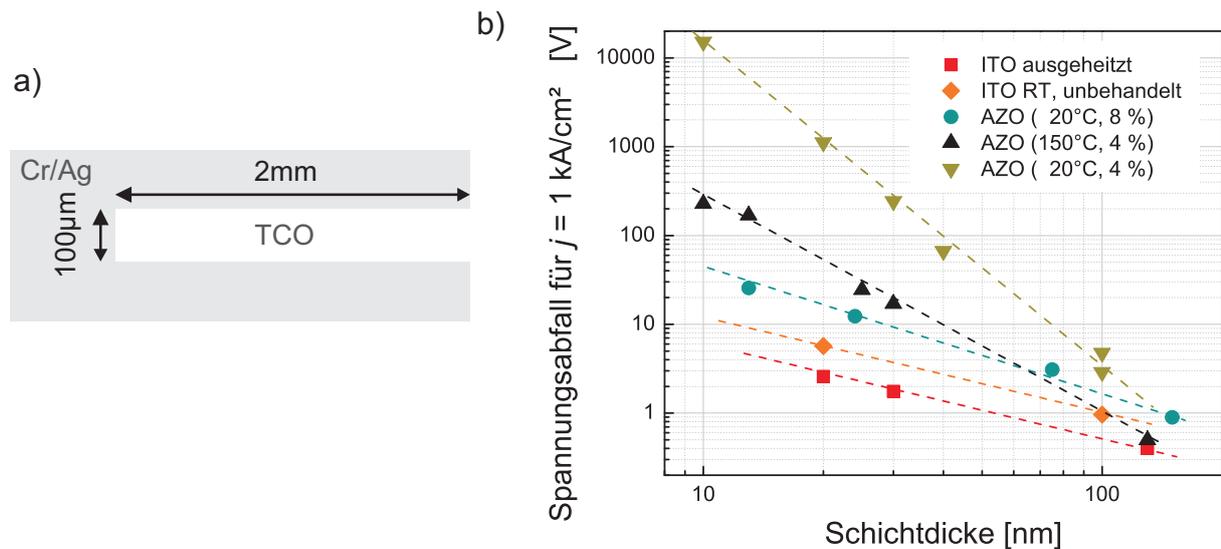


Bild 5.6.: a) Metallische Supportlines zur Unterstützung der elektrischen Funktionalität der Wellenleiter-Strukturen; b) Spannungsabfall an der TCO-Kontaktschicht unterschiedlicher Dicke. Die Werte wurden mit Gl. 5.2 berechnet.

5.2. Injektions- und Transportschichten

Die Injektion von Ladungsträgern in den organischen Halbleiter und der anschließende Ladungstransport sind grundsätzlich zwei verschiedene Prozesse. Bei der Injektion müssen die Ladungsträger über eine Energiebarriere Φ in den Halbleiter eingebracht werden, der im intrinsischen Zustand nahezu keine freien Ladungsträger besitzt. Φ hängt hierbei von den Materialien ab, die an der Grenzfläche aufeinander treffen (vgl. Kap. 2.2.5) und sollte für eine optimale Injektion möglichst gering sein.

Der Ladungstransport innerhalb eines organischen Halbleiters basiert auf intermolekularen Hüpf-Mechanismen (vgl. Kap. 2.2.3). Aufgrund schwacher Wechselwirkungen zwischen den räumlich und energetisch ungeordneten Molekülen ist die Beweglichkeit extrem gering (typisch $\mu < 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$), was zu sehr niedrigen Leitfähigkeiten führt.

Sowohl der Prozess der Ladungsträgerinjektion an der Grenzfläche zum Kontakt, als auch der Ladungstransport durch die organische Transportschicht lassen sich durch *elektrochemisches Dotieren* mit geeigneten Donatoren und Akzeptoren stark verbessern.

Eine elektrochemische Dotierung führt zur Bereitstellung von freien Ladungsträgern im Halbleiter und somit zur Verschiebung des Fermi-Niveaus. An der Grenzfläche zum Kontakt kommt es zur Ausprägung einer Verarmungszone und in diesem Zusammenhang zu einer

starken Bandaufwölbung. Diese reicht räumlich nur wenige Nanometer in den Halbleiter hinein, eine Distanz, die von den Ladungsträgern durchtunnelt werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, eine quasi ohmsche Injektion zu erreichen [57].

Des Weiteren sorgen die freien Ladungsträger für eine um mehrere Größenordnungen erhöhte Leitfähigkeit. Dies führt beim Stromtransport zu einem sehr geringen Spannungsabfall über der Transportschicht. Hohe Stromdichten, wie sie für OLEDs gefordert werden, lassen sich so bei weitaus geringeren Betriebsspannungen realisieren als im raumladungsbegrenzten Fall. Darüber hinaus kann der Strom auch über große Distanzen transportiert werden, was bei der Verwendung dicker Bufferschichten erforderlich ist.

Für den elektrischen Betrieb von OLEDs ergeben sich hieraus zwei entscheidende Freiheitsgrade für die Bauelement-Entwicklung:

1. Unabhängigkeit vom Material des Injektionskontaktes,
2. Unabhängigkeit von der Transportschichtdicke.

Die Verwendung dotierter Schichten kann demnach nicht nur deutliche Verbesserungen der elektrischen Eigenschaften eines Bauelementes hervorrufen. Der gewonnene Freiheitsgrad der Schichtdicke bietet auch optisch entscheidende Vorteile für eine potentielle Wellenleiterstruktur. Es sei an dieser Stelle auf das nächste Kapitel verwiesen. Dort werden für die benötigte Verringerung der Wellenleiterabsorption auf Werte um 1 cm^{-1} Buffer-Schichtdicken im Bereich $> 1000 \text{ nm}$ gefordert (vgl. Kap. 6).

Vor dem möglichen Einsatz dotierter Schichten innerhalb von Wellenleiterstrukturen muss jedoch die Absorption dieser Donator-Akzeptor-Systeme untersucht werden. Durch das Zusammenwirken von Matrix und elektrochemischem Dotand entstehen elektrisch geladene Spezies im Halbleiter. Neben neutralen und ionisierten Molekülen kann es zusätzlich auch zu Ausbildung gebundener Ladungstransfer-Komplexe (engl: **C**harge **T**ransfer, CT) kommen. Demnach ist ein kompliziertes Szenario mit verschiedenen Absorptionsbanden zu erwarten, die möglicherweise im Spektralbereich der angestrebten Laseremission auftreten.

Im Folgenden wird dies unter Berücksichtigung der elektrischen Eigenschaften an n- und p-dotierten Schichten erörtert. Zur besseren Beurteilung der Absorptionsmechanismen werden diese Untersuchungen von einer kurzen Betrachtung der optischen Eigenschaften intrinsischer organischer Halbleiter angeführt.

Undotierte organische Halbleiter

Sind am Aufbau einer Wellenleiterstrukturen ausschließlich Materialien beteiligt, die im betrachteten Spektralbereich nicht absorbieren, so sollten nur sehr geringe Wellenleiterverluste

(um 1 cm^{-1} , vgl. Kap. 3) auftreten. Anders sieht dies jedoch bei der Verwendung organischer Materialien mit starker Kristallisationsneigung aus. Durch eine niedrige Glasübergangstemperatur T_g kommt es zur Ausbildung von Mikrokristalliten in der Dünnschicht. Befindet sich eine solche Schicht innerhalb eines Wellenleiters, so stellen diese Kristallite massive Streuzentren für die sich ausbreitende elektromagnetische Welle dar. Solche Effekte müssen bei der Erhebung der Materialabsorptionen aus den VSL-Untersuchungen berücksichtigt werden, anderenfalls wird α_{Mat} fälschlicherweise überschätzt.

Um die Streuverluste im Wellenleiter zu untersuchen, werden transparente Wellenleiterstrukturen hergestellt, in denen Testschichten undotierter organischer Materialien eingebracht sind. Die verwendeten Testmaterialien sind TPBi, BPhen, CBP und Spiro-CBP. Alle diese Materialien gehören in die Klasse der *wide-bandgap*-Materialien, sind also im sichtbaren Spektralbereich transparent. Der wesentliche Unterschied zwischen den Materialien besteht in deren Glasübergangstemperaturen.

Bild 5.7 zeigt die Wellenleiterverluste der verschiedenen Strukturen. Als Referenz dient die reine Alq_3 -Schicht. Diese zeigt die typischen Werte organischer Dünnschicht-Wellenleiter im Bereich $0,5\text{-}5 \text{ cm}^{-1}$. Bei 500 nm ist hier deutlich noch der Ausläufer des 0-0-Übergangs von Alq_3 (λ_{max} bei ca. 400 nm) zu erkennen.

Die Einführung dünner Schichten ($d \approx 20 \text{ nm}$) von TPBi und Spiro-CBP führt zu minimalen Veränderungen im Bereich der Messungenauigkeit. Die Änderung der Modenverteilung und der Füllfaktoren sei hierbei aufgrund der geringen Dicke der Testschichten vernachlässigt. Beide Materialien besitzen eine hohe T_g (TPBi: $T_g = 122 \text{ °C}$ [110], Spiro-CBP: $T_g = 240 \text{ °C}$ [111]) und bilden auch bei größeren Schichtdicken morphologisch stabile Filme ohne Kristallite. Das Ergebnis dieser Untersuchungen entspricht demnach den Erwartungen.

Ersetzt man diese Schichten durch Materialien mit niedriger T_g , so führt dies zu einem dramatischen Anstieg der Wellenleiterverluste um mehrere 10 cm^{-1} . Bei den hierbei verwendeten Materialien BPhen ($T_g \approx 62 \text{ °C}$) und CBP ($T_g < 100 \text{ °C}$) handelt es sich ebenfalls um *wide-bandgap*-Materialien. Demnach kann Materialabsorption nicht die Ursache dieses Verhaltens sein. Beide Materialien sind jedoch bekannt für eine starke Ausprägung von Kristallisationseffekten direkt nach der Filmabscheidung [112]. Durch eine Erhöhung der T_g kann dieses Verhalten unterdrückt werden, wie am Beispiel von CBP/Spiro-CBP eindrucksvoll zu erkennen ist. Das Spiro-Verlinken der Oligophenyle über Kohlenstoff-Spirozentren erhöht die T_g unter Beibehaltung der elektrischen und optischen Eigenschaften [111,113,114]. Die Wirkung auf den Wellenleiterverlust ist in Bild 5.7 direkt abzulesen.

In dünnen BPhen-Schichten zeigt sich, dass eine Li-Dotierung optimaler Konzentration die Kristallisation unterdrücken kann [52]. Bei den gezeigten Untersuchungen fallen die erziel-

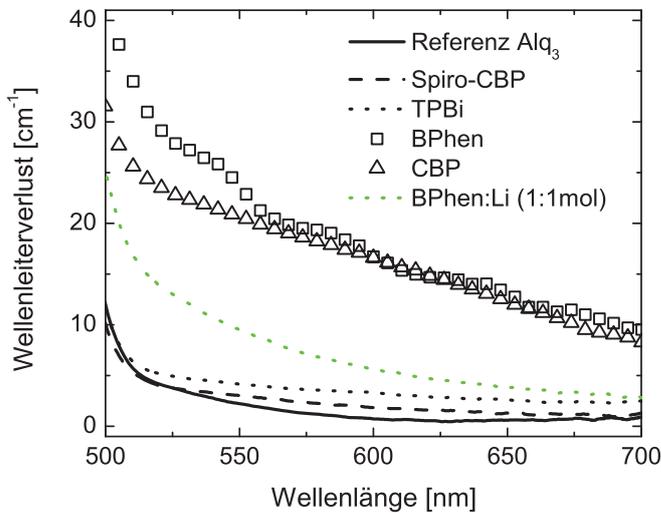


Bild 5.7.: Optische Wellenleiterverluste verschiedener Teststrukturen bestehend aus einer 20 nm Testschicht und einer Alq₃-Emissionsschicht (etwa 150 nm).

ten Werte für die Wellenleiterverluste in BPhen:Li sogar geringer aus, als die der intrinsischen BPhen-Schichten. Die in den Wellenleiter durch Streuung eingetragenen Verluste wiegen demnach schwerer, als die Absorption durch CT-Komplexe und Ionen. Dies lässt sich auch visuell bestätigen. Optimal dotierte Schichten weisen auch nach einer Lagerzeit von mehreren Tagen keine sichtbaren Veränderungen auf. Im Gegensatz dazu ist bei reinen BPhen-Schichten sofort nach der Deposition der Beginn von Kristallisationsprozessen zu beobachten.

Bei der Auswahl einzelner Materialien muss demnach neben der geforderten Transparenz besonderes Augenmerk auf die morphologische Stabilität der Komponenten gelegt werden. Eine hohe Glasübergangstemperatur dient hierbei als Richtwert. Demzufolge müssen auch intrinsische Schichten ohne Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich vor ihrem Einsatz in einer OLD-Wellenleiterstruktur untersucht werden. Da die Kristallitbildung durch eine größere Schichtdicke begünstigt wird, sollten diese Effekte zusätzlich bei den Schichtdicken untersucht werden, die der späteren Anwendung nahe kommen.

Materialien mit niedriger T_g , wie z. B. CBP, sind demnach für eine Verwendung in OLDs aus morphologischer Sicht grundsätzlich nicht geeignet. Eine Möglichkeit bieten eventuell Misch-Systeme verschiedener Materialien, in denen die einzelnen Komponenten gegenseitig als Glasbildner wirken.

5.2.1. n-Dotierung

Bei der n-Dotierung organischer Halbleiter wird zwischen zwei Arten von Donatoren unterschieden, den organischen und den anorganischen Donatoren. Die organische n-Dotierung basiert auf einem Elektronentransfer vom HOMO des Donators in das LUMO des Akzeptors. Für einen effizienten Ladungstransfer muss das HOMO-Niveau des Donators möglichst über dem Akzeptor-LUMO liegen. Daraus resultiert automatisch die Notwendigkeit eines extrem hohen LUMO-Niveaus des Donators. Solche Materialien sind nur schwer zu finden. Darüber hinaus sind sie sehr reaktiv und damit instabil, was eine problematische Synthese und Handhabung zur Folge hat. Der Vorteil molekularer n-Dotanden liegt allerdings in der gut kontrollierbaren Abscheidung, sowie einer geringen Diffusionsneigung und somit einer hohen thermischen Stabilität.

Eine Alternative bietet die Verwendung elementarer oder in Salzen gebundener Alkalimetalle, vor allem Lithium und Cäsium. Auch hier ergeben sich technologische Schwierigkeiten aufgrund der geringen Austrittsarbeit und der damit verbundenen Reaktivität in der elementaren Form.

Bei der Verwendung von Salzen wie LiF wird in der Regel sequenziell vorgegangen. Zunächst werden wenige Monolagen des Salzes auf die organische Schicht abgeschieden. Anschließend werden die molekular gebundenen Metallionen (meist thermisch beim Abscheiden des Kathodenmaterials) aktiviert und führen so zur elektrochemischen Dotierung des angrenzenden organischen Halbleiters.

Im Folgenden werden n-dotierte Schichten untersucht, die auf einer Lithium-Dotierung des Elektronentransporters TPBi basieren. Die Schichten wurden via Koevaporation der beteiligten Materialien im UHV hergestellt und mittels VSL-Untersuchungen (s. Bild 5.8) bezüglich ihrer Materialabsorption charakterisiert. TPBi als *wide-bandgap*-Material und Li in sehr geringer Massenkonzentration lassen eine Absorption erwarten, die mit Transmissions-Untersuchungen an dünnen Schichten nicht zugänglich ist. Für die Untersuchungen werden Testschichten mit verschiedenen Dotierkonzentrationen hergestellt. Aus elektrischer Sicht liegen die optimalen Dotierkonzentrationen bei einem molarem Verhältnis von etwa 1:1 [52,115]. Aus diesem Grund werden die untersuchten Stoffmengenverhältnisse um diesen Bereich variiert.

Für die molaren Verhältnisse 1:1, 2:1 (TPBi:Li) und die Referenz (TPBi), bestehend aus einer intrinsischen TPBi-Schicht, wird eine Schichtdicke von 50 nm gewählt. Zusammen mit der Emitterschicht von 150 nm Alq₃ ergeben sich für die Testschichten Füllfaktoren von etwa 17 %, die im betrachteten Spektralbereich nahezu konstant sind. Um auch bei höherer Dotierung (1:2 TPBi:Li) innerhalb des Messbereichs zu arbeiten, wird die Dicke der hoch-

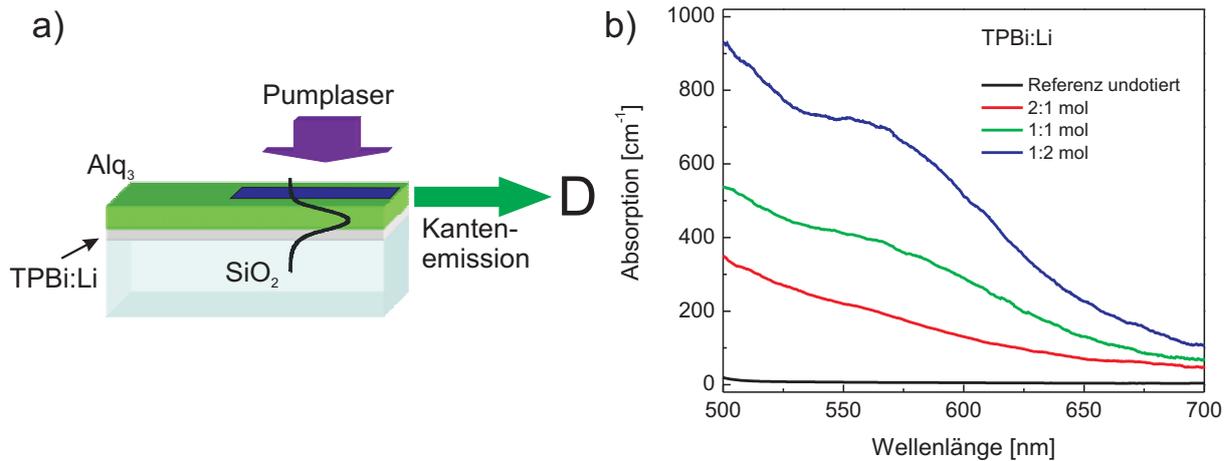


Bild 5.8.: a) Wellenleiterstruktur zur Bestimmung der Materialabsorption; b) Materialabsorption Li-dotierter TPBi-Schichten für verschiedene Dotierungskonzentrationen.

dotierten Testschicht auf 30 nm reduziert ($\Gamma = 10\%$). Die so erhaltenen Strukturen sind quasi einmodig, d.h. keine höheren TE-Moden sind ausbreitungsfähig.

Bild 5.8 zeigt den Wellenleiteraufbau und die Ergebnisse der Untersuchungen. Die Graphen geben die spektralen Verläufe der Materialabsorption in den Testschichten wieder. Die Referenzmessung zeigt die typischen Werte eines Wellenleiters bestehend aus Materialien mit hoher T_g , deren Absorption im untersuchten Spektralbereich vernachlässigbar ist.

Anders stellt sich die Absorption der dotierten Schichten dar. In der Grafik ist der Einfluss der Li-Dotierung klar zu erkennen. Die Spektren weisen einen deutlichen Anstieg der Absorption mit einer auffälligen spektralen Signatur (lokales Maximum bei etwa 560 nm) auf. Die Werte für die Absorption hervorgerufen von Ionen und CT-Komplexen, liegen je nach Konzentration und Wellenlänge bei einigen 100 cm^{-1} , wobei die Absorption der Li-Konzentration annähernd proportional ist.

Es liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der beobachteten Absorptionsbande um den HOMO-SOMO-Übergang des TPBi-Anions handelt. Eine exakte Zuweisung dieser Bande ist allerdings aufgrund der zusätzlich vorhandenen angeregten Spezies (Li^+ und gebundene $\text{TPBi}^-/\text{Li}^+$ -CT-Komplexe) schwierig. Dessen ungeachtet zeigen diese Messungen das Problem dotierter Transportschichten auf. In späteren Laserstrukturen sollen diese eine große Distanz zwischen der Mode und dem elektrischen Kontakt herstellen. Dadurch wird der Füllfaktor der optischen Mode in dieser Schicht entsprechend hoch ($\Gamma > 10\%$). Die sich ergebenden Werte für die Wellenleiterabsorptionen sind dann nicht mehr tolerabel. Einzig die Verringerung der Dotierkonzentration würde die Absorption senken.

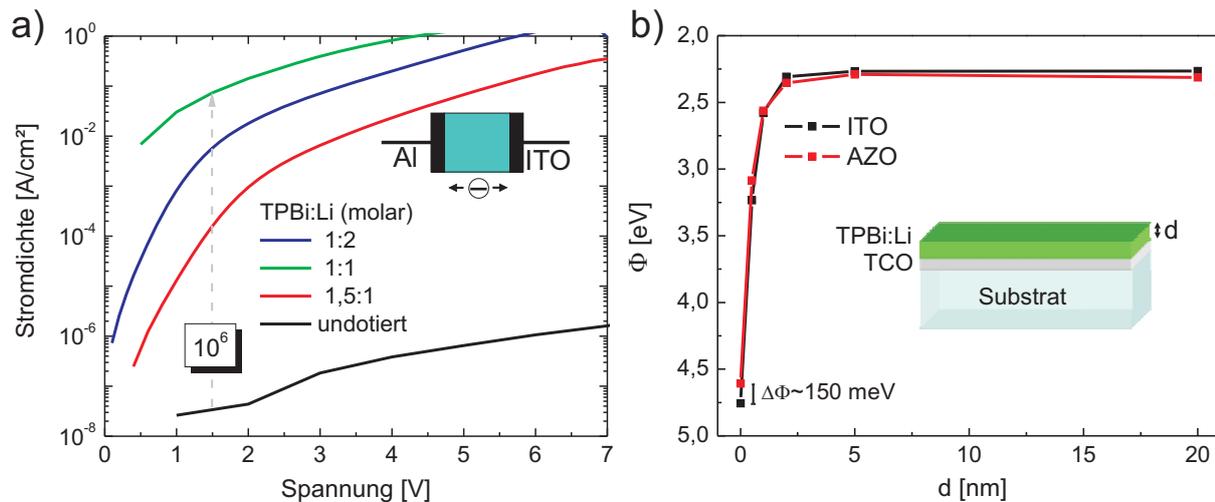


Bild 5.9.: Elektrische Eigenschaften Li-dotierten TPBi-Schichten. a) Unipolare Bauelemente homogen dotierter Schichten; b) Kelvin-Probe-Messungen auf ITO- bzw. AZO-Substraten.

Da sowohl die optischen als auch die elektrischen Eigenschaften der dotierten Filme stark von der Dotierkonzentration abhängen, müssen die elektrischen Eigenschaften in die Bewertung mit einfließen. An unipolaren Bauelementen mit durchgängig dotierten Transportschichten bestätigt sich das elektrische Optimum der Dotierkonzentration von 1:1 (vgl. Bild 5.9a). Gegenüber den intrinsischen TPBi-Schichten zeigt sich eine Erhöhung der Stromdichte um den Faktor 10^6 , was auf eine deutliche Verbesserung der Leitfähigkeit zurückzuführen ist. Darüber hinaus ergeben sich unabhängig vom Injektionskontakt (Aluminium- oder ITO-Elektrode) symmetrische Kennlinien (nicht dargestellt). Dies beweist, dass mit Hilfe solcher dotierter Schichten effizient Elektronen aus TCO-Kontakten injiziert werden können. Es ist allerdings auch zu erkennen, dass bei geringfügiger Abnahme der Dotierkonzentration die Leitfähigkeit stark zurück geht. Für akzeptable Materialverluste (wenige 1 cm^{-1}) müsste die Li-Konzentration allerdings um mehr als eine Größenordnung reduziert werden, was einen gravierenden Einbruch der Leitfähigkeit zur Folge hat und den Vorteil der dotierten Transportschichten stark reduziert. Schlussfolgernd ist der Einsatz von ausgedehnten dotierten Transportschichten innerhalb organischer Laserdioden als kritisch zu bewerten.

Um elektrochemisch dotierte Schichten zumindest als Injektionsschicht (engl.: **I**njektion **L**ayer, IL) einzusetzen, muss der Füllfaktor entsprechend klein sein ($\Gamma < 1 \%$). Es stellt sich demnach aus optischer und elektrischer Sicht die Frage nach der minimalen Schichtdicke, mit der Ladungsträger noch effizient injiziert werden können.

Um dies zu beantworten wird zunächst mit Hilfe von Kelvin-Probe-Messungen (kurz: KP) die Veränderung der Austrittsarbeit an der Substratoberfläche (ITO und AZO) in Abhän-

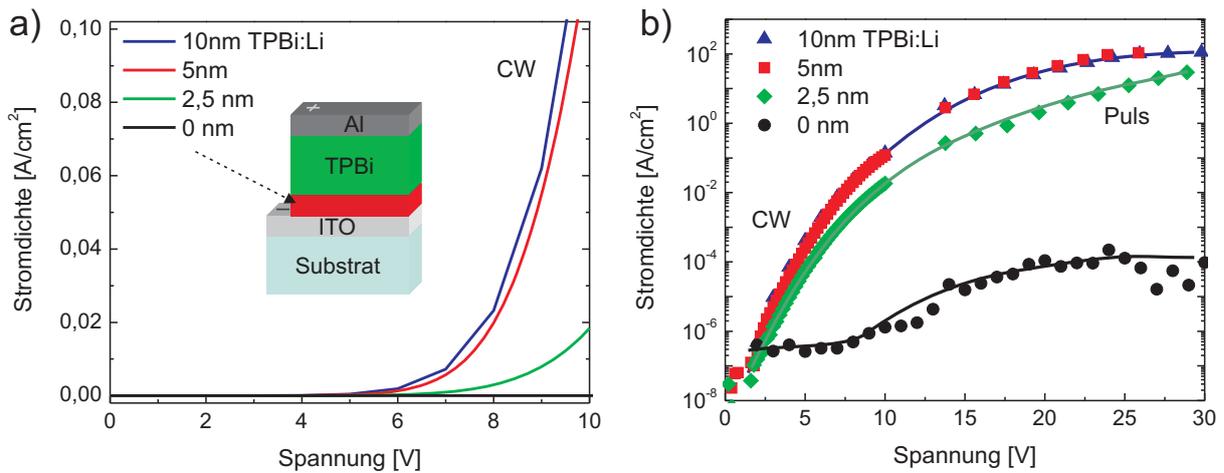


Bild 5.10.: Dünne n-dotierte Injektionsschichten aus TPBi:Li. Unipolare Bauelemente mit Bereichsdotierung am injizierenden TCO-Kontakt, a) IU-Kennlinien (cw) im unteren Spannungsbereich; b) IU-Kennlinien unter Hochanregung.

gigkeit von der Dicke der Injektionsschicht (1:1 mol TPBi:Li) untersucht. Die Messungen wurden innerhalb der OMBD-Anlage im UHV mit einem Mc Allister KP6500 Kelvin-Probe durchgeführt [116, 117].³

Das unbeschichtete und unbehandelte ITO-Substrat soll hierbei als Referenz dienen, dessen Austrittsarbeit bei etwa $\Phi = 4,7$ eV liegt. Aus Bild 5.9b wird ersichtlich, dass die Austrittsarbeit des AZO-Substrates im Vergleich zu ITO um 150 meV niedriger ist, was mit publizierten Daten gut übereinstimmt [118]. Bei sukzessiver Erhöhung der Transportschichtdicke zeigt sich sowohl für ITO, als auch für AZO ein identisches Verhalten im Verlauf der Austrittsarbeit. Diese konvergiert innerhalb von nur 5 nm auf einen Wert von etwa 2,4 eV und liegt somit im Bereich von Lithium [119]. Die Schlussfolgerung hieraus ist, dass TPBi:Li-Injektionsschichten mit einer Dicke von 5 nm bereits eine effiziente Ladungsträgerinjektion gewährleisten. Diese Aussage kann auf andere Wirtsmatrizen ausgeweitet werden. In [58, 120] dienen ähnlich dünne Injektionsschichten einer starken Verbesserung organischer Leuchtdioden.

Im Folgenden soll die Wirkung der Injektionsschicht auch in unipolaren Bauelementen untersucht werden. Hierzu werden entsprechende Proben mit dünner Bereichsdotierung als IL und anschließender intrinsischer Transportschicht hergestellt (vgl. Bild 5.10a). Die Bauteilkonfiguration basiert auf einem Glassubstrat mit ITO-Kontakt, TPBi:Li IL (1:1 mo-

³mit freundlicher Unterstützung von Herrn Dipl.-Ing. Sami Hamwi

lar), 50 nm TPBi (intrinsisch) und einem Aluminium-Deckkontakt. Anhand von Strom-Spannungs-Kennlinien wird die Wirkung der ILs untersucht. Die Polarität sei so gewählt, das die Elektronen aus dem eigentlich ungünstigen ITO-Kontakt injiziert werden. Der IL wird in seiner Dicke zwischen 0 und 10 nm variiert, die Probe ohne IL dient als Referenz. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Bild 5.10 dargestellt

Wie aus den IU-Kennlinien nahe der Einsetzspannung (s. Bild 5.10a) ersichtlich wird, weist die Probe mit einem IL von nur 2,5 nm Dicke eine deutliche Verbesserung der Injektioneigenschaften bezüglich der Referenz auf. Nach weiterer Erhöhung der IL-Dicke zeigt sich bereits bei etwa 5 nm ein Optimum für die Injektion. Eine größere Schichtdicke des IL zeigt keine weitere Verbesserung bezüglich der IU-Kennlinie mehr. Das Verhalten stimmt demnach gut mit den Ergebnissen der KP-Messungen überein, bei denen die Austrittsarbeit ebenfalls nach etwa 5 nm ein deutliches Konvergenzverhalten aufweist.

Die für den elektrischen Betrieb organischer Laser prognostizierten Stromdichten liegen im Bereich einiger 100-1000 A/cm² [13]. Um das Verhalten der IL bei derart hohen Injektionslevels zu untersuchen, werden die Messungen der IU-Kennlinie im gepulsten Betrieb fortgesetzt. Die Repetitionsrate beträgt hierbei 100 Hz, mit einer Pulslänge von 5 μ s, woraus sich einen *duty-cycle* von 5×10^{-4} ergibt. Die Fläche des Bauelements beträgt 3×10^{-4} cm². Die Ergebnisse sind in Bild 5.10b zusammengefasst. Das Verhalten der Kennlinien in den *cw*-Messungen setzt sich demnach auch bei solch extremen Betriebsbedingungen fort. Die maximal erreichten Stromdichten liegen mit mehr als 100 A/cm² im geforderten Bereich. Die Kennlinien zeigen selbst bei mehrfachem Durchlaufen keine Anzeichen einer Degradation.

In vielen Untersuchungen zeigte sich zudem eine verbesserte Stabilität für hohe Stromdichten bei Verwendung eines geeigneten ILs. Es wird angenommen, dass ein verringerter Spannungsabfall am Injektionsbereich für eine höhere Stabilität und somit zu einer größeren Belastbarkeit der Bauelemente führt. Daher ist für hohe Injektionslevel auch ein IL bei prinzipiell injizierenden Kontakten zu empfehlen.

Anhand des nicht-injizierenden Kontaktes der Referenz in Bild 5.10b ist zu erkennen, dass ohne IL bis zum elektrischen Durchbruch keine effiziente Injektion von Ladungsträgern erfolgt. Hier ist demzufolge der Einsatz geeigneter Injektionsschichten zwingend erforderlich.

Aufgrund der Größe der Li-Atome bzw. -Ionen finden sich in der Literatur Anzeichen einer Diffusionsneigung [121, 122]. Solche Phänomene werden hier nicht beobachtet. Bei einer Diffusion der Li-Ionen in das Volumenmaterial hinein, erhöht sich dessen Leitfähigkeit. Gleichzeitig verringert sich die Li-Konzentration am Kontakt. Da die Leitfähigkeit des Volumenmaterials sehr viel stärker von der Dotierungskonzentration abhängt als die Injektioneigenschaften, ist für eine Migration von Li ein deutlicher Anstieg der Stromdichten zu

erwarten, was jedoch nicht beobachtet wird. Eine mögliche Erklärung stellt die Bildung stabilisierender CTs aus TPBi^- -Anionen und Li^+ -Kationen dar. Weiterhin sollten im Betrieb die positiv geladenen Li-Ionen durch das elektrische Feld an der Kathode stabilisiert werden. Es sei jedoch an dieser Stelle angemerkt, dass die Langzeitstabilität solcher Schichtstrukturen nicht die zentrale Fragestellung für elektrische betriebene OLEDs darstellt. Vielmehr zielen diese Untersuchungen auf eine allgemeine Verwendbarkeit dotierter ILs hin.

Abschließend stellt sich die Frage, ob der Einsatz eines 5 nm dicken ILs in einer Wellenleiterstruktur aus optischer Sicht möglich ist. Betrachtet man eine einfache TE_0 -Struktur, so ergibt sich für den IL ein Füllfaktor $\leq 1\%$. Mit einer Materialabsorption von etwa 300 cm^{-1} (1:1 mol, $\lambda = 600\text{ nm}$) folgt demnach ein Wellenleiterverlust von maximal 3 cm^{-1} . Dieser Wert liegt im Bereich intrinsischer Wellenleiterverluste und wäre demnach tolerierbar. Im nächsten Kapitel werden Modenstrukturen vorgestellt, in denen die Kontaktschichten und damit auch die angrenzenden ILs in den Intensitätsminima höherer Moden untergebracht sind. Dadurch wird der Füllfaktor weiter reduziert und so die eingetragenen Verluste minimiert.

5.2.2. p-Dotierung

Bei der p-Dotierung organischer Halbleiter werden die Matrixmoleküle mittels starker Akzeptoren oxidiert. Dadurch entstehenden Kationen, die anschließend als freie Ladungsträger dem Stromtransport zur Verfügung stehen. Als geeignete Akzeptoren bieten sich auch hier sowohl organische als auch anorganische Materialien an. Entscheidend für die effiziente Ionisierung und somit Erzeugung von Ladungsträgern ist die energetische Lage der wechselwirkenden Energieniveaus [57].

Zunächst werden die optischen und elektrischen Eigenschaften p-dotierter Matrizen anhand des am häufigsten verwendeten organischen Akzeptormoleküls, dem F4-TCNQ untersucht. Aufgrund einer erhöhten Elektronenaffinität gegenüber der nicht-fluorinierten Form auf etwa 5,2 eV, werden effiziente Dotierungen mit vielen Materialien aus der Reihe der Triphenylamine mit niedrigem HOMO (z.B. 1-TNATA, MeO-TPD u.v.m.) gebildet [52, 57, 123, 124]. Dabei findet ein Elektronentransfer vom HOMO des Matrixmoleküls in das tief liegende LUMO des Dotanden statt.

Die Proben bestehen aus 100 nm durchweg mit F4-TCNQ dotierten 1-TNATA-Schichten. Die Dotierkonzentration wurde dabei zwischen 0 mol% und 1 mol% variiert, ITO und Aluminium dienen als Kontakte. Die Wirkung der Dotierung auf die IU-Kennlinie wird in Bild 5.11a deutlich. Mit zunehmender Dotierungskonzentration steigt die Stromdichte aufgrund einer erhöhten Leitfähigkeit an. Typische Werte für optimale Dotierkonzentrationen für den Einsatz in

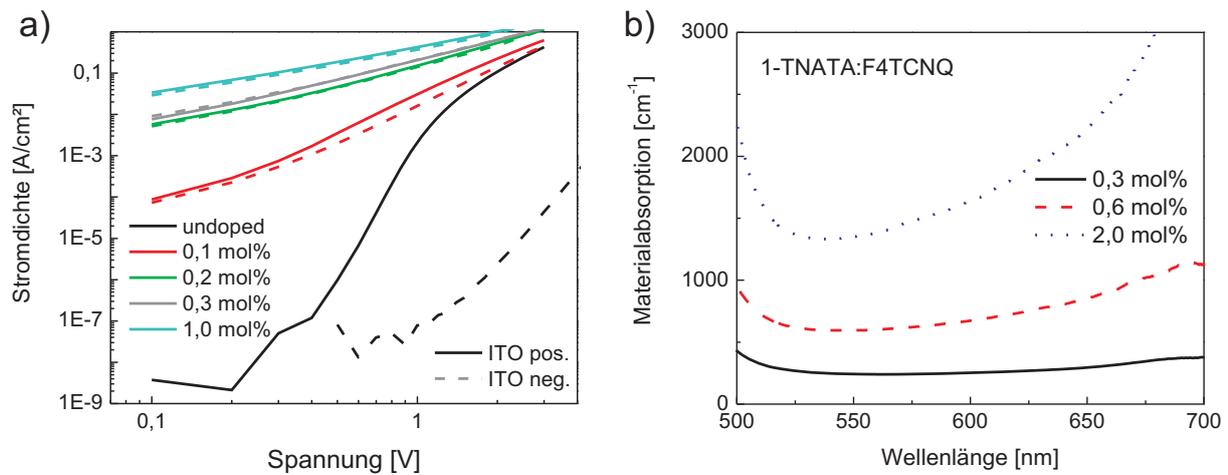


Bild 5.11.: Untersuchungen an 1-TNATA:F4-TCNQ; a) IU-Kennlinien unipolarer Bauelemente bestehend aus ITO-Anode, 100 nm 1-TNATA:F4-TCNQ (verschiedene Dotierkonz.) und Al-Deckelektrode; b) Materialabsorption der dotierten Schichten ermittelt mit der VSL-Methode nach Kap 3.4.1 .

OLEDs und OSCs (engl.: **O**rganic **S**olar **C**ells) liegen im Bereich weniger mol% [52,57,125], was zu Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich 10^{19} - 10^{20} cm⁻³ führt.

Zur Ermittlung der Absorption werden entsprechende Teststrukturen mit der VSL-Methode untersucht. Die gemessenen Spektren sind in Bild 5.11b dargestellt. Betrachtet man die Ergebnisse dieser optischen Untersuchungen, so sind starke Materialabsorptionen in den F4-TCNQ dotierten Matrizen zu erkennen. Diese setzen sich aus den Einzelspektren der beteiligten Ionen und CT-Komplexe zusammen und nehmen auch hier in erster Näherung linear mit der Dotierungskonzentration zu.

Im Folgenden wird anhand von Absorptionsmessungen an weiteren Triphenylamin-Derivaten eine Klärung der spektralen Absorptionsanteile angestrebt. Bild 5.12 zeigt die Absorptionsspektren der dotierten Derivate Spiro-TAD und MeO-TPD sowohl in einer thermisch deponierten Dünnschicht als auch in Lösung (Toluol). Die Untersuchung der Lösungen erfolgt mittels geeigneter Küvetten in Transmissionsgeometrie.

Anmerkung: Dieses Verfahren eignet sich auch sehr gut zur Vorcharakterisierung dotierter Lochtransporter, besonders wegen des geringen technologischen Aufwands. Alternativ zur Dotierung mit organischen Donatoren bietet sich hierfür auch eine Reihe anorganischer, sogenannter Lewis Säuren (z.B. FeCl₃, SbCl₃) an.

Betrachtet man den Verlauf der Spektren in Bild 5.12, so lassen sich diese in zwei Bereiche einteilen, die von unterschiedlichen Ionen dominiert werden. Zunächst sei hierbei anzumer-

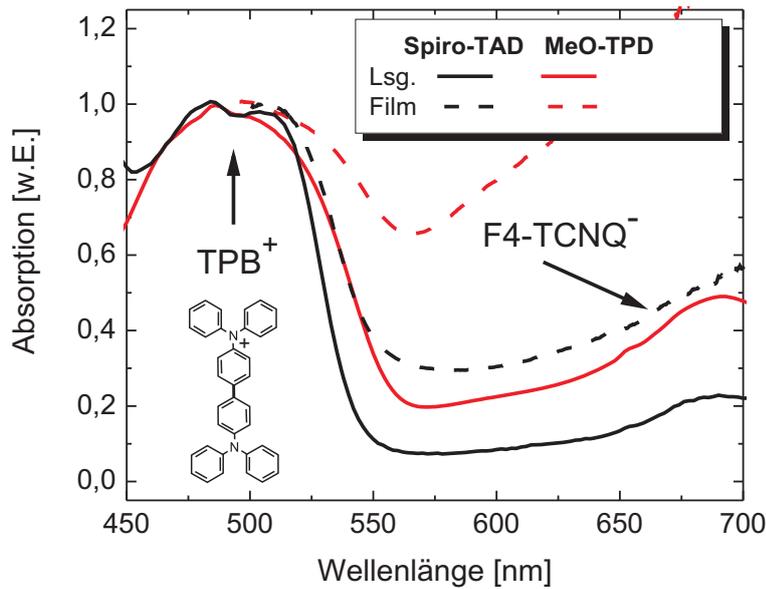


Bild 5.12.: Absorptionsspektren der F4-TCNQ-dotierten Triphenylamine Spiro-TAD und MeO-TPD. Zusätzlich ist die Struktur des Kations der Tetraphenylbenziden-Grundeinheit (TPB) dargestellt.

ken, dass weder die neutralen Triphenylamine Spiro-TAD und MeO-TPD, noch neutrales F4-TCNQ Absorptionsbanden im dargestellten Spektralbereich aufweisen. Erst das Zusammenwirken von Donator- und Akzeptormolekülen führt zur Ausprägung der charakteristischen Signaturen. In den Lösungsmittel-Untersuchungen stellt sich dies in einem instantanen Farbumschlag beim Zusammenbringen der Ausgangslösungen dar. Die Ursache hierfür liegt in der Entstehung neuer elektronischer Übergänge in ionisierten Molekülen resultierend aus der zusätzlichen Ladung (vgl. Kap. 2.2.2). Im Vergleich zum neutralen Zustand liegen diese aufgrund von Polarisations- und Reorganisationseffekten innerhalb der Bandlücke.

Im kurzwelligen Spektralbereich in Bild 5.12 ist deutlich eine Absorptionsbande bei etwa 490 nm zu erkennen. Diese tritt bei allen untersuchten Triphenylamin-Derivaten mit untereinander ungebundenen Phenylringen auf. Eine Erklärung hierfür liefert das Mono-Kation des Tetraphenylbenzidens (TPB), dessen Struktur diesen Derivaten zu Grunde liegt (ebenfalls dargestellt). In der aktuellen Literatur wird häufiger die Bezeichnung TAD gebraucht. Daher wird im Folgenden diese Bezeichnung verwendet.

Die entsprechende Absorptionsbande gehört zum Übergang des einfach besetzten MOs in das abgesenkte erste unbesetzte MO des TAD (SOMO \rightarrow LUMO). Die für Mono-Kationen typische zweite Bande (HOMO \rightarrow SOMO) liegt beim TAD im nahen Infrarot (NIR) bei etwa 1400 nm und liefert somit keine Erklärung für den Anstieg der Absorption zwischen 600-700 nm [126]. Diese Bande wird dem Anion des F4-TCNQ zugeschrieben. Ähnliche spektrale Signaturen werden auch in [53] beschrieben. Die Verwendung alternativer Donator-Materialien (hier nicht gezeigt) unterstützt diese Aussage, da dort keine derartige Absorpti-

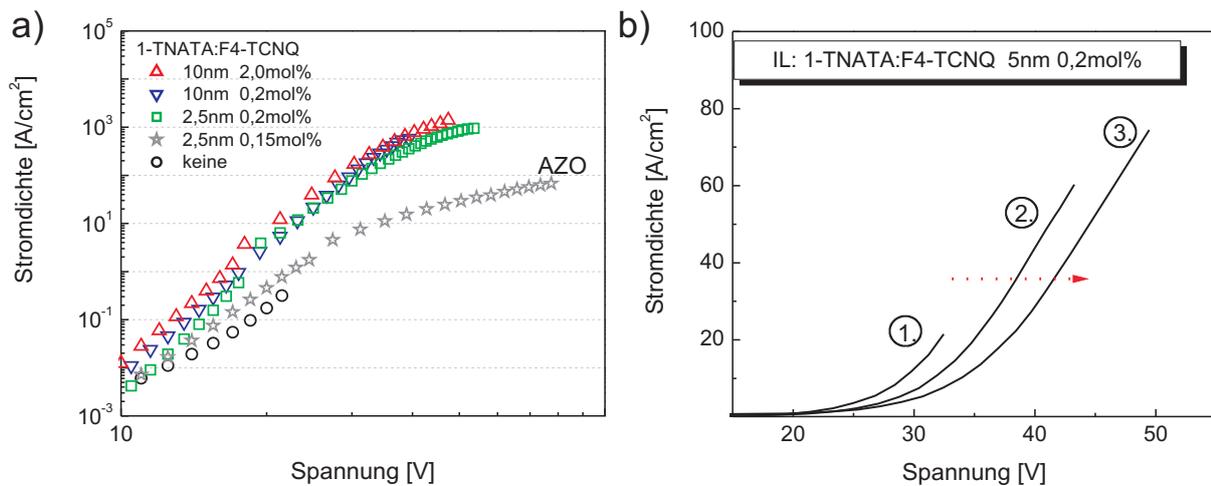


Bild 5.13.: a) Gegenüberstellung der UI-Kennlinien eines unipolaren Testdevices bei hohen Stromdichten (ITO/IL/75 nm α -NPD/Ag) mit variierten IL aus TNATA:F4-TCNQ. Die Injektion der Ladungsträger erfolgt durch den TCO-Kontakt; b) Instabiles Verhalten der Kennlinien beim mehrfachen Durchlaufen.

onsbande beobachtet wurde. Des Weiteren sei dem Kap. 7 vorweggenommen, dass auch bei den durch Injektion erzeugten Triphenylamin-Kationen keine Signatur im roten Spektralbereich beobachtet wird.⁴

In der Literatur werden Absorptionsbanden bei etwa 700 nm für Di-Kationen von Triphenylamin-Derivaten beschrieben [126]. Bei den hier verwendeten Dotierkonzentrationen im Bereich weniger mol% wird das Auftreten mehrfach geladener Ionen jedoch ausgeschlossen.

Ähnlich den Ergebnissen der n-dotierten Schichten zeigt sich auch hier bei elektrisch optimalen Dotierkonzentrationen eine Materialabsorption von mehreren 100 cm⁻¹, was eine Verwendung als Bufferschicht in Wellenleiterstrukturen für OLEDs praktisch ausschließt.

Für eine mögliche Verwendung in ultra-dünnen ILs wird nun die Funktionalität dünner und niedrig dotierter ILs in unipolaren bereichsdotierten Bauelementen bezüglich ihrer IU-Kennlinie untersucht. Bild 5.13a stellt die entsprechenden Ergebnisse in dem für organische Laser relevanten Stromdichtebereich dar. Die Referenzprobe besitzt keinen IL. Die Kennlinien, der mit ITO-Substratkontakt versehenen Bauteile, zeigen über einen weiten Bereich nur geringe Einflüsse der ILs. Bei der Variation des ILs von 10 nm/2 mol% auf 2,5 nm/0,2 mol% nimmt die Stromdichte bei gleicher Spannung um weniger als eine Größenordnung ab. Al-

⁴Eine tiefer gehende Diskussion zur Absorption einfach geladener TAD-Kationen folgt am Ende von Kap. 7.

lerdings handelt es sich bei diesen Bauelementen um prinzipiell injizierende Strukturen, wie aus der Referenzmessung ersichtlich wird.

Ungeachtet dessen ergibt sich eine klare Verbesserung der maximalen Stromdichte gegenüber der Referenz, die auch im gepulsten Betrieb nicht die erforderlichen Stromdichten erreicht. Eine niedrige Kontaktbarriere ist demnach für das Erreichen hoher Stromdichten essentiell. Vermutlich tragen Feldüberhöhungen am Kontakt zur finalen Zerstörung der Bauelemente bei, die durch die Verwendung der ILs verringert werden.

Ein weiteres Bauelement der Messreihe war mit einem AZO-Substratkontakt ausgestattet. Auch bei diesem Bauelement sorgt ein extrem unterdimensionierter IL für Stromdichten im Bereich 100 A/cm^2 . Der flachere Verlauf der Kennlinie ist durch einen erhöhten Bahnwiderstand gegenüber den ITO-Kontakten gegeben. Im Verlauf der Untersuchungen häuften sich jedoch Probleme mit der Stabilität der Bauelemente bei sehr dünnen und niedrig dotierten F4-TCNQ:TNATA-ILs. Dies äußert sich in einer Verschiebung der Kennlinien zu höheren Betriebsspannungen beim mehrmaligen Durchlaufen (vgl. Bild 5.13b). Aus dieser Sicht ist eine Verwendung F4-TCNQ dotierter 1-TNATA-ILs als kritisch zu betrachten.

Übergangs-Metall-Oxide

Als anorganische Alternative zu organischen Donatoren wird in aktuellen Publikationen eine Verwendung von Übergangs-Metall-Oxiden (engl.: **T**ransition **M**etall **O**xid, TMO) in reiner oder dotierter Form vorgeschlagen. Die am häufigsten verwendeten TMOs sind hierbei V_2O_5 , MoO_3 und WO_3 . Der große Vorteil dieser Materialien liegt in ihrem extrem hohen Ionisationspotential ($\approx 6 \text{ eV}$). Dadurch lassen sich die Energieniveaus organischer Materialien selbst bei sehr tiefen HOMO-Lagen direkt erreichen [127, 128]. Darüber hinaus werden TMO-Schichten seit kurzem erfolgreich als Sputter-Schutzschichten transparenter OLEDs verwendet [60]. TMOs bilden morphologisch stabile keramische Schichten und zeichnen sich durch eine hohe optische Transparenz im sichtbaren Spektralbereich aus.

Diesen überaus vorteilhaften Eigenschaften für OLEDs stehen elektro- und photochrome Effekte gegenüber, die vor allem für eine Verwendung innerhalb eines Wellenleiters problematisch sind. Verantwortlich hierfür sind Intervallenz-Übergänge getrappter Ladungsträger (sog. Small-Polarons) zwischen benachbarten Farbzentren unter Absorption eines Photons [129–131]. Infolgedessen kommt es zur Erhöhung der Materialabsorption unter elektrischer oder optischer Energiezufuhr. Ein solches Szenario bildet innerhalb eines elektrisch und optisch aktiven Wellenleiters ein schwer kontrollierbares Element und muss daher ausgeschlossen werden.

In einer einfachen Teststruktur, bestehend aus einem Alq_3 -Wellenleiter mit einer nur 1 nm dicken WO_3 -Schicht, soll die Kantenemission zeitabhängig untersucht werden. Als Referenz

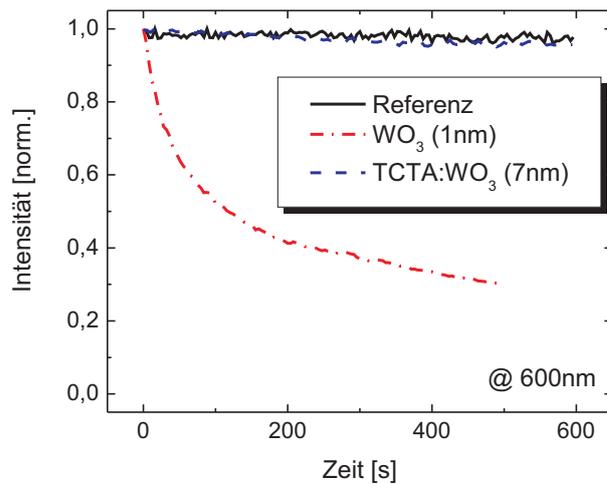


Bild 5.14.: Photochromer Effekt beim WO_3 . Die Messungen zeigen die Kantenemission der Alq_3 -Wellenleiter mit den entsprechenden Testschichten.

dient eine Struktur ohne WO_3 Schicht. In Bild 5.14 sind die entsprechenden Graphen dargestellt. Im Vergleich zur Referenz, bei der die Kantenemission über eine Messdauer von 10 min keine Änderung in der Intensität aufweist, zeigt sich für die WO_3 -Probe eine schnelle Abnahme der Ausgangsintensität. Dieses Verhalten lässt sich mit einem spektral breiten Anstieg der Materialabsorption im Verlauf der Messung begründen. Abschätzungen zufolge liegt die Absorption der WO_3 -Schichten direkt nach dem thermischen Aufdampfprozess bei einigen 1000 cm^{-1} (bei $\lambda \approx 600 \text{ nm}$) und steigt unter optischer Betrachtung (355 nm Anregungslaser, sowie der Photolumineszenz des Alq_3) innerhalb weniger Minuten auf etwas über 10000 cm^{-1} an.

Einen Ausweg bieten organische Transportschichten, welche mit den Übergangsmetalloxiden dotiert werden. Die Funktion solcher Schichten wurde in [132] erstmals erfolgreich an dem Lochtransporter TCTA demonstriert. In diesen Materialsystemen wird die mikrokristalline Struktur der Einzelschichten unterbrochen, wodurch die elektro- und photochromen Eigenschaften unterdrückt werden. Dies lässt sich in Wellenleiteruntersuchungen bestätigen, wonach die Kantenemission entgegen den Beobachtungen zu den reinen WO_3 -Schichten konstant bleibt (vgl. Bild 5.14). Die Ladungsträger können sich somit nicht unter Aufnahme eines Photons zwischen den Wolframoxid-Farbzentren bewegen - der photochrome Effekt bleibt aus.

Durch das Dotieren von TCTA, einem *wide-bandgap*-Material, zeigt sich auch eine geringere Absorption als bei den reinen WO_3 -Schichten. Die Absorption fällt etwa auf den Bruchteil der Volumenkonzentration in der Ausgangsabsorption (vgl. Bild 5.15a), bleibt unter entsprechender Anregung jedoch konstant.

Untersuchungen zur Verwendung von WO_3 -dotierten TCTA-Schichten in dünnen ILs zeigen ebenfalls das gewünschte Verhalten. Bei Schichten mit einem Volumenanteil von etwa

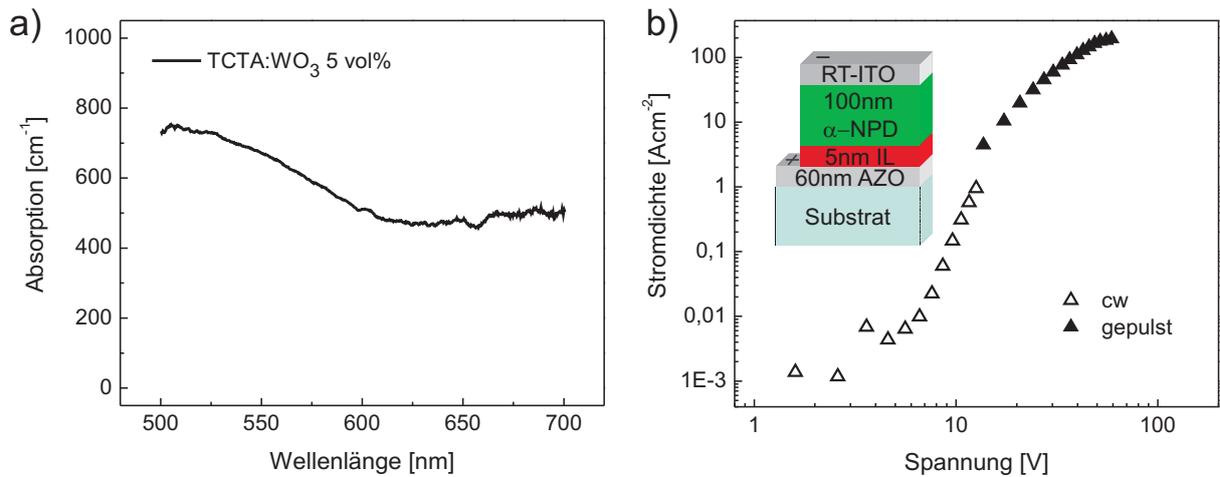


Bild 5.15.: a) Materialabsorption einer WO_3 -dotierten TCTA-Schicht; b) IU-Kennlinie einer unipolaren Teststruktur mit 5 nm IL.

5 vol% WO_3 werden mit nur 5 nm dicken ILs Stromdichten im Bereich mehrerer 100 A/cm^2 aus AZO-Kontakten injiziert. Eine Instabilität der Kennlinien wird dabei nicht beobachtet. Darüber hinaus eignet sich TCTA mit einem HOMO von 5,9 eV besser für eine Injektion in hoch-bewegliche triphenylamin-basierte Transportmaterialien. Abschließend bleibt zu erwähnen, dass die thermische Abscheidung der beteiligten Materialien technologisch gut handhabbar ist. Aus diesen Gründen fiel die Wahl des ILs bei den elektrooptischen Experimenten in Kap. 7 auf das eben genannte System.

5.2.3. Diskussion

Dotierte Transportmaterialien können nur dann als ausgedehnte Mantelschichten in Wellenleitern von OLEDs eingesetzt werden, wenn ihre optischen Materialverluste im Bereich weniger cm^{-1} liegen. Dies ist bei keinem der untersuchten n- und p-dotierten Systeme im sichtbaren Spektralbereich erreicht worden, was verständlich wird, wenn man die hohen Ladungsträgerdichten und deren Wirkungsquerschnitte betrachtet. Mit einer dotierkonzentrationsabhängigen Ladungsträgerdichte im Bereich 10^{17} - 10^{19} cm^{-3} und Absorptionswirkungsquerschnitten der Polaronen im Bereich 10^{-16} cm^2 [44] lassen sich die Materialabsorptionen der dotierten Systeme zu 10 - 10^3 cm^{-1} abschätzen. Ein Vergleich mit den gemessenen Werten zeigt eine gute Übereinstimmung. Darüber hinaus kommt es zur Überlagerung der Absorptionen unterschiedlicher Ionen und CT-Komplexe, was das Auffinden spektraler Fenster mit niedriger Absorption erschwert.

Einzigste Möglichkeit der Reduzierung der Materialabsorption bleibt die Verringerung der Dotierkonzentration. Es ist jedoch gezeigt worden, dass die Leitfähigkeit in nichtlinearem Verhältnis zur Dotierkonzentration steht [56]. Aus dieser Sicht würde eine Reduzierung der Dotierkonzentration um mehr als zwei Größenordnungen (dies wäre in etwa notwendig um akzeptable Materialabsorptionen zu erhalten) wenig Sinn ergeben. Folglich ist die Verwendung der bisher untersuchten Materialien in räumlich ausgedehnten Transportschichten auszuschließen. Der Einsatz solcher Materialsysteme bleibt demnach leider auf dünne Injektionschichten begrenzt. Jedoch wird bei Kontakten mit ungünstigen Energiebarrieren, z.B. ITO für die Injektion von Elektronen, deren Verwendung durch geeignete ILs erst möglich.

6. Strukturelle Minimierung der kontaktbedingten Wellenleiterabsorption

Eine große Hürde auf dem Weg zur Realisierung elektrisch betriebener organischer Laser stellt die verlustarme Implementierung elektrischer Kontakte dar. Wie bereits in Kap 5 erläutert kommen als Kontaktmaterialien sowohl Metalle als auch TCOs in Frage. Nachdem dort die materialspezifischen Ansätze zur Verringerung der Wellenleiterabsorption im Vordergrund standen, werden jetzt die strukturellen Einflüsse untersucht. Mit Hilfe der Simulation wird die Wirkung der Struktur des Wellenleiters auf die entsprechenden Wellenleiterverluste beleuchtet. Ziel dabei ist es, den Füllfaktor im Kontakt und damit den anteiligen optischen Verlust im Wellenleiter zu minimieren. Hierzu werden zunächst herkömmliche Strategien anhand der TE_0 -Struktur (vgl. Bild 6.1) erläutert. Anschließend wird ein neuer Ansatz auf Basis von Wellenleiterstrukturen vorgestellt, die gezielt auf die Ausbreitung der TE_1 - und TE_2 -Moden optimiert werden. Das Ergebnis sind voll-kontaktierte Wellenleiter mit minimaler Wellenleiterabsorption im Bereich 1 cm^{-1} .

6.1. Kontakte und Bufferschichten am Beispiel der TE_0 -Struktur

Der gängige Ansatz den Überlapp der Mode mit den Kontaktschichten zu minimieren besteht darin, geeignete Bufferschichten zwischen Kontakt- und Emissionsschicht einzufügen. Dadurch erhöht sich der Abstand zwischen Intensitätsmaximum der Mode und Kontaktbereich, was zu einem geringeren Füllfaktor der Kontaktschicht und daher zu einem niedrigeren Wellenleiterverlust führt. Dieser Effekt ist um so stärker ausgeprägt, je niedriger der Brechungsindex von Buffer- und Kontaktmaterial im Vergleich zum Emissionsbereich ist.

Eine ähnliche Strategie wird beispielsweise in anorganischen LEDs und LDs erfolgreich angewandt [61]. Die hohe Leitfähigkeit dotierter anorganischer Halbleiter lässt hier Schichtdicken im Bereich mehrerer μm zu. Auch in organischen Wellenleiterstrukturen werden für das Erreichen niedriger Wellenleiterverluste Strukturgrößen im Bereich $\geq 1\ \mu\text{m}$ prognostiziert [34,133].

Im Folgenden wird der Einfluss der Bufferschichten in der niedrigsten Modenstruktur, der TE_0 -Struktur, genauer analysiert. Zunächst werden die Diskussionen dabei an einseitig kontaktierten Strukturen geführt und anschließend auf die zweiseitig kontaktierte ausgeweitet.

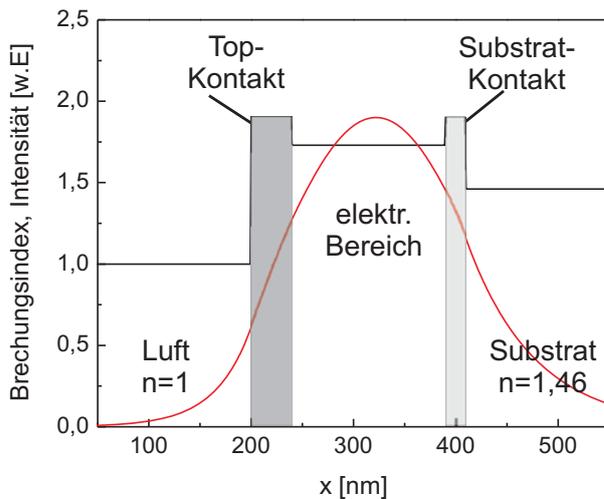


Bild 6.1.: Strukturschema und Intensitätsprofil einer vollkontaktierten TE_0 -Struktur. Bei geringen Schichtdicken nimmt der modale Überlapp mit den Kontakten deutlich zu und sorgt damit für hohe optische Wellenleiterverluste.

Als Substrat wird in den Simulationen unendlich ausgedehntes SiO_2 ($n = 1,46$) verwendet. Die oberste Schicht besteht aus Luft (ideal $n = 1$). Als Simulationswellenlänge wird $\lambda = 600$ nm verwendet. Der Emissionsbereich wird durch eine fiktive Emitterschicht mit einem Brechungsindex von $n = 1,8$ und einer konstanten Dicke von 250 nm wiedergegeben. Der Emitter wird hierbei bewusst mit diesen Parametern gewählt, um auf geeignete Weise den Einfluss der Bufferschichten zu untersuchen. Weiter unten werden dann die Eigenschaften von Wellenleitern mit weitaus realistischeren Schichtdicken im Bereich realer Ladungsträger-Rekombinationszonen diskutiert. Als Kontaktmaterial dient Silber mit $n = 0,12$ und $\alpha_{Mat} = 780000 \text{ cm}^{-1}$.

Bild 6.2a stellt die Modenverteilung innerhalb der Struktur dar. Ohne Bufferschichten liegt das Intensitätsprofil direkt am Kontakt (gepunktete Linie). Aus diesem Grund sind die eingebrachten Wellenleiterverluste mit ca. 190 cm^{-1} auch entsprechend hoch. Um den Füllfaktor im Kontakt zu reduzieren werden daraufhin Bufferschichten mit aufsteigender Schichtdicke zwischen Emitter und Kontakt eingeführt. Dies sorgt für eine neue Modenverteilung, die in der Folge einen geringeren Überlapp mit dem Kontakt aufzeigt. Aus den Graphen in Bild 6.2b wird ersichtlich, dass sich mit Erhöhung der Bufferschichtdicke der Wellenleiterverlust stark reduziert. Da bei den simulierten Wellenleitern kein Gewinn im Emissionsbereich angenommen wurde, konvergiert der Wellenleiterverlust für unendlich ausgedehnte Bufferschichten gegen Null.

Betrachtet man die Schichtdicken, bei denen die Wellenleiterverluste den Wert 1 cm^{-1} erreichen, so sind für moderate Bufferindizes (z.B. Alq_3 mit $n = 1,72$) Schichtdicken von über 800 nm erforderlich. Bei sehr günstigem Index der Bufferschicht ($n = 1,6$) halbiert sich dieser Wert in etwa, liegt aber dennoch sehr hoch. Betrachtet man gleiche Indizes für Emitter und Buffer, so steigt die erforderliche Bufferschichtdicke auf Werte weit über $1 \mu\text{m}$.

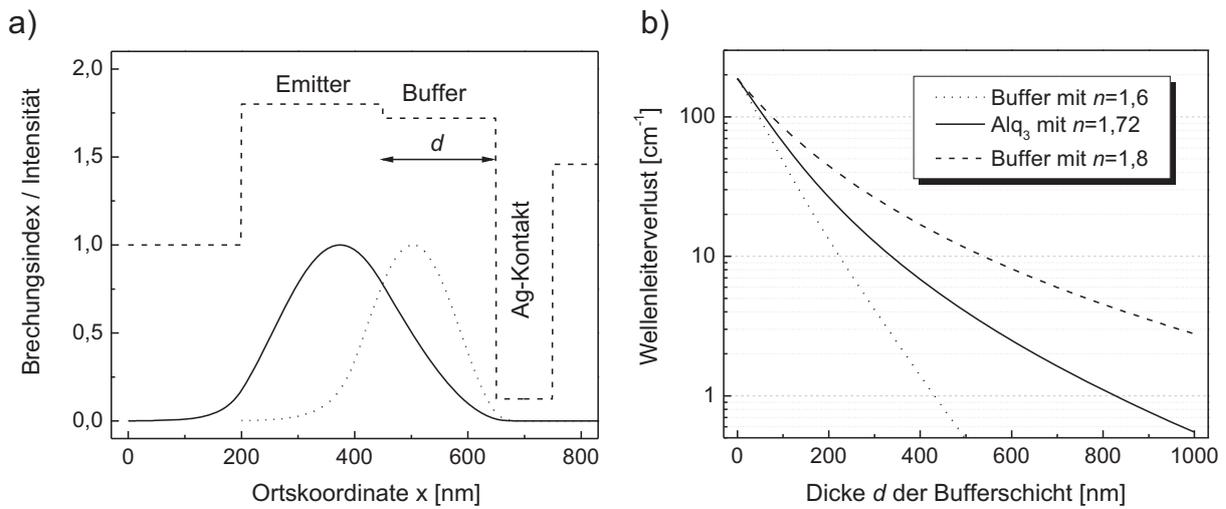


Bild 6.2.: Auswirkung einer Bufferschicht unterschiedlicher Dicke und Brechzahl auf den resultierenden Wellenleiterverlust einer TE_0 -Mode bei $\lambda = 600$ nm.

Die Ergebnisse aus Bild 6.2 lassen sich im Wesentlichen auch auf dicke ITO-Kontakte übertragen und sind daher an dieser Stelle nicht gezeigt. Für eine 130 nm dicke ITO-Schicht ist in ähnlichen Strukturen anhand von ASE-Untersuchungen eine erforderliche Buffer-Schichtdicke von über 300 nm gezeigt worden [24]. Allerdings müssen bei solchen Betrachtungen die intrinsischen Verluste des Wellenleiters mit einbezogen werden. Geht man dabei von typischen Werten um ca. $3\text{-}5 \text{ cm}^{-1}$ aus, so sind diese Ergebnisse sehr ähnlich.

Ein weiteres Konzept zur Minimierung des Überlapps zwischen Mode und Kontakt sollte eine Reduzierung der Kontakt-Schichtdicke bewirken. Um dies zu analysieren wurden die modalen Verluste der oben gezeigten Struktur für verschiedene Kontakt- und Buffer-Schichtdicken simuliert. Die Ergebnisse sind für ITO und Silber in Bild 6.3a bzw. 6.3b dargestellt. Betrachtet man die Ergebnisse beider Materialien, so wird ein grundsätzlicher Unterschied zwischen TCOs und Metallen deutlich. Am Beispiel von ITO-Kontakten zeigt sich ein steter Anstieg der Wellenleiterverluste über der Kontaktschichtdicke. Dieses Verhalten wird, wie oben beschrieben, durch geeignete Bufferschichten geschwächt.

Metalle zeigen hier ein besonderes Verhalten, denn die sehr hohe Extinktion in Verbindung mit dem extrem niedrigen Brechungsindex verdrängt die Mode und sorgt somit effektiv für einen geringeren modalen Verlust bei dicken Schichten im Vergleich zum ITO. Effektive Verdrängung prägt sich jedoch erst nach einigen Nanometern wirksam aus und führt bei geringen Kontaktschichtdicken zunächst zu einer starken Zunahme der Wellenleiterverluste. Bei höheren Schichtdicken nehmen diese dann auf Grund der Verdrängungswirkung wieder

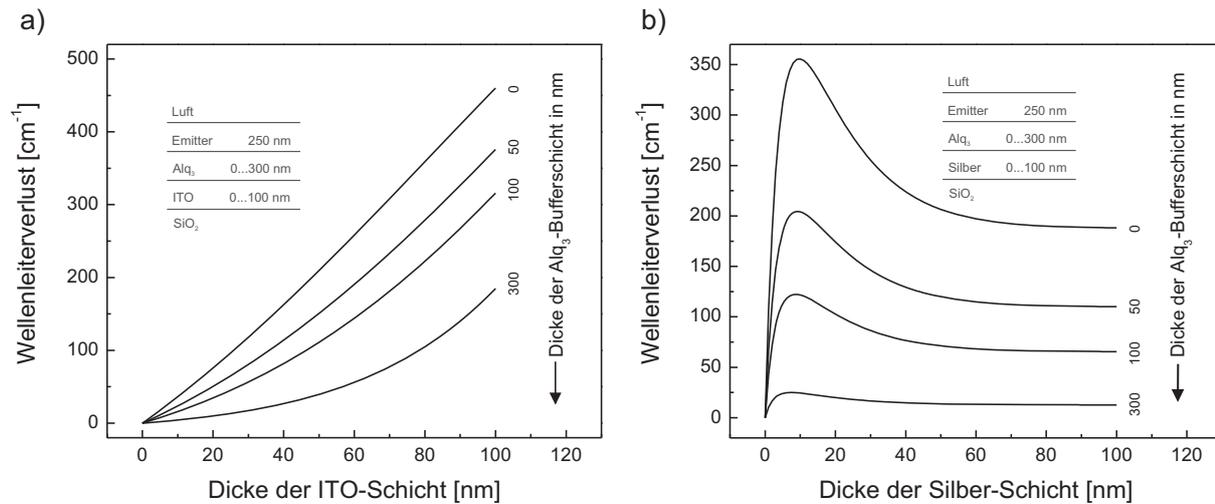


Bild 6.3.: Verhalten der Wellenleiterverluste bei Zunahme der Kontakt-Schichtdicke. a) TCO-Kontakt am Beispiel von ITO ($n = 1,9$; $\alpha_{Mat} = 1400 \text{ cm}^{-1}$); b) Metall-Kontakt am Beispiel von Silber ($n = 0,13$; $\alpha_{Mat} = 780000 \text{ cm}^{-1}$).

ab und konvergieren für unendlich ausgedehnte Kontaktschichtdicken gegen einen konstanten Wert.

Einen genaueren Blick hierauf liefert Bild 6.4. Es ist zu erkennen, dass bei Silber-Schichtdicken von nur wenigen Nanometern die Modenintensität innerhalb des Kontaktes sehr hoch ist. Für zunehmende Kontaktschichtdicken konvergiert die Intensitätsverteilung dann gegen die durchgezogene dargestellte Linie. Betrachtet man den Verlauf der Wellenleiterverluste in Bild 6.3b, so wird schnell deutlich, dass extrem dünne Metall-Kontakte hier wenig Sinn ergeben. Bei Silber wird der Konvergenzwert dicker Schichten schon ab ca. 2 nm überschritten. Solch niedrige Schichtdicken bieten keine Grundlage für einen geschlossenen Film mit den erwünschten metallischen Eigenschaften. Für Metallkontakte wird zur Verlustminimierung demnach eine maximale Schichtdicke gefordert. Simulationen mit unendlich ausgedehnten Silber-Kontakten zeigen, dass nach 100 nm über 99 % des Konvergenzwertes erreicht werden. Dickere Schichten sind aus Sicht des Wellenleiters also nicht erforderlich.

Im Gegensatz dazu ist für eine Kontaktierung mit TCOs die Verringerung der Kontakt-Schichtdicke ein wichtiger Optimierungsparameter. Geringe Schichtdicken bedeuten hier geringe modale Verluste. Dem entgegen stehen die elektrischen Eigenschaften der Kontaktschichten. Neben Filmqualität und Injektionseigenschaften ist die Querleitfähigkeit solcher Schichten von großer Bedeutung. Es muss also ein Kompromiss zwischen elektrischen und optischen Eigenschaften der Struktur eingegangen werden (siehe Kap. 5.1.2). Die unteren

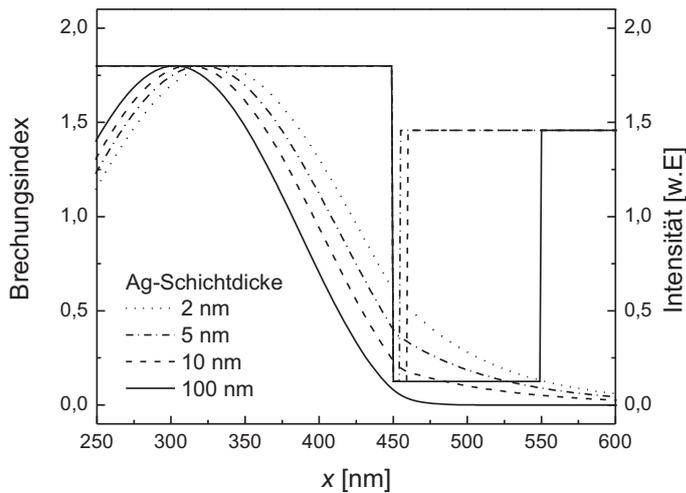


Bild 6.4.: Intensitätsprofil im Kontaktbereich und Brechungsindex-Querschnitt der einseitig Ag-kontaktierten Teststruktur aus Bild 6.3b ($\lambda = 600$ nm).

elektrischen Grenzwerte für die TCO-Schichtdicken sind hier für ITO etwa 15-20 nm und für AZO etwa 20-40 nm. Mit solchen Kontakten wurden Stromdichten bis über 100 A/cm^2 erreicht. Ähnliche Stromdichten wurden auch von Kozlov et al. mit zwei 20 nm-ITO-Kontakten erreicht [17]. Dies zeigt, dass extrem dünne TCO-Kontakte in der Lage sind Stromdichten zu transportieren, die für einen möglichen elektrischen Betrieb einer organischen Laserdiode prognostiziert werden. Es bleibt jedoch anzumerken, dass auch für solch dünne Kontakte Bufferschichten von $d > 300$ nm Dicke erforderlich sind, um in den Bereich intrinsischer Wellenleiterverluste ($\alpha_{WL} < 10 \text{ cm}^{-1}$) vorzudringen.

Abschließend soll nun die zweiseitig kontaktierte Struktur betrachtet werden. Ausgehend von obiger Struktur werden nun zwei Kontaktschichten optimaler Dicke (Silber und ITO) in den Wellenleiter eingebracht. Daraufhin werden die modalen Verluste für eine symmetrische Erhöhung der Bufferschichtdicke berechnet. Bild 6.5a zeigt den Index-Querschnitt der Struktur mit dem daraus resultierenden Modenprofil. Die Wellenleiterverluste sind in Bild 6.5b in Abhängigkeit von der Dicke der einzelnen Bufferschichten, sowie für die daraus resultierende Gesamtdicke der Wellenleiterstruktur gezeigt.

Für Bufferschichtdicken > 100 nm ist der Verlauf dem der einseitig kontaktierten Struktur ähnlich (vgl. Bild 6.2b), jedoch mit dem Unterschied, dass diese Schichtdicken für jede der zwei Bufferschichten gelten. Damit steigt für einen Wellenleiterverlust von 1 cm^{-1} die Gesamtdicke des Bauelementes, z.B. für Alq_3 -Bufferschichten, auf etwa 1500 nm. Auch die Verwendung dünner ITO-Schichten (20 nm) bewirkt hier kaum eine Verbesserung, was ebenfalls aus Bild 6.5b ersichtlich ('Dreiecke') wird.

Der Einsatz solch dicker Strukturen reduziert zwar den Wellenleiterverlust, birgt allerdings ein Problem organischer Halbleiter - die invers kubische Abhängigkeit der Stromdichte von der Schichtdicke auf Grund der niedrigen Beweglichkeit (vgl. Kap. 2.2.4). Hohe Schichtdicken

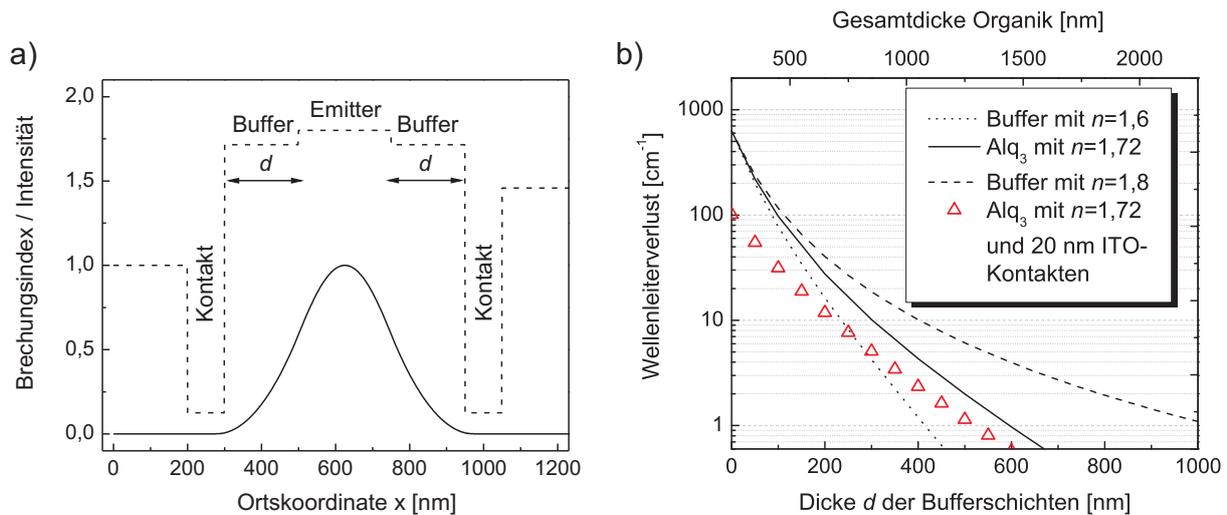


Bild 6.5.: Zweiseitig Ag-kontaktierte Struktur mit symmetrischen Bufferschichten. a) Modenprofil innerhalb der Wellenleiterstruktur; b) Verlauf der Wellenleiterverluste bei zunehmender Dicke der Bufferschichten. Neben unterschiedlichen Indizes für die Bufferschichten ist zusätzlich das Verhalten im Fall von dünnen ITO-Kontakten dargestellt.

erfordern überproportional hohe Betriebsspannungen, welche sich aufgrund der geforderten hohen Stromdichten zerstörend auf das Bauteil auswirken. Einen Ausweg könnten hier dotierte Transportschichten bieten. In [25] werden dotierte Transportschichten von 650 nm Dicke bei nur geringem Anstieg der Betriebsspannung verwendet. Jedoch zeigen die Untersuchungen aus Kap. 5.2, dass in elektrochemisch dotierten Materialsystemen eine erhöhte Materialabsorption aufgrund entstehender Ionen und Ladungstransfer-Komplexe zu erwarten ist. Diese zusätzlichen optischen Verluste sind für einen Laserbetrieb nicht tolerabel.

In jedem Fall führt also die Integration von Kontakten in einen Wellenleiter ohne Verwendung geeigneter Bufferschichten zu einer Erhöhung der Wellenleiterverluste und somit auch zum Anstieg von ASE- und Laserswellen [26, 27, 134]. Mit Bufferschichten lässt sich dieser Effekt reduzieren, jedoch auf Kosten der Bauelementdicke mit den dabei entstehenden, oben beschriebenen Problemen. Weiterhin muss angemerkt werden, dass eine Ausweitung der Struktur und der damit verbundenen Verbreiterung des Intensitätsprofils eine Abnahme des Füllfaktors in einer begrenzten Rekombinationszone zur Folge hat. Bild 6.6 verdeutlicht dies anhand einer Emissionszone von nur 30 nm Dicke, eine Ausdehnung, welche maximal für eine Rekombinationszone in OLEDs angenommen werden kann. Das Verhalten ist hier sowohl für ITO, als auch für Silberkontakte berechnet. Des Weiteren ist der entsprechen-

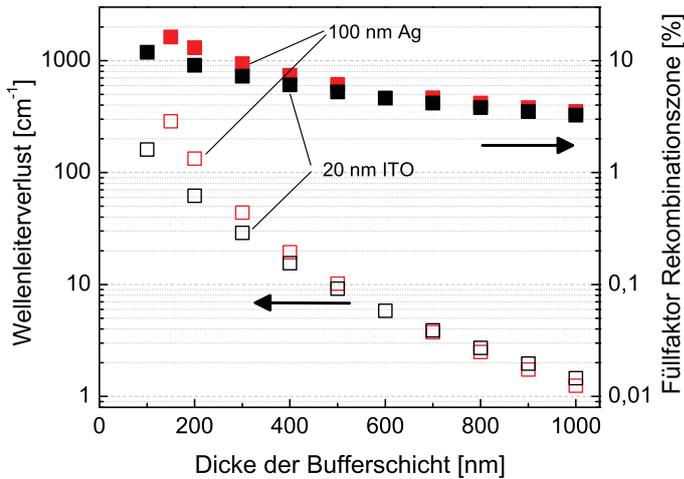


Bild 6.6.: Gegenüberstellung der Wellenleiterverluste und der Füllfaktoren einer Wellenleiterstruktur mit dünner Emissionsschicht ($d = 30$ nm; $n = 1,8$) zwischen zwei Bufferschichten ($n = 1,72$) gleicher Dicke.

de Wellenleiterverlust dargestellt. Für geringe Strukturgrößen bewegt sich der Füllfaktor der Emissionszone im Bereich um 10 %. Für Wellenleiterverluste von 1 cm^{-1} sind in dieser Struktur jedoch Bufferschichten von jeweils etwa 1000 nm Dicke erforderlich. Hierbei beträgt der Füllfaktor der Emissionszone nur noch etwa 3 %. Diese Begleiterscheinung vermindert den Vorteil der Bufferschichten. Der innerhalb der Rekombinationszone erzeugte optische Gewinn steht demnach nur zu einem $1/30$ der Mode zur Verfügung. Ein Wellenleiterverlust von 1 cm^{-1} muss in der Rekombinationszone mit einem Materialgewinn von mindestens 30 cm^{-1} ausgeglichen werden. Je nach Emittiermaterial sind nach Kap. 4 Stromdichten zwischen $0,6$ und 6 kA/cm^2 erforderlichen. Solch hohe Stromdichten liegen bei undotierten organischen Transportschichten von weit über 1000 nm Dicke bereits oberhalb der Zerstörschwelle des Bauelementes.

6.2. Modenstrukturen höherer Ordnung

Eine weitere Möglichkeit, Kontakte verlustarm in einen Wellenleiter zu integrieren, ist deren Positionierung in die Modenknoten. Ausbreitungsfähige Moden höherer Ordnung besitzen Intensitätsminima gemäß der Anzahl ihrer Ordnung m . Wird ein elektrischer Kontakt innerhalb eines solchen Minimums platziert, so ist der räumliche Überlapp von Kontakt und Intensitätsprofil minimal. Auf dies Art können Wellenleiterverluste von unter 1 cm^{-1} in vollkontaktierten Wellenleiterstrukturen erreicht werden. Praktisch gesehen befindet man sich somit im Bereich intrinsischer Verluste und kann die Kontaktabsorption als vernachlässigbar ansehen.

Limitierungen des Top-Kontaktes

Vor einer genaueren Betrachtung solcher Strukturen soll an dieser Stelle kurz auf die prinzipiellen Einschränkungen des oberen Kontaktes eingegangen werden. Aufgrund der Position innerhalb der Schichtenfolge des Bauelements, lassen sich grundsätzlich zwei Kontakt-Arten unterscheiden: den Substratkontakt und den so genannten Top-Kontakt, also der Kontakt, der auf dem Organikstapel deponiert werden muss. Im Gegensatz zum Substratkontakt, wo jede Art der elektrooptischen Optimierung angewandt werden kann (z.B. Annealing, O₂-Zugabe, hohe Prozesstemperatur, Funktionalisierung uvm.), ist der Top-Kontakt prozesstechnisch durch die darunterliegende Organik limitiert. Daraus ergeben sich generell auf Grund erschwerter Optimierungsmöglichkeiten höhere Materialverluste (vgl. Kap. 5.1.2).

Die Prozesse zur Deposition des oberen Kontaktes müssen so ausgelegt sein, dass während der Abscheidung die bereits vorhandenen, darunter liegenden Organikschichten nicht geschädigt werden. Darüber hinaus dürfen auch nachfolgende Prozessschritte keine negativen Auswirkungen auf die Organik-Schichten haben.

Nicht zuletzt kann natürlich auch die Beschaffenheit der Organik-Oberfläche auf die Eigenschaften der dünnen Kontaktschichten zurückwirken. Zusammengefasst lassen sich hier vier wesentliche Einschränkungen für den Top-Kontakt nennen:

Die optimale *Prozesstemperatur* ist gerade bei den TCOs für die elektrischen und optischen Eigenschaften des späteren Kontaktes von entscheidender Bedeutung. In vielen Fällen werden Substrattemperaturen gewünscht, die über 300 °C liegen. Dies ist für viele organische Materialien oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g , die im Schnitt zwischen 50-300 °C. Hierdurch sind Hochtemperaturprozesse (z.B. Epitaxie) zur Herstellung der TCO-Schichten praktisch ausgeschlossen. Aber auch Niedertemperaturprozesse, wie z.B. Sputtern, PLD oder ALD, finden optimaler Weise bei höheren Temperaturen statt [64]. Reduziert man diese, so nimmt man im allgemeinen eine Verschlechterung der TCO-Eigenschaften sowohl bezüglich der Leitfähigkeit als auch der optischen Verluste in Kauf. Die Gründe hierfür sind im zunehmenden Einbau von Störstellen zu suchen. Auch ein nachgeschalteter Annealingprozess, wie er beispielsweise bei ITO-Schichten standardmäßig eingesetzt wird, kommt nur bedingt in Frage.

Bei einigen *Abscheideprozessen* (z.B. Sputtern und PLD) treten Schädigungen der organischen Schichten aufgrund unvermeidlicher Begleiterscheinungen, wie Teilchen mit hoher kinetischer Energie und UV-Strahlung, auf. Weitere Einschränkungen liegen im Bereich der *Lithographie* und der *Oberflächenmorphologie*. Letzteres erschwert das Wachstum geschlossener Kontaktschichten bei den sehr niedrigen Schichtdicken von nur wenigen 10 nm.

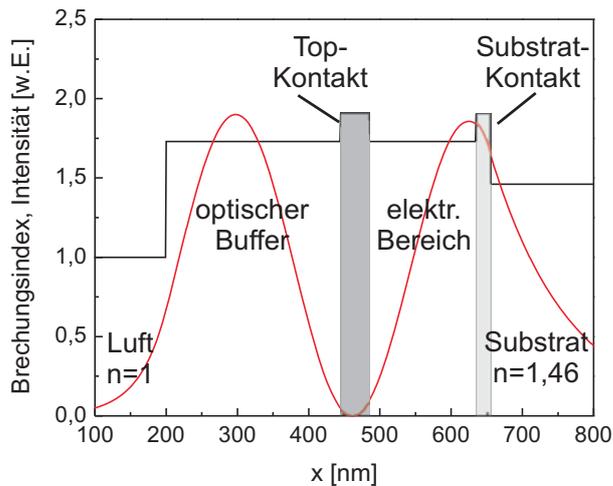


Bild 6.7.: Strukturschema und Intensitätsprofil einer TE_1 -Struktur. Zur Variation der Ausdehnung des elektrischen Bereichs kann unter dem Substratkontakt noch ein geeigneter Buffer verwendet werden.

6.2.1. TE_1 -Strukturen

Bezugnehmend auf diese Problematik kann geschlossen werden, dass der Top-Kontakt die Wellenleiterverluste in einer TE_0 -Struktur dominiert. Aufgrund dessen kann es für verschiedene Anwendungen genügen, nur diesen Kontakt in den Modenknoten einer TE_1 -Mode zu positionieren (z.B. elektrooptische VSL-Untersuchungen). Verwendet man darüber hinaus unterhalb des Substratkontaktes eine geeignete optische Bufferschicht (z.B. Al_2O_3 mit $n = 1,66$), so ist die Schichtdicke des elektrischen Bauelementbereichs frei wählbar. Dies macht einen solchen Aufbau attraktiv für Teststrukturen zur Voruntersuchung, vor allem bei organischen Halbleitern mit sehr niedrigen Beweglichkeiten. Es gilt jedoch zu beachten, dass mit der elektrischen Dicke auch der Füllfaktor aufgrund der fallenden Flanke des Modenprofils stark abnimmt. Ungeachtet dessen lassen sich Strukturen mit Wellenleiterverlusten von unter 10 cm^{-1} bei einer Dicke des elektrischen wirksamen Bereichs von 100 nm mit $\Gamma \approx 7\%$ realisieren.¹

6.2.2. TE_2 -Strukturen

Mit vergleichbarem technologischen Aufwand lassen sich Bauelemente herstellen, bei denen die kontaktbedingten Wellenleiterverluste in Bereiche $\leq 1\text{ cm}^{-1}$ vordringen. Eine derartige Reduzierung der Wellenleiterverluste liefert einen entscheidenden Fortschritt für den Entwicklungsprozess einer OLD. In den dafür verwendeten so genannten TE_2 -Strukturen werden beide Kontakte in Modenknoten positioniert. Dieses Konzept wurde in [135] erstmalig für organische Halbleiterlaser vorgeschlagen und technologisch umgesetzt. Aufgrund der

¹Substratkontakt: 40 nm HT-AZO , Top-Kontakt: 40 nm RT-ITO , $\lambda = 600\text{ nm}$

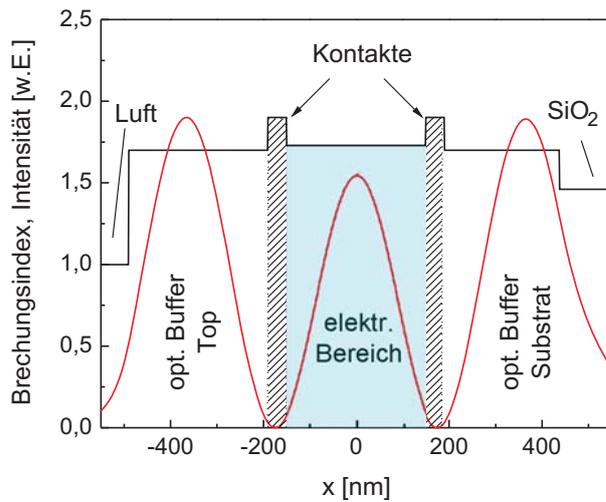


Bild 6.8.: Strukturschema und Intensitätsprofil einer TE_2 -Struktur.

enormen Bedeutung dieser Struktur sollen die daraus resultierenden Eigenschaften solcher Bauelemente an dieser Stelle ausführlich diskutiert werden.

Das Prinzip der TE_2 -Struktur wird in Bild 6.8 verdeutlicht. Dargestellt ist hier die simulierte Intensitätsverteilung der TE_2 -Mode im Querschnitt des Wellenleiters. Gut zu erkennen ist hierbei die Position der Kontakte (Dicke hier jeweils 40 nm) in den Zentren der Intensitätsminima.

Grundsätzlich kann zwischen dem elektrisch aktiven Bereich und den äußeren optischen Bufferschichten unterschieden werden. Letztere sind für die Ausbreitung der TE_2 -Mode erforderlich, für das zentrale elektrische Element jedoch funktional unbedeutend. Aufgrund dessen können Material und Schichtdicke nach Bedarf im Rahmen der prozesstechnischen Anforderungen frei gewählt werden.

Die Schichtdicke des elektrischen Bereichs liegt für $\lambda = 600$ nm bei etwa 300 nm und ist somit wesentlich geringer im Vergleich zu den TE_0 -Strukturen aus dem vorherigen Abschnitt, bei ähnlichen optischen Verlusten. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass die elektrisch wirksame Schichtdicke aufgrund des raumladungsbegrenzten Stromtransports ein entscheidender Bauteilparameter ist und für eine Optimierung stets eine geringe Schichtdicke angestrebt werden muss. Somit ist die geringe elektrische Dicke bei gleichzeitiger Minimierung der Kontaktverluste als enormer Vorteil gegenüber anderen Strukturen zu werten.

Weiterhin bleibt zu erwähnen, dass die Verwendung von dünnen Metallschichten in Modenknoten prinzipiell möglich ist, sich aber praktisch durch extrem schmale Prozessfenster als schwer beherrschbar erweist. Entspannt wird dies durch die Verwendung nur eines Metallkontaktes und eines TCO-Kontaktes. Vor allem für die Abscheidung auf organischen Schichten ist diese Kombination von Vorteil. Dennoch beschränkt sich die Entwicklung der höhermodigen Bauelemente in der vorliegenden Arbeit ausschließlich auf TCO-Kontakte.

Material	Schichtdicke in nm	Probe		
		A	B	C
Alq ₃	290	-	-	X
RT-AZO	40	-	X	X
Alq ₃	320	X	X	X
RT-AZO	40	-	X	X
Al ₂ O ₃	335	-	-	X
SiO ₂	2000	X	X	X

Tabelle 6.1.: Schichtenfolge der Proben A-C zur Verifizierung der Wirkung einer TE₂-Struktur. Die Proben A und B stellen die entsprechenden Referenz-(TE₀)-Strukturen ohne bzw. mit Kontaktschichten dar.

Im Folgenden wird nun die Wirkung der TE₂-Struktur messtechnisch verifiziert. Zu diesem Zweck werden drei Proben untersucht, in denen der elektrische Bereich, hier konzeptionell durch 320 nm Alq₃ dargestellt, auf unterschiedliche Art eingebettet wird. Zunächst werden in TE₀-Strukturen ohne (Probe A) bzw. mit Kontaktschichten (Probe B) die optischen Verluste gemessen. In Probe C erfolgt dann die Einbettung der Kontakt behafteten Struktur zwischen geeignete Bufferschichten. Die genauen Bauteilparameter sind der Tabelle 6.1 zu entnehmen. Die Ergebnisse der VSL-Untersuchungen werden in Bild 6.9 dargestellt. Zusätzlich sind die Simulationsergebnisse für Probe B und C eingefügt. Für eine exakte theoretische Beschreibung gehen die spektralen Verläufe von Brechungsindex und Absorption in die Berechnungen ein. Die entsprechenden Spektren sind im Anhang C zu finden.

Die Referenzmessung im kontaktlosen Fall (A) zeigt erwartungsgemäß optische Verluste im Bereich einiger 1 cm⁻¹. Ähnliche optische Verluste werden auch in der Literatur für kontaktlose intrinsische Wellenleiter angegeben [75, 76].

Die Einbettung zweier AZO-Kontakte ($d = 40$ nm) mit optischen Materialverlusten im Bereich von 500 cm⁻¹ (RT-Prozess) resultiert in einer Erhöhung der Wellenleiterverluste um ca. zwei Größenordnungen auf etwa 100 cm⁻¹ für die TE₀-Mode (B). Dieses Messergebnis wird auch durch die simulierten Daten sehr gut wiedergegeben.

Der Anstieg der Wellenleiterverluste zu kurzen Wellenlängen hin folgt hierbei im Wesentlichen der Dispersion der Materialverluste $\alpha_{Mat}(\lambda)$ im AZO (vgl. Bild 5.3).

Trotz der möglichen Ausbreitung einer TE₁-Mode kann bei der Probe B Einmodigkeit angenommen werden, da die optischen Verluste der TE₁-Mode aufgrund des höheren Füllfaktors

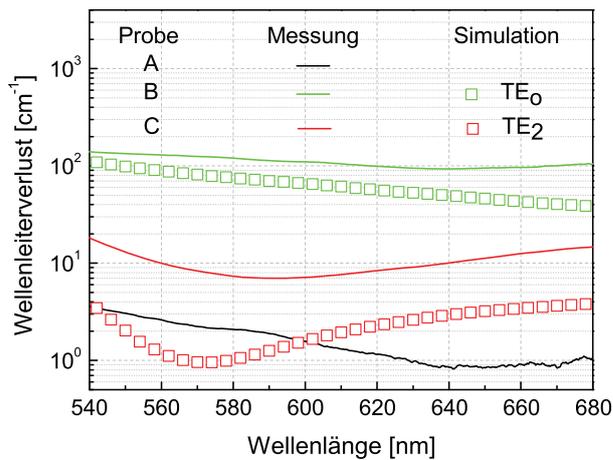


Bild 6.9.: Messergebnisse der Proben A-C mit den entsprechenden Simulationsergebnissen.

in den Kontaktschichten nochmals um den Faktor zwei erhöht sind. Somit dominiert die TE_0 -Mode die Kantenemission und damit die Messung.

Einen deutlich niedrigeren Verlauf der optischen Verluste im Vergleich zur Probe B zeigen die Ergebnisse der TE_2 -Struktur (Probe C) sowohl für die Messung als auch für die simulierten Daten. Das Minimum der gemessenen Verluste liegt bei $\lambda \approx 590$ nm und beträgt nur $6,9 \text{ cm}^{-1}$. Ein solch niedriger Wert liegt sehr nahe an den bereits beschriebenen intrinsischen Wellenleiterverlusten kontaktfreier Wellenleiter. Die berechneten Spektren zeigen sogar noch geringere Wellenleiterverluste von knapp unter 1 cm^{-1} . Somit ist es also theoretisch möglich, vernachlässigbare Kontakt bedingte Wellenleiterverluste zu erreichen, da sie unterhalb typischer intrinsischer Verluste liegen. Der Unterschied zur TE_0 -Mode beträgt hierbei etwa zwei Größenordnungen.

Ein genauer Vergleich von Theorie und Experiment zeigt jedoch eine Abweichung, welche nicht der Kontaktabsorption zuzuschreiben ist. Es handelt sich hierbei um eine Störung des Wellenleiters durch Rauigkeiten und Unebenheiten, die dazu führen, dass die Kontakte als effektiv dicker von der propagierenden Mode wahrgenommen werden. Ein weiterer Grund für diese Abweichung kann durch eine geschädigte Oberfläche der organischen Schicht verursacht werden, welche direkt dem Abscheideprozess des oberen Kontaktes ausgesetzt ist. Eventuell erfolgt auch eine Implantation von Teilchen hoher kinetischer Energie in tiefer gelegene Bereiche der Organik. Dort werden sie von der propagierenden Mode erfasst und tragen so verstärkt zu erhöhten Wellenleiterverlusten bei.

Unterstützung findet diese Hypothese durch Untersuchungen an TE_2 -Strukturen, bei denen die TCO-Kontakte durch Wolframoxid-Schichten substituiert werden.² WO_3 wird mittels thermischen Aufdampfens deponiert, wodurch eine Schädigung aufgrund hoch energeti-

²Schichtfolge: 2 μm SiO_2 , 375 nm Al_2O_3 , 40 nm WO_3 , 300 nm α -NPD, 40 nm WO_3 , 320 nm Alq_3

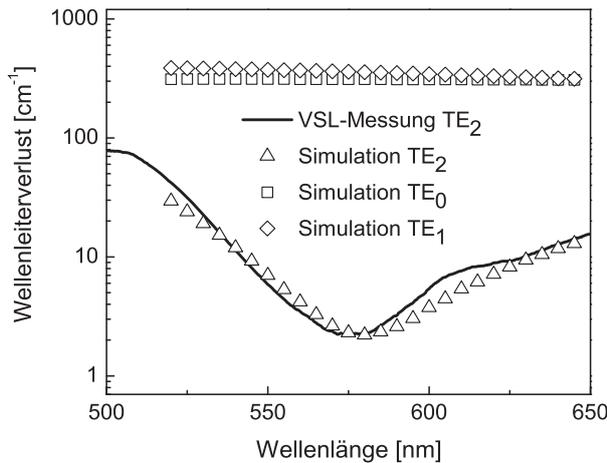


Bild 6.10.: Simulation und Messung der Wellenleiterverluste an einer TE₂-Struktur mit reinem Wolframoxid stellvertretend für die Kontaktschicht.

scher Teilchen ausgeschlossen werden kann. Die optischen Materialverluste von WO₃ liegen im Bereich mehrerer 1000 cm⁻¹ ($n \approx 2$) und damit sogar über denen von AZO.

Die in Bild 6.10 gezeigten Graphen stellen gemessene und theoretische Wellenleiterverluste gegenüber. Auffällig ist hierbei die exakte Übereinstimmung der minimalen optischen Verluste der TE₂-Struktur. Der schonende Abscheideprozess sowie geringe Rauigkeiten um 1 nm sind demnach vorteilhaft für das Erreichen minimaler Wellenleiterverluste [60].

Durchstimmbarkeit der TE₂-Struktur

Ein wesentlicher Vorteil organischer Laserfarbstoffe ist die vergleichsweise hohe Durchstimmbarkeit der Emissionswellenlänge. Um dies in OLEDs umsetzen zu können, ist es notwendig, eine Wellenleiterstruktur mit breitbandig niedrigen optischen Verlusten zu verwenden. Während in TE₀-Strukturen nur eine geringe spektrale Abhängigkeit der Wellenleiterverluste zu erwarten ist, zeigen TE₂-Strukturen spektrale Transmissionsfenster auf, in denen sehr niedrige optische Verluste zu beobachten sind. Die Modenknoten schieben sich abhängig von Wellenlänge und den dazugehörigen Brechungsindizes durch die Bauteilstruktur. Dies hat zur Folge, dass die Wellenleiterverluste außerhalb des oben erwähnten spektralen Fensters stark ansteigen. Ungeachtet dessen zeigen TE₂-Strukturen Transmissionsfenster von bis zu 100 nm Breite in denen die Wellenleiterverluste unter 10 cm⁻¹ liegen. Somit ergeben sich hieraus kaum Einschränkungen für eine Verwendung in OLEDs.

Darüber hinaus lassen sich die Strukturen mit geringem technologischen Aufwand durchstimmen. Durch Variation des oberen optischen Buffers erfolgt eine Verschiebung der Transmissionsfenster. Bei geeigneter Wahl der Bauteilstruktur lässt sich auf diese Weise ein Transmissionsbereich von fast 200 nm erreichen.

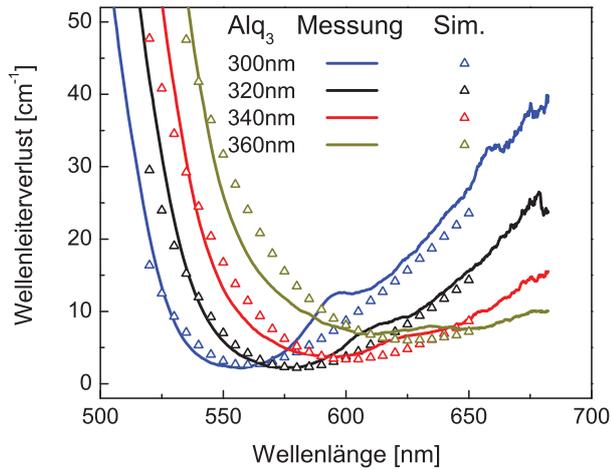


Bild 6.11.: Simulation und Messung der Wellenleiterverluste an einer TE_2 -Struktur mit variiertem oberem optischen Buffer. (Schichtfolge wie in Bild 6.10 mit variiertem Alq_3 -Bufferschicht)

Bild 6.11 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen an der Struktur, die in Bild 6.10 behandelt wurde. Die obere optische Bufferschicht wird beginnend bei $d = 300$ nm um 60 nm erhöht. Das Absorptionsminimum verschiebt sich hierbei spektral von $\lambda = 555$ nm bei $d = 300$ nm nach $\lambda = 620$ nm für $d = 360$ nm. Hierbei steigt die minimale Wellenleiterabsorption von 2 auf 7 cm^{-1} an, wobei die gemessenen Kurven sehr gut der theoretischen Beschreibung folgen.

Mit diesem Ansatz lassen sich im gleichen oder nachgeschalteten Herstellungsprozess Strukturen mit unterschiedlich positioniertem Transmissionsfenster herstellen. Dies ist ein wichtiger Freiheitsgrad, z.B. bei den Untersuchungen in Kap. 7, aber auch für die Optimierung der minimalen Wellenleiterverluste bei einer bestimmten Wellenlänge.

Füllfaktor Γ der Rekombinationszone

Die bisherigen Optimierungsschritte in diesem Kapitel zielen auf eine Minimierung der Füllfaktoren in den Kontaktschichten hin. Die Absorption in den Kontakten (K) geht mit $\alpha_{WL} = \Gamma_K \cdot \alpha_K$ in die Wellenleiterverluste ein. Wird in der Emissionsschicht (E) ein optischer Gewinn g_E erzeugt, so geht auch dieser nur mit dem Anteil $g_{WL} = \Gamma_E \cdot g_E$ in den Wellenleitergewinn ein. Neben der Minimierung der Kontaktverluste ist es demnach wichtig, gleichzeitig den Füllfaktor innerhalb der Emissionsschicht zu maximieren.

Betrachtet man in Bild 6.6 den Füllfaktor der Emissionszone innerhalb einer verlustarmen TE_0 -Struktur, so ergeben sich Werte im Bereich $\Gamma \approx 3$ %. Dieser geringe Wert resultiert aus dem stark verbreiterten Bauelementquerschnitt, welcher erforderlich ist um die kontaktbedingten Wellenleiterverluste auf etwa 1 cm^{-1} zu reduzieren. Die Gesamtstruktur hat dabei schon eine Breite von über 2 μm .

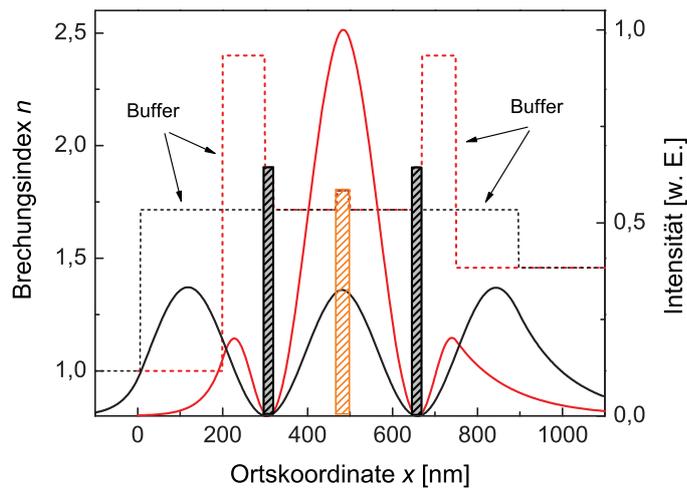


Bild 6.12.: Modenprofil der TE_2 -Mode für Bufferschichten mit unterschiedlichen Brechungsindizes für $\lambda = 600$ nm. Die Kontakte bestehen aus jeweils 20 nm RT-ITO (grau schraffiert), die Emissionszone von 30 nm liegt im Zentrum des elektrisch aktiven Bereichs (orange schraffiert).

Für die TE_2 -Struktur aus Bild 6.9 ergibt sich bei der Wellenlänge minimaler Verluste ein Wert für den Füllfaktor des zentralen Bereichs von 30 nm Dicke zwischen den Kontakten von ebenfalls etwas über 3 %. Dies wohlgerneht bei Wellenleiterverlusten von unter 1 cm^{-1} . Es zeigt sich demnach bei diesen Strukturen kein Nachteil gegenüber konventionellen TE_0 -Ansätzen. Im Gegenteil, mit Hilfe der optischen Buffer lässt sich der Füllfaktor Γ_E der Emissionszone noch deutlich erhöhen.

Bild 6.12 veranschaulicht das Verhalten für Bufferschichten mit moderatem Index $n = 1,72$ und hohem Index $n = 2,4$, wie er beispielsweise in TiO_2 zu finden ist. Mit Erhöhung der Brechungsindizes der Bufferschichten wird das Modenprofil auf den mittleren (aktiven) Bereich konzentriert, was zu einer Erhöhung des Füllfaktors im Emissionsbereich führt. Für $n = 1,72$ ergibt sich bereits ein Füllfaktor von etwa 6 % und hat sich damit im Vergleich zur obigen Strukturen bereits verdoppelt. Wählt man einen hohen Brechungsindex von $n = 2,4$ in den Bufferschichten, so steigt der Wert für Γ_E auf über 13 % und liegt damit etwa vier mal höher als in den Vergleichsstrukturen. Gleichzeitig beträgt in dieser Geometrie der Wellenleiterverlust nur $1,1 \text{ cm}^{-1}$.

Eine derartige Optimierung ist nur möglich, da in den TE_2 -Strukturen die Bufferschichten frei gewählt werden können, insofern sie entsprechend transparent sind. Innerhalb von TE_0 -Strukturen ist solch eine Optimierung kaum möglich. Zwar lassen sich die Strukturgrößen mit der Wahl niedrigerer Brechungsindizes reduzieren, jedoch ist dies aufgrund der allgemein ähnlichen Brechungsindizes organischer Halbleiter nur begrenzt möglich. Der Effekt auf den Füllfaktor ist daher gering, die Verbesserung beschränkt sich hier maximal auf den Faktor zwei.

6.3. Diskussion

Es stellt sich nun die Frage, welche Struktur für eine OLD die Günstigste ist? Die Antwort hierauf hängt vom komplexen Brechungsindex der verwendeten Materialien, also von n und α_{Mat} ab.

Mit den heute verfügbaren Materialien für Transport- und Kontaktschichten lassen sich in der TE_0 -Geometrie verlustarme Wellenleiter ($\alpha_{WL} < 1 \text{ cm}^{-1}$) nur mit Strukturgrößen weit über $1 \mu\text{m}$ realisieren. Dies macht, wie bereits erwähnt, das Erreichen hoher elektrischer Stromdichten problematisch. Ein Ausweg mittels dotierter organischer Transportschichten kann nach derzeitigem Kenntnisstand aufgrund der Absorption dieser Schichten ausgeschlossen werden.

Der in diesem Kapitel vorgestellte neuartige Ansatz, elektrische Kontakte innerhalb der Modenknoten einer TE_2 -Struktur zu positionieren, schafft diesbezüglich Abhilfe. Solche Bauelemente weisen geringste Wellenleiterverluste bei gleichzeitig reduzierter aktiver Schichtdicke auf. Wellenleiterverluste unterhalb von 1 cm^{-1} und damit vergleichbar mit intrinsischen Wellenleiterverlusten werden für elektrische Strukturgrößen von nur etwa 300 nm erreicht. Solche geringen elektrischen Wegstrecken erlauben durchaus Stromdichten im Bereich von 1000 A/cm^2 , wie sie für OLDs gefordert werden, dies sogar bei vernachlässigbaren Kontaktverlusten!

Darüber hinaus lassen sich solche Strukturen bezüglich des Füllfaktors der Emissionszone optimieren. Hier können mit verfügbaren hoch-brechenden Bufferschichten Werte von über 13% erreicht werden.

Die Vorteile einer TE_2 -Struktur sprechen demnach deutlich für deren Einsatz in OLDs. Der höhere Aufwand bei der Bauelementherstellung bleibt allemal lohnenswert, betrachtet man die Parameter der TE_0 -Struktur. Somit kann angemerkt werden, dass die weitere Entwicklung einer OLD durch die Verwendung von TE_2 -Strukturen überhaupt erst möglich wird.

7. Elektrooptische Eigenschaften organischer Halbleiter: Polaronabsorption

Die bisher behandelten Absorptionsmechanismen besitzen statischen Charakter. Sie sind auch ohne äußere elektrische Anregung vorhanden und daher in einfachen Ersatzstrukturen zu untersuchen. In diesem Kapitel soll nun die Absorption untersucht werden, welche durch elektrisch injizierte Ladungsträger verursacht wird.

Der Stromtransport in organischen Halbleitern basiert auf feldinduzierten Hüpfmechanismen von Ladungsträgern, was im eingeschwungenen Zustand zur Ausprägung einer ortsfesten Polaronendichte führt. Diese Quasiteilchen, bestehend aus ionisiertem Molekül und seiner polarisierten Umgebung, besitzen energetische Übergänge, die gegenüber den neutralen Molekülen rotverschoben sind (vgl. Kap. 2.2.2). Liegen diese Übergänge in dem Spektralbereich der angestrebten Laseremission, so führt dies zu zusätzlichen optischen Verlusten, die durch die elektrische Anregung hervorgerufen werden. Um diese zusätzlichen Verluste auszugleichen, muss die Anregung weiter erhöht werden, was jedoch eine größere Polaronendichte erfordert - ein Teufelskreis entsteht.

Darüber hinaus sind solche Energieübergänge eine Quelle für Quenchingmechanismen, also die strahlungslose Abregung exzitonischer Zustände. Auf diese Weise führen Polaronen zu einer Verringerung der zur Inversion benötigten Exzitonendichte.

Basierend auf diesen beiden Mechanismen stellt die Polaronabsorption eine der größten Hürden auf dem Weg zum elektrisch angeregten organischen Laser dar [4, 16, 17, 21]. Aber auch zu Klärung von Quenchingmechanismen in OLEDs ist die genaue Kenntnis der Polaronabsorption entscheidend [136].

7.1. Einführung - Messverfahren zur Bestimmung der Polaronabsorption

In der Literatur finden sich verschiedene Messverfahren zur Untersuchung der ladungsträgerinduzierten Absorption. Vorrangig unterscheiden sich diese in der Erzeugung der angeregten

Spezies. Darüber hinaus liegen dabei die organischen Moleküle je nach Messverfahren in fester (Dünnschicht) oder gelöster Form in geeigneten organischen Lösungsmitteln vor. Um dem Leser einen Überblick zu geben, werden an dieser Stelle die wichtigsten Messverfahren kurz beschrieben.

- **Photoinduzierte Absorption (PIA):** Wie der Begriff schon andeutet, werden bei diesem Verfahren die geladenen Zustände durch Wechselwirkung mit eingestrahlteten Photonen erzeugt. Die Absorption eines Photons führt direkt zur Erzeugung eines Singulett-Exzitons. Neben dem strahlenden Abregungspfad in den Grundzustand kommt es mit unterschiedlichen Generationsraten auch zur Erzeugung verschiedener angeregter und geladener Zustände. Triplets und Polaronen werden hierbei durch ISC und Exzitonendissoziation generiert. Das organische Material liegt hierbei meist in fester Form in einem dünnen Film (ca. 100 nm) vor. Mittels *pump-and-probe*-Verfahren wird angeregt und simultan die Transmissionsänderung ermittelt.

Das Absorptionsspektrum ergibt sich aus der Überlagerung der spektralen Signaturen der verschiedenen Spezies, was gleichzeitig den wesentlichen Nachteil dieser Messmethode darstellt. Zwar lassen sich mit Hilfe zusätzlicher Verfahren (z.B. PIADMR, engl.: **PIA** Detected Magnetic Resonance) einzelne Absorptionsbanden den unterschiedlichen Spezies zuweisen, eine quantitative Bestimmung der Absorption gestaltet sich jedoch oft schwierig. Des Weiteren ist für die Bestimmung der Wirkungsquerschnitte die genaue Kenntnis der Anzahl der absorbierenden Spezies erforderlich. Diese hängt von der dazugehörigen Generationsrate der zu untersuchenden Spezies ab, die jedoch schwer zu bestimmen ist. Am Beispiel von Polymeren wird hierbei sogar von einer starken Abhängigkeit von der Wahl des Lösungsmittels beim Aufspinnen berichtet [137]. Darüber hinaus kommt es bei höheren Zustandsdichten zur Wechselwirkung der Teilchen untereinander (Bimolekulare Annihilation), was eine sublineare Abhängigkeit der Zustandsdichte von der Pumprate zur Folge hat [138, 139].

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass dieses wohl am weitesten verbreitete Messverfahren gut zur qualitativen Bestimmung der Polaronabsorption geeignet ist, aber Schwierigkeiten bei der quantitativen Zuweisung aufweist.

- **Cyclovoltammetrie(CV)/Spektroelektrochemie:** Die Cyclovoltammetrie ist ein elektrochemisches Verfahren zur Bestimmung von Redoxpotentialen. Hierbei wird die organische Substanz zusammen mit einem geeigneten Elektrolyten in eine mit Elektroden besetzte Messzelle eingebracht. Unter Anlegen eines elektrischen Potentials zwischen den Elektroden kommt es zum Ladungsaustausch zwischen Molekül und Elektrode. In Verbindung mit spektroskopischen Messverfahren (Spektroelektrochemie) entsteht auf diese Weise ein Zugang zur Absorption der geladenen Moleküle. Solche Messungen

können einen breiten Überblick über die Absorptionsbanden von Polaronen und Bipolaronen geben. Nachteile ergeben sich hierbei durch irreversible Reaktionsprozesse, unerwünschte Reaktionsprodukte und das Auftreten von Hysteresen [140, 141].

- **Elektrochemische Dotierung:** Die Ionisation neutraler Moleküle mittels starker Donatoren bzw. Akzeptoren stellt eine sehr effektive Art der Polaronerzeugung dar. Dies kann sowohl in Lösung, als auch im Dünnschicht durchgeföhrt werden. Anschließend wird die Änderung der Absorption im Vergleich zum neutralen Ausgangsmaterial ausgewertet (vgl. Kap. 5.2). Schwierigkeiten ergeben sich bei diesem Verfahren durch die Überlagerung der Absorption mit den Gegenionen, die bei den erwünschten Redoxreaktionen unweigerlich entstehen. Darüber hinaus hängt die Ionisationsrate von den Energieniveaus der Redoxpartner ab, was zu einer unvollständigen Ionisation führen kann [57]. Hieraus ergibt sich eine gewisse Unsicherheit bei der Bestimmung der tatsächlich erzeugten Ladungsträgerdichte.
- **MIS-Strukturen:** Dieses Messverfahren basiert auf der feld-induzierten Akkumulation von Polaronen in einer Metall-Isolator-Halbleiter-Struktur (engl.: **Metal-Insulator-Semiconductor**, MIS) [42, 142, 143]. Ungenauigkeiten ergeben sich hier bei der Bestimmung der Polaronendichte in der Akkumulationzone. Diese ist mit nur wenigen Nanometern extrem dünn, was eine sehr geringe Wechselwirkungslänge bei der Transmissionsspektroskopie zur Folge hat. Eine Verbesserung wird von Parker et al. erreicht, indem ein transparenter Wellenleiter mit einer MISFET-Struktur kombiniert wird [144, 145].
- **Injektionsbauelemente:** Die optische Charakterisierung von Ladungsträgern, direkt injiziert und innerhalb des organischen Halbleiters, stellt die eindeutigste Methode zur Untersuchung der Ladungsträgerabsorption dar. In uni- bzw. bipolaren Bauelementen wird in Transmissionsgeometrie die Absorptionsänderung bei gepulster elektrischer Anregung verfolgt [44, 146–149]. Wie bereits erläutert lässt die geringe Beweglichkeit organischer Halbleiter für hohe Stromdichten nur moderate Schichtdicken im Bereich weniger 100 nm zu. Dies führt zu geringen Wechselwirkungslängen und damit zu kleinen Signal/Rausch-Verhältnissen bei der Messung. Darüber hinaus werden oft bipolare mehrschichtige Bauelemente untersucht, was zu einer Überlagerung der spektralen Signaturen von Ladungsträgern verschiedener Moleküle sowie weiterer angeregter Spezies (z.B. Singulett- und Triplettexzitonen) führt. Die Interpretation solcher Messungen ist demnach komplex und bleibt fehleranfällig. Von Kozlov et al. wird zur Erhöhung der Wechselwirkungslänge eine Wellenleiterstruktur entwickelt. Jedoch wird auch hier eine bipolare OLED-Struktur untersucht [17].

Im Folgenden soll nun eine Messmethode vorgestellt werden, die es erlaubt, sensitiv und eindeutig Aussagen über die Polaronabsorption zu gewinnen. Hierzu werden hoch-transparente Wellenleiter mit unipolaren Bauelementen verknüpft. Die Ladungsträgerdichte lässt sich somit über die Mott-Gurney-Beziehung genau bestimmen. Die optische Charakterisierung erfolgt über den Vergleich der Kantenemissionsspektren vor und während dem Anlegen einer definierten Betriebsspannung. Um die Notwendigkeit der Lichteinkopplung in den Wellenleiter zu umgehen, wird in Anlehnung an die bisherigen Messungen auch bei dieser Methode das Licht schon im Wellenleiter selbst erzeugt.

7.2. Bestimmung der Polaronabsorption mit Hilfe verlustarmer Wellenleiter

7.2.1. Die Messmethode

Die Ermittlung der Polaronabsorption erfolgt durch einen Vergleich der Kantenemissionen $I_{off}(\lambda)$ und $I_{on}(\lambda)$ für den stromlosen und stromführenden Fall. Anders als bei der herkömmlichen VSL-Untersuchung wird hier jedoch ausschließlich ein kurzes Segment ($\Delta L \ll L$) am Ende des Wellenleiters zur Emission angeregt (siehe Bild 7.1). Ansonsten entspricht der Messaufbau dem in Bild 3.4.

Das im Emissionsbereich erzeugte und in die Mode eingekoppelte Licht muss so den gesamten Wellenleiter der Länge L durchlaufen, ehe es vom Detektor registriert wird. Dem optischen Anregungspuls ($T = 600$ ps, $f = 2$ kHz) wird nun ein synchronisierter elektrischer Anregungspuls ($T = 2$ μ s) überlagert. Die Pulsverzögerung für die optische Anregung beträgt $\Delta t > 500$ ns. Voruntersuchungen ergaben, dass diese Zeitpanne von den Ladungsträgern benötigt wird um einen eingeschwungenen Zustand der Ladungsträgerdichte zu erreichen. Der Abstand der Pulse (hier $t = 500$ μ s) muss oberhalb der Zeit liegen, die vom System benötigt wird, um wieder den Gleichgewichtszustand zu erreichen.

Die Messungen finden direkt nacheinander statt und werden, um Fehler auszuschließen, mehrfach wiederholt. Die Dauer einer einzelnen Messung liegt zwischen 2 und 30 s, je nach Grundabsorption des Wellenleiters und der damit exponentiell verknüpften Signalstärke an der Probenkante. Zur Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses werden jeweils mehrere Spektren arithmetisch gemittelt.

Nach Anlegen einer elektrischen Spannung werden über den Substratkontakt Ladungsträger in die organische Testschicht injiziert. Für eine quasi-ohmsche Injektion sorgt eine dünne Injektionsschicht. Die Ladungsträger durchlaufen die organische Testschicht und werden am

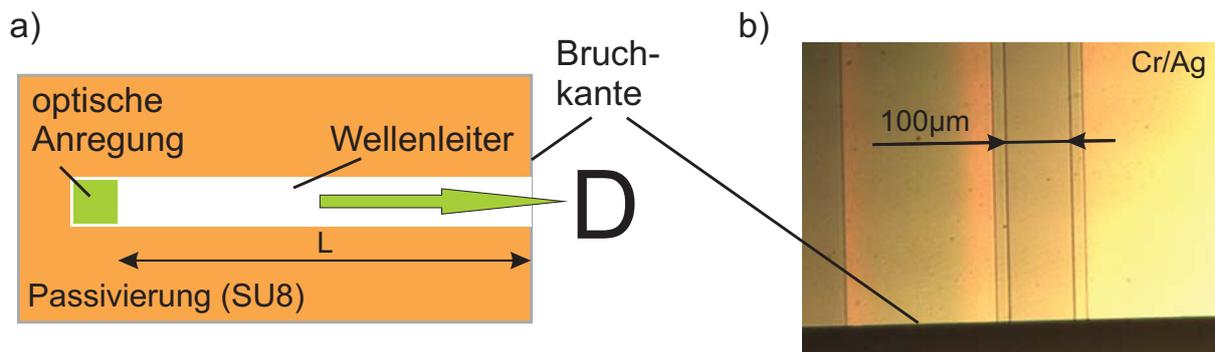


Bild 7.1.: a) Schema des Anregungsprinzips zur Untersuchung der Polaronabsorption; b) Die Mikroskopaufnahme zeigt die Bruchkante eines Wellenleitersubstrats. Zu erkennen sind dabei der Wellenleiter, die metallischen Supportlines und die SU8-Passivierung.

ITO-Deckkontakt extrahiert. Während der Spannungspulse bildet sich im organischen Halbleiter eine unipolare Ladungsträgerverteilungen aus. Die Injektion von Minoritätsladungsträgern aus dem Deckkontakt wird aufgrund der vorhandenen Energiebarriere vernachlässigt.

Die Einprägung einer bestimmten Polaronendichte ist demnach die einzige Änderung zwischen den Zuständen *on* und *off*. Aus der Änderung der Wellenleiterverluste $\Delta\alpha_{WL}$ lässt sich nun das Spektrum der Polaronabsorption $\alpha_p(\lambda)$ bestimmen:

$$\alpha_p(\lambda) = \frac{\Delta\alpha_{WL}(\lambda)}{\Gamma(\lambda)} = \frac{1}{\Gamma(\lambda)L} \ln \frac{I_{off}(\lambda)}{I_{on}(\lambda)}. \quad (7.1)$$

$I_{off}(\lambda)/I_{on}(\lambda)$ steht für das Verhältnis der Kantenemissionsspektren der Zustände *off* bzw. *on*, L bezeichnet die Länge des Wellenleiters und $\Gamma(\lambda)$ gibt der Füllfaktor der Testschicht an.

Nach dieser allgemeinen Erläuterung des Messverfahrens soll im Weiteren exemplarisch die Polaronabsorption an einem Vertreter der Triphenylamine, dem Spiro-TAD (2,2',7,7'-tetrakis(N,N-diphenylamine)-9,9'-spiro-bifluorene), ermittelt werden. Speziell dafür wird ein entsprechendes Bauelement entwickelt, das den hohen Anforderungen der Messung entspricht.

7.2.2. Bauteilentwicklung zur Bestimmung der Polaronabsorption

Prinzipiell kann jede voll-kontaktierte Wellenleiterstruktur auch zur messtechnischen Charakterisierung der Ladungsträgerabsorption verwendet werden. Praktisch sind die Ansprüche an eine entsprechende Struktur jedoch hoch:

1. Um eine große Wechselwirkungslänge zwischen Ladungsträgern und propagierender Mode zu erreichen, ist eine hohe Transparenz der Wellenleiterstruktur erforderlich.
2. Das Bauelement muss Stromdichten stabil führen, die für organische Laser prognostiziert werden, also im Bereich 100-1000 A/cm². Dies lässt sich nur mit relativ niedrigen organischen Schichtdicken realisieren.
3. Für die messtechnische Charakterisierung soll die Kantenemission herangezogen werden. Es gelten also die gleichen Anforderungen an die Messkante wie bei der Strichlängenmethode (vgl. Kap. 3.4.1). Gleichzeitig muss der Wellenleiter jedoch auch elektrisch möglichst homogener Wellenleiter sein.

Betrachtet man die Eigenschaften voll-kontaktierter Wellenleiter aus Kap. 6 so wird klar, dass eine TE₂-Struktur den Anforderungen am besten gerecht wird. Aufgrund der besonders niedrigen optischen Verluste werden Wechselwirkungen im Bereich mehrerer Millimeter möglich und dies bei einer sehr moderaten Schichtdicke der zu untersuchenden Transportschicht.

Als Substratmaterial wird thermisch oxidiertes Silizium (Si(100), $d_{SiO_2} = 2 \mu\text{m}$) gewählt. Dies gewährleistet die Möglichkeit zur post-präparativen Teilung des Bauelementes zur Herstellung einer optimalen Emissionskante. Zusätzlich verhindert es die Ausbreitung von Substratmoden und liefert darüber hinaus eine hervorragende Wärmeleitfähigkeit, was neben geringen Bauteilabmessungen für das Erreichen hoher Betriebsströme erforderlich ist [150,151].

Das Bauelement lässt sich durch die TE₂-Struktur in drei funktionale Bereiche einteilen, die von den Modenknoten getrennt werden. Den elektrisch aktiven Bereich in der Mitte des Wellenleiters umgeben von den beiden Bufferschichten. Für den Substratbuffer gelten prozesstechnisch nur geringe Limitierungen. Neben hoher Transparenz sollte er einen möglichst hohen Brechungsindex aufweisen, um einen hohen optischen Füllfaktor in der zentralen Testschicht zu erreichen (vgl. Kap. 6.2.2). ALD-prozessiertes Aluminiumoxid erfüllt diese Eigenschaften und bildet darüber hinaus sehr homogene Schichten. Daher wird im ersten Herstellungsprozess der komplette Ausgangswafer mit Al₂O₃ beschichtet und anschließend vereinzelt.

Im nächsten Prozess werden via *lift-off*-Prozess Chrom/Silber Supportlines aufgebracht (E-Beam Cr 20 nm/Ag 80 nm und Photolack E5214, MicroChemicals GmbH), die später im Betrieb den Serienwiderstand der Bauelemente reduzieren und die Wellenleiterstrukturen definieren.

Auf diese metallischen Strukturen erfolgt nun die Abscheidung des Substratkontaktes, was keinen wesentlichen Prozessbeschränkungen unterliegt. Ohne jedoch einen weiteren Optimierungsschritt einzuführen, z.B. thermisches Annealen oder erhöhte Prozesstemperatur, werden

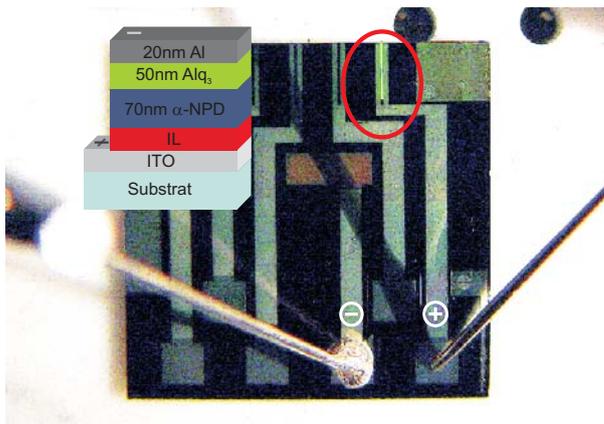


Bild 7.2.: Si-Chip mit fünf Bauelementen. Das rechte Bauelement zeigt die grüne Elektrolumineszenz einer organischen Testdiode (Emitter: Alq_3), die über die dargestellten Kontaktspitzen mit Spannung versorgt wird.

etwa 15 nm dicke ITO-Schichten bei Raumtemperatur aufgesputtert. Um die einzelnen Bauelemente auf dem Si-Chip voneinander zu isolieren, wird die ITO-Schicht anschließend im Säurebad (verdünnte HCl) strukturiert.

Abschließend werden die Strukturen passiviert. Hierfür wird der Negativ-Resist SU-8 (Fa. Micro Resist Technology GmbH) Lack verwendet, da dieser sich auch zur Passivierung bei AZO-Kontaktierung eignet.

Im weiteren Verlauf der Bauelementherstellung werden die Kontaktpads des Substrates entsprechend abgedeckt. Nach dem Aufbringen einer dünnen TCTA: WO_3 -Injektionsschicht ($d_{IL} = 10$ nm) zur Verbesserung der ohmschen Injektion erfolgt die Deposition der zu untersuchenden Transportschicht, im vorliegenden Fall Spiro-TAD. Die Injektionsschicht befindet sich genau wie der Injektionskontakt im Modenknoten und bleibt daher für die Mode praktisch 'unsichtbar'.

Die Abscheidung des Deckkontaktes erfolgt ohne Sputterschutzschicht direkt auf die organische Testschicht. Der Deckkontakt besteht ebenfalls aus gesputtertem RT-ITO und dient der Ladungsträgerextraktion. Die elektrischen Untersuchungen zeigen keine besonderen Nachteile für die Bauelemente durch Sputterschäden bei den angestrebten Betriebsbedingungen. Beim Aufbringen des Deckkontaktes werden die hinteren Kontaktpads abgedeckt, um die Rückführung des Extraktionskontaktes zu gewährleisten.

Elektrisch ist das Bauelement an dieser Stelle bereits fertig. Nun folgt die Deposition der oberen Bufferschicht. Ähnlich wie bei den VSL-Untersuchungen soll diese Schicht auch der Lichterzeugung für die Messung dienen. Aus diesem Grund und den bereits erwähnten Kriterien fällt auch hier die Wahl auf Alq_3 .

Es bleibt zu erwähnen, dass das Substrat nach Abschluss des letzten Depositionsschrittes gebrochen wird, um die Kantenemission zugänglich zu machen. Dieser Prozess muss *nach* der Deposition aller Schichten erfolgen, um a) einen elektrischen Kurzschluss über die Bruchkante

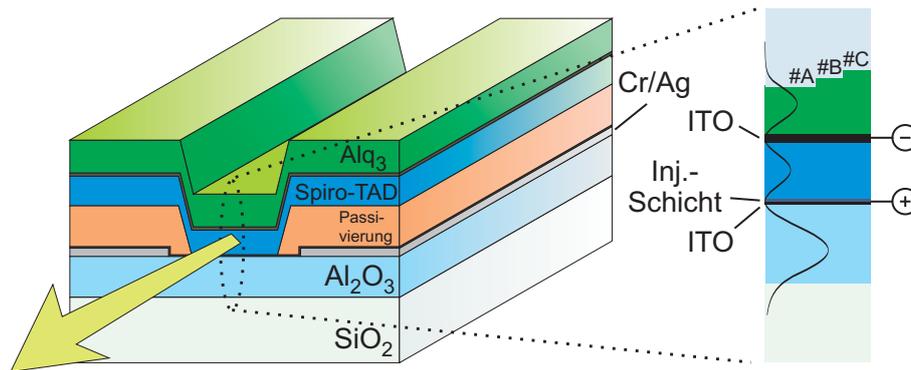


Bild 7.3.: Bauelementstruktur zur Bestimmung der Polaronabsorption in Spiro-TAD.

zu vermeiden (dieser entsteht beim Sputtern) und b) ein starkes Bedampfen der Bruchkante zu vermeiden, was die Lichtauskopplung beeinflusst.

Die Entwicklung eines geeigneten Bauelementes zur Bestimmung der Polaronabsorption zielt an dieser Stelle also auch auf eine Bauelementstruktur für organische Laserdioden. Die Kontaktpads auf der Probe werden in der Probenaufnahme mit Federstiften kontaktiert. Die Probenaufnahme befindet sich unter inerter Stickstoff-Atmosphäre. Die Spannungsversorgung der Messkammer geschieht über geeignete elektrische Durchführungen.

7.2.3. Polaronabsorption in Spiro-TAD

Im Folgenden soll nun die durch ladungsträgerinduzierte Lichtabsorption exemplarisch an dem spiro-substituierten Triphenylamin Spiro-TAD mit der oben beschriebenen Messmethode untersucht werden.

Triphenylamine zeichnen sich durch hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten im Bereich $\mu \approx 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aus [48]. Des Weiteren gehören viele Vertreter dieser Materialklasse zur Gruppe der *wide-bandgap*-Materialien, sind also im sichtbaren Spektralbereich hoch transparent, was eine Grundvoraussetzung im Hinblick auf die Verwendung in organischen Laserdioden darstellt.

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Bildung sehr ebener amorpher Dünnschichten. Die Erhöhung der Glasübergangstemperatur durch die Spiro-Verknüpfung von TAD mit $T_g = 70 \text{ °C}$ auf $T_g = 133 \text{ °C}$ für Spiro-TAD verhindert effektiv das Ausbilden von Kristalliten, welche neben elektrischen Defekten vor allem hohe optische Streuverluste mit sich bringen [152].

Material	Schichtdicke [nm]	Prozess	Funktion
Alq ₃	A 240, B 280, C 320	OMBD	opt. Buffer + Emission
RT-ITO	40	Sputtern	Ladungsträgerextraktion
Spiro-TAD	270	OMBD	Testschicht α_p
TCTA:WO ₃	10	OMBD	Injektionsschicht
RT-ITO	15	Sputtern	Injektionskontakt
Al ₂ O ₃	375	ALD	opt. Buffer
SiO ₂	2000	therm. Ox.	opt. Buffer+Substrat
Si	/	-	Substrat

Tabelle 7.1.: Schichtfolge der TE₂-Struktur zur Bestimmung der Polaronabsorption α_p in Spiro-TAD.

Die chemische Struktur von TAD liefert das Grundgerüst vieler Triphenylamine. Diese besitzen oft ähnliche optische und elektrische Eigenschaften. Daher ist zu erwarten, dass die hier exemplarisch erreichten Ergebnisse repräsentativ für die gesamte Materialklasse sind.

Im nächsten Abschnitt wird zunächst das Grundverhalten der Bauelemente aus elektrischer und optischer Sicht untersucht und diskutiert. Dies ist für die spätere Interpretation der Messergebnisse zur Polaronabsorption von entscheidender Bedeutung. Dabei liegt der Fokus auf den zwei wichtigsten Fragestellungen zum Verständnis der Vorgänge im Bauelement: I) Wie verhalten sich die Bauelemente (A-C) bezüglich $\alpha_{WL}(\lambda)$ und II) wie sehen die elektrischen Eigenschaften aus?

Eigenschaften der Grundstruktur

Beide Fragestellungen wirken sich direkt auf die zu ermittelnde Polaronabsorption aus, da diese nicht *direkt* gemessen wird, sondern mittels Füllfaktor und Ladungsträgerdichte aus der Änderung der Wellenleiterverluste bestimmt wird. Es muss demnach überprüft werden, ob die Bauelemente mit den zu Grunde liegenden theoretischen Modellen und den verwendeten Simulationsparametern beschreibbar sind.

Zur Untersuchung der Ladungsträgerabsorption in einem möglichst großen optischen Spektralbereich wird die Bauelementstruktur mehrfach gemessen und dabei die Schichtdicke des äußeren optischen Buffers sukzessive erhöht, wodurch der sensitive Spektralbereich durchgestimmt wird. Den Aufbau des Bauelements zeigt Bild 7.3. Mit der Unterteilung der Struktur in die drei Proben **A**, **B** und **C** wird eine Abdeckung des Spektralbereichs zwischen 500 nm und 660 nm erreicht.

Zur Beurteilung des optischen Verhaltens werden VSL-Untersuchungen an den drei Proben A-C durchgeführt und mit den entsprechenden Simulationsdaten verglichen. Die Ergebnisse sind in Bild 7.4a gezeigt. Es ist deutlich erkennbar, dass für die TE₂-Strukturen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation besteht. Die Schichtenfolge aus der Probenherstellung (vgl. Tab. 7.1) konnte dabei für alle Proben in der Simulation annähernd exakt umgesetzt werden. (Einzig die Alq₃-Schichtdicke wurde zur genaueren Übereinstimmung jeweils um 5 nm erhöht. Dies entspricht jedoch einer relativen Abweichung von unter 2 % und liegt damit Fehlerbereich der Probenherstellung. Diese Anpassung hat somit für die weitere Auswertung keine Bedeutung).

Die geringen erkennbaren Abweichungen sind spektral lokalisierte Aufwölbungen in den VSL-Spektren. Dies hängt, wie bereits in Kapitel 3.4.1 erläutert, mit dem *cut-off*-Verhalten höherer Moden zusammen. An Probe B wird dies im Zusammenhang mit der ebenfalls dargestellten TE₃-Mode besonders deutlich. Für die Berechnung der Polaronabsorption spielt das jedoch nur bedingt eine Rolle. Dieser Punkt wird etwas später in diesem Kapitel bei der Beurteilung der Polaron-Absorptionsspektren noch einmal aufgegriffen.

Die Optimierung der Wellenleiterverluste erfolgte für die Probe B. Diese zeigt ein Minimum von nur 6 cm⁻¹ bei ca. 540 nm. Betrachtet man das Minimum im simulierten Verlauf ($\alpha_{sim_{Min}} = 2,6 \text{ cm}^{-1}$), so zeigt sich, dass die Materialabsorption der Kontakte nicht die Ursache für dieses Verhalten sein kann. Vielmehr sind hierfür die oben beschriebene Aufwölbung sowie Streueffekte verantwortlich zu machen.

Die beiden abgeleiteten Strukturen A und C zeigen minimale Wellenleiterverluste von 14 bzw. 10 cm⁻¹, wobei Probe C einen sehr flachen Verlauf aufweist. Die gewählte Struktur ist bei diesen Wellenlängen nicht mehr optimal, da nur die Alq₃-Schicht variiert wurde, was zu erhöhten Wellenleiterverlusten führt.

Ebenfalls dargestellt sind die Verläufe der TE-Moden $m = 0$ und $m = 1$ von Probe B. Der Abstand von mehr als einer Größenordnung in den Wellenleiterverlusten rückt nochmals den vorteilhaften Einfluss der TE₂-Struktur in den Vordergrund. Gleichzeitig bedeutet dies jedoch auch ein quasi-einmodiges Verhalten bezüglich der Messung der Polaronabsorption, da die Kantenemission von der TE₂-Mode dominiert wird.

Ein Grund, möglichst niedrige Wellenleiterverluste anzustreben, liegt in der damit verbundenen Erhöhung der Sensibilität aufgrund des höheren Signal-Rausch-Verhältnisses durch die Vergrößerung der Wechselwirkungslänge zwischen Mode und Ladungsträgern. Da die Kantenemission über $\exp(-\alpha_{WL}L)$ mit den Wellenleiterverlusten α_{WL} verbunden ist, führen niedrige Verluste zu höheren Ausgangssignalen. Darüber hinaus verkürzt dies die Integrationszeit der Messung und somit die Bauteilbelastung.

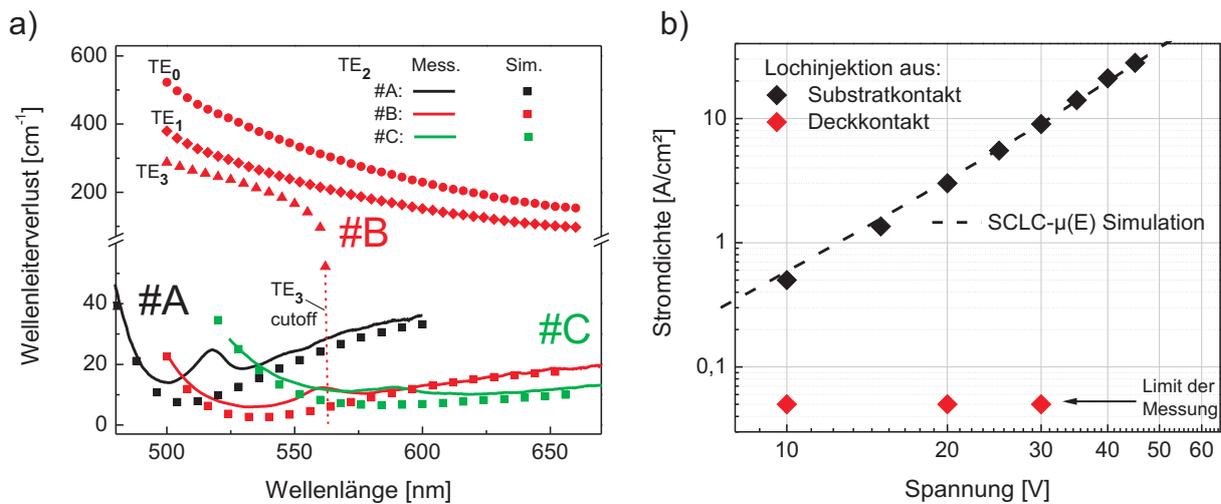


Bild 7.4.: Grundcharakterisierung des Bauelementes zur Bestimmung der Polaronabsorption: a) Wellenleiterverluste der TE_2 -Mode für die Probenstrukturen A-C im stromlosen Fall, mit der VSL-Methode gemessen, sowie simuliert. Für die optimierte Struktur B sind zusätzlich die simulierten modalen Verluste der Moden TE_0 , TE_1 und TE_3 dargestellt, b) IU-Kennlinie der untersuchten Struktur. Die gestrichelte Linie stellt die Berechnung über Mott-Gurney mit feldabhängiger Beweglichkeit nach Bach et al. dar [50].

Zuletzt bleibt an dieser Stelle noch anzumerken, dass TM-Moden für die Betrachtung der Polaronabsorption ausgeschlossen werden. Die Struktur ist einzig auf die TE_2 -Mode optimiert. TM-Moden besitzen dadurch sehr hohe Wellenleiterverluste und fallen somit ebenso aus der Bewertung, wie die Moden TE_0 und TE_1 . Darüber hinaus sorgt ein Polarisator vor dem Detektor für eine starke Unterdrückung des TM-Signalanteils.

Um später die ladungsträgerinduzierte Absorption seiner Ursache zuweisen zu können, ist eine genaue Kenntnis über den Ladungstransport in der Spiro-TAD-Schicht notwendig. Für die Modellierung der elektrischen Eigenschaften der Struktur werden folgende Annahmen gemacht:

Über die Injektionsschicht wird eine quasi-ohmsche Injektion erreicht. Das Bauteil ist also nicht injektionsbegrenzt. Des Weiteren sorgt der direkt gesputterte Deckkontakt für einen hinreichend guten Abtransport der Ladungsträger. Die Injektion und der Transport von Minoritätsträgern aus dem Deckkontakt wird vernachlässigt.

Sind diese Kriterien erfüllt, lässt sich der Stromtransport nach Mott-Gurney mit feldabhängiger Beweglichkeit auf Basis des Disorder-Modells nach Bäessler modellieren. Der Vergleich gemessener zu berechneter IU-Kennlinie (Bild 7.4b) zeigt eine exzellente Übereinstimmung,

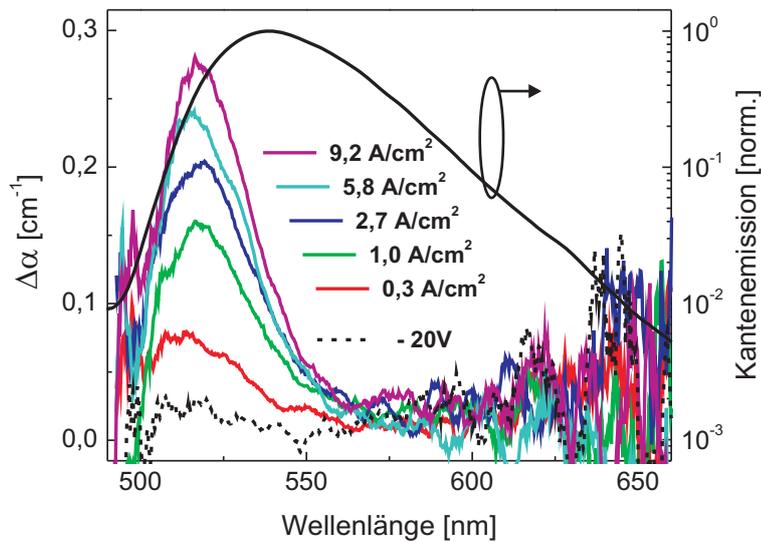


Bild 7.5.: Ladungsträger induzierte Änderung der Wellenleiterabsorption $\Delta\alpha_{WL}$ ermittelt mit Gl. 7.1. Des Weiteren ist das Kantenemissionsspektrum dargestellt.

was als Beweis für die Gültigkeit der Modellierung angesehen wird. Es handelt sich demnach wie erwartet um einen raumladungsbegrenzten Löcherstrom in Spiro-TAD.

Bei umgekehrter Polung wird keine messbare Stromdichte erreicht, d.h. eine Injektion aus dem Deckkontakt findet nicht statt. Gründe hierfür seien die sicherlich vorhandenen Sputterschäden sowie die fehlende Injektionsschicht. Dessen ungeachtet zeigt sich jedoch kein Einfluss auf die Ladungsträgerextraktion in positiver Polarisationsrichtung (Substratkontakt positiv).

Absorption der Spiro-TAD-Polaronen

Bei Anlegen einer elektrischen Spannung (Substratkontakt positiv) kommt es nun zur Injektion von Ladungsträgern in die Spiro-TAD-Schicht. Im eingeschwungenen Zustand folgt dann eine ortsabhängige Ladungsträgerdichte $p(x)$ bestehend aus einfach geladenen Spiro-TAD-Kationen (vgl. Bild 7.8a). Das Vorhandensein dieser Ladungsträger führt zu einer charakteristischen Änderung der Wellenleiterabsorption, hervorgerufen durch die Polaronabsorption des organischen Halbleiters.

Bild 7.5 zeigt den Einfluss der Ladungsträger für das Bauelement B. Die Werte für die Absorption wurden mit Gl. 7.1 berechnet. Die Zunahme der Wellenleiterverluste im Bereich $\lambda \leq 560$ nm ist deutlich zu erkennen. Die dargestellten Spektren zeigen die Änderung der Wellenleiterabsorption $\Delta\alpha_{WL}$ bis zu einer Stromdichte von $9,2 \text{ A/cm}^2$. Die maximale Änderung liegt bei $\lambda \approx 525$ nm und beträgt $\Delta\alpha_{WL} = 0,27 \text{ cm}^{-1}$.

Zum Vergleich ist das Spektrum für eine negative Spannung von 20 V eingefügt (gestrichelte Linie). Ein Einfluss des elektrischen Feldes, das in dieser Konfiguration etwa $E = \frac{U}{d} = 0,7 \frac{MV}{cm}$ beträgt, kann also ausgeschlossen werden. Demnach wird bei injizierender Feldrichtung dessen Einfluss auf α_{WL} vernachlässigt und die gesamte gemessene Absorptionsänderung den Spiro-TAD-Polaronen zugewiesen.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass eine Reihe organischer Materialien nichtlineare optische Effekte bei hohen elektrischen Feldstärken zeigen [153]. Ein feldabhängiger Brechungsindex würde eine Verschiebung der Transmissionscharakteristik der TE₂-Struktur bei angelegter Spannung zur Folge haben. Die hohe Empfindlichkeit der Struktur bezüglich einer solchen Parametervariation in der Transportschicht würde sich so als nachteilig für die Interpretation der Polaronabsorption erweisen. Solche Effekte treten jedoch bei Spiro-TAD nicht in Erscheinung.

Aufgrund der begrenzten Transmissionscharakteristik der TE₂-Struktur ist der Spektralbereich der Kantenemission, welcher zur Beschreibung der Polaronabsorption herangezogen werden kann, begrenzt, d.h. kleiner als der in Bild 7.5 dargestellte Spektralbereich. Für Wellenlängen über 600 nm verringert sich aufgrund der abnehmenden Kantenemission das Signal/Rauch-Verhältnis. Daher werden hier die Ergebnisse von Probe C verwendet, die mit ihrer Transmissionscharakteristik für diesen Spektralbereich ausgelegt ist. Das Kantenemissionsspektrum der Probe C wird zu großen Wellenlängen hin durch das PL-Spektrum des Emitters limitiert und ist demzufolge bis etwa 660 nm verwendbar. Bei Wellenlängen unterhalb 520 nm wird die Kantenemission von Probe B durch Signalanteile höherer Moden (z.B. TE₄) beeinflusst, da in diesem Bereich die Grundabsorption der TE₂-Mode stark ansteigt. Demzufolge werden dort die Ergebnisse von Probe A verwendet.

Die Eigenschaft der TE₂-Struktur, Durchstimbarkeit über Dickenvariation des oberen Buffers, kann so sehr vorteilhaft eingesetzt werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die individuellen Ergebnisse der verschiedenen Proben an deren Spektralbereichsgrenzen übereinstimmen. Diese Form der Randbedingung konnte über den hier vorgestellten Probensatz (A-C) hinaus auch bei anderen Untersuchungen stets gezeigt werden. Durch Verknüpfen der individuellen Spektren der Proben lässt sich nun das Spektrum der Polaronabsorption in Spiro-TAD für den Spektralbereich zwischen 500 nm und 660 nm angeben. Ein solches kombiniertes Spektrum aus der Aneinanderreihung der Ergebnisse von Probe A-C ist für 9,2 A/cm² in Bild 7.6 dargestellt.

Für Wellenlängen zwischen 560 nm und 660 nm zeigt sich bis zur angegebenen Stromdichte keine Änderung der Absorption oberhalb der Detektionsschwelle. Daraus lässt sich mit folgender Abschätzung ein oberer Grenzwert für die Polaronabsorption angeben:

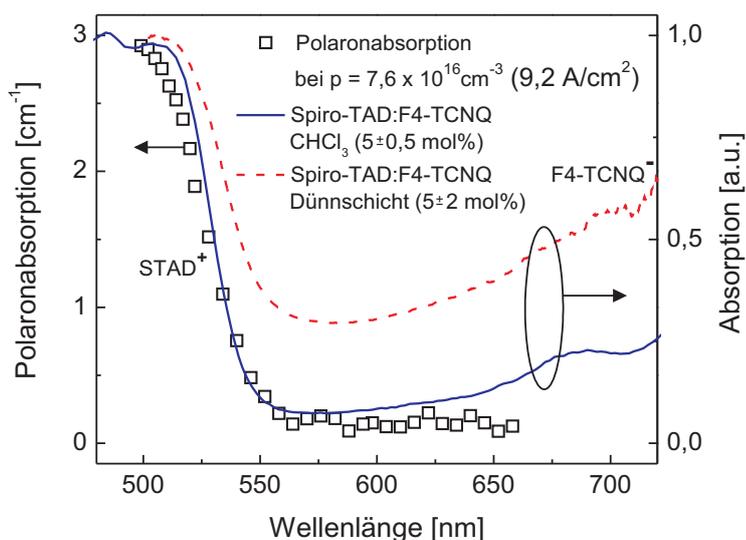


Bild 7.6.: Kombiniertes Spektrum der Polaronabsorption im Vergleich zu den elektrochemisch ermittelten Spektren sowohl in Lösung, als auch im Dünnsfilm.

Die Sensibilität der Messung wird im Wesentlichen durch die Bauteillänge und die zeitliche Stabilität der Messkomponenten bestimmt. Eine Variation der Kantenemission von etwa 1 % wird vom Detektionssystem noch hinreichend gut aufgelöst. Somit ergibt sich für eine Wechselwirkungslänge von $L = 0,3 \text{ cm}$ ein Detektionslimit von $\Delta\alpha_{WL} \approx 0,03 \text{ cm}^{-1}$. Dies besagt, sollte eine durch Polaronen verursachte Absorption in der Spiro-TAD-Schicht vorliegen, so liegt diese bei $j = 9,2 \text{ A/cm}^2$ unterhalb von $\alpha_p = 0,2 \text{ cm}^{-1}$ (mit $\Gamma_{\text{Spiro-TAD}} \approx 15 \%$).

Zu kurzen Wellenlängen hin deutet sich ein lokales Maximum bei $\lambda \approx 500 \text{ nm}$ an. Die Materialabsorption der Spiro-TAD-Schicht ist bei dieser Wellenlänge um $2,9 \text{ cm}^{-1}$ angestiegen. Zur besseren Verständnis dieses Polaronenspektrums wird Spiro-TAD elektrochemisch mit F4-TCNQ dotiert. Die Vergleiche der Spektren zeigen sowohl in Lösung als auch im Dünnsfilm ebenfalls eine deutlich ansteigende Absorption im Bereich um 500 nm . Diese Absorptionsbande ist dem Kation des Spiro-TAD zuzuschreiben. Das einfach geladene Kation der Triphenylamine zeigt zwei Absorptionsbanden, eine im Infraroten bei $\lambda \approx 1400 \text{ nm}$ und eine im sichtbaren Spektralbereich bei $\lambda \approx 480 \text{ nm}$ [154, 155]. Letztere ist demnach für den Anstieg der Absorption bei $\lambda \approx 500 \text{ nm}$ verantwortlich (s. u. für eine genauere Betrachtung). Auf der langwelligen Seite der Spektren der elektrochemisch dotierten Proben in Bild 7.6 sind die Absorptionsspektren von den F4-TCNQ-Anionen geprägt [53], was bei dem unipolaren Injektionsbauelement nicht der Fall ist, da hier kein F4-TCNQ beteiligt ist.

Nach der qualitativen Analyse der ladungsträgerinduzierten Absorption folgt nun eine quantitative Betrachtung, indem der Absorptionswirkungsquerschnitt σ_p der Polaronen berechnet wird. Die Konfiguration des Bauelementes bedingt einen unipolaren raumladungsbegrenzten Stromfluss. Dieser kann mit Hilfe des Transportmodells nach Bässler und den entsprechenden Modellparametern aus Bach et al. modelliert werden [47, 50]. Die Gültigkeit dieser Be-

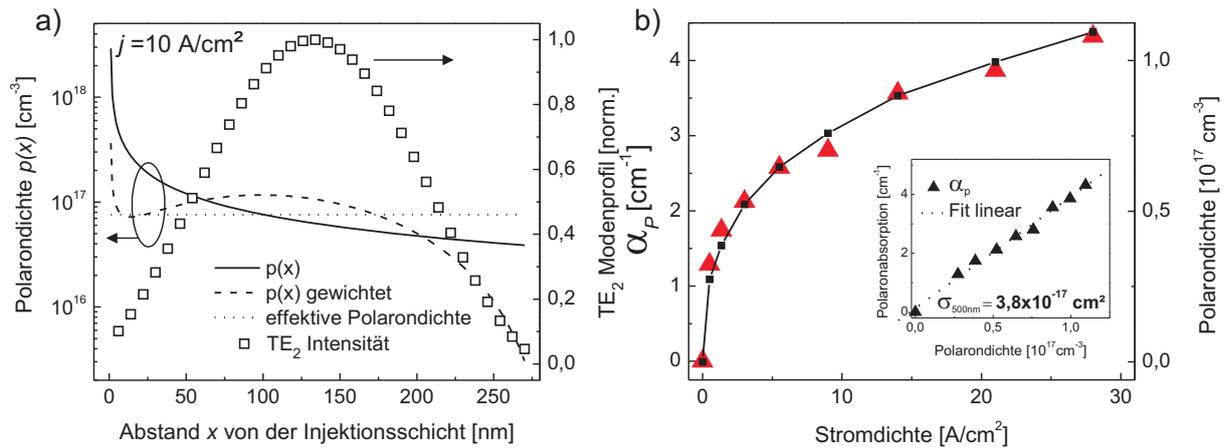


Bild 7.7.: a) Verteilung der Polaronen innerhalb der Spiro-TAD-Schicht. Dargestellt sind die tatsächliche, die mit dem Modenprofil gewichtete und die effektive Ladungsträgerdichte bei $j = 10 \text{ A/cm}^2$. Darüber hinaus ist das Modenprofil der TE_2 -Mode innerhalb der Testschicht gezeigt.

b) Polaronabsorption und Polaronendichte über der Stromdichte aufgetragen. Das Inset zeigt den linearen Zusammenhang, aus dem der Absorptionswirkungsquerschnitt der Spiro-TAD-Kationen folgt.

schreibung wird durch die Übereinstimmung der gemessenen und der modellierten Strom-Spannungs-Charakteristik (vgl. Bild 7.4b) untermauert.

Aus diesem Modell lässt sich die ortsabhängige Polaronendichte $p(x)$ berechnen, die in Bild 7.7a für $j = 10 \text{ A/cm}^2$ dargestellt ist (Der Unterschied im Vergleich zur Stromdichte im Experiment von $9,2 \text{ A/cm}^2$ ist vernachlässigbar!). Die Polaronendichte ist demnach im Bereich des Injektionskontaktes stark erhöht. Die Begründung hierfür ist die Akkumulation der Ladungsträger am Injektionskontakt aufgrund der niedrigen Beweglichkeit im Halbleiter.

Dem Gegenüber steht das Intensitätsprofil der TE_2 -Mode innerhalb der Spiro-TAD-Schicht, das am Kontakt minimal wird. Daher ist es naheliegend, die Polaronendichte mit dem Intensitätsprofil der Mode zu wichten und einen integralen Mittelwert zu berechnen. Dieser liefert dann die effektive Polaronendichte, die für die Absorption verantwortlich ist. Die Verläufe dieser drei Variablen sowie das Modenprofil sind in Bild 7.7a dargestellt. Für $j = 10 \text{ A/cm}^2$ ergibt sich eine effektive Polaronendichte von $p_{eff} = 7,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Vergleicht man den Anstieg der Absorption mit der jeweiligen effektive Polaronendichte bei verschiedenen Stromdichten, so muss sich ein deckungsgleicher Verlauf der beiden Graphen ergeben. Dies ist in Bild 7.7b gezeigt. Aus dem linearen Zusammenhang zwischen Polaronendichte und Absorption folgt ein Wirkungsquerschnitt für die Absorption der Spiro-TAD-Polaronen bei $\lambda \approx 500 \text{ nm}$ von $\sigma_P = 3,8 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$.

Material	σ_p [cm ²]	λ [nm]	Methode	Ref.
TAD	$1,0 \times 10^{-16}$	480	CV	[126]
DSA	$8,3 \times 10^{-17}$	600	Injektion	[146]
TAPB	$1,2 \times 10^{-16}$	777	Injektion	[147]
α -6T	$4,6 \times 10^{-17}$	800	MISFET	[145]
	$3,4 \times 10^{-16}$	800	elektrochem. Dot.	
m-LPPP	$2,0 \times 10^{-16}$	650	PIA	[138]
PPV	$5-10 \times 10^{-15}$	800	Injektion	[44]

Tabelle 7.2.: Absorptionswirkungsquerschnitte der Polaronen einiger organischer Halbleitermaterialien.

In der Literatur finden sich nur wenige aussagekräftige Werte zu Absorptionswirkungsquerschnitten von Ladungsträgern in organischen Halbleitern. Low et al. untersucht die Kationabsorption in TAD mittels Cyclovoltammetrie. TAD ist der Oligophenyl-Grundbaustein von Spiro-TAD und sollte demnach vergleichbare optische Eigenschaften aufweisen. Bei einer Wellenlänge von 484 nm wird hier ein maximaler Absorptionswirkungsquerschnitt von $\sigma_P \approx 1 \times 10^{-16}$ cm² angegeben. Dieser Wert liegt trotz aller Einschränkungen des dort verwendeten Messverfahrens in guter Übereinstimmung mit den oben gezeigten Ergebnissen. Tabelle 7.2 fasst darüber hinaus weitere Wirkungsquerschnitte aus der Literatur zusammen. Am Beispiel von α -Sexithiophen (α -6T) zeigt sich darüber hinaus, dass für gleiche Materialien abhängig von der jeweiligen Messmethode oft unterschiedliche Werte angegeben werden. Dies unterstreicht den Bedarf an eindeutigen Messverfahren in Injektionsbauelementen.

Wichtiger als die Kenntnis der Absorption im Absorptionsmaximum ist für die Entwicklung einer OLD jedoch die minimal erreichbare Polaronabsorption im organischen Halbleiter. Ein Großteil der in Tabelle 7.2 angegebenen Querschnitte besitzen ein Absorptionsmaximum im langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums. Der kurzwellige Spektralbereich wird jedoch von der Grundabsorption der neutralen Moleküle dominiert. Dies stellt einen Einsatz solcher Materialien für organische Laserdioden grundsätzlich in Frage. Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen muss daher auf den Spektralbereich $\lambda > \lambda_{\alpha P_{max}}$ fallen.

Die Angaben über Polaronabsorption in diesem Spektralbereich werden hauptsächlich durch das Auflösungsvermögen der Messverfahren bestimmt. Mit $\sigma_P = 3,4 \times 10^{-17}$ cm² für DSA bei $\lambda \approx 775$ nm und etwa $\sigma_P = 3,0 \times 10^{-17}$ cm² für m-LPPP, finden sich hier zwei durch die Messungsmethode limitierte Werte, die mehr als eine Größenordnung über den hier gemessenen minimalen Werten für Spiro-TAD liegen. Darüber hinaus liegen diese minimal gemessenen Absorptionswerte spektral sehr ungünstig.

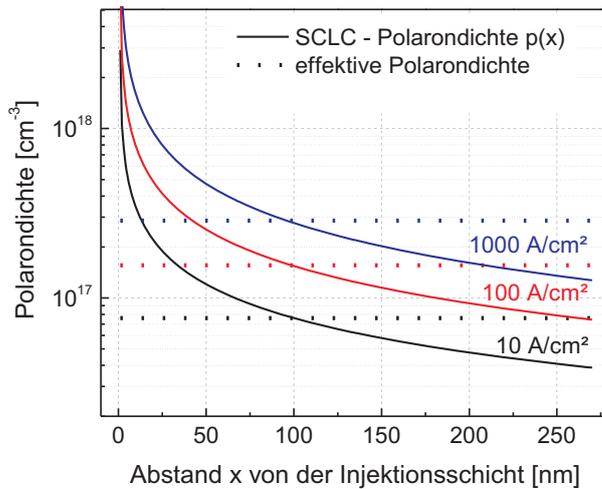


Bild 7.8.:

Polarondichteverteilung bis 1 kA/cm^2 in der Spiro-TAD-Schicht. Dargestellt sind die tatsächliche und die effektiv wirksame Ladungsträgerdichte.

Spiro-TAD erfüllt somit gleich zwei grundlegende Kriterien für einen möglichen Einsatz in einer organischen Laserdiode. Sowohl die spektrale Lage als auch die Höhe der Absorption sind herausragend. Eine derart niedrige ladungsträgerinduzierte Absorption (etwa Faktor 100 niedriger als typische Wirkungsquerschnitte für stimulierte Emission in organischen Halbleitern [78, 156]) stellt einen entscheidenden Schritt in Richtung eines elektrisch betriebenen organischen Lasers dar.

Die Bedeutung einer solch niedrigen Polaronabsorption für ein Laserbauelement sei im Folgenden skizziert:

Wie bereits eingangs erwähnt, werden für OLEDs Stromdichten im Bereich 1000 A/cm^2 gefordert. Der Vergleich mit Bild 7.8 zeigt: Geht man von einer raumladungsbegrenzten Modellierung aus, so ergibt sich eine Zunahme der effektiven Ladungsträgerdichte um den Faktor 3,8 für eine Erhöhung der Stromdichte von 10 auf 1000 A/cm^2 . Dies hätte bei $\lambda = 500 \text{ nm}$ eine polaroninduzierte Zunahme der Materialabsorption in Spiro-TAD von $\Delta\alpha_p = 11 \text{ cm}^{-1}$ zur Folge.

Im Bereich $560 \text{ nm} \leq \lambda \leq 660 \text{ nm}$ beträgt der Absorptionzuwachs jedoch nur $\Delta\alpha_p = 0,76 \text{ cm}^{-1}$. Darüber hinaus ist in einer realen OLED-Struktur basierend auf dem TE₂-Konzept ein Füllfaktor für diese Transportschicht im Bereich 20 % zu erwarten. Die sich daraus ergebenden Werte für die Wellenleiterverluste induziert durch Polaronen liegen somit weit unterhalb der zu erwartenden intrinsischen Wellenleiterverluste. Derart geringe Ladungsträgerabsorptionen stellen demnach zumindest innerhalb der Transportschichten von OLEDs **kein** entscheidendes Hindernis für einen elektrischen Betrieb dar.

7.3. Diskussion

Der Ladungstransport in organischen Halbleitern erfolgt über Hüpfmechanismen von Elektronen zwischen den schwach gebundenen Molekülen. Im Fall der Lochtransporter, hier im speziellen Spiro-TAD, sind die ionisierten Moleküle positiv geladen, sie liegen im oxidierten Zustand vor. Während der Oxidation ist ein Elektron aus dem HOMO des neutralen Moleküls abgewandert und ein Kation ist entstanden. Unter dem Einfluss der zusätzlichen Ladung muss sich die Molekülstruktur im Vergleich zum neutralen Zustand neu ausrichten. Man spricht dabei von Reorganisation. Des Weiteren führt die zusätzliche Ladung zu einer Polarisierung der umgebenen neutralen Moleküle. Die Kombination dieser beiden Effekte führt zu einer Reduzierung des Abstandes der optisch aktiven Energiezustände (vgl. Kap. 2.2.2).

Aufgrund der einfachen Besetzung des höchsten besetzten MOs entstehen im Wesentlichen zwei neue optische Übergänge. Der freie Platz im höchsten nun einfach besetzten MO (SOMO) kann nun von einem Elektron aus dem höchsten vollbesetzten MO (neues HOMO) aufgefüllt werden. In TAD lässt sich so aufgrund der starken Kopplung zwischen zwei identischen Redoxzentren im Molekülaufbau, hier den beiden TPA-Gruppen, ein IV-CT-Übergang (engl.: **I**nter **V**alence **C**harge **T**ransfer) beobachten. Dieser niederenergetische Übergang führt zu Absorptionsbanden im nahen Infrarot (NIR), beim TAD bei einer Wellenlänge von 1384 nm. Die Molekülstruktur des TAD ist die Basis vieler Vertreter der Triphenylamin-Gruppe. Daher werden für viele Triphenylamine ähnliche IV-CT-Banden beschrieben [126]. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass eine solche Bande auch für Spiro-TAD existiert.

Im zweiten Fall kann das Elektron aus dem SOMO in das nächst höhere, noch unbesetzte, MO (LUMO) transferiert werden. Der Abstand dieser beiden Energieniveaus ist im Allgemeinen größer als beim HOMO-SOMO-Übergang und führt dadurch häufig zu Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich (VIS). Bei TAD liegt dieser Übergang bei $\lambda = 484$ nm [157]. Während der Untersuchungen an Spiro-TAD ist ebenfalls eine Absorptionsbande bei etwa 500 nm beobachtet worden. Diese Bande ist folglich direkt mit dem SOMO-LUMO-Übergang in Verbindung zu bringen.

Die Position der beiden Absorptionsbanden einfach geladener Moleküle ist direkt gekoppelt an die energetische Verschiebung ΔE der Energieniveaus durch die Ionisation. Für eine starke Separation der beiden Peaks ist ein möglichst geringes ΔE erforderlich. Wie oben bereits erwähnt, setzt sich ΔE aus Reorganisations- und Polarisationsanteilen zusammen. Zumindest für Ersteres werden in der Literatur für Triphenylamine wie TAD und TPD niedrige Werte um 0,3 eV berichtet [158]. Niedrige Reorganisationsenergien sind essentiell für hohe Transferraten der Ladungsträger innerhalb des organischen Halbleiters und somit verantwortlich für hohe Beweglichkeiten [41]. Triphenylamine, unter anderem auch TAD

und Spiro-TAD, sind bekannt für ihre hohen Lochbeweglichkeiten, was den vorherigen Zusammenhang bestätigt [48]. Aus diesem Grund werden für viele Triphenylamin-Derivate Polaron-Absorptionsbanden mit deutlicher Trennung zwischen dem VIS- und NIR-Anteil beobachtet [126, 154].

Während das Maximum der Polaronabsorption in Spiro-TAD vergleichbar ist mit denen in TSA und α -6T, liegt der entscheidende Unterschied in der Position der entsprechenden Absorptionsbanden. Eine starke Separation liefert ein spektral breites und niedriges Absorptionsminimum. So findet sich im sichtbaren Spektralbereich für $\lambda \geq 560$ nm eine Absorption unterhalb der Detektionsschwelle. Aufgrund der hohen Sensibilität der hier verwendeten Messmethode führt eine obere Abschätzung des Absorptionswirkungsquerschnitts in diesem Bereich auf nur $\sigma_P \leq 2,6 \times 10^{-18}$ cm².

Die Höhe der Absorptionsspeaks richtet sich nach dem Überlapp der Wellenfunktionen (repräsentiert durch die entsprechenden MOs) der beteiligten elektronischen Zustände. Für TAD ist gezeigt worden, dass das SOMO über der gesamten Molekülstruktur delokalisiert ist. Im Gegensatz dazu ist das LUMO stark auf die zentrale Biphenyl-Einheit lokalisiert. Diese räumliche Trennung sorgt für eine niedrige Übergangswahrscheinlichkeit und zu niedrigen Oszillatorstärken und Absorptionswirkungsquerschnitten. Man kann annehmen, dass die Spiro-Verknüpfung von TAD nur geringen Einfluss auf die Orbitalverteilung hat. In diesem Fall lassen sich die quantenchemischen Betrachtungen von TAD [126, 154] mit hoher Wahrscheinlichkeit auch auf Spiro-TAD übertragen. Genauere Betrachtungen erfordern an dieser Stelle jedoch quantenchemische Berechnungen direkt an Spiro-TAD, die während dieser Arbeit leider nicht zur Verfügung standen.

Die Ergebnisse zur Polaronabsorption in Spiro-TAD zeigt das Potential sowohl der Messmethode als auch der verwendeten Bauteilstruktur. Die Verknüpfung einer hochtransparenten Wellenleiterstruktur mit einem Injektionsbauelement lässt eine direkte Untersuchung der ladungsträgerinduzierten Absorption mit einer um 2-3 Größenordnungen höheren Empfindlichkeit gegenüber vergleichbaren Messmethoden zu [146].

Des Weiteren wird eine Bauelementstruktur verwendet, die prinzipiell alle Voraussetzungen für eine organische Laserdiode mitbringt. Optische Verluste im Bereich intrinsischer organischer Wellenleiter unter Anwesenheit von zwei Kontaktschichten. Darüber hinaus ist der elektrisch aktive Bereich kleiner als 300 nm, eine Distanz, bei der hohe raumladungsbegrenzte Stromdichten bei moderaten Feldstärken möglich sind.

8. Ausblick organische Laserdiode

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit ist bereits erwähnt worden, dass die verschiedenen Optimierungen einzelner Bauteilkomponenten am Ende integrativ funktionieren müssen, d.h. die optimalen Eigenschaften müssen simultan eingesetzt werden können. Im weiteren Verlauf wurde gezeigt, dass die entwickelten Bauteilkonzepte diese Bedingung erfüllen. In diesem abschließenden Kapitel sollen nun die gewonnenen Erkenntnisse zusammengetragen und deren Bedeutung und Fortschritt für die Entwicklung einer OLD bewertet werden.

In jeder Laserstruktur muss zum Erreichen optischen Nettogewinns die Summe aller auftretenden Verluste mindestens ausgeglichen werden. Auf der Suche nach geeigneten vollkontaktierten Wellenleiterstrukturen wurde in der vorliegenden Arbeit das TE₂-Konzept entwickelt. Mit einer solchen Bauteilkonfiguration ist es möglich, die Wellenleiterverluste zu minimieren ohne die Dicke der organischen Transportschichten soweit zu erhöhen, dass sie für die geforderten Stromdichten nicht mehr zugänglich sind. Dies ist vor allem deshalb bedeutend, da elektrisch dotierte Transportschichten aufgrund hoher optischer Verluste für einen verlustarmen Wellenleiter nicht geeignet sind (vgl. Kap. 5).

Darüber hinaus wurde der Füllfaktor der Emissionsschicht in dieser Struktur maximiert, um die durch Ladungsträgerrekombination erzeugte Exzitonendichte bestmöglich auszuschöpfen. So wurden minimale Wellenleiterverluste von 1,1 cm⁻¹ bei einem Füllfaktor der Emissionszone von über 13 % erreicht.

Zieht man diese Ergebnisse zur Ermittlung des erforderlichen Materialgewinns in der Emissionszone heran, so ergibt sich ein Schwellwert von $g_{th} = 8,5 \text{ cm}^{-1}$. Geht man nun von einem stimulierten Wirkungsquerschnitt von etwa $\sigma_{st} = 2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, z.B. für BN-PFO:DPAVB oder Alq₃:DCM2, so ergibt sich eine minimal erforderliche Exzitonendichte von $N_{exz} \approx 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Je nach Fluoreszenzlebensdauer des angeregten Laserfarbstoffes ergeben sich so für das Erreichen dieser Exzitonendichte Stromdichten von mehreren 100 A/cm². Für Alq₃:DCM2 mit $\tau_{sp} = 650 \text{ ps}$ ergibt sich damit nach Gl. 4.3 eine Schwellstromdichte von ca. $j_{th} \approx 400 \text{ A/cm}^2$, die in organischen Dünnschichten im gepulsten Betrieb bereits um mehr als eine Größenordnung überschritten wurde [22, 23, 151].

An den Werten für die Schwellstromdichten lässt sich die Bedeutung der niedrigen Wellenleiterverluste der TE₂-Struktur erkennen. In erster Näherung ist j_{th} dem Wellenleiter-

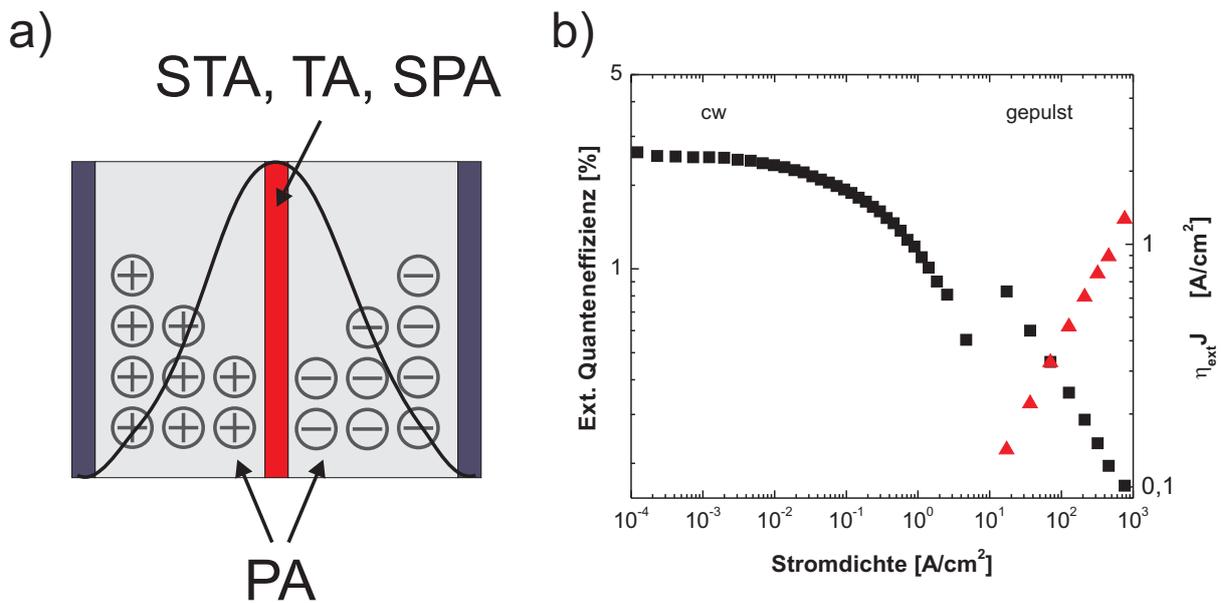


Bild 8.1.: Durch den elektrischen Betrieb induzierte Verlustmechanismen; a) Bauelementschema, b) Wirkung der Verlustmechanismen auf die externe Quanteneffizienz einer OLED [160].

verlust direkt proportional. Die bisher niedrigsten publizierten Wellenleiterverluste für vollkontaktierte Wellenleiterstrukturen weisen Werte von mindestens 27 cm^{-1} auf [17]. Dies würde zu Schwellstromdichten weit über 10 kA/cm^2 führen. Bei solch hohen Stromdichten tritt das Problem zusätzlicher, durch den elektrischen Betrieb induzierter, optischer Verluste in den Vordergrund. Die elektrischen Ladungsträger verursachen sowohl Quenchingeffekte (Singulett-Polaron-Annihilation, SPA), als auch optische Verluste durch Polaronabsorption (PA). Des Weiteren entstehen bei der Ladungsträgerrekombination vornehmlich Triplett-Exzitonen. Deren lange Lebensdauern führen im Betrieb zu hohen Triplett-Dichten, die via Singulett-Triplett-Annihilation (STA) und Triplett-Absorption (TA) negative Auswirkungen auf den Laserbetrieb zeigen, wobei die STA hierbei aufgrund des direkten Energietransfers der dominierende Prozess ist [159].

Bild 8.1 zeigt beispielhaft den Einfluss der strominduzierten Verlustkanäle auf die Quanteneffizienz einer OLED. Mit steigender Stromdichte nimmt die externe Quanteneffizienz stark ab. Bei ca. 1000 A/cm^2 ist diese um etwa eine Größenordnung abgefallen, was zeigt, wie stark der Einfluss der oben besprochenen Mechanismen ist.

Um diese zusätzlichen Verluste auszugleichen, wäre eine Erhöhung der Stromdichte erforderlich, was wiederum die strominduzierten Verluste erhöht etc.. Auf diese Weise entsteht ein

Teufelskreis, der nur in Wellenleiterstrukturen mit niedrigen Basisverlusten durchbrochen werden kann. Einen solchen Wellenleiter stellt die in dieser Arbeit vorgestellte TE₂-Struktur dar. Die dort erreichten niedrigen optischen Verluste lassen Schwellstromdichten unterhalb 1000 A/cm² zu.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die ladungsträgerinduzierten Verluste durch PA mittels geeigneter Materialwahl minimiert werden können. Am Beispiel von Spiro-TAD zeigt sich, dass der Absorptionsverlust bei einer Stromdichte bis ~ 1000 A/cm² gegenüber den Basisverlusten kaum ins Gewicht fällt ($\Gamma\alpha_p < 0,15$ cm⁻¹).

Das Thema der Triplett-basierten Verluste muss ähnlich behandelt werden. Sowohl TA als auch STA hängen direkt mit dem Absorptionswirkungsquerschnitt σ_{TT} des ersten angeregten Triplett-Niveaus zusammen. Triplett-Exzitonen entstehen unweigerlich bei der Rekombination von Elektronen und Löchern. Die Tatsache, dass beim Rekombinationsprozess stets mehr Triplett- als Singulett-Exzitonen entstehen, bedeutet, dass $\sigma_{TT} \ll \sigma_{st}$ sein muss. Die große Lebensdauer (μ s bis ms) der Triplett-Exzitonen fordert zusätzlich einen gepulsten Betrieb mit entsprechend kleinen Anstiegszeiten der elektrischen Anregungspulse.

Für das GWS Alq₃:DCM ist in Ref. [159] ein solches Szenario simuliert worden. Bild 8.2b zeigt die errechneten Schwellstromdichten für verschiedene Werte des Schwellgewinns $g_{th} = \alpha_{WL}/\Gamma_{em}$ mit den erforderlichen Anstiegszeiten. Der Wirkungsquerschnitt der Triplett-Exzitonen von Alq₃ beträgt im betreffenden Spektralbereich $\sigma_{TT} \approx 5 \times 10^{-18}$ cm² [161]. Betrachtet man für diesen Fall eine optimierte TE₂-Struktur, so ergeben sich Werte für j_{th} um 500 A/cm² ($\alpha_{WL}/\Gamma_{em} \approx 10$ cm⁻¹) bei geforderten Anstiegszeiten im Bereich weniger 10 ns. Stromdichten in dieser Höhe sind in OLED-Strukturen ohne weiteres erreichbar. Auch die Anstiegszeiten der elektrischen Pulse sind in geeigneten Probengeometrien gut umsetzbar.

Zu den bisher betrachteten Wellenleiterverlusten müssen nun noch die Resonatorverluste mit in Betracht gezogen werden. Einfache Fabry-Perot-Resonatoren liefern optische Verluste im Bereich mehrerer 10 cm⁻¹ (wenige mm Resonatorlänge). Solche Verluste disqualifizieren diesen Resonatortyp demnach aus o.g. Gründen.

Äußerst geringe Resonatorverluste werden jedoch in DFB-Strukturen erreicht [17]. Eine TE₂-Struktur bietet die Möglichkeit die DFB-Struktur in die Bufferschichten zu integrieren. Eine Möglichkeit besteht hier in der Verwendung von Brechungsindex-Gittern (Volumen-Gitter) [162]. Diese sind planar, was für die Verwendung innerhalb einer TE₂-Struktur besonders wichtig ist und weisen eine reine Indexvariation auf. Weiterhin kann auch ein Oberflächengitter auf dem Substrat durch geeignete Abscheideverfahren der unteren Bufferschicht eingebnet werden. Diese zwei Beispiele zeigen, dass es leicht möglich ist, DFB-Strukturen in das vorgestellte TE₂-Konzept zu integrieren.

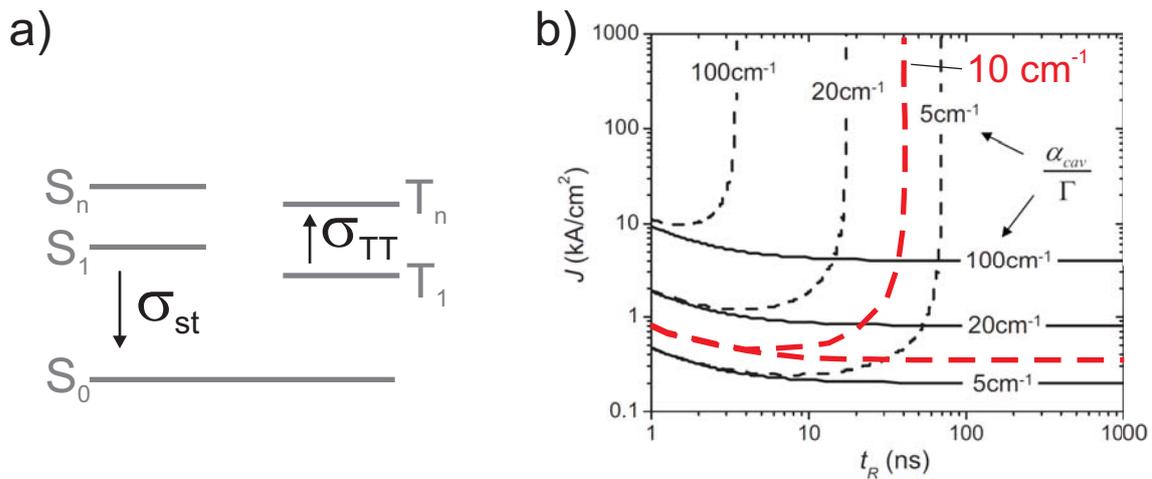


Bild 8.2.: Einfluss der Triplett-Exzitonen; a) Termschema, b) Schwellstromdichte nach Giebink et al. [159].

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass der elektrische Betrieb einer organischen Laserdiode nicht fundamental ausgeschlossen ist! Für eine Reihe gravierender Probleme auf dem Weg zum elektrisch betriebenen organischen Laser konnten Lösungswege aufgezeigt werden. Es muss an dieser Stelle jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Erfolge in den jeweiligen Fragestellungen nur der Beginn einer erfolgreichen OLD-Entwicklung darstellen können. Die weiteren Hürden auf dem Weg zu einer OLD liegen nun in der optimalen Integration der verschiedenen Bauteilelemente Resonator, Kontakt-, Injektions- und Transportschichten *beider* Ladungsträger, sowie in der Wahl einer geeigneten Emissionsschicht. Alle Einzelkomponenten müssen dabei optisch auf die Emissionswellenlänge und elektrisch auf das Zusammenwirken an den jeweiligen Grenzflächen optimiert sein (z.B. HOMO/LUMO, Ladungsträgerbeweglichkeiten). Des Weiteren müssen die Abscheidungsprozesse aufeinander abgestimmt und kompatibel sein. Der Vergleich von simulierten zu realen Wellenleiterverlusten der ITO-kontaktierten TE₂-Strukturen in Kap. 7 ($\alpha_{WLsim} = 1,1 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_{WLreal} \approx 6 \text{ cm}^{-1}$) zeigt, dass Verluste hervorgerufen durch nicht-ideale Grenzflächen problematisch sind und vermieden werden müssen. Somit muss auch die Qualität der abgeschiedenen Dünnschichten höchste Beachtung finden.

9. Zusammenfassung

Organische Laserdioden stellen ein begehrtes Forschungsziel der organischen Optoelektronik dar. Sie könnten die bestehende Lücke kommerziell verfügbarer (anorganischer) Laserdioden im Spektralbereich zwischen 460 nm und 620 nm schließen. Darüber hinaus sind hohe Durchstimmbarkeiten von bis zu 100 nm aufgrund der Verwendung organischer Farbstoffe denkbar. Diesen überaus attraktiven Eigenschaften stehen jedoch sowohl technologische als auch physikalische Hürden im Weg, welche die Entwicklung einer OLD bisher verhindern. Vor allem die niedrigen Ladungsträgerbeweglichkeiten lassen viele erfolgreiche Entwicklungsstrategien anorganischer Laserdioden nicht zu.

Die Grundlage einer Laserdiode ist eine geeignete Wellenleiterstruktur. Um diese zu entwickeln wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Wellenleitersplatt basierend auf der Strichlängenmethode aufgebaut. Des Weiteren wurde eine Simulationssoftware zur Berechnung vielschichtiger komplexer Wellenleiterstrukturen entwickelt. Dadurch war eine sowohl messtechnische als auch theoretische Analyse der Wellenleiter möglich, was tiefe Einblicke in die Vorgänge innerhalb der Bauelemente zuließ.

Organische Gast-Wirt-Systeme stellen sehr aussichtsreiche optische Verstärkermaterialien dar. In solchen Emittern wird das obere Laserniveau nicht direkt, sondern über die Wirtsmatrix via Förster-Energietransfer besetzt. Hierdurch ergeben sich einige wesentliche Vorteile für den Laserbetrieb, wie hohe Transparenz bei der Laserwellenlänge und Verdünnung des Emitterfarbstoffes.

Der Förster-Energietransfer ist in hohem Maße vom Abstand der beteiligten Moleküle abhängig, was zur Folge hat, dass die Dotierkonzentration einen entscheidenden Einfluss auf die optische Verstärkung hat. Die Gewinn-Untersuchungen an GWS auf Basis kleiner Moleküle ergaben für $\text{Alq}_3:\text{DCM2}$ und $\text{Alq}_3:\text{C545T}$ eine optimale Dotierkonzentration von etwa 6 %. Die maximal erreichbaren Gewinnkoeffizienten liegen im Bereich $300\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Für $\text{Alq}_3:\text{DCM2}$ liegt dabei der stimulierte Wirkungsquerschnitt bei etwa $2 \times 10^{-16}\text{ cm}^2$ (6 %).

Im Unterschied dazu wurde für das polymerbasierte GWS BN-PFO:DPAVB gezeigt, dass die Dotierkonzentration (zwischen $C = 1\text{-}20\%$) hier keinen Einfluss auf den Wirkungsquerschnitt besitzt, was zum einen durch die Fluoreszenzlebensdauern der am GWS beteiligten Materialien und zum anderen in der erhöhten Exzitonendiffusion in Polymeren begründet

ist. Letzteres verringert virtuell den Abstand zwischen Gast- und Wirtsmolekül und führt so zu höheren Energietransferraten, die hierdurch nicht mehr limitierend für den stimulierten Wirkungsquerschnitt sind. Die größten Gewinnkoeffizienten liegen in diesem GWS ebenfalls zwischen $300\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Der stimulierte Wirkungsquerschnitt ist hier für alle untersuchten Dotierkonzentrationen etwa $2 \times 10^{-16}\text{ cm}^2$.

Um den optischen Gewinn in positiven Nettogewinn einer Wellenleiterstruktur umzusetzen, sind entsprechend niedrige Wellenleiterverluste erforderlich. Die Integration elektrischer Kontakte stellt hierbei das Hauptproblem dar. Mit Hilfe dicker Transport- oder Mantelschichten lassen sich die Wellenleiterverluste deutlich reduzieren, was jedoch aufgrund des raumladungsbegrenzten Stromtransports in organischen Halbleitern nicht möglich ist. Die erforderlichen Schichtdicken liegen bei etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ und verhindern so den Transport der benötigten Stromdichten von $100\text{-}1000\text{ A/cm}^2$.

Elektrochemisch dotierte Transportschichten schaffen hier aus elektrischer Sicht Abhilfe, führen jedoch zu einer Zunahme der Absorption im Wellenleiter. Sowohl n-dotierte Schichten auf Basis von TPBi:Li als auch p-dotierte Schichten auf Basis von 1-TNATA:F4-TCNQ und TCTA:WO₃ zeigen Materialabsorptionen von mehreren 100 cm^{-1} . Somit kommen diese Materialien für einen Einsatz innerhalb ausgedehnter Transportschichten einer OLD *nicht* in Frage.

Einen Ausweg aus diesem Problem liefert die TE₂-Struktur, die innerhalb des transversalen Modenprofils zwei Intensitätsminima besitzt, in denen die Kontakte verlustarm eingebettet werden. Auf die Art ist es möglich, Wellenleiterverluste um 1 cm^{-1} zu erreichen, was im Bereich sehr guter Werte für intrinsische Organikschichten liegt. Darüber hinaus belaufen sich die Schichtdicken des elektrisch aktiven Abschnitts für den sichtbaren Spektralbereich auf etwa 300 nm , was wiederum den Einsatz undotierter Transportschichten wesentlich erleichtert. Des Weiteren lassen sich in optimierten TE₂-Strukturen mittels hochbrechender Bufferschichten Füllfaktoren in der Emissionszone von über 13% erreichen.

Die Untersuchung der ladungsträgerinduzierten Absorption erfolgte an dem Lochleiter Spiro-TAD. Mittels eines neuen Messverfahrens wurde die Absorption der Spiro-TAD-Kationen in einem unipolaren Injektionsbauelement auf Basis einer hoch-transparenten TE₂-Struktur vermessen. Neben eines Absorptionspeaks bei etwa $\lambda = 500\text{ nm}$ mit $\sigma_p = 3,8 \times 10^{-17}\text{ cm}^2$ wurde auch ein Bereich minimaler Absorption vermessen. Zwischen $\lambda = 560\text{ nm}$ und 660 nm liegt der Absorptionswirkungsquerschnitt der Spiro-TAD-Kationen unterhalb $\sigma_p = 2,6 \times 10^{-18}\text{ cm}^2$, ein Wert, der selbst bei einer Stromdichte von 1000 A/cm^2 eine ladungsträgerbedingte Materialabsorptionen von nur $0,76\text{ cm}^{-1}$ hervorruft. Dies zeigt, dass die Polaronabsorption nicht in jedem Fall den elektrischen Betrieb organischer Laser verhindert. Es ist

sogar anzunehmen, dass diese Ergebnisse auf eine ganze Materialklasse, den Triphenylaminen, übertragbar ist.

Die Ergebnisse der vorliegenden Dissertation haben gezeigt, dass ein elektrischer Betrieb organischer Laser nicht fundamental ausgeschlossen ist.

Im Rahmen dieser Arbeit entstandene Veröffentlichungen

Publikationen

1. D. Schneider, T. Rabe, T. Riedl, T. Dobbertin, M. Kröger, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang and P. Hinze: *Ultrawide tuning range in doped organic solid-state lasers*. Appl. Phys. Lett. **85** (2004), 1886.
2. D. Schneider, T. Rabe, T. Riedl, T. Dobbertin, O. Werner, M. Kröger, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang and P. Hinze: *Laser threshold reduction in an all-spiro guest-host system*. Appl. Phys. Lett. **85** (2004), 1659.
3. D. Schneider, T. Rabe, T. Riedl, T. Dobbertin, O. Werner, M. Kröger, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang, P. Hinze, A. Gerhard, P. Stössel and H. Vestweber: *Deep blue widely tunable organic solid-state laser based on a spirobifluorene derivative*. Appl. Phys. Lett. **84**, 4693 (2004).
4. W. Kowalsky, T. Rabe, D. Schneider, H. H. Johannes, C. Karnutsch, M. Gerken, U. Lemmer, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze and T. Riedl: *Organic Semiconductor Distributed Feedback Lasers*. (invited) SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. **6008** (2005), 194.
5. T. Spehr, A. Siebert, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, T. Rabe, T. Riedl, H. H. Johannes, W. Kowalsky, J. Wang, T. Weimann and P. Hinze: *Organic solid-state ultraviolet-lasers based on spiro-terphenyl*. Appl. Phys. Lett. **87** (2005), 161103.
6. J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, G. Ade, D. Schneider, T. Rabe, T. Riedl and W. Kowalsky: *A continuously tunable organic DFB laser*. Microelectron. Eng. **78-79** (2005), 364.
7. D. Schneider, T. Rabe, T. Riedl, T. Dobbertin, M. Kröger, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang and P. Hinze: *Organic solid-state lasers based on sexiphenyl as active chromophore*. J. Appl. Phys. **98** (2005), 043104.
8. T. Rabe, M. Hoping, D. Schneider, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang, P. Hinze, B. S. Nehls, U. Scherf, T. Farrell and T. Riedl: *Threshold reduction in polymer lasers based on poly(9,9-dioctylfluorene) with statistical binaphthyl units*. Adv. Funct. Mater. **15** (2005), 1188.

9. 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 and H. Vestweber: *An Ultraviolet Organic Thin-Film Solid-State Laser for Biomarker Applications*. Adv. Mater. **17** (2005), 31.
10. T. Riedl, T. Rabe, H. H. Johannes, W. Kowalsky, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, B. S. Nehls, T. Farrell and U. Scherf: *Tunable organic thin-film laser pumped by an inorganic violet diode laser*. Appl. Phys. Lett. **88** (2006), 241116.
11. P. Görrn, T. Rabe, T. Riedl, W. Kowalsky, F. Galbrecht and U. Scherf: *Low loss contacts for organic semiconductor lasers*. Appl. Phys. Lett. **89** (2006), 161113.
12. T. Rabe, K. Gerlach, T. Riedl, H. H. Johannes, W. Kowalsky, J. Niederhofer, W. Gries, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, F. Galbrecht and U. Scherf: *Quasi-continuous wave operation of an organic thin-film distributed feedback laser*. Appl. Phys. Lett. **89** (2006), 081115 .
13. T. Rabe, S. Hamwi, J. Meyer, P. Görrn, T. Riedl, H.-H. Johannes and W. Kowalsky: *Suitability of lithium doped electron injection layers for organic semiconductor lasers*. Appl. Phys. Lett. **90** (2007), 151103.
14. P. Görrn, T. Rabe, T. Riedl and W. Kowalsky: *Loss reduction in fully contacted organic laser waveguides using TE_2 modes*. Appl. Phys. Lett. **91** (2007), 041113.
15. T. Rabe, P. Görrn, T. Riedl and W. Kowalsky: *Optical gain in coumarin 545T-doped tris(8-hydroxy-chinolinato)aluminium thin films*. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. **6655** (2007) 1, 66551F.
16. T. Riedl, T. Rabe, P. Görrn, J. Wang, T. Weinmann, P. Hinze, F. Galbrecht, U. Scherf and W. Kowalsky: *Polymer lasers: recent advances*. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. **6655** (2007) 1, 66550V.
17. C. Gärtner, C. Karnutsch, J. Brückner, N. Christ, S. Uebe, U. Lemmer, P. Görrn, T. Rabe, T. Riedl and W. Kowalsky: *Loss processes in organic double-heterostructure laser diodes*. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. **6655** (2007) 1, 66550T.
18. 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.

Tagungsbeiträge

1. M. Kröger, T. Dobbertin, D. Schneider, A. Kammoun, C. Schildknecht, T. Rabe, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky: *Highly efficient phosphorescent guest-host-systems*

- for hybrid inverted organic light-emitting diodes with sputtered indium-tin-oxide anodes. SPIE Annual Meeting: Organic Light-Emitting Materials and Devices VIII, 2.-4. August, Denver, US (2004).
2. T. Rabe, D. Schneider, T. Riedl, T. Dobbertin, M. Kröger, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky: *Deep Blue and UV widely-tunable organic solid state laser based on spirobifluorene derivatives*. PHOTON 2004 Conference, 6.-9. September, Glasgow, UK (2004).
 3. T. Weimann, J. Wang, P. Hinze, G. Ade, D. Schneider, T. Rabe, T. Riedl, W. Kowalsky: *Continuously tunable organic DFB laser*. Micro- and nano-engineering international conference MNE2004, 19.-22. September, Rotterdam, NL (2004).
 4. T. Riedl, D. Schneider, T. Rabe, T. Dobbertin, M. Kröger, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang, P. Hinze: *Low threshold DFB lasers based on Spiro-DPVBi as dopand in an all-spiro guest-host system*. 12th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence EL2004, 20.-23. September, Toronto, Kanada (2004).
 5. M. Kröger, T. Dobbertin, T. Rabe, D. Schneider, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky: *Inverted organic light emitting diodes for active matrix displays*. SID-ME 2004, 11.-12. Oktober, Stuttgart (2004).
 6. B. S. Nehls, T. Rabe, M. Hopping, D. Schneider, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang, P. Hinze, F. Galbrecht, U. Scherf, T. Riedl, T. Farrell: *Threshold reduction in polymer lasers based on poly(9,9-dioctylfluorene) with statistical binaphthyl units*. Makromolekulares Kolloquium, 24.-26. Februar, Freiburg (2005).
 7. T. Rabe, D. Schneider, M. Hopping, T. Dobbertin, M. Kröger, T. Riedl, H. H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang, P. Hinze: *Widely tunable organic semiconductor lasers for the entire visible spectrum*. DPG-Tagung, 4.-9. März, Berlin (2005).
 8. T. Riedl, T. Rabe, D. Schneider, H. H. Johannes, W. Kowalsky, T. Spehr, A. Siebert, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze: *Organic Semiconductor Lasers for the UV*. Frontiers in Optics, 89th OSA Annual Meeting, Tucson, US (2005).
 9. B. S. Nehls, T. Rabe, M. Hopping, D. Schneider, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang, P. Hinze, F. Galbrecht, U. Scherf, T. Riedl, T. Farrell: *Threshold reduction in polymer lasers based on poly(9,9-dioctylfluorene) with statistical binaphthyl units*. 8th European Conference on Molecular Electronics (ECME8), 29. Juni-02. Juli, Bologna, Italien (2005).
 10. T. Riedl, J. Meyer, P. Görrn, T. Rabe, H.-H. Johannes, W. Kowalsky: *Al doped ZnO as transparent top-contact for inverted organic light emitting diodes*. RI-03, E-MRS 2006, Nizza, Frankreich (2006).

11. T. Rabe, P. Görrn, J. Meyer, S. Hamwi, T. Riedl, W. Kowalsky: *Optical Losses in Injection and Contact Layers for Organic Laser Devices*. *Frontiers in Optics*, 90th OSA Annual Meeting, Rochester, US (2006).
12. T. Riedl, M. Lehnhardt, T. Rabe, P. Görrn, W. Kowalsky: *Organic Solid State Lasers (invited)*. 7th International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena, Dresden (2008).

Literaturverzeichnis

- [1] T. H. Maiman: *Stimulated optical radiation in ruby*. Nature **187** (1960), 493.
- [2] P. P. Sorokin, J. R. Lankard: *Stimulated emission observed from an organic dye, chloroaluminum phthalocyanine*. IBM J. Res. Dev. **10** (1966), 162.
- [3] B. H. Soffer, B. B. McFarland: *Continuously tunable, narrow-band organic dye lasers*. Appl. Phys. Lett. **10** (1967), 266.
- [4] I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull: *Organic semiconductor lasers*. Chem. Rev. **107** (2007), 1272.
- [5] H. Kogelnik, C. V. Shank: *Stimulated emission in a periodic structure*. Appl. Phys. Lett. **18** (1971), 152.
- [6] T. Riedl, T. Rabe, H. H. Johannes, W. Kowalsky, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, B. S. Nehls, T. Farrell, U. Scherf: *Tunable organic thin-film laser pumped by an inorganic violet diode laser*. Appl. Phys. Lett. **88** (2006), 241116.
- [7] Y. Yang, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel: *Hybrid optoelectronics: A polymer laser pumped by a nitride light-emitting diode*. Appl. Phys. Lett. **92** (2008), 163306.
- [8] A. Heeger: *Nobel lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials*. Rev. Mod. Phys. **73** (2001), 681.
- [9] A. MacDiarmid: *Nobel lecture: “synthetic metals”: A novel role for organic polymers*. Rev. Mod. Phys. **73** (2001), 701.
- [10] H. Shirakawa: *Nobel lecture: The discovery of polyacetylene film - the dawning of an era of conducting polymers*. Rev. Mod. Phys. **73** (2001), 713.
- [11] C. W. Tang, S. A. VanSlyke: *Organic electroluminescent diodes*. Appl. Phys. Lett. **51** (1987), 913.
- [12] N. Tessler, G. J. Denton, R. H. Friend: *Lasing from conjugated polymer microcavities*. Nature **382** (1996), 695–697.
- [13] V. G. Kozlov, V. Bulović, P. E. Burrows, R. Forrest: *Laser action in organic semiconductor waveguide and double-heterostructure devices*. Nature **389** (1997), 362.

- [14] 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.
- [15] F. Hide, M. A. Díaz-García, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, Q. Pei, A. J. Heeger: *Semiconducting polymers: A new class of solid-state laser materials*. Science **273** (1996), 1833.
- [16] M. A. Baldo, R. J. Holmes, S. R. Forrest: *Prospects for electrically pumped organic lasers*. Phys. Rev. B **66** (2002), 035321.
- [17] V. G. Kozlov, G. Parthasarathy, P. E. Burrows, V. B. Khalfin, J. Wang, S. Y. Chou, S. R. Forrest: *Structures for organic diode lasers and optical properties of organic semiconductors under intense optical and electrical excitations*. IEEE J. Quantum Electron. **36** (2000), 18.
- [18] T. Benstem: Lumineszenz-Dynamik und stimulierte Emission von organischen Dünnschichten. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2002.
- [19] D. Schneider: Organische Halbleiterlaser. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2005.
- [20] C. Karnutsch: Low threshold organic thin-film laser devices. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2007.
- [21] N. Tessler, N. T. Harrison, R. H. Friend: *High peak brightness polymer light-emitting diodes*. Adv. Mater. **10** (1998), 64.
- [22] H. Nakatonani, T. Oyamada, Y. Kawamura, H. Sasabe, C. Adachi: *Injection and transport of high current density over 1000 A/cm² in organic light emitting diodes under pulse excitation*. Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005), 3659.
- [23] 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), 033508.
- [24] M. Reufer, J. Feldmann, P. Rudati, A. Rühl, D. Müller, K. Meerholz, C. Karnutsch, M. Gerken, U. Lemmer: *Amplified spontaneous emission in an organic semiconductor multilayer waveguide structure including a highly conductive transparent electrode*. Appl. Phys. Lett. **86** (2005), 221102.
- [25] A. Yamamori, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi: *Doped organic light emitting diodes having a 650-nm-thick hole transport layer*. Appl. Phys. Lett. **72** (1998), 2147.

-
- [26] P. Görrn, T. Rabe, T. Riedl, W. Kowalsky, F. Galbrecht, U. Scherf: *Low loss contacts for organic semiconductor lasers*. Appl. Phys. Lett. **89** (2006), 161113.
- [27] H. Yamamoto, T. Oyamada, H. Sasabe, C. Adachi: *Amplified spontaneous emission under optical pumping from an organic semiconductor laser structure equipped with transparent carrier injection electrodes*. Appl. Phys. Lett. **84** (2004), 1401.
- [28] H. Haken, H. C. Wolf: *Molekülphysik und Quantenchemie*. Berlin: Springer-Verlag 2006.
- [29] J. R. Lakowicz: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers 1999.
- [30] N. J. Turro: *Modern molecular photochemistry*. Mill Valley, CA: University Science Books 1991.
- [31] M. Klessinger, J. Michl: *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*. Weinheim: VCH 1989.
- [32] T. Förster: *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*. Ann. Phys. **2** (1948), 55.
- [33] T. Förster: *Experimentelle und theoretische Untersuchungen des zwischenmolekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie*. Z. Naturforsch. **49** (1949), 321.
- [34] 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), 4096–4108.
- [35] D. Dexter: *A theory of sensitized luminescence in solids*. J. Chem. Phys. **21** (1953), 836.
- [36] E. Wigner, E. E. Witmer: *Über die Struktur der zweiatomigen Molekelspektren nach der Quantenmechanik*. Z. Physik A **51** (1928), 859.
- [37] U. Lemmer: *Stimulated emission and lasing in conjugated polymers*. Polym. Adv. Technol. **9** (1998), 476.
- [38] M. Schwörer, H. C. Wolf: *Organic Molecular Solids*. Weinheim: Wiley-VCH 2007.
- [39] M. Wohlgenannt: *Polarons in π -conjugated semiconductors: absorption spectroscopy and spin-dependent recombination*. Phys. Stat. Sol. **201** (2004), 1188.
- [40] P. A. Lane, X. Wei, Z. V. Vardeny: *Studies of charged excitations in π -conjugated oligomers and polymers by optical modulation*. Phys. Rev. Lett. **77** (1996), 1544.

- [41] A. Degli Esposti, V. Fattori, C. Sabatini, G. Gasalbore-Miceli, G. Marconi: *The electron transfer rate of large TPA based compounds: a joint theoretical and electrochemical approach*. Phys. Chem. Chem. Phys. **7** (2005), 3738.
- [42] K. E. Ziemelis, A. T. Hussain, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, J. R uhe, G. Wegner: *Optical spectroscopy of field-induced charge in poly(3-hexyl thienylene) metal-insulator-semiconductor structures: Evidence for polarons*. Phys. Rev. Lett. **66** (1991), 2231.
- [43] 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), 16073–16082.
- [44] N. Tessler, D. J. Pinner, V. Cleave, D. S. Thomas, G. Yahioglu, P. L. Barny, R. H. Friend: *Pulsed excitation of low-mobility light-emitting diodes: Implication for organic lasers*. Appl. Phys. Lett. **74** (1999), 2764.
- [45] J. Cornil, D. Beljonne, J. L. Br edas: *Nature of optical transitions in conjugated oligomers. I. Theoretical characterization of neutral and doped oligo(phenylenevinylene)s*. J. Chem. Phys. **103** (1995), 834.
- [46] E. Zojer, J. Cornil, G. Leising, J. L. Br edas: *Theoretical investigation of the geometric and optical properties of neutral and charged oligophenylenes*. Phys. Rev. B **59** (1999), 7957.
- [47] H. B assler: *Charge transport in disordered organic photoconductors*. Phys. Stat. Sol. (b) **175** (1993), 15.
- [48] Y. Shirota, H. Kageyama: *Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices*. Chem. Rev. **107** (2007), 953.
- [49] M. A. Lampert, P. Mark: *Current injection in solids*. New York: Academic Press 1970.
- [50] U. Bach, K. D. Cloedt, H. Spreitzer, M. Gr atzel: *Characterization of hole transport in a new class of spiro-linked oligotriphenylamine compounds*. Adv. Mater. **12** (2000), 1060.
- [51] M. G. Mason, L. S. Hung, C. W. Tang, S. T. Lee, K. W. Wong, M. Wang: *Characterization of treated indium-tin-oxide surfaces used in electroluminescent devices*. J. Appl. Phys. **86** (1999), 1688.
- [52] T. Dobbertin: *Invertierte organische Leuchtdioden f ur Aktiv-Matrix OLED-Anzeigen*. Dissertation, Technische Universit at Braunschweig, 2005.
- [53] X. Zhou, J. Blochwitz, M. Pfeiffer, A. Nollau, T. Fritz, K. Leo: *Enhanced hole injection into amorphous hole-transport layers of organic light-emitting diodes using controlled p-type doping*. Adv. Funct. Mater. **11** (2001), 310–314.

-
- [54] J. Blochwitz, T. Fritz, M. Pfeiffer, K. Leo, D. M. Alloway, P. A. Lee, N. R. Armstrong: *Interface electronic structure of organic semiconductors with controlled doping levels*. *Organic Electron.* **2** (2001), 97.
- [55] J. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, K. Leo, S. Liu: *Low-voltage organic electroluminescent devices using pin structures*. *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002), 139.
- [56] B. Maennig, M. Pfeiffer, A. Nollau, X. Zhou, K. Leo, P. Simon: *Controlled p-type doping of polycrystalline and amorphous organic layers: Self-consistent description of conductivity and field-effect mobility by a microscopic percolation model*. *Phys. Rev. B* **64** (2001), 195208.
- [57] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo: *Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers*. *Chem. Rev.* **107** (2007), 1233–1271.
- [58] T. Dobbertin, O. Werner, J. Meyer, A. Kammoun, D. Schneider, T. Riedl, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky: *Inverted hybrid organic light-emitting device with polyethylene dioxythiophene-polystyrene sulfonate as an anode buffer layer*. *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003), 5071.
- [59] J. Meyer, P. Görrn, S. Hamwi, H.-H. Johannes, T. Riedl, W. Kowalsky: *Indium-free transparent organic light emitting diodes with Al doped ZnO electrodes grown by atomic layer and pulsed laser deposition*. *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008), 073308.
- [60] J. Meyer, T. Winkler, S. Hamwia, S. Schmale, H.-H. Johannes, T. Weimann, P. Hinze, W. Kowalsky, T. Riedl: *Transparent inverted organic light-emitting diodes with a tungsten oxide buffer layer*. *Adv. Mater.* **20** (2008), 3839.
- [61] K. J. Ebeling: *Integrierte Optoelektronik*. Berlin: Springer-Verlag 1992.
- [62] P. Görrn: *Simulation optischer Wellenleiter für organische Dünnschicht-Laserbauelemente*. Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 2004.
- [63] A. Böhrer: *Organische Elektrolumineszenz-Displays*. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1998.
- [64] P. Görrn: *Transparente Elektronik für Aktiv-Matrixdisplays*. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2008.
- [65] K. L. Shaklee, R. F. Leheny: *Direct determination of optical gain in semiconductor crystals*. *Appl. Phys. Lett.* **18** (1971), 475–477.
- [66] K. L. Shaklee, R. E. Nahory, R. F. Leheny: *Optical gain in semiconductors*. *J. Lumin.* **7** (1973), 284–309.

- [67] R. Xia, G. Heliotis, D. D. C. Bradley: *Fluorene-based polymer gain media for solid-state laser emission across the full visible spectrum*. Appl. Phys. Lett. **82** (2003), 3599–3601.
- [68] J. D. Thomson, H. D. Summers, P. J. Hulyer, P. M. Smowton, P. Blood: *Determination of single-pass optical gain and internal loss using a multisection device*. Appl. Phys. Lett. **75** (1999), 2527.
- [69] L. Dal Negro, P. Bettotti, M. Cazzanelli, D. Pacifici, L. Pavesi: *Applicability conditions and experimental analysis of the variable stripe length method for gain measurements*. Opt. Commun. **229** (2004), 337–348.
- [70] M. D. McGehee, R. Gupta, S. Veenstra, E. K. Miller, M. A. Díaz-García, A. J. Heeger: *Amplified spontaneous emission from photopumped films of a conjugated polymer*. Phys. Rev. B **58** (1998), 7035–7039.
- [71] J. Valenta, I. Pelant, J. Linnros: *Waveguiding effects in the measurement of optical gain in a layer of Si nanocrystals*. Appl. Phys. Lett. **81** (2002), 1396.
- [72] P. C. Mogenssen, P. M. Smowton, P. Blood: *Measurement of optical mode loss in visible emitting lasers*. Appl. Phys. Lett. **71** (1997), 1975.
- [73] P. M. Smowton, E. Herrmann, Y. Ning, H. D. Summers, P. Blood: *Optical mode loss and gain of multiple-layer quantum-dot lasers*. Appl. Phys. Lett. **78** (2001), 2629.
- [74] T. Rabe: *Chakterisierung von optisch-angeregten organischen Dünnschicht-Laserstrukturen*. Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 2002.
- [75] G. Heliotis, D. D. C. Bradley, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel: *Light amplification and gain in polyfluorene waveguides*. Appl. Phys. Lett. **81** (2002), 415–417.
- [76] M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, Z. Bao: *Light amplification in organic thin films using cascade energy transfer*. Nature **389** (1997), 466.
- [77] M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher: *Stimulated emission and lasing in dye-doped organic thin films with forster transfer*. Appl. Phys. Lett. **71** (1997), 2230.
- [78] T. Rabe, P. Görrn, T. Riedl, W. Kowalsky: *Optical gain in coumarin 545T-doped tris(8-hydroxy-chinolinato)aluminium thin films*. In: Organic Light Emitting Materials and Devices XI, hrsg. von Z. H. Kafafi, F. So, Bd. 6655 von Proc. SPIE, 2007, 66551F.
- [79] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen: *Electroluminescence of doped organic thin films*. J. Appl. Phys. **65** (1989), 3610.
- [80] F. P. Schäfer: *Dye Lasers*. Springer-Verlag 1990.

-
- [81] D. Schneider, T. Rabe, T. Riedl, T. Dobbertin, M. Kröger, E. Becker, T. Weimann, J. Wang, P. Hinze: *Ultrawide tuning range in doped organic solid-state lasers*. Appl. Phys. Lett. **85** (2004), 1886–1888.
- [82] D. Z. Garbuzov, V. Bulović, P. Burrows, S. R. Forrest: *Photoluminescence efficiency and absorption of aluminum-tris-quinolate (Alq_3) thin films*. Chem. Phys. Lett. **249** (1996), 433.
- [83] V. Bulović, A. Shoustikov, M. Baldo, E. Bose, V. Kozlov, M. Thompson, S. Forrest: *Bright, saturated, red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts*. Chem. Phys. Lett. **287** (1998), 455–460.
- [84] V. Bulović, R. Deshpande, M. E. Thompson, S. R. Forrest: *Tuning the color emission of thin film molecular organic light emitting devices by the solid state solvation effect*. Chem. Phys. Lett. **308** (1999), 317–322.
- [85] C. F. Madigan, V. Bulović: *Solid state solvation in amorphous organic thin films*. Phys. Rev. Lett. **91** (2003), 247403.
- [86] T. Spehr: *Fluoreszenz und Lasertätigkeit in dünnen amorphen Schichten von Spiro-bifluorenderivaten*. Dissertation, Universität Kassel, 2007.
- [87] J. Mezyk, J. Kalinowski, F. Meinardi, R. Tubino: *Singlet exciton interactions in solid films of Alq_3* . Chem. Phys. Lett. **395** (2004), 321–326.
- [88] I. Sokolik, R. Priestley, A. D. Walser, R. Dorsinville: *Bimolecular reactions of singlet excitons in tris(8-hydroxyquinoline)aluminum*. Appl. Phys. Lett. **69** (1996), 4168.
- [89] R. G. Kepler, V. S. Valencia, S. J. Jacobs, J. J. McNamara: *Exciton-exciton annihilation in poly(p-phenylenevinylene) films*. Synth. Met. **78** (1996), 227.
- [90] D. Vacar, A. Dogariu, A. J. Heeger: *Ultrafast gain and excited-state absorption in luminescent polymers: pump-wavelength invariance*. Chem. Phys. Lett. **290** (1998), 58.
- [91] M.-T. Lee, C.-K. Yen, W.-P. Yang, H.-H. Chen, C.-H. Liao, C.-H. Tsai, C. H. Chen: *Efficient green coumarin dopants for organic light-emitting devices*. Org. Lett. **6** (2004), 1241–1244.
- [92] L. S. Hung, C. H. Chen: *Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices*. Mater. Sci. Eng. **R 39** (2002), 143–222.
- [93] J.-H. Lee, C.-C. Teng, J.-H. Lin, T.-C. Lin, C. C. Yang: *Direct observation of energy transfer and quenching dynamics between Alq_3 and C545T in thin films with different*

- doping concentrations*. In: Light emitting diode materials and devices, hrsg. von C. L. G. Yu, C. Chen, Bd. 5632 von *Proc. SPIE*, 2005, 66–71.
- [94] T. Rabe, K. Gerlach, T. Riedl, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, J. Niederhofer, W. Gries, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, F. Galbrecht, U. Scherf: *Quasi-continuous-wave operation of an organic thin-film distributed feedback laser*. *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006), 081115.
- [95] C. Karnutsch, C. Gärtner, V. Haug, U. Lemmer, T. Farrell, B. S. Nehls, U. Scherf, J. Wang, T. Weimann, G. Heliotis, C. Pflumm, J. C. deMello, D. D. C. Bradley: *Low threshold blue conjugated polymer lasers with first- and second-order distributed feedback*. *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006), 201108.
- [96] M. Ichikawa, Y. Tanaka, N. Suganuma, T. Koyama, Y. Taniguchi: *Low-threshold photo-pumped distributed feedback plastic laser made by replica molding*. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003), 5590.
- [97] M. Ichikawa, T. Tachi, M. Satsuki, S. Suga, T. Koyama, Y. Taniguchi: *Gain-narrowing characteristics of fluorescent organic molecules with symmetrical or asymmetrical structures in a neat thin-film optical waveguide*. *J. Photochem. Photobiol. A* **158** (2003), 219.
- [98] K. Gerlach: *Zeitverhalten organischer Halbleiterlaser bei optischer Quasi-cw-Anregung*. Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 2006.
- [99] B. P. Lyons, A. P. Monkman: *The role of exciton diffusion in energy transfer between polyfluorene and tetraphenyl porphyrin*. *Phys. Rev. B* **71** (2005), 235201.
- [100] E. List, C. Creely, G. Leising, N. Schulte, A. Schlüter, U. Scherf, K. Müllen, W. Graupner: *Excitation energy migration in highly emissive semiconducting polymers*. *Chem. Phys. Lett.* **325** (2000), 132.
- [101] A. D. Walser, R. Priestley, R. Dorsinville: *Temperature dependence of the singlet excited state lifetime in Alq₃*. *Synth. Met.* **102** (1999), 1552.
- [102] 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 Photonic. Tech. L.* **19** (2007), 741.
- [103] SOPRA GES5 Handbuch.
- [104] C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*. München: R. Oldenburg Verlag 1993.
- [105] F. Di Quarto, C. Sunseri, S. Piazza, M. C. Romano: *Semiempirical correlation between optical band gap values of oxides and the difference of electronegativity of the elements*.

-
- its importance for a quantitative use of photocurrent spectroscopy in corrosion studies.* J. Phys. Chem. B **101** (1997), 2519.
- [106] A. Bourlange, D. J. Payne, R. G. Egdell, J. S. Foord, P. P. Edwards, M. O. Jones, A. Schertel, P. J. Dobson, J. L. Hutchison: *Growth of $\text{In}_2\text{O}_3(100)$ on Y -stabilized $\text{ZrO}_2(100)$ by O -plasma assisted molecular beam epitaxy.* Appl. Phys. Lett. **92** (2008), 092117.
- [107] J. R. Bellingham, W. A. Phillips, C. J. Adkins: *Intrinsic performance limits in transparent conducting oxide.* J. Mater. Sc. Lett. **11** (1992), 263.
- [108] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono: *Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors.* Nature **432** (2006), 488.
- [109] H. Hosono, N. Kikuchi, N. Ueda, H. Kawazoe: *Working hypothesis to explore novel wide band gap electrically conducting amorphous oxides and examples.* J. Non-Cryst. Solids **198-200** (1996), 165.
- [110] www.oelindex.org.
- [111] T. P. I. Saragi, T. Spehr, A. Siebert, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck: *Spiro compounds for organic optoelectronics.* Chem. Rev. **107** (2007), 1011.
- [112] M. Breede: *Untersuchung von optischer Verstärkung in Kohlenwasserstoffverbindungen zur Realisierung organischer Laserdioden.* Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 2003.
- [113] T. P. I. Saragi: *Organic field-effect transistors and phototransistors based on amorphous materials.* Dissertation, Universität Kassel, 2004.
- [114] T. P. I. Saragi, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck: *Comparison of charge-carrier transport in thin films of spiro-linked compounds and their corresponding parent compounds.* Adv. Funct. Mater. **16** (2006), 966.
- [115] J. Kido, T. Matsumoto: *Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer.* Appl. Phys. Lett. **73** (1998), 2866.
- [116] L. Kelvin: *Contact electricity of metals.* Philos. Mag. **46** (1898), 82.
- [117] W. A. Zisman: *A new method of measuring contact potential differences in metals.* Rev. Sci. Instrum. **47** (1932), 840.
- [118] T. Minami: *Transparent and conductive multicomponent oxide films prepared by magnetron sputtering.* J. Vac. Sci. Technol. A **17** (1999), 1765.
- [119] P. A. Anderson: *The work function of lithium.* Phys. Rev. **75** (1949), 1205.

- [120] H. J. Bolink, E. Coronado, J. Orozco, M. Sessolo: *Efficient polymer light-emitting diode using air-stable metal oxides as electrodes*. Adv. Mater. **20** (2008), 1.
- [121] G. Parthasarathy, C. Shen, A. Kahn, S. R. Forrest: *Lithium doping of semiconducting organic charge transport materials*. J. Appl. Phys. **89** (2001), 4986.
- [122] E. I. Haskal, A. Curioni, P. F. Seidler, W. Andreoni: *Lithium- \tilde{U} aluminum contacts for organic light-emitting devices*. Appl. Phys. Lett. **71** (1997), 1151.
- [123] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Dobbertin, T. Riedl, W. Kowalsky, H.-H. Johannes: *Temperature-independent field-induced charge separation at doped organic/organic interfaces: Experimental modeling of electrical properties*. Phys. Rev. B **75** (2007), 235321.
- [124] M. Thelakkat: *Star-shaped, dendrimeric and polymeric triarylamines as photoconductors and hole transport materials for electro-optical applications*. Macromol. Mater. Eng. **287** (2002), 442.
- [125] M. Kröger: *Device and Process Technology for Full-Color Active-Matrix OLED Displays*. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2007.
- [126] 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.
- [127] J. Meyer, S. Hamwi, T. Bülow, H.-H. Johannes, T. Riedl, W. Kowalsky: *Highly efficient simplified organic light emitting diodes*. Appl. Phys. Lett. **91** (2007), 113506.
- [128] M. Hoping, 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), 213306.
- [129] S. K. Deb: *Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide*. Philos. Mag. **27** (1973), 801.
- [130] M. Green, W. C. Smith, J. A. Weiner: *A thin film electrochromic display based on the tungsten bronzes*. Thin Solid Films **38** (1976), 89.
- [131] T. Yoshimura: *Oscillator strength of small-polaron absorption in WO_x ($x \leq 3$) electrochromic thin films*. J. Appl. Phys. **57** (1984), 911.
- [132] J. Meyer, S. Hamwi, S. Schmale, T. Winkler, H. H. J. T. Riedl, W. Kowalsky: *A strategy towards p-type doping of organic materials with HOMO levels beyond 6 eV using tungsten oxide*. J. Mater. Chem. **19** (2009), 702.

-
- [133] 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), 023107.
- [134] M. Reufer, S. Riechel, J. M. Lupton, J. Feldmann, U. Lemmer, D. Schneider, T. Bentsen, T. Dobbertin, W. Kowalsky, A. Gombert, K. Forberich, V. Wittwer, U. Scherf: *Low-threshold polymeric distributed feedback lasers with metallic contacts*. Appl. Phys. Lett. **84** (2004), 3262.
- [135] P. Görrn, T. Rabe, T. Riedl, W. Kowalsky: *Loss reduction in fully contacted organic laser waveguides using TE_2 modes*. Appl. Phys. Lett. **91** (2007), 041113.
- [136] R. H. Young, C. W. Tang, A. P. Marchetti: *Current-induced fluorescence quenching in organic light-emitting diodes*. Appl. Phys. Lett. **80** (2002), 874.
- [137] C.-X. Sheng, M. Tong, S. Singh, Z. V. Vardeny: *Experimental determination of the charge/neutral branching ratio η in the photoexcitation of π -conjugated polymers by broadband ultrafast spectroscopy*. Phys. Rev. B **75** (2007), 085206.
- [138] 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.
- [139] R. Österbacka, M. Wohlgenannt, M. Shkunov, D. Chinn, Z. V. Vardeny: *Excitons, polarons, and laser action in poly(*p*-phenylene vinylene) films*. J. Chem. Phys. **118** (2003), 8905.
- [140] 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.
- [141] K. Meerholz, J. Heinze: *Electrochemical solution and solid-state investigations on conjugated oligomers and polymers of the α -thiophene and the *p*-phenylene series*. Electrochim. Acta **41** (1996), 1839–1854.
- [142] M. G. Harrison, K. E. Ziemelis, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes: *Optical spectroscopy of field-induced charge in poly(2,5-dimethoxy-*p*-phenylene vinylene) metal-insulator-semiconductor structures*. Synth. Met. **55** (1993), 218.
- [143] F. Charra, M.-P. Lavie, A. Lorin, D. Fichou: *Electromodulated absorption spectroscopy of charge carriers in α -sexithiophene thin films*. Synth. Met. **65** (1994), 13.
- [144] I. D. Parker, R. W. Gymer, M. G. Harrison, R. H. Friend, H. Ahmed: *Fabrication of a novel electro-optical intensity modulator from the conjugated polymer, poly(2,5-dimethoxy-*p*-phenylene vinylene)*. Appl. Phys. Lett. **62** (1993), 1519.

- [145] T. Kurata, C. Fukada, H. Fuchigami, K. Hamano, S. Tsunoda: *Device characteristics and its operation mechanism of a FET-type waveguide modulator using α -sexithienyl*. Thin Solid Films **331** (1998), 55.
- [146] M. Redecker, H. Bässler: *Optical detection of charge carriers in organic light-emitting diodes*. Appl. Phys. Lett. **69** (1996), 70.
- [147] 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.
- [148] V. G. Kozlov, P. E. Burrows, G. Parthasarathy, S. R. Forrest: *Optical properties of molecular organic semiconductor thin films under intense electrical excitation*. Appl. Phys. Lett. **74** (1999), 1057.
- [149] I. H. Campbell, D. L. Smith, C. J. Neef, J. P. Ferraris: *Optical properties of single carrier polymer diodes under high electrical injection*. Appl. Phys. Lett. **78** (2001), 270.
- [150] H. Nakanotani, H. Sasabe, C. Adachi: *Singlet-singlet and singlet-heat annihilations in fluorescence-based organic light-emitting diodes under steady-state high current density*. Appl. Phys. Lett. **86** (2005), 213506.
- [151] H. Yamamoto, H. Kasajima, W. Yokoyama, H. Sasabe, C. Adachi: *Extremely-high-density carrier injection and transport over 12000 A/cm² into organic thin films*. Appl. Phys. Lett. **86** (2005), 083502.
- [152] T. Spehr, R. Pudzich, T. Fuhrmann, J. Salbeck: *Highly efficient light emitters based on the spiro concept*. Organic Electronics **4** (2003), 61.
- [153] O. Ostroverkhova, W. E. Moerner: *Organic photorefractives: Mechanisms, materials, and applications*. Chem. Rev. **104** (2004), 3267.
- [154] P. J. Low, M. A. J. Paterson, H. Puschmann, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, C. Lambert, J. C. Cherryman, D. R. Tackley, S. Leeming, B. Brown: *Crystal, molecular and electronic structure of N,N' -diphenyl- N,N' -bis(2,4-dimethylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine and the corresponding radical cation*. Chem. Eur. J. **10** (2004), 83–91.
- [155] S. Raj Mohan, M. P. Joshi, S. K. Tiwari, V. K. Dixitb, T. S. Dhamia: *Electrical and optical characterization of photooxidized TPD*. J. Mater. Chem. **17** (2007), 343.
- [156] N. Tessler: *Lasers based on semiconducting organic materials*. Adv. Mater. **11** (1999), 363.

-
- [157] K. Yuan Chiu, T. X. Su, J. Hong Li, T.-H. Lin, G.-S. Liou, S.-H. Cheng: *Novel trends of electrochemical oxidation of amino-substituted triphenylamine derivatives*. J. Electroanal. Chem. **575** (2005), 95.
- [158] M. Malagoli, J. L. Brédas: *Density functional theory study of the geometric structure and energetics of triphenylamine-based hole-transporting molecules*. Chem. Phys. Lett. **327** (2000), 13.
- [159] 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), 073302.
- [160] M. Tilgner: *Untersuchung organischer Leuchtdioden unter elektrischer Hochanregung*. Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 2006.
- [161] H. D. Burrows, M. Fernandes, S. 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), 15310.
- [162] T. Kavc, G. Langer, W. Kern, G. Kranzelbinder, E. Toussaere, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, K. F. Iskra, T. Neger, A. Pogantsch: *Index and relief gratings in polymer films for organic distributed feedback lasers*. Chem. Mater. **14** (2002), 4178.

A. Häufig verwendete Abkürzungen

ALD	engl.: <i>atomic layer deposition</i>
ASE	engl.: <i>amplified spontaneous emission</i>
AZO	Aluminium dotiertes Zinkoxid
CVD	engl.: <i>chemical vapor deposition</i>
CV	Cyclovoltammetrie
DFB	engl.: <i>distributed feedback</i>
EIL	engl.: <i>electron injection layer</i>
EL	engl.: <i>emission layer</i>
ETL	engl.: <i>electron transport layer</i>
FWHM	engl.: <i>full width at half maximum</i>
IC	engl.: <i>internal conversion</i>
ISC	engl.: <i>intersystem crossing</i>
ITO	engl.: <i>indium tin oxide</i>
HOMO	engl.: <i>highest occupied molecular orbital</i>
HIL	engl.: <i>hole injection layer</i>
HTL	engl.: <i>hole transport layer</i>
LD	engl.: <i>laser diode</i>
LUMO	engl.: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MBE	engl.: <i>molecular beam epitaxy</i>
MO	engl.: <i>molecular orbital</i>
NIR	Nahinfrarot
OLD	engl.: <i>organic laser diode</i>
OLED	engl.: <i>organic light-emitting diode</i>
OMBD	engl.: <i>organic molecular beam deposition</i>
OSC	engl.: <i>organic solar cell</i>
PA	Polaronabsorption
PL	Photolumineszenz
PLD	engl.: <i>pulsed laser deposition</i>
PIA	photoinduzierte Absorption
SOMO	engl.: <i>singly occupied molecular orbital</i>
SPA	Singulett-Polaron-Absorption
STA	Singulett-Triplett-Absorption

TE, TM	transversal elektrisch, transversal magnetisch
TA	Triplet-Absorption
UHV	Ultrahochvakuum
VIS	engl.: <i>visible spectral range</i> , sichtbarer Spektralbereich
VSL	engl.: <i>variable stripe length</i>

B. Liste der verwendeten Materialien

α -NPD	N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin
Alq ₃	Tris(8-hydroxy-chinolinolato)-Aluminium
BN-PFO	6,6'-(2,2'-octyloxy-1,1'-binaphthyl)/poly(9,9-dioctylfluorene)
BPhen	4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline
C545T	10-(2-Benzothiazolyl)-2,3,6,7-tetrahydro-1,1,7,7,-tetramethyl
CBP	4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl
DCM	4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran
DCM2	4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(julolidin-4-yl-vinyl)-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,-tetracyano quinodimethane
MeO-TPD	N,N,N',N'-tetrakis(4-methoxy-phenyl)benzidine
Spiro-TAD	2,2',7,7'-tetrakis(N,N-diphenylamine)-9,9'-spirobifluorene
S-CBP	2,2',7,7'-Tetrakis(carbazol-9-yl)-9,9'-spirobifluorene
TAD	N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,1'-phenyl-4,4'-diamine
TCTA	4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine
1-TNATA	4,4',4''-Tris(N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamine
TPBi	1,3,5-Tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)-benzene
TPD	N,N,N',N'-Tetraarylbenzidine

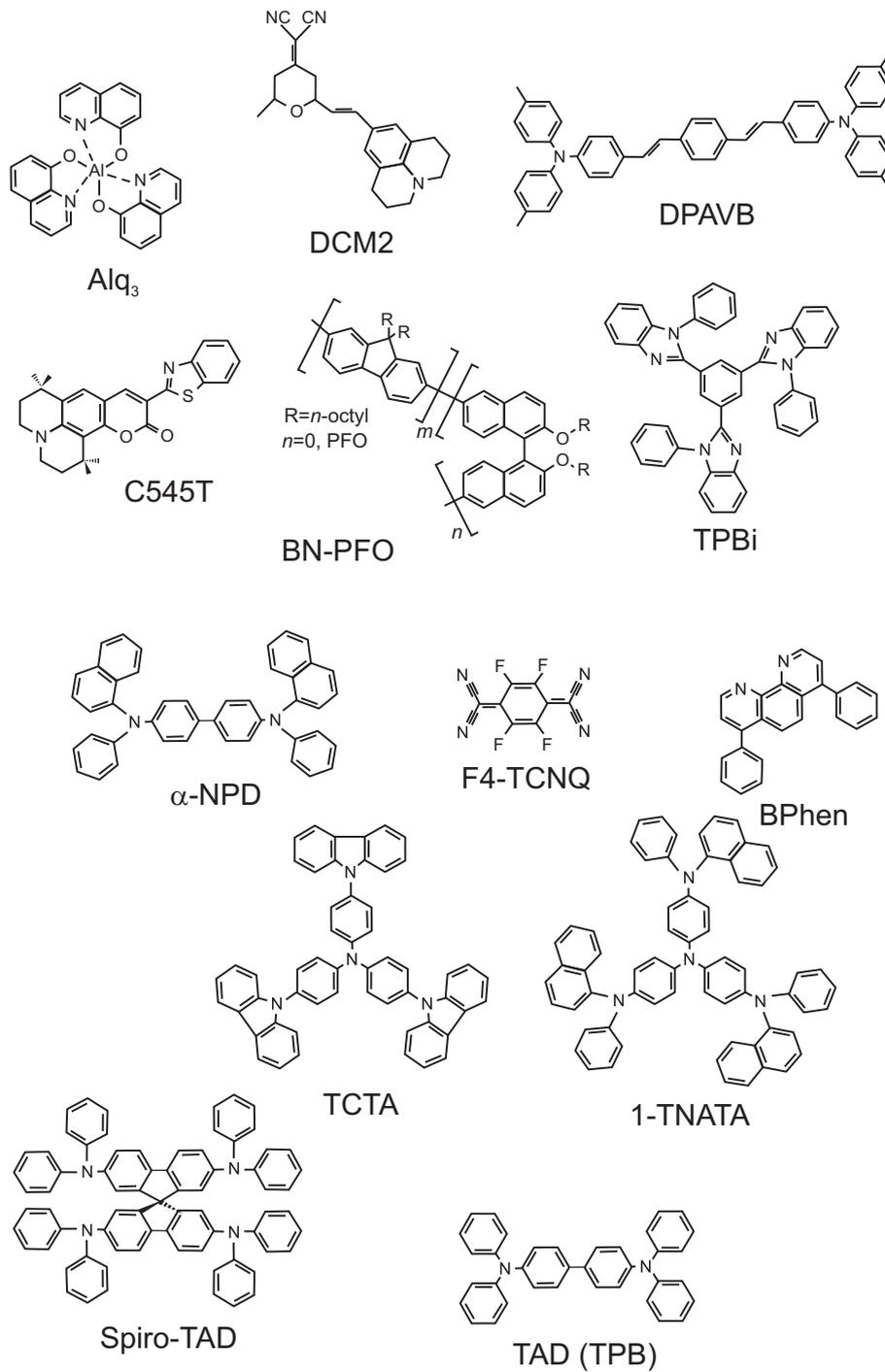


Bild B.1.: Molekülstrukturen ausgewählter Materialien.

C. Simulationsparameter

Im Folgenden sind die Simulationsparameter der verwendeten organischen sowie anorganischen Materialien gezeigt. Die Werte wurden mittels spektraler Ellipsometrie gemessen (GES5, Firma Sopra).

