

# Hybridsysteme mit einer diskotischen Modellschubstanz

## Dissertation

Zur Erlangung des  
**Doktorgrades der Naturwissenschaften**  
(Dr. rer. nat.)



Dem Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von **Armin Bayer**  
aus Marburg

Marburg / Lahn im Juli 2003



*Für meine Liebsten  
Yvonne und Alisa Mae*

---

# *Inhaltsverzeichnis*

<b>1</b>	<b>EINFÜHRUNG UND MOTIVATION .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN .....</b>	<b>5</b>
2.1	Elektronische Anregungs- und Relaxationsmechanismen organischer Moleküle .....	5
2.2	Der flüssigkristalline Zustand.....	16
2.3	Organische Leuchtdioden .....	29
2.4	Dünne Schichten organischer Substanzen .....	37
2.5	Anorganische Halbleiter .....	42
<b>3</b>	<b>SYSTEMAUSWAHL.....</b>	<b>57</b>
3.1	Diskotisches Mesogen: AdaPBT .....	57
3.2	PDLC-Systeme .....	59
3.3	Quantenfilm: (GaIn)As .....	61
<b>4</b>	<b>METHODEN .....</b>	<b>66</b>
4.1	Filmpräparation .....	66
4.2	Präparation von organischen Leuchtdioden (OLEDs) .....	68
4.3	Schichtdicken und Oberflächenprofile .....	69
4.4	Strukturbestimmung .....	71
4.5	Oberflächenenergien: Kontaktwinkelmethode .....	75
4.6	Differential Scanning Calorimetry (DSC) .....	76
4.7	Spektroskopische Methoden .....	78
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLE RESULTATE UND INTERPRETATION .....</b>	<b>80</b>
5.1	PDLC-Systeme .....	80
5.2	Diskot/GaAs-Hybrid-System.....	124
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>169</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>174</b>
<b>A</b>	<b>SPEKTROSKOPISCHER AUFBAU.....</b>	<b>A-1</b>
A.1	Allgemeine Bemerkungen .....	A-1
A.2	Detaillierte Beschreibung der Einzelkomponenten und Justierungsvorschriften.....	A-3
<b>B</b>	<b>LEBENS LAUF .....</b>	<b>B-1</b>
<b>C</b>	<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>C-1</b>
<b>D</b>	<b>EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG.....</b>	<b>D-1</b>

# 1 Einführung und Motivation

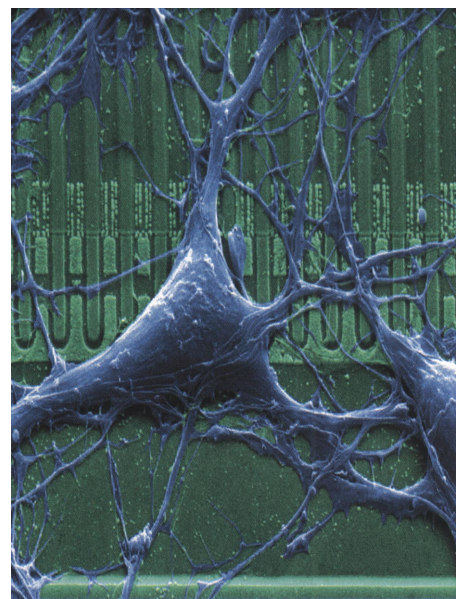
**hybrid**, [griech.-lat.] gemischt, von zweierlei Herkunft

Gemäß der im Lexikon [1] gelieferten Definition besteht ein Hybridsystem im Sinne der Materialwissenschaften aus zwei (oder mehr) unterschiedlichen Materialien, die stark verschiedene Eigenschaften ausbilden und sich in einem Hybrid vereinen.

In den letzten Jahren haben derartige Systeme immer größere Aufmerksamkeit auf sich gezogen, da sich mit ihrer Hilfe völlig neue Möglichkeiten in Anwendung und Grundlagenforschung ergeben. Composite aus unterschiedlichen Materialsystemen (z. B. biologisch/anorganisch, organisch/anorganisch) liefern Einblicke in neuartige Wechselwirkungen und tragen auch wesentlich zum Verständnis der Eigenschaften der ursprünglich ungestörten Systeme bei.

Hierbei müssen Hybridsysteme nicht per se aus Materialien mit gänzlich unterschiedlichem Charakter bestehen ( $\Rightarrow$  „*Eigenschafts-Hybride*“). Ein Fulleren-Molekül ( $C_{60}$ ) zwischen zwei Kohlenstoff-Nanoröhrchen (carbon nano tube – CNT) kann beispielsweise als struktureller Hybrid betrachtet werden. Abstand und relative Orientierung von  $C_{60}$  und CNT haben derart großen Einfluss auf elektrischen Transport und Transparenz, dass diese Anordnung auch als molekularer Schalter betrachtet wird [2]. Die Steigerung von irreversibler Magnetisierung, die kritische Stromdichte oder das zeitabhängige Tunneln von spinpolarisierten Elektronen werden an anderen „*mesoskopischen Hybriden*“ (z. B. Ferromagnet / Quantenpunkt / Supraleiter) untersucht [3-6]; der (nichtlineare) akusto-elektrische Effekt kann in einem Quantenfilm (GaAs) durch Kontaktierung mit einem piezoelektrischen Material ( $LiNbO_3$ ) hervorgerufen und zur Ausbildung von dynamischen Supergittern genutzt werden [7-8], um nur einige weitere „*Eigenschafts-Hybride*“ aufzuzählen.

Die Symbiose aus biologischer Materie und Halbleitertechnik (*biologisch/anorganischer Hybrid*) kann zur Entwicklung von Mikrocomputern führen, die elektromagnetische Impulse an Nervenzellen weiterleiten [9].



Die Abbildung zeigt als Beispiel eine Rattenhirn-Nervenzelle auf einem Silizium-Chip. Hierdurch könnten Seh-/Hörprothesen entwickelt oder Rückenmarksgewebe ersetzt werden.

Hochaktuelle Forschungen aus dem Bereich der *anorganisch/organischen Hybride* beschäftigen sich mit der Einmischung von anorganischen Nanopartikeln (typische Durchmesser ~ 2...20 nm) – z. B. Gold o. II-VI-Halbleiter – in organische Polymere, häufig mit organischen Liganden umgeben, die sogar kovalent angebunden sein können [10-12]. Optische und elektrische Eigenschaften hängen empfindlich vom Durchmesser der Quantum Dots (QD) ab [13-14], wodurch sich Anwendungen wie z. B. Solarzellen [11] oder Wellenleiter [12] ergeben.

Ein weiteres viel versprechendes anorganisch/organisches System setzt sich aus vernetzten Si-O-Einheiten als Matrix und organischen Polymeren zusammen. Diese interpenetrierenden oder phasenseparierten Systeme (Homogenität ist über Zusammensetzung und Präparationsbedingungen steuerbar) werden über den Sol-Gel-Prozess hergestellt und zeichnen sich durch hohe mechanische Stabilität und starke Transparenz aus [15-18]. Anwendungen sind in der Optoelektronik, der Sensor- und Lasertechnologie sowie als Material für Kontaktlinsen denkbar.

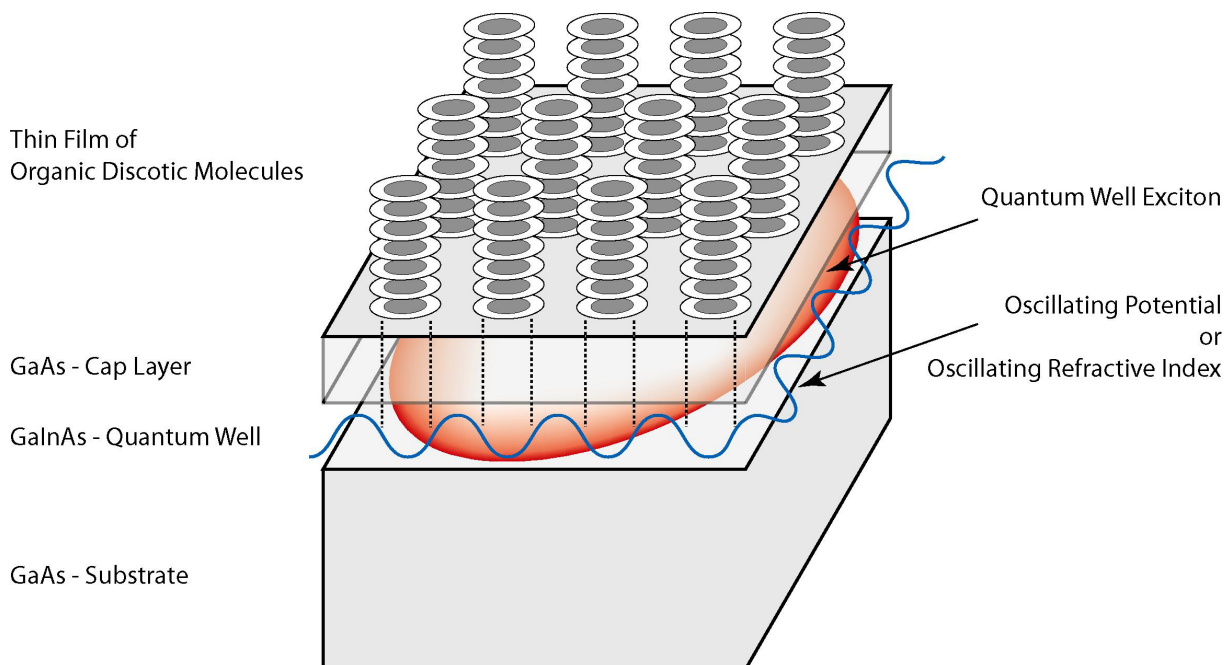
Um noch weitere potenzielle Anwendungen anderer anorganisch/organischer Hybride aufzuzählen, seien noch Polyelektrolyte (f. Batterien) [19-20] und UV-härtbare Füllstoffe für Zahnplomben [21] genannt.

Vor dem Hintergrund dieser Vielzahl von Hybridsystemen und deren Anwendungen sollten Versuche unternommen werden, Hybride mit diskotischen Flüssigkristallen zu entwickeln, um diese für potenzielle Anwendungen „zurechtzuschneiden“. Diese Flüssigkristallbildner zeichnen sich durch ihren hohen molekularen Ordnungsgrad und den damit verbundenen eindimensionalen Ladungsträger- und Energieübertrag aus. Ebendiese Eigenschaften prädestinieren derartige Substanzen schon im Reinzustand für potenzielle Anwendungen. Mit der Bildung von Hybridsystemen unter Beteiligung diskotischer Materialien werden strukturelle Einschränkungen und/oder elektronische Wechselwirkungen erzeugt, wodurch die für spezifische Anwendungen interessanten Eigenschaften optimiert werden könnten oder gar neue entstehen.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit sollen die Einflüsse durch geometrische Einschränkung und durch Dotierung mit Laserfarbstoffen auf optische und elektrische Eigenschaften der Diskoten untersucht werden. Dies soll mit der Präparation von polymerdispergierten Flüssigkristallen (PDLC) – mit und ohne Dotierung – als „*Eigenschafts-Hybrid*“ realisiert werden. Als Mittel zur Aufklärung von optischen und elektrischen Eigenschaften sollen Absorptions-,

Emissions- und Anregungsspektroskopie sowie die Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien und Elektrolumineszenz verwendet werden, damit auch der potenzielle Einsatz dieser Systeme in organischen Leuchtdioden überprüft werden kann.

Ein neuartiges Hybridsystem, das den zweiten Teil dieser Arbeit darstellt, wird durch die Kombination aus organischen, diskotischen Flüssigkristallen und anorganischen Quantenfilmen realisiert. Hierbei soll die periodische Anordnung und die unterschiedliche Elektronendichte von Kern und Seitenkettenbereich der diskotischen Mesogene ausgenutzt und in ein periodisches Potenzial im Quantenfilm transferiert werden. Erstmals von N. Boden und B. Movaghar vorgeschlagen [22], soll das System in dieser Arbeit charakterisiert und untersucht werden. In der Abbildung ist die prinzipielle relative Anordnung von diskotischen Mesogenen und Quantenfilm dargestellt.



Zur Überprüfung des Einflusses von Diskoten auf Quantenfilm muss die intrinsische Orientierung in der organischen Beschichtung festgestellt und die Emissions- und Anregungseigenschaften von Quantenfilm-Exzitonen aufgenommen werden. Hierzu sollen röntgenographische, mikroskopische und spektroskopische Methoden zur Verwendung gebracht werden.

---

### Verwendete Literatur:

[1] Meyers großes Taschenlexikon

[2] Gutierrez, R.; Fagas, G.; Cuniberti, G.; Grossmann, F.; Schmidt, R.; Richter, K.; *Phys. Rev. B*; **2002**, 65, 113410

[3] Sun, Q.; Wang, J.; Lin, T.; *Phys. Rev. B*; **1999**, 59 (20), 13126-13138

- [4] Sun, Q.; Wang, B.; Wang, J.; Lin, T.; *Phys. Rev. B*; **2000**, 61 (7), 4754-4761
- [5] Zhu, Y.; Sun, Q.; Lin T.; *Phys. Rev. B*; **2001**, 65, 024516
- [6] Raedts, S.; Van Bael, M. J.; Temst, K.; Lange, M.; Van Look, L.; Swerts, J.; Moshchalkov, V. V.; Bruynseraede, Y.; *Physica C*; **2002**, 369, 258-261
- [7] Rotter, M.; Wixforth, A.; Ruile, W.; Bernklau, D.; Riechert, H.; *Appl. Phys. Lett.*; **1998**, 73 (15), 2128-2130
- [8] Rotter, M.; Wixforth, Govorov, A. O.; Ruile, W.; Bernklau, D.; Riechert, H.; *Appl. Phys. Lett.*; **1999**, 75 (7), 965-967
- [9] Fromherz, P.; *Physikalische Blätter*; **2001**, 57 (2), 43-48
- [10] Mayer, C. R.; Neveu, S.; Cabuil, V.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2002**, 41 (3), 501-503
- [11] Arici, E.; Sariciftci, N. S.; Meissner, D.; *Adv. Funct. Mater.*; **2003**, 13 (2), 1-7 (?)
- [12] Ribeiro, S. J. L.; Messaddeq, Y.; Gonçalves, R. R.; Ferrari, M.; Montagna, M.; Aegerter, M. A.; *Appl. Phys. Lett.*; **2000**, 77 (22), 3502-3504
- [13] Bertram, D.; Weller, H.; *Physik Journal*; **2002**, 1 (2), 47-52
- [14] Krenn, J. R.; Aussenegg, F. R.; *Physik Journal*; **2002**, 1 (3), 39-45
- [15] Chan, C.-K.; Chu, I.-M.; *Polymer*; **2001**, 42, 6823-6831
- [16] Jang, J.; Park, H.; *J. Appl. Polymer Sci.*; **2002**, 85, 2074-2083
- [17] Kim, K.-M.; Adachi, K.; Chujo, Y.; *Polymer*; **2002**, 43, 1171-1175
- [18] Ilharko, L. M.; Martinho, J. M. G.; *Langmuir*; **1999**, 15, 7490-7494
- [19] Glinel, K.; Moussa, A.; Jonas, A. M.; Laschewsky, A.; *Langmuir*; **2002**, 18, 1408-1412
- [20] Hu, S.; Fang, S.; *Macromol. Rapid Commun.*; **1998**, 19, 539-542
- [21] Nie, J.; Lindén, L. Å; Rabek, J. F.; Ekstrand, J.; *Angew. Makromol. Chemie*; **1998**, 257 (4492), 47-52
- [22] Boden, N.; Movaghar, B.; Chapter IX in « Handbook of Liquid Crystals »



<b>2. GRUNDLAGEN .....</b>	<b>5</b>
2.1 Elektronische Anregungs- und Relaxationsmechanismen organischer Moleküle .....	5
2.1.1 Absorption .....	6
2.1.2 Photolumineszenz.....	10
2.1.3 Bimolekulare Prozesse (Quenching und Energietransfer).....	14
2.2 Der flüssigkristalline Zustand .....	16
2.2.1 Allgemeines .....	17
2.2.2 Diskotische Flüssigkristalle.....	19
2.2.3 Polymer Dispersed Liquid Crystals (PDLCs).....	27
2.3 Organische Leuchtdioden .....	29
2.3.1 Aufbau .....	29
2.3.2 Ladungsträgerinjektion und Transport .....	30
2.3.3 Rekombination.....	34
2.4 Dünne Schichten organischer Substanzen .....	37
2.4.1 Allgemeines .....	37
2.4.2 Filme diskotischer Flüssigkristalle .....	38
2.4.3 Entnetzung.....	38
2.5 Anorganische Halbleiter .....	42
2.5.1 Allgemeines .....	42
2.5.2 Quantenfilm-Strukturen.....	49

## 2 Grundlagen

Zum Verständnis der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit und der im vorangegangenen Abschnitt dargelegten Absichten sind einige grundlegende Bemerkungen notwendig. Im Folgenden werden die Systemeigenschaften und untersuchten Prozesse erläutert.

### ***2.1 Elektronische Anregungs- und Relaxationsmechanismen organischer Moleküle [23]***

Die komplette Beschreibung von Wechselwirkungsmechanismen zwischen Materie und Licht würde den Rahmen dieser Arbeit mehr als sprengen. Für die phänomenologische Beschreibung der Experimente ist lediglich eine Einführung in die Thematik von Absorption, Photolumineszenz und Energietransfer organischer Moleküle notwendig.

Aus den Konzepten der Quantenmechanik ist bekannt, dass Elektronen in Molekülen und Festkörpern nur Zustände definierter Energie einnehmen können. Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Energie können z. B. durch Lichtabsorption oder -emission erfolgen.

### 2.1.1 Absorption

Die Herleitung des Lambert-Beerschen Gesetzes, das phänomenologisch die Lichtabsorption von Materie beschreibt, ist denkbar einfach. Tritt ein Lichtstrahl der Intensität  $I_0$  durch eine absorbierende Substanz, so ist die infinitesimale Schwächung  $dI$  proportional zur einfallenden Intensität  $I_0$  und zum infinitesimalen Wegelement  $dx$ . Mit  $\alpha$  als Proportionalitätskonstante ergibt sich:

$$dI = -\alpha \cdot I_0 \cdot dx \quad ,$$

das negative Vorzeichen ist gleichbedeutend mit einer Abnahme der Lichtintensität in Folge der Absorption. Durch Integration folgt:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad .$$

Durch Einführung von  $\alpha = \varepsilon \cdot \ln(10) \cdot c$  und Bildung des dekadischen Logarithmus ergibt sich die bekannte Gesetzmäßigkeit:

**Gleichung 2-1: Lambert-Beersches Gesetz**

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad ,$$

wobei  $\varepsilon$  der molare dekadische Extinktionskoeffizient,  $c$  die Konzentration und  $d$  die Probendicke ist. Die Einführung der Konzentration macht natürlich nur dann Sinn, wenn die untersuchte Probe sich im gelösten Zustand befindet.

Für eine abschätzende Einteilung von gemessenen Absorptionsbanden in erlaubte, teilweise erlaubte und verbotene Übergänge ist die Einführung der so genannten Oszillatorstärke nützlich. Diese wird durch Integration über die Bande ermittelt (s. Gleichung 2-2). Bei einem Spektrum mit mehreren Banden muss demnach bereits zuvor eine Einschätzung erfolgen, in welche unabhängigen elektronischen Übergänge das Spektrum eingeteilt werden kann. Aus dem Integral über die Bande ermittelt sich die Oszillatorstärke  $f$  wie folgt:

**Gleichung 2-2: Oszillatorstärke**

$$\begin{aligned} f &= 4,319 \cdot 10^{-9} \times \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \\ &= 4,702 \cdot 10^{-7} \times \tilde{\nu} \left| \mathbf{M}_{0 \rightarrow f} \right|^2 \quad . \end{aligned}$$

Die Beachtung der korrekten Einheiten im Integral (Auftragung gegen die Wellenzahl  $\nu$ ) ist notwendig, damit der hier gegebene Vorfaktor von der richtigen Größenordnung ist. Die zweite Zeile von Gleichung 2-2 stellt eine Beziehung zwischen der makroskopisch ermittelbaren Oszillatorstärke und dem mikroskopischen Übergangsdipolmoment  $\mathbf{M}$  her (fettgedruckte Buchstaben entsprechen Vektoren). In Tabelle 2-1 ist der Zusammenhang von  $f$  mit der Terminologie von erlaubten und nicht erlaubten Übergängen dargestellt.

**Tabelle 2-1: Einteilung von elektronischen Übergängen**

Oszillatorstärke (Bereich)	Übergangsbezeichnung
$10^{-6} \dots 10^{-4}$	verboten
$10^{-4} \dots 10^{-2}$	„teilweise erlaubt“
$10^{-2} \dots 1$	erlaubt
$> 1$	voll erlaubt

Ob ein Übergang erlaubt oder verboten ist, begründet sich mit den so genannten Auswahlregeln. So kann sich beispielsweise der Spin eines Elektrons während eines Übergangs nicht ändern. Dies verhindert Übergänge zwischen Zuständen verschiedener „Multiplizität“ (s. nächster Abschnitt). Ausnahmen für diesen „Spin-Flip“ mit jedoch nur schwachen Beiträgen existieren nur bei Molekülen mit sehr schweren Atomen, da hier die so genannte *jj*-Kopplung dominiert, die einen Ausdruck für die Kombination aus Spin und Bahndrehimpuls darstellt. Weiterhin ist die Symmetrie der beteiligten Wellenfunktionen ausschlaggebend. Diese sollte sich beim Übergang von „gerade“ in „ungerade“ ändern (oder umgekehrt), was die Tatsache widerspiegelt, dass das zu- oder abgeführte Photon einen Eigendrehimpuls von  $1\hbar$  besitzt. Derart verbotene Übergänge können durch eine bestehende Kopplung mit den Schwingungszuständen des Moleküls trotzdem messbar werden. Weiterhin sind Übergänge zwischen zwei Wellenfunktionen, die nur einen schwachen räumlichen Überlapp zeigen nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit besetzt. Weitere Beispiele, die durch die speziellen beteiligten Potentiale verursacht werden (Magnetquantenzahl, Vibrationen, Rotationen) sollen nicht im Detail diskutiert werden.

Ausgedehnte Moleküle besitzen vibronische und Rotationsfreiheitsgrade, die einen großen Einfluss auf die Erscheinungsform von optischen Spektren haben. Da sowohl die Erscheinungsform als auch die Energien der entsprechenden Übergänge sich stark unterscheiden, ist eine getrennte Betrachtung (Aufspaltung der Gesamtwellenfunktion in elektronische [Elektronen], vibronische [Kerne] und Rotationsfaktoren [vollst. Molekül]) möglich. In Abbildung

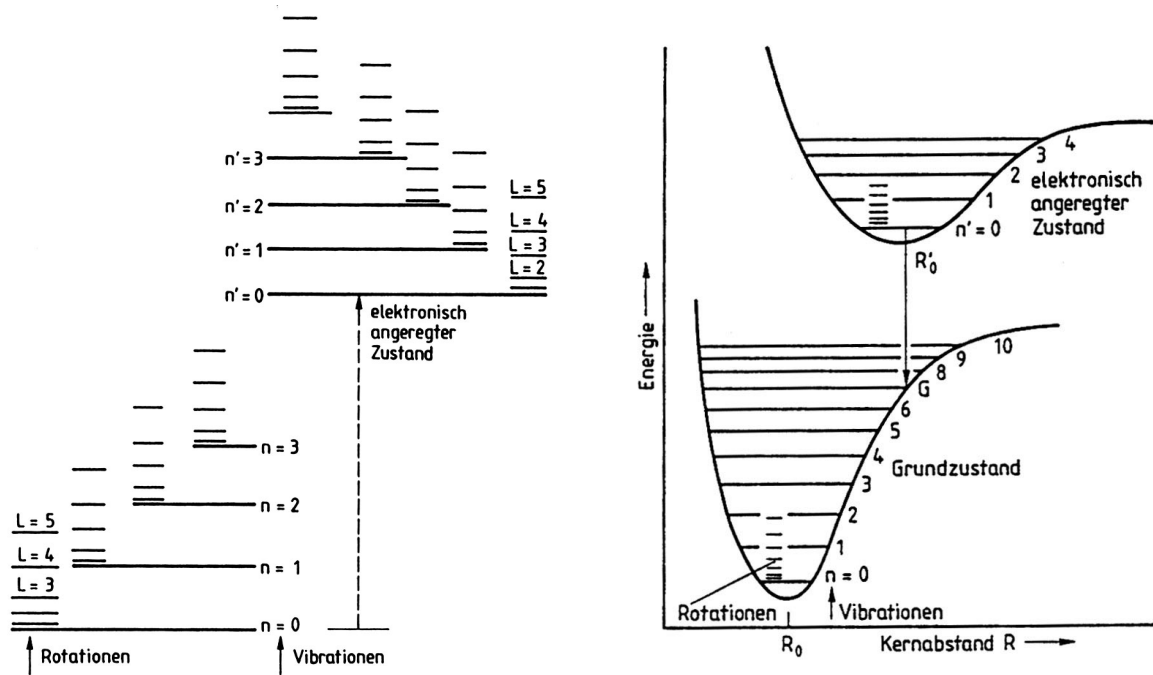
2-1 sind die Energieterme (Jablonski-Schema) und das Franck-Condon-Prinzip dargestellt. Letzteres besagt, dass elektronische Übergänge so schnell erfolgen, dass die schwingenden (und rotierenden) Kerne aufgrund ihrer sehr viel höheren und trägen Masse in dieser Zeit als stationär zu betrachten sind und nach dem Übergang auf ein neues Kraftfeld reagieren müssen. Daher sind optische Anregungen und Emissionen im Bild des Morse-Potenzials immer vertikale Übergänge zwischen zwei Potenzialkurven entsprechender elektronischer Zustände. Die beim Übergang beteiligten Vibrationszustände (in unterschiedlichen Potenzialen) müssen dementsprechend bei gleichen Abständen einen möglichst hohen Wert ihrer Wellenfunktion aufweisen. Da die Vibration der Kerne und die potenzielle Energie der Elektronen durch starke Unterschiede getrennt voneinander behandelbar sind, kann folgende Bedingung für einen optischen Übergang ermittelt werden:

**Gleichung 2-3:** *Übergangsdipolmoment für gleichzeitig stattfindende elektronische und vibronische Übergänge*

$$|\mathbf{M}_{0v \rightarrow fv'}|^2 = |\mathbf{M}_{0 \rightarrow f}|^2 \cdot \left| \langle \chi_{v'}^f | \chi_v^0 \rangle \right|^2 .$$

Mit  $0/f =$  Index für elektronischen Zustand,  $v/v'$  Vibrationsquantenzahl und  $\chi$  Schwingungswellenfunktion. Der zweite Term in Gleichung 2-3 ist als „Franck-Condon-Faktor“ bekannt und beinhaltet das Überlappintegral (mathematisch = Faltung) zwischen den beteiligten Schwingungszuständen.

Da z. B. elektronische und vibronische Übergänge gleichzeitig stattfinden können erscheinen Spektren von organischen Molekülen in Form von breiten Banden oder als Serie dicht liegender Linien. Dies macht eine eindeutige Zuordnung der elektronischen Anteile häufig schwierig, wenn nicht gar unmöglich. Dies ist aber für die Bestimmung von Oszillatorstärken notwendig, weshalb numerische Methoden zur Berechnung von Absorptionsspektren für die Aufklärung der elektronischen Struktur der Moleküle immer wichtiger werden.



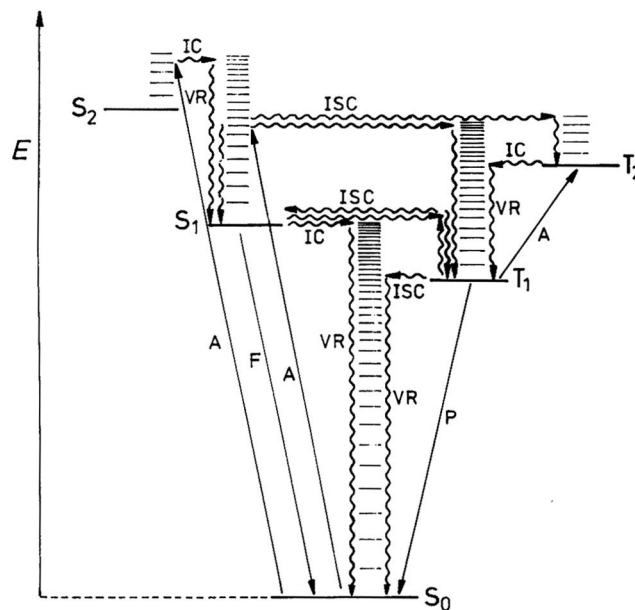
**Abbildung 2-1:** Termschemata: links – Energieelagen, mit vibronischen Sublevels für jeden elektronischen Zustand und Rotationssublevels für jeden Vibrationszustand; rechts – Morse-Potenziale und Franck-Condon-Prinzip (vertikaler Übergang)

Elektronische Übergänge in Molekülen zeichnen sich zusätzlich durch eine Polarisation aus, d. h. das vektorielle Übergangsdipolmoment kennzeichnet eine bestimmte Richtung, die strikt an die Struktur des Moleküls und deren Symmetrie geknüpft ist. Ein Absorptionsvorgang kann nur dann erfolgen, wenn die Polarisations Ebene des einfallenden Photons koplanar zum Übergangsdipolmoment ist. Die Lagen und Orientierungen von Übergangsdipolen können mit orientierten Proben (z. B. Einbettung in flüssigkristalline, orientierte Matrices) und polarisiertem Licht bestimmt werden.

Verglichen mit spektroskopischen Untersuchungen an anorganischen Einkristallen, sind die optischen Eigenschaften von organischen Substanzen noch komplexer, da neben den größeren Freiheitsgraden in der Bewegung (und deren Einflüssen auf die Übergänge) auch noch photochemische Faktoren eine große Rolle spielen. So können sich zum Beispiel Symmetrie, Reaktivität, Geometrie oder das permanente Dipolmoment im angeregten Zustand extrem von den Verhältnissen im Grundzustand unterscheiden. Folgeprozesse durch strukturelle Relaxation der Matrix (Solvatochromie) oder chemische Reaktionen können zunächst zu verwirrenden Ergebnissen führen, wenn ein derartiges Verhalten nicht berücksichtigt wird.

### 2.1.2 Photolumineszenz

Angeregte Zustände können durch Emission eines Lichtquants wieder in den Grundzustand zurückkehren. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Atomen, wo die Energie des ausgesendeten Photons der absorbierten Energie entspricht, existieren bei (organischen) Molekülen eine ganze Reihe von möglichen Relaxationsmechanismen, die die Energie der Emission absenken oder diese sogar ganz verhindern. In Abbildung 2-2 ist mit Hilfe eines Jablonski-Diagramms eine Fülle von Umwandlungsmechanismen für eine elektronische Anregung dargestellt.



**Abbildung 2-2:** Jablonski-Diagramm elektronischer Umwandlungen:  $S_0$  = elektronischer Grundzustand,  $S_{1/2} = 1.$  u.  $2.$  angeregter Singulett-Zustand,  $T_{1/2} = 1.$  u.  $2.$  angeregter Triplett-Zustand,  $A$  = Absorption,  $F$  = Fluoreszenz,  $P$  = Phosphoreszenz,  $IC$  = innere Konversion (internal conversion),  $ISC$  = Multiplizitätsänderung durch Spin-Flip (intersystem crossing),  $VR$  = Relaxation durch Schwingungsübergänge (vibrational relaxation)

Die Wellenfunktionen von Elektronen setzen sich aus einem räumlichen und einem Spinanteil zusammen. Für schwache Spin-Bahn-Wechselwirkungen bestimmt sich die Wellenfunktion also gerade aus dem Produkt von Spin- und Raumanteil. Da die Gesamtwellenfunktion für Fermionen eine antisymmetrische (ungerade) sein muss, hat der Spinanteil eine direkte Auswirkung auf den räumlichen Aufenthalt von Elektronen. Für eine symmetrische Kombination aus den Spins von zwei Elektronen existieren drei Möglichkeiten, während für die antisymmetrische nur eine besteht:

**Gleichung 2-4: Kombinationsmöglichkeiten zweier Elektronen-Spins [24]**

$$\chi_s = \begin{cases} \uparrow\uparrow & = \chi^+(1) \cdot \chi^+(2) & \equiv \chi_1^1 \\ \left\{ \begin{array}{l} \uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow \\ \downarrow\uparrow + \uparrow\downarrow \end{array} \right\} & = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi^+(1) \cdot \chi^-(2) + \chi^+(2) \cdot \chi^-(1)] & \equiv \chi_1^0 \\ \downarrow\downarrow & = \chi^-(1) \cdot \chi^-(2) & \equiv \chi_1^{-1} \end{cases}$$

$$\chi_A = \begin{cases} \left\{ \begin{array}{l} \uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow \\ \downarrow\uparrow - \uparrow\downarrow \end{array} \right\} & = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi^+(1) \cdot \chi^-(2) - \chi^+(2) \cdot \chi^-(1)] & \equiv \chi_0^0 \end{cases}$$

Elektronen mit symmetrischem Spinanteil haben eine antisymmetrische Raumwellenfunktion und umgekehrt. Die Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten von Spins für einen gegebenen räumlichen Anteil entspricht der so genannten Multiplizität des Zustandes. In Gleichung 2-4 ist der zu  $\chi_s$  gehörige räumliche Anteil der Triplet-Zustand (Multiplizität 3), der zu  $\chi_A$  gehörige der Singulett-Zustand (Multiplizität 1). In diesem Beispiel wurden nur die Kombinationsmöglichkeiten zweier Elektronen behandelt, die Beschreibung ist jedoch problemlos auf Kombinationen mehrerer Elektronen erweiterbar.

Der in Abbildung 2-2 mit ISC gekennzeichnete Spin-Flip ist nur dann möglich, wenn sich die Morse-Potenziale der beiden Zustände (z. B.  $S_1$  und  $T_1$ ) kreuzen, also (nahezu) gleiche Energiezustände besitzen. Die innere Konversion (IC) kann mit der gleichen Argumentation nur dann stattfinden, wenn ein hoher Vibrationszustand des elektronischen Grundzustandes energetisch in der Nähe des vibronischen Grundzustandes im entsprechenden elektronisch angeregten Zustand liegt. Dieser Prozess bedeutet also eine Umwandlung von potenzieller (elektronisch) in kinetische (vibronisch) Energie. Photolumineszenz (Emission von Licht nach optischer Anregung) kann entweder als Fluoreszenz (Singulett-Singulett oder Triplet-Triplet) mit kurzer Lebensdauer ( $\sim$  ns-Bereich) oder als Phosphoreszenz (eigentlich symmetrieverboten: Triplet-Singulett  $\Rightarrow$  lange Lebensdauer  $\sim$  ms-...s-Bereich) erfolgen.

Obige Konkurrenzmechanismen zur Photolumineszenz sind auf das einzelne Molekül beschränkt (unimolekulare Prozesse) und damit charakteristisch für die untersuchte Substanz. Um eine Vergleichbarkeit dieser Prozesse bei verschiedenen Substanzen zu schaffen, wird die Quantenausbeute  $\Phi_{PL}$  (bezogen auf Photolumineszenz - PL) eingeführt. Dieser beschreibt die „Effektivität“ der Umwandlung von Anregung in emittiertes Licht und kann „total“ (erste Zeile) oder differenziell (zweite Zeile) definiert werden:

**Gleichung 2-5: Quantenausbeute**

$$\begin{aligned}\Phi_{PL} &= \frac{n_{PL}}{n_{Abs}} \\ &= \frac{dn_{PL}/dt}{dn_{Abs}/dt} = \frac{I_{PL}}{I_{Abs}}\end{aligned}$$

dabei ist  $n_{PL}$  die absolute Zahl der durch PL emittierten Photonen,  $n_{Abs}$  die Zahl der absorbierten Lichtquanten,  $I_{Abs}$  die absorbierte und  $I_{PL}$  die emittierte Intensität. Unter Einführung der Effizienz  $\eta$  kann die Quantenausbeute auf die Raten aller möglichen Prozesse aus dem betrachteten Zustand zurückgeführt werden:

$$\eta_j = \frac{k_j}{\sum_i k_i},$$

die Effizienz des Prozesses  $j$  bestimmt sich also aus dem Verhältnis der Rate des einen Prozesses zu der Summe über die Raten aller beteiligten Prozesse. Damit ergibt sich für die Bestimmung der Photolumineszenz-Quantenausbeute (aufgeteilt in Fluoreszenz und Phosphoreszenz):

$$\begin{aligned}\Phi_{Fl} &= \eta_{Abs} \cdot \eta_{Fl} \\ &= 1 \cdot \frac{k_{Fl}}{k_{Fl} + k_{IC} + k_{ST}} = k_{Fl} \tau_S = \frac{\tau_S}{\tau_0^S}, \\ \Phi_{Ph} &= \eta_{Abs} \cdot \eta_{ST} \cdot \eta_{Ph} \\ &= 1 \cdot \frac{k_{ST}}{k_{Fl} + k_{IC} + k_{ST}} \cdot \frac{k_{Ph}}{k_{Ph} + k_{TS}} = \eta_{ST} k_{Ph} \tau_T = \eta_{ST} \frac{\tau_T}{\tau_0^T}\end{aligned}$$

wobei im Endergebnis jeweils das Verhältnis der gemessenen Lebensdauer  $\tau_{S/T}$  der betroffenen Singulett-/Triplet-Zustände zur natürlichen Lebensdauer  $\tau_0^{S/T}$  steht. Die Transferraten für ISC müssen für beide Richtungen getrennt betrachtet werden (Index ST = S  $\rightarrow$  T; Index TS = T  $\rightarrow$  S).

Zur experimentellen Bestimmung von  $\Phi_{PL}$  kann direkt die dynamische Definition (



Gleichung 2-5, Zeile 2) genutzt werden. Die absorbierte Intensität ist mit dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gleichung 2-1) ermittelbar:

$$\begin{aligned} I_{Abs} &= I_0(1 - 10^{-\epsilon cd}) \\ &= I_0(1 - e^{-\ln 10 \cdot \epsilon cd}) \\ &\approx I_0 \cdot \ln 10 \cdot \epsilon cd \end{aligned}$$

Die letzte Zeile ergibt sich nach Reihenentwicklung der Exponentialfunktion und Abbruch nach dem linearen Term (Gültigkeit für  $A = \epsilon cd \ll 1$ ). Die emittierte Intensität  $I_{PL}$  ist schwieriger zu bestimmen, da in den meisten spektroskopischen Aufbauten und Geräten nur ein kleiner Raumwinkelbereich vom Detektor eingesammelt wird (s. auch Kapitel „Spektroskopischer Aufbau“ im Anhang). Gewöhnlich ist die Ermittlung des Raumwinkels und der spektralen Intensitätskorrektur mit nicht geringem Aufwand verbunden. Eine einfache Methode dies zu umgehen bietet die Verwendung von Emissionsstandards mit bekannter Quantenausbeute. Dann lässt sich aus der Verhältnisbildung die gesuchte Quantenausbeute der untersuchten Substanz bestimmen:

$$\frac{\Phi_{PL,Subst}}{\Phi_{PL,Stand}} = \frac{I_{PL,Subst}}{I_{PL,Stand}} \cdot \frac{I_{0,\lambda_{ex},Stand}(1 - 10^{-A_{\lambda_{ex},Stand}})}{I_{0,\lambda_{ex},Subst}(1 - 10^{-A_{\lambda_{ex},Subst}})} \approx \frac{I_{PL,Subst}}{I_{PL,Stand}} \cdot \frac{I_{0,\lambda_{ex},Stand} \cdot A_{\lambda_{ex},Stand}}{I_{0,\lambda_{ex},Subst} \cdot A_{\lambda_{ex},Subst}}$$

Sofern nicht die Möglichkeit besteht die Intensität des Anregungslichtes zu bestimmen, muss darauf geachtet werden, dass für beide Messungen dieselbe Anregungswellenlänge  $\lambda_{ex}$  verwendet wird, damit sich die Terme der Anregungsintensität aus dem Bruch kürzen, und dass  $\Phi_{PL,Stand}$  für diese Wellenlänge spezifiziert ist (z. B. Unabhängigkeit von der Anregungswellenlänge über den Bereich der Absorptionsbande). Korrekturen, die durch Eigenabsorption o. ä. notwendig würden, sind hier nicht weiter berücksichtigt.

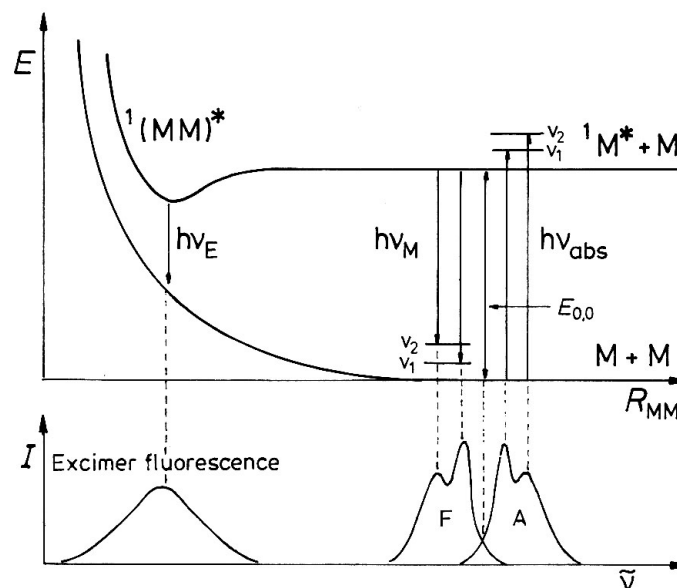
Diese und andere Methoden (z. B. mit Magnesiumoxid-Standards, Standard-Lichtstreuung in Lösungen, kalorimetrische Methoden, genaueste Bestimmung des Raumwinkels usf.) sowie experimentelle Korrekturen sind ausführlich in einem Review-Artikel von Demas und Crosby beschrieben [25]. Quantenausbeuten von einigen organischen Komponenten mit Anregungswellenlängen von etwa 250 ... 370 nm sowie weitere experimentelle Details sind in [26] gegeben.

Mit der so genannten Anregungsspektroskopie (photoluminescence excitation = PLE) lassen sich Relaxations- und Umwandlungsprozesse innerhalb eines Moleküls genauer untersuchen. Hierbei wird die Detektion der Photolumineszenz auf eine bestimmte Wellenlänge (i. d. R. Emissionsmaximum) eingestellt und die Anregungswellenlänge variiert. Der spektrale Verlauf dieser Kurve wird in den allermeisten Fällen das Verhalten des Absorptionsspektrums widerspiegeln. Sind jedoch mehrere Absorptions- und/oder Emissionsbanden vorhanden,

können auf diese Weise die zu einer Emission zugehörigen Absorptionen bestimmt und zugeordnet werden. Außerdem können IC- und ISC-Einflüsse sichtbar gemacht werden, da möglicherweise ein Zustand, der einen starken Absorptionsübergang aufweist, durch nachfolgende innere Konversion oder Spin-Umkehr nicht mehr stark zur betrachteten Lumineszenz beiträgt ( $\Rightarrow$  Verschiebung der relativen Intensitäten zweier Banden in Absorptions- und PLE-Spektrum).

### 2.1.3 Bimolekulare Prozesse (Quenching und Energietransfer)

Die bisher behandelten unimolekularen Prozesse sind nicht die einzig möglichen zur Abgabe elektronischer Anregung. In Lösungen und Feststoffen spielen Übertragungsprozesse zu benachbarten Molekülen gleicher oder anderer Spezies eine tragende Rolle. Unter „Quenching“ werden alle bimolekularen Prozesse zusammengefasst, die zu einer Löschung der Lumineszenz des betrachteten angeregten Zustandes führen. Dies ist nicht notwendigerweise gleichbedeutend mit strahlungslosen Übergängen, da als Folgeprozess Emission von anderen Energielevels oder Substanzen erfolgen kann.



**Abbildung 2-3:** Energieschema für die Bildung und Emission von Excimeren

Durch räumliche Annäherung zweier gleichartiger Moleküle, von denen eines im angeregten Zustand ist, kann sich ein (quasigebundenes) Konstrukt bilden, dessen Energie gegenüber der Summe aus den Energien der beiden getrennten Moleküle abgesenkt ist. Der nach Emission

eines niederenergetischen Photons erreichte Grundzustand ist nicht stabil, so dass wieder zwei getrennte Monomere vorliegen (s. Abbildung 2-3). Ein solches Dimer, das nur im angeregten Zustand stabil ist, wird „excited dimer“ oder kurz Excimer genannt. In strikter Äquivalenz können sich auch verschiedenartige Moleküle annähern und einen kurzlebigen Charge-Transfer-Komplex bilden. Dieser wird analog als Exciplex (excited complex) bezeichnet. Für den einmal gebildeten und noch nicht wieder in den Grundzustand zurückgekehrten Exciplex, existieren eine große Vielfalt von Zerfallprozessen, die ihrerseits stark von der Umgebung abhängen. Besonders bedeutend sind die zwei folgenden Mechanismen:

- durch Elektronentransfer können die Moleküle stabile Ionen bilden und in der Folge (z. B. in Lösung) separieren
- durch die Anwesenheit von schweren Atomen erleichtertes ISC kann der Exciplex in den Triplett-Zustand wechseln, der zumeist weniger stabil ist, so dass nach der Dissoziation von den getrennten Molekülen eine Phosphoreszenz zeigt

Von großem technischen Interesse ist die Übertragung von elektronischer Energie (s. Abschnitt 2.3: Organische Leuchtdioden). Folgeprozesse im Energie-Akzeptor-Molekül werden als „sensitiviert“ bezeichnet, wenn ein Energieübertrag von einem Donor-Molekül stattgefunden hat. Donor und Akzeptor sind meist unterschiedlichen Molekülspezies zugehörig; dies ist aber keine notwendige Bedingung. Der Übertrag kann auf verschiedene Weisen erfolgen:

- Strahlender Energietransfer

Das vom Donor emittierte Photon erzeugt beim Akzeptor einen Absorptionsübergang, weshalb beide Übergänge in Resonanz vorliegen müssen. Der Vorteil von diesem Mechanismus liegt darin begründet, dass ein derartiger Energietransfer auch über relativ große Entfernungen stattfinden kann.

- Nichtstrahlender Energietransfer – Coulomb- und Austausch-Mechanismus

Für beide Mechanismen nichtstrahlender Prozesse ist das Überlappintegral (Faltung)  $J$  von Fluoreszenz des Donors und Absorption des Akzeptors ein entscheidender Parameter:

$$J = \int_0^{\infty} \bar{I}_{Donor}(\tilde{\nu}) \cdot \bar{\epsilon}_{Akzeptor}(\tilde{\nu}) \cdot d\tilde{\nu} \quad .$$

Aus dem Wechselwirkungsintegral können zwei fundamentale Prozesse abgeleitet werden: Coulomb- und Austausch-Mechanismus.

Der Coulomb-Mechanismus wird durch die Wechselwirkung der Ladungsverteilung beider Moleküle verursacht. Je nach Symmetrie und Abstand der Ladungswolken können auch höhere Multipolmomente miteinander koppeln: Dipol-Dipol, Dipol-Quadrupol, Quadrupol-

Quadrupol usf.. Für die Übertragungsrate durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung kann folgende Abstandsabhängigkeit ermittelt werden:

$$k(\text{Coulomb}) \sim \frac{f_{\text{Donor}} f_{\text{Akzeptor}}}{R_{DA}^6 \tilde{\nu}^2} \cdot J \quad ,$$

in der Übergangsrate sind also neben Überlappintegral J, Abstand R und Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  auch die Oszillatorstärken von Donor und Akzeptor enthalten.

Dipol-Dipol-Kopplungen sind in der Literatur auch als Förster-Mechanismen, Quadrupol-Quadrupol-Kopplungen auch als Dexter-Mechanismen bekannt.

Die Austausch-Wechselwirkung ist ein rein quantenmechanischer Effekt, der auf der Ununterscheidbarkeit von Fermionen beruht. Ursache ist ein tatsächlicher Ladungsträgeraustausch (LUMO-LUMO, HOMO-HOMO oder beides gleichzeitig), wodurch angeregte Elektronen das Molekül wechseln. Für die Übertragungsrate gilt:

$$k(\text{Austausch}) \sim \exp(-2R_{DA}/L) \cdot J \quad ,$$

wobei L eine für das System typische mikroskopische Länge ist (gemittelter Orbitalradius); R, J wie oben. Im Gegensatz zur Coulomb-Wechselwirkung kann durch den Austauschprozess auch Triplett-Energie übertragen werden.

➤ Triplett-Triplett-Vernichtung

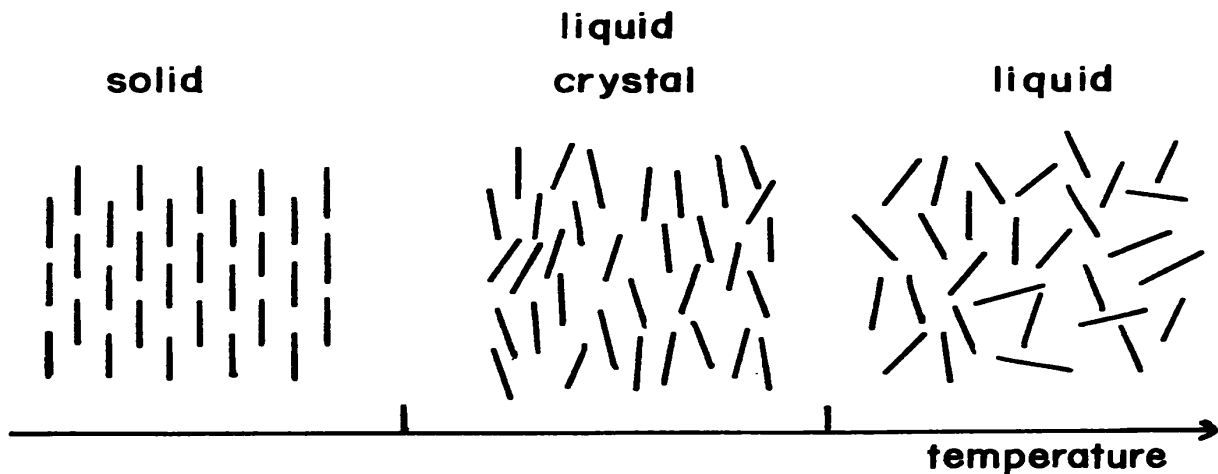
Begegnen sich zwei Moleküle im angeregten Zustand kann durch Energieübertragung ein Molekül in einen höher angeregten Zustand gelangen, während das andere in den Grundzustand zurückkehrt. Bei diesem Prozess kann sich die Spin-Multiplizität des Zustandes ändern, wodurch *beispielsweise* aus zwei Triplett-Zuständen ein höher angeregter Singulett-Zustand entstehen kann. Die nachfolgende potenzielle Fluoreszenz, wird verzögert genannt, da sie deutlich später als die reguläre Fluoreszenz eintritt.

## 2.2 Der flüssigkristalline Zustand

Der flüssigkristalline Zustand wurde zuerst in den siebziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts entdeckt [27]. Die Beobachtung erfolgte an Seifen, bei denen ab einer bestimmten Konzentration (lamellare) Strukturen auftraten, die abweichend von isotropen Lösungen Vorzugsorientierungen aufwiesen. Später wurden andere Substanzklassen entdeckt, die in Abhängigkeit von der Temperatur ähnliches Verhalten zeigten. Eine erste Klassifizierung teilt Flüssigkristalle in lyotrope (konzentrationsabhängige) und thermotrope (temperaturabhängige) Flüssigkristallbildner ein.

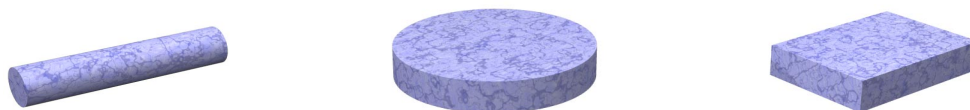
## 2.2.1 Allgemeines

Die Substanzen der vorliegenden Arbeit gehören zur Klasse der thermotropen Flüssigkristallbildner. Ursachen für diese strukturellen Eigenschaften sowie einige typische Phasen sollen kurz vorgestellt werden.



**Abbildung 2-4:** Einordnung der flüssigkristallinen Struktur zwischen Festkörper perfekter Ordnung (Kristall) und isotropen Flüssigkeiten; Phasenabfolge für Substanz mit stäbchenförmigen Molekülen

Die flüssigkristalline Struktur kann bezogen auf ihren Ordnungsgrad zwischen kristallinen Festkörpern und isotropen (also ungeordneten) Flüssigkeiten eingereiht werden (s. auch Abbildung 2-4). Aufgrund dieses „zwittrigen“ Charakters werden derartige Phasen auch als Mesophasen (zu griechisch: „mésos“ – der mittlere) bezeichnet. Die für die Ausbildung derartiger Strukturen verantwortlichen Molekülgruppen (Mesogene) zeichnen sich in der Regel durch eine stark formanisometrische Geometrie aus (Abbildung 2-5). Hierbei unterscheiden sich kalamitische (stäbchenförmige), diskotische (scheibenartig  $\Leftrightarrow$  *diskoid*) und sanidische (brettartig) Mesogene in Symmetrie und Form. Die molekulare Ursache für die Ausbildung teilgeordneter Phasen liegt in anziehenden aber nicht bindenden Wechselwirkungen wie Van-der-Waals (Dipol – induzierter Dipol) und Wasserstoffbrücken.



**Abbildung 2-5:** Typische Molekülgeometrien von Mesogenen: stäbchen-, scheiben- und brettförmig (Kalamiten, Diskoten und Saniden)

Das einfachste Beispiel für die Struktur einer Mesophase – oder auch LC-Phase (von „Liquid Crystal“) – ist in Abbildung 2-4 (mitte) dargestellt. Die Längsachse der schematisch skizzierten Kalamiten passt sich einer Vorzugsorientierung (Direktor  $n$ ) an. Dies ist die nematische Phase. Bei nematischen Phasen von Diskoten oder Saniden orientiert sich äquivalent die Molekül-Flächennormale an einer Vorzugsrichtung. Damit ist allerdings nur ein Beispiel aus einer Vielzahl von möglichen Anordnungen erwähnt. Weitere prominente Beispiele sind:

- Smektisch A/C (SmA/SmC): Anordnung von Kalamiten in zweidimensionalen Schichten (Index A: Direktor ist parallel zur Schichtnormalen, Index C: Direktor und Schichtnormale bilden Winkel zw.  $0^\circ$  und  $90^\circ$ )
- Cholesterisch: die Moleküle bilden nematische Schichten aus, wobei der Direktor koplanar zur nematischen Schicht liegt und von Schicht zu Schicht um einen definierten Winkelbetrag seine Richtung ändert. Die resultierende „Direktorschraube“ im Raum kann zur Selektivreflektion von zirkularpolarisiertem Licht gleicher Drehrichtung führen.

Mit steigender Temperatur kann ein thermotroper Flüssigkristall beginnend mit dem kristallinen Zustand mehrere Mesophasen durchlaufen, bis die isotrope Schmelze erreicht ist. Die Umwandlung zwischen Phasen mit verschiedenem Ordnungsgrad ist ein Übergang (in der Regel) erster Ordnung und kann kalorimetrisch bestimmt werden.

Moleküle in der Mesophase orientieren sich nicht nur gemäß einer (verglichen mit kristalliner Struktur) reduzierten Ordnung, sondern können auch Bewegungsfreiheitsgrade, die zwischen Kristall und Flüssigkeit liegen, einnehmen. Während im Kristall nur kollektive Schwingungen (Phononen) und keine Translationen erlaubt sind, können die Bausteine der flüssigkristallinen Phase noch Rotationen um bestimmte Achsen, in vielen Fällen auch Diffusion durch das Volumenmaterial ausführen. Im Vergleich dazu sind in isotropen Flüssigkeiten Rotationen um beliebige Molekülachsen, Diffusion und sogar Konvektionsströmungen erlaubt. Zur Entwicklung von molekularen Modellen, die optische und elektrische Eigenschaften derartiger Materialien beschreiben, ist die Berücksichtigung der intrinsischen dynamischen Prozesse essentiell.

Die Charakterisierung von Mesophasen erfolgt über Röntgenstreuung, dielektrische Relaxationsspektroskopie, Kalorimetrie und die Analyse von Texturen. Letzteres nutzt die doppelbrechenden Eigenschaften der anisotropen Materialien aus, indem unter einem Polarisationsmikroskop die isotrope Schmelze langsam in die LC-Phase abgekühlt wird. Das Wachstum von flüssigkristallinen, doppelbrechenden Bereichen liefert ein für die innere Symmetrie charakteristisches Muster, die so genannte Textur.

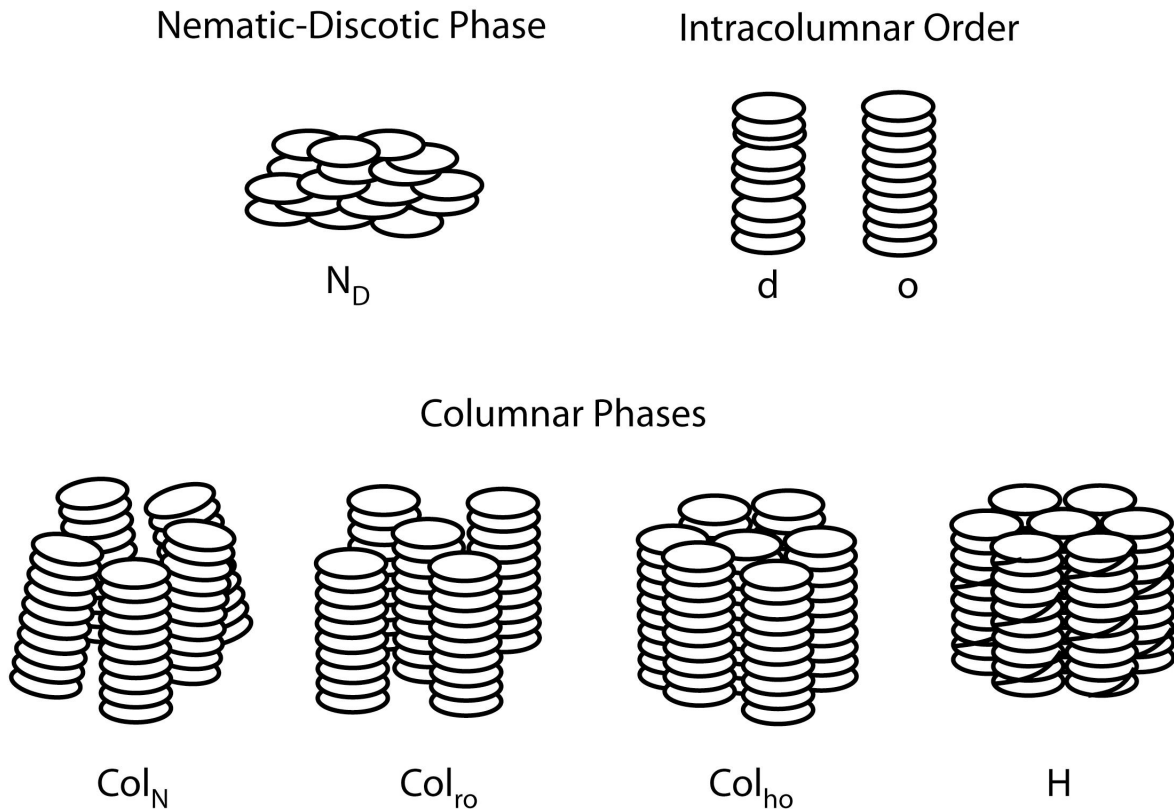
## 2.2.2 Diskotische Flüssigkristalle

Ausgebildete Phasen, Dynamik, elektronische sowie elektrische Eigenschaften von diskotischen Flüssigkristallen sollen detaillierter erläutert werden, da die realisierten Hybridsysteme nur mit derartigen Substanzen gebildet wurden.

### 2.2.2.1 Strukturen

In Abbildung 2-6 sind die Strukturen der wichtigsten auftretenden Phasen gezeigt. Oben links ist die bereits beschriebene nematische Phase dargestellt. Diskotische Mesogene zeigen oft eine starke Tendenz zur Ausbildung kolumnarer Phasen, die durch die Übereinanderstapelung der einzelnen Scheibchen entstehen. Kolumnare Phasen werden nach zwei Kriterien klassifiziert. Das erste Kriterium beschreibt die Abstandsverteilung der Moleküle innerhalb einer Kolumne (intrakolumnare Verteilung). Bei starker Abstandsvariation wird die Anordnung als ungeordnet (disordered, Index  $d$ ), bei hohem Ordnungsgrad als geordnet (ordered, Index  $o$ ) bezeichnet. Das zweite Kriterium beschäftigt sich mit der Anordnung der Spalten untereinander (interkolumnare Verteilung).

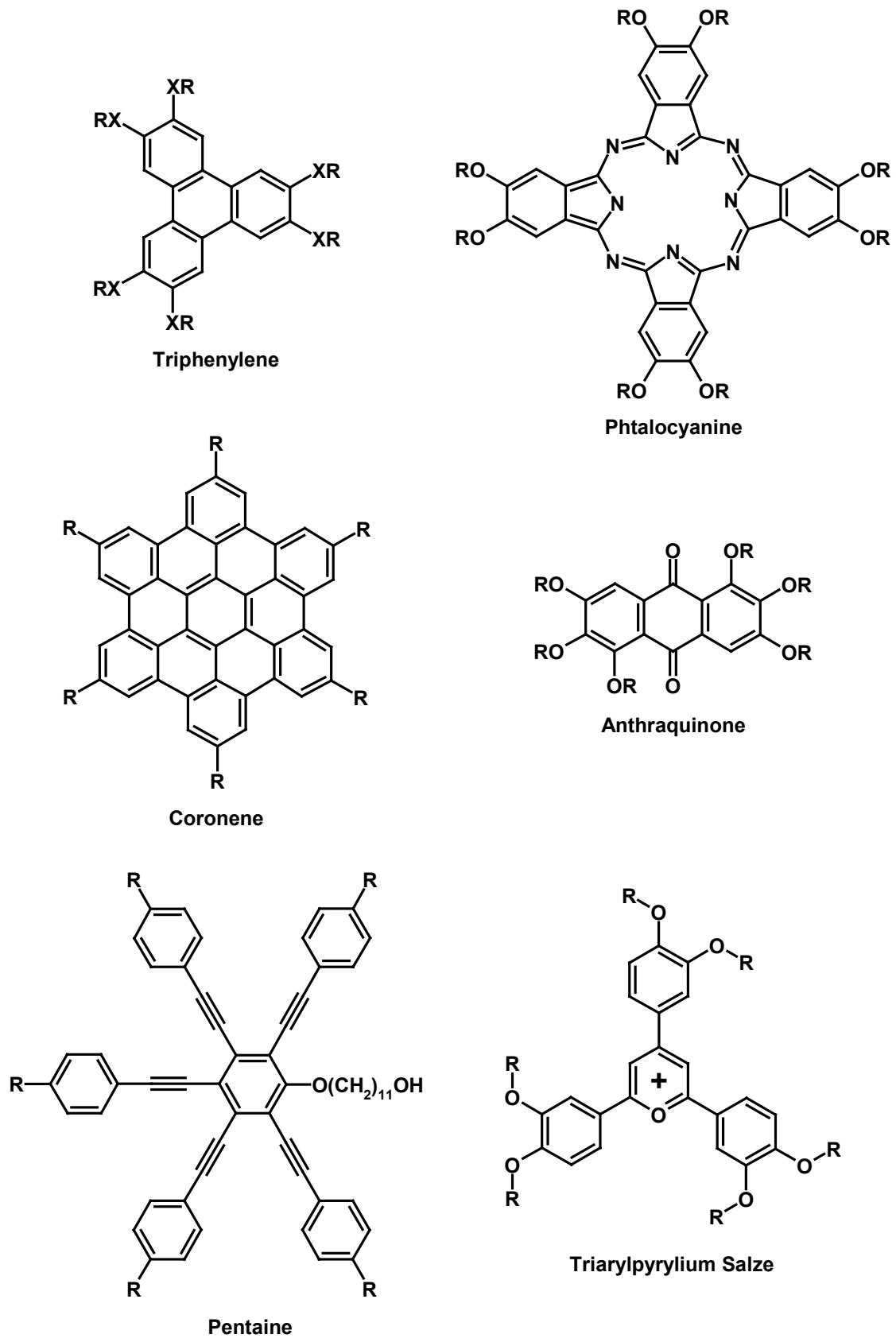
In der unteren Reihe von Abbildung 2-6 sind verschiedene kolumnare Phasen dargestellt. Von links nach rechts: kolumnar nematisch ( $Col_N$  –Kolumnenachse orientiert sich an einem Direktor), kolumnar rechteckig geordnet ( $Col_{ro}$ ), kolumnar hexagonal geordnet ( $Col_{ho}$ ) und helikal (H). Bei den drei zuletzt genannten ordnen sich die parallelen Spalten auf einem zweidimensionalen Gitter an. Die Symmetrie wird durch die entsprechenden Indizes ( $r$  = rechteckig,  $h$  = hexagonal) angezeigt. In der helikalen Phase sind die Moleküle innerhalb eines Stapels regelmäßig gegeneinander verdreht, so dass eine Schraubensymmetrie entsteht, während die Spalten selbst auf einem hexagonalen Gitter Platz nehmen. Aufgrund dieser starren Anordnung (keine Rotationsfreiheitsgrade) entsteht eine dreidimensionale Positionsordnung (Korrelation der Spalten untereinander).



**Abbildung 2-6:** Schematische Darstellung von verschiedenen flüssigkristallinen Strukturen diskotischer Mesogene

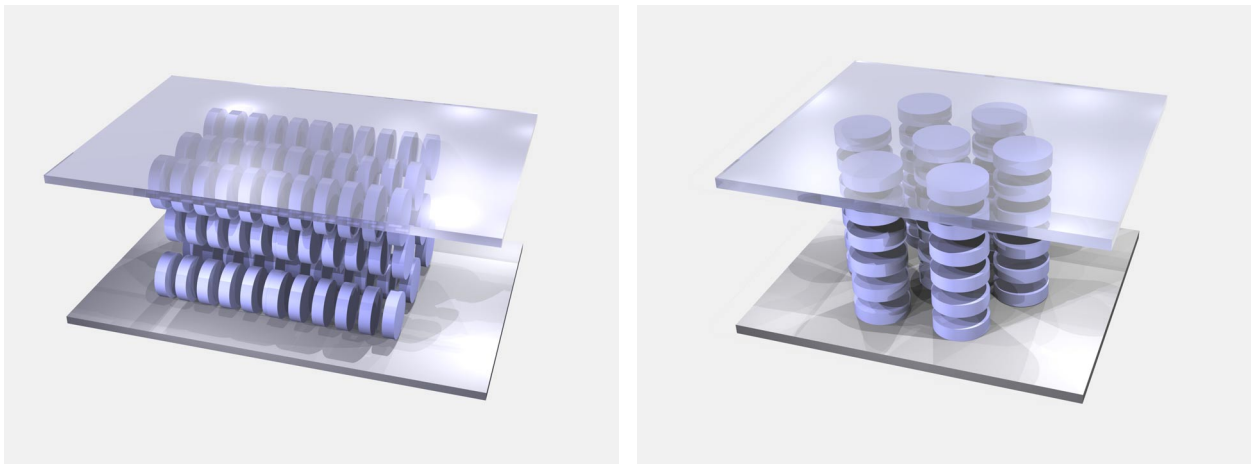
Typische Mesogene zeichnen sich neben ihrer anisotropen Form durch eine weitere Gemeinsamkeit aus: sie bestehen in der Regel aus einem starren Kern (verantwortlich für die anisometrischen Wechselwirkungen) und flexiblen Seitenketten. In Abbildung 2-7 sind einige der am häufigsten untersuchten diskotischen Mesogene dargestellt. In den meisten Fällen wird der planare Kern durch Ringe mit  $\pi$ -Bindungen realisiert. Moleküle mit großen delokalisierten  $\pi$ -Elektronen-Systemen sind aufgrund ihrer Eigenschaften (optische Übergänge, leicht reduzierbar oder oxidierbar) interessant für optoelektronische Anwendungen (s. z. B. [28-31]), da derartige Substanzen in der Regel elektronische Übergänge im sichtbaren Bereich und durch geringe Redox-Potenziale Ladungstransport aufweisen. Im Fall von diskotischen Flüssigkristallen paart sich diese an und für sich bereits günstige Eigenschaft mit der besonderen Anordnung in kolumnaren Phasen.





**Abbildung 2-7:** Chemische Strukturen einiger ausgewählter diskotischer Mesogene; X = S, O; R = Alkylrest variabler Länge

Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -Elektronen benachbarter Moleküle innerhalb einer Kolumne und die Ausbildung von Kolumnen bedingen sich gegenseitig. Da der intrakolumnare Abstand deutlich kleiner als der interkolumnare Abstand ist, führt diese Anordnung zu einem stark eindimensionalen Charakter für die Ausbildung von kollektiven elektronischen Zuständen [32-35], Energietransfer [36-40] oder Ladungstransport [41-51]. Gerade letzteres prädestiniert diskotische Flüssigkristalle für Anwendungen im optoelektronischen Bereich (z. B. für organische Leuchtdioden [42, 44-45, 48, 52,53], in organischen Feldeffekttransistoren [54], als Gassensor [48, 55] oder für die Xerographie [41]).



**Abbildung 2-8:** links - auf der Substratoberfläche liegende Kolumnen, rechts - homöotrope Orientierung

Derartige Anwendungen erfordern die Möglichkeit eine homogene Orientierung der LC-Struktur zu erreichen. Dafür existieren verschiedene Ansätze. Der Diskot kann auf einem vororientiertem Substrat (z. B. geriebenes Polyamid, „aufgestrichenes“ Teflon oder ein photoorientiertes Azo-Polymer [56-57]) als Film präpariert und durch anschließendes Erhitzen in die Mesophase lateral homogen ausgerichtet werden [54, 58-59]; mit der Langmuir-Blodgett-Technik, wobei die Vororientierung durch Kompression eines monomolekularen Films auf einer Wasseroberfläche entsteht, in die das Substrat eintaucht [60] (erreichte Orientierung: je nach  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung d. Diskoten entweder „Edge-on“ Abbildung 2-8 links oder „Face-on“ Abbildung 2-8 rechts); durch Erhitzen eines Filmes bis an die Isotropisierungstemperatur, womit ein „Umklappprozess“ eingeleitet wird, so dass sich die Kolumnen senkrecht auf die Substrat-Oberfläche stellen [61] ( $\Leftrightarrow$  homöotrope Orientierung; s. Abbildung 2-8); mit Magnetfeldern, die eine Orientierung der Diskoten senkrecht zu den Feldlinien hervorrufen [62-63].

### 2.2.2.2 Optische und elektronische Eigenschaften

Ausgangspunkt der folgenden Beschreibungen ist das freie Molekül, wie es in Lösungen vermessen werden kann. Je nach Natur und Symmetrie des Diskoten existieren entartete elektronisch angeregte Zustände. Das Übergangsdipolmoment (s. Gleichung 2-2) ist koplanar zur Molekülebene. HOMO-LUMO-Übergangsenergien liegen im Bereich von etwa 2,5 eV (entspr. ca. 500 nm; z. B. Phtalocyanine) bis etwa 4 eV (entspr. ca. 310 nm, z. B. Triphenylene). Bei Erhöhung der Konzentration einer Lösung bilden sich oft aufgrund der attraktiven Wechselwirkungen kolumnare Aggregate [35, 38, 64], die mit Neutronenstreuexperimenten nachweisbar sind. Bereits durch diese Aggregatbildung ändern sich die optischen Eigenschaften der untersuchten Substanz (Verschiebungen in Wellenlagen und Intensitäten).

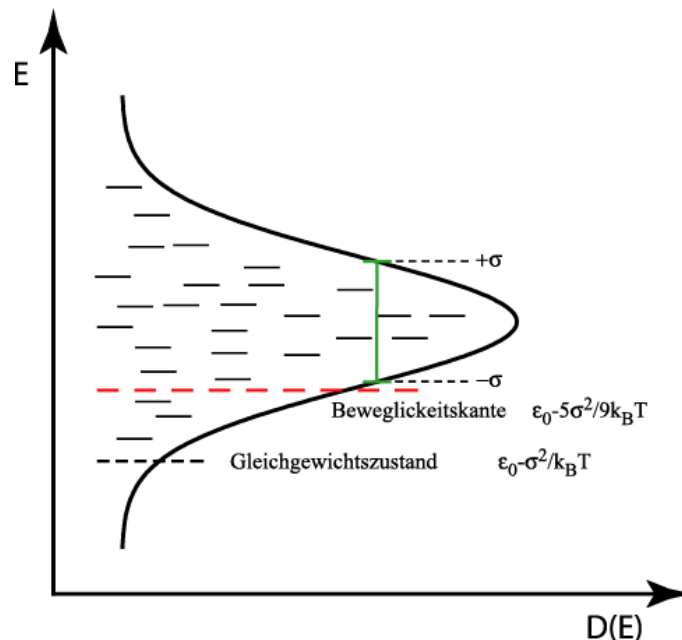
Im flüssigkristallinen Zustand spielt nicht allein die Tatsache, dass die Moleküle in Kolumnen angeordnet sind, eine Rolle, sondern gerade der Grad der Ordnung sowie die Eigenrotationen der Moleküle beeinflussen optische Übergänge und die ausgebildeten elektronischen Zustände nachhaltig. Im elektronischen Grundzustand sind die Wellenfunktionen wie in Lösung auf das einzelne Molekül reduziert. Angeregte Zustände besitzen aufgrund des stärker antibindenden Charakters eine größere Ausdehnung und erfahren deshalb eine stärkere Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen. Daher ist die räumliche Ausdehnung von höher angeregten Zuständen bis über etwa 40 Moleküle innerhalb einer Kolumne „verschmiert“ [32-33].

Der Einfluss des Ordnungsgrades auf Absorptionseigenschaften variiert je nach Entartungsgrad des betrachteten Übergangs. Für entartete Übergänge sind weder die Positionsunordnung (Abstandsverteilung innerhalb einer Kolumne) noch die Orientierungsunordnung (relative „Verdrillung“ benachbarter Diskoten) einflussreiche Parameter. Dagegen spielt die Kolumnenlänge ( $\Rightarrow$  Anzahl wechselwirkender Mesogene) für Absorptionsvorgänge eine tragende Rolle. Erst ab einer Kolumnenlänge von etwa 60 bis 80 Mesogenen ist ein weiterer Einfluss auf höhere Absorptionen nicht mehr gegeben [32-33]. Nicht entartete Übergänge sind sowohl von der Kolumnenlänge als auch von der Orientierungsunordnung stark abhängig. Letztere (willkürliche relative Verdrehung) ist immer dann gegeben, wenn die Moleküle in der Mesophase Rotationsfreiheitsgrade besitzen.

Für Emissionen gilt im Wesentlichen dasselbe. Da allerdings die elektronische Energie nach Anregung in den ersten elektronisch angeregten Zustand relaxiert und dieser meist nicht über mehrere Moleküle ausgedehnt ist, ist die Abhängigkeit von der Anzahl der angeordneten Mesogene eingeschränkt. Bereits ab einer Aggregatgröße von vier Molekülen ändern sich simulierte Emissionsspektren nicht weiter [33-34]. Eine leichte Rotverschiebung zu kleineren

Energien bezogen auf die Emission von freien Molekülen kann damit entweder über den Beitrag der Orientierungsunordnung oder über die Bildung von schwach gebundenen Excimeren [32] interpretiert werden.

In Abbildung 2-9 ist die energetische Verteilung der Zustandsdichte (density of states  $\equiv$  DOS) eines elektronischen Zustandes dargestellt. Da jedes Molekül einer etwas anderen Umgebung ausgesetzt ist, ändern sich die absoluten Energielagen der Zustände von Mesogen zu Mesogen. Als einfachstes Modell wird eine Gaußartige Verteilung angenommen. Dies gilt im Prinzip für jeden möglichen elektronischen Zustand; auch die stärker delokalisierten Zustände nehmen eine unterschiedliche Umgebung wahr. Daher relaxiert eine elektronische Anregung zunächst zu benachbarten Sites, deren Energie des gleichen angeregten Zustandes niedriger liegt, bevor eine strahlungslose Relaxation in tiefere Zustände erfolgt. Herauszugreifen sind zwei besondere Energielagen: die Beweglichkeitskante und der Gleichgewichtszustand, deren Position sich unterhalb der „mittleren“ Energie  $\epsilon_0$  befindet und von der Temperatur abhängt (s. Abbildung 2-9). Der Gleichgewichtszustand ist für optische Emissionen entscheidend, während die Beweglichkeitskante bei der Übertragung von Ladungsträgern eine zentrale Rolle spielt (s. Abschnitt 2.2.2.3).



**Abbildung 2-9:** Schematische Darstellung der Zustandsdichte in einem organischen Flüssigkristall mit Gaußförmiger Verteilung

Die Ausbildung von Kolumnen beeinflusst nicht nur die Symmetrie und Ausdehnung der elektronischen Zustände, sondern sie führt auch zu einem quasieindimensionalen Energie-

transfer. Direkt nach elektronischer Anregung beschreibt die Kombination aus angeregtem Elektron im LUMO und fehlender Besetzung im HOMO ein auf das einzelne Molekül beschränkte und stark gebundene Elektron-Loch-Paar (Frenkel-Exziton). Durch Überlagerung mit den LUMOs benachbarter Mesogene kann eine räumliche Separation („virtuelle Aufspaltung“) erfolgen [48]. Ein derart gebildetes Exziton kann als Ganzes innerhalb kurzer Zeit entlang einer Kolumne wandern (Sprungzeiten zwischen benachbarten „Sites“  $\sim 1$  ps [37]), wobei die räumliche Trennung aber nicht notwendig erhalten bleiben muss. Ursachen für den hauptsächlich eindimensional ablaufenden Energietransfer sind Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen der Moleküle innerhalb einer Kolumne [48]. Dies ist ein Analogon zu Dexters Theorie von sensitivierter Lumineszenz [65]. Der Übertragungsmechanismus gilt ebenso für Singulett-Exzitonen [37-38, 66] wie für Triplett-Exzitonen [39, 67]. Ein derartiger Transfer von Exzitonen ist immer solange gegeben, bis entweder die Energie strahlend oder nichtstrahlend abgegeben oder eine energetisch Senke (Falle), verursacht durch strukturelle Defekte oder chemische Verunreinigungen, erreicht wird.

Für eine gegebene Substanz ist auch die Lumineszenz-Intensität eine Funktion der molekularen Ordnung [35, 38, 40, 64, 66] und damit von der Temperatur abhängig. Hierbei kann allgemeingültig nur die Abnahme der Fluoreszenz-Lebensdauer aufgrund (im Vergleich zur Lösung) zusätzlicher Zerfallskanäle herausgegriffen werden. Die Intensität von Emissionen sinkt in der Regel beim Übergang von der kristallinen Phase in die LC-Phase.

Der Einfluss der Alkylketten in den Seitengruppen auf optoelektronische Eigenschaften kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden, da die entsprechenden Übergänge auf den Kern mit den delokalisierten  $\pi$ -Elektronen eingeschränkt sind. Eine der wenigen Ausnahmen ist in [64] diskutiert. In diesem Fall koppeln die elektronischen Übergänge an die vibronischen Zustände der Seitengruppen.

### 2.2.2.3 Ladungsträger

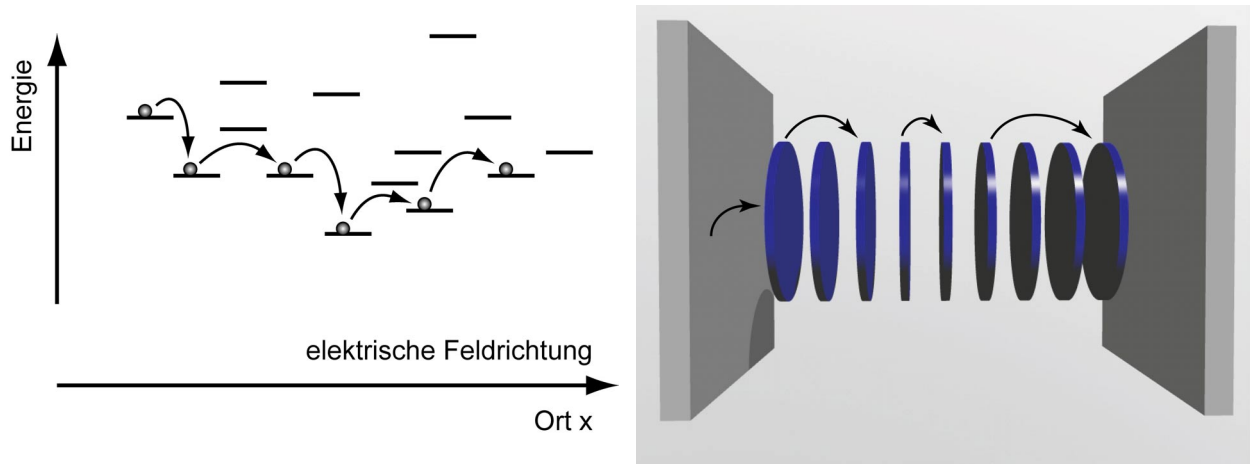
Im Gegensatz zu kristallinen anorganischen Halbleitern oder Metallen, wo elektrische und optische Eigenschaften durch dieselben über den Kristall delokalisierten Elektronen-Wellenfunktionen hervorgerufen werden, unterscheiden sich die Verhältnisse bei organischen Flüssigkristallen mit (mehr oder weniger) lokalisierten Wellenfunktionen beträchtlich. Während ein Exziton das Potenzial, das durch die umgebenden Moleküle hervorgerufen wird, nur relativ schwach wahrnimmt (starke Abschirmung durch die Hüllenelektronen der Nachbarmoleküle), bewirkt eine Ionisation respektive die Einbringung von Ladung eine völlig andere Situation. Das ausgebildete Coulomb-Potenzial verursacht eine Polarisation in, und damit eine

attraktive Wechselwirkung mit den umgebenden Molekülen. Da fehlende Elektronen im HOMO ( $\equiv$  Löcher) eine positive Ladung bewirken ist die attraktive Wechselwirkung zu den Hüllenelektronen der Nachbarmesogene deutlich stärker ausgeprägt, als die Entsprechung bei negativer Ladung (Elektronen im LUMO  $\Leftrightarrow$  abgeschirmtes Potenzial) [48]. Dies ist die Ursache für die bei fast allen organischen Substanzen bevorzugt auftretende Lochleitung von Ladungsträgern.

Für eine vollständige Charakterisierung der Leitungseigenschaften einer Substanz ist nicht nur die Tatsache, dass Strom transportiert wird, bedeutend, sondern gerade die Beweglichkeit, d. h. die Dynamik, mit der die Ladungsträger auf ein äußeres Feld reagieren können, entscheidet über die potenziellen Anwendungsmöglichkeiten. Die kolumnare Anordnung bewirkt eine für organische Substanzen außergewöhnlich hohe Ladungsträgerbeweglichkeit von etwa  $10^{-4} \dots 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  entlang der Kolumnen. Herkömmliche photoleitende Polymere, wie sie z. B. in Fotokopierern eingesetzt werden zeigen Beweglichkeiten im Bereich von etwa  $10^{-6} \dots 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Weiterhin muss die Natur des Ladungstransfers bestimmt werden. Während bei anorganischen Halbleitern die Existenz von elektronischen Bändern vorausgesetzt werden kann in denen sich Ladungsträger unter bestimmten Bedingungen sogar ballistisch ausbreiten können, gilt für organische Flüssigkristalle unter allgemeiner Anerkennung die Theorie des Hopping-Transports [42, 47-48, 50-51]. Die zur Leitung beitragenden Zustände sind lokalisiert und voneinander getrennt. Fortpflanzung von Ladung geschieht durch Sprünge (Hopping) in energetisch und räumlich erreichbare Zustände (s. auch Abbildung 2-10).

Die theoretische Ableitung der Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit bei geringen Feldstärken in eindimensionalen Molekulardrähten durch Baranovskii et. al. liefert ein erstaunliches Ergebnis [50-51]. Die absolute Größe der Beweglichkeit wird nicht nur von der Dimensionalität sondern auch wesentlich von der Kolumnenlänge bestimmt. Als Erklärung dient die Tatsache, dass sich mit sinkender Länge die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung von Elektronenfallen für den Ladungstransport minimiert.

Die Fortpflanzung von Ladungsträgern durch eine aus diskotischen Mesogenen bestehende Substanz ist in Abbildung 2-10 schematisch dargestellt. Für tiefe Temperaturen ist die Berücksichtigung von „variable range hopping“ (VRH) essentiell. Dies ist im rechten Teil der Abbildung schematisch dargestellt.



**Abbildung 2-10:** Schematische Darstellung des Hopping-Transports von Ladungsträgern; links: involvierte elektronische Zustände (Sites), rechts: Ladungstransport entlang einer Kolumne zwischen zwei Elektroden

Die im linken Teil von Abbildung 2-10 dargestellten zum Ladungstransport beitragenden elektronischen Zustände liegen ausnahmslos in der Nähe der Beweglichkeitskante  $\epsilon_t$  (s. Abbildung 2-9). Injizierte Ladungsträger relaxieren innerhalb der Zustandsdichte (DOS) bis sie in diesen energetischen Bereich gelangen. Je schmaler die DOS ist, desto näher liegt  $\epsilon_t$  an  $\epsilon_0$ . Daher ist die Ladungsträgerbeweglichkeit umso größer, je höher der strukturelle Ordnungsgrad einer Substanz ist.

Trotz der relativ hohen Energielücke, welche die meisten organischen Flüssigkristalle zeigen, werden viele Diskoten aufgrund ihrer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit zur Klasse der organischen Halbleiter gezählt.

### 2.2.3 Polymer Dispersed Liquid Crystals (PDLCs)

Anwendungen im optoelektronischen Bereich (z. B. in der Display-Technik, Sensorik oder Detektion) erfordern die Optimierung der Systemeigenschaften der verwendeten Komponenten. Ein Weg, um strukturelle und damit optische/elektrische Eigenschaften gezielt zu beeinflussen, unter Gewährleistung guter mechanischer Verarbeitbarkeit, ist die Dispersion in einer Polymermatrix. Hierbei wird eine Feststofflösung aus der aktiven Substanz und einem Wirtspolymer hergestellt. Die darauf folgende Behandlung hängt davon ab, ob beide Komponenten beim gegebenen Verhältnis miteinander mischbar sind oder nicht. Mischbarkeit liegt immer

dann vor, wenn sich die freie Gibbsche Energie durch die Mischung reduziert ( $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ ). Die Änderung der freien Gibbschen Energie ist mit Gleichung 2-6 gegeben.

**Gleichung 2-6: Zusammensetzung der freien Mischungsenergie**

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{mix}} &= G_{AB} - (G_A + G_B) \\ &= -T\Delta S_t + \Delta G_{\text{loc}}\end{aligned}$$

Die untere Zeile in Gleichung 2-6 erwächst aus dem Flory-Huggins-Formalismus [68] und setzt sich aus der entropischen Änderung durch die translatorische Bewegung der Molekülschwerpunkte  $\Delta S_t$  und der Änderung der freien Energie durch lokale Wechselwirkungen  $\Delta G_{\text{loc}}$  zusammen. Aus der „Mean-Field“-Theorie kann dann folgender endgültiger Ausdruck abgeleitet werden:

**Gleichung 2-7: Freie Mischungsenergie nach Flory und Huggins**

$$\Delta G_{\text{mix}} = \tilde{R}TV \left( \frac{\phi_A}{\tilde{v}_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{\tilde{v}_B} \ln \phi_B + \frac{\chi}{\tilde{v}_C} \phi_A \phi_B \right),$$

hierbei sind die  $\phi_{A/B}$  die Volumenbruchteile der Komponenten A und B,  $\tilde{v}_{A/B}$  die molaren Volumina und der  $\chi$ -Parameter eine dimensionslose Größe, der die Kontaktenergien berücksichtigt.

Setzt nun Entmischung ein, kann dies auf unterschiedliche Weise geschehen – entweder durch spinodale Entmischung, wodurch interpenetrierende Strukturen mit charakteristischem Erscheinungsbild entstehen, oder durch Nukleation, was zu tropfenartigen Gebilden führt. Krümmung und Geometrie der Grenzflächen richten sich nach den Grenzflächenenergien und den inneren Strukturen der beteiligten Komponenten. Die Dynamik der Entmischungsvorgänge soll hier nicht diskutiert werden.

Im Fall von polymerdispertierten Systemen mit organischen Flüssigkristallen ist eine Phasenseparation sogar beabsichtigt. Diese wird dadurch realisiert, dass eine Feststofflösung im thermodynamischen Ungleichgewicht (hergestellt z. B. durch Spincoating einer binären Lösung) über die Erweichungstemperatur des Wirtspolymers erhitzt wird. Diffusion und Nukleation führen dann zu einer homogenen Verteilung von Tröpfchen flüssigkristalliner Substanz in der Matrix. Der Einfluss der entstandenen Grenzflächen konkurriert mit der durch die LC-Phase hervorgerufenen Anisotropie, weswegen hier auch Confinement- (Begrenzungs-) Effekte zum Tragen kommen, die die tatsächlich ausgebildeten Strukturen beeinflussen.

Der Nutzen eines PDLC-Systems liegt in zweierlei Effekten. Zum einen gewährleisten die Confinement-Effekte einen Einfluss auf, und damit eine Steuermöglichkeit für optische Übergänge, zum anderen können über den Entmischungsgrad elektrische Leitfähigkeit und La-



dungsträgerbeweglichkeit eingestellt werden. Weiterhin bietet die im wesentlichen durch die Matrix bestimmte mechanische Stabilität Möglichkeiten zur Filmpräparation, die bei der reinen Substanz nicht gegeben sind.

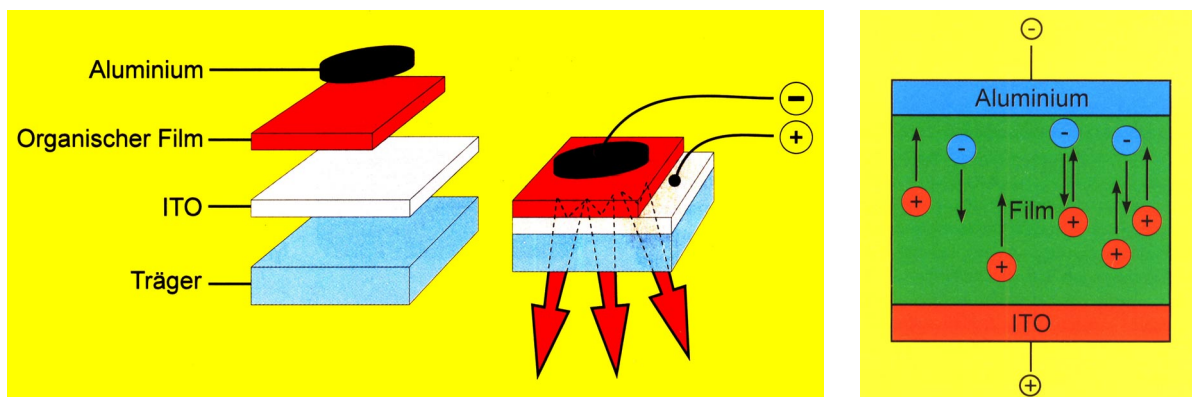
Bereits in den siebziger Jahren fanden Experimente zur Bestimmung des Einflusses einer PMMA (Polymethylmethacrylat)-Matrix auf die Phosphoreszenz-Lebensdauern von aromatischen Substanzen (u. a. Triphenylen) statt [69-70]. Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit der elektrischen Schaltung von Transparenz (Beeinflussung von Streuung an den Mikrotropfen durch molekulare Ausrichtung), mit dem Einschreiben von holographischen Gittern (optische Speicherung durch Ausbildung eines Brechungsindexgitters) [71] und mit der Loch(photo)leitung [72-75].

## 2.3 Organische Leuchtdioden

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit dem Aufbau und der Funktionsweise von organischen Leuchtdioden (Organic Light Emitting Devices = OLEDs).

### 2.3.1 Aufbau

Üblicherweise besteht eine OLED aus einem festen mit ITO (Indiumzinnoxid) als transparenter Elektrode beschichtetem Substrat (z. B. Glas), dem optisch/elektrisch aktivem Material und einer durch Bedampfung platzierten metallischen Elektrode (z. B. Aluminium, Gold, Kalzium). Diese Anordnung ist schematisch in Abbildung 2-11 dargestellt.



**Abbildung 2-11:** Aufbau (links) und Funktionsprinzip (rechts) einer organischen Leuchtdiode

Der hier gezeigte Aufbau spiegelt die einfachste Realisierung mit nur einer organischen Schicht wider. Zur Verbesserung der „Device-Effizienz“ (Lichtintensität, Einsatzfeldstärke, Quantenausbeute) sind Mehrschicht-OLEDs realisiert und charakterisiert worden [44, 52], wobei sich die Schichten nach ihrer Funktionalität unterscheiden (Lochleitungs-, Rekombinations- und Elektronleitungsschichten). Andere Ansätze verfolgen die Einmischung von emittierenden Spezies als Gast in eine ladungstransportierende Wirtsschicht [76-77]. Auch die Zusammensetzung der Metallelektrode spielt eine wichtige Rolle [78, 81]. Für die Anwendung von OLEDs als Emitter in Bildschirmanzeigen ist eine unabhängige Ansteuerung der Primärfarben rot, grün, blau notwendig, um alle Mischfarben sowie weiß entstehen zu lassen. Eine potenzielle Realisierung ist in [79] gegeben. Drei voneinander getrennte OLEDs, die für sich genommen transparent sind und in den Grundfarben rot, grün, blau emittieren, sind übereinander gestapelt und separat ansteuerbar. Einen weiteren Ansatz für die Fabrikation von farbigen Displays bietet die selektive Vakuumabscheidung von RGB-Emittern [80].

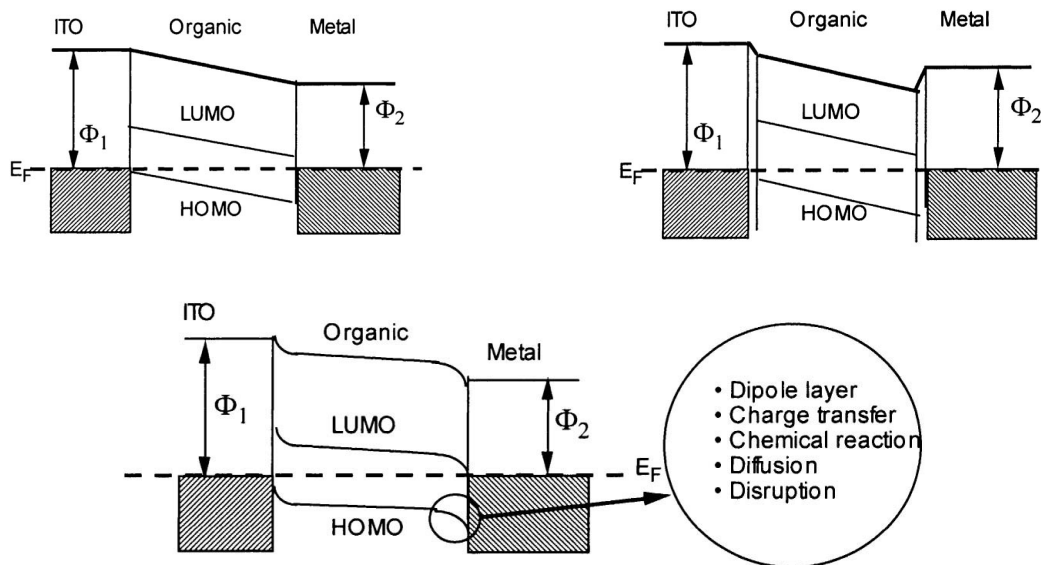
Im rechten Teil von Abbildung 2-11 ist das Funktionsprinzip einer Einschicht-OLED gezeigt. Die wesentlichen beteiligten Prozesse sind die Ladungsträgerinjektion, der Transport durch die organische Schicht und die Rekombination gegensätzlicher Ladungsträger. Diese Prozesse werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

### 2.3.2 Ladungsträgerinjektion und Transport

Zur Betrachtung von Ladungstransportphänomenen sind die Kenntnisse der energetischen Verhältnisse der Elektrodenmaterialien (ITO, Alu) und der eingesetzten Substanzen sowie die Analyse der an den Grenzflächen auftretenden Reaktionen wichtige Voraussetzungen.

Aufgrund ihrer chemischen Natur bilden die Hüllenelektronen jeder organischen Substanz charakteristische Lagen ihrer Energieniveaus aus. Die wichtigsten elektronischen Zustände für Ladungstransport und optische Eigenschaften sind dabei der höchste besetzte (HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital) und der tiefste unbesetzte Zustand (LUMO = Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Demgegenüber liegen die Fermi-Niveaus der metallischen Elektroden. Das Fermi-Niveau kennzeichnet diejenige Energie bis zu welcher die Zustände der Elektronen im Leitungsband besetzt sind. Nur Elektronen deren Energie in der Nähe des Fermi-Levels liegt, können – da alle tieferen Zustände besetzt sind – für den Stromtransport und Ladungsträgerinjektion genutzt werden. Für die Injektion von Ladungsträgern in den organischen Film ist die relative Lage des Fermi-Levels der Anode und dem HOMO der organi-

schen Substanz einerseits und des Fermi-Niveaus der Kathode und dem LUMO des organischen Materials andererseits entscheidend.

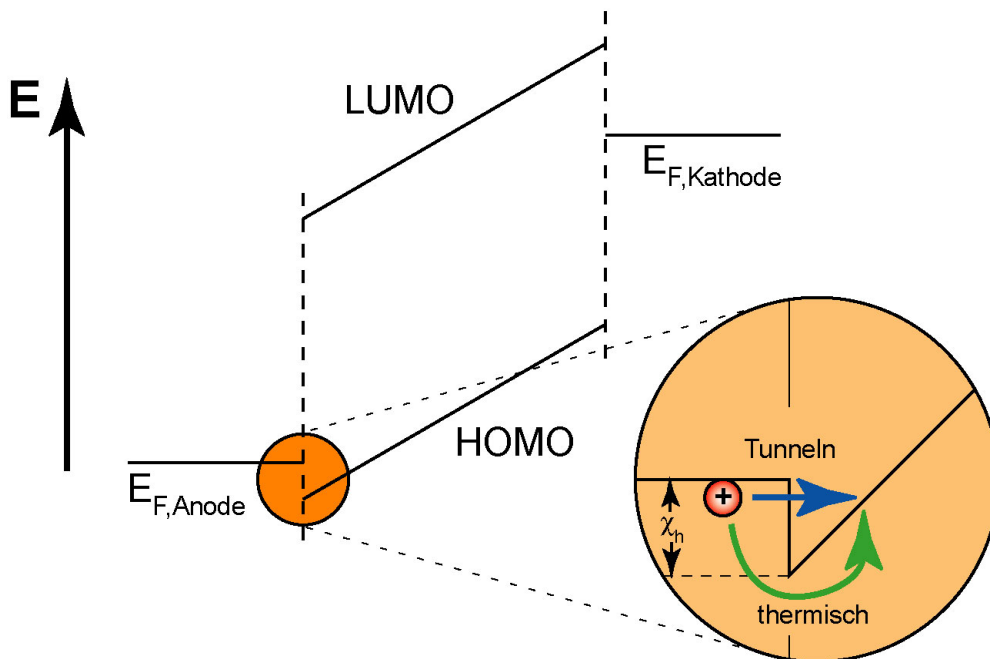


**Abbildung 2-12** [81]: *Unterschiedliche Modelle der Energie-Level-Anpassung: oben links - Vakuum-Level-Anpassung; oben rechts - Grenzflächen-Dipol-Modell; unten - Band-Beugungs-Modell*

Zur Beschreibung des Systems aus zwei Elektroden und einer organischen Schicht existieren verschiedene Modelle (Abbildung 2-12). Das einfachste Modell besteht in der Vakuum-Level-Anpassung (s. Abb. oben links). Im Wesentlichen begründet sich dieses Modell auf zwei Voraussetzungen: i) die potenzielle Energie des Vakuums ist für alle Substanzen gleich und willkürlich als Bezugspunkt  $E = 0$  zu setzen. ii) die Fermi-Energie der beiden Metallelektroden gleichen sich über die organische Schicht hinweg auf das gleiche Niveau an. Aus diesen beiden Forderungen resultiert die scheinbare „Verspannung“ des Vakuumlevels (oberste Linie in Abbildung 2-12 oben links). In den beiden anderen Teilen der Abbildung ist der Übergang zwischen den Elektroden und dem organischen Material anders gestaltet. Das Grenzflächen-Dipol-Modell (oben rechts) berücksichtigt die eventuell durch Elektronen-Transfer entstandene Dipolschicht zwischen Metall und organischer Substanz und das „Band-Beugungs-Modell“ bindet eine Vielzahl von energiebeeinflussenden Prozessen mit ein (Dipol-Schicht, Charge-Transfer, chemische Reaktion zw. Substanz und Metall, Diffusion von Metall-Atomen in das organische Material und eventuelle Diskontinuitäten), die eine kontinuierliche Verbiegung der elektronischen „Bänder“ bewirken. Letzteres Modell bezieht sich auf die übliche Präparationsmethode, nämlich dass eine Metallelektrode auf die organische Sub-

stanz durch Bedampfung abgeschieden wird. Übergangsschichtdicke und der Grad der Band-Verbiegung sind durch UPS (Ultraviolett Photoemission Spectroscopy) oder XPS (X-Ray Photoemission Spectroscopy) bestimmbar. In [81] wurde dies so an Alq<sub>3</sub> (tris-(8-hydroxyquinolinat)Aluminium) – einer für OLED-Anwendungen typischen organischen Substanz – mit Alu- und Kalzium-Elektroden durchgeführt.

Untersuchungen an der umgekehrten Präparation (Bedampfung von Gaq<sub>3</sub> – tris-(8-hydroxyquinolinat)Gallium – auf Mg-Elektrode) zeigen, dass sich die Orbitale der organischen Moleküle orientiert abscheiden [82]. Diese Experimente zeigen, dass sowohl die Präparationsweise als auch die spezielle Wechselwirkung des Elektrodenmaterials mit der spezifischen organischen Substanz immensen Einfluss auf Orientierung der Materialien, die energetischen Verhältnisse und damit auf die optischen und elektrischen Eigenschaften der fertigen OLED ausüben.



**Abbildung 2-13:** *Injektion von Löchern in HOMO-Zustände der organischen Substanz - Potenzialbarriere ist  $\chi_h$ . Injektion kann thermisch oder über Tunneln geschehen; Darstellung im Vakuum-Level-Anpassungs-Modell ohne Angleichung der Fermi-Niveaus beider Elektroden*

Bei Verwendung von ITO als transparenter Elektrode muss die Polarität der Spannung so gewählt werden, dass ITO die Anode darstellt, da das entsprechende Fermi-Level „tief genug“ liegt. Die Beschreibung des Injektionsmechanismus soll anhand der Lochinjektion an der ITO-Anode erfolgen, wobei das einfachste Modell verwendet wird (Vakuum-Level-

Anpassung). Der Mechanismus der Elektroneninjektion an der Metallelektrode ist dann äquivalent. Unter einem anliegenden elektrischen Feld verkippen sich die HOMO-LUMO-„Bänder“ der organischen Substanz, so dass eine Dreiecks-Barriere entsteht (s. Abbildung 2-13). Löcher können aus der Anode in das organische Material eintreten, wenn entweder genügend thermische Energie zur Verfügung steht oder die Distanz zu HOMO-Zuständen, die energiegleich mit der Fermi-Energie des ITO sind, für Tunnelprozesse hinreichend klein sind. Die Feldabhängigkeit der Injektion durch eine Dreiecksbarriere wird nach Fowler und Nordheim gemäß Gleichung 2-8 beschrieben [30].

**Gleichung 2-8:** Fowler-Nordheim-Gleichung für die feldabhängige Tunnelinjektion durch eine Dreiecksbarriere

$$j_{FN} = BF^2 \exp\left(-\frac{b}{F}\right);$$

$$b = \frac{8\pi\sqrt{2m^*}}{3he} \chi^{3/2}$$

hierbei ist  $j_{FN}$  die Stromdichte,  $F$  die elektrische Feldstärke,  $m^*$  die effektive Masse der betrachteten Ladungsträgerspezies,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $e$  die Elementarladung und  $\chi$  die Barrierenhöhe. Um aus Strom-Spannungskennlinien auf die Tunnelbarriere schließen zu können, muss allerdings vorausgesetzt werden, dass die Stromleitung (nahezu) ausschließlich über eine Majoritäts-Ladungsträgersorte bestimmt wird. Dies ist immer dann der Fall, wenn sich die Barrieren an Anode und Kathode stark unterscheiden. Durch die Auftragung von  $I/F^2$  gegen  $1/F$  kann damit  $\chi$  aus der resultierenden Geradensteigung ermittelt werden (s. auch [30]).

Die Beschreibung des Ladungsträger-Transports ist im Wesentlichen bereits in Abschnitt 2.2.2.3 erfolgt. Die oben eingeführten Modelle bedienen sich auch für organische Substanzen elektronischer Bänder, um die prinzipiellen energetischen Verhältnisse innerhalb einer OLED darzustellen (Abbildung 2-12 und Abbildung 2-13). Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die wenigsten organischen Materialien tatsächlich elektronische Bänder ausbilden. Tatsächlich existieren lokalisierte elektronische Zustände (Sites) der organischen Moleküle, die einer energetischen Unordnung unterworfen sind. Der obige Bandverlauf kann daher am ehesten noch mit dem Verhalten der wahrscheinlichsten Energie (Maximum der Gauß-Verteilung der Zustandsenergien) gleichgesetzt werden.

Durch Sprünge in Zustände von Molekülen in der näheren Umgebung können Ladungsträger durch das organische Material wandern. Löcher werden durch HOMO-Zustände und Elektronen durch LUMO-Zustände der Moleküle transportiert. Im Schema der Abbildung 2-13 wan-

den Löcher also von links nach rechts und die Elektronen umgekehrt zu geringerer Energie hin (gilt für Löcher Ebenso, da die Energieskala für Löcher invertiert ist). Dies entspricht in der chemischen Sichtweise einer Folge von Redox-Reaktionen.

### 2.3.3 Rekombination

Zur Emission von Licht muss ein elektronisch angeregter Zustand strahlend in den Grundzustand zurückkehren. Im Fall von Elektrolumineszenz muss also ein Elektron im LUMO mit einem Loch im HOMO zusammentreffen, damit Rekombination stattfinden kann. Diese müssen sich allerdings nicht notwendigerweise auf ein und demselben Molekül befinden – auch Rekombinationen zwischen benachbarten Sites sind denkbar. Da die Injektion von Elektronen in die organische Schicht aufgrund höherer Potenzialbarrieren deutlich weniger wahrscheinlich ist, wandern Löcher bei einer Einschicht-OLED meist durch den gesamten organischen Film bevor sie in der Nähe der Kathode deaktiviert werden (entweder durch Abgabe von Elektrolumineszenz oder durch einfache Entladung durch die Kathode). Dadurch entstehen Probleme im Betrieb einer OLED: einerseits kann sich eine Raumladungszone aufbauen, wenn Löcher nicht so schnell abfließen, wie sie nachgeliefert werden, andererseits können Moleküle, die durch Reaktion mit der Metallelektrode chemisch verändert wurden und daher deutlich andere Übergänge aufweisen, einen signifikanten Beitrag zur Lumineszenz der OLED leisten [81].

Ein weiteres Problem von OLEDs ist die Quantenausbeute für die strahlende Rekombination. Da der Spin der injizierten Elektronen und Löcher statistisch verteilt ist, kommen bei der Rekombination alle möglichen Spinkombinationen vor. Die gebildeten angeregten Zustände können demnach Singulett- oder Triplett-Charakter besitzen. Für die Bildung von Triplett-Zuständen existieren drei verschiedene Spinkombinationsmöglichkeiten, bei Singulett-Zuständen dagegen nur eine. Die Quanteneffizienz für Singulett-Emissionen ist damit von vornherein auf 25 % beschränkt. Allerdings können bei bestimmten Systemen auch die Triplett-Zustände Elektrolumineszenz liefern oder durch Triplett-Triplett-Annihilation wieder Singulett-Zustände entstehen, wodurch die Quantenausbeute steigt.

Die Rekombination (ohne zwischen Singulett- und Triplett-Rekombination zu unterscheiden) ist nach [30] als bimolekulare Reaktion aufzufassen:

**Gleichung 2-9:** Bildungsdynamik eines angeregten Zustandes  $M^*$

$$\frac{d[M^*]}{dt} = \gamma n_- n_+ ,$$

hierbei ist  $M^*$  der angeregte Zustand,  $\gamma$  die Rekombinationskonstante und  $n_{-/+}$  die Ladungsträgerdichten von Elektronen (-) und Löchern (+). Mit Löchern als Majoritätsträgern ist die Rekombinationsrate  $k_{rek}$  für Elektronen proportional zur Löcherdichte –  $k_{rek} = \gamma n_+$ . Damit ergibt sich als Wahrscheinlichkeit  $P_{rek}$  für die strahlende Rekombination von Elektronen (-):

$$P_{rek}^- = \frac{k_{rek}}{k_{rek} + \tau_{tr}^{-1}} ,$$

$$\tau_{tr} = \frac{d}{\mu_e F}$$

$\tau_{tr}$  ist dabei die Transitzeit von nichtrekombinierenden Elektronen, die in  $\tau_{tr}$  durch die Probe wandern und an der Anode entladen werden. Diese hängt linear von der Dicke der Schicht und reziprok von der Beweglichkeit und der Feldstärke ab.

Zwei charakteristische Größen für sich begegnende Elektronen und Löcher sind der Wechselwirkungsradius  $r_c$  und die mittlere freie Weglänge  $\lambda$ .  $r_c$  lässt sich in einfacher Weise durch die Gleichsetzung von Coulomb- und thermischer Energie gewinnen. Mit  $\lambda \ll r_c$  gilt für die Rekombinationskonstante  $\gamma$  nach Langevin (in [30]):

$$\gamma = (\mu_e + \mu_h) \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} .$$

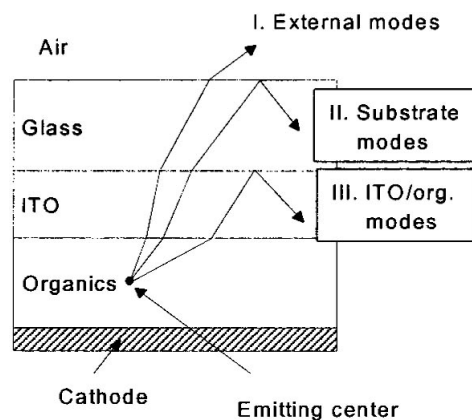
Damit ergibt sich als Endergebnis für die Rekombinationswahrscheinlichkeit von Elektronen in einer Einschicht-OLED Gleichung 2-10.

**Gleichung 2-10:** Elektronen-Rekombinationswahrscheinlichkeit einer Einschicht-OLED

$$P_{rek}^- = \frac{en_+ d}{\epsilon \epsilon_0 F} \cdot \frac{\mu_h + \mu_e}{\mu_e}$$

Organische Leuchtdioden, die aus zwei (oder mehr) Schichten aufgebaut sind, verfolgen das Ziel die Rekombinationswahrscheinlichkeit zu erhöhen, indem separate Loch- und Elektronentransportschichten eingesetzt werden. Die Injektion von Elektronen erfolgt dadurch leichter und die Ladungsträger können nicht ungehindert durch beide Schichten wandern, sondern „stauen“ sich an der innenliegenden Grenzfläche. Dadurch bleibt für die Rekombination mehr Zeit und die Effizienz erhöht sich. Dynamik und Rekombinationswahrscheinlichkeit einer Zweischicht-OLED unterscheiden sich deutlich im Vergleich zu einer Einschicht-OLED. Diese Abweichungen sollen hier aber nicht diskutiert werden.

Entgegen der Annahme, dass Elektrolumineszenz isotrop abgestrahlt wird, existiert eine Winkel- und Polarisationsabhängigkeit des emittierten Lichtes. Dies wurde z. B. in [83] durch quantenmechanische Rechnungen über Exziton-Rekombination in OLEDs detailliert dargestellt. Durch die Schicht-Anordnung einer OLED entsteht ein Mikroresonator, der die Emissionseigenschaften allein durch die bestehende Geometrie stark beeinflusst. Ursache ist die Brechungsindexabfolge, wie sie durch die verwendeten Materialien bestimmt wird. Die Reflexionen an den inneren Grenzflächen führen zu unterschiedlichen Moden, die alle zum EL-Spektrum beitragen, aber unterschiedliche Winkelbereiche überstreichen (s. auch Abbildung 2-14). Die in [83] angestellten Berechnungen für eine typische OLED mit Alq<sub>3</sub> als Elektronentransport- und Emissionsschicht sowie PVK (Poly-(N-vinylcarbazol)) als Lochtransport-schicht liefern externe Moden (direkt ausgekoppeltes Licht) im Winkelbereich von 0...36 ° (gemessen von der Schichtnormalen), Substratmoden (Totalreflektionen innerhalb des Glassubstrats) von 36...62 ° und ITO/Organic-Moden von 62...90 ° (Kantenemissionen). Die inneren Reflexionen führen nicht nur zur Ausbildung der beschriebenen Moden, sondern nehmen ebenfalls Einfluss auf den Polarisationszustand des austretenden Lichtes. Die Überhöhung von TM-Licht bei größeren Winkeln ist messbar und stimmt mit den Voraussagen der Theorie überein [83].



**Abbildung 2-14:** Zur Erläuterung der emittierten Moden aus OLEDs (entnommen aus [83])



## **2.4 Dünne Schichten organischer Substanzen**

### 2.4.1 Allgemeines

Für viele potenzielle Anwendungen wie z. B. für großflächige LEDs oder Sensoren ist die Präparation eines dünnen und vor allem homogenen Films essentiell. Die Kontrolle der Schichtdicke und des Orientierungsgrades erweist sich dabei als große Herausforderung. Die jeweiligen Anforderungen an den organischen Film führen zu sehr spezifischen Präparationsmethoden, die sich in erreichbaren Ordnungsgraden und Schichtdicken unterscheiden:

➤ **Rakeln**

Die organische Substanz wird auf einem festen Substrat in die Schmelze gebracht und dann mit einer Rasierklinge verstrichen. Die resultierenden Schichtdicken liegen im Bereich von einigen 10 µm bis in den mm-Bereich. Die Filme weisen starke Dicke-Schwankungen auf und zeigen keinerlei Orientierung sofern diese nicht durch das Substrat vorgegeben ist.

➤ **Spincoating**

Diese Technik wird im Kapitel Messmethoden detaillierter erläutert. Ein Substrat wird mit einer Lösung der Substanz benetzt. Durch instantan einsetzende Rotation wird der größte Teil der Lösung abgeschleudert; ein dünner Film der Substanz verbleibt auf dem Substrat. Schichtdicken können im Bereich zwischen ca. 50 nm und einigen 10 µm eingestellt werden.

➤ **PVD / CVD**

Physical und Chemical Vapour Deposition (PVD / CVD) werden ebenfalls im Kapitel Messmethoden ausführlicher behandelt. Die Substanz wird verdampft und schlägt sich auf dem Substrat nieder. Die üblichen Schichtdicken liegen im 1 ... 100 nm – Bereich, obwohl bei genügend langer Bedampfungsdauer auch größere Dicken erreicht werden können.

➤ **Langmuir-Blodgett**

Die Substanz wird in einer Lösung auf eine Wasseroberfläche aufgebracht, das Lösungsmittel verdunstet und die verbleibenden Moleküle werden lateral zu einem quasi-zweidimensionalen Festkörper komprimiert. Bei jedem Eintauchvorgang eines Substrates wird ein Monolayer der organischen Substanz abgeschieden. Die erhaltenen Filme sind äußerst homogen und prinzipiell ist jede gewünschte Dicke einstellbar. Aufgrund des präparativen Aufwandes wird allerdings meist auf zu große Schichtdicken verzichtet (⇒ 1 ... 100 nm)

## 2.4.2 Filme diskotischer Flüssigkristalle

Die Tendenz zur Ausbildung kolumnarer Phasen bei diskotischen Mesogenen führt zu (zumindest lokaler) Orientierung der präparierten Filme. Dabei haben die Präparationstechniken einen großen Einfluss auf die resultierende Ausrichtung und den Orientierungsgrad.

Mit der Langmuir-Blodgett-Technik lassen sich sehr homogene und gut orientierte Filme herstellen. Die Stärke der intrinsischen Kern-Kern-Wechselwirkungen bestimmen dabei die entstehende Anordnung. Bei schwachen Kern-Kern und stärkeren Kern-Wasser-Wechselwirkungen legen sich die Diskoten flach auf die Wasseroberfläche („Face-on“ Konfiguration). Im umgekehrten Fall stehen die Moleküle senkrecht auf der Oberfläche („Edge-on“ Konfiguration, s. Abbildung 2-8). Durch wiederholte Eintauchzyklen entstehen mit der „Face-on“ Konfiguration auf dem Substrat stehende Kolumnen, während die „Edge-on“ Konfiguration zu lateral homogen ausgerichteten liegenden Kolumnen führt [60].

Spincoating liefert durch die Rotationsbewegung eine radiale Vorzugsorientierung. Die Kolumnen liegen auf der Substratoberfläche und sind in Mikrodomänen vom Drehzentrum weg ausgerichtet.

Bei Bedampfungsprozessen wurde erwartet, dass aufgrund der Wechselwirkungen der  $\pi$ -Elektronen mit der Substratoberfläche stehende Kolumnen entstehen. Die ersten Molekülschichten legen sich tatsächlich flach auf die (111)-Oberfläche eines Gold-Einkristalls, allerdings sind die Moleküle der höheren Schichten wieder senkrecht zur Oberfläche orientiert; liegende Kolumnen entstehen [84]. Auf ITO-Oberflächen sind überhaupt keine liegenden Moleküle zu detektieren.

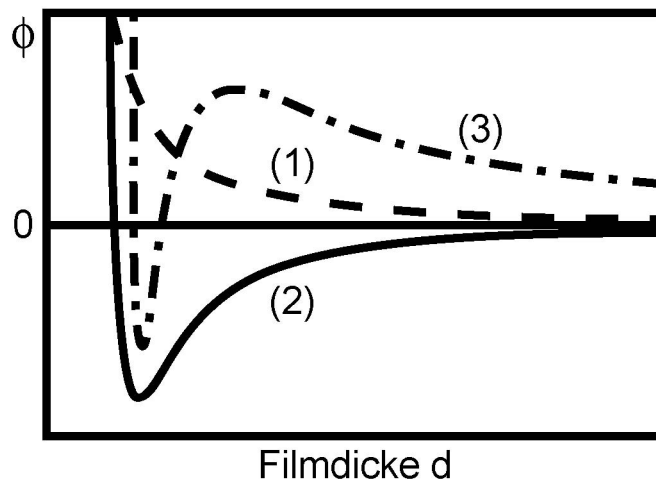
## 2.4.3 Entnetzung

### 2.4.3.1 Allgemeine Beschreibung für dünne Filme organischer Substanzen

Ein homogener, dünner Film ist näherungsweise ein zweidimensionales Objekt, begrenzt durch das Substrat einerseits und die Oberfläche (zur Luft) andererseits. Das Aufbrechen des Films und die Bildung von Tropfen abperlender Substanz ist gleichbedeutend mit der Symmetriebrechung des Systems. Als Triebkraft für dieses Phänomen kommen grundsätzlich zwei verschiedene Mechanismen in Betracht: Nukleation und spinodale Entnetzung [85]. Die Nukleation hat zwei unterschiedliche mögliche Ursachen: sie findet statt, wenn der (organische) Film Verunreinigungen enthält, an denen sich Löcher im Film bilden können oder durch thermische Dickenmodulationen, durch welche die Oberfläche statistisch verteilt Kontakt zum

Substrat bekommt und sich damit ebenfalls Löcher ausbilden. Diese Löcher im Film können dann wachsen und sich ausbreiten (unabhängig von der Entstehungsursache), allerdings werden bei thermischer Nukleation kontinuierlich neue Löcher gebildet, während heterogene Nukleation nur auf einen engen Temperatur- und Zeitbereich beschränkt ist [86]. Der Begriff „spinodale Entnetzung“ kommt aus der Analogie zur spinodalen Entmischung von Zweikomponenten-Systemen. Bei beiden Erscheinungen ist die dynamische Verstärkung von Dickenmodulationen (Konzentrationschwankungen) die Ursache für die sich bildenden wellenartigen Strukturen (Anordnung von Rissen und Tropfen auf dem Substrat respektive interpenetrierende phasenseparierte Bereiche) [85-87]. Prinzipiell kann eine Substanz erst dann Entnetzung zeigen, wenn die thermische Energie ihrer Bausteine groß genug ist, um Masse-Transport zu gewährleisten.

Die potentielle Energie des Konstruktes, das ein dünner Film darstellt, ist üblicherweise mit dem „effektiven Grenzflächenpotenzial“ darzustellen. In Abbildung 2-15 sind drei typische Verläufe dieses Potenzials dargestellt.



**Abbildung 2-15:** Effektives Grenzflächenpotenzial; (1) stabiler Film, (2) instabiler Film, (3) metastabiler Film

Das Potenzial beschreibt die Energie, die notwendig ist den Abstand der beiden Begrenzungsflächen des Systems von Unendlich auf  $d$  zu verringern und hat die Einheit einer Oberflächenspannung (N/m). Es ist gleich der freien Energie  $F(d)$  des Systems abzüglich der Grenzflächenspannungen zu Substrat ( $\sigma_{SF}$ ) und Luft (oder Vakuum -  $\sigma_{FL}$ ) hin:

**Gleichung 2-11: effektives Grenzflächenpotenzial [85]**

$$\Phi_{eff}(d) = F(d) - \sigma_{SF} - \sigma_{FL}$$

$$F(\infty) = \sigma_{SF} + \sigma_{FL} \Leftrightarrow \Phi_{eff}(\infty) = 0$$

Für die Stabilität eines Filmes ist entscheidend, ob die Änderung des Potenzials mit der Filmdicke (erste Ableitung) positiv oder negativ ist. Kurve (1) in Abbildung 2-15 ist monoton fallend und hat das globale Minimum im Unendlichen – der Film ist bei jeder Schichtdicke stabil. Allerdings können auch stabile Filme durch Lochbildung an Keimen (heterogene Nukleation) reißen. Kurve (2) zeigt das Potenzial eines Filmes, der unterhalb einer endlichen Dicke  $d^*$  (die üblicherweise einige Monolagen beträgt) stabil und oberhalb instabil ist. Ein Film der Dicke  $d > d^*$  versucht die Dicke  $d^*$  einzustellen. Da aber „zuviel“ Substanz vorhanden ist, kann ihm das nur über einen Bruchteil der gesamten Fläche gelingen. Überschüssige Masse wird in Tropfen angehäuft; der Film entnetzt. Kurve (3) spiegelt einen metastabilen Film wider, der in Abhängigkeit von der Dicke sowohl Entnetzung wie Benetzung zeigen kann.

Spinodale Entnetzung kann nur dann auftreten, wenn die zweite Ableitung des effektiven Grenzflächenpotenzials negativ ist [85-86]. Dies wird wie folgt ermittelt. Ausgangspunkt ist die Kontinuitätsgleichung (Massenerhaltung):

**Gleichung 2-12: Kontinuitätsgleichung**

$$\partial_t d = -\bar{\nabla} j = C \Delta p$$

$$p = \frac{d\Phi}{dd} - \sigma \Delta p$$

hierbei ist  $d$  die Filmdicke,  $\nabla$  der Nabla-Operator,  $j$  der Massefluss,  $\Delta$  der Laplace-Operator,  $p$  der Druck,  $\Phi$  das effektive Grenzflächenpotenzial und  $\sigma$  die Oberflächenspannung des Filmmaterials. Als Ansatz für die Zeitabhängigkeit der Filmdicke wird eine wellenartige Modulation (Oberflächenwellen) herangezogen:

$$d(x,t) = d_0 + \delta e^{at} \cos qx$$

mit der Anfangsdicke  $d_0$  und einer geringen Anfangsvariation  $\delta \ll d_0$ . Durch Einsetzen des Ansatzes in obige Gleichung ergibt sich für die Wachstumsrate einer Fluktuation:

**Gleichung 2-13: Wachstumsratenbedingung**

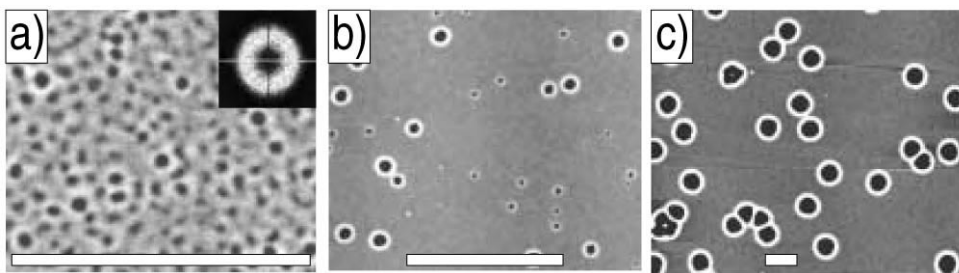
$$a(q) = -C \left( \frac{d^2 \Phi}{dd^2} \cdot q^2 + \sigma q^4 \right)$$

Die Amplitude der Modulation vergrößert sich mit der Zeit also nur dann, wenn die zweite Ableitung negativ ist. Für die Wellenzahl  $q$  der dominantesten Fluktuation gilt (Maximum der Funktion in Gleichung 2-13):

**Gleichung 2-14:** Wellenzahl maximaler dynamischer Verstärkung

$$q_{\max} = \sqrt{-\frac{1}{2\sigma} \cdot \frac{d^2\Phi}{dd^2}} \cdot$$

Ein Durchschlag der Oberfläche auf das Substrat führt wie bei thermischer Nukleation zur Ausbildung von Löchern, die sich dann genauso vergrößern. Das schlussendlich entstandene Bild ist nicht einfach vom Nukleationsmechanismus zu unterscheiden. Nur die räumliche Korrelation mit Hilfe der Minkowski-Maße liefert einen Aufschluss darüber, welcher Ursache die Löcher im Film sind. Abbildung 2-16 zeigt AFM-Aufnahmen von Entnetzungsmustern, die durch verschiedene Mechanismen entstanden sind.



**Abbildung 2-16** (entnommen aus [86]): Unterschiedliche Entnetzungsmuster von dünnen Filmen Polystyrol auf Si-Wafern: a) spinodale Entnetzung (Inset = Fourier-Transformation), b) thermische Nukleation, c) heterogene Nukleation - die weißen Balken in den Bildern repräsentieren eine Länge von 5 µm

Zu bemerken ist ferner, dass allein die Betrachtung des effektiven Grenzflächenpotenzials zwar ausreicht, um Entnetzungsphänomene zu beschreiben, aber nicht allein die einzig relevante Größe ist. Ein instabiler Film reißt beispielsweise nicht, wenn die filmbildende Substanz kristallin oder im Glaszustand eingefroren ist.

Verantwortlich für die Ausbildung des diskutierten Potenzials sind (langreichweitige) Dispersionskräfte (Van-der-Waals  $\propto d^{-2}$ ) und (kurzreichweitige) intermolekulare Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken, Konfigurationsentropie). Für spinodale Entnetzungsszenarien kann direkt die zweite Ableitung des effektiven Grenzflächenpotenzials aus der durch Fourier-Transformation ermittelte Vorzugswellenlänge (Gleichung 2-14) ermittelt werden. Daraus kann der tatsächliche Verlauf des Potenzials rekonstruiert werden [86]. Detailliertere Berechnungen in [88] liefern tiefere Einblicke in die Abhängigkeit der Entnetzungsmechanismen von den polaren/unpolaren Wechselwirkungen der filmbildenden Substanz.

Die bisher diskutierten Entnetzungsphänomene setzen typischerweise von der Oberfläche (z. B. durch Oberflächenkeime für die Nukleation) des Films her ein. Chemisch heterogene

Substrate führen zwar auch zur Entnetzung, liefern aber sehr ungewöhnliche Strukturen, wie z. B. blumenartige Morphologien [89].

### 2.4.3.2 Entnetzung von flüssigkristallinen Materialien

Filme von flüssigkristallinen Substanzen zeigen aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen ein etwas abweichendes Verhalten. Untersuchungen von spinodalen Entnetzungen an calamitischen LCs führten zu einer Fülle von Interpretationsversuchen, die die Vielzahl der potenziell verantwortlichen Prozesse widerspiegeln. Für die Beschreibung der Entnetzung von 5CB (4'-pentyl-4-Cyanobiphenyl) spielen dabei sowohl Verankerungsprozesse auf dem Substrat und Direktorfluktuationen innerhalb der Substanz für die Bewirkung von „Pseudo-Casimir“-Wechselwirkungen [90-91], wie auch Van-der-Waals-Kräfte und Elastizität [92] oder die Nukleation von LC-Monodomänen [93] eine Rolle.

Eine interessante Beobachtung wurde bei der Untersuchung von entnetzten diskotischen Mesogenen gemacht: die Kolumnen an der Oberfläche eines Tropfens laufen innerhalb von Domänen radial zu einem zentralen strukturellen Defekt, der nicht näher spezifiziert werden kann [94]. Damit bilden die aliphatischen Seitenketten die Oberfläche des Tropfens, offenbar um zu vermeiden, dass die höher energetischen  $\pi$ -Elektronen „äußerlich angreifbar“ sind.

### 2.4.3.3 Bestimmung von Substrat-Oberflächenenergien

Wie aus dem Konzept des effektiven Grenzflächenpotenzials zu entnehmen ist, bildet die Oberflächenenergie des Substrates einen fundamentalen Parameter. Um diesen zu bestimmen, kann unter anderem die Kontaktwinkelmethode angewandt werden, die im Kapitel über die Messmethoden ausführlicher beschrieben wird.

## **2.5 Anorganische Halbleiter**

### **2.5.1 Allgemeines [95]**

Im Gegensatz zu organischen Flüssigkristallen, die aufgrund von relativ schwachen Wechselwirkungen und strukturellen/energetischen Fluktuationen lokalisierte Zustände ausbilden, führt die dreidimensionale Anordnung der atomaren Bausteine in anorganischen Halbleitern zur Ausbildung von Bändern, also über den Kristall delokalisierten Zuständen. Die Terminologie „Halbleiter“ rührt daher, dass das Valenzband voll besetzt ist und durch eine (nicht zu

große) energetische Lücke vom Leitungsband getrennt ist. Dies bildet eine strenge Analogie zu den lokalisierten HOMO- und LUMO-Zuständen organischer Halbleiter.

Zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von Halbleitern ist die Kenntnis der Dispersionsrelation von Elektronen in dem Kristall notwendig. Die Dispersionsrelation legt einen Zusammenhang zwischen Kristallsymmetrie, Ausbreitungsrichtung und –impuls einerseits und der Energie des Zustandes andererseits fest. Für freie Elektronen ergibt sich beispielsweise aus Schrödinger-Gleichung und der Beschreibung des Elektrons als ebene Welle:

**Gleichung 2-15:** Dispersionsrelation des freien Elektrons

$$E^{3D} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} ,$$

mit  $k$  dem Betrag des Wellenvektors und  $m$  der freien Elektronenmasse. Gleichung 2-15 drückt nichts anderes als die kinetische Energie eines Teilchens ohne Potenzial aus.

Für die Ermittlung derselben Relation für Elektronen im kristallinen Festkörper existieren verschiedene Methoden:

➤ Leere Gitter Näherung

Die Elektronen-Wellenfunktionen werden aus Bloch-Funktionen gebildet und gemäß den für den Kristall spezifischen Symmetrioperationen angepasst. Der Einfluss des Gitter-Potenzials wird als vernachlässigbar angesehen (leeres Gitter). Mit dieser Methode lassen sich keine verbotenen Zonen (Lücken) in der Dispersionsrelation erklären.

➤ Berechnungen mit (empirischen) Pseudo-Potenzialen

Ansatzpunkt ist die Betrachtung der energetischen Verhältnisse von Elektronen im Atom. Valenzelektronen spüren nur ein durch die inneren Elektronen abgeschirmtes Kern-Potenzial. Ein aus abstoßendem Teil im Kernbereich (Pauli-Prinzip) und anziehendem Coulomb-Teil für größere Entfernungen zusammengesetztes Pseudo-Potenzial sowie vereinfachte „Pseudo-Wellenfunktionen“ bilden die Grundlage für numerische Berechnungen der Bandstruktur mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung.

➤ **k·p**-Methode

In der **k·p**-Methode werden die Elektronen-Wellenfunktionen gemäß dem Bloch-Theorem gebildet; sie bestehen aus einem oszillierenden Anteil (freie Welle) und einem periodischen Bloch-Anteil, der die Gittersymmetrie berücksichtigt. Die Schrödinger-Gleichung wird für  $k = 0$  gelöst und anschließend können die von  $k$  abhängigen Terme als Störung behandelt werden (Störungstheorie). Diese Methode liefert unter Einbeziehung von experimentell bestimmten optischen Parametern den gesamten energetischen Verlauf der Bänder innerhalb des Kristalls. Mit der Definition der effektiven Masse  $m^*$  für Elektronen und Löcher, die antipropor-

tional zur Krümmung des betrachteten Bandes ist, kann die Dispersionsrelation in eine zum freien Elektron äquivalente Form gebracht werden:

**Gleichung 2-16:** Dispersionsrelation für Elektronen in der Nähe der Bandkante

$$E_{nk} = E_{n0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

mit

$$m^* = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2 k^2} \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle u_{n0} | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | u_{n'0} \rangle|^2}{E_{n0} - E_{n'0}}$$

wobei  $n, n'$  der Bandindex,  $k$  der Betrag des Wellenvektors,  $u$  der räumlich modulierte Teil einer Bloch-Funktion und  $E$  die Energie ist. Durch „Fettdruck“ hervorgehobene Buchstaben kennzeichnen vektorielle Größen. Diese Notation gilt für den Rest dieses Abschnitts.

➤ LCAO (linear combination of atomic orbitals) Näherung

Die LCAO-Näherung bedeutet einen sukzessiven Aufbau des Kristalls aus einzelnen Atomen unter Berücksichtigung der Wechselwirkungsparameter bei chemischen Bindungen. Bei der Bildung einer Molekülbindung spalten entartete Zustände der gleichen Atomsorte bezogen auf Magnet- und Drehimpuls-Quantenzahlen auf. Bei der Kombination von unendlich vielen gleichartigen Atomen führt auch dieses Modell zur Ausbildung von elektronischen Bändern. Die durch dieses Verfahren bestimmte Dispersionsrelation liefert eine gute Annäherung der Verhältnisse für Valenz- und Leitungsband, kann aber keine gesicherten Aussagen über höhere Zustände liefern.

Die Darstellung der Bandverläufe erfolgt üblicherweise auf die erste Brillouin-Zone reduziert. Diese stellt die primitive Elementarzelle (als Wigner-Seitz-Zelle) des zum realen Kristall zugehörigen reziproken Raums dar und beinhaltet damit die Information über die räumlichen Modulationen der Bausteine im Kristall. Die Brillouin-Zone zeichnet sich durch bestimmte Punkte höchster Symmetrie aus. Die Bandstruktur von Halbleitern wird mit den oben eingeführten Mitteln entlang der Verbindungslinien zwischen diesen Punkten bestimmt. Die auf die erste Brillouin-Zone reduzierte Darstellung der energetischen Verhältnisse innerhalb des Kristalls ist sinnvoll, da der reziproke Raum und die Blochfunktionen der Elektronen dieselbe Translations-Periodizität aufweisen.





wobei  $D_i(\mathbf{q}, \omega)$  die i-te Komponente der Fourier-Transformierten der "elektrischen Verschiebung"  $D(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{q}$  der Wellenvektor des einfallenden Photons ist,  $\omega$  die Kreisfrequenz und  $E_j(\mathbf{q}, \omega)$  die j-te Komponente der Fourier-Transformierten des elektrischen Feldes  $E(\mathbf{r}, t)$ . Der Zusammenhang von  $\epsilon$  mit dem Tensor der elektrischen Suszeptibilität  $\chi$ , der als Proportionalitätskonstante zwischen elektrischem Feld und der im Material entstehenden Polarisation definiert ist, lautet:

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + 4\pi\chi_{ij}(\mathbf{q}, \omega) \quad .$$

Da die Wellenlänge  $\lambda$  des einfallenden Lichtes viel größer als typische kristallographische Gitterdimensionen ist, kann in guter Näherung  $q = |\mathbf{q}| = 2\pi/\lambda = 0$  gesetzt werden. Aus der komplexen dielektrischen Funktion lässt sich der komplexe Brechungsindex  $\tilde{n}$  ermitteln:  $\epsilon(\omega) = (\tilde{n})^2$ . Damit können Ausdrücke für das Reflektions- und Absorptionsverhalten von Halbleitern angegeben werden (Gleichung 2-18, Gleichung 2-19).

**Gleichung 2-18: Reflektionskoeffizient homogener Materialien**

$$\mathfrak{R} = \left| \frac{(\tilde{n} - 1)}{(\tilde{n} + 1)} \right|^2$$

**Gleichung 2-19: Absorptionsverhalten homogener Materialien**

$$I(\mathbf{r}_2) = I(\mathbf{r}_1) \cdot e^{-\alpha|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}$$

mit

$$\alpha = \frac{4\pi \cdot \chi}{\lambda_0} = \frac{\epsilon - 1}{\lambda_0}$$

mit  $\lambda_0$  als Vakuumwellenlänge des Lichtes. Gleichung 2-19 ist identisch mit Gleichung 2-1, die das Lambert-Beersche Gesetz für organische Stoffe beschreibt.

Mit einer semiklassischen, mikroskopischen Beschreibung der Wechselwirkung von Feld und Materie sowie der „elektrischen Dipol-Näherung“ kann ein Bezug der dielektrischen Funktion zu den Bandverhältnissen im Halbleiter hergestellt werden (Gleichung 2-20).

**Gleichung 2-20: Imaginär- und Realteil der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit der energetischen Verhältnisse im Halbleiter**

$$\epsilon_i(\omega) = \left( \frac{2\pi e}{m\omega} \right)^2 \sum_{\mathbf{k}} |P_{CV}|^2 \delta(E_C(\mathbf{k}) - E_V(\mathbf{k}) - \hbar\omega)$$

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \left[ \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{2}{m\hbar\omega_{CV}} \right) \frac{|P_{CV}|^2}{\omega_{CV} - \omega} \right] \quad ,$$

$$\text{mit } \hbar\omega_{CV} = E_C(\mathbf{k}) - E_V(\mathbf{k})$$

hierbei bedeuten  $\omega$  die Licht-Kreisfrequenz,  $P_{CV}$  das (nahezu) von  $k$  unabhängige „elektrische Dipol Übergangsmatrixelement“,  $\delta$  die Diracsche Delta-Funktion,  $E_{CV}$  die Leitungs- (Conduction-) und Valenzbandenergie und  $\mathbf{k}$  der Elektron-Wellenvektor. Mit Analogie-Überlegungen für die dielektrische Funktion von  $N$  klassischen, geladenen, harmonischen Oszillatoren kann aus der zweiten Zeile von Gleichung 2-20 ein Ausdruck für die Oszillatorstärke eines Übergangs abgeleitet werden:

**Gleichung 2-21:** Oszillatorstärke  $f_{CV}$  für Band-Band-Übergänge

$$f_{CV} = \frac{2|P_{CV}|^2}{m\hbar\omega_{CV}}$$

Auch diese Gleichung findet ihre Entsprechung für organische Substanzen (Gleichung 2-2).

Die bisherigen Überlegungen und Ableitungen betreffen lediglich die Bänderstruktur aus dem Ein-Elektron-Modell. Absorption heißt in diesem Sinne, dass Elektronen durch Aufnahme der Energie eines Photons die energetische Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband überspringen können (Band-Band-Übergänge).

Der Verlauf von Absorptionsspektren lässt Aussagen über die Zustandsdichte zu, da der Absorptionsprozess um so wahrscheinlicher wird, je mehr Zustände in einem Energieintervall existieren. Da die Dispersionsrelation für Elektronen in der Nähe der Bandkante unter Bildung der effektiven Masse ähnlich zu der eines freien Elektrons ist (s. Gleichung 2-16), ist der Verlauf der Zustandsdichte wurzelförmig:

**Gleichung 2-22:** Zustandsdichte von Elektronen am Leitungsbandminimum im dreidimensionalen Volumenmaterial

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E}$$

Unter Berücksichtigung von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen (nur Coulomb) können Anregungen von Mehrteilchen-Kombinationen mit einbezogen werden. Die Wechselwirkung eines angeregten Elektrons mit allen anderen im Grundzustand verbleibenden Elektronen wird auf die anziehende Wechselwirkung mit der fehlenden Besetzung des ursprünglichen Zustandes (Loch) reduziert. Diese beiden Teilchen können eine Bindung eingehen (unter Absenkung ihrer potenziellen Energie) und ein neues, wasserstoffähnliches Gebilde formen (Exziton). Durch die anderen Ladungen im Festkörper (Elektronen und Kerne) wird die Coulomb-Anziehung abgeschirmt ( $\Leftrightarrow$  Dielektrizitätskonstante  $\epsilon(\omega=0)$ ), weshalb die „Ausdehnung“ eines frei beweglichen Exzitons deutlich oberhalb der des Wasserstoffatoms liegt ( $\Rightarrow$  Wannier-

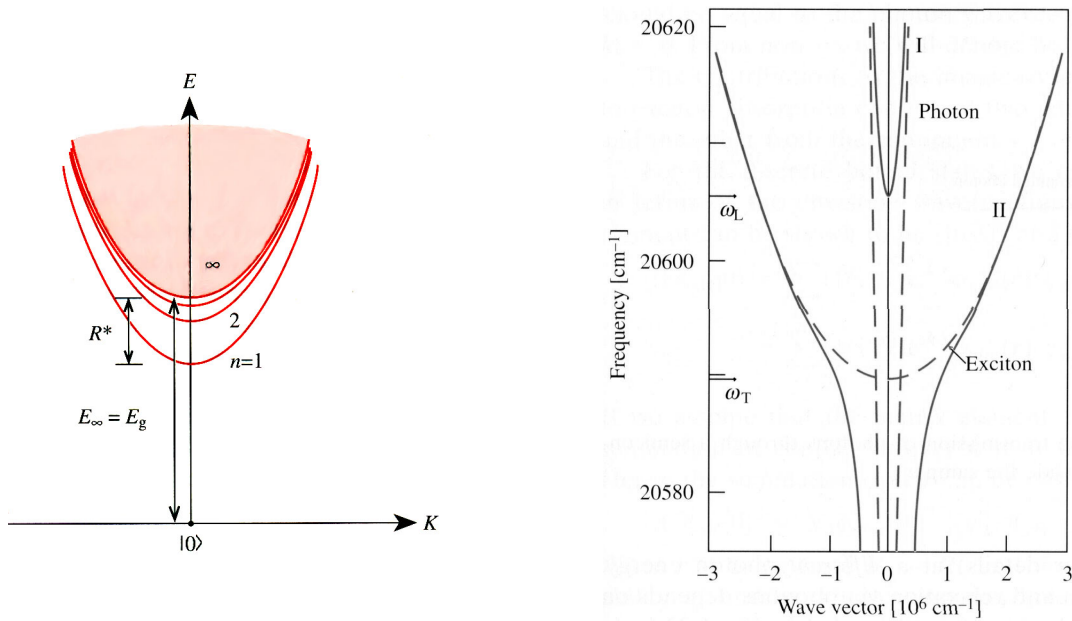
Exziton; vgl. Frenkel-Exziton bei organischen Flüssigkristallen: Abschnitt 2.2.2.2). Bindungsenergie  $R_y$  und Ausdehnung (Bohr-Radius  $a_B$ ) bestimmen sich nach Gleichung 2-23.

**Gleichung 2-23:** Rydberg-Bindungsenergie und Bohr-Radius von freien Wannier-Exzitonen

$$R_y = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon_s^2}$$

$$a_B = \frac{\hbar^2 \epsilon_s}{\mu e^2}$$

Die exzitonischen Zustände liegen unterhalb der Leitungsbandkante; Übergänge zeigen einen für Rydbergserien typischen Verlauf: eine Serie von Linien, deren Limes die Leitungsbandkante widerspiegelt (hohe Anregung  $\Leftrightarrow$  Kontinuumszustand  $\Leftrightarrow$  dissoziierte Ladungsträger  $\Rightarrow$  Abbildung 2-18). Diese Linien sind experimentell aufnehmbar und liegen energetisch unterhalb der Bandlücke.



**Abbildung 2-18:** Energiezustände eines Wannier-Exzitons (links) und Exziton-Polariton-Dispersion (rechts)

Auf einen Halbleiter fallendes Licht wird nicht notwendigerweise absorbiert, sondern kann an exzitonische Zustände innerhalb des Materials ankoppeln. Dies geschieht unter der Voraussetzung, dass die Photonenenergie in der Nähe der Exzitonenergie liegt. Dieser Sachverhalt ist auf der rechten Seite von Abbildung 2-18 dargestellt. Im Bereich der Schnittpunkte der Dispersionsrelationen von Photon (Energie  $E \propto$  Betrag d. Wellenvektors  $k$ ) und Exziton ( $E \propto k^2$ ) bildet sich aufgrund der Kopplung eine Energielücke aus. Photon und Exziton sind

bei k-Werten in der Nähe dieser Lücke ununterscheidbar und werden als Polariton bezeichnet. Das Polariton kann sich durch den Halbleiter bewegen und an der gegenüberliegenden Oberfläche wieder in Photon umgewandelt werden, welches auf diese Weise transmittiert wird.

Die erlaubten energetischen Zustände von Exzitonen sind, da Relativ- und Schwerpunktsbewegung voneinander separierbar sind, mit relativ einfachen Mitteln aus der Schrödinger-Gleichung ermittelbar (strikte Äquivalenz zur Beschreibung des Wasserstoffatoms):

**Gleichung 2-24: Exziton-Energiezustände**

$$E_{nlm} = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - \frac{R^*}{n^2} \quad ,$$

mit n, l, m, als Haupt-, Drehimpuls- und Magnetquantenzahl,  $E_g$  die Bandlücke, K, M der Schwerpunktswellenvektor, resp. Schwerpunktsmasse und  $R^*$  die Exziton-Bindungsenergie. Die Symmetrie eines Exzitons wird ebenfalls als streng äquivalent zum Wasserstoffatom angesehen (kugelsymmetrische Coulomb-Kräfte). Je stärker die Bindungsenergie des Exzitons, desto größer ist die notwendige Korrektur, welche die kubische Struktur des Gitters berücksichtigt.

Nach einer Absorption, die Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband anhebt, kann die Energie unter Erzeugung von Kristall-Schwingungsmoden („Phononen-Emission“) relaxieren, so dass nach Erreichen des Leitungsbandminimums dem Elektron eine Rückkehr in das Valenzband unter Aussendung eines Photons geringerer Energie ermöglicht wird. Für die Erscheinungsform von Photolumineszenz gilt im Wesentlichen dasselbe wie für die zuvor behandelten Absorptionsprozesse. Entweder geschieht die Emission aus dem Leitungsband (Band-zu-Band- oder Interband-Übergang) oder Elektron und Loch bilden zuvor einen exzitonischen Zustand aus, der ebenfalls strahlend bei niedriger Energie rekombinieren kann.

## 2.5.2 Quantenfilm-Strukturen [96]

Quantenfilm-Strukturen (engl.: Quantum Well = QW) und Supergitter (aufeinander folgende QWs) sind aus modernen Anwendungen (z. B. DVD-Player) nicht mehr wegzudenken. Hierbei handelt es sich um eine geometrische und energetische Einschränkung (Confinement) für Elektronen im Festkörper (s. auch Abschnitt 2.2.3). Derartige Strukturen können nur mittels exakter Abscheideverfahren präpariert werden (z. B. Molekularstrahl- oder Gasphasenepitaxie). Ein Halbleitermaterial wird dabei als dünner Film (typischerweise 5 ... 200 Å) auf ein hochreines Halbleitersubstrat anderer Energielücke abgeschieden. Eine Schutzschicht, die aus

dem Volumenmaterial besteht, bildet die Oberfläche. Zur Ausbildung von Supergittern wechseln beide Kristalltypen schichtweise miteinander ab. Ein wichtiger Parameter bei Wachstum von QW-Strukturen ist die Gitterkonstante beider Materialien. Die ersten Atomlagen des neuen Halbleiterfilms passen sich an die bestehende Gitterkonstante des darunterliegenden Materials an, wodurch sich mechanische Verspannungen bilden können. Wird der Film zu dick, entstehen dann Gitterfehler im Quantenfilm. Abbildung 2-19 zeigt einen nicht-verspannten AlAs-Film in einer GaAs-Umgebung.

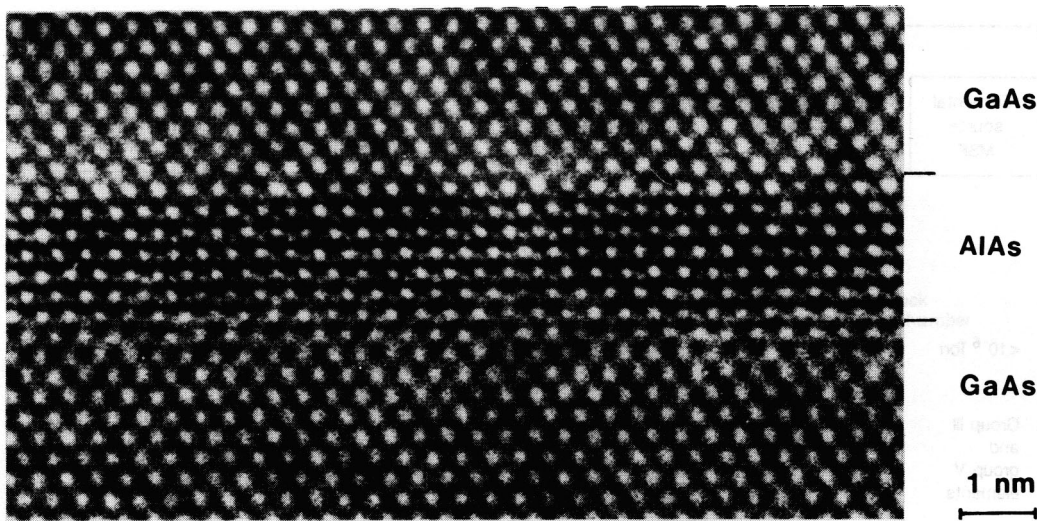


Abbildung 2-19: TEM-Bild eines AlAs-Quantenfilms

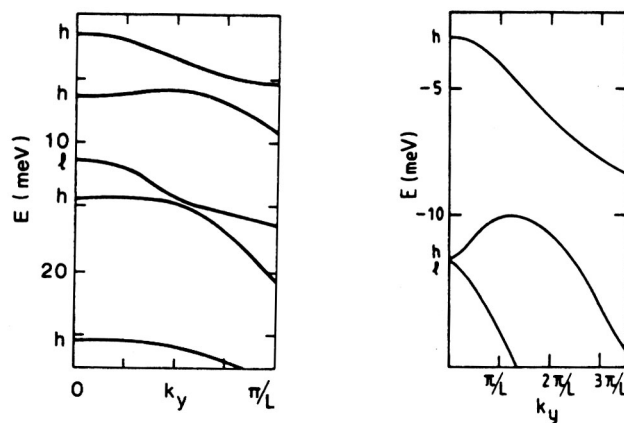


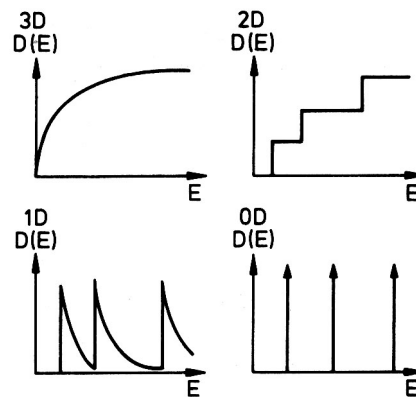
Abbildung 2-20: Valenz-Subbänder zweier GaAs-Quantenfilme mit einer Dicke von 200 Å und unendlich hohen Barrieren (links) respektive einer Dicke von 120 Å in einer durch  $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $x = 0,24$ ) bestimmten Barriere (rechts)

In sog. Komposit-QWs (im Gegensatz zu z. B. Dotierungs-QWs) treffen nicht nur unterschiedliche Strukturen, sondern auch unterschiedliche energetische Verhältnisse aufeinander. Der Quantenfilm als näherungsweise zweidimensionales Objekt weist eine vom Volumenmaterial deutlich verschiedene Dispersionsrelation auf, die bezogen auf eine Richtung in der Filmebene (y – Richtung) in Abbildung 2-20 dargestellt ist.

Die Zustandsdichte von Elektronen in Bändern im zweidimensionalen Halbleitermaterial unterscheidet sich ebenfalls stark von derjenigen im dreidimensionalen Volumen (Gleichung 2-25, Abbildung 2-21).

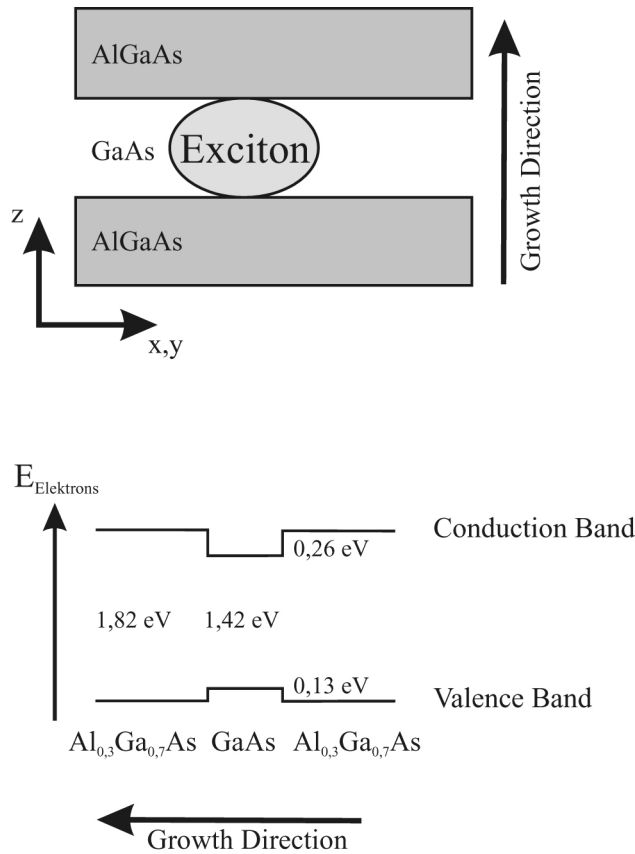
**Gleichung 2-25:** Band-Zustandsdichte im zweidimensionalen Quantenfilm

$$D^{2D}(E) = \frac{m}{\pi\hbar^2} \cdot \sum_{n_z} \theta(E - E_{n_z})$$



**Abbildung 2-21:** Abhängigkeit der Zustandsdichte „freier Elektronen“ von der Dimensionalität des Systems

Im Gegensatz zur Ausbildung von Subbändern in der Filmebene ist senkrecht dazu (Wachstumsrichtung) eine Lokalisierung zu beobachten. Diese resultiert aus der Angleichung der Fermi-Energien beider Systeme (bei undotierten Halbleitern in der Mitte der Bandlücke), da das Filmmaterial eine geringere Bandlücke aufweist (Quantenfilm). Der entsprechende Sachverhalt ist in Abbildung 2-22 dargestellt.



**Abbildung 2-22:** Schicht- und Energieabfolge eines GaAs-Quantenfilmes in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Elektronen können innerhalb des Quantenfilms ebenso wie im Volumenmaterial Interband- oder exzitonische Übergänge ausbilden. In der folgenden Tabelle sind einige charakteristische Größen für Exzitonen anorganischer Halbleiter vergleichend für das dreidimensionale Volumen- und das zweidimensionale Filmmaterial derselben Substanz aufgeführt.

**Tabelle 2-2:** ausgewählte Eigenschaften von Wannier-Exzitonen in zwei und drei Dimensionen

	3-D	2-D
Bohrradius	$a_B$	$\frac{a_B}{2}$
Energielagen	$E_n = \frac{R_y}{n^2}$	$E_n = \frac{R_y}{(n - \frac{1}{2})^2}$
Zustandsdichte	$\frac{V}{2\pi^2 a_B^3 R_y} \left[ \frac{E - E_g}{R_y} \right]^{\frac{1}{2}}$	$\frac{A}{2\pi a_B^2 R_y} \theta(E - E_{11})$



	3-D	2-D
Oszillatorstärke	$f_0 \frac{\Omega}{\pi a_B^3}$	$f_0 \frac{4\Omega}{\pi a_B^2}$
Sommerfeldfaktor	$F(\varepsilon) = \frac{\pi}{\sqrt{\varepsilon}} \cdot \frac{\varepsilon^{\frac{\pi}{\sqrt{\varepsilon}}}}{\sinh\left(\frac{\pi}{\sqrt{\varepsilon}}\right)}$ $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} F(\varepsilon) = \frac{2\pi}{\sqrt{\varepsilon}}$	$F(\varepsilon) = \frac{\varepsilon^{\frac{\pi}{\sqrt{\varepsilon}}}}{\cosh\left(\frac{\pi}{\sqrt{\varepsilon}}\right)}$ $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} F(\varepsilon) = 2$
Parametererklärung	$R_y = R^*$ (s. Gleichung 2-24) = Exziton-Bindungsenergie $V/A$ = Volumen resp. Fläche des Halbleitersystems $f_0$ = Oszillatorstärke v. Band-Band-Übergängen im 3-D Halbleiter (Bezugsgröße, s. Gleichung 2-21) $\theta$ = Heavysidesche Stufenfunktion $\Omega$ = Volumen der Einheitszelle $\varepsilon = \hbar\omega - E_g$	

Der Sommerfeldfaktor beschreibt das Verhältnis zwischen berechneter Absorption mit und ohne „angeschalteter“ Coulomb-Wechselwirkung.

Auch im Fall von anorganischen, kristallinen Halbleitern können Anregungsspektren (PLE – s. auch Abschnitt 2.1.2) Auskunft über die Anregungsgeschichte von Emissionen (z. B. Relaxation d. Anregung vom Volumenmaterial in das eingeschlossene QW) liefern. Für opake Substrate ist die Ableitung des Absorptionsspektrums aus dem PLE-Spektrum mittlerweile anerkannt [95].

### Verwendete Literatur:

- [23] Klessinger, M.; Michl, J.; „*Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*“; ISBN 1-56081-588-4, VCH, **1995**
- [24] Mayer-Kuckuck, T.; *Atomphysik*; ISBN 3-519-43042-8, B. G. Teubner, **1997**
- [25] Demas, J. N.; Crosby, G. A.; *J. Phys. Chem.*; **1971**, 75 (8), 991-1024
- [26] Dawson, W. R.; Windsor, M. W.; *J. Phys. Chem.*; **1968**, 72 (9), 3241-3260
- [27] Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B. K.; Suresh, K. A. ; *Pramana*, **1977**, 9, 471
- [28] Lemmer, U.; Heun, S.; Mahrt, R. F.; Scherf, U.; Hopmeier, M.; Siegner, U.; Göbel, E. O.; Müllen, K.; Bässler, H.; *Chem. Phys. Lett.*; **1995**, 240, 373-378
- [29] Mahrt, R. F.; Pauck, T.; Lemmer, U.; Siegner, U.; Hopmeier, M.; Henning, R.; Bässler, H.; Göbel, E. O.; *Phys. Rev. B*; **1996**, 54 (3), 1759-1765

- [30] Deußen, M.; Bäessler, H.; *Chemie in unserer Zeit*; **1997**, 31 (2), 76-86
- [31] Schön, J. H.; Kloc, C.; Batlogg, B.; *Physik Journal*; **2002**, 1 (4), 33-37
- [32] Marguet, S.; Markovitsi, D.; Millié, P.; Sigal, H.; Kumar, S.; *J. Phys. Chem. B*; **1998**, 102, 4697-4710
- [33] Ecoffet, C.; Markovitsi, D.; Millié, P.; Lemaistre, J.-P.; *Chem. Phys.*; **1993**, 177, 629-643
- [34] Markovitsi, D.; Gallos, L. K.; Lemaistre, J.-P.; Argyrakis, P.; *Chem. Phys.*; **2001**, 269, 147-158
- [35] Ecoffet, C.; Markovitsi, D.; Jallabert, C.; Strzelecka, H.; Veber, M.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; **1992**, 88 (20), 3007-3011
- [36] Markovitsi, D.; Marguet, S.; Gallos, L. K.; Sigal, H.; Millié, P.; Argyrakis, P.; Ringsdorf, H.; Kumar, S.; *Chem. Phys. Lett.*; **1999**, 306, 163-167
- [37] Sigal, H.; Markovitsi, D.; Gallos, L. K.; Argyrakis, P.; *J. Phys. Chem.*; **1996**, 100, 10999-11004
- [38] Markovitsi, D.; Lécuyer, I.; Lianos, P.; Malthête, J.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; **1991**, 87 (11), 1785-1790
- [39] Markovitsi, D.; Lécuyer, I.; Simon, J.; *J. Phys. Chem.*; **1991**, 95, 3620-3626
- [40] Blasse, G.; Dirksen, G. J.; Meijerink, A.; Van der Pol, J. F.; Neeleman, E.; Drenth, W.; *Chem. Phys. Lett.*; **1989**, 154 (5), 420-424
- [41] Chapter IX in „The Handbook of Liquid Crystals“ by Boden, N.; Movaghar, B.
- [42] Kopitzke, J.; Wendorff, J. H.; *Chemie in unserer Zeit*; **2000**, 34 (1), 4-16
- [43] Simmerer J.; Glösen, B.; Paulus, W.; Kettner, A.; Schuhmacher, P.; Adam, D.; Etzbach, K.-H.; Siemensmeyer, K.; Wendorff, J. H.; Ringsdorf, H.; Haarer, D.; *Advanced Materials*; **1996**, 8 (10), 815-819
- [44] Stapff, I. H.; Stümpflen, V.; Wendorff, J. H.; Spohn, D. B.; Möbius, D.; *Liquid Crystals*; **1997**, 27 (4), 613-617
- [45] Christ, T.; Stümpflen, V.; Wendorff, J. H.; *Macromol. Rapid Commun.*; **1997**, 18, 93-98
- [46] Bleyl, I.; Erdelen, C.; Etzbach, K.-H.; Paulus, W.; Schmidt, H.-W.; Siemensmeyer, K.; Haarer, D.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; **1997**, 299, 149-155
- [47] Bleyl, I.; Erdelen, C.; Schmidt, H.-W.; Haarer, D.; *Philosophical Magazine B*; **1999**, 79 (3), 463-475
- [48] Boden, N.; Bushby, R. J.; Clements, J.; Movaghar, B.; *J. Mater. Chem.*; **1999**, 9, 2081-2086
- [49] Kreouzis, T.; Scott, K.; Donovan, K. J.; Boden, N.; Bushby, R. J.; Lozman, O. R.; Liu, Q.; *Chem. Phys.*; **2000**, 262, 489-497
- [50] Baranovskii, S. D.; Cordes, H.; Hensel, F.; Yamasaki, S.; *Synth. Met.*; **2001**, 119, 57-60
- [51] Cordes, H.; Baranovskii, S. D.; Kohary, K.; Thomas, P.; Yamasaki, S.; Hensel, F.; Wendorff, J. H.; *Phys. Rev. B*; **2001**, 63, 094201 and *Phys. Rev. B*; **2001**, 63, 094202
- [52] Bacher, A.; Bleyl, I.; Erdelen, C. H.; Haarer, D.; Paulus, W.; Schmidt, H.-W.; *Adv. Mater.*; **1997**, 9 (13), 1031-1035

- [53] Bacher, A.; Bleyl, I.; Erdelen, C. H.; Etzbach, K.-H.; Haarer, D.; Paulus, W.; Schmidt, H.-W.; *ACS PMSE Proceedings*; **1999**, 80, 250-251
- [54] van de Graats, A. M.; Stutzmann, N.; Bunk, O.; Nielsen, M. M.; Watson, M.; Müllen, K.; Chanzy, H. D.; Siringhaus, H.; Friend, R. H.; *Adv. Mater.*; **2003**, 6, c4416
- [55] Clemens, J.; Boden, N.; Gibson, T. D.; Chandler, R. C.; Hulbert, J. N.; Ruck-Keene, E. A.; *Sensors and Actuators B*; **1998**, 47, 37-42
- [56] Furumi, S.; Janietz, D.; Kidowaki, M.; Nakagawa, M.; Morino, S.; Stumpe, J.; Ichimura, K.; *Chem. Mater.*; **2001**, 13 (5), 1434-1437
- [57] Ichimura, K.; Furumi, S.; Morino, S.; Kidowaki, M.; Nakagawa, M.; Ogawa, M.; Nishiura, Y.; *Adv. Mater.*; **2000**, 12 (13), 950-953
- [58] Zimmermann, S.; Wendorff, J. H.; Weder, C.; *Chemistry of Materials*; **2002**, 14 (5), 2218-2223
- [59] Tracz, A.; Jeszka, J. K.; Watson, M. D.; Pisula, W.; Müllen, K.; Pakula, T.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2003**, 125, 1682-1683
- [60] Mindyuk, O. Y.; Heiney, P. A.; *Adv. Mater.*; **1999**, 11 (4), 341-344
- [61] Christ, T.; Geffart, F.; Glösen, B.; Kettner, A.; Lüssem, G.; Schäfer, O.; Stümpflen, V.; Wendorff, J. H.; Tsukruk, V. V.; *Thin Solid Films*; **1997**, 302, 214-222
- [62] Levelut, A. M.; Hardouin, F.; *J. Physique*; **1981**, 42, 147-152
- [63] Bender, M.; Holstein, P.; Geschke, D.; *Liq. Cryst.*; **2001**, 28 (12), 1813-1821
- [64] Breslin, D. T.; Fox, M. A.; *Chem. Phys. Lett.*; **1995**, 239, 299-305
- [65] Dexter, D. L.; *J. Chem. Phys.*; **1953**, 21 (5), 836-850
- [66] Gregg, B. A.; Fox, M. A.; Bard, A. J.; *J. Phys. Chem.*; **1989**, 93, 4227-4234
- [67] Markovitsi, D.; Lécuyer, I.; Simon, J.; *Chem. Phys. Lett.*; **1990**, 167 (5), 467-470
- [68] Strobl, G.; „*The Physics of Polymers – Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*”; ISBN 3-540-63203-4, Springer-Verlag, **1997**
- [69] Rodriguez, S.; Offen, H.; *J. Chem. Phys.*; **1970**, 52 (2), 586-589
- [70] El-Sayed, F.; MacCallum, J. R.; Pomery, P. J.; Shepherd, T. M.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*; **1979**, 75, 79-87
- [71] Cipparone, G.; Mazulla, A.; Nicoletta, F. P.; Lucchetti, L.; Simoni, F.; *Opt. Comm.*; **1998**, 150, 297-304
- [72] Hirohashi, R.; Kobayashi, N.; Suzuki, T.; *Polymer Journal*; **1990**, 22 (3), 191-198
- [73] Kanemitsu, Y.; Imamura, S.; *J. Appl. Phys.*; **1990**, 67 (8), 3728-3736
- [74] Kanemitsu, Y.; Funada, H.; Imamura, S.; *J. Appl. Phys.*; **1990**, 67 (9), 4152-4158
- [75] Santerre, F.; Bedja, I.; Dodelet, J. P.; Sun, Y.; Lu, J.; Hay, A. S.; D'Iorio, M.; *Chem. Mater.*; **2001**, 13, 1739-1745
- [76] Shaheen, S. E.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N.; Wang, J.-F.; Anderson, J. D.; Mash, E. A.; Lee, P. A.; Armstrong, N. R.; Kawabe, Y.; *J. Appl. Phys.*; **1999**, 85 (11), 7939-7945

- [77] Blumstengel, S.; Meinardi, F.; Tubino, R.; Gurioli, M.; Jandke, M.; Strohriegl, P.; *J. Chem. Phys.*; **2001**, 115 (7), 3249-3255
- [78] Hung, L. S.; Liao, L. S.; Lee, C. S.; Lee, S. T.; *J. Appl. Phys.*; **1999**, 86 (8), 4607-4612
- [79] Gu, G.; Parthasarathy, G.; Burrows, P. E.; Tian, P.; Hill, I.; Kahn, A.; Forrest, S. R.; *J. Appl. Phys.*; **1999**, 86, 4067-4075; and Gu, G.; Parthasarathy, G.; Tian, P.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; *J. Appl. Phys.*; **1999**, 86, 4076-4084
- [80] Kubota, H.; Miyaguchi, S.; Ishizuka, S.; Wakimoto, T.; Funaki, J.; Fukuda, Y.; Watanabe, T.; Ochi, H.; Sakamoto, T.; Miyake, T.; Tsuchida, M.; Ohshita, I.; Tohma, T.; *J. Lum.*; **2000**, 87-89, 56-60
- [81] Yan, L.; Mason, M. G.; Tang, C. W.; Gao, Y.; *Appl. Surf. Scien.*; **2001**, 175-176, 412-418
- [82] Schlaf, R.; Merritt, C. D.; Picciolo, L. C.; Kafafi, Z. H.; *J. Appl. Phys.*; **2001**, 90 (4), 1903-1910
- [83] Lu, M.-H.; Sturm, J. C.; *J. Appl. Phys.*; **2002**, 91 (2), 595-604
- [84] Wegner, H.; Weiss, K.; Grunze, M.; Wöll, Ch.; *Appl. Phys. A*; **1997**, 65, 231-234
- [85] Jacobs, K.; Herminghaus, S.; *Physikalische Blätter*; **1999**, 55 (12), 35-40
- [86] Seemann, R.; Herminghaus, S.; Jacobs, K.; *Pys. Rev. Lett.*; **2001**, 86 (24), 5534-5537
- [87] Suh, K. Y.; Lee, H. H.; *Phys. Rev. Lett.*; **2001**, 87 (13), 135502
- [88] Thiele, U.; Velarde, M. G.; Neuffer, K.; *Phys. Rev. Lett.*; **2001**, 87 (1), 016104
- [89] Zope, M.; Kargupta, K.; Sharma, A.; *J. Chem. Phys.*; **2001**, 114 (16), 7211-7221
- [90] Zihlerl, P.; Podgornik, R.; Žumer, S.; *Phys. Rev. Lett.*; **2000**, 84 (6), 1228-1231
- [91] Zihlerl, P.; Mušević, I.; *Liq. Cryst.*; **2001**, 28 (7), 1057-1063
- [92] Vandenbrouck, F.; Valignat, M. P.; Cazabat, A. M.; *Phys. Rev. Lett.*; **1999**, 82 (13), 2693-2696
- [93] Schlagowski, S.; Jacobs, K.; Herminghaus, S.; *Europhys. Lett.*; **2002**, 57 (4), 519-525
- [94] Burhanudin, Z.; Etchegoin, P.; *Chem. Phys. Lett.*; **2001**, 336, 7-12
- [95] Yu, P. Y.; Cardona, M.; *Fundamentals of Semiconductors*; ISBN 3-540-61461-3, Springer-Verlag, **1996**
- [96] Göbel, E. O.; Ploog, K.; *Progress in Quantum Electronics*; **1990**, 14 (4), 289-356

<b>3. SYSTEMAUSWAHL .....</b>	<b>57</b>
3.1 Diskotisches Mesogen: Ada-PBT .....	57
3.2 PDLC-Systeme .....	59
3.3 Quantenfilm: (GaIn)As .....	61

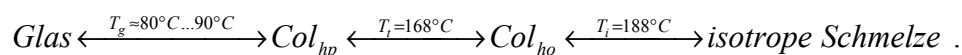
### 3 Systemauswahl

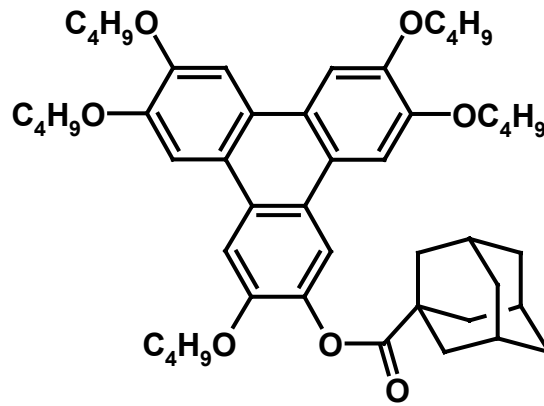
Die Auswahl der einzelnen Materialien und Komponenten richtet sich nach zweierlei Kriterien: einerseits sollten die Materialien zur Durchführung der Experimente in genügend großer Menge vorhanden sein, andererseits sollten ihre optischen, elektrischen und strukturellen Eigenschaften derart beschaffen sein, dass ihre Verwendung in Hybridsystemen einen möglichst großen Erfolg verspricht. Alle aufgeführten Materialien und Systeme erfüllen die erste Forderung.

#### 3.1 Diskotisches Mesogen: AdaPBT

Mesogene auf der Basis von Triphenylen gehören zu den am häufigsten untersuchten diskotischen Flüssigkristallen [z. B. 97-119]. Diese eignen sich durch ihren stark eindimensionalen Ladungs- (und Energie-)transport mit hoher Ladungsträgerbeweglichkeit für potenzielle optoelektronische Anwendungen. Für derartige Anwendungen bedeuten Korngrenzen, wie sie bei der Kristallisation entstehen, große Fehler. Um diese zu vermeiden und hochgeordnete Gläser zu erschaffen, wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Wendorff asymmetrisch substituierte Triphenylenderivate synthetisiert [120-122]. Von diesen wurde eines aufgrund seiner hervorragenden strukturellen, optischen und elektrischen Eigenschaften ausgewählt, welche im Folgenden erläutert werden.

Die chemische Molekülstruktur der gewählten diskotischen Modellsubstanz Adamantanoyl-Pentabutyloxytriphenylen (AdaPBT) ist in Abbildung 3-1 dargestellt. Die Substanz zeigt in Abhängigkeit von der Temperatur zwei verschiedene flüssigkristalline Mesophasen:

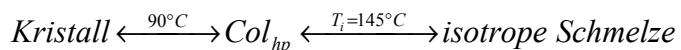




**Abbildung 3-1:** Chemische Struktur von Adamantanoyl-Pentabutyloxytriphenylen (AdaPBT) der diskotischen Modellsubstanz;  $M = 767,07 \text{ g/mol}$

Der Glasübergang lässt sich weder kalorimetrisch noch über dielektrische Relaxationsspektroskopie exakt bestimmen; die kolumnar hexagonal geordnete Phase ( $Col_{ho}$ ) wurde bereits im Abschnitt 2.2.2 eingeführt. Die kolumnar hexagonal plastische Phase ( $Col_{hp}$ ) ist ein Novum, das erstmals an Hexabutyloxytriphenylen (HBT) beobachtet wurde [97]. Im Gegensatz zur  $Col_{ho}$ -Phase liegt hier eine dreidimensionale Korrelation der scheibchenförmigen Moleküle vor, d. h. benachbarte Spalten nehmen eine definierte Position zueinander ein. Eine weitere Besonderheit der  $Col_{hp}$ -Phase liegt in der Beschaffenheit der „kristallographischen“ Einheitszelle (aus Röntgenstreuexperimenten ermittelt): offenbar lassen sich die Diskoten innerhalb einer Spalte zu Zweierpaaren zusammenfassen. Dies ergibt sich aus der notwendigen Indizierung der Röntgenreflexe und aus dem Verhalten der intrakolumnaren Molekülabstände mit der Temperatur [98].

Für Untersuchungen am Quantenfilm/Diskoten-Hybridssystem wurde als symmetrische Vergleichssubstanz (ohne Estergruppe und damit ohne Dipol) HBT herangezogen, das folgende Phasenabfolge ausbildet:



Im Gegensatz zu AdaPBT kristallisiert die Substanz, weshalb bei den Untersuchungen der Hybridssysteme mit anorganischen Quantenfilmen möglicherweise die Ausbildung von Korngrenzen zu berücksichtigen ist. Synthetisiert und zur Verfügung gestellt wurde dieses Derivat freundlicherweise von meinem Kollegen Bernd Brandl.

AdaPBT zeigt einen relativ hohen Quantenertrag – ca. 20 % – und hebt sich damit deutlich von den anderen vor Ort synthetisierten Triphenylenderivaten ab. Die Ladungsträgerbeweglichkeit hängt von der strukturellen Ordnung ab und liegt im Regime der  $Col_{hp}$ -Phase etwa

eine Größenordnung über derjenigen in der Col<sub>ho</sub>-Phase [97]. Sie beträgt in der Col<sub>hp</sub>-Phase etwa  $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

Bei Erhöhung der Temperatur ist neben der strukturellen Phasenumwandlung die thermische Stabilität des Triphenylenderivats [106] von großer Bedeutung. Eine erste Oxidation (vermutlich am Triphenylkern mit Luftsauerstoff) wird im Temperaturbereich zwischen 400 und 460 K durch Chemilumineszenz beobachtet. Die Alkylketten in der Peripherie des Moleküls zersetzen sich ab etwa 560 K, während die Triphenylen-Einheit oberhalb von 720 K zerstört wird.

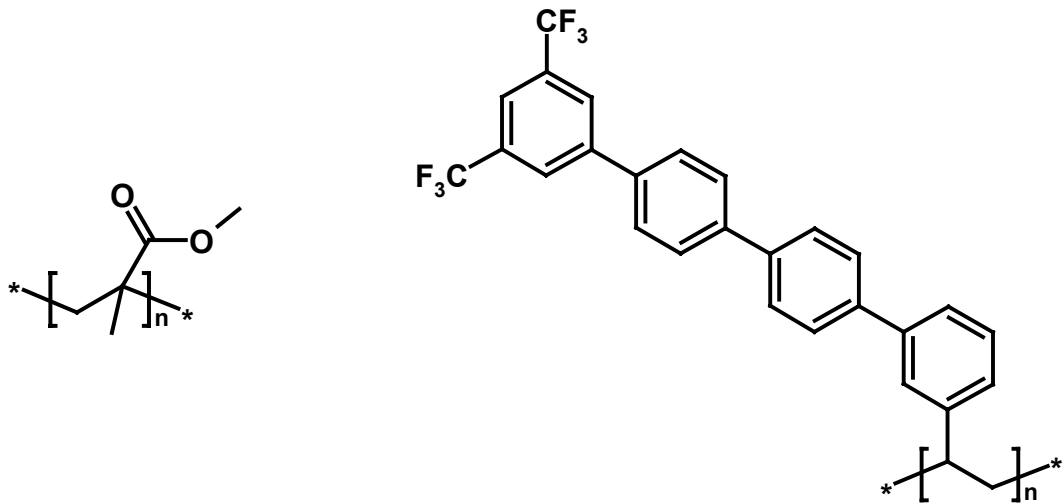
Neben der Stabilität sind für potenzielle Anwendungen die Kenntnis und die Kontrolle der molekularen Orientierung notwendig. Dünne Schichten von AdaPBT sind nahezu ausschließlich mittels der Spin-Coating-Technik präpariert worden. Aus röntgenographischen Untersuchungen ist bekannt, dass sich die Kolumnen radial vom Drehzentrum weg in Domänen parallel zur Substratoberfläche anordnen. Tempern nahe der Isotropisierungstemperatur  $T_i$  führt zu einem molekularen Umklappprozess, wodurch sich auf dem Substrat stehende Kolumnen bilden (s. auch Abschnitt 2.2.2)

### 3.2 PDLC-Systeme

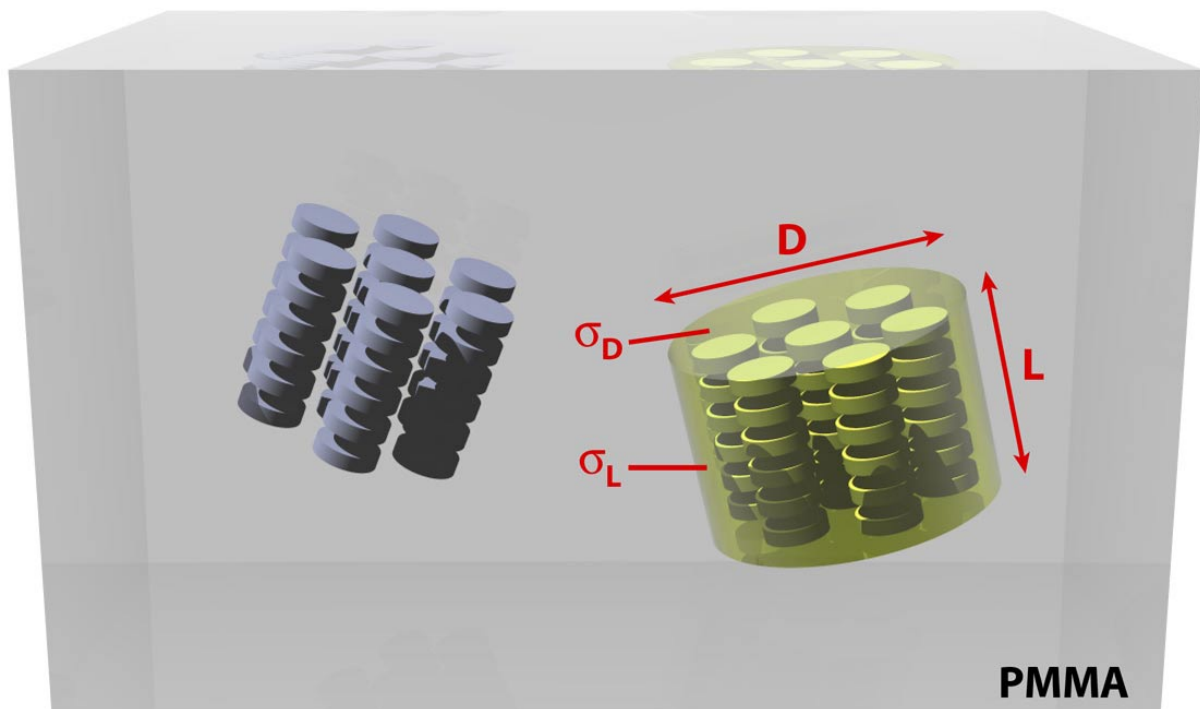
Zur Realisierung von „polymer dispersed liquid crystals“ (PDLCs) wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Matrixpolymere verwendet: Polymethylmetacrylat (PMMA) und ein Polyquaterphenylen mit perfluorierten Endgruppen (CF<sub>3</sub>PQP: Poly(3''',5'''-bis-trifluoromethyl-3-vinyl-[1,1';4',1'';4'',1''']quaterphenyl), deren chemische Struktur in Abbildung 3-2 zu sehen ist.

Beide Polymere sind amorph und besitzen einen für potenzielle Anwendungen genügend hohen Glaspunkt. Das PDLC-System, bestehend aus PMMA und AdaPBT, wurde bereits in einer vorangegangenen Arbeit [123] strukturell und optoelektronisch charakterisiert. Hierbei wurden erstmals bei PDLC-Systemen anisometrische Tröpfchenformen beobachtet. Das Achsenverhältnis der elongierten Tropfen (Länge zu Durchmesser) ist dabei gleich dem Verhältnis von Stirn- und Mantelflächenenergien kolumnarer Aggregate (s. auch Abbildung 3-3):

$$\frac{L}{D} = \frac{\sigma_D}{\sigma_L}$$



**Abbildung 3-2:** Molekülstrukturen der verwendeten Matrixpolymere - PMMA (links) und  $CF_3PQP$  (rechts);  $M_{PMMA, Monomer} = 100,12 \text{ g/mol}$ ;  $M_{CF_3PQP, Monomer} = 454,42 \text{ g/mol}$



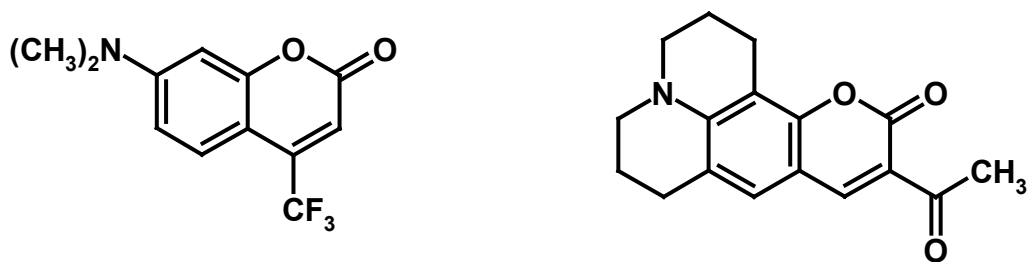
**Abbildung 3-3:** Schematische Darstellung und Ursache von länglichen Topfen diskotscher Substanz in PMMA

Die flüssigkristalline Substanz innerhalb der Tropfen (AdaPBT) bildet einen geringeren Ordnungsgrad aus und folgt einer geänderten Dynamik beim Verglasungsprozess als im Volumenmaterial. Da die Matrix selbst bis in den ferneren UV-Bereich keine Strahlung absorbiert, ist die Aufklärung des strukturellen Einflusses auf Absorptions- und Emissionseigenschaften



möglich. So ist die Abhängigkeit von Absorptionsbandenlagen von der Aggregatgröße sowie der Zusammenhang zwischen Orientierungsordnung und Lumineszenzform und -lage erstmals experimentell nachgewiesen worden [123]. Die Verwendbarkeit dieses Systems als lochleitende Schicht in organischen Leuchtdioden (OLEDs) ist ebenfalls unter Beweis gestellt worden.

Zur Effizienzsteigerung von OLEDs werden üblicherweise Emitterfarbstoffe in die Ladungstransportschichten eingemischt [s. z. B. 124]. Das in dieser Arbeit untersuchte System ist dementsprechend um die Dotierung mit Laserfarbstoffen erweitert. Die beiden verwendeten Coumarin-Derivate sind in Abbildung 3-4 gezeigt.



**Abbildung 3-4:** Coumarin-Derivate (Cou 152 - links; Cou 334 - rechts) zur Dotierung des PDLC-Systems Ada-PBT/PMMA;  $M_{\text{Cou152}} = 257,21 \text{ g/mol}$ ,  $M_{\text{Cou334}} = 283,33 \text{ g/mol}$

Die Verwendung von  $\text{CF}_3\text{PQP}$  als Matrixpolymer folgt einem anderen Konzept. Hierbei wird die außergewöhnliche Tatsache ausgenutzt, dass dieses Material als eine der wenigen organischen Substanzen Elektronenleitung zeigt. Durch die Dotierung mit AdaPBT als lochleitendem Material könnte eine Reduktion der Einsatzfeldstärke und ebenfalls eine Effizienzsteigerung der OLED erfolgen.

### 3.3 Quantenfilm: (GaIn)As

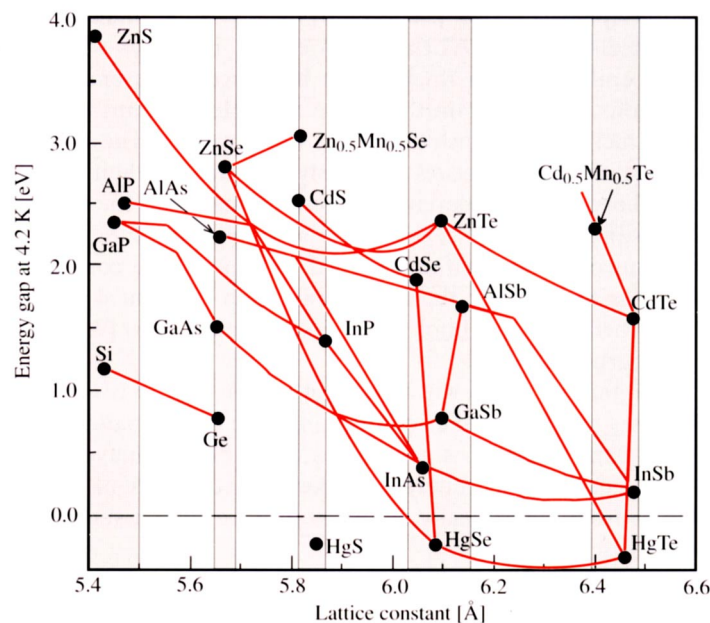
Substrate aus reinem Galliumarsenid und mit oberflächennahen Quantenfilmen wurden freundlicherweise von der Arbeitsgruppe Stolz zur Verfügung gestellt. GaAs-Wafer wurden verwendet wie von der Firma Osram geliefert („epi-ready“). Die Quantenfilm-Strukturen wurden mittels metallorganischer Gasphasenabscheidung gewachsen und bestehen aus jeweils einer etwa 10 nm dicken Schicht (GaIn)As, wobei ca. 10 % des Galliums durch Indium ersetzt wurde. Zur Isolierung der Quantenschicht gegen die Oberflächenzustände ist eine Schutzschicht aus reinem GaAs notwendig (Cap-Schicht). Um den Einfluss von organischen Be-

schichtungen auf die Quantenfilm-Eigenschaften zu bestimmen, wurden zwei verschiedene Substrate gewachsen, die sich in der Dicke der Cap-Schicht unterscheiden (10 und 40 nm). In der folgenden Tabelle sind einige grundlegende Eigenschaften von GaAs und  $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{As}$  als Volumenmaterialien aufgelistet:

**Tabelle 3-1:** Vergleich der Volumeneigenschaften von GaAs und  $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{As}$

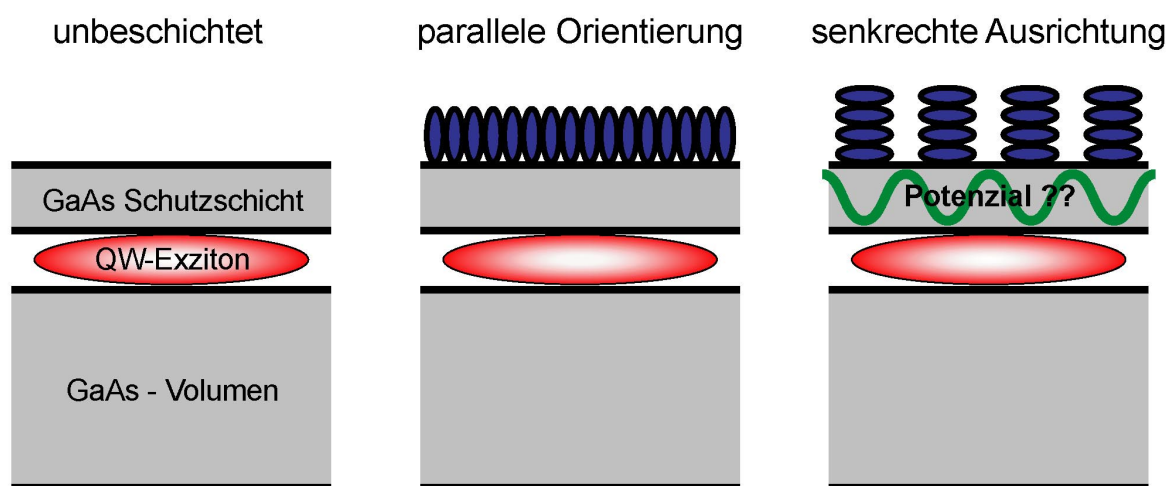
	GaAs	$\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{As}$
Gitterkonstante [Å]	5,65	≈ 5,7 (5,65)
Energielücke [eV]	1,55	≈ 1,44
Exziton-Bohrradius [nm]	11,8	~ 30 (15)

Die Werte für  $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{As}$  als Volumenmaterial sind aus Abbildung 3-5 – einer gängigen Darstellung [s. z. B. 125-126] – abschätzend bestimmt worden. Dies ist möglich, da die Verbindungslinie von GaAs zu InAs annähernd einen linearen Verlauf zeigt. Durch das Quantum-Confinement ändern sich die Eigenschaften des Materials; die Quantenfilm-Werte sind in Klammern angegeben: die Gitterkonstante ändert sich bezogen auf GaAs nicht, der Exziton-Bohrradius ist im Quantenfilm etwa halb so groß wie im dreidimensionalen Material.



**Abbildung 3-5:** Energielücken in Abhängigkeit von den Gitterkonstanten unterschiedlicher Legierungshalbleiter

Für das realisierte anorganisch/organische Hybridsystem aus den Quantenfilmsubstraten und der Beschichtung durch AdaPBT sind die Dimensionen der Molekülabstände in der organischen Schicht einerseits und der Separation und Exziton-Ausdehnung des Quantenfilms andererseits von großer Bedeutung. Die entsprechenden Größen sind in Abbildung 3-6 verdeutlicht und in Tabelle 3-2 zusammengefasst dargestellt.



**Abbildung 3-6:** Querschnitt durch die realisierte Anordnung von Diskoten und Quantenfilm

**Tabelle 3-2:** Dimensionen der für das Hybridsystem relevanten Parameter

Parameter	Wert
Dicke d. GaAs-Schutzschicht	~ 10 nm / 40 nm
Quantenfilmdicke	~ 10 nm
Exziton-Bohrradius	~ 15 nm
Intrakolumnarer Abstand d. Diskoten	~ 3,5 Å
Interkolumnarer Abstand d. Diskoten	~ 20 Å

**Verwendete Literatur:**

[97] Glösen, B.; Kettner, A.; Koptizke, J.; Wendorff, J. H.; *J. Non-Cryst. Sol.*; **1998**; 241 (2-3), 113-120

[98] Fimmen, W.; Glösen, B.; Kettner, A.; Wittenberg, M.; Wendorff, J. H.; *Liq. Cryst.*; **1997**; 22 (0)

- [99] Marguet, S.; Markovitsi, D.; Millié, P.; Sigal, H.; Kumar, S.; *J. Phys. Chem. B*; **1998**, 102, 4697-4710
- [100] Markovitsi, D.; Marguet, S.; Gallos, L.; Sigal, H.; Millié, P.; Argyrakis, P.; Ringsdorf, H.; Kumar, S.; *Chem. Phys. Lett.*; **1999**, 306, 163-167
- [101] Makrovitsi, D.; Lécuyer, I.; Lianos, P.; Malthête, J.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; **1991**, 87 (11), 1785-1790
- [102] Burhanudin, Z.; Etchegoin, P.; *Chem. Phys. Lett.*; **2001**, 336, 7-12
- [103] Ichimura, K.; Furumi, S.; Morino, S.; Kidowaki, M.; Nakagawa, M.; Ogawa, M.; Nishiura, Y.; *Adv. Mater.*; **2000**, 12 (13), 950-953
- [104] Mindyuk, O. Y.; Heiney, P. A.; *Adv. Mater.*; **1999**, 11 (4), 341-344
- [105] Wegner, H.; Weiss, K.; Grunze, M.; Wöll, Ch.; *Appl. Phys. A*; **1997**, 65, 231-234
- [106] Schartel, B.; Kettner, A.; Kunze, R.; Wendorff, J. H.; Hennecke, M.; *Adv. Mater. Opt. Electr.*; **1999**, 9 (2), 55-64
- [107] Kreouzis, T.; Scott, K.; Donovan, K. J.; Boden, N.; Bushby, R. J.; Lozman, O. R.; Liu, Q.; *Chem. Phys*; **2000**, 262, 489-497
- [108] Kopitzke, J.; Wendorff, J. H.; *Chemie in unserer Zeit*; **2000**, 34 (1), 4-16
- [109] Boden, N.; Bushby, R. J.; Clements, J.; Movaghar, B.; *J. Mater. Chem.*; **1999**, 9, 2081-2086
- [110] Ochse, A.; Kettner, A.; Kopitzke, J.; Wendorff, J. H.; Bäessler, H.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 1757-1760
- [111] Bleyl, I.; Erdelen, C.; Schmidt, H.-W.; Haarer, D.; *Phil. Mag. B*; **1999**, 79 (3), 463-475
- [112] Bacher, A.; Bleyl, I.; Erdelen, C. H.; Eitzbach, K.-H.; Haarer, D.; Paulus, W.; Schmidt, H.-W.; *ACS PMSE Proceedings*; **1999**, 80, 250
- [113] Bleyl, I.; Erdelen, C.; Eitzbach, K.-H.; Paulus, W.; Schmidt, H.-W.; Siemensmeyer, K.; Haarer, D.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; **1997**, 299, 149-155
- [114] Bacher, A.; Bleyl, I.; Erdelen, C. H.; Haarer, D.; Paulus, W.; Schmidt, H.-W.; *Adv. Mater.*; **1997**, 9 (13), 1031-1035
- [115] Christ, T.; Stümpflen, V.; Wendorff, J. H.; *Macromol. Rapid Commun.*; **1997**, 18, 93-98
- [116] Stapff, I.; Stümpflen, V.; Wendorff, J. H.; *Liq. Cryst.*; **1997**, 27 (4), 613-617
- [117] Simmerer, J.; Glösen, B.; Paulus, W.; Kettner, A.; Schuhmacher, P.; Adam, D.; Eitzbach, K.-H.; Siemensmeyer, K.; Wendorff, J. H.; Ringsdorf, H.; Haarer, D.; *Adv. Mater.*; **1996**, 8 (10), 815-819
- [118] Möller, M.; Tsukruk, V.; Wendorff, J. H.; *Liq. Cryst.*; **1992**, 12 (1), 17-36
- [119] Chiang, L. Y.; Johnston, D. C.; Goshorn, D. P.; Bloch, A. N.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1989**, 111 (5), 1925-1927
- [120] Kettner, A.; *PhD Thesis*; Philipps-Universität Marburg, **1998**
- [121] Kopitzke, J.; *Diplomarbeit*; Philipps-Universität Marburg, **1996**

- [122] Kopitzke, J.; *PhD Thesis*; Philipps-Universität Marburg, **2000**
- [123] Bayer, A.; Koptizke, J.; Noll, F.; Seifert, A.; Wendorff, J. H.; *Macromolecules*, **2001**, 34, 3600-3606
- [124] Blumstengel, S.; Meinardi, F.; Tubino, R.; Gurioli, M.; Jandke, M.; Strohriegl, P.; *J. Chem. Phys.*; **2001**, 115 (7), 3249-3255
- [125] Yu, P. Y.; Cardona, M.; *Fundamentals of Semiconductors*; ISBN 3-540-61461-3, Springer-Verlag, **1996**
- [126] Göbel, E. O.; Ploog, K.; *Progress in Quantum Electronics*; **1990**, 14 (4), 289-356

<b>4</b>	<b>METHODEN.....</b>	<b>66</b>
4.1	Filmpräparation .....	66
4.1.1	Spincoating .....	66
4.1.2	Physical Vapour Deposition (PVD).....	67
4.2	Präparation von organischen Leuchtdioden (OLEDs) .....	68
4.3	Schichtdicken und Oberflächenprofile.....	69
4.3.1	Profilometer .....	69
4.3.2	AFM.....	70
4.4	Strukturbestimmung.....	71
4.4.1	Mikroskopie .....	71
4.4.2	Röntgendiffraktometrie.....	73
4.5	Oberflächenenergien: Kontaktwinkelmethode.....	75
4.6	Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	76
4.7	Spektroskopische Methoden .....	78

## 4 Methoden

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den experimentellen Methoden, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden.

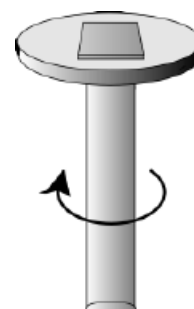
### 4.1 Filmpräparation

Die Präparation der organischen Schichten erfolgte in der Regel über die Spincoating-Technik. Eine Ausnahme war die Bedampfung von verschiedenen Substraten mit AdaPBT in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. H. W. Schmidt an der Uni Bayreuth.

#### 4.1.1 Spincoating

Die organische Substanz, die eine dünne Schicht auf einem gegebenen Substrat bilden soll, wird zunächst in Lösung gebracht. Mit dieser Lösung wird ein gesäubertes Substrat, das seinerseits mittels eines angelegten Vakuums auf einem Drehteller fixiert ist, benetzt. Der Drehteller samt Substrat wird instantan in Rotation versetzt, so dass das Lösungsmittel abgeschleudert wird und ein dünner Film der Substanz auf der Oberfläche zurückbleibt (s. Abbildung rechts).

Mit dieser Methode können dünne Filme organischer Substanzen im Bereich



von ca. 50 nm bis zu einigen 10  $\mu\text{m}$  präpariert werden. Die Schichtdicke ist dabei über die Anfangskonzentration einerseits (typischerweise 0,1 ... 10 wt%) und über die Rotationsgeschwindigkeit andererseits (ca. 500 ... 3000 rpm) einstellbar. Allerdings ist nicht notwendigerweise mit einem linearen Zusammenhang zwischen diesen beiden Parametern und der resultierenden Schichtdicke zu rechnen, da der Filmbildungsmechanismus hinreichend komplex ist.

Die Zentrifugalkräfte der Rotation schleudern den etwa 1 mm dicken Flüssigkeitsfilm nach außen ab, wodurch sich die Viskosität der Lösung erhöht. Das Lösungsmittel verdampft, bevor die Lösung restlos abgeschleudert ist. Dadurch verbleibt ein dünner Film auf dem Substrat zurück. Lösbarkeit der organischen Substanz, Dampfdruck und Viskosität der Lösung unterscheiden sich von Fall zu Fall. Auch die Benetzung des Substrates durch die Lösung ist ein wichtiger Parameter. Daher muss für jede Substanz ein geeignetes Lösungsmittel und die optimale Konzentration empirisch ermittelt werden.

Der in der Arbeit zur Verwendung gekommene Spincoater ist ein Gerät der Firma Convac. Sowohl für Filme aus AdaPBT wie für die PDLC-Systeme wurde hochreines Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) als Lösungsmittel gewählt. Die Konzentration betrug jeweils 1 wt%; die Substrate wurden vollständig mit Lösung benetzt und anschließend 60 s bei 2000 rpm rotiert. Die resultierenden Schichtdicken lagen durchweg im Bereich zwischen 80 und 100 nm. Nach dem Beschichtungsprozess konnte das in der Probe verbleibende Restlösungsmittel durch thermisches Auslagern bei etwa 70  $^\circ\text{C}$  im Vakuumofen entfernt werden.

### 4.1.2 Physical Vapour Deposition (PVD)

Eine andere Möglichkeit dünne Filme herzustellen, ist durch Bedampfung (PVD) gegeben. Hierbei wird die Substanz als Pulver in eine so genannte Knudsen-Zelle eingefüllt und anschließend im Hochvakuum ( $p \approx 10^{-6} \dots 10^{-5}$  mbar) bis in die isotrope Schmelze erhitzt.

Gemäß dem Dampfdruck der Substanz bei der gegebenen Temperatur stellt sich eine konstante Rate von Molekülen, die in die Gasphase übergehen, ein. Diese Moleküle setzen sich als Niederschlag auf den „kalten“ (RT) Substraten in der Kammer ab. Mit Schwingquarzen wird über die Eigenfrequenzänderung die Aufdampftrate in der Nähe der Quelle und in der Nähe der Substrate bestimmt. Die so erhaltenen Filme von AdaPBT und HBT sind nach etwa einer Stunde Bedampfung ebenfalls etwa 100 nm dick. Das Bild zeigt ein Foto der verwendeten Aufdampfanlage (Balzers PLS 500 E). Im unteren Bereich befinden sich die Knudsen-

Effusionszellen und die Widerstandsheizier, im oberen Bereich sind die Substrathalter, eine bewegliche Maske und der Maskenschlitten angebracht.



### **4.2 Präparation von organischen Leuchtdioden (OLEDs)**

Für die Präparation von OLEDs wurden mit ITO beschichtete Glassubstrate mit einem Flächenwiderstand von etwa  $10 \Omega/$  verwendet. Zur Verbesserung der Oberflächenrauigkeit wurde ein Film des leitfähigen Polymers BaytronP der Firma Bayer aus wässriger Lösung gespincoated und anschließend im Vakuumofen bei erhöhter Temperatur ( $T = 125 \text{ }^\circ\text{C}$ ) getrocknet. Dadurch entsteht ein fester in herkömmlichen Lösungsmitteln unlöslicher Film.

Die untersuchten Materialsysteme wurden mittels Spincoating aus 1 wt%iger Lösung bei 2000 upm präpariert und anschließend thermisch ausgelagert. Kathoden aus Aluminium wurden im Hochvakuum durch eine speziell angefertigte Maske, die den Anforderungen der LED-Messapparatur genügt, bedampft.

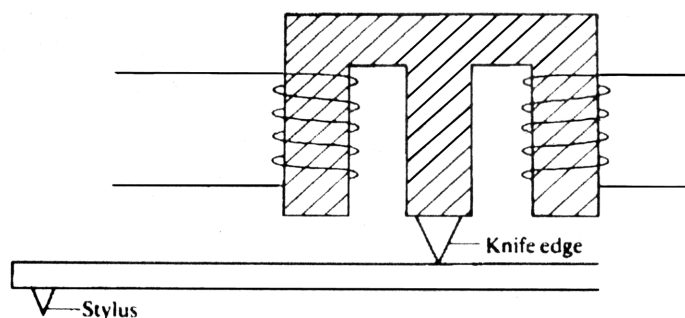


### 4.3 Schichtdicken und Oberflächenprofile

Zur Charakterisierung von Schichtdicken und Oberflächenmorphologien werden zwei unterschiedliche Analyseverfahren eingesetzt:

#### 4.3.1 Profilometer

Mit dem Profilometer Dektak<sup>3</sup>ST von der Firma Veeco Instruments Inc kann der Höhenverlauf in einer Dimension abgetastet werden. Die Abtastspitze – der „Stylus“ – fährt dabei über die Oberfläche der Probe und ihre Auslenkung wird über die Änderung der Induktivität zweier Spulen gemessen (s. Abbildung 4-1), die über eine Wippe an den Stylus gekoppelt sind. Der Durchmesser der Spitze beträgt ca. 1  $\mu\text{m}$ , was zu einer lateralen Auflösung in derselben Größenordnung führt. Die von der Firma angegebene Höhengauflösung liegt im Bereich von etwa 1 nm. Wiederholte Messungen an bestimmten Proben wiesen auf eine Reproduzierbarkeit im Bereich von eher 10 ... 20 nm hin, allerdings kann dies ebenso auf Inhomogenitäten der Proben hinweisen.



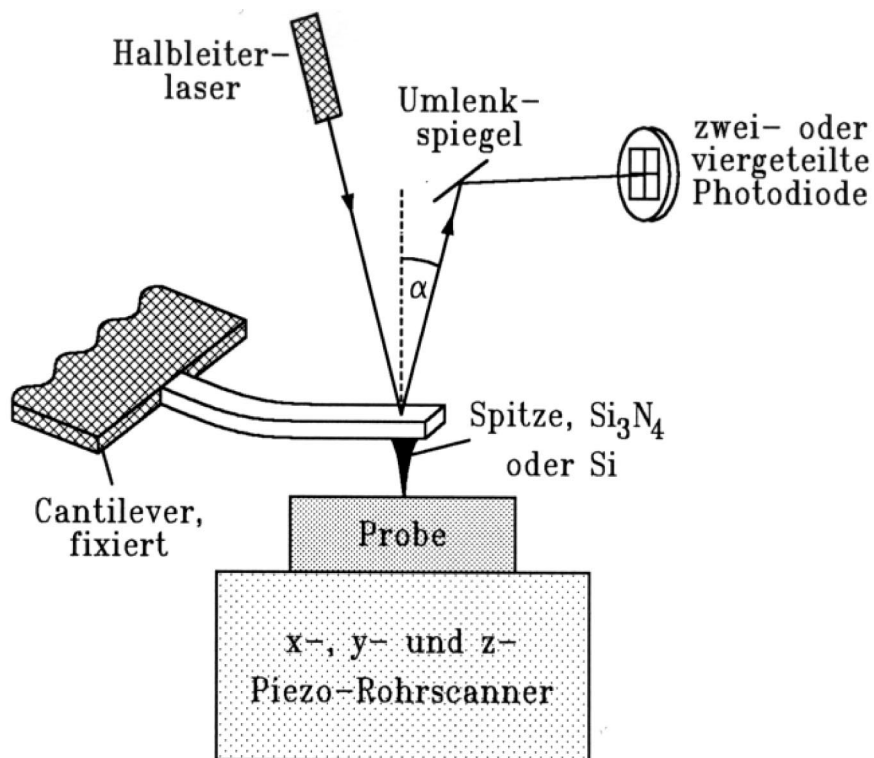
**Abbildung 4-1:** Messprinzip des Dektak<sup>3</sup>ST der Firma Veeco Inc.

Die Auflagekraft der Spitze auf die Probe kann im Bereich von 2 ... 8 mg variiert werden, wodurch Schäden auf der Oberfläche durch zu hohe Drücke verhindert werden können.

Der Dektak<sup>3</sup>ST wurde in dieser Arbeit zu Bestimmung der Schichtdicken der präparierten organischen Filme eingesetzt. Dazu wurde der Film mittels eines Skalpellenspitze bis auf den Substratboden geritzt. Die Probe wurde anschließend derart unter dem Stylus platziert, dass der folgende Scan quer zum entstandenen Spalt erfolgt. Auf diese Weise kann das Profil des Ritzes ermittelt und die Tiefe (entspr. Schichtdicke) bestimmt werden.

### 4.3.2 AFM

Das Prinzip der Atomic Force Microscopy (AFM) ist eine Rastersondenmethode (SXM). Hier kann durch ein genaues Positioniersystem und über die lokalen Wechselwirkungen (z. B. Tunnelprozesse, Elektronenbeugung, optische Anregung) eine zweidimensionale Abbildung der Probenoberfläche in (sub-)atomarer Auflösung geliefert werden. Im Fall des AFM ist die zugrunde liegende Wechselwirkung eine rein mechanische (Pauli-Prinzip, Van-der-Waals-Kräfte), so dass die tatsächliche Oberflächenmorphologie in zwei Dimensionen dargestellt werden kann. Die Spitze mit einem Durchmesser von etwa  $0,05\ \mu\text{m}$  ist an einem fixierten Cantilever befestigt, die Probe wird durch das Piezo-Positioniersystem unter der Spitze hinwegbewegt und die Höheninformation bestimmt sich über die Kontrolle des am Cantilever reflektierten Laserreflexes (s. Abbildung 4-2). Alles entscheidend ist die Akkurarität der Positionierung, die den „umgekehrten“ Piezo-Effekt ausnutzt, dass heißt die Ausdehnungsänderung durch anliegende Spannung an piezoelektrischer Materialien. Die erzielbare Auflösung liegt lateral im Bereich von etwa  $1\ \text{Å}$  und vertikal bei ca.  $0,1\ \text{Å}$ .



**Abbildung 4-2:** Funktionsprinzip eines Atomic Force Microscope (AFM)

Aufnahmen von Rasterkraftmikroskopen können in verschiedenen Modi erfolgen: mit konstanter Kraft, konstanter Höhe oder sogar berührungsfrei. Im ersten Fall wird die Höheninformationen aus den für eine konstante Position des Laserspots notwendigen Korrekturen

durch das Piezosystem ermittelt. Der zweite Fall bedient sich umgekehrt der Änderung des Einfallswinkels und damit der geänderten Position des Laserreflexes in der geteilten Photodiode. Im dritten Fall wird der Cantilever in eine konstante Schwingung in der Nähe der Resonanzfrequenz versetzt, die sich durch die anziehende Kräfte mit der Probe ändern.

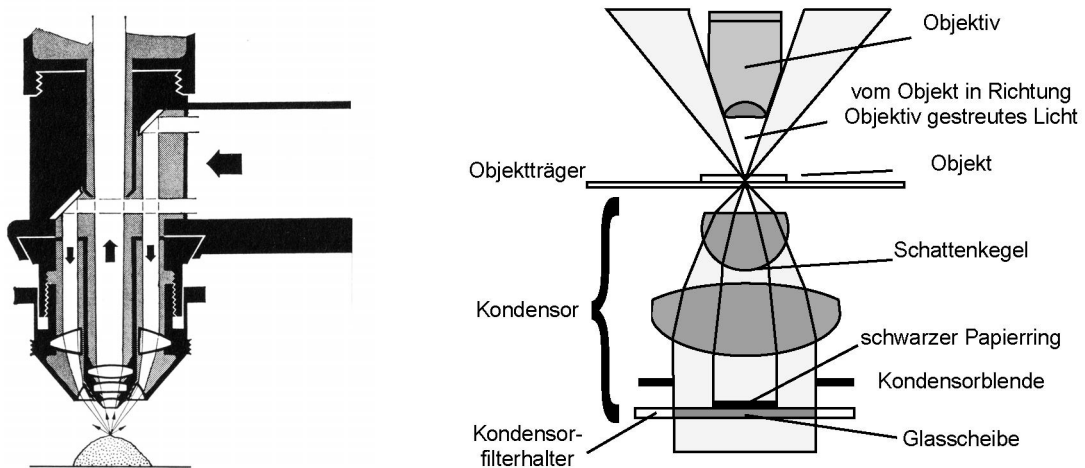
Für eine bessere Beurteilung der Morphologie kann das Ableitungsbild von großem Nutzen sein. Die notwendige x- o. y-Richtungsableitung wird dabei näherungsweise durch die Bildung des Differenzialquotienten benachbarter Bildpunkte gebildet.

### **4.4 Strukturbestimmung**

Die Bestimmung ausgebildeter Strukturen gliedert sich in zwei Unterkapitel, da zwei grundsätzlich voneinander verschiedene Strukturtypen aufgenommen und bestimmt werden müssen. Einerseits müssen Strukturen im  $\mu\text{m}$ -Bereich, die durch Entnetzung oder Mikrophasenseparation entstanden sind charakterisiert werden (Mikroskopie), andererseits ist die Kenntnis der molekularen Orientierung auf nm-Skala notwendig (Röntgenstreuung).

#### **4.4.1 Mikroskopie**

Mit der Mikroskopie lassen sich Strukturen höchstens bis in den Bereich der Wellenlänge des verwendeten Lichtes auflösen. Die durch den Versuch zur homöotropen Umorientierung der diskotischen Flüssigkristalle entstandenen tröpfchenartigen Strukturen wiesen Dimensionen im  $\mu\text{m}$ -Bereich auf, weswegen herkömmliche Mikroskope verwendet werden konnten. Die Untersuchung von transparenten und opaken Substraten machte den Einsatz von Auflicht- und Durchlichtgeometrien notwendig. Diese unterscheiden sich in der Beleuchtungsrichtung – bei der Durchlichtgeometrie strahlt die Lichtquelle durch das transparente Substrat mit Probe hindurch; bei der Auflichtgeometrie wird die Beleuchtung seitwärts in das Objektiv eingeführt, um dann von oben auf die Probe geführt zu werden (s. Abbildung 4-3 links).



**Abbildung 4-3:** Aufbau eines Auflichtmikroskops (links); Prinzip der Dunkelfeldmikroskopie (rechts)

In der „normalen“ Hellfeld-Mikroskopie erfährt das Beleuchtungslicht durch die vorhandene Probe eine Modulation, wodurch der Betrachter mit der Mikroskopoptik eine vergrößerte Abbildung des Objektes sieht. Zur Erhöhung des Kontrastes und zur Bestimmung der optischen Aktivität der Substanz wurden zwei erweiterte Techniken verwendet. Mit der Dunkelfeld-Mikroskopie sind Streuzentren und Beugungskanten zu beobachten. Die Probe wird derart belichtet, dass das Beleuchtungslicht nicht direkt in das Objektiv gelangen kann. Das aufgenommene Bild enthält demnach nur Informationen, die durch Streu- und Beugungsprozesse gebildet werden (Abbildung 4-3 rechts). Die Polarisationsmikroskopie bietet die Möglichkeit die optische Aktivität der Substanz auf dem Objektträger zu bestimmen. Hierzu wird das durch die Probe tretende Licht durch einen drehbaren Linearpolarisator polarisiert. Hinter der Probe (und vor dem Objektiv) befindet sich ein Linearanalysator. Bei gekreuzten optischen Achsen kann nur dann Licht in das Objektiv gelangen, wenn die Substanz die Polarisations-ebene des Lichtes dreht oder dieses elliptisch polarisiert. Bei Weißlichtbeleuchtung kann durch farbliche Gradienten im entstandenen Bild auf Höhenmodulationen geschlossen werden.

Bei allen diskutierten (und nicht diskutierten) Mikroskopie-Methoden ist auf den Mechanismus der Bildentstehung zu achten. Da die Ursache aller aufgenommenen Bilder auf Absorptions-, Streuungs-, Phasenverschiebungs-, Beugungs- oder Schattenbildungsmechanismen zurückzuführen ist, muss auch die Interpretation in diesem Sinne erfolgen. Höhenmodulationen und Oberflächenmorphologien können nicht exakt bestimmt sondern müssen mit zusätzlichen Mitteln (z. B. Profilometer, AFM – s.o.) bestimmt werden.

Die Aufnahmen der vorliegenden Arbeit wurden mit zwei verschiedenen Mikroskopen (Axio-tech Mikroskop von Zeiss im Auflichtmodus; Leitz Labor Lux 12 Pol S im Durchlichtmodus) angefertigt und mit der vorhandenen elektronischen Bildbehandlung für die Weiterbearbeitung am PC abgespeichert.

#### 4.4.2 Röntgendiffraktometrie

Die räumliche Anordnung der molekularen Bausteine kann mit Hilfe der Röntgenstrukturbestimmung ermittelt werden, da die Wellenlänge der verwendeten (Röntgen-)Strahlung in der Größenordnung der atomaren Dimensionen liegt.

Röntgenstrahlen werden an den Hüllenelektronen der Atome respektive Moleküle der untersuchten Materie gestreut. Damit wird jeder elementare Baustein zum Ursprung einer Huygensschen Kugelwelle. Bei periodischer Anordnung (kristalline Substanzen) ergibt sich durch Superposition dieser Teilwellen ein für die Symmetrie charakteristisches Interferenzmuster. Die gesamte Streuamplitude für einen gegebenen Winkel relativ zur einfallenden Strahlung setzt sich damit aus dem Gitterfaktor (Symmetrieabhängigkeit) und dem Strukturfaktor („Bausteinabhängigkeit“) zusammen. Zur korrekten theoretischen Ableitung der Struktur der untersuchten Materie sind der Polarisationsfaktor, der von der Gerätegeometrie abhängige Lorentz-Faktor, der von der Temperatur abhängige Debye-Waller-Faktor sowie der „Multiplizitätsfaktor ebenfalls zu berücksichtigen.

Ein einfaches Bild zur Beschreibung konstruktiver Interferenz ist die Streuung an den im Kristall vorhandenen Gitterebenen. Den Zusammenhang zwischen Gitterebenenabstand  $d_{hkl}$ , Röntgenwellenlänge  $\lambda$  und Streuwinkel  $\Theta$  liefert die Braggsche Gleichung:

**Gleichung 4-1: Bragg-Bedingung**

$$2d_{hkl} \cdot \sin \Theta = n\lambda \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2 \cdot \sin \Theta}{n\lambda} \quad ,$$

mit  $hkl$  als den für die Netzebenen charakteristischen Indizes. Diese sind gleichbedeutend mit den „Ebenenkoordinaten“ im reziproken Raum, welcher die räumliche Periodizität der Struktur in Bezug auf die verschiedenen Richtungen des realen Raums beschreibt. Der Streuvektor  $\Delta \mathbf{k}$  in der „Ewald-Kugel-Konstruktion“ muss demnach mit einem Vektor  $\mathbf{G}$  des reziproken Raumes übereinstimmen, woraus dann über das Kosinus-Gesetz wieder die Bragg-Bedingung (Gleichung 4-1) folgt:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k}_0 + \Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{G}$$

$$\Rightarrow k'^2 + k_0^2 - 2k'k_0 \cos 2\Theta = G^2 = \frac{4\pi^2}{d_{hkl}^2} p^2$$

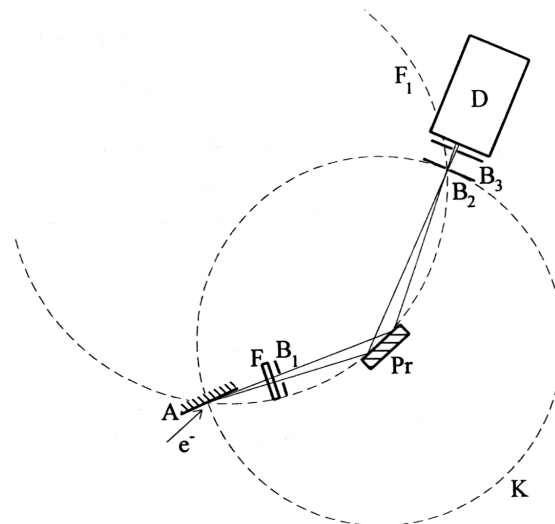
$$\Rightarrow 2k^2(1 - \cos 2\Theta) = \frac{4\pi^2}{d_{hkl}^2} p^2$$

$$\Rightarrow 4\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \sin^2 \Theta = \frac{4\pi^2}{d_{hkl}^2} p^2$$

$$\Rightarrow \frac{2}{\lambda} \sin \Theta = \frac{p}{d_{hkl}}$$

mit  $k' = k_0 = k$  (elastische Streuung) als den Beträgen der Gittervektoren ( $k = 2\pi/\lambda$ ),  $\Theta$  als dem Streuwinkel (gemessen zur Ebenenfläche nicht (!) zum Lot),  $d_{hkl}$  als dem Netzebenenabstand und  $p$  als dem größten gemeinsamen Teiler der Ebenenindizes  $h, k, l$ . Bei polykristallinen oder Kristallpulverproben ist die Orientierung äquivalenter Netzebenen statistisch verteilt, wodurch eine Abhängigkeit vom Azimutwinkel  $\Phi$  entfällt.

In Abbildung 4-4 ist die so genannte Bragg-Brentano-Anordnung zur Struktur-Untersuchung dargestellt, die dem Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten D 5000 Weitwinkelgoniometers der Firma Siemens entspricht. Die durch eine Nickel-Filter monochromatisierte  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ( $1,54 \text{ \AA}$ ) fällt im Strichfokus auf die Probe, welche während der Messwertaufnahme schrittweise um den Winkel  $\Theta$  gedreht wird. Ein Szintillationszähler dreht sich simultan um den Winkel  $2\Theta$ , damit jederzeit die Geometrie für die Bragg-Bedingung erfüllt ist.



**Abbildung 4-4:** Schematischer Aufbau des verwendeten Röntgen-Weitwinkel-Goniometers D 5000 der Firma Siemens ( $e^-$  = Elektronen, A = Anode, F = (Nickel-)Filter, B = Blenden, Pr = Probe, D = Detektor)

Das bisher Gesagte gilt selbstverständlich nicht für ungeordnete, amorphe Materialien. Hier sind weder Netzebenen noch der reziproke Raum eindeutig definiert. Aufgrund der unregelmäßigen Abstandsverteilung werden jedoch keine schmalen Peaks definierter Lage detektiert, sondern nur ein breites unstrukturiertes Signal (der so genannte Halo), das nach Umrechnung in die korrespondierende, charakteristische Länge die mittleren molekularen Abstände widerspiegelt.

Im Fall von organischen, flüssigkristallinen Glasbildnern kann weder von einer kristallinen Fernordnung noch von deren vollständigem Fehlen ausgegangen werden. Auch eine makroskopische Orientierung kann nicht ausgeschlossen werden. Daher liefert die ausschließliche Variation des Winkels  $\Theta$  zwar keine vollständige Analyse der vorliegenden Struktur, ist aber zur Unterscheidung von „Face-on“- oder „Edge-on“-Konfiguration ausreichend.

#### **4.5 Oberflächenenergien: Kontaktwinkelmethode**

Die Untersuchung von Entnetzungsphänomenen erfordert die Kenntnis der Oberflächenspannungen der Substrate. Diese werden anhand der Kontaktwinkelmethode ermittelt.

Das Konzept der Oberflächenenergie ist ein makroskopisches Modell, das den energetischen Zustand des größten Defektes eines Volumenmaterials – der Oberfläche – beschreibt: *sie gibt die Menge reversibler Arbeit an, die notwendig ist, aus Molekülen aus dem Inneren eines Materials einen Quadratmeter Oberfläche zu schaffen*. Sie beruht darauf, dass Moleküle an der Oberfläche nur noch stabilisierende Wechselwirkungen in Richtung des Volumenmaterials hin erfahren. Die chemische Natur der Oberflächenmoleküle macht sich in dispersen, polaren oder Säure-Basen-Anteilen der Oberflächenspannung bemerkbar, die in erster Näherung additiv zur gesamten Oberflächenenergie beitragen:

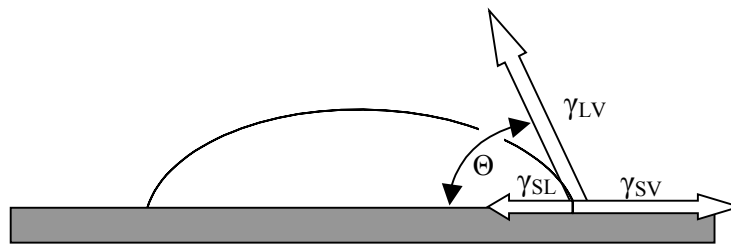
$$\gamma_{ges} = \gamma^{dip} + \gamma^{pol} + \dots$$

Die Bestimmung dieser einzelnen Beiträge geschieht über die dynamische Kontaktwinkelmessung. Hierbei werden Tropfen von Flüssigkeiten mit bekannter Oberflächenspannung auf das zu untersuchende Substrat gegeben. Der sich einstellende Kontaktwinkel (s. Abbildung 4-5) kann aufgrund von Rauigkeiten, chemischer Verunreinigungen oder Adhäsion einen metastabilen Nichtgleichgewichtszustand darstellen. Daher wird über eine Kanüle soviel Flüssigkeit nachgeliefert, dass sich der Tropfen gleichmäßig vergrößert, ohne eine ballistische Ausbreitung zu zeigen.

Die Testflüssigkeiten sollten stark unterschiedliche Polaritäten aufweisen. Nach der Messung der dynamischen Kontaktwinkel werden nach einigen Umrechnungen der polare und der disperse Anteil der Oberflächenenergie des Substrates durch graphische Auftragung ermittelt. Abszisse x und Ordinate y berechnen sich gemäß:

$$x_i = \sqrt{\frac{\gamma_{Li}^p}{\gamma_{Li}^d}} \quad \text{und} \quad y_i = \frac{1 + \cos \Theta_i}{2} \cdot \frac{\gamma_{Li}}{\sqrt{\gamma_{Li}^d}},$$

wobei  $\Theta$  der Kontaktwinkel,  $\gamma$  die (bekannte) Oberflächenspannung ( $p$  = polar,  $d$  = dispers) und  $i$  der Flüssigkeitsindex ist. Diese Darstellung ergibt sich nach Good und Girifalco aus den Lösungen des Geometrischen Mittels. Nach graphischer Auftragung und linearer Ausgleichsgerade bestimmt sich der polare Anteil der Oberflächenenergie aus dem Quadrat der Steigung, während der disperse Anteil gleich dem Quadrat des Achsenabschnittes ist.



**Abbildung 4-5:** Zur Erläuterung des Kontaktwinkels  $\Theta$  ( $\gamma$  = Grenzflächenenergie,  $S$  = Solid,  $L$  = Liquid,  $V$  = Vapor)

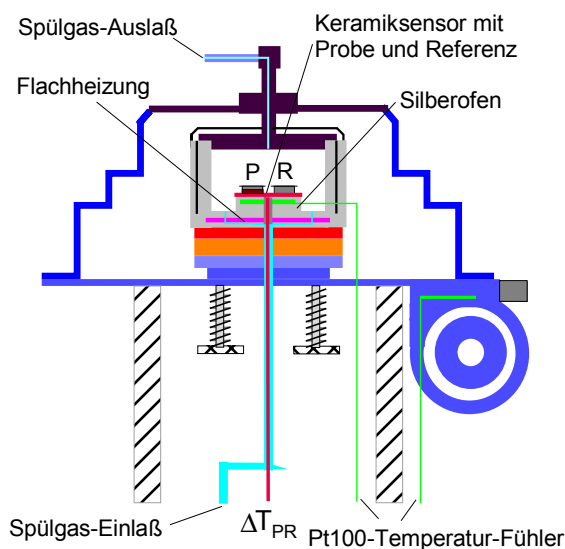
Für die experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung wurde das Kontaktwinkelmessgerät G10 der Firma Krüss verwendet. Die Testflüssigkeiten waren Diiodmethan ( $\gamma_{\text{ges}} = 50,8 \text{ mN/m}$ ,  $\gamma^d = 48,5 \text{ mN/m}$ ,  $\gamma^p = 2,3 \text{ mN/m}$ ) und Wasser ( $\gamma_{\text{ges}} = 72,8 \text{ mN/m}$ ,  $\gamma^d = 21,8 \text{ mN/m}$ ,  $\gamma^p = 51,0 \text{ mN/m}$ ).

#### 4.6 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) dient der Aufklärung von Phasenübergängen und deren Übergangswärmen. Das Prinzip beruht auf der vergleichenden Messung des Wärmestroms zwischen einem Tiegel, der die zu untersuchende Probe enthält und einem (leeren) Referenztiegel. Beide Tiegel müssen ständig exakt bei gleicher Temperatur gehalten werden. Bei einem Phasenübergang der Probe ist der zuzuführende Wärmestrom um dieselbe Tempe-



ratur wie im Referenztiegel zu erreichen, gegenüber dem Referenzwärmestrom erhöht, wodurch sich Phasenübergänge 1. respektive 2. Ordnung als Peak oder Stufe bemerkbar machen. In Abbildung 4-6 ist eine mögliche Realisierung eines solchen Aufbaus angegeben. Üblicherweise werden solche Experimente mit einer konstanten Heizrate (Temperatur-Zeit-Profil ist linear) und mehreren Heiz- und Kühlzyklen aufgenommen.

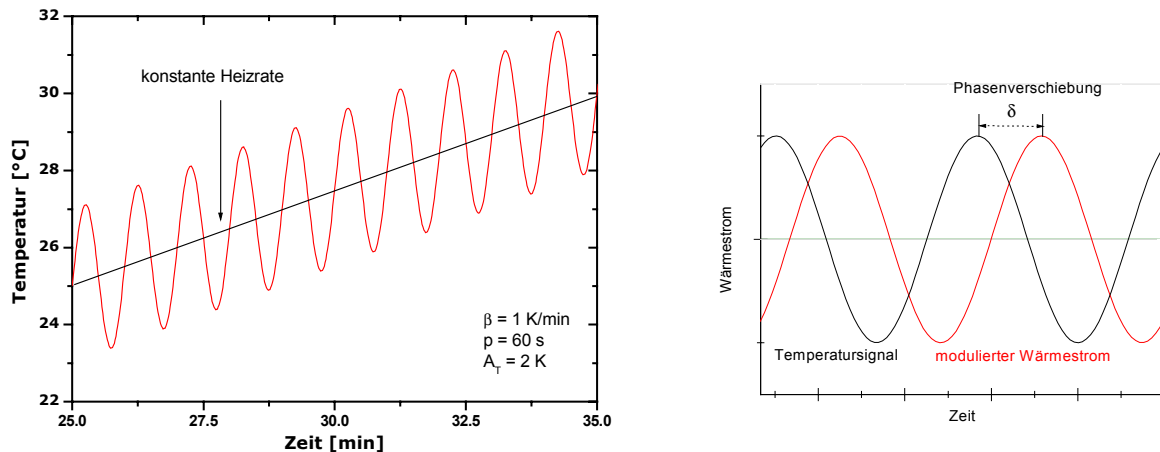


**Abbildung 4-6:** Schematische Darstellung eines dynamischen Differenzkalorimeters in der "BOERSEMA-Anordnung"

Die Schwierigkeit bei solchen Messungen ist dabei, beteiligte Größen wie Stoffmenge, Heizrate und die Temperaturmessung konstant zu halten respektive exakt zu bestimmen. Kommerzielle Geräte (hier: Heat-flux DSC Typ ADSC 821<sup>e</sup> der Firma *METTLER-TOLEDO Inc.*) kommen mit einer Stoffmenge von um die 5 mg aus.

Da in vielen optoelektronischen Anwendungen organische Materialien als dünne Filme präpariert und verwendet werden, ist die Bestimmung des Phasenverhaltens an eben solchen Filmen wünschenswert. Je dünner die Filme sind, desto weiter entfernt sich das System von dem Verhalten des dreidimensionalen Volumenmaterials und wird von der räumlichen Einschränkung beeinflusst. Die Änderung der Dynamik beim Glasübergang durch Confinement-Effekte wurde bereits bei der Behandlung der PDLC-Systeme (s. Abschnitt 3.2) eingeführt. Da die auf den Substraten abgeschiedenen Filme eine zu geringe Masse besitzen ( $\mu\text{g}$ -Bereich) ist die Bestimmung der Übergangsenthalpien bei dünnen Filmen mit großen Schwierigkeiten verbunden. Gelöst wird dieses Problem durch eine Methode, die mein Kollege Thomas Frese erarbeitet hat: die temperaturmodulierte DSC (TMDSC). Hierbei wird dem linearen Temperatur-Zeit-Verlauf eine sinusoidale Komponente aufgeprägt (Abbildung 4-7). Amplitude und

Frequenz dieser überlagerten Schwingung sind empfindliche Parameter und müssen für jedes System erneut angepasst werden. Aufgrund der Trägheit des Systems (z. B. durch Wärmeübergang) stellt sich zwischen Temperatur und Wärmestrom eine konstante Phasenverschiebung  $\delta$  ein (Abbildung 4-7 rechts). Durch eine Fourier-Transformation kann das ermittelte Signal in einen so genannten „reversierenden“ und einen „nicht-reversierenden“ Anteil aufgespalten und daraus die Übergangswärmen bestimmt werden.



**Abbildung 4-7:** Moduliertes Temperaturprofil (links) und Phasenverschiebung zwischen Temperatur- und Wärmestromverlauf

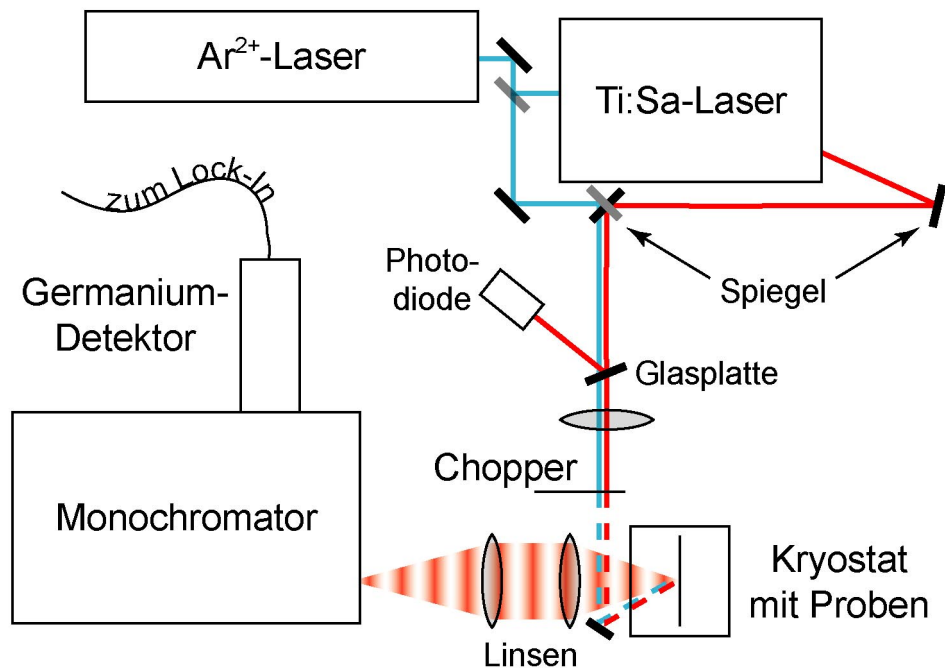
Die entsprechenden Messungen dieser Arbeit wurden von Thomas Frese durchgeführt; bereits an dieser Stelle sei dafür Dank ausgesprochen.

#### 4.7 Spektroskopische Methoden

Zur Bestimmung der Absorptions-, Emissions- und Anregungseigenschaften der organischen Systeme (Diskoten, PDLC) wurde im Rahmen dieser Arbeit ein sehr flexibler spektroskopischer Aufbau realisiert, dessen Funktionsweisen und Justierungsvorschriften detailliert im Anhang diskutiert werden.

Die Untersuchung der Diskot/Quantenfilm-Hybridssysteme erfolgte an einem anderen Aufbau, der in Abbildung 4-8 dargestellt ist. Zur Anregung der Quantenfilm-Photolumineszenz konnte wahlweise ein Argon-Ionen( $\text{Ar}^{2+}$ )-Laser oder ein Titan-Saphir(Ti:Sa)-Laser, der optisch durch ersteren gepumpt wird, verwendet werden. Das Anregungslicht und damit die Lumineszenz wurden durch einen Chopper zeitlich moduliert, damit über einen Lock-In-Verstärker ein möglichst günstiges Signal-zu-Rausch-Verhältnis erzielt werden konnte.

Anregungsspektren konnten unter der Verwendung der sehr breiten Emission des Ti:Sa-Lasers (700 ... 950 nm bei dem eingebauten Spiegelsatz) gemessen werden. Hierzu ist die Auskopplung von Anregungsintensität über eine Glasplatte notwendig, damit der spektrale Intensitätsverlauf des Ti:Sa-Lasers berücksichtigt werden kann. Die Variation der Wellenlänge geschieht über die Verdrehung eines Lyot-Filter, dessen Funktionsweise auf der Veränderung des optischen Weges beruht, hier im Einzelnen aber nicht erläutert werden soll.



**Abbildung 4-8:** Skizze der zur Quantenfilm-Photolumineszenz-Messung verwendeten Apparatur

Die Aufnahme von Quantenfilm-Lumineszenz macht die Kühlung der Proben mit flüssigem Helium notwendig, da sonst Exzitonen und Ladungsträger mittels ihrer thermischen Energie den Bereich des Quantenfilm-Materials verlassen können und somit nur die Eigenschaften des Volumen-Materials widerspiegeln. Folglich wurde der Kryostat auf etwa  $p \approx 1 \cdot 10^{-6}$  mbar evakuiert und die Proben auf  $T \approx 6 \dots 10$  K gekühlt.

<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLE RESULTATE UND INTERPRETATION .....</b>	<b>80</b>
5.1	PDLC-Systeme .....	80
5.1.1	AdaPBT und Coumarine in PMMA .....	81
5.1.1.1	Reinsubstanzen .....	81
5.1.1.2	Binäre Systeme .....	86
5.1.1.3	Ternäre Systeme.....	90
5.1.1.4	OLEDs .....	104
5.1.2	AdaPBT in CF <sub>3</sub> PQP.....	108
5.1.2.1	Optische Eigenschaften.....	108
5.1.2.2	OLEDs .....	112
5.1.3	Diskussion .....	117
5.2	Diskot/GaAs-Hybrid-System .....	124
5.2.1	Strukturelle Eigenschaften der diskotischen Beschichtung .....	124
5.2.1.1	Charakterisierung der diskotischen Filme direkt nach Präparation .....	124
5.2.1.2	Charakterisierung der nach Tempern entst. Strukturen ⇒ Mikrostrukturierung ..	129
5.2.2	Optische Eigenschaften des Quantenfilms .....	150
5.2.3	Diskussion und Modellfindung.....	158
5.2.3.1	Mikrostrukturierung der diskotischen Beschichtung .....	158
5.2.3.2	Quantenfilmemission .....	163

## 5 Experimentelle Resultate und Interpretation

### 5.1 PDLC-Systeme

Die Darstellung der Ergebnisse von den untersuchten PDLC-Systemen unterteilt sich entsprechend der Matrixauswahl in zwei unterschiedliche Abschnitte. Zu Beginn soll die Erweiterung des bereits untersuchten Systems (AdaPBT & PMMA ⇒ [132]) mit Laserfarbstoffen stehen, während das „neue“ System mit der elektronenleitenden Matrix CF<sub>3</sub>PQP im Anschluss behandelt werden soll.

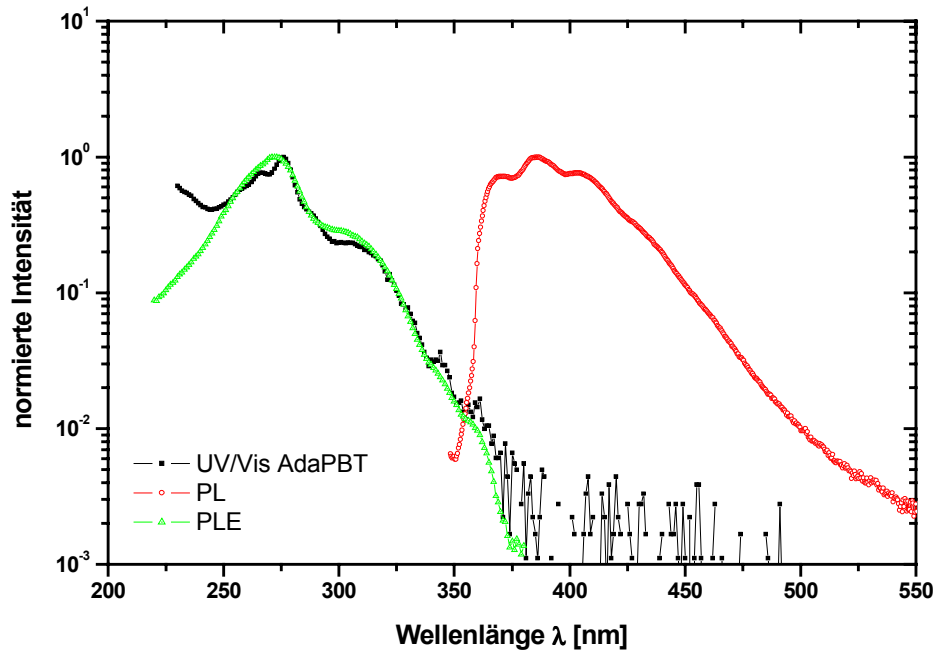
## 5.1.1 AdaPBT und Coumarine in PMMA

### 5.1.1.1 Reinsubstanzen

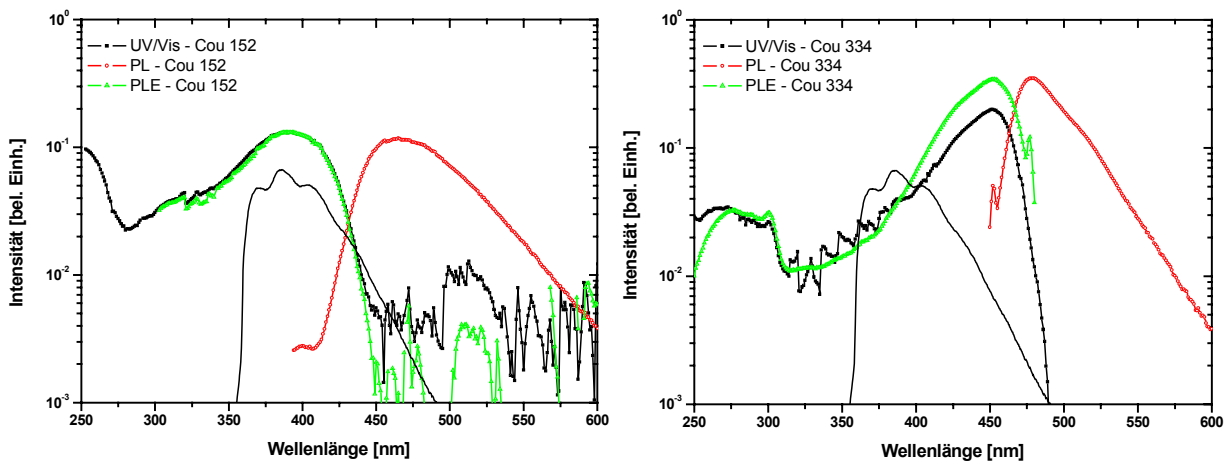
Für ein besseres Verständnis der optischen Eigenschaften der Substanzen im kondensierten Zustand, der wiederum eine Vorstufe zu den realisierten PDLC-Systemen darstellt, ist die Kenntnis der entsprechenden Eigenschaften der gelösten Substanz notwendig. Diese beschreiben die Übergänge der „freien“ Moleküle – unter Vernachlässigung von Solvatochromieeffekten. Für Triphenylenderivate im Allgemeinen und AdaPBT im Speziellen sind diese Eigenschaften bereits gut untersucht [127-128]. Absorptions-, Emissions- und Anregungsspektrum von AdaPBT in Lösung sind in Abbildung 5-1 aufgeführt. Das Absorptionsmaximum entspricht dem  $S_0$ - $S_4$ -Übergang [127]; Seitenbanden sind Übergängen in vibronische Subzustände oder andere elektronische Zustände zuzuordnen, wobei die Übergänge in den  $S_2$ - und den  $S_1$ -Zustand symmetrieverboten und daher nur schwach an der niederenergetischen Flanke detektierbar sind. Die Emission erfolgt aus dem  $S_1$ -Zustand und zeigt vibronische Feinstrukturen. Das Anregungsspektrum spiegelt exakt den Verlauf des Absorptionsspektrums wider. Konkurrenzprozesse zur strahlenden Rekombination (z. B. innere Konversion) stehen daher in fester Relation mit der Emission (ein konstanter Bruchteil der Anregungsenergie wird emittiert); der Verlauf der Anregungsgeschichte einer Lumineszenz entspricht der Absorptionswahrscheinlichkeit der entsprechenden Anregungswellenlänge.

Aus dem Schnittpunkt von Emissions- und Anregungsspektrum kann der energetische Abstand zwischen Grund- und erstem angeregtem Zustand (jeweils im Schwingungsgrundzustand  $\equiv$  0-0-Abstand) zu etwa 3,50 eV (bei 354,5 nm) abgelesen werden [129]. Der Stokes-Shift wird auf etwa 0,54 eV (330 nm  $\rightarrow$  385 nm) abgeschätzt.

Die Auswahl der Laserfarbstoffe als Dotanden erfolgte über ihre optischen Eigenschaften. Beide Coumarin-Derivate zeichnen sich durch eine hohe Quantenausbeute bezüglich optischer Anregung aus. Von entscheidender Bedeutung für die Auswahl ist jedoch die Lage der Absorptionsbande relativ zur Emission des diskotischen Mesogens. Abbildung 5-2 zeigt die optischen Spektren beider Derivate und zum Vergleich das Emissionsspektrum von AdaPBT. Coumarin 152 absorbiert über den gesamten Bereich der AdaPBT-Emissionsbande; Coumarin 334 nur über einen kleinen Teil (halblogarithmische Auftragung in Abbildung 5-2). Beide Substanzen bilden breite, unstrukturierte Banden aus und die Anregungsspektren stimmen jeweils mit dem Absorptionsspektrum überein.



**Abbildung 5-1:** Absorption und Photolumineszenz von AdaPBT in Lösung (Lösungsmittel THF,  $c = 10^{-6}$  mol/L) in normierter Darstellung



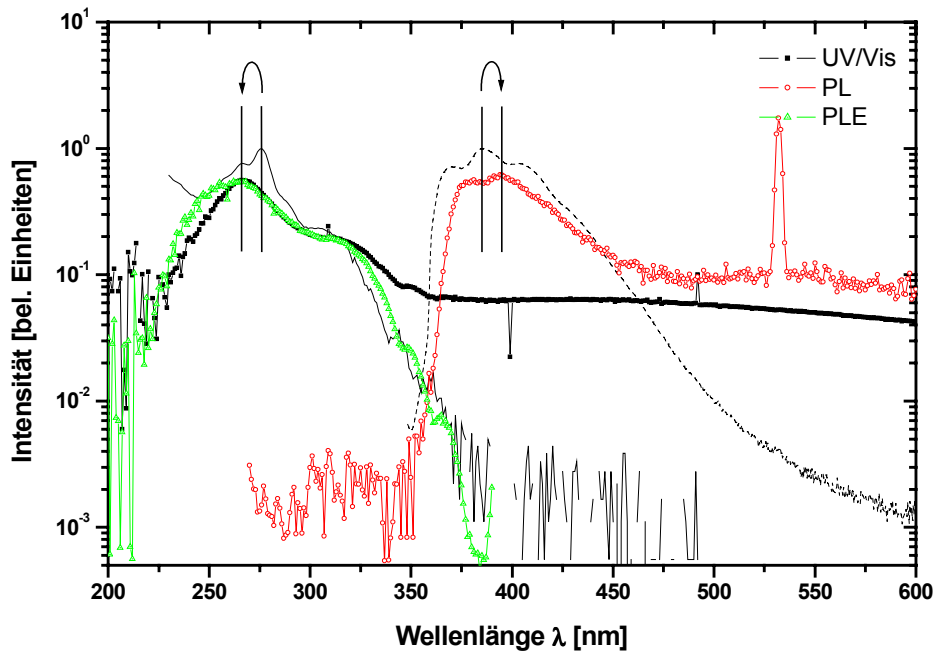
**Abbildung 5-2:** Absorptions- und Photolumineszenzspektren der verwendeten Farbstoffe in Lösung - Coumarin 152 links; Coumarin 334 rechts – beide Lösungen wurden in einer Konzentration von 1wt% präpariert

Aufgrund der Überlappung von der Absorption der Farbstoffe mit der Emission des Diskoten kann ein resonanter Energieübertrag (strahlend oder Förster/Dexter) erwartet werden. In nachfolgender Tabelle sind die Lagen der Maxima, der 0-0-Abstand und der Stokes-Shift für beide Derivate angegeben:

**Tabelle 5-1:** ermittelte optische Parameter der Coumarin-Derivate

	Cou 152	Cou 334
Absorptionsmaximum [nm]	391	451
Emissionsmaximum [nm]	465	479
Anregungsmaximum [nm]	391	452
0-0-Abstand [eV (nm)]	2,87 (431,5)	2,67 (467)
Stokes-Shift [eV]	0,50	0,15

Im kondensierten Zustand erfahren die Moleküle eine dichter gepackte Anordnung äquivalenter Moleküle und damit eine größere Zahl von Wechselwirkungen, wodurch sich optische Übergänge stark von denjenigen in Lösung unterscheiden können.



**Abbildung 5-3:** Optische Spektren von AdaPBT im kondensierten Zustand (dünner Film); normierte Absorptions- und Emissionsspektren der Lösung sind vergleichend ebenfalls dargestellt

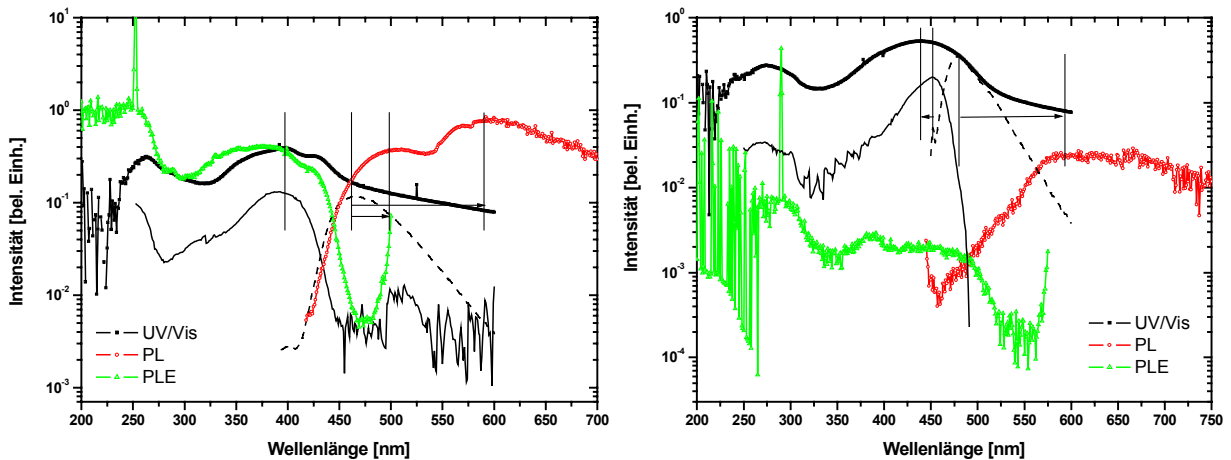
Die Spektren von reinem AdaPBT (dünner Film) sind in Abbildung 5-3 gezeigt. In Bezug auf die ebenfalls angegebenen Spektren in Lösung ist das Absorptionsmaximum zu höheren Energien verschoben (277 nm → 264 nm) und die Bande erscheint weniger strukturiert. Das Photolumineszenzspektrum ist dagegen geringfügig zu niederen Energien verschoben (385 nm → 395 nm). Beide Erscheinungen können nach [127-128] über die Bildung kollektiver angeregter Zustände (Absorption) und durch das Auftreten von Orientierungsunordnung

(Emission) erklärt werden. Anregungs- und Absorptionsspektrum stimmen auch hier wieder überein.

Die Farbstoffe weisen ebenfalls geänderte optische Eigenschaften beim Vergleich zwischen Volumenmaterial und Lösung auf (s. Abbildung 5-4). Coumarin 152 behält im Wesentlichen seine Absorptionseigenschaften bei (Maximum bei 391 nm), wiewohl die Bande deutlich verbreitert ist (energetische Unordnung?). Das Emissionsspektrum weist zwei breite Banden auf, von denen eine stark (~ 590 nm) und die andere schwächer (~ 498 nm) aber immer noch deutlich zu geringeren Emissionsenergien verschoben ist. Das Anregungsspektrum stimmt wiederum hinreichend genau mit der Absorption überein.

Coumarin 334 zeigt im Wesentlichen übereinstimmendes Verhalten. Die Absorption ist geringfügig zu niederen Wellenlängen verschoben ( $\Delta\lambda \sim 13$  nm) und das Anregungsspektrum beschreibt ebenfalls einen ähnlichen Verlauf. Die Photolumineszenz liefert nur eine breite Bande und ist um mehr als 100 nm zu höheren Wellenlängen hin verschoben (~ 594 nm).

Die starke Verschiebung der Emission liegt bei beiden Substanzen an der Ausbildung von „stark gebundenen“ Excimeren, wie für Cou 334 in [130] beschrieben ist.



**Abbildung 5-4:** Optische Spektren von Cou 152 (links) und Cou334 (rechts), Absorptions- und Emissionsspektren der Lösungen sind vergleichend dargestellt; die Lage der Maxima und die relative Verschiebung gegenüber Lösungsspektren sind durch vertikale Striche und horizontale Pfeile angedeutet

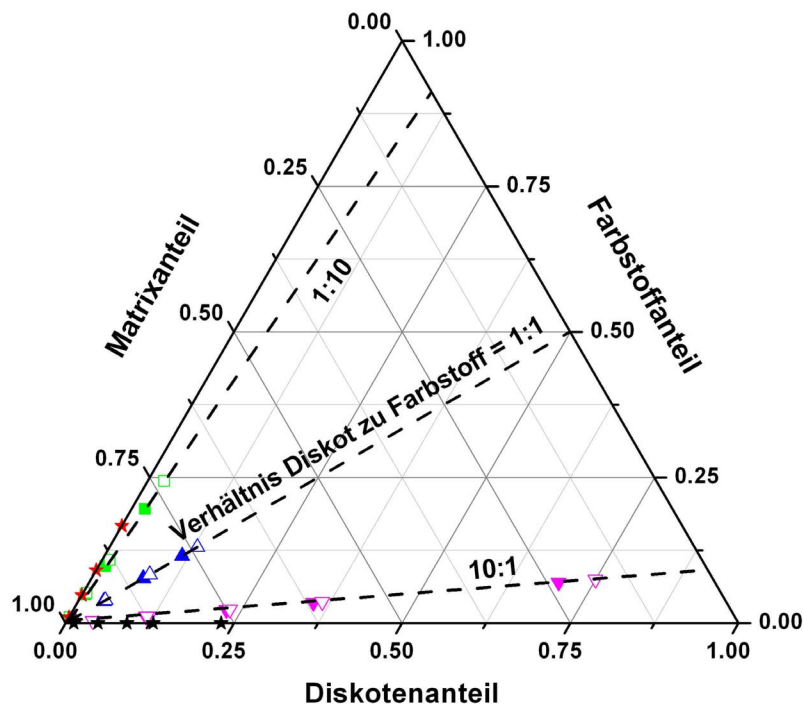
Die realisierten PDLC-Systeme sind prinzipiell nichts anderes als Feststofflösungen und Feststoffmischungen. Diese lassen sich übersichtlich in einem ternären Diagramm darstellen (Abbildung 5-5), welches die Zusammensetzung der realisierten Mischungen darstellt und



nicht mit einem ternären Phasendiagramm verwechselt werden darf. Aufgetragen ist jeweils der relative Massenanteil  $x_i$  der entsprechenden Komponente.

$$x_i = \frac{M_i}{\sum_j M_j}$$

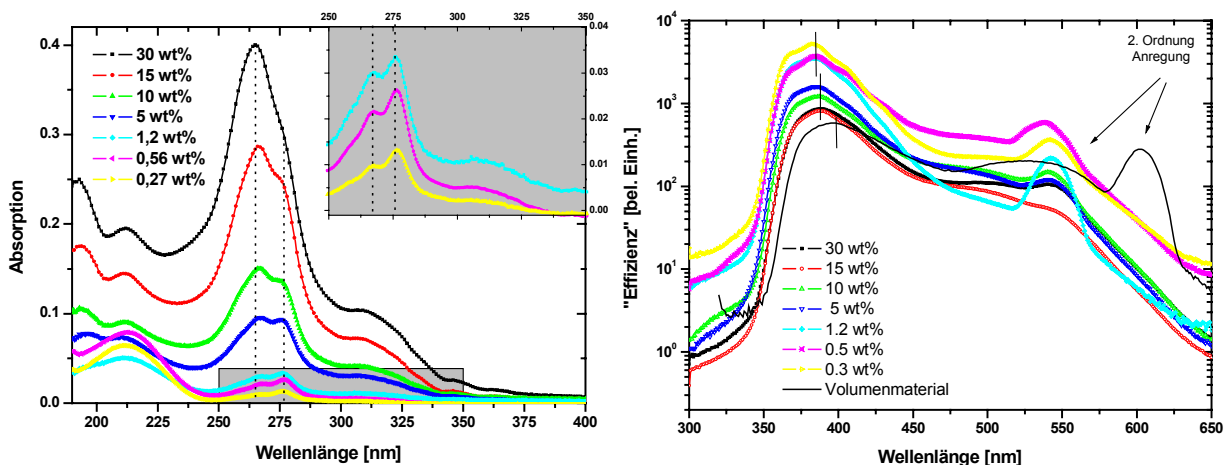
Die einfachsten untersuchten Systeme entsprechen binären Mischungen: nur AdaPBT in PMMA (bereits zuvor charakterisiertes PDLC-System – [128]) und allein Farbstoff in PMMA als Feststofflösung. Zur systematischen Einordnung der mit Farbstoff dotierten PDLC-Systeme wurden drei verschiedene Masseverhältnisse von Diskot zu Farbstoff gewählt und in unterschiedlichen Anteilen bezogen auf die Gesamtmasse präpariert. Diese drei festen Verhältnisse (10:1, 1:1, 1:10) sind in dem ternären Mischungsdiagramm durch drei Geraden angedeutet. Die in den folgenden Diagrammen angegebenen Gewichtsprozentzahlen beziehen sich immer auf den Anteil des Diskoten am Gesamtsystem. Unter Angabe des Verhältnisses ist damit auch der Farbstoffanteil gegeben. Die einzige Ausnahme bezüglich dieser Nomenklatur bilden die binären Systeme aus Farbstoff und Matrix, in welchen direkt die Massenanteile der Farbstoffe angegeben sind.



**Abbildung 5-5:** Ternärdiagramm des Tripelsystems Matrix-Diskot-Farbstoff; präparierte Zusammensetzungen sind durch Symbole (Sterne für binäre; Quadrate und Dreiecke für ternäre Mischungen), konstante Diskoten zu Farbstoff Verhältnisse durch gestrichelte Linien dargestellt

### 5.1.1.2 Binäre Systeme

Die optischen Spektren von AdaPBT in PMMA sind in Abbildung 5-6 abgebildet. Der Übergang vom freien Molekül (geringe Konzentrationen  $\leftrightarrow$  Feststofflösung) zum PDLC-System mit kolumnaren Aggregaten (höhere Konzentrationen) ist deutlich zu erkennen. Bei den Absorptionsspektren wird dabei eine Verschiebung der Absorptionsmaxima und eine Änderung der relativen Absorptionswerte zweier vibronischer „Feinstrukturbanden“ des  $S_0-S_4$ -Übergangs sichtbar. Die Mutation des Emissionsspektrums ist weniger dramatisch. Die bei geringen Konzentrationen noch sichtbare vibronische Feinstruktur verschwindet bei höheren Konzentrationen. Die Emission des Volumenmaterials wird nicht ganz erreicht. In dem hier gezeigten „Volumenspektrum“ fällt eine breite niederenergetische Emissionsbande um 525 nm auf. Diese erscheint nach Bestrahlung mit UV-Licht und wird durch die Bildung von physikalischen Dimeren, die durch die besondere Struktur der  $Col_{hp}$ -Phase begünstigt werden, erklärt [131]. Form und Lage der Anregungsspektren entsprechen den in Abbildung 5-6 gezeigten Absorptionsspektren.



**Abbildung 5-6:** Absorptions- und Emissionsspektren von AdaPBT in PMMA bei unterschiedlichen Gewichtsanteilen; die PL ist auf die absorbierte Intensität normiert (s. unten) – die Intensitätswerte sind nicht mit anderen dargestellten Messungen vergleichbar, da hier ein kommerzielles Spektrometer verwendet wurde

Um eine qualitative und quantitative Vergleichbarkeit aller PL- und PLE-Spektren zu gewährleisten, wurde bei den im Folgenden dargestellten Kurven zu jedem Gewichtsanteil folgende Prozedur eingehalten:

1. spektrale Korrektur der Emission durch Division mit der Korrekturfunktion
2. spektrale Korrektur der Anregung durch Division mit der Basislinie

3. PL-Intensitätskorrektur durch Multiplikation des „spektral korrekten“ Spektrums mit dem Wert der Korrekturfunktion an der Emissionswellenlänge des PLE-Spektrums
4. PLE-Intensitätskorrektur durch Multiplikation des „spektral korrekten“ Spektrums mit dem Wert der Basislinie an der Anregungswellenlänge des PL-Spektrums
5. Division von PL- und PLE-Spektren durch die absorbierte Intensität

Erläuterung (s. auch Anhang A.2.6.2.):

Zu 1. und 2. – Sämtliche Komponenten in Anregungs- und Emissionsstrahlengang besitzen wellenlängenabhängige Transmissions- und Effizienzeigenschaften, die durch die Korrekturfunktion vollständig und durch die Basislinie teilweise aufgehoben werden.

Zu 3. und 4. – Bei der Aufnahme von PL- und PLE-Spektren ist ein Datenpunkt in beiden Spektren identisch:  $(\lambda_{Anr}/\lambda_{Em.,max})$  entsprechend der Anregungswellenlänge bei der Aufnahme des Emissionsspektrums und des Emissionsmaximums bei der Aufnahme des Anregungsspektrums. Durch die spektrale Korrektur beider Spektren geht diese Gleichheit verloren.

**Gleichung 5-1: Intensitätsanpassung von PL- u. PLE-Spektren**

nach Aufnahme:  $I_{PL}(\lambda_{Max}) = I_{PLE}(\lambda_{Anr})$

nach spektraler Korrektur:  $I_{PL}^{corr}(\lambda_{Max}) = \frac{I_{PL}(\lambda_{Max})}{k_{Max}} \neq \frac{I_{PLE}(\lambda_{Anr})}{b_{Anr}} = I_{PLE}^{Corr}(\lambda_{Anr})$

Intensitätsanpassung: a)  $I_{PL}^{end}(\lambda_{Max}) = k_{Max} \cdot I_{PL}^{corr}(\lambda_{Max}) = b_{Anr} \cdot I_{PLE}^{Corr}(\lambda_{Anr}) = I_{PLE}^{end}(\lambda_{Anr})$

b)  $I_{PL}^{end}(\lambda_{Max}) = \frac{I_{PL}^{corr}(\lambda_{Max})}{b_{Anr}} = \frac{I_{PLE}^{Corr}(\lambda_{Anr})}{k_{Max}} = I_{PLE}^{end}(\lambda_{Anr})$

Bei der Intensitätsanpassung nach Gleichung 5-1 muss darauf geachtet werden, dass zuerst das entsprechende Spektrum mit einer wellenlängenabhängigen *Funktion* korrigiert wird, um danach im Ganzen durch eine *Konstante* nach oben oder nach unten verschoben zu werden. Die Variante a) in Gleichung 5-1 bietet den Vorteil, dass bei dem gegebenen Wertepaar nach der Korrektur die vom Aufbau gemessene Zahl erhalten bleibt.

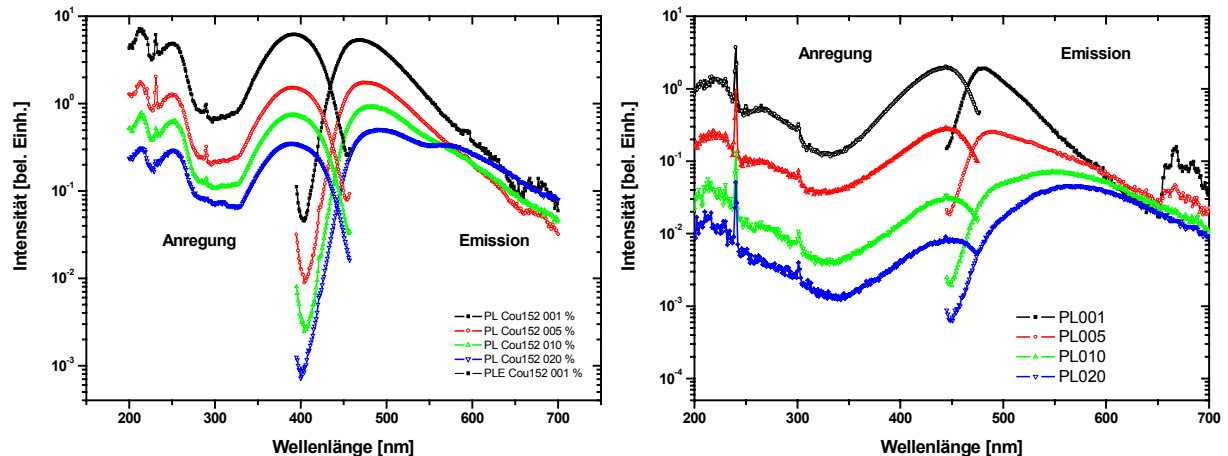
Zu 5. – Die absorbierte Intensität in absoluten Einheiten ist nicht einfach zugänglich. Da während der Spektrenaufnahme von vornherein durch die Verhältnisbildung zwischen PL- und Referenzkanal der spektrale *Verlauf* des Anregungslichtes berücksichtigt wird, reicht die Division mit einem zur absorbierten Intensität proportionalen Faktor:

$$\Phi = \frac{I_{PL}}{I_{Abs}} = \frac{I_{PL}}{I_0 \cdot (1 - 10^{-A})} \propto \frac{I_{PL}}{(1 - 10^{-A})} \equiv I_{PL}^*$$

A ist die gemessene Absorption bei der Anregungswellenlänge,  $I_{PL}^*$  das zur Quantenausbeute proportionale in den Spektren dargestellte Signal („Effizienz“). Sofern keine Geräteparameter (Spaltbreite, PMT-Hochspannung) verändert wurden, lassen sich auf diese Weise die Spektren verschiedener Proben (gekennzeichnet durch evtl. unterschiedliche Konzentration u./o. Schichtdicke) miteinander vergleichen.

Das PLE-Spektrum wird mit demselben Wert korrigiert – um den eigentlichen Verlauf desselben beizubehalten, der die Absorption widerspiegelt – was jedoch im eigentlichen Sinne nicht korrekt ist. Da bei PLE-Spektren die Anregungswellenlänge variiert wird, sollte zu jeder Anregung eine Korrektur mit der entsprechenden Absorption erfolgen. Dadurch wird der Verlauf der Quantenausbeute über die Absorptionsbanden und ein Effizienzvergleich verschiedener Banden möglich.

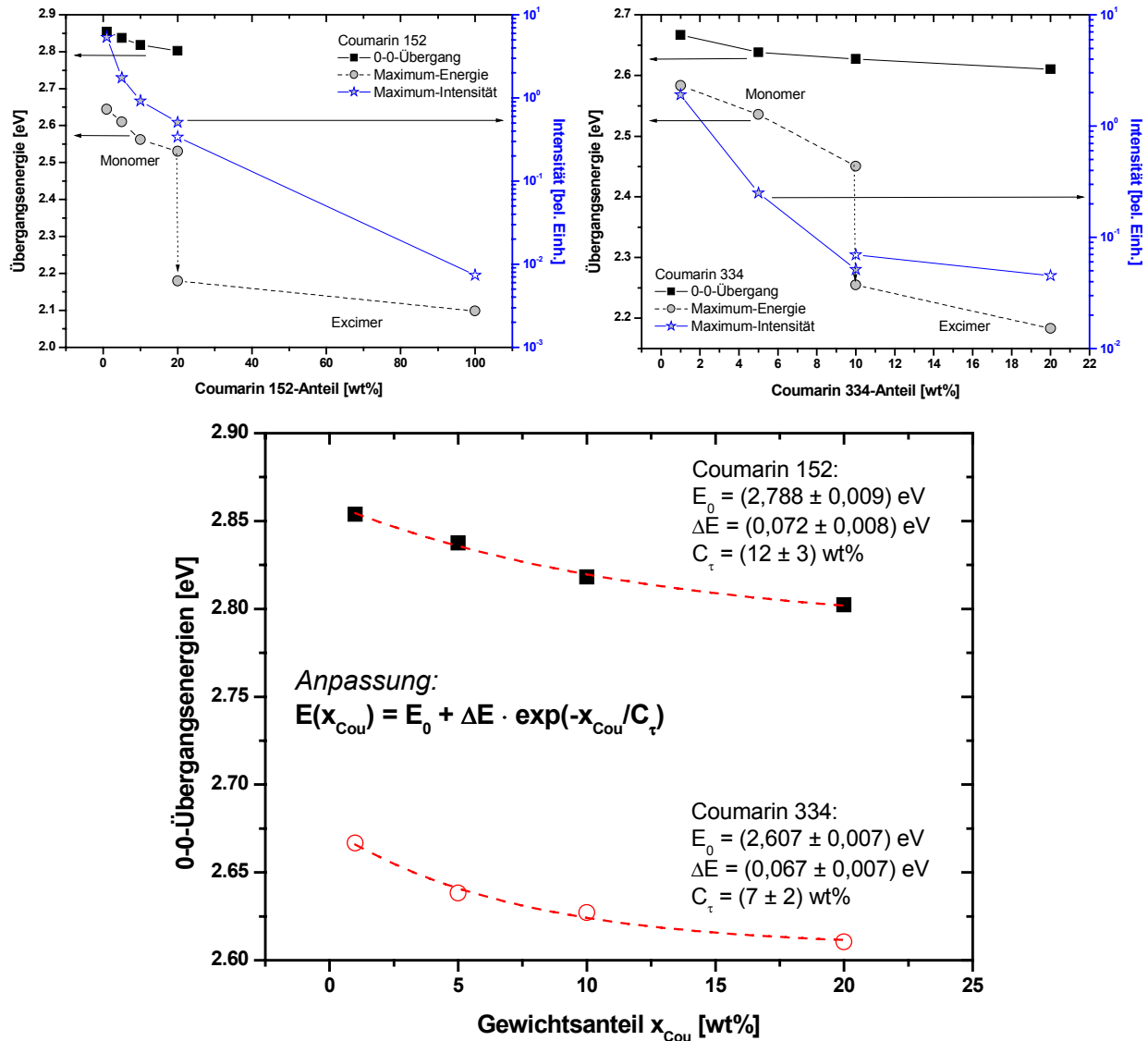
Abbildung 5-7 zeigt die Photolumineszenzspektren (Emission und Anregung) von Coumarin 152 und Coumarin 334. Die Absorptionsspektren sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ihr Verlauf entspricht aber demjenigen der Anregungsspektren, so dass hierdurch kein Informationsverlust entsteht.



**Abbildung 5-7:** Emissions- und Anregungsspektren beider Coumarin-Derivate mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen in PMMA dispergiert

Die Anregung (Absorption) wird bei beiden Derivaten durch die Konzentrationserhöhung nicht wesentlich beeinflusst. Ebenso gilt für beide Substanzen, dass, wie zuvor am PDLC-System mit AdaPBT beobachtet, ein Übergang in den Emissionseigenschaften von Lösung zu Volumenmaterial bei Erhöhung des Masseanteils zu beobachten ist. Bei geringen Konzentrationen emittieren einzelne, separierte Moleküle in der Polymermatrix; bei höheren Konzentra-

tionen spielt die Bildung von „angeregten Molekülpaaren“ (Excimeren) eine immer tragendere Rolle. Schließlich stellt das Photolumineszenzspektrum eine Überlagerung aus der Monomer- und der Excimer-Emissionsbande dar. Letztere ist der dominante Emissionsweg bei höheren Konzentrationen und im Volumenmaterial (s. auch [130]).



**Abbildung 5-8:** Oben – Übergangsenergien und Intensitätswerte beider Farbstoffe in Abhängigkeit vom Masseanteil; die Diskontinuitäten in Maximumlagen und -intensitäten sind mit dem Wechsel vom Monomer- zum Excimer-Emissionsmaximum gleichzusetzen; Unten – an den Verlauf der 0-0-Übergangsenergien angepasste Exponentialfunktionen

Abbildung 5-8 gibt eine Übersicht, wie sich die energetischen Lagen des 0-0-Übergangs und der PL-Maxima (Monomer und Excimer) in Abhängigkeit des relativen Gewichtsanteils verhalten. Die Abnahme der Übergangsenergien ist deutlich zu erkennen. Trotzdem kann keine eindeutige Gesetzmäßigkeit festgestellt werden – die Anpassung einer Exponentialfunktion ist

zwar möglich, jedoch aufgrund der geringen Anzahl von Datenpunkten nicht genügend aussagekräftig. Die unten dargestellte Anpassung dient lediglich zur Quantifizierung des Trends und für einen besseren Vergleich zwischen den beiden Farbstoffen. Die zu den Maxima korrespondierenden Intensitäten (Effizienzen) verhalten sich prinzipiell ähnlich und zeigen eine Abnahme zu höheren Konzentrationen.

Die Abnahme der Übergangsenergien und die Abnahme der Intensitäten können dieselbe Ursache haben, ohne jedoch direkt miteinander verknüpft zu sein. Die Energieabnahme wird von durch die Umgebung geänderten elektronischen Zuständen verursacht, während die Intensitätsänderung auf einen Einfluss auf die Übergangswahrscheinlichkeit oder auf das Auftreten zusätzlicher Relaxationskanäle hinweist. Beides kann durch die Erhöhung von energetischer Unordnung (oder Ordnung) – verursacht durch die Konzentrationserhöhung der Farbstoffe in der Matrix – erklärt werden.

Beim Vergleich beider Derivate fällt auf, dass Coumarin 152 höhere Übergangsenergien und höhere Effizienzen ausbildet, während Coumarin 334 eine stärkere Tendenz zur Bildung von Excimeren zeigt. Dies kann spekulativ auch anhand der Anpassungsparameter der in Abbildung 5-8 für die 0-0-Übergangsenergien (!) gezeigten Exponentialfunktionen abgelesen werden. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen der eingeführten Größe  $c_\tau$  (s. Abbildung 5-8) und der Neigung zur Excimerbildung  $\Rightarrow$  je kleiner  $c_\tau$  desto größer die Neigung?? Diese Vermutung müsste gegebenenfalls mit anderen Excimerbildnern über dieselben Untersuchungen nachgewiesen werden.

### 5.1.1.3 Ternäre Systeme

Mit der Einbringung von sowohl diskotischen Mesogenen wie auch den vorgestellten Laserfarbstoffen in dieselbe PMMA-Matrix eröffnen sich eine Vielzahl von Wechselwirkungen und einflussnehmenden Parametern (z. B. WW zw. Farbstoff/Farbstoff, Diskot/Farbstoff, Diskot/Diskot; Einfluss von Temperatur, Konzentration, Relation d. Komponenten, Matrix usw.). Mit Tabelle 5-2 ist ein Versuch unternommen worden, die realisierten ternären Mischungen übersichtlich darzustellen.

**Tabelle 5-2:** Masseverhältnisse und Gewichtsanteile der präparierten ternären Feststoff-Mischungen mit  $m$  = Masse,  $D$  = Diskot,  $F$  = Farbstoff,  $N$  = Teilchenzahl,  $x$  = Masseanteil

$m_D : m_F$	F	$N_D : N_F$	$x_D$ [wt%]	$x_F$ [wt%]	$x_P$ [wt%]
10 : 1	Cou 152	3,35 : 1	4	0,4	95,6
			11	1,1	87,9
			23	2,3	74,7
			36	3,6	60,4
			75	7,5	17,5
	Cou 334	3,69 : 1	4	0,4	95,6
			11	1,1	87,9
			23	2,3	74,7
			36	3,6	60,4
1 : 1	Cou 152	1 : 2,98	1	1	98
			4	4	92
			8,5	8,5	83
			13	13	74
	Cou 334	1 : 2,71	1	1	98
			4	4	92
			8,5	8,5	83
			13	13	74
1 : 10	Cou 152	1 : 29,82	0,1	1	98,9
			0,5	5	94,5
			1	11	88
			2,5	24,5	73
	Cou 334	1 : 27,07	0,1	1	98,9
			0,5	5	94,5
			1	11	88

Im Folgenden werden die optischen Eigenschaften der in Tabelle 5-2 dargestellten ternären Mischungen diskutiert, wobei die Reihenfolge beibehalten wird. Abbildung 5-9 zeigt die Emissions- und Anregungsspektren der 10:1 Mischungen. Absorptionsspektren sind wiederum aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angegeben, ihr Verlauf entspricht aber ebenfalls den-

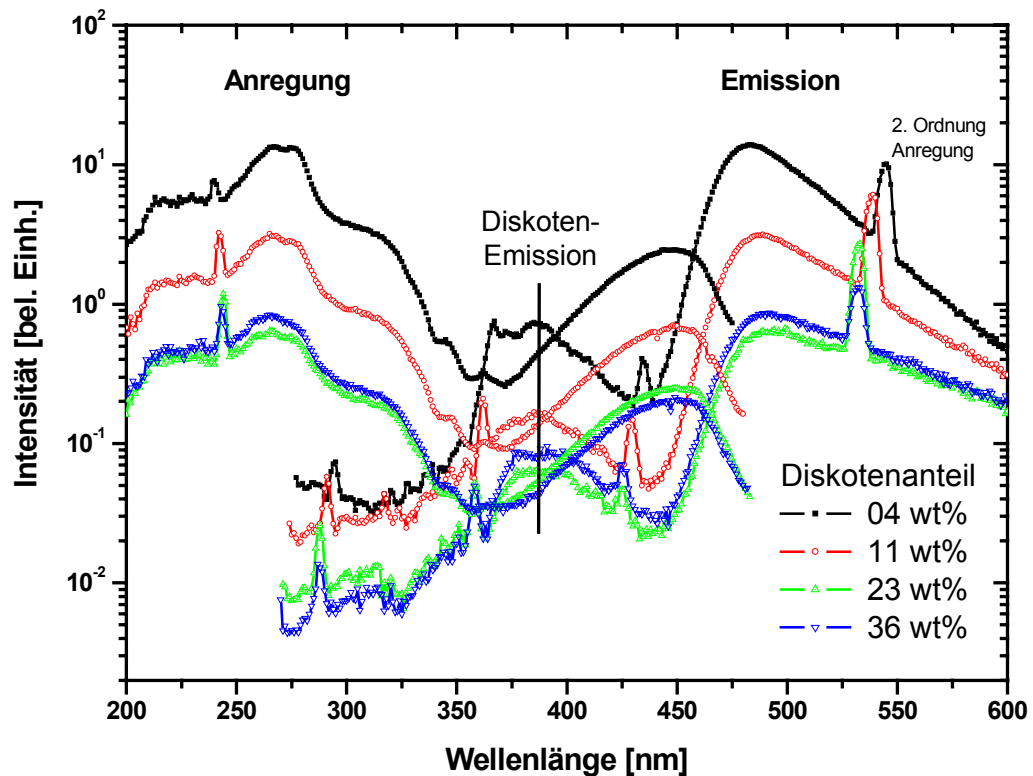
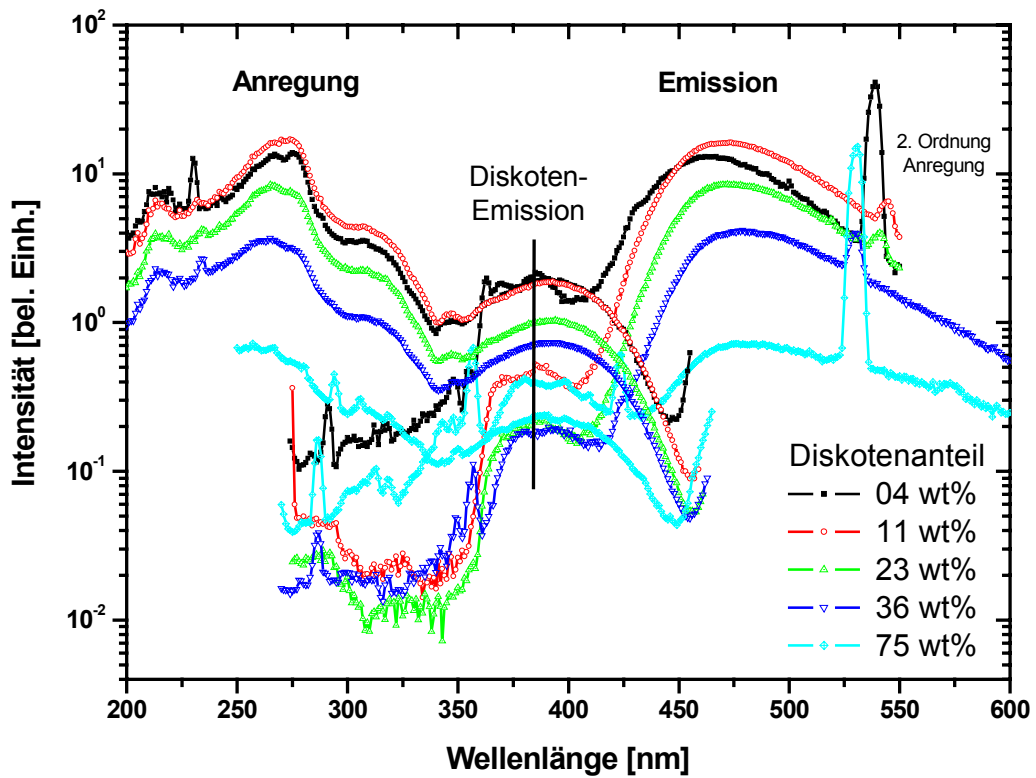
jenigen der abgebildeten Anregungsspektren. Die dargestellten Photolumineszenzspektren wurden mit Anregung in der *Triphenylen*-Absorptionsbande ( $\sim 270$  nm) gemessen, während die PLE-Spektren auf das Maximum der *Coumarin*-Emission bezogen sind. Diese „heterogene“ Darstellung beruht auf den Tatsachen, dass einerseits die substanzspezifischen Eigenschaften z. T. daraus ablesbar sind und andererseits in der „homogenen“ Darstellung auch kein außergewöhnliches Verhalten festgestellt werden konnte – die PL-Spektren nach Anregung in der Farbstoff-Absorptionsbande gleichen denen der Coumarin-PMMA-Feststofflösungen und die PLE-Spektren der AdaPBT-Emission entsprechen den PLE-Spektren der undotierten PDLC-Systeme.

Die Betrachtung der Spektren zeigt, dass sowohl Emissions- als auch Anregungsspektren mit einer Überlagerung der Einzelkomponenten vergleichbar sind. Dies erscheint einigermaßen erstaunlich, da keine substanzspezifischen Spektren dargestellt sind. Vielmehr zeigt sich hierdurch wie erhofft ein Energietransfer von den angeregten Diskoten zu den Coumarin-Molekülen: das Anregungsspektrum der Coumarin-Emission spiegelt eindeutig den Verlauf der AdaPBT-Absorption wider. Die „Übertragungseffizienz“ lässt sich aus einer rein phänomenologischen Betrachtung nicht ablesen, da die Coumarin-Derivate selbst bei der gewählten Anregungswellenlänge absorbieren. Die Intensität („Effizienz“) nimmt bei beiden 10:1-Mischungen mit steigendem Diskotenanteil (resp. Farbstoffanteil) in ähnlicher Weise wie bei den Feststofflösungen ab.

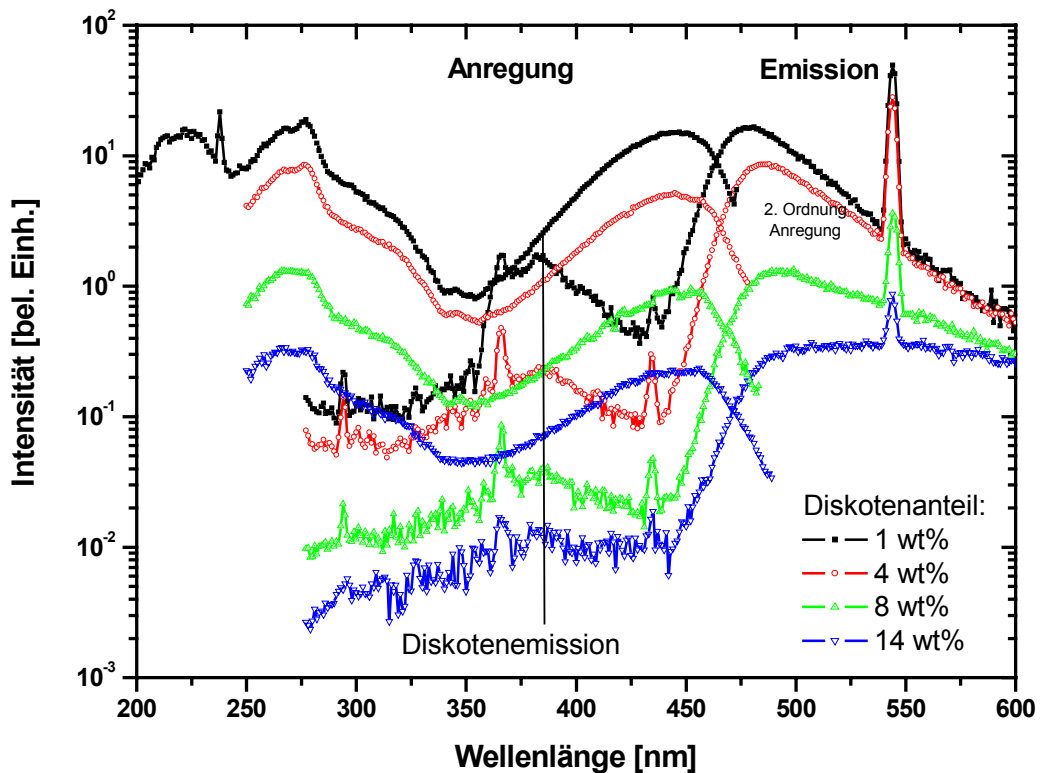
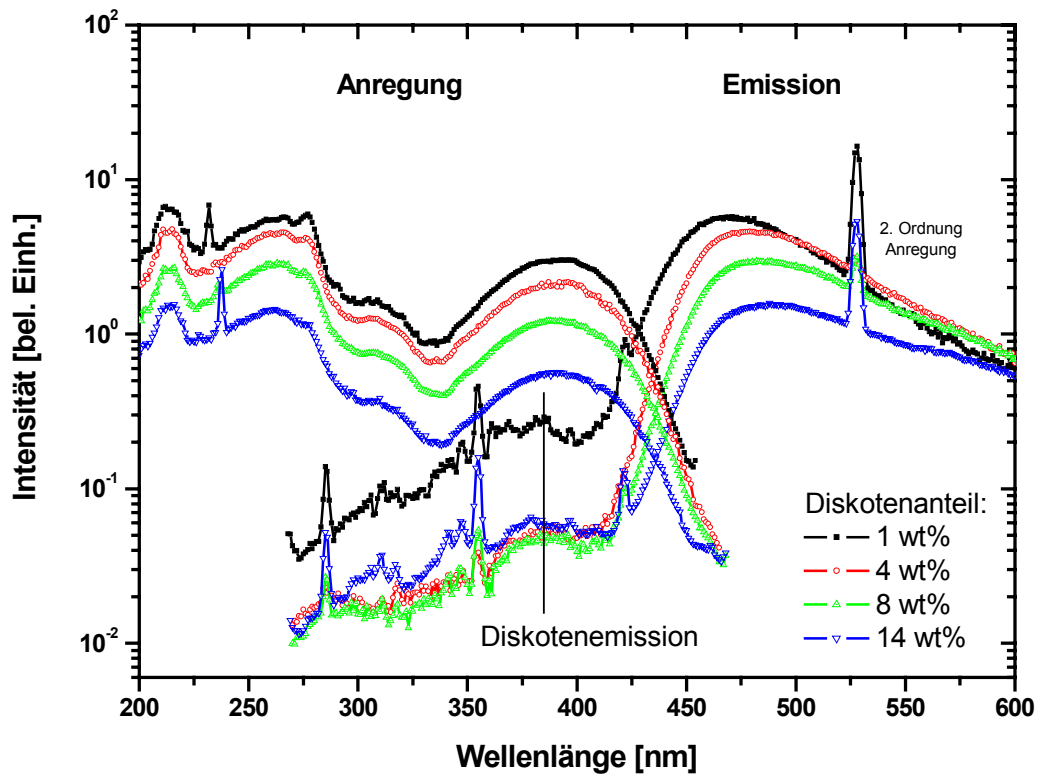
In Abbildung 5-10 und Abbildung 5-11 ist dieselbe Darstellung für die Massenverhältnisse 1:1 und 1:10 angegeben. Durch die Verringerung des Diskotenanteils relativ zum Farbstoffanteil („Verschlechterung“ des Verhältnisses) verändern sich die relativen Intensitäten der AdaPBT- und der Coumarin-Anregungsbande und die charakteristische Form der AdaPBT-Bande geht verloren. Dieser Verlauf beweist nochmals den bereits angedeuteten Energieübertrag von diskotischer Substanz auf Coumarin-Moleküle.

Die Intensitäten nehmen bei den 1:1-Proben wie oben auch bei allen anderen Zusammensetzungen gezeigt mit höherer Monomer-Konzentration in der PMMA-Matrix ab. Die 1:10-Proben weichen von diesem Verhalten ab; dies wird jedoch geänderten experimentellen Bedingungen (z. B. andere Photomultiplier-Hochspannung) zugeschrieben und bedeutet damit nicht notwendigerweise einen „echten“ Effekt.

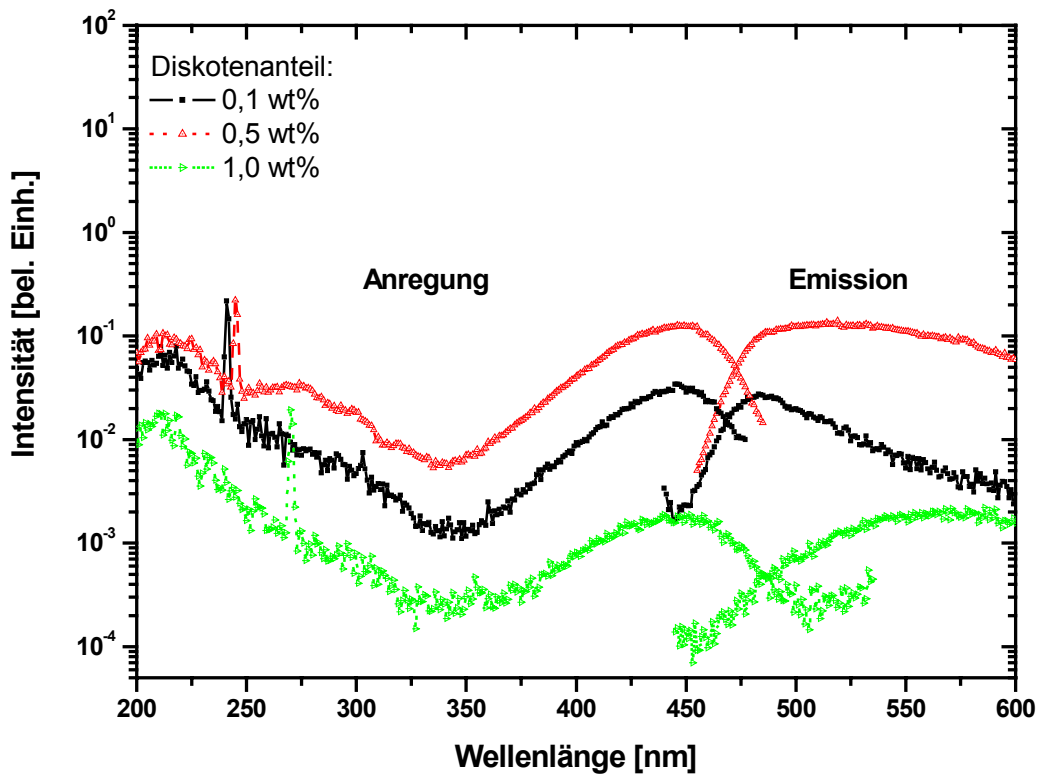
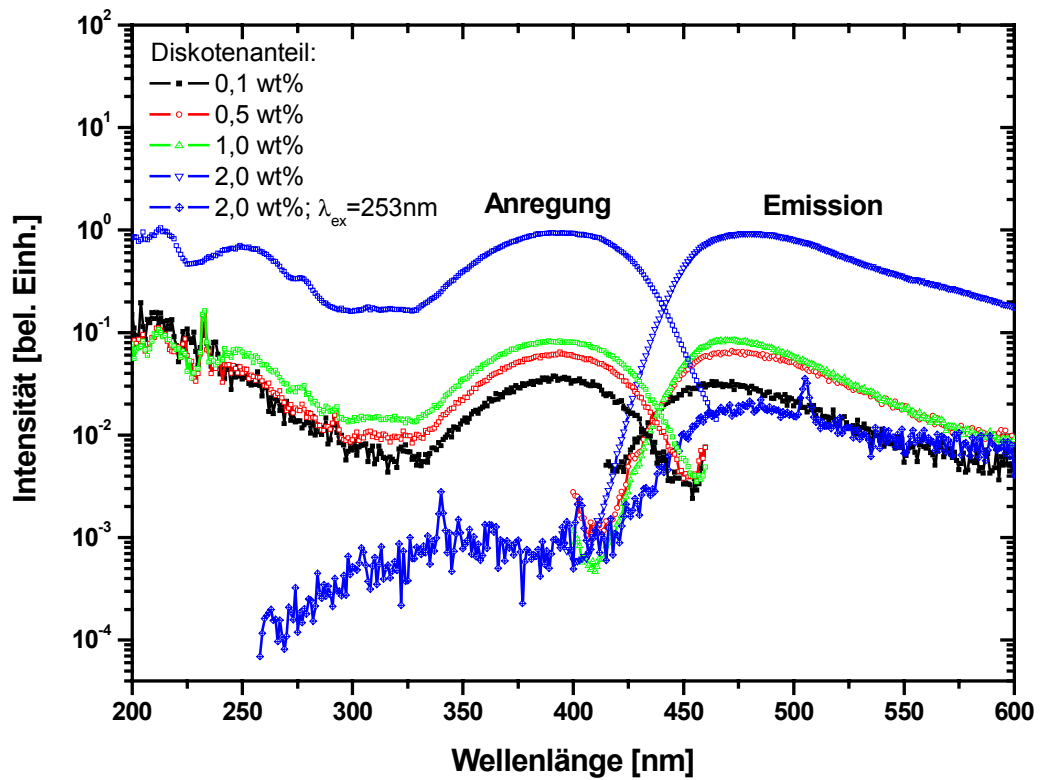




**Abbildung 5-9:** Emissions- und Anregungsspektren von ternären Mischungen aus AdaPBT, Coumarin 152 und PMMA (oben) resp. aus AdaPBT, Coumarin 334 und PMMA (unten); das Massenverhältnis von Diskot zu Farbstoff beträgt 10:1, der relative Gewichtsanteil des Diskoten am Gesamtsystem ist in den Graphen angegeben

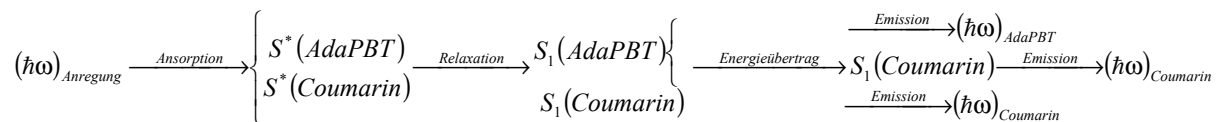


**Abbildung 5-10:** PL- und PLE-Spektren von ternären Mischungen aus AdaPBT, Coumarin 152 und PMMA (oben) resp. aus AdaPBT, Coumarin 334 und PMMA (unten); das Massenverhältnis von Diskot zu Farbstoff beträgt 1:1, der relative Gewichtsanteil des Diskoten am Gesamtsystem ist in den Graphen angegeben



**Abbildung 5-11:** Emissions- und Anregungsspektren von ternären Mischungen aus AdaPBT, Coumarin 152 und PMMA (oben) resp. aus AdaPBT, Coumarin 334 und PMMA (unten); das Massenverhältnis von Diskot zu Farbstoff beträgt 1:10, der relative Gewichtsanteil des Diskoten am Gesamtsystem ist in den beiden Graphen angegeben

Der bis hier diskutierte Energieübertrag zeigt sich bei beiden Coumarin-Derivaten. Allerdings ist die Farbstoff-Anregungsbande in Relation zur Diskoten-Bande beim Coumarin 334 deutlich stärker ausgeprägt. Diese geringere Effizienz des Energieübertrags konnte aufgrund der geringeren Überlappung von Farbstoff-Absorption und Diskoten-Emission erwartet werden. Um den Energieübertrag möglichst quantitativ zu beschreiben, ist eine Klärung der beteiligten Prozesse notwendig. Unter Vernachlässigung von strahlungslosen Übergängen und Quenching (die als von der Zusammensetzung unabhängig angesehen werden) gilt für die dargestellten Photolumineszenzspektren:



Die Anregung im UV-Bereich führt zu elektronisch angeregten Molekülen beider Spezies, da beide bei der gewählten Wellenlänge absorbieren. Nach Relaxation befinden sich die Moleküle im ersten elektronisch angeregten Zustand. Die angeregten AdaPBT-Moleküle können ihre Energie entweder durch Fluoreszenz an die Umgebung oder durch Energieübertrag an die Farbstoff-Moleküle abgeben. Dementsprechend wird die Besetzung des ersten angeregten Zustandes der Coumarin-Derivate über die direkte Absorption des UV-Lichtes (intern) und über die Energiezuführung durch die Diskoten (extern) gesteuert. Als charakteristische Größe für den Energieübertrag kann daher das Verhältnis der maximalen Intensitäten von Coumarin-Emission zu AdaPBT-Emission betrachtet werden:

$$\frac{I_{\text{Cou,max}}}{I_{\text{AdaPBT,max}}} = \frac{I_{\text{Cou,intern}} + I_{\text{Cou,extern}}}{I_{\text{AdaPBT,intern}}}$$

Die Coumarin-Emission setzt sich bei der vorliegenden Situation aus den beiden diskutierten Beiträgen zusammen, wobei der erste Summand gerade der gemessenen Intensität einer Feststofflösung gleichen Farbstoffanteils mit der gleichen Anregungswellenlänge (UV) entsprechen würde. Die aktuelle AdaPBT-Intensität unterscheidet sich von der Intensität des ungestörten PDLC-Systems um den an den Farbstoff übertragenen Anteil. Damit folgt:

$$\frac{I_{\text{Cou,max}}}{I_{\text{AdaPBT,max}}} = \frac{I_{\text{Cou,Feststoff-Lsg}} + I_{\text{übertragen}}}{I_{\text{AdaPBT,PDLC}} - I_{\text{übertragen}}} \equiv I_{\text{rel,PL}}$$

Hierbei wird vorausgesetzt, dass die intramolekulare „Relaxations-Effizienz“ in den ersten angeregten Singulett-Zustand nicht durch die Anwesenheit der jeweils anderen Molekülspezies beeinflusst wird.

Für die Anregungsspektren bietet sich ein äquivalentes Vorgehen an. Das Verhältnis der Emissionsintensität im Maximum der Coumarin-Lumineszenz bei Anregung im UV-Bereich

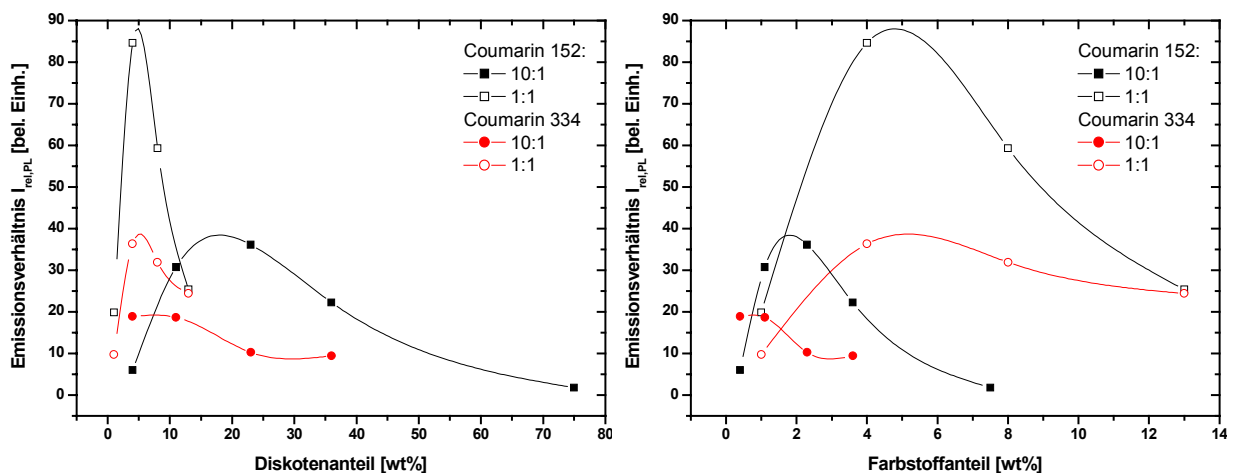
zur Intensität bei Anregung im Farbstoff-Absorptionsmaximum sollte ebenfalls Aufschluss über den Grad des Energieübertrages liefern:

$$\frac{I_{Cou,max}(\lambda_{ex} \sim 270nm)}{I_{Cou,max}(\lambda_{ex} \sim 400nm)} = \frac{I_{Cou,Feststoff-Lsg}(\lambda_{ex} \sim 270nm) + I_{\text{übertragen}}}{I_{Cou,Feststoff-Lsg}(\lambda_{ex} \sim 400nm)}$$

$$= \frac{I_{Cou,Feststoff-Lsg}(\lambda_{ex} \sim 270nm)}{I_{Cou,Feststoff-Lsg}(\lambda_{ex} \sim 400nm)} + \frac{I_{\text{übertragen}}}{I_{Cou,Feststoff-Lsg}(\lambda_{ex} \sim 400nm)} \equiv I_{rel,Anr}$$

Wiederum unter der Voraussetzung, dass intramolekulare Relaxationsmechanismen der Farbstoffe nicht durch die Anwesenheit der Diskoten beeinflusst werden, kann dieses Verhältnis auf die Änderung gegenüber der Feststofflösung zurückgeführt werden.

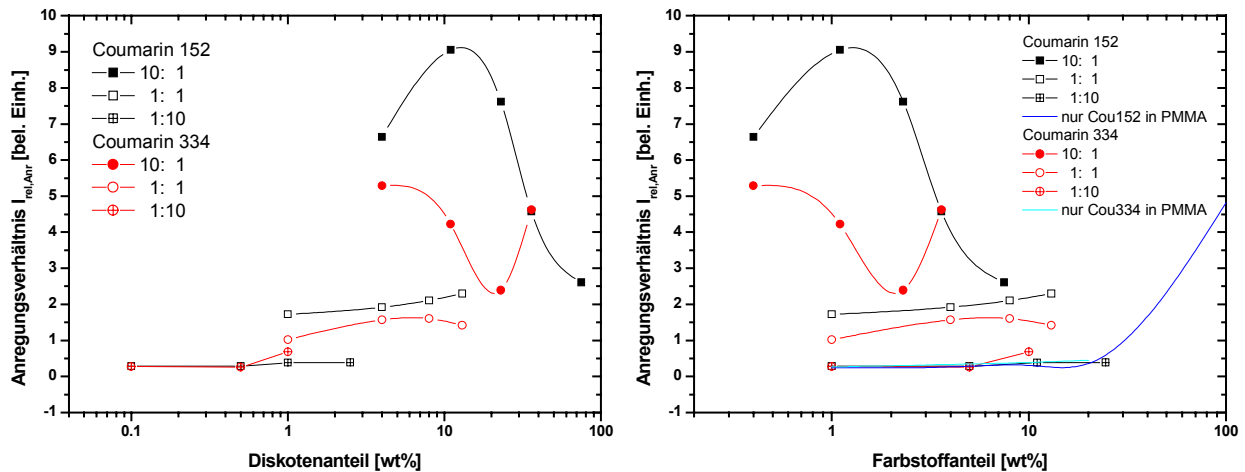
Da bei den Proben mit dem Massenverhältnis von 1:10 keine AdaPBT-PL detektiert werden konnte, erbringen diese keinen Beitrag zur Auswertung des Emissionsverhältnisses, welche in Abbildung 5-12 dargestellt ist.



**Abbildung 5-12:** Verhältnis der Emissionsintensitäten der Maxima von Coumarin zu Diskot in Abhängigkeit vom Diskotenanteil (links) und vom Coumarinanteil (rechts); Verhältnis und Derivat sind durch die Legenden zugewiesen; die Verbindungskurven zwischen den Punkten entsprechend einer „Spline-Verbindung“ dienen lediglich zur Visualisierung des Effekts

Der Energieübertrag, der durch das aufgetragene Intensitätsverhältnis wiedergespiegelt wird, zeigt bei jedem Massenverhältnis beider Farbstoffe einen ungewöhnlichen Verlauf. Beim Massenverhältnis 1:1 verzeichnen beide Farbstoffe bei einem Anteil von etwa 5 wt% ein Maximum im Energieübertrag. Das Massenverhältnis 10:1 liefert ebenfalls Maxima in dieser Auftragung. Allerdings liegen diese bei höherem (bezogen auf Diskot: ~ 17 wt% f. Cou 152,

~ 7 wt% f. Cou 334) oder geringerem (bez. auf Farbstoff: ~ 2 wt% f. Cou 152, 0,75 wt% f. Cou 334) Massenanteil als beim 1:1-Verhältnis. Coumarin 334 zeigt im Vergleich mit Coumarin 152 bei jeweils dem gleichen Massenverhältnis ein um etwa einen Faktor 2 geringeres Intensitätsverhältnis.



**Abbildung 5-13:** Verhältnis der Anregungsintensitäten von Coumarin/Diskot ( $\lambda_{ex} = 270 \text{ nm}$ ) zu Coumarin ( $\lambda_{ex} = 392 \text{ nm}$  f. Cou 152;  $\lambda_{ex} = 447 \text{ nm}$  f. Cou 334) in Abhängigkeit vom Diskotenanteil (links) und vom Coumarinanteil (rechts); Verhältnis und Derivat sind durch die Legenden zugewiesen; die Verbindungskurven zwischen den Punkten entsprechend einer „Spline-Verbindung“ dienen lediglich zur Visualisierung des Effekts – auf die logarithmische Skalierung der x-Achse ist zu achten

Mit Ausnahme des Massenverhältnisses 10:1 sind in Abbildung 5-13 keine ausgeprägten Maxima oder Minima zu erkennen. Dabei liegt das von der ternären Mischung AdaPBT/Coumarin 152/PMMA ausgebildete Maximum in der Auftragung gegen den Diskotenanteil (linker Bildteil) wie in Abbildung 5-12 bei etwa 15 wt%. Die 10:1-Mischung mit Coumarin 334 zeigt unter der Annahme, dass der letzte Datenpunkt der Kurve ein Ausreißer ist, ebenfalls ähnliches Verhalten wie in der Auswertung des Emissionsverhältnisses. Auch bei dem Massenverhältnis 1:1 kann mit Cou 334 ein schwach ausgebildetes Maximum bei 5 wt% beobachtet werden. Dies gilt allerdings nicht für Cou 152.

Bei der hier gegebenen Auswertung des Energieübertrags durch das Verhältnis der Anregungseffizienzen ist das Massenverhältnis 1:10 mit einbeziehbar. Aus dem Vergleich mit dem Verhalten der Coumarin-Derivate ohne Diskoten in der PMMA-Matrix (Abbildung 5-13 rechts) lässt sich schließen, dass der Diskotenanteil dabei allerdings zu gering ist, um einen spürbaren Energieübertrag zu liefern.

Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse beider Auswerteverfahren ergibt eine stabile Grundlage für die Interpretation der Ergebnisse, die im Abschnitt 5.1.3 erfolgen soll.

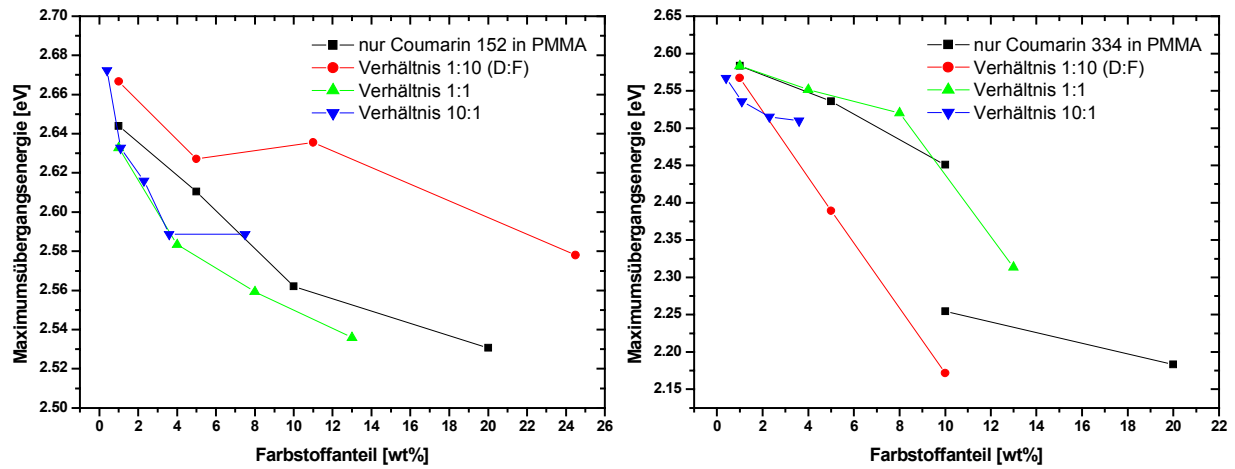


Abbildung 5-14: Übergangsenergien der maximalen Emissionsintensitäten aller Coumarin-enthaltenden Mischungen; links Cou 152, rechts Cou 334

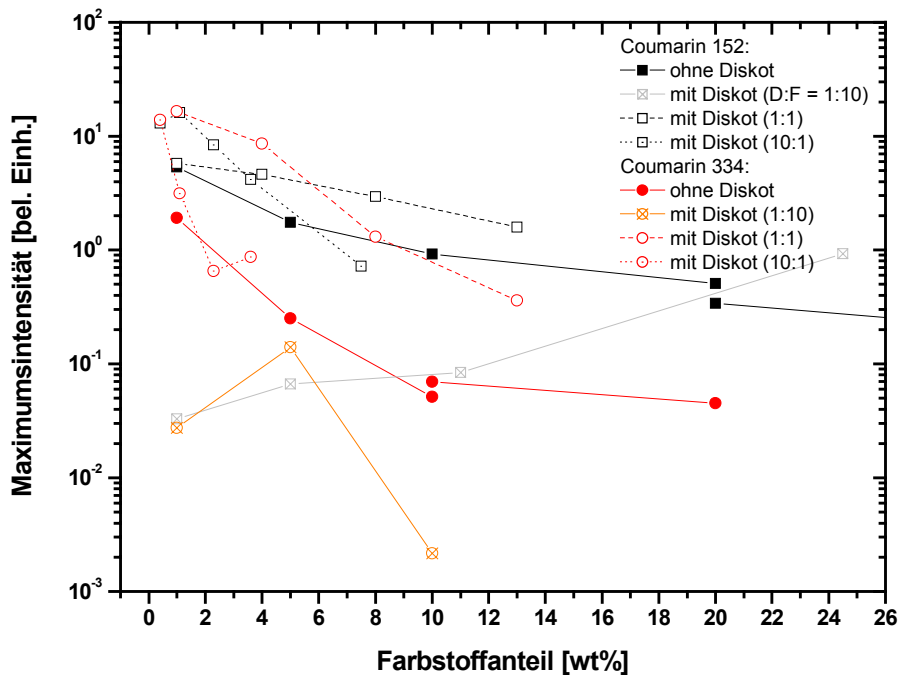
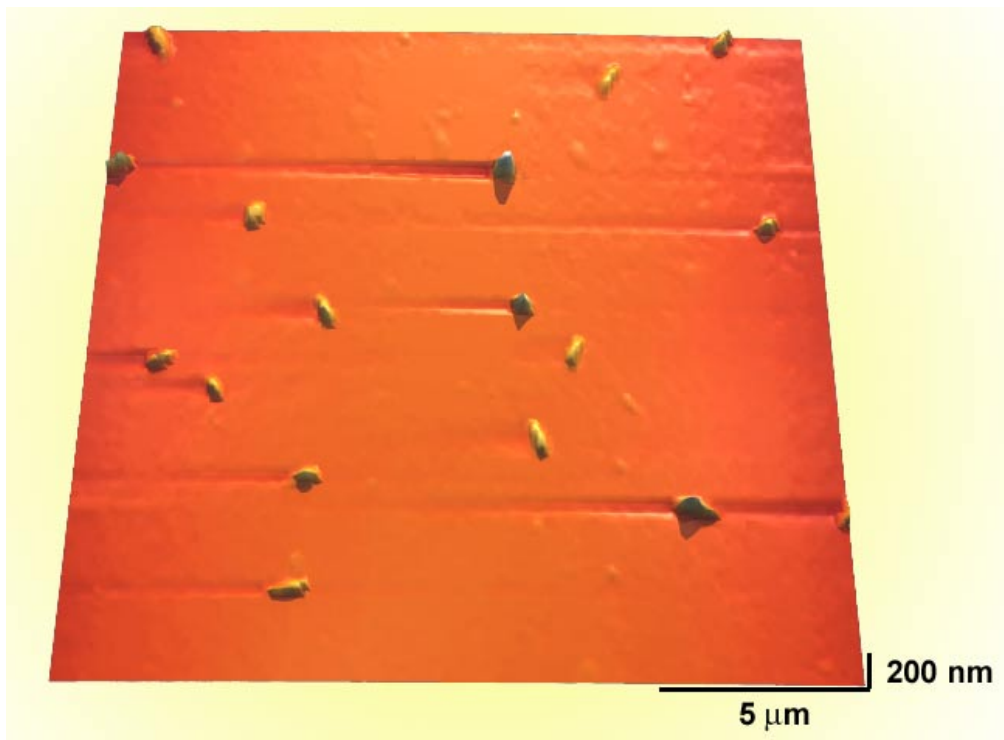


Abbildung 5-15: Intensitäten der Emissionsmaxima der Mischungen beider Farbstoffe

Der Einfluss der in den ternären Mischungen vorhandenen Diskoten auf Energien und emittierte Intensitäten soll im Folgenden diskutiert werden. In Abbildung 5-14 sind die energetischen Lagen der Emissionsmaxima in Abhängigkeit vom entsprechenden Farbstoffanteil aufgetragen, die zugehörigen Intensitäten sind in Abbildung 5-15 dargestellt. Da sich die Ener-

gien der Emissionsmaxima gerade bei höheren Konzentrationen aus der (nicht immer trennbaren) Überlagerung von Monomer- und Excimer-Emission ergeben, kann für alle Proben nur übereinstimmend festgestellt werden, dass eine Verschiebung zu niederen Energien (höheren Wellenlängen) stattfindet, die nicht quantitativ ausgewertet werden kann. Unter „Ausklammerung“ des 1:10-Verhältnisses kann vermutet werden, dass die Anwesenheit von Diskoten die Energieverschiebung begünstigt, diese also bereits bei etwas geringeren Farbstoffanteilen einsetzt ( $\Rightarrow$  Tendenz zur Exciplexbildung??).

Der Verlauf der Intensitäten kann ebenfalls nicht in ein eindeutiges Bild gefasst werden. Aufgrund der einsetzenden Excimerbildung nimmt die Intensität zu höheren Gewichtsanteilen hin ab. Aus dem Verlauf der Intensitäten bei den 1:10-Verhältnissen kann klar der besondere Charakter dieser Proben – wahrscheinlich durch ungünstige Parameterwahl bei der Aufnahme verursacht – erkannt werden. Die anderen Massenverhältnisse zeigen innerhalb vernünftiger Fehlergrenzen bei beiden Coumarin-Derivaten eine relativ gute Übereinstimmung. Der Vergleich beider Farbstoffe ergibt, dass Coumarin 334 mit steigendem Massenanteil eine deutlich stärkere Intensitätsabnahme als Coumarin 152 aufweist.



**Abbildung 5-16:** Aufnahme eines Raterkraftmikroskops (AFM) von AdaPBT-Tröpfchen, die aus einer PMMA-Matrix „herausragen“

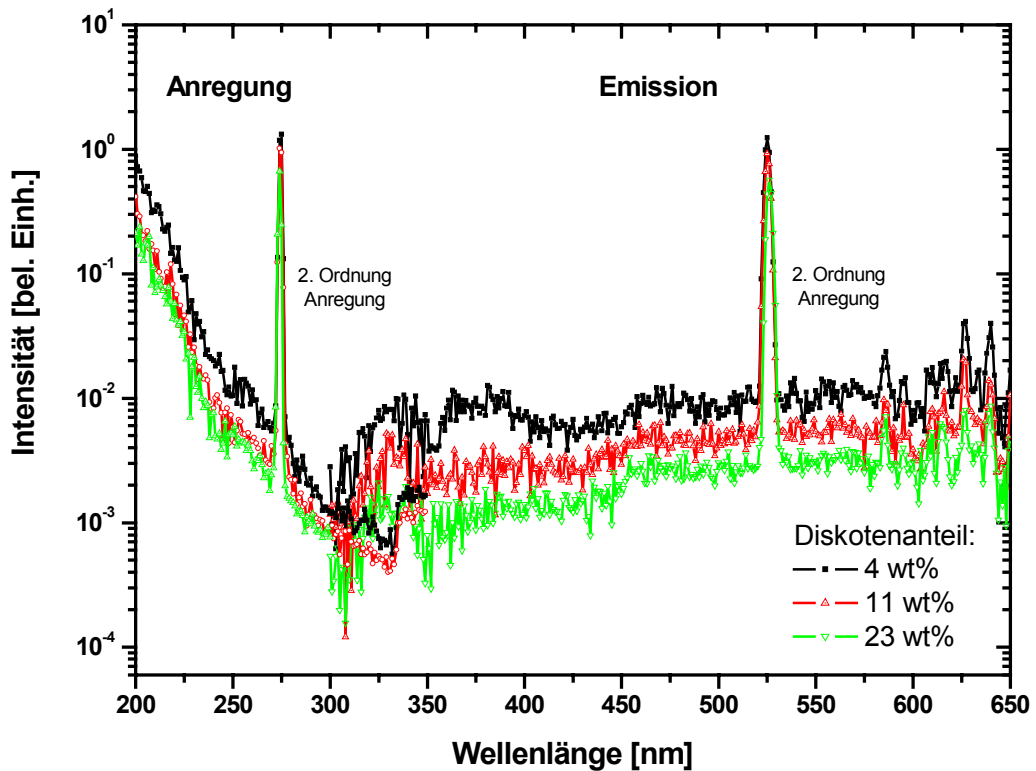
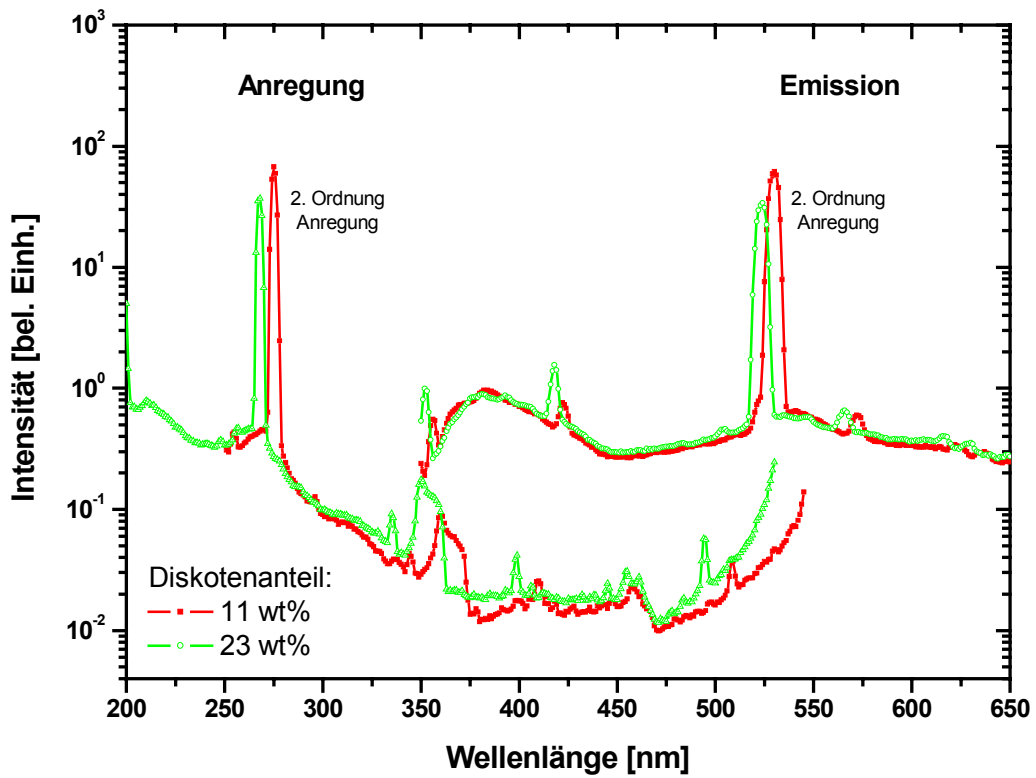


Durch Tempern über der Erweichungstemperatur des Matrixpolymers wird eine Mikrophasenseparation erreicht. Innerhalb der entstandenen Tröpfchen bildet die diskotische Substanz eine kolumnar, hexagonal, geordnete Phase ( $\text{Col}_{\text{ho}}$ ) aus [128, 132]. Die Tröpfchen und deren anisometrische Form können durch AFM-Aufnahmen sichtbar gemacht werden. Ein Beispiel ist in Abbildung 5-16 zu sehen.

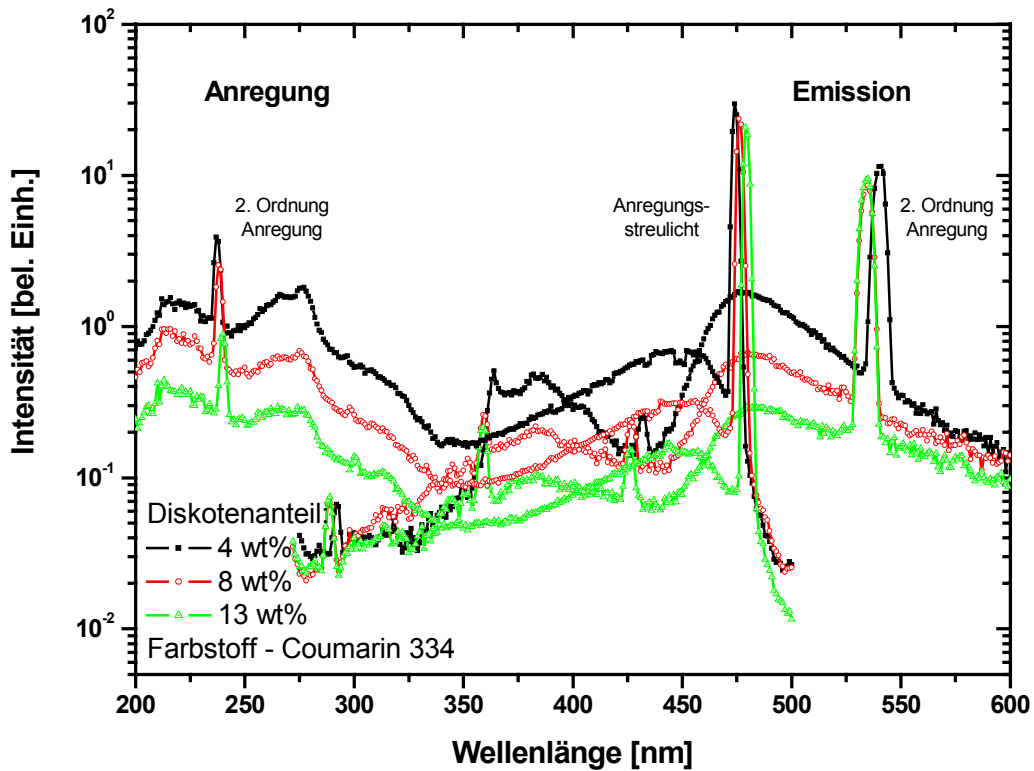
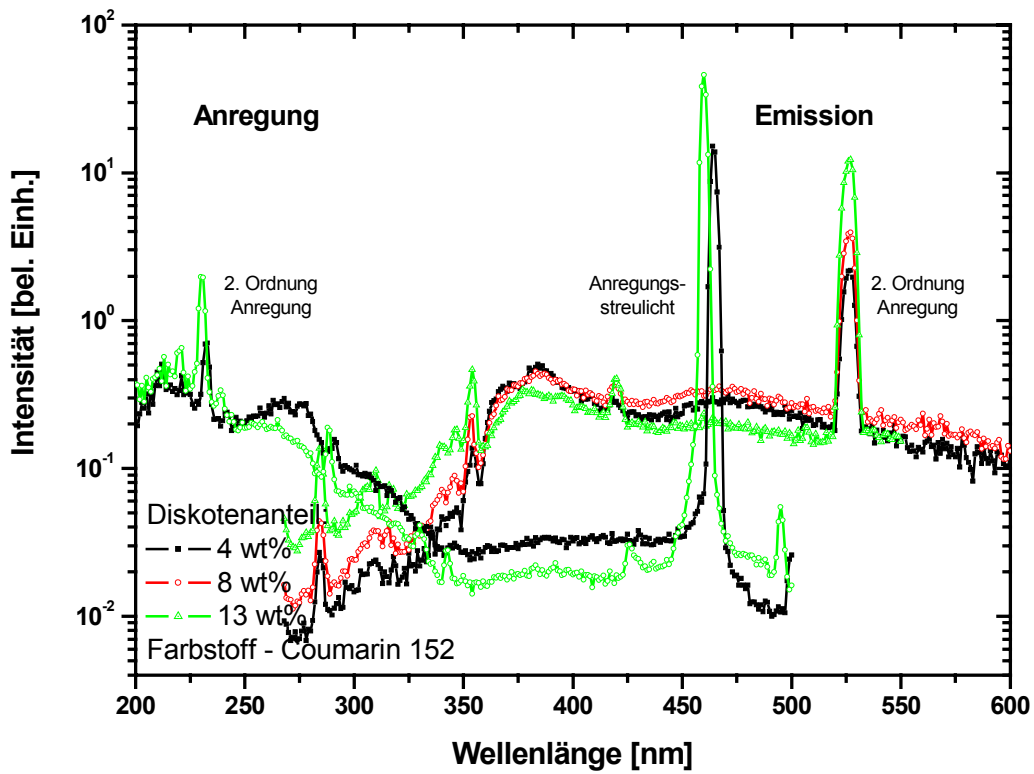
Die mit den Farbstoffen dotierten PDLC-Systeme sollten sich entsprechend verhalten, wobei über das Schicksal der Coumarin-Moleküle im Vorfeld keine Aussage getroffen werden kann. Diese verbleiben entweder molekular in der Matrix dispergiert, bilden Farbstoff-Kristallite oder werden mit in die LC-Tröpfchen aufgenommen. Im letzteren Fall können sie sich in die Kolumnen oder in die Zwischenräume einlagern.

Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen der getemperten ternären Mischungen sind in Abbildung 5-17 und Abbildung 5-18 dargestellt. Die entsprechenden Daten der Proben mit einem Massenverhältnis von 1:10 sind nicht angegeben, da das Mengenverhältnis ungünstig (Tabelle 5-2) und die Energieübertragung im homogen durchmischten Fall ineffizient (Abbildung 5-11 bis Abbildung 5-15) war.

Auffälligste Eigenschaft der Spektren beider Verhältnisse (10:1 und 1:1) ist die Entwicklung der relativen Intensitäten. Bei Coumarin 152 als Dotand ist die „Effizienz“ weitgehend vom absoluten Diskoten-Massenanteil unabhängig, während bei Coumarin 334 zwar noch immer eine Abnahme zu beobachten ist, diese aber deutlich geringer ausfällt (vgl. Abbildung 5-9, Abbildung 5-10). Obwohl beim 10:1-Verhältnis (Abbildung 5-17) die Coumarin 334-Probe stark verrauschte Spektren zeigt (offenbar zu geringe Anregungsintensität während der Messung), ist der Hauptunterschied zu den ungetemperten Proben klar erkennbar: die Emissionsbande des beteiligten Farbstoffs ist vollständig unterdrückt (vgl. Abbildung 5-6 und Abbildung 5-9). Beim 1:1-Verhältnis der beteiligten Komponenten ist die Farbstoffbande zwar wieder erkennbar, die relative Intensität zur Diskoten-Emission hat jedoch ebenso im Vergleich zu den ungetemperten Systemen deutlich abgenommen (Abbildung 5-10).



**Abbildung 5-17:** Optische Spektren der getemperten, dotierten PDLC-Systeme des 10:1 Massenverhältnisses; der Diskotenanteil ist in den Graphen angegeben - im oberen Teil ist Cou 152 Dotand, im unteren Cou 334



**Abbildung 5-18:** Spektren der 1:1-Massenverhältnis-Systeme (oben Mischungen mit Cou 152; unten Mischungen mit Cou 334); Diskoten- und damit Farbstoffanteile sind in den Legenden der Graphen angegeben

Die durch die Erwärmung eingeleitete Mikrophasenseparation führt demnach nicht zu einer Steigerung der Energieübertragungseffizienz. Die Verschiebung der Farbstoff-Emissionsbanden zu niederen Energien ist allerdings nicht so ausgeprägt wie bei den als binäre Systeme in PMMA dispergierten Coumarine, d. h. auch die Excimerbildung wird behindert. Dies kann allerdings auch an einer Verminderung des freien Volumens innerhalb der Polymermatrix liegen, wie in [130] ausführlich erläutert ist.

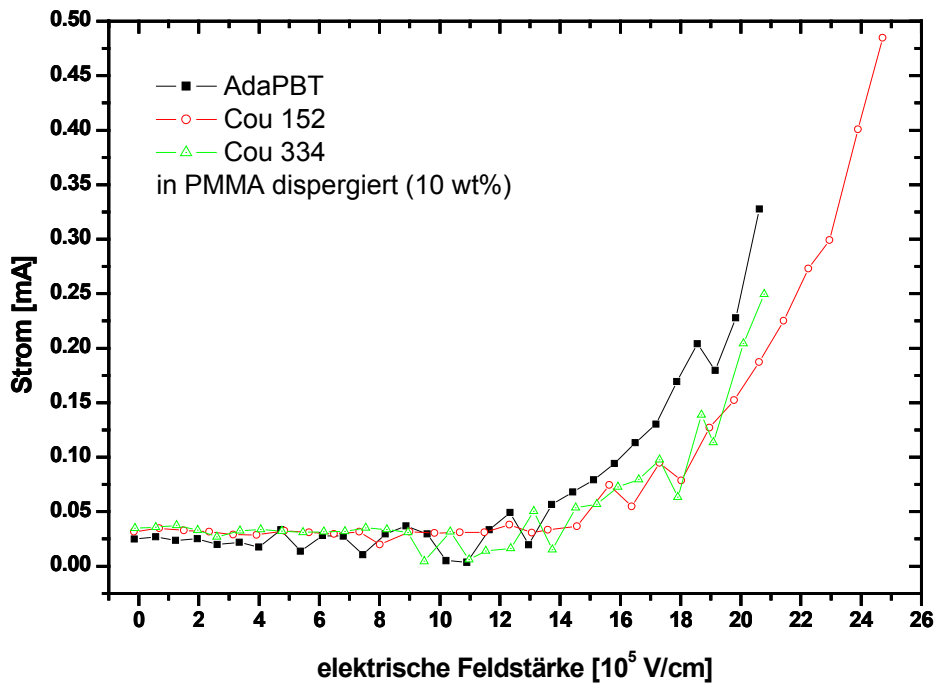
Die Verringerung der Übertragungseffizienz bedeutet unabhängig vom konkreten Mechanismus (strahlend, nichtstrahlend; s. Abschnitt 2.1.3) eine Vergrößerung des mittleren Abstandes zwischen Energie-Donor und -Akzeptor. Damit ist klar, dass die betrachteten Farbstoffe und AdaPBT keine gemischten Domänen innerhalb der PMMA-Matrix ausbilden. Andererseits deuten der geringere Grad der Intensitätsabnahme und die weniger ausgeprägte Energieverschiebung in der Emission auf eine zu den ungetemperten Systemen unterschiedliche Farbstoffkondensation hin.

Die offensichtliche Separation von Diskot und Farbstoff innerhalb des Polymers und die damit verbundene Reduktion des Energietransfers lässt eine erhebliche Reduktion des Ladungsträgertransfers zwischen diesen Molekül-Spezies in einer organischen Leuchtdiode, bestehend aus demselben System, erwarten. Die Untersuchungen an OLEDs beschränkten sich daher auf die Kennlinien- und Elektrolumineszenz-Aufnahme von ungetemperten, ternären Mischungen der Massenverhältnisse 10:1 und 1:1.

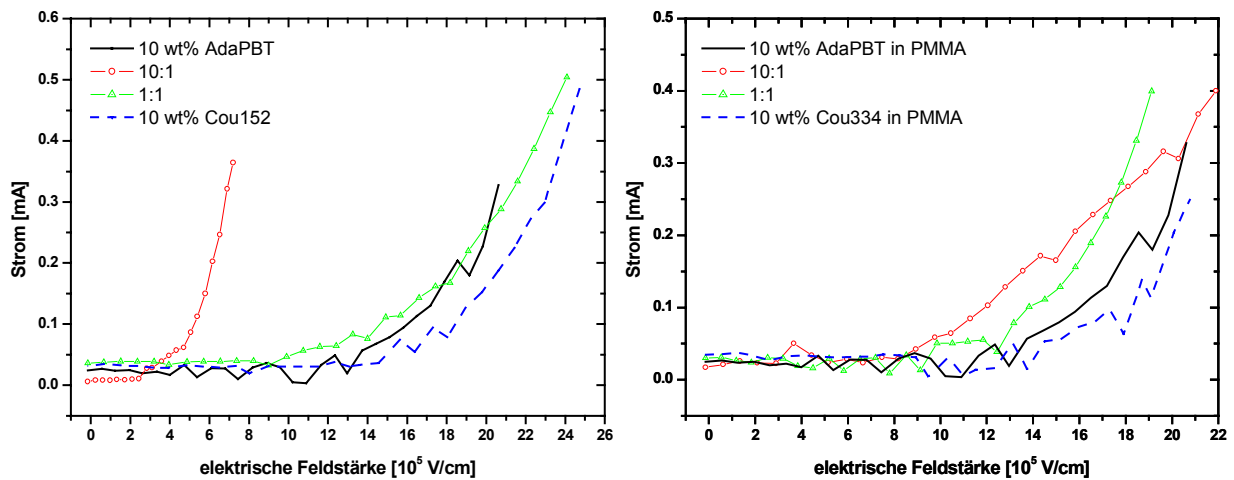
### 5.1.1.4 OLEDs

Die Präparation, Geometrie und Vermessung der realisierten Einschicht-LEDs erfolgte gemäß den Vorbemerkungen in den Abschnitten 2.3 und 4.2 (s. auch Anhang A.2.5.2).

In Abbildung 5-19 sind die Kennlinien der binären Systeme dargestellt. Jede dieser Kennlinien wurde auf Reproduzierbarkeit (wiederholte Aufnahme) getestet und stellt einen „typischen“ Verlauf für diese Substanz dar. Der Schnittpunkt der Asymptoten für hohe und geringe Feldstärken gibt die Einsatzfeldstärke an, da im Gegensatz zu anorganischen (Leucht-)Dioden der Kennlinienverlauf eine eher gekrümmte Form ausbildet. Diese ergeben sich zu  $E_1 = 1,6 \cdot 10^6$  V/cm (AdaPBT, s. auch [128]),  $E_2 = 1,7 \cdot 10^6$  V/cm (Cou 152) und  $E_3 = 1,8 \cdot 10^6$  V/cm (Cou 334). Die Einsatzfeldstärken unterscheiden sich also nicht wesentlich, obwohl das diskotische Mesogen gerade aufgrund der guten Leitungseigenschaften ausgewählt wurde. Die Dispersion in der Polymermatrix verringert die Injektionseffizienz beträchtlich (vgl. [128]).



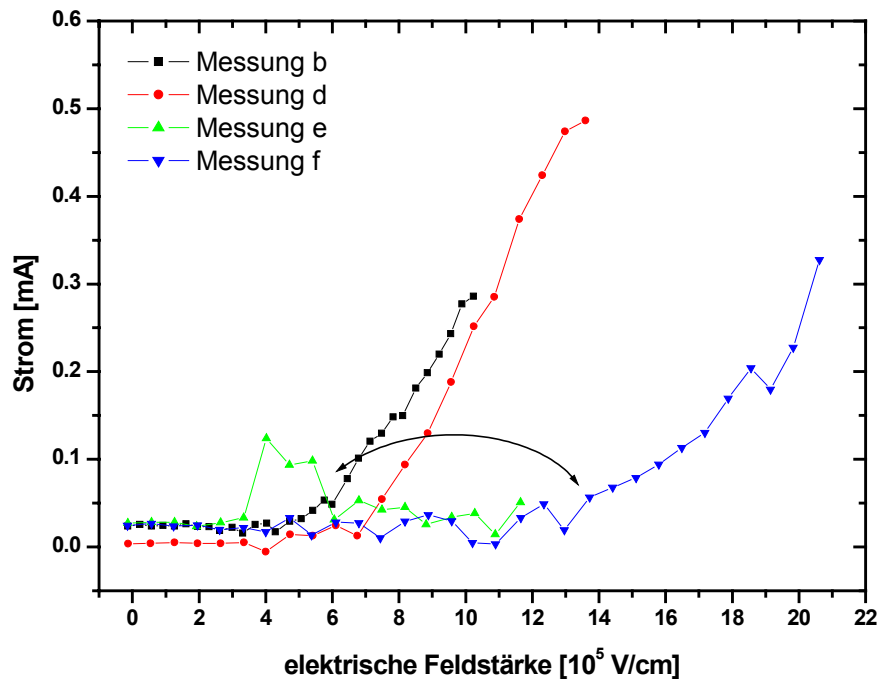
**Abbildung 5-19:** Kennlinien von OLEDs der präparierten binären Systeme (10 wt% in PMMA dispergiert)



**Abbildung 5-20:** Kennlinien von OLEDs ternärer Mischungen; binäre Mischungen sind vergleichend dargestellt

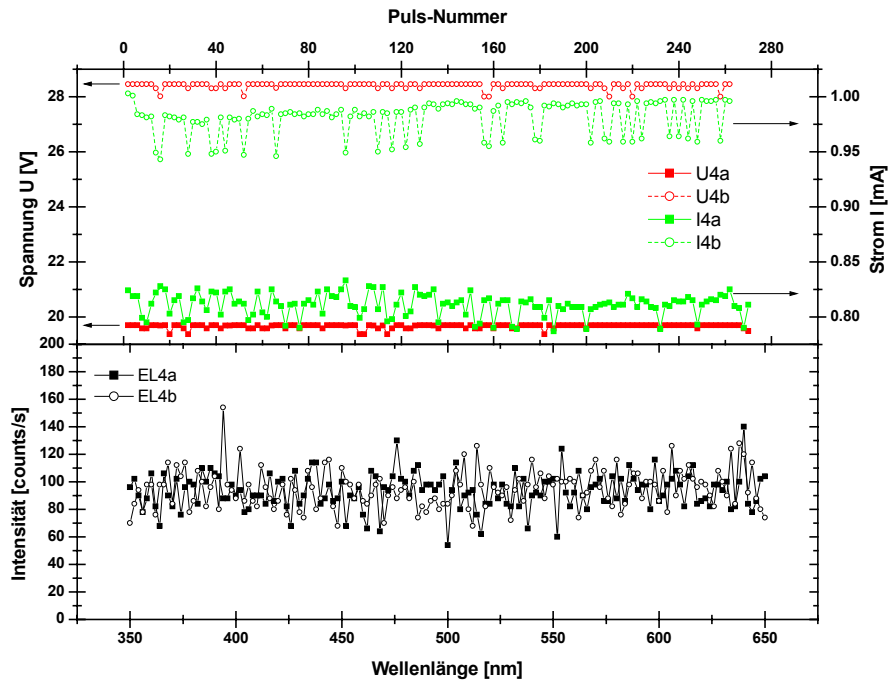
Die Darstellung der Kennlinien in Abbildung 5-20 liefert den Vergleich von binären und ternären Systemen für beide Coumarin-Derivate. Die Einsatzfeldstärken der 1:1-Verhältnisse liegen im Bereich derjenigen für die binären Systeme (nur Diskot resp. nur Farbstoff in PMMA). Die OLEDs der 10:1-Verhältnisse liefern deutlich (Cou 152) und leicht (Cou 334) geringere Werte. Dies kann allerdings eher an einem prinzipiellen Effekt liegen, der für alle

untersuchten Proben beobachtet wurde. Form und Einsatzfeldstärke der Kennlinien sind eine starke Funktion der Anzahl der Messzyklen (s. Abbildung 5-21).



**Abbildung 5-21:** Zur Erläuterung der Reproduzierbarkeit von Kennlinien (Messreihe an Elektrode 5 der OLED aus 10 wt% AdaPBT in PMMA); der Übergang vom anfänglichen „Injektionsverhalten“ zum reproduzierbaren Endzustand ist durch einen Doppelpfeil indiziert

Da die Gefahr der Oxidation der Aluminiumelektroden durch zu hohe Feldstärken bekannt war, wurde der Endwert der Kennlinien nur langsam gesteigert. Dabei kann sich ein Übergang im Injektionsverhalten ausbilden. Dieser kann kontinuierlich oder abrupt (Abbildung 5-21) vollzogen werden. Zur Darstellung in dieser Arbeit sind nur diejenigen Kennlinien gedacht, die auch nach Messung bis zu hohen Feldstärken ( $\sim 2 \cdot 10^6$  V/cm) ein reproduzierbares Verhalten aufwiesen. Form und Lage der Kennlinie des 10:1-Verhältnisses lassen vermuten, dass hier der Endwert der Feldstärke zu gering waren, um die zuvor genannten Bedingungen zu erfüllen. Ursachen dieses Verhaltens sind weiterhin Gegenstand der Diskussion.



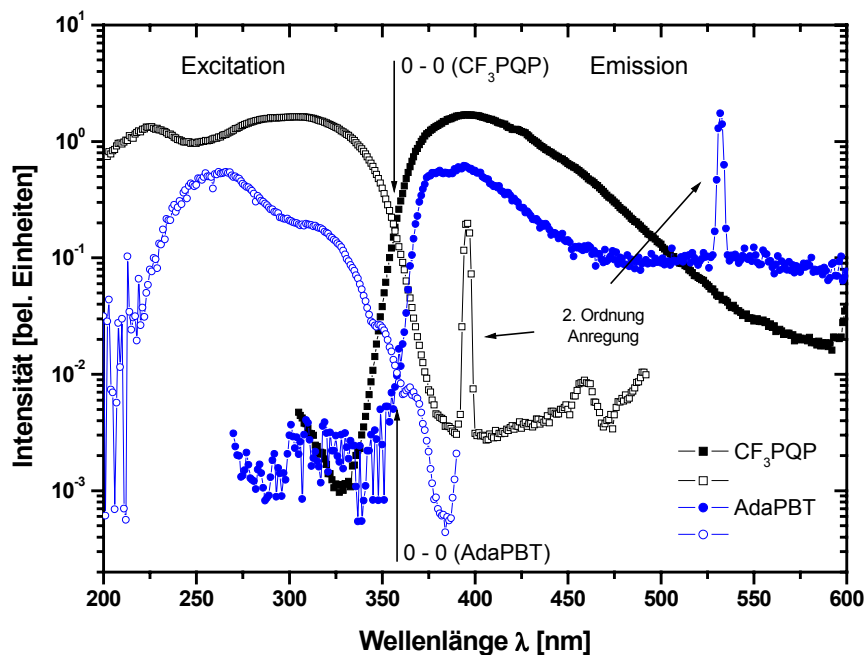
**Abbildung 5-22:** "Elektrolumineszenz" von AdaPBT und Cou 334 im Verhältnis 1:1 (unten) und Strom- / Spannungsverlauf während der Aufnahme dieser Datenpunkte (oben)

Bedauerlicherweise zeigte keine der präparierten OLEDs Elektrolumineszenz. In Abbildung 5-22 ist beispielhaft eine derartige Messung dargestellt. Der Verlauf des „Spektrums“ zeigt lediglich den konstanten Rauschpegel des eingesetzten Photoncounters ( $\sim 80 \dots 100$  cps) und zwar unabhängig von der angelegten Spannung ( $\sim 19,7$  V /  $\sim 28,4$  V).

## 5.1.2 AdaPBT in CF<sub>3</sub>PQP

### 5.1.2.1 Optische Eigenschaften

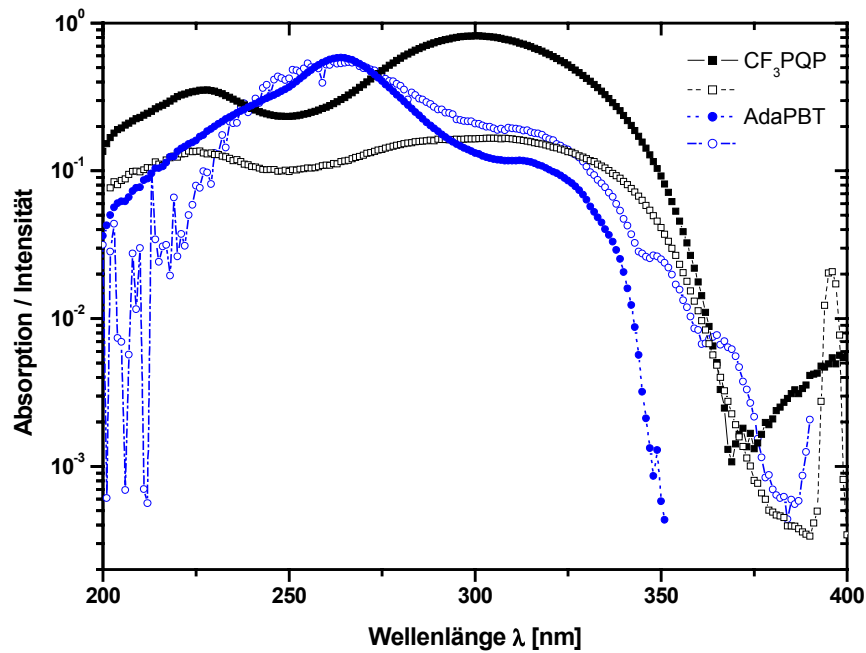
Die Wahl von CF<sub>3</sub>PQP als Matrix für AdaPBT wurde nicht nur in Bezug auf die herausragende Eigenschaft der Elektronenleitung getroffen, sondern auch wegen der relativen „Ähnlichkeit“ von Wirts- und Gastmaterial. Beide bestehen aus miteinander verknüpften Phenylringen, beide weisen in diesen Bereichen delokalisierte  $\pi$ -Elektronen auf und beide zeigen beinahe identische optische Eigenschaften (s. Abbildung 5-23 und Abbildung 5-24). Eine Phasenseparation konnte aufgrund der endständigen CF<sub>3</sub>-Gruppen erwartet werden.



**Abbildung 5-23:** Photolumineszenzspektren (Emission (rechts) und Anregung (links)) von CF<sub>3</sub>PQP (■, □) und AdaPBT (●, ○); die 0-0-Übergangsenergie beträgt 3,48 eV (356,5 nm) für CF<sub>3</sub>PQP und 3,46 eV (358 nm) für AdaPBT

Emissions- und Anregungsspektren beider Substanzen sind in Abbildung 5-23 dargestellt. Während sich die Emissionsspektren beider Substanzen beinahe vollständig gleichen (breite Bande mit Maximum bei 395 nm) unterscheiden sich die Anregungsspektren deutlicher. Hierbei bildet CF<sub>3</sub>PQP ein Maximum bei 306 nm und AdaPBT, wie zuvor schon beschrieben, ein Maximum bei 266 nm aus. Die Übereinstimmung von Anregungs- und Absorptionsspektrum ist mit Abbildung 5-24 sichergestellt.



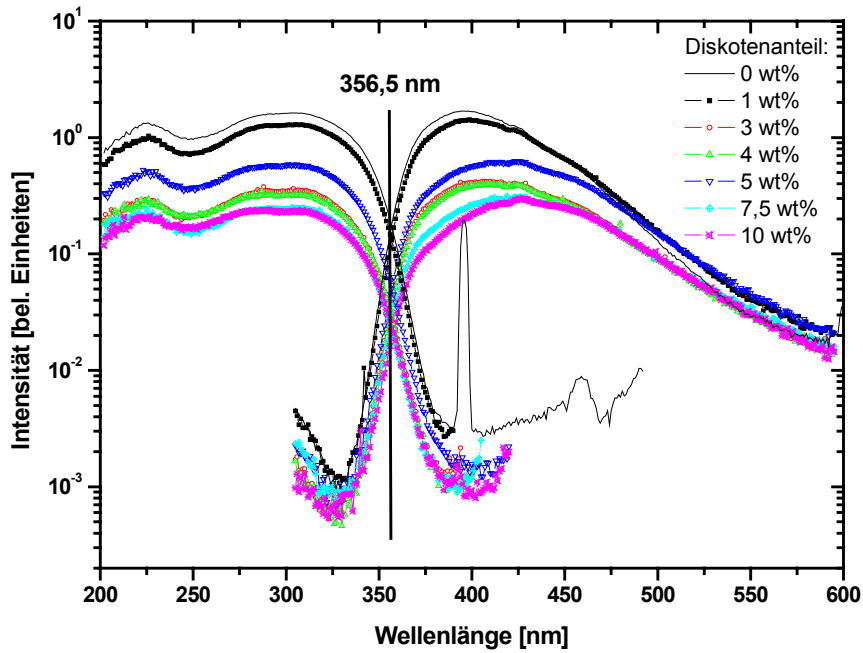


**Abbildung 5-24:** Vergleich von Absorptions- (gefüllte Symbole) und Anregungsspektren (hohle Symbole) von  $CF_3PQP$  (■, □) und AdaPBT (●, ○); zur besseren Vergleichbarkeit sind beide Größen in logarithmischer Auftragung dargestellt

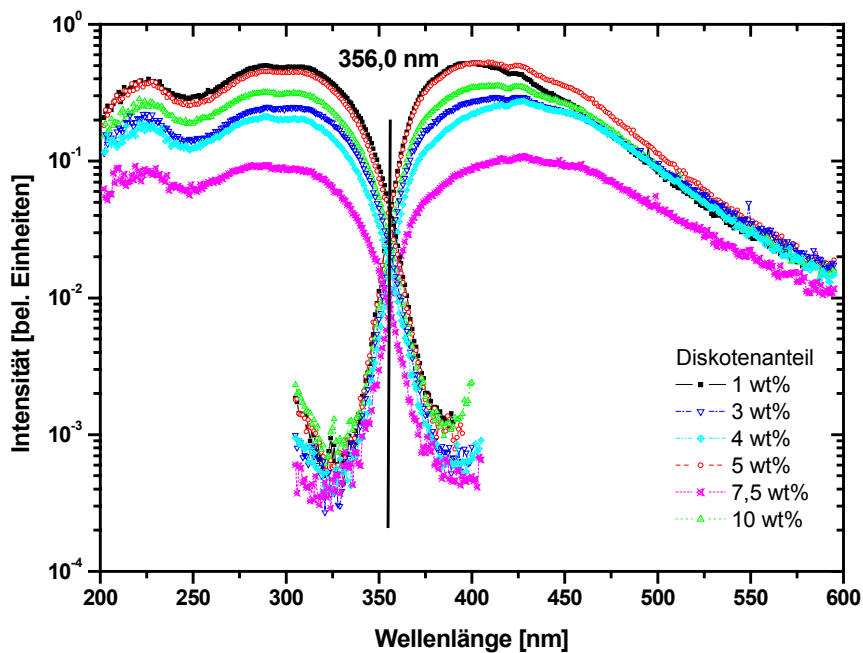
Im Folgenden soll der Einfluss der Dotierung von  $CF_3PQP$  mit AdaPBT auf die optischen Spektren diskutiert werden. Hierzu wurden binäre Feststoff-Mischungen mit unterschiedlichen Diskotenanteilen (1 wt%; 3 wt%; 4 wt%; 5 wt%, 7,5 wt% und 10 wt%) präpariert. Um Vergleichbarkeit von Proben unterschiedlicher Konzentration und Filmdicke zu gewährleisten, wurde auch hier das im Abschnitt 5.1.1.2 erläuterte Korrekturverfahren verwendet.

Eine eingehende Betrachtung der in Abbildung 5-25 dargestellten Emissions- und Anregungsspektren liefert ein erstaunliches Ergebnis: die Maxima der Photolumineszenz verschieben sich zu höheren Wellenlängen, während die Intensität („Effizienz“) abnimmt. Quantitativ ist dies in Abbildung 5-27 dargestellt.

Wie im Fall der in PMMA dispergierten Mesogene wurde auch bei diesem System die Induktion einer Mikrophasenseparation durch Erwärmung („Tempern“) über der Erweichungstemperatur der Polymermatrix erwartet. Die Ergebnisse der optischen Untersuchungen sind in Abbildung 5-26 gezeigt.



**Abbildung 5-25:** PL- und PLE-Spektren der binären Mischungen aus  $CF_3PQP$  und AdaPBT; Spektren des  $CF_3PQP$ -Volumenmaterials sind vergleichend ebenfalls dargestellt

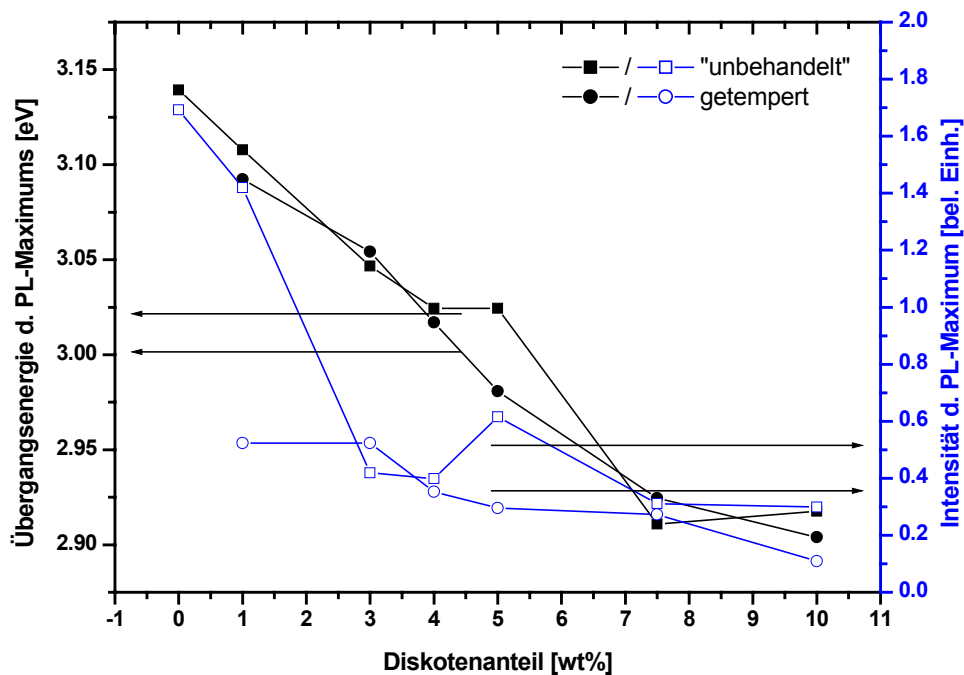


**Abbildung 5-26:** Optische Spektren von getemperten Proben der untersuchten binären Mischungen

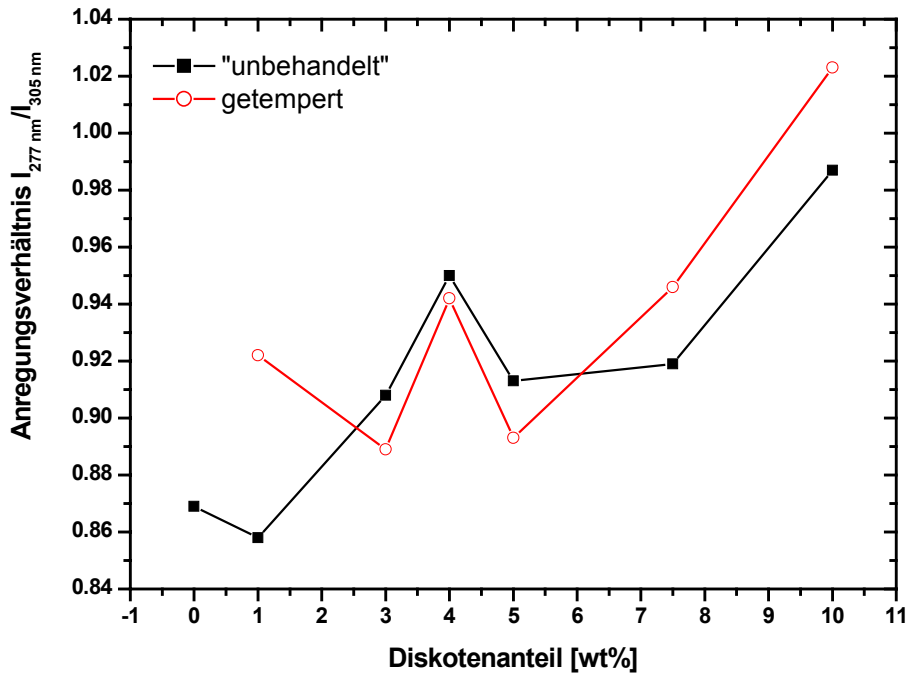
Der visuelle Vergleich mit den Spektren der unbehandelten Proben ergibt, dass die thermische Behandlung keinerlei Veränderung hervorruft. Die Anregungsspektren spiegeln immer noch das Absorptionsverhalten der undotierten  $CF_3PQP$ -Filme wider; die Emission weist ebenfalls

eine Intensitätsabnahme und Verschiebung zu höheren Wellenlängen auf. Beides ist in Zahlen in Abbildung 5-27 im Vergleich zu den unbehandelten Proben aufgeführt. Sowohl Intensitätsabfall wie auch energetische Verschiebung liegen nach dem Tempern in derselben Größenordnung und zeigen dieselbe Tendenz. Durch eine AFM-Aufnahme konnte verifiziert werden, dass sich tatsächlich keine (elongierten) Tropfen diskotischen Materials über die Oberfläche erstrecken.

Zur Abschätzung des Anteils der Anregung diskotischer Mesogene an der beobachteten Emission, wurde ein äquivalentes Verfahren wie zur Quantifizierung des Energietransfers in Abschnitt 5.1.1.3 verwendet: über das Verhältnis der Anregungsintensität bei 277 nm (Diskotenmonomeranregung) zur Anregungsintensität bei 305 nm (CF<sub>3</sub>PQP-Anregung) kann zumindest nachgewiesen werden, ob die Diskotenanregung mit zunehmendem Diskotenanteil stärker ins Gewicht fällt. Dies ist in Abbildung 5-28 gezeigt.



**Abbildung 5-27:** Entwicklung von Übergangsenergien und -intensitäten der Emissionsmaxima aus Abbildung 5-25 und Abbildung 5-26



**Abbildung 5-28:** Verhältnis der Anregungsintensitäten von Diskotenmonomeranregung (277 nm) zu Polymeranregung (305 nm)

Die Anregungsintensität bei 277 nm nimmt bezogen auf die entsprechende Intensität bei 305 nm um etwa 10 % zu und liegt damit in der Größenordnung des Diskotenanteils und etwa doppelt so hoch wie der Anteil an der Gesamtmonomerzahl ( $M_{\text{AdaPBT}} : M_{\text{CF}_3\text{PQP}} \approx 2$ ;  $M \equiv \text{Molmasse}$ ).

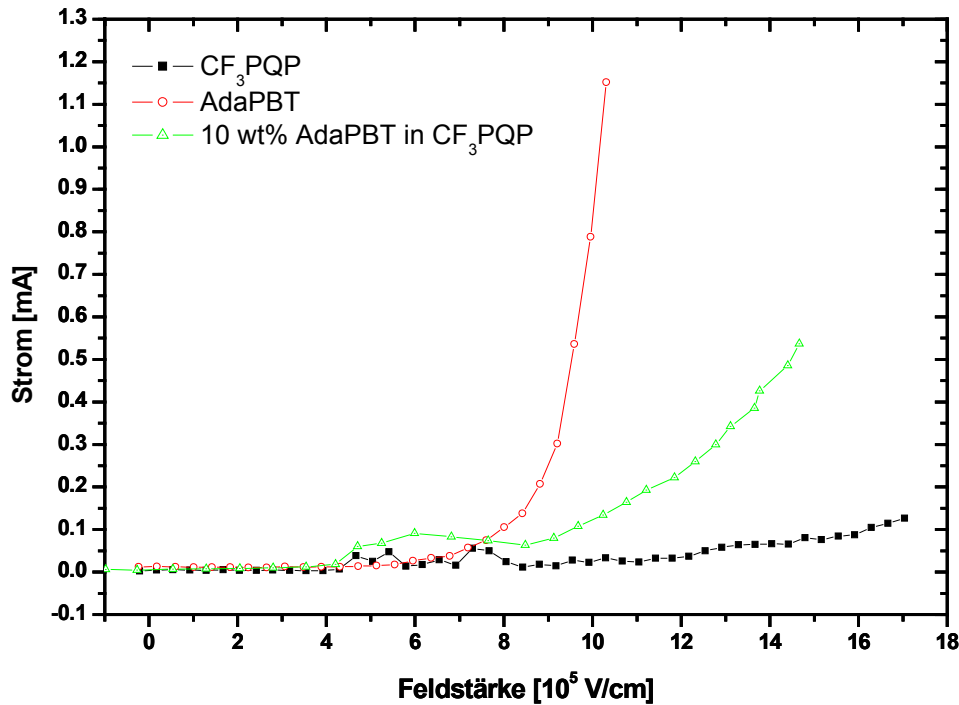
### 5.1.2.2 OLEDs

Die drei in den untersuchten organischen Leuchtdioden eingesetzten Systeme bestehen aus

- reinem CF<sub>3</sub>PQP
- reinem AdaPBT
- 10 wt% AdaPBT in CF<sub>3</sub>PQP

Zunächst sollen wieder die Injektionsmechanismen anhand der gemessenen Kennlinien dargestellt werden.

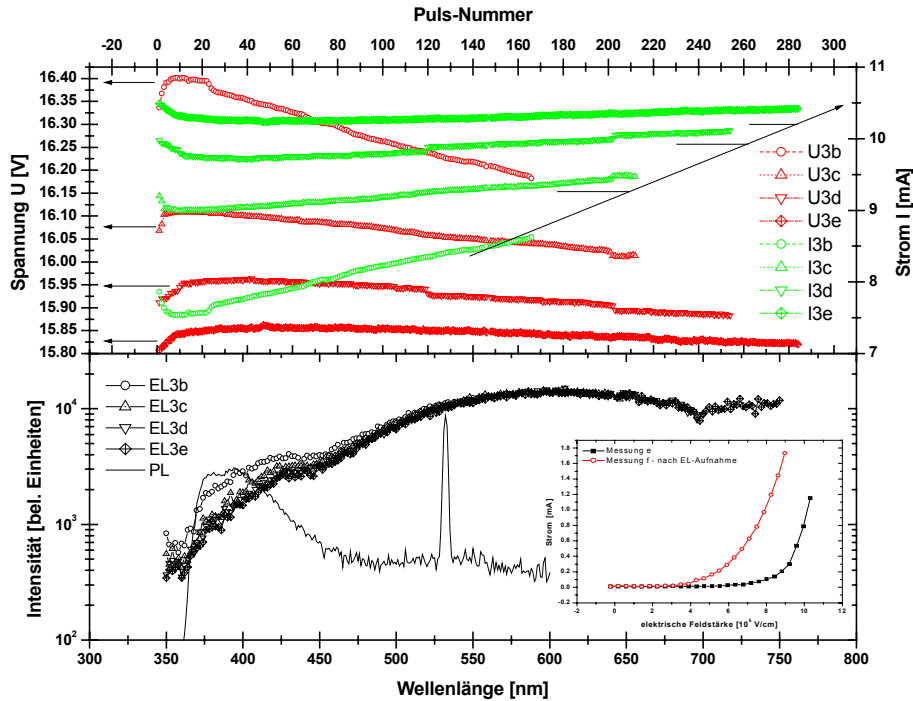
Die in der Beschriftung von Abbildung 5-29 angegebenen Feldstärken zeigen eindeutig, dass CF<sub>3</sub>PQP eine höhere Injektionsbarriere ausbildet als AdaPBT. Konsequenterweise liegt daher die Einsatzfeldstärke des Hybridsystems mit 10 wt% AdaPBT etwas unterhalb derjenigen der CF<sub>3</sub>PQP-LED. Aus [133] ist bekannt, dass Polyquaterphenylenderivate eine sehr viel geringere Einsatzfeldstärke zeigen, wenn Calcium als Elektrodenmaterial genutzt wird.



**Abbildung 5-29:** Kennlinien von Leuchtdioden der untersuchten Systeme mit folgenden Einsatzfeldstärken:  $8,9 \cdot 10^5$  V/cm (AdaPBT),  $10,3 \cdot 10^5$  V/cm (10 wt% AdaPBT in CF<sub>3</sub>PQP),  $10,8 \cdot 10^5$  V/cm (CF<sub>3</sub>PQP)

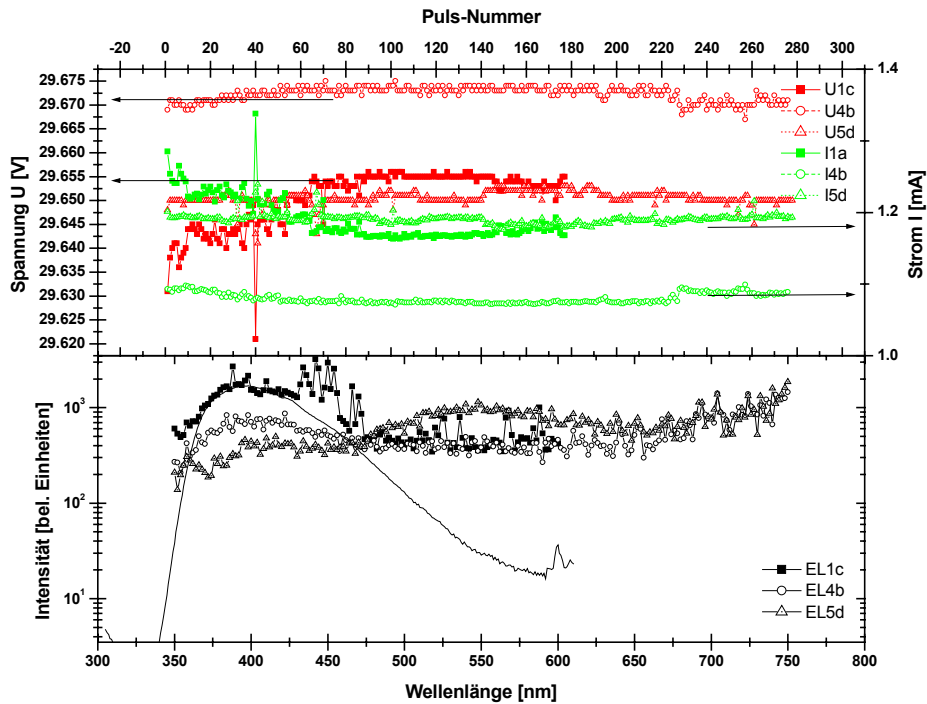
Aus Abbildung 5-30 lassen sich einige bemerkenswerte Beobachtungen gewinnen. EL und PL von AdaPBT unterscheiden sich signifikant. Während die Anregung mit Licht zum bereits vorher diskutierten Verlauf des Spektrums führt (s. auch Abbildung 5-23), bildet das Spektrum nach elektrischer Anregung eine sehr breite Emissionsbande mit Maximum bei etwa 600 nm (!) aus. Der Anstieg an der höherenergetischen Flanke zeigt eine Schulter, deren Lage bei den ersten Messungen (Messindex b) mit dem Einsetzen des PL-Spektrums etwa übereinstimmt. Die Intensität nimmt bei höheren Spannungen und resultierenden Strömen nicht wesentlich zu. Die Spannung durchläuft während der EL-Datenaufnahme ein Maximum und nimmt dann ab. Der Strom zeigt komplementäres Verhalten (s. Messprinzip im Anhang A.2.5.2). Da die hier gezeigten EL-Spektren eine Messreihe an ein und derselben Elektrode der OLED repräsentieren, nimmt die gesamte Anzahl von angelegten Spannungspulsen mit jeder Messung drastisch zu. Aufgrund der zu geringen Messcomputer-Leistung konnte nur bei etwa jedem zweiten Spannungspuls ein EL-Datenpunkt aufgenommen werden; hiervon wurde wiederum nur jeder zweite abgespeichert. Dadurch sind bei einem Spektrum von 400 Datenpunkten bereits etwa 800 Spannungspulse abgefallen. Die auffällige Intensitätsabnahme der Schulter im Bereich um 400 nm (~ PL-Bande) muss daher mit der Gesamtdauer der Betriebsspannung zusammenhängen. Eine Änderung der Leitungs- und Injektionsmechanismen (und

damit der elektronischen Verhältnisse) innerhalb der Probe wird ebenfalls durch den Verlauf der Spannungs- und Stromwerte während des Betriebes und dem Vergleich von Kennlinien vor und nach der Messung (Inset in Abbildung 5-30) angezeigt.

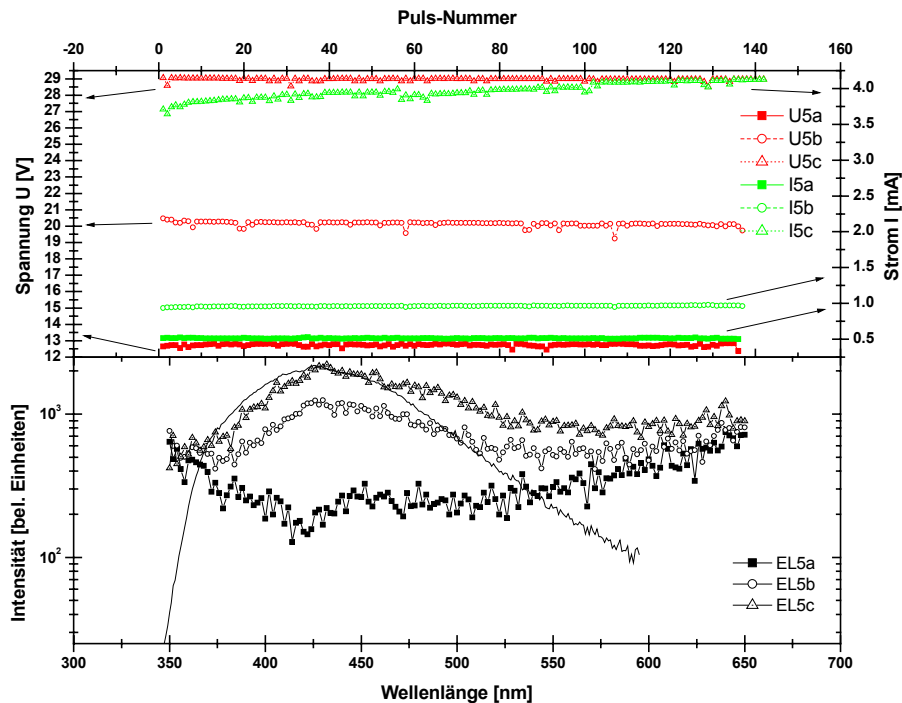


**Abbildung 5-30:** Vergleich von verschiedenen Elektrolumineszenz-Spektren mit der Photolumineszenz (unten) und der Verlauf von Strom- und Spannungswerten während des OLED-Betriebs (oben); die Abkürzungen in den Legenden bedeuten: EL = Elektrolumineszenz, U = Spannung, I = Strom, Zahl (hier: 3) = Elektrodennummer der untersuchten OLED, laufender Index (hier: b ... e) = Messindex; das Inset im unteren Teil zeigt den Verlauf der Kennlinie vor und nach der EL-Messung

Abbildung 5-31 stellt für CF<sub>3</sub>PQP dieselben Messungen wie Abbildung 5-30 für AdaPBT dar. Auch hier ist wieder ein deutlicher Unterschied zwischen elektrischer und optischer Anregung zu verzeichnen. Die Messung mit dem größten Messindex (Elektrode 5, Messung d) spiegelt schwach die Photolumineszenz wider, zeigt jedoch wie AdaPBT zusätzlich eine breite Bande im niederenergetischen Bereich (Maximum bei etwa 545 nm). Spektren mit kleinerem Messindex (Messung c an Elektrode 1 und Messung b an Elektrode 4) bilden eine gute Übereinstimmung mit der PL aus, obwohl die absolute Intensität nur gering ist (das Signal liegt um etwa den Faktor 2 über dem Rauschniveau). Die Strom- und Spannungscharakteristik zeigt während der Messungen wie bei AdaPBT eine Varianz, was mit einer äquivalenten Argumentation auf sich durch das anliegende elektrische Feld ändernde Leitungs- und Injektionsmechanismen hindeutet.



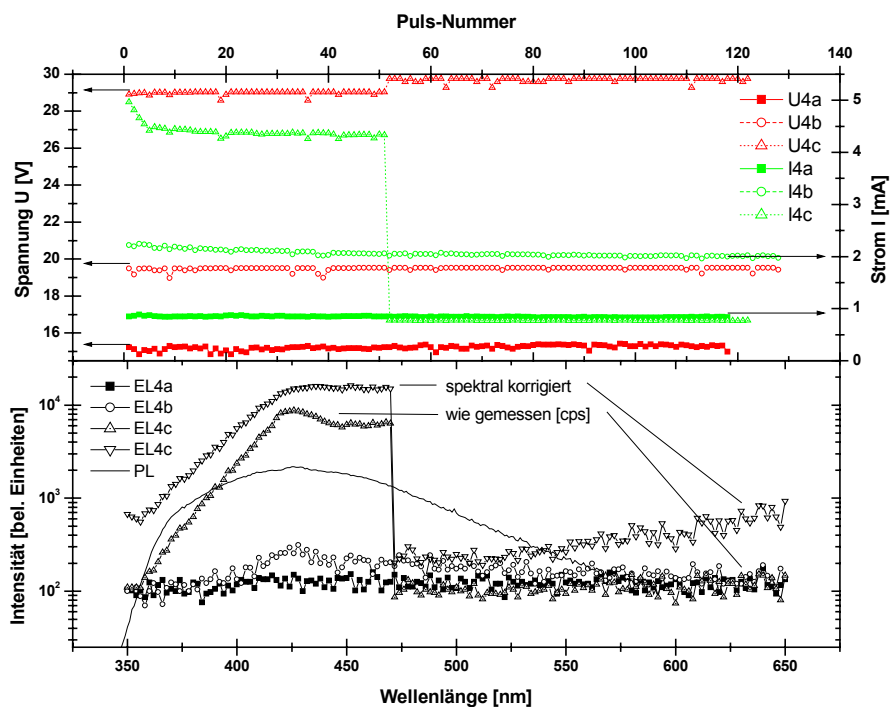
**Abbildung 5-31:** Elektro- und Photolumineszenz von  $CF_3PQP$  (unten) sowie Spannungs- und Stromwerte während des OLED-Betriebs (oben); EL = Elektrolumineszenz, U = Spannung, I = Strom, Zahl = Elektrodennummer der OLED, c, b, d = Messindex



**Abbildung 5-32:** EL und PL von 10 wt% AdaPBT in  $CF_3PQP$  (unten) und Verlauf der Betriebsparameter Strom u. Spannung (oben); Bedeutung der Symbole s. Abbildung 5-30 und Abbildung 5-31

Im Gegensatz zu den OLEDs aus den Reinsubstanzen liefert das Hybridsystem aus 10 wt% AdaPBT in CF<sub>3</sub>PQP nach Abbildung 5-32 nur eine geringe Abweichung von Elektro- zu Photolumineszenz (geringfügig schwächerer Abfall bei höheren Wellenlängen). Bei der EL mit der größten Anzahl von zuvor angelegten Spannungspulsen (Messung c) deutet sich jedoch eine Schulter bei etwa 500 nm an. Da diese Anzahl deutlich geringer ist als bei denjenigen Messungen an den Reinsubstanzen bei welchen der größte Effekt aufgetreten ist, wird auch hier eine Sensitivität der Injektions- und Leitungseigenschaften gegenüber der Zahl der angelegten Spannungspulse angenommen. Dies lässt sich auch aus der ansteigenden Stromstärke bei Messung c ableiten. Trotzdem ist die Tatsache bemerkenswert, dass die Mischung zweier ähnlich emittierender Komponenten auch bei elektrischer Anregung ein neues Emissionsmaximum ausbildet.

Zum Abschluss dieses Abschnittes sollen noch einige Bemerkungen zu Korrektur und Intensität der Elektrolumineszenz-Spektren erfolgen.



**Abbildung 5-33:** korrigierte, nicht korrigierte EL und PL von 10 wt% AdaPBT in CF<sub>3</sub>PQP einer „durchgebrannten“ OLED (unten), Betriebsparameter (oben); Abkürzungen wie zuvor

Die EL-Messung c an Elektrode 4 der AdaPBT/CF<sub>3</sub>PQP-Hybrid OLED zeigt in Abbildung 5-33 eine außergewöhnlich hohe Intensität (~ 9000 cps im Maximum), die jedoch nach knapp der Hälfte der Messung auf das Niveau des Rauschens zusammenbricht. Mit Bezug zu der in Abbildung 5-32 dargestellten Intensität (Elektrode 5) wird deutlich, dass sich die Intensitäten



nur von Messungen an ein und derselben Elektrode vergleichen lassen, da sich hier die Messungen zweier Elektroden auf demselben Bauelement um eine Größenordnung unterscheiden. Die zumeist geringe Intensität der Elektrolumineszenz führt zu einer weiteren Problematik. Nach der spektralen Korrektur (ebenfalls in Abbildung 5-33 dargestellt) ist der Signaluntergrund ( $\sim 100$  cps) keine „wellenlängenunabhängige Konstante“ mehr, sondern steigt zu größeren Wellenlängen hin an (reziproker Verlauf der Korrekturfunktion, s. Anhang A.2.6.2). Durch die geringen Intensitäten kann hierdurch eine scheinbare Verschiebung des Emissionsmaximums zu größeren Wellenlängen hin erfolgen. Dies könnte wie folgt behoben werden: zunächst das gemessene Rauschsignal spektral korrigieren; die entstandene Kurve von dem betrachteten Spektrum subtrahieren.

Durch die qualitative Diskussion der Kurven in diesem Kapitel war diese Korrektur nicht notwendig.

### 5.1.3 Diskussion

Die eingemischten Substanzen liegen nach der Präparation molekular und isotrop dispergiert innerhalb der amorphen Matrixpolymere vor. Durch Erhöhung des relativen Masseanteils erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass sich gleichartige (binäre Systeme) und/oder verschiedenartige (ternäre Systeme) Moleküle in direkter Nachbarschaft befinden. Da in allen untersuchten Systemen der Massenanteil  $x_i$  der eingemischten Substanzen und damit das Zahlenverhältnis  $z_i$  von „Gastmolekülen“ zu „Wirtsmonomeren“ bekannt ist, kann aus der Dichte der Polymermatrix (Ansatz:  $\rho_{\text{Polymer}} \approx 1 \text{ g/cm}^3$ ) und der daraus resultierenden räumlichen Dichte  $n_{\text{Monomer}}$  der Monomere des „Wirtspolymers“

$$\rho_{\text{Polymer}} = \frac{m_{\text{Polymer}}}{V}$$

$$\approx \frac{v_{\text{Monomer}} \cdot M_{\text{Monomer}}}{V}$$

$$n_{\text{Monomer}} = \frac{v_{\text{Monomer}} \cdot N_A}{V} \approx \frac{\rho_{\text{Polymer}} \cdot N_A}{M_{\text{Monomer}}}$$

die räumliche Dichte der Gastmoleküle errechnet werden:

$$x_i = \frac{m_i}{m_{\text{Polymer}}} \approx \frac{v_i \cdot M_i}{v_{\text{Monomer}} \cdot M_{\text{Monomer}}} = z_i \cdot \frac{M_i}{M_{\text{Monomer}}}$$

$$n_i \approx z_i \cdot n_{\text{Monomer}}$$

$$\approx \frac{x_i \cdot \rho_{\text{Polymer}} \cdot N_A}{M_i}$$

wobei  $v$  die Molanzahl,  $M$  die Molmasse und  $N_A$  die Avogadrokonstante ist. Daraus ergibt sich der mittlere Abstand  $\langle l \rangle$  zweier Gastmoleküle mit:

$$\langle l_{\text{Gast}} \rangle \approx \frac{1}{\sqrt[3]{n_{\text{Gast}}}}$$

Als Annahme bei der Herleitung dieser Formel gilt die Näherung, dass die Dichte des Systems von der Dotierung mit Gastmolekülen unabhängig ist (Vernachlässigung des Eigenvolumens der Gastmoleküle) und dass sich die Masse des Polymers aus Masse und Anzahl der Monomere abschätzen lässt.

Bei den ternären Systemen können sowohl der mittlere Abstand gleichartiger Moleküle wie auch der mittlere Abstand verschiedenartiger Moleküle von Bedeutung sein. Letzterer wird aus der gesamten Moleküldichte der eingemischten Spezies ermittelt:

$$n_{1/2} = n_1 + n_2$$

$$\Leftrightarrow \langle l_{1/2} \rangle = \frac{1}{\sqrt[3]{n_{1/2}}}$$

In den folgenden Tabellen sind noch einmal alle notwendigen Parameter wie die resultierenden Teilchendichten und mittleren Abstände für die untersuchten Systeme zusammengetragen.

**Tabelle 5-3:** Dichten und Molmassen der untersuchten Substanzen (bei Polymeren Molmassen der Monomere)

Substanz	Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Molmasse $M$ [g/mol]
PMMA	$\approx 1$	100,12 (Monomer)
CF <sub>3</sub> PQP	$\approx 1$	454,42 (Monomer)
AdaPBT	k. A.	767,07
Cou 152	k. A.	257,21
Cou 334	k. A.	283,33

**Tabelle 5-4:** Massenanteile  $x$  [wt%], Stoffmengenanteile  $z$  [%], Teilchendichten  $n$  [ $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ] und mittlere Molekülabstände  $\langle l \rangle$  [nm] der untersuchten binären Systeme

	AdaPBT / CF <sub>3</sub> PQP						AdaPBT / PMMA					Cou152 / PMMA				Cou334 / PMMA			
x	1	3	4	5	7,5	10	1	5	10	15	30	1	5	10	20	1	5	10	20
z	0,6	1,8	2,4	3	4,4	5,9	0,1	0,7	1,3	2	3,9	0,4	1,9	3,9	7,8	0,4	1,8	3,5	7,1
n	0,8	2,3	3,1	3,9	5,9	7,8	0,8	3,9	7,8	12	23	2,3	12	23	47	2,1	11	21	42
$\langle l \rangle$	5	3,5	3,2	2,9	2,6	2,3	5	2,9	2,3	2	1,6	3,5	2	1,6	1,3	3,6	2,1	1,7	1,3

Bei den binären Systemen war bei allen untersuchten Mischungen der Übergang von Lösung zu Volumenmaterial in den optischen Eigenschaften des dispergierten Materials zu beobachten (Ausnahme: AdaPBT in CF<sub>3</sub>PQP). Die volumenartigen Emissionseigenschaften kamen jeweils ab etwa 10 wt% Massenanteil zum Vorschein (s. Abbildung 5-6 bis Abbildung 5-8). Dies entspricht bei der Dispersion in PMMA mit einem mittleren Abstand von ca. 2,3 nm für AdaPBT, 1,6 nm für Cou 152 und 1,7 nm für Cou 334. Da die Ungenauigkeit bei der gewählten Berechnungsmethode relativ groß ist (Eigenvolumen der dispergierten Moleküle relativ zu Gesamtvolumen sicherlich nicht mehr vernachlässigbar), ergibt sich für AdaPBT eine gute Übereinstimmung mit dem interkolumnaren Abstand des Feststoffes. Offensichtlich ist die Abstandsverteilung genügend groß, dass eine große Anzahl von Molekülpaaren (und –drillingen) gebildet wird. Diese „Minikolumnen“ sind für die volumenartigen Emissionen verantwortlich. Äquivalentes gilt für die Coumarin-Derivate: ab einem mittleren Abstand von 1,6 nm respektive 1,7 nm existieren genügend Molekülpaare („Minicluster“), dass die Excimer-Emission einen signifikanten Beitrag zum PL-Spektrum leisten kann. Bei 1,3 nm mittlerem Abstand zeigen beide Derivate Spektren, die dem Volumenmaterial entsprechen.

Die Dispersion von AdaPBT in CF<sub>3</sub>PQP führt zu einer Verschiebung des Emissionsmaximums zu höheren Wellenlängen mit einhergehender Reduktion der Übergangseffizienz (Abbildung 5-27). Da dies ein kontinuierlicher Prozess ist, muss hier eine direkte Wechselwirkung zwischen Polymer und AdaPBT vorliegen (kein Effekt durch „Minikolumnen“), weil der mittlere Abstand der AdaPBT-Moleküle für „Kondensationseffekte“ in dem betrachteten Massenanteilsbereich noch zu groß ist. Als Ursache für die Bildung von Emissionszentren, die bei geringeren Energien emittieren, bietet sich eine komplexartige Verbindung zwischen AdaPBT-Molekülen und CF<sub>3</sub>PQP-Monomeren an. Diese könnte durch Van-der-Waals-WW zwischen den beteiligten  $\pi$ -Elektronen bewirkt werden.

Ein zweites Modell zur Beschreibung des Phänomens beruht auf dem relativ hohen Dipolmoment der Polymer-Wiederholungseinheit. Die Monomere von CF<sub>3</sub>PQP bilden aufgrund der hohen Elektronenaffinität der CF<sub>3</sub>-Endgruppen ein Dipolmoment von etwa 4,1 Debye [134] aus. Dadurch sind die eingemischten diskotischen Moleküle einem starken lokalen elektrischen Feld ausgesetzt. Dieses könnte wiederum eine Aufspaltung der entarteten Übergänge im diskotischen Molekül (linearer Stark-Effekt) bewirken oder durch das zusätzliche Potenzial eine relative Verschiebung von HOMO- und LUMO-Lagen verursachen. Durch die statistische Verteilung von Dipolen und Diskoten sollte nach diesem Modell eine Verbreiterung der Emissionsbande zu beobachten sein, wie sie auch tatsächlich vorliegt (Abbildung 5-25, Abbildung 5-26).

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen keine eindeutige Zuweisung zu einem der vorgeschlagenen Modelle zu.

Bei allen untersuchten Systemen (binär und ternär) führten eine Erhöhung des Massenanteils und damit eine Erhöhung der Teilchendichte (Reduktion des mittleren Abstandes) zu einer Erniedrigung der Intensität. Dies ist ein bekanntes Phänomen (s. z. B. [128]), das auf durch Kondensation bedingte Effekte zurückzuführen ist. Als Beispiel sei erwähnt, dass kollektive Schwingungen oder Kopplungen von elektronischen Übergängen benachbarter Moleküle zusätzliche Kanäle zum strahlungslosen Zerfall angeregter Zustände liefern.

Die Auswertung des Energieübertrags bei den ternären Systemen lieferte ein überraschendes Ergebnis: die Effizienz des Übertrags stieg nicht stetig mit der Konzentration an, sondern durchlief ein Maximum und nahm dann wieder ab. Mit Hilfe der abgeschätzten mittleren Abstände innerhalb dieser Systeme lässt sich hierfür eine Ursache angeben.

Für die Proben des 10:1-Verhältnisses von AdaPBT zu Cou 152 lag die maximale Effizienz der Energieübertragung im Bereich von 15 wt% bis etwa 25 wt% und damit in einem Bereich für den mittleren Abstand  $\langle l \rangle$  in dem das binäre System aus AdaPBT und PMMA anfangs die Emissionseigenschaften des AdaPBT-Volumenmaterials widerzuspiegeln. Damit existieren zwei Konkurrenzprozesse für angeregte AdaPBT-Moleküle: Energieübertrag zu Cou 152 oder strahlungslose Rückkehr in den Grundzustand. Mit zunehmender Dichte des Diskoten gewinnt letzterer Prozess immer mehr an Bedeutung, so dass die Effizienz für den Energieübertrag immer mehr abnimmt. Da die 10:1-Mischung zwischen AdaPBT und Cou 334 insgesamt deutlich geringere Übertragungseffizienzen ausbildet (geringerer Überlapp von AdaPBT-Emission und Cou 334-Absorption), ist der Anstieg der Effizienz schwächer ausgebildet. Da der plötzliche Abfall aber in demselben Bereich des Diskotenanteils auftritt, muss auch hier

die innere Konversion in Diskotenaggregaten (zuvor als „Minikolumnen“ bezeichnet) tragende Ursache für diesen Effekt sein.

**Tabelle 5-5:** Diskotenanteil  $x_{\text{Diskot}}$  [wt%], Teilchendichten  $n$  [ $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ] und mittlere Molekülabstände  $\langle l \rangle$  [nm] der untersuchten ternären Systeme

$m_D : m_{\text{Cou}}$	10 : 1				1 : 1				1 : 10			
$x_{\text{Diskot}}$	4	11	23	36	1	4	8,5	13	0,1	0,5	1	2,5
$n_{\text{AdaPBT}}$	3,1	8,6	18	28	0,8	3,1	6,6	10	0,1	0,4	0,8	2
$n_{\text{Cou152}}$	0,9	2,6	5,4	8,4	2,3	9,3	20	30	2,3	12	23	58
$n_{\text{AdaPBT+Cou152}}$	4,1	11	23	37	3,1	12	26	40	2,4	12	24	60
$n_{\text{Cou334}}$	0,8	2,3	4,9	7,6	2,1	8,5	18	28	2,1	11	21	53
$n_{\text{AdaPBT+Cou334}}$	3,8	11	23	36	2,9	12	25	38	2,2	11	22	55
$\langle l_{\text{AdaPBT}} \rangle$	3,2	2,3	1,8	1,5	5	3,2	2,5	2,1	10,9	6,3	5	3,7
$\langle l_{\text{Cou152}} \rangle$	4,7	3,4	2,7	2,3	3,5	2,2	1,7	1,5	3,5	2	1,6	1,2
$\langle l_{\text{Cou334}} \rangle$	4,9	3,5	2,7	2,4	3,6	2,3	1,8	1,5	3,6	2,1	1,7	1,2
$\langle l_{\text{AdaPBT+Cou152}} \rangle$	2,9	2,1	1,6	1,4	3,2	2	1,6	1,4	3,5	2	1,6	1,2
$\langle l_{\text{AdaPBT+Cou334}} \rangle$	2,9	2,1	1,6	1,4	3,3	2,1	1,6	1,4	3,6	2,1	1,7	1,2

Bei Übergang zu den Proben des 1:1-Verhältnisses ist das Zahlenverhältnis von diskotischem Mesogen zu Farbstoff gerade umgekehrt als bei den 10:1-Proben. Bildeten zuvor die AdaPBT-Moleküle die Majorität innerhalb der Matrix (Zahlenverhältnis ~3:1), sind nun die Farbstoffmoleküle in der Mehrzahl (Zahlenverhältnis ~1:3). Konsequenterweise ist im Fall der 1:1-Proben der mittlere Abstand zwischen den Farbstoffmolekülen ausschlaggebend. Die Effizienz der Energieübertragung nimmt tatsächlich bei beiden Farbstoffen in dem Anteilsbereich ab, in welchem bei den binären Systeme zuerst Excimer-Emission und damit volumenartige Eigenschaften auftraten, wodurch die strahlungslose Rückkehr in den Grundzustand der angeregten Farbstoffmoleküle als Ursache feststeht.

Die Vernachlässigung des Eigenvolumens der Dotanden am Volumen des Gesamtsystems stellt gerade in den zuletzt diskutierten Bereichen eine große Fehlerquelle bei der Berechnung des mittleren Abstandes dar. Dadurch können identische Gewichtsanteile in binären und ter-

nären Systemen zu etwas unterschiedlichen Teilchendichten und Abständen führen. Dies wäre eine mögliche Ursache dafür, dass der Rückgang der Energieübertragungseffizienz der ternären System etwas früher einzusetzen scheint als die Ausbildung von volumenartigen Eigenschaften innerhalb der binären Systeme. Die Annahme, dass auch die direkte Nachbarschaft von Diskoten und Farbstoff zusätzliche strahlungslose Zerfallskanäle eröffnet, bietet jedoch eine bessere Erklärung für diesen (schwachen) Effekt.

Die thermische Behandlung der ternären Proben führte zu einer Reduktion der Energieübertragung. Daraus kann geschlossen werden, dass sich die Farbstoffmoleküle nicht innerhalb der entstandenen flüssigkristallinen Bereiche einlagern, so dass sich der mittlere Abstand zwischen den verschiedenen Molekülspezies deutlich vergrößert. Die starke Erniedrigung der Farbstoffemission kann zum einen an dem „fehlenden“ Anregungsmechanismus durch die Energieübertragung liegen, zum anderen daran, dass durch die erhöhte Temperatur Reaktionen mit Verunreinigungen oder dem Matrixpolymer stattgefunden haben. Eine Auskristallisation des Farbstoffs kann ausgeschlossen werden, da die Spektren der 1:1-Systeme lediglich die Monomeremission der Farbstoffe nicht aber die Excimer-Emission aufweisen.

Für die Bestimmung des Übertragungsmechanismus müsste die Potenz der Abstandsabhängigkeit für die Effizienz der Energieübertragung ermittelt werden. Da diese aber nach nur wenigen Werten für die mittleren Abstände ein Maximum durchläuft, kann kein Aufschluss darüber gewonnen werden, welcher Übertragungsmechanismus (strahlend, Förster-Dexter??) zu Grunde liegt.

Die Abhängigkeit von Form der Kennlinie, Lage der Einsatzfeldstärke und Form des Elektrolumineszenz-Spektrums von der Anzahl der zuvor abgefallenen Spannungspulse kann über ähnlichen Ansatz erklärt werden. Wie in den Abschnitten 2.3.2 und 2.3.3 erläutert, können sich in dem hier wahrscheinlichsten Fall von Löchern als Majoritätsladungsträgern Raumladungszonen aufbauen und nach chemischer Reaktion mit Metallatomen der Aluminiumelektrode Defektzustände bilden, die einerseits Ladungstransport und  $-$ injektion hemmen und bei deutlich anderen Wellenlängen emittieren als die unveränderten Chromophore [135]. Am stärksten traten diese Effekte bei der OLED mit reinem AdaPBT als aktivem Material auf. Die für die Substanz typische Emission mit Maximum bei etwa 395 nm wurde beinahe vollständig unterdrückt zu Gunsten einer sehr breiten EL-Bande mit Maximum bei 600 nm. Die Abnahme der anliegenden Spannung während des Betriebs kann durch den Aufbau einer Raumladungszone interpretiert werden (Abbildung 5-30). Auch bei der CF<sub>3</sub>PQP-OLED wurde eine niederenergetische Bande (Maximum bei 545 nm, Abbildung 5-31) beobachtet, welche die unge-

störte Emission zu unterdrücken scheint. Daher muss auch hier die elektrochemische Bildung von Störzuständen postuliert werden. Die EL-Spektren des binären Systems aus AdaPBT und CF<sub>3</sub>PQP liefern zwar nicht eindeutig dieselben Ergebnisse, was jedoch an der kürzeren Betriebszeit liegen kann. Ein genauere Vergleich der niederenergetischen Flanken von Photo- und Elektrolumineszenz-Spektrum (Abbildung 5-32) zeigt, dass die EL schwächer abfällt. Eine bereits begonnene elektrochemische Degradation kann hier ebenfalls die Ursache sein. Die OLEDs der ternären Systeme mit PMMA als Matrixpolymer zeigen keine Elektrolumineszenz, sehr hohe Einsatzfeldstärken und nur geringe Ströme. Beides kann an der für Ladungstransport relativ hohen Separation der zum Transport beitragenden AdaPBT-Moleküle liegen. Diese bilden in der Matrix alles andere als ein „Netzwerk“ von Sites, so dass einzelne Moleküle allein auf Grund des großen Abstandes zum nächsten Nachbarn in Feldrichtung eine Ladungsträgerfalle bilden können. Dadurch kann sich ebenfalls eine Raumladungszone bilden, die zusammen mit der ebenfalls möglichen elektrochemischen Degradation für die Veränderung der Kennlinien verantwortlich sein kann.

## **5.2 Diskot/GaAs-Hybrid-System**

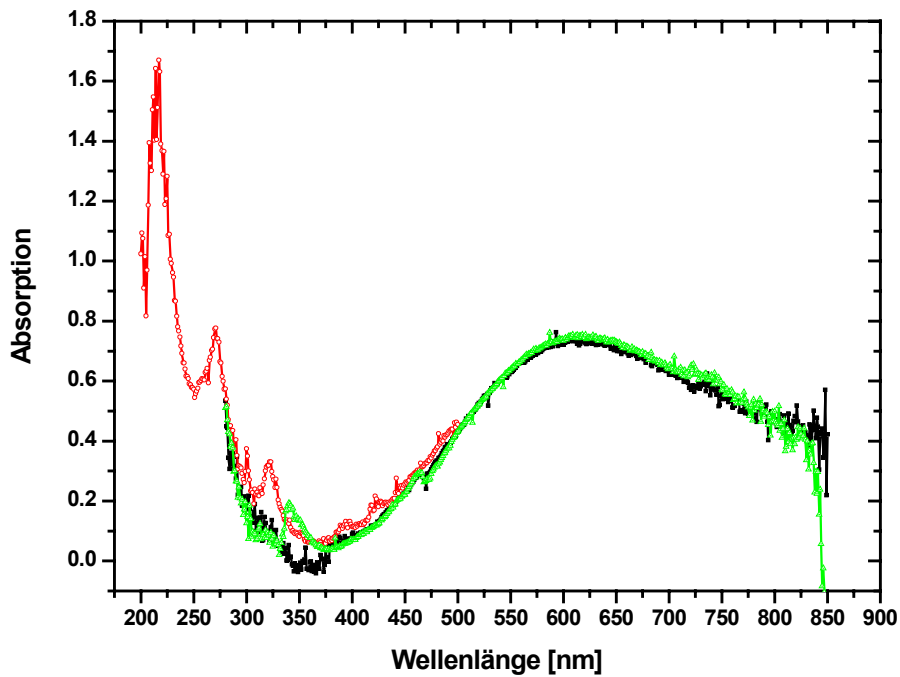
Die Idee, die der Präparation eines Hybridsystems aus einem diskotisch organischen Film und einem anorganischem Quantenfilm zugrunde liegt, wurde in den Abschnitten 1 und 3.3 erläutert. Da dies eine völlig neuartige Kombination ist, existierten im Vorfeld keine Kenntnisse über Benetzungs- und Orientierungseigenschaften der diskotischen Mesogene auf der Oberfläche des anorganischen Halbleiters. Daher waren entsprechende Voruntersuchungen notwendig. Diese werden im folgenden Abschnitt erläutert. Der Einfluss dieser Beschichtung auf die photooptischen Eigenschaften des Quantenfilms sollen darauf folgend dargestellt werden. Im Anschluss werden die Ergebnisse beider Abschnitte diskutiert.

### **5.2.1 Strukturelle Eigenschaften der diskotischen Beschichtung**

#### **5.2.1.1 Charakterisierung der diskotischen Filme direkt nach Präparation**

Dünne Filme von Triphenylenderivaten erscheinen nach Präparation auf einem Glas- oder Quarzobjektträger transparent, da im sichtbaren Teil des Spektrums kein Licht absorbiert wird (s. obige optische Spektren der AdaPBT-Reinsubstanz, Abbildung 5-3). Im Gegensatz dazu zeigen die Filme auf Halbleiteroberflächen eine (tief-)blaue Färbung. Zur Bestimmung des Absorptionsverhaltens der mesogenen Substanz auf GaAs wurde ein Absorptionsspektrum in Reflektionsgeometrie aufgenommen (Abbildung 5-34). Die Bemerkungen im Anhang A.2.6.2 über Absorptionsmessungen an Proben auf nicht-transparenten Substraten führen zu der Erkenntnis, dass auch durch einen transparenten organischen Film das Reflektionsverhalten des Probenträgers verändert werden kann, da der Film einen anderen Brechungsindexverlauf als die zuvor umgebende Luft hat. Daher kann nicht erwartet werden, dass die Lagen der UV/Vis-Banden exakt mit denjenigen bei dünnen Filmen auf Quarz übereinstimmen.





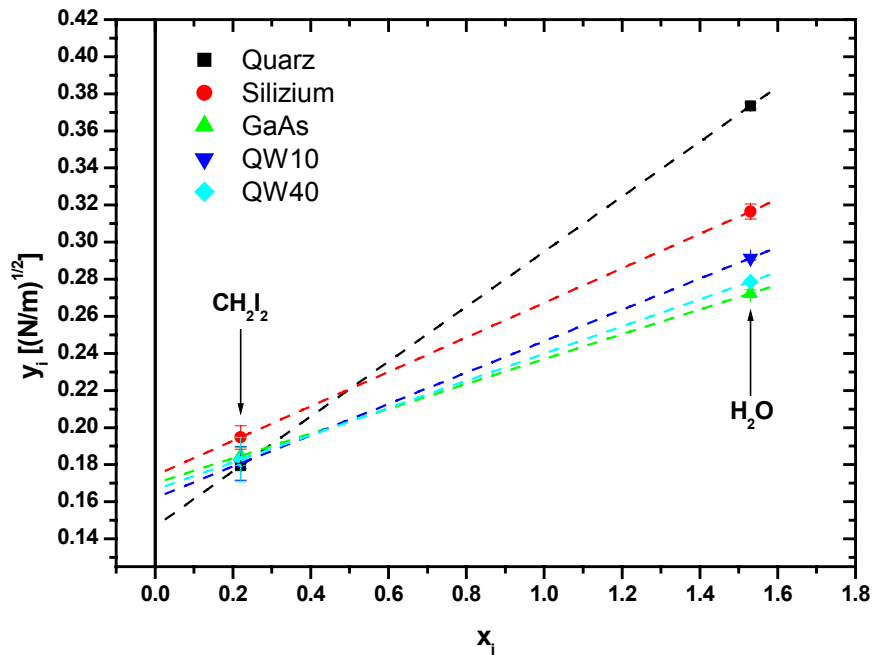
**Abbildung 5-34:** Verschiedene Absorptionsmessungen von AdaPBT auf einem GaAs-Wafer

Das AdaPBT-Absorptionsmaximum bei etwa 270 nm ist jedoch gut zu erkennen. Auffälligstes Merkmal des dargestellten Spektrums ist eine sehr breite Bande mit Maximum bei ungefähr 600 nm. Diese stellt jedoch keine tatsächliche Absorption der Substanz dar, sondern ist auf den geänderten Brechungsindexverlauf über dem Substrat zurückzuführen. Die geringere Rückreflektion des sichtbaren Lichtes führt zu der geschilderten (scheinbaren) blauen Verfärbung.

Entscheidend für die Präparation der vorgestellten Hybridsysteme ist die Kenntnis der molekularen Orientierung der diskotischen Mesogene. Diese wird für beide Substanzen auf fünf verschiedenen Substraten mittels der Röntgendiffraktometrie und der Auflichtmikroskopie bestimmt. In Tabelle 5-6 sind zunächst die Oberflächenenergien der verwendeten Substrate angegeben. Diese wurden über Kontaktwinkelmessungen bestimmt (s. Abbildung 5-35). Die Abkürzung QW 10 und QW 40 stehen für die Quantenfilmsubstrate mit 10 nm respektive 40 nm GaAs-Deckschicht.

**Tabelle 5-6:** Oberflächenenergien der verwendeten Substrate

	Messwerte [ $10^{-3}$ N/m]		
	$\gamma^{\text{ges}}$	$\gamma^{\text{d}}$	$\gamma^{\text{p}}$
Quarz	43,5	21,5	22,0
Silizium	39,0	30,4	8,6
GaAs	34,4	28,9	4,5
QW 10	33,3	26,2	7,1
QW 40	33,2	27,8	5,4

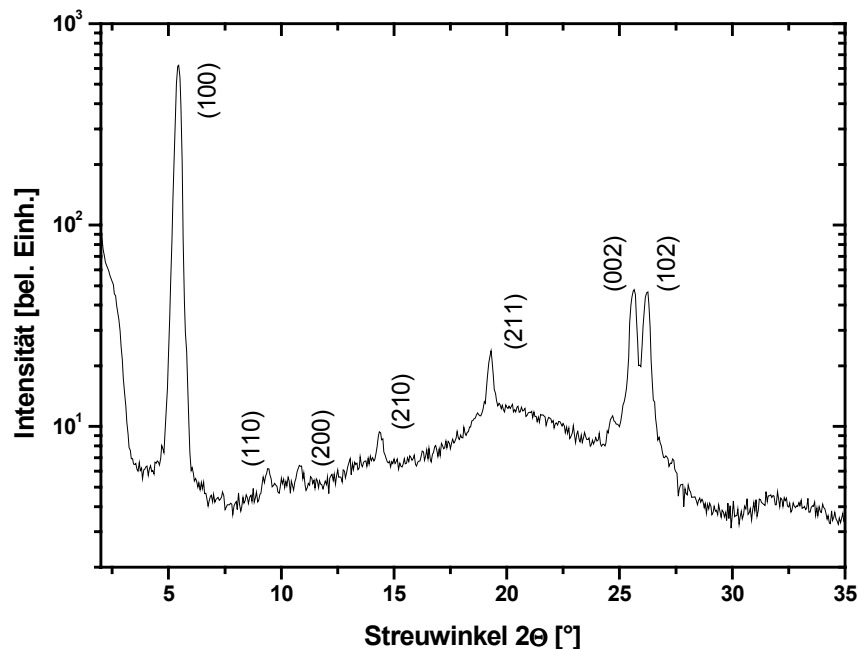


**Abbildung 5-35:** Zur Bestimmung von dispersem (quadrierter y-Achsenabschnitt) und polarem (quadrierte Steigung) Oberflächenenergieanteil; x- und y-Werte gemäß Auswertung nach Good und Girifalco (s. Abschnitt 4.5) – die Testflüssigkeiten zur Bestimmung der Kontaktwinkel sind angegeben

Der vorgestellten Zahlenwerte sind deutlich niedriger als für Halbleiter mit Hochenergieoberflächen zu erwarten wäre. Unter realen Bedingungen wird eine hochenergetische Oberfläche bei Kontakt mit der Atmosphäre nahezu instantan mit Verunreinigungen vollständig belegt. Daher spiegeln die oben dargestellten Messwerte nicht die tatsächlichen Oberflächenenergien der reinen Materialien sondern der Kombinationen aus Material und Kontamination wider.

Die Angabe dieser Werte ist in sofern sinnvoll, da die präparierten diskotischen Beschichtungen eben diesen Bedingungen ausgesetzt sind, sie sollen aber nicht als exakte Größen für die angegebenen Substrate verstanden werden. Weiterhin sind die Messwerte mit relativ großen Fehlern behaftet (ca. 10 % - abgeschätzt). Dies lässt sich an den starken Abweichungen zwischen GaAs, QW10 und QW40 erkennen. Da hier die Oberfläche bei jedem Substrat durch (kontaminiertes) GaAs gebildet wird, sollte keine große Varianz zwischen den Ergebnissen zu erwarten sein.

Für die Zuordnung der auftretenden Röntgenreflexe bei Untersuchungen an den präparierten diskotischen Filmen ist noch die Kenntnis eines Pulverdiffraktogramms von AdaPBT notwendig. Dieses ist in Abbildung 5-36 dargestellt.

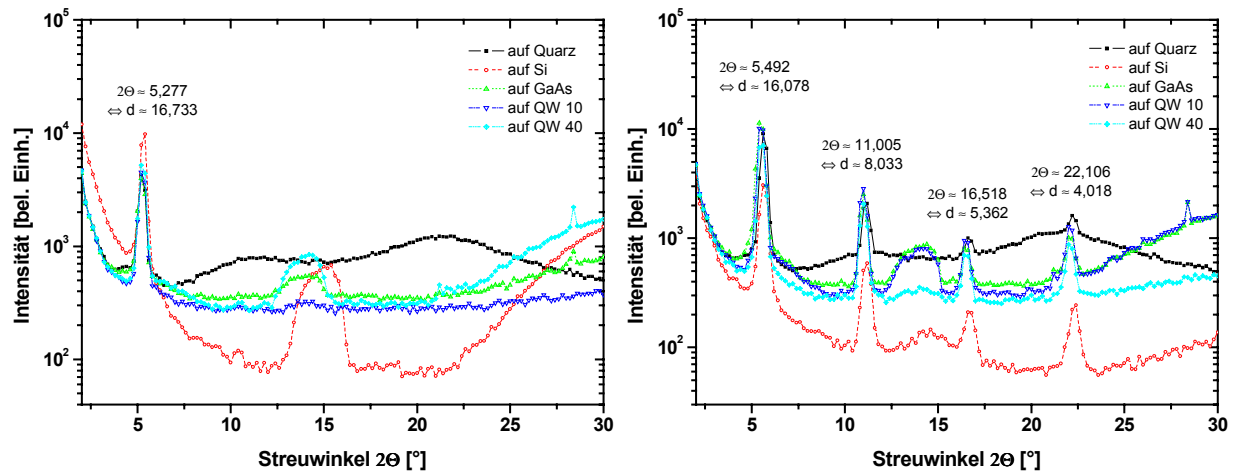


**Abbildung 5-36:** Pulverdiffraktogramm von AdaPBT mit Angabe der Millerschen Indizes (nach [132; 136])

Hierbei sind lediglich zwei Reflexe für die folgenden Untersuchungen relevant: der 100-Reflex, der den interkolumnaren und der 002-Reflex, der den intrakolumnaren Abstand widerspiegelt. Eine Probe deren Kolumnen flach auf der Substratoberfläche liegen sollte nur den 100-Reflex zeigen, während eine homöotrop orientierte Probe nur den 200-Reflex ausbildet, wodurch die Beurteilung der molekularen Orientierung ermöglicht wird.

Diskotische Beschichtungen der diskutierten Substrate wurden über zwei verschiedene Präparationsmethoden hergestellt. Spincoating konnte ohne großen Aufwand im eigenen Hause verwendet werden, während die Präparation hochreiner Filme über Aufdampfen in der Ar-

beitsgruppe von Herrn Prof. H. W. Schmidt an der Uni Bayreuth geschah. Da sich die Hoffnung, dass durch Bedampfen bereits während der Präparation eine homöotrope Orientierung erzeugt wird, nicht erfüllte, sind im Folgenden die Ergebnisse von Filmen beider Präparationen im Wechsel dargestellt.



**Abbildung 5-37:** Röntgendiffraktogramme von dünnen Filmen aus AdaPBT (links) und HBT (rechts) auf verschiedenen Substraten (s. Legenden; Präparation durch Bedampfen); Peaklagen und korrespondierende Abstände [Å] auf molekularer Ebene sind angegeben

Abbildung 5-37 zeigt die Röntgenstreu曲ven von AdaPBT und HBT auf den gewählten Substraten. Die Orientierung von AdaPBT ist den dargestellten Kurven leicht zu entnehmen: aus dem alleinigen Auftreten des (100)-Reflexes ist sichergestellt, dass die Kolumnen nach der Präparation flach auf dem Substrat liegen. Dies ist unabhängig vom verwendeten Substrattyp. Weiterhin kann der Anteil der Substrate am Diffraktogramm abgelesen werden. Quarz liefert zwei Halos amorpher Strukturen im Bereich von  $2\Theta = 12^\circ$  und  $2\Theta = 21^\circ$ . Alle Halbleiterproben bewirken jeweils zwei charakteristische Strukturen: einen breiten ( $\Delta(2\Theta) \approx 3^\circ$ ) und asymmetrischen Reflex mit Maximum bei ca.  $15,3^\circ$  (Si) respektive  $14,3^\circ$  (GaAs) und einem kontinuierlichem Anstieg des Signals zu größeren Winkeln ab  $2\Theta \approx 22^\circ$ . Der durch die Halbleitersubstrate verursachte Untergrund kann nicht erklärt werden, da alle verwendeten Proben Einkristalle waren. Möglicherweise trägt die Streuung an Substratkanten und/oder an Mikro-stufen der Monolagenterassen auf der Oberfläche zu diesem Signal bei.

HBT als kristalline Substanz zeigt in den Röntgenuntersuchungen vier Bragg-Peaks, die alle auf liegende Kolumnen zurückgeführt werden können. Bei  $5,492^\circ$  liegt der (100)-Reflex, das (200)-Signal ist bei  $11,005^\circ$  zu finden. Die bei höheren Winkeln liegenden Peaks werden gegenwärtig als (300)- und (400)-Signale interpretiert.

Diese Zuordnung beruht auf der Annahme, dass HBT in einer Struktur kristallisiert, die äquivalent zur kolumnar hexagonal plastischen Phase (Col<sub>hp</sub>) aus eindimensionalen Kolumnen besteht, die ihrerseits auf einem zweidimensionalen hexagonalen Gitter angeordnet sind. Dann sind die aus der Bragg-Bedingung ermittelten Netzebenenabstände über folgende Formel mit den Gitterkonstanten verknüpft:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{(h^2 + k^2 + hk)}{a_{hex}^2} + \frac{l^2}{c^2}},$$

wobei  $h, k, l$  die Millerschen Indizes,  $a_{hex}$  die Gitterkonstante der zweidimensionalen, hexagonalen Anordnung ( $\Leftrightarrow$  interkolumnarer Abstand) und  $c$  die Gitterkonstante der eindimensionalen „Molekülstapelung“ ( $\Leftrightarrow$  intrakolumnarer Abstand) sind. Mit der gewählten Indizierung ergeben sich aus den Netzebenenabständen dann für die hexagonale Gitterkonstante  $a_{hex}$  nachfolgend aufgelistete Werte

(hkl)	(100)	(200)	(300)	(400)
$a_{hex}$ [Å]	18,57	18,55	18,57	18,56

Diese Werte stimmen sehr gut mit der interkolumnaren Gitterkonstanten, wie sie für HBT in der Col<sub>hp</sub>-Phase gefunden wird (18,7 Å, s. [136]) überein.

Damit ist eindeutig klargestellt, dass sich für jede diskotische Substanz die Kolumnen unabhängig von der gewählten Präparationsmethode und unabhängig von der Natur des Substrates liegend auf der Substratoberfläche anordnen.

### 5.2.1.2 Charakterisierung der nach Tempern entstandenen Strukturen $\Rightarrow$ Mikrostrukturierung

Zur Beurteilung und Einschätzung der zugrunde liegenden Prozesse ist zunächst die Erläuterung der thermischen Behandlung notwendig. Hierbei wurden unterschiedliche Wege befolgt. Die Proben konnten in der Heizkammer einer „Mettler Toledo Hotstage“ platziert werden. Als Starttemperatur für das Temperaturprogramm wurde ein Wert etwa 5°C unterhalb des Klärpunktes ( $T_i$  (AdaPBT)  $\approx$  186 °C;  $T_i$  (HBT)  $\approx$  145 °C) gewählt. Mit dem Programm konnte die Temperatur linear mit einer Rate von etwa 1 °C/min erhöht werden. Das Programm wurde 0...3 °C unterhalb von  $T_i$  gestoppt und die Temperatur für 5 min gehalten. Danach wurde zunächst schrittweise die Temperatur zweimal um 5 °C erniedrigt, um eine möglichst geringe

Abkühlrate zu bewirken (diese konnte nicht über das Steuergerät definiert werden). Anschließend sollte eine schnelle Rückkehr zu Raumtemperatur erfolgen.

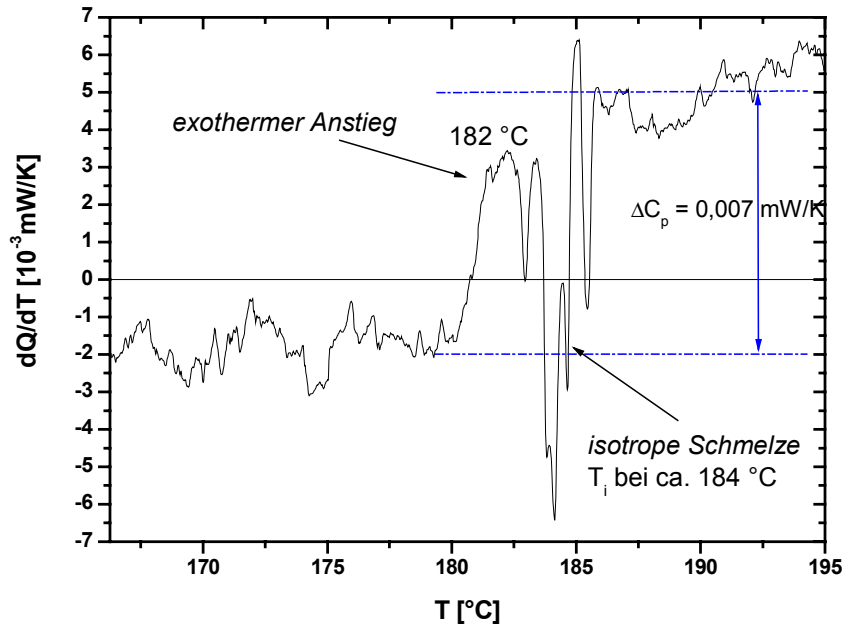
Als zweites Verfahren wurde die thermische Behandlung im Vakuum gewählt. Hierbei wurden die Proben entweder in einem Vakuumofen oder auf einem heizbaren Probenhalter im Kryostaten des realisierten spektroskopischen Aufbaus (s. Anhang) platziert. Die Temperaturmessung ist dabei in der Kryostatenanordnung wesentlich exakter (über einen Pt100-Messwiderstand an der Rückseite des Probenträgers), als im Vakuumofen (herkömmliches Alkoholthermometer unterhalb der tragenden Metallplatte). Allerdings wird bei keiner der beschriebenen Vorgehensweisen die Temperatur direkt auf der Substratoberfläche bestimmt. Die daraus resultierende Abweichung zwischen abgelesener und tatsächlicher Temperatur wird für die Hotstage und für den Kryostaten auf 1 ... 3 °C abgeschätzt.

Das Heizen im Kryostaten hat den weiteren Vorteil, dass gleichzeitig mit der Temperaturerhöhung spektroskopische und visuelle Untersuchungen durch das Fenster durchgeführt werden können. Ein wesentlicher Hauptunterschied zur Mettler Hotstage (neben dem Druck) ist die Zufuhr von Wärme. Diese geschieht in der Hotstage zum einen durch Wärmeleitung von unten und durch Konvektion/Strahlung von oben (geschlossenes Gehäuse  $\Leftrightarrow$  geringeres Temperaturgefälle). Im Kryostaten besteht lediglich die Zufuhr durch Leitungsmechanismen, während im Vakuumofen zusätzlich Wärmestrahlung auftreten kann. Daher wurde für den Probenhalter des Kryostaten ein Bügel angefertigt, so dass die Probe teilweise darunter platziert werden konnte.

Mit den angegebenen Vorgehensweisen besteht die Möglichkeit den Einfluss des Substrates, des Druckes und der Wärmezufuhr zu untersuchen und zwar bei aufgeschleuderten (Spincoating) und aufgedampften Beschichtungen.

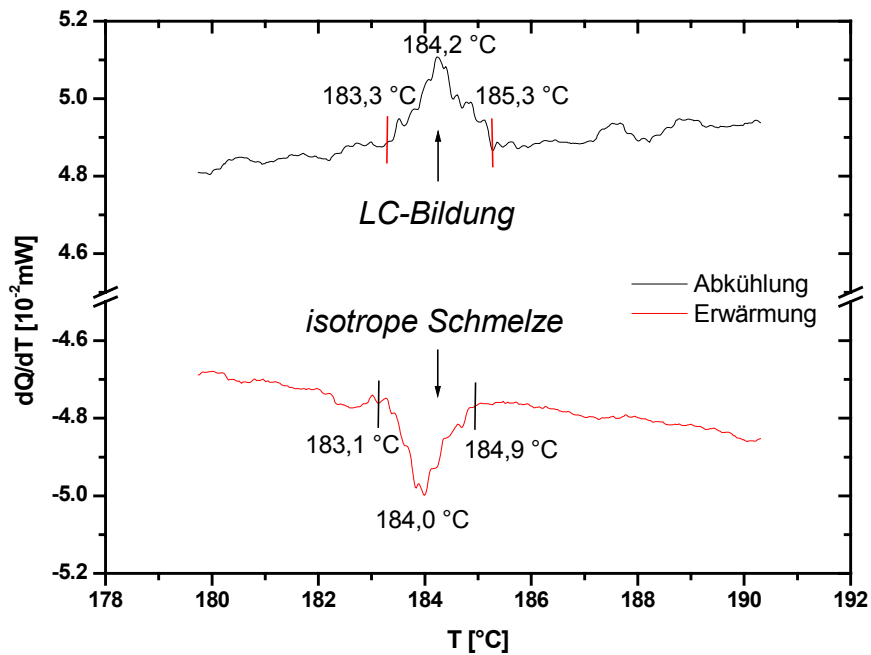
Da dünne Filme eventuell aufgrund der geringen Ausdehnung in einer Dimension ein geändertes Phasenverhalten ausbilden können, wurde die Lage der Phasenumwandlungstemperaturen mittels temperaturmodulierter DSC überprüft. In Abbildung 5-38 ist das Ergebnis für den Bereich der Isotropisierungstemperatur von AdaPBT aufgeführt. Die Lage des Maximums ist mit 184 °C etwa 2 °C unterhalb des Wertes für Volumenmaterial. Dies bedeutet allerdings immer noch eine sehr gute Übereinstimmung, da die Heizrate für den linearen Teil des Temperaturprofils mit 1 °C/min deutlich unterhalb der zur Ermittlung von Phasenübergangstemperaturen üblichen Heizrate von 10 °C/min liegt. Das System bekommt für ein bestimmtes Temperaturintervall demnach deutlich mehr Zeit sich dem thermischen Gleichgewicht anzu-

nähern. (Flüssig-)kristalline Bereiche können homogener schmelzen und das Maximum des Wärmestroms wird zu einer früheren Zeit (kleineren Temperatur) erreicht.



**Abbildung 5-38:** TMDSC-Kurve eines dünnen AdaPBT-Films im Bereich der Isotropisierungstemperatur – Aufnahmeparameter: Heizrate 1 °C/min, Modulationsamplitude 1 °C, Modulationsperiode 1 min

Der Übergangsspek zeigt eine Abfolge von mehreren lokalen Maxima und Minima. Dies ist ein Artefakt, der durch die Form des angelegten Temperaturprofils entsteht. Der sinusoidale Anteil sorgt dafür, dass die Phase der Probe im Bereich der Umwandlungstemperatur zwischen flüssigkristalliner Struktur und isotroper Schmelze oszilliert. Ein derart starker Einfluss auf die Form des DSC-Diagramms kann allerdings nur deshalb auftreten, weil Flüssigkristalle im Allgemeinen eine geringe Fähigkeit zur Überhitzung oder Unterkühlung der Phasen aufweisen. Dieser Sachverhalt wurde überprüft und ist in Abbildung 5-39 dargestellt. Da bei dieser Messung ebenfalls eine geringere Periodendauer für die Temperaturoszillationen gewählt wurde, ergibt sich eine deutlich geringere Modulation des Übergangsbereiches. Die Lage des Minimums in der Aufheizkurve stimmt mit der Lage des Maximums der Abkühlkurve hinreichend genau überein.

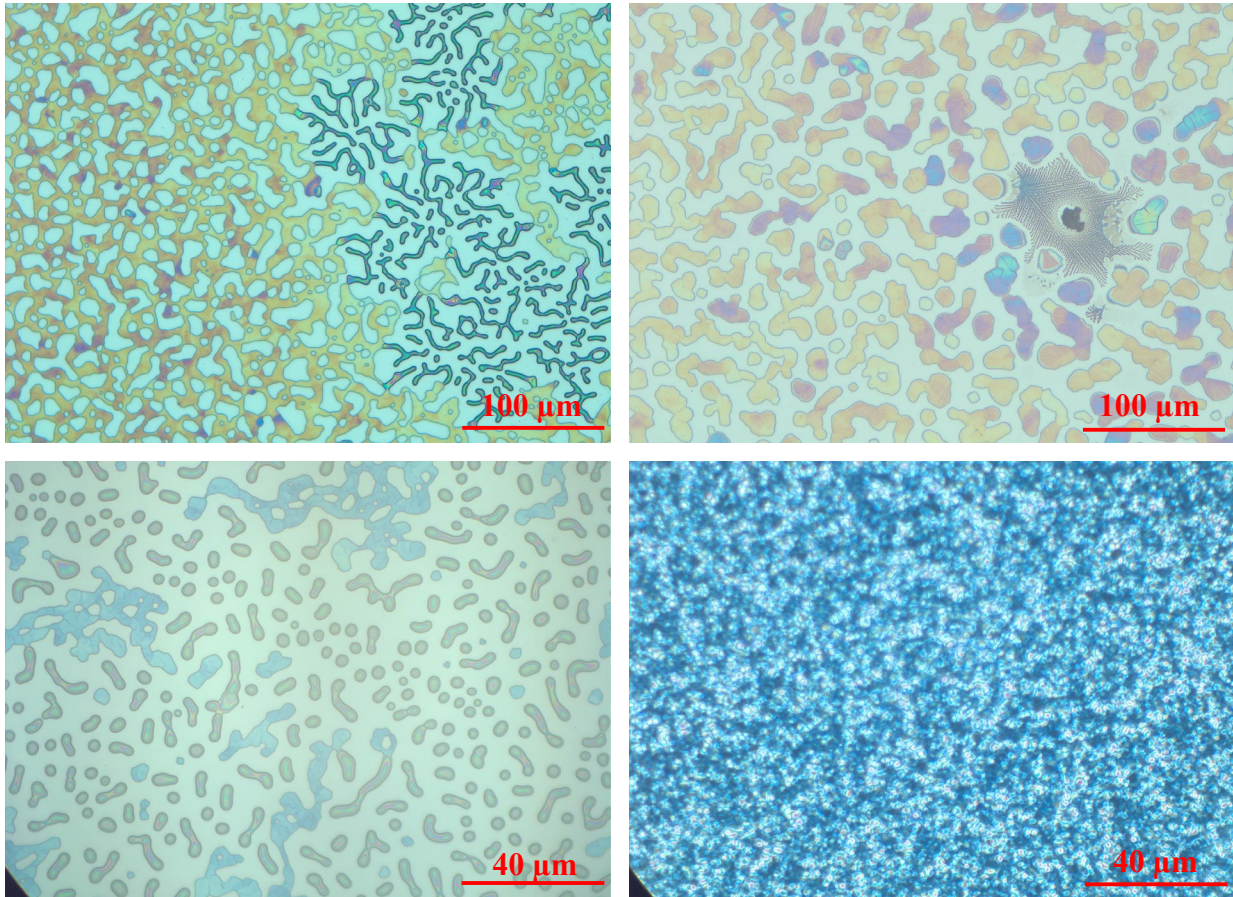


**Abbildung 5-39:** Vergleich von Heiz- und Kühlkurve im Bereich von  $T_i$  für AdaPBT; Aufnahmeparameter: Heizrate  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , Modulationsamplitude  $1^{\circ}\text{C}$ , Modulationsperiode  $0,5 \text{ min}$

Die offensichtlichste durch Tempern verursachte Veränderung betrifft die visuelle Erscheinung. Zuvor bläulich gefärbte (auf Si, GaAs, QW-Proben) respektive transparente (auf Quarz) Beschichtung erscheint nun in allen Fällen farblos und trüb. Die Untersuchung im Auflichtmikroskop ergibt, dass hierfür die Entnetzung der Substanzen verantwortlich ist. An Stelle eines homogenen, geschlossenen Films sind auf der Substratoberfläche tröpfchenartige Strukturen und/oder Löcher im Film zu beobachten. Die Betrachtung von AdaPBT-Filmen auf verschiedenen Substraten im Kryostaten zeigt, dass die Trübung der Beschichtungen im Temperaturbereich zwischen  $160$  und  $170^{\circ}\text{C}$  auftritt, also deutlich unterhalb der Isotropisierungstemperatur  $T_i$ . Ein besonderes Merkmal in Abbildung 5-38 kann mit dieser Erscheinung in Verbindung gebracht werden: der Anstieg im Wärmestrom etwa  $4^{\circ}\text{C}$  unterhalb der Übergangstemperatur. Durch Tröpfchenbildung verringert sich die Kontaktfläche zwischen Probe und Substrat. Dadurch wird der in die Probe eintretende zur Fläche proportionale Wärmestrom ebenfalls kleiner, d. h. die Wärmekapazität des Systems nimmt ab. Deshalb muss gefolgert werden, dass die einsetzende Trübung des Films zunächst von der Bildung von Rissen und Löchern an der Filmoberfläche erzeugt wird (visuelle Begutachtung), während die Entstehung von tröpfchenartigen Strukturen erst bei höheren Temperaturen auftritt (DSC-Messung).



Die im Folgenden dargestellten Strukturen wurden im Auflichtmikroskop nach der (in Abbildungsbeschriftung angegebenen) thermischen Behandlung bei Raumtemperatur aufgenommen.



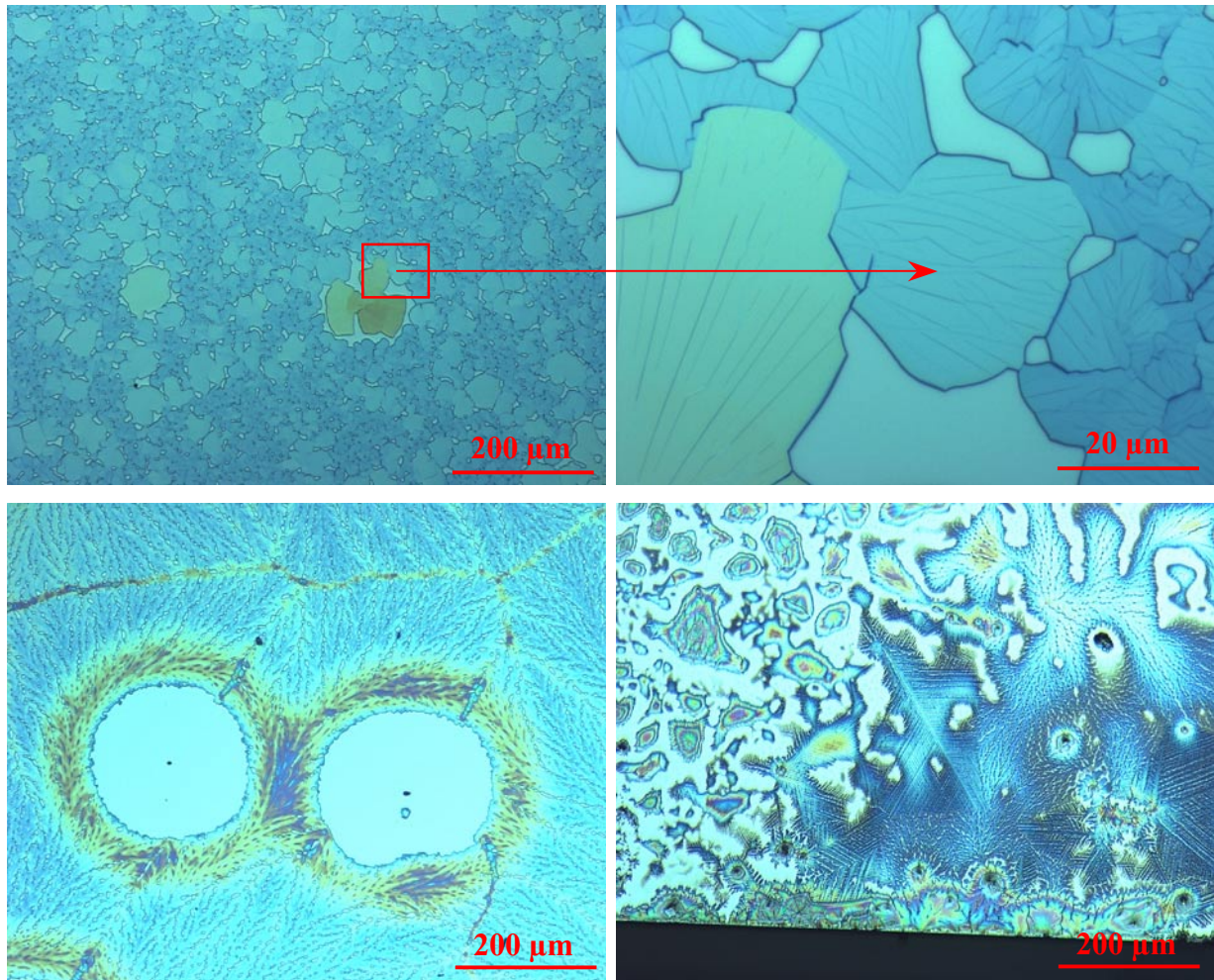
**Abbildung 5-40:** Auflichtmikroskopische Aufnahmen von gescincoateten AdaPBT-Proben auf GaAs nach thermischer Behandlung – oben links {#2} ca. 5 min bei 183 °C in Hotstage, danach auf Metallplatte (Heizbank, RT), initiale Schichtdicke  $d \approx 96 \text{ nm}$ ; oben rechts {#1} ca. 2 min bei 183 °C in Hotstage, dann auf Heizbank bei RT gelegt,  $d \approx 92 \text{ nm}$ ; unten links {Probe 8} in Atmosphäre auf Kryoprobenträger (teilweise unter Bügel) 5 min bei 186 °C getempert,  $d \approx 59 \text{ nm}$ ; unten rechts {Probe 6} Dunkelfeldaufnahme einer Probe die im Vakuum ( $p \approx 10^{-3} \text{ mbar}$ ) längere Zeit (ca. 20 min) bei 186 °C getempert wurde,  $d \approx 70 \text{ nm}$

Die beiden oberen Hellfeldaufnahmen in Abbildung 5-40 zeigen die entnetzte Oberfläche zweier AdaPBT auf GaAs, die eine ursprüngliche Dicke von etwa 90 nm aufwiesen. Beide Filme wurden (unterschiedlich lange, s. Beschriftung) bei 183 °C in der Hotstage getempert. Die entstandenen Strukturen zeigen jedoch komplementären Charakter: Löcher im Film mit  $\sim 20 \mu\text{m}$  Durchmesser und separierte Tröpfchen mit  $\sim 30 \mu\text{m}$  Durchmesser. Dies spiegelt das uneinheitliche Verhalten der präparierten Filme wider (s. Heizdauer, Beschriftung), die auch

in DSC-Messungen auftrat: der exotherme Anstieg kann sowohl vor wie nach  $T_i$  auftreten. Unten links ist eine Probe nach Entnetzung zu sehen, die bei etwas höherer Temperatur (186 °C) geheizt wurde. Dabei entstanden Tröpfchen mit  $\sim 5 \mu\text{m}$  Durchmesser. Die drei diskutierten Bilder können auch als Bildabfolge während des Entnetzungsvorganges verstanden werden. Im Gegensatz dazu zeigt die Dunkelfeldaufnahme einer im Vakuum getemperten Probe eine fundamental andere Morphologie. Die Oberfläche erscheint sehr rau mit einer lateralen Modulation in der Größenordnung von ca.  $1 \mu\text{m}$ . Der Unterdruck scheint den Entnetzungsprozess vollständig zu unterdrücken.

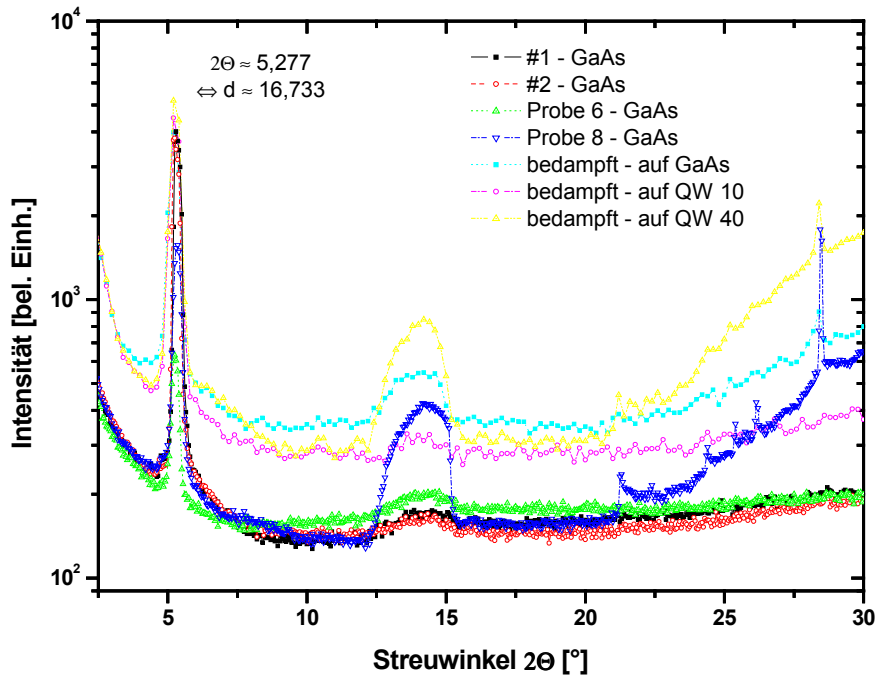
Abbildung 5-41 zeigt die Oberflächen von getemperten Filmen, die über Bedampfung präpariert wurden. Die Filme weisen zwar Risse und Löcher auf, die Tendenz zur Ausbildung von Tröpfchen scheint aber im Vergleich zu Abbildung 5-40 deutlich geringer zu sein. Die entstandenen Domänen weisen durchweg laterale Riefen auf (s. Vergrößerung oben rechts). Diese könnten die Orientierung der Kolumnen innerhalb dieser Domänen anzeigen (s. auch Text zu Abbildung 5-54). Das Bild unten links zeigt, dass eine große Substanz-Verarmungszone entsteht, wenn sich Staubpartikel auf dem Film befinden.

Dass die Entnetzung durch die saubere Präparationsmethode nicht vollständig unterdrückt wird, zeigt die mehrfach getemperte Struktur von AdaPBT auf QW40 (unten rechts). Neben den großen Tropfen ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ) ist die Struktur eines dendritischen Wachstums zu erkennen. Eine solche Struktur ist auch bei einer der gescincoateten Proben (Abbildung 5-40, oben rechts) beobachtbar. Dendritisches Wachstum ist nach [137] von der Diffusion von Verunreinigungen abhängig, wobei der flüssigkristalline Keim eine direkte Grenzfläche zur isotropen Schmelze haben muss. Daher müssen die Proben im Bereich der Dendriten einen solchen Keim innerhalb einer „größeren“ isotropen Zone ausgebildet haben. In den übrigen Bereichen konnten keine derartigen Strukturen entstehen, da durch die Tröpfchenbildung kein isotropes Reservoir in der direkten Umgebung zu Verfügung stand. Die spezifische Geometrie des dendritischen Wachstums zeigt, dass in diesen Bereichen eine homöotrope Umorientierung stattgefunden haben muss, so dass hier die Kolumnen senkrecht auf der Substratoberfläche orientiert sind. Bezogen auf diesen Prozess bewirkt das Entnetzungsphänomen eine Behinderung der Umorientierung.



**Abbildung 5-41:** Oberflächen von getemperten AdaPBT-Filmen mittels Bedampfung ( $d \approx 79 \text{ nm}$ ) auf GaAs (oben), QW10 (unten links) und QW40 (unten rechts) präpariert; thermische Behandlung: auf GaAs ca. 5 min bei  $184 \text{ }^\circ\text{C}$ , auf QW10 ca. 5 min bei  $185 \text{ }^\circ\text{C}$  und auf QW40  $2\times$  für ca. 5 min bei  $185 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1\times$  bei etwa  $187 \text{ }^\circ\text{C}$ ; alle Heizvorgänge in der Hotstage

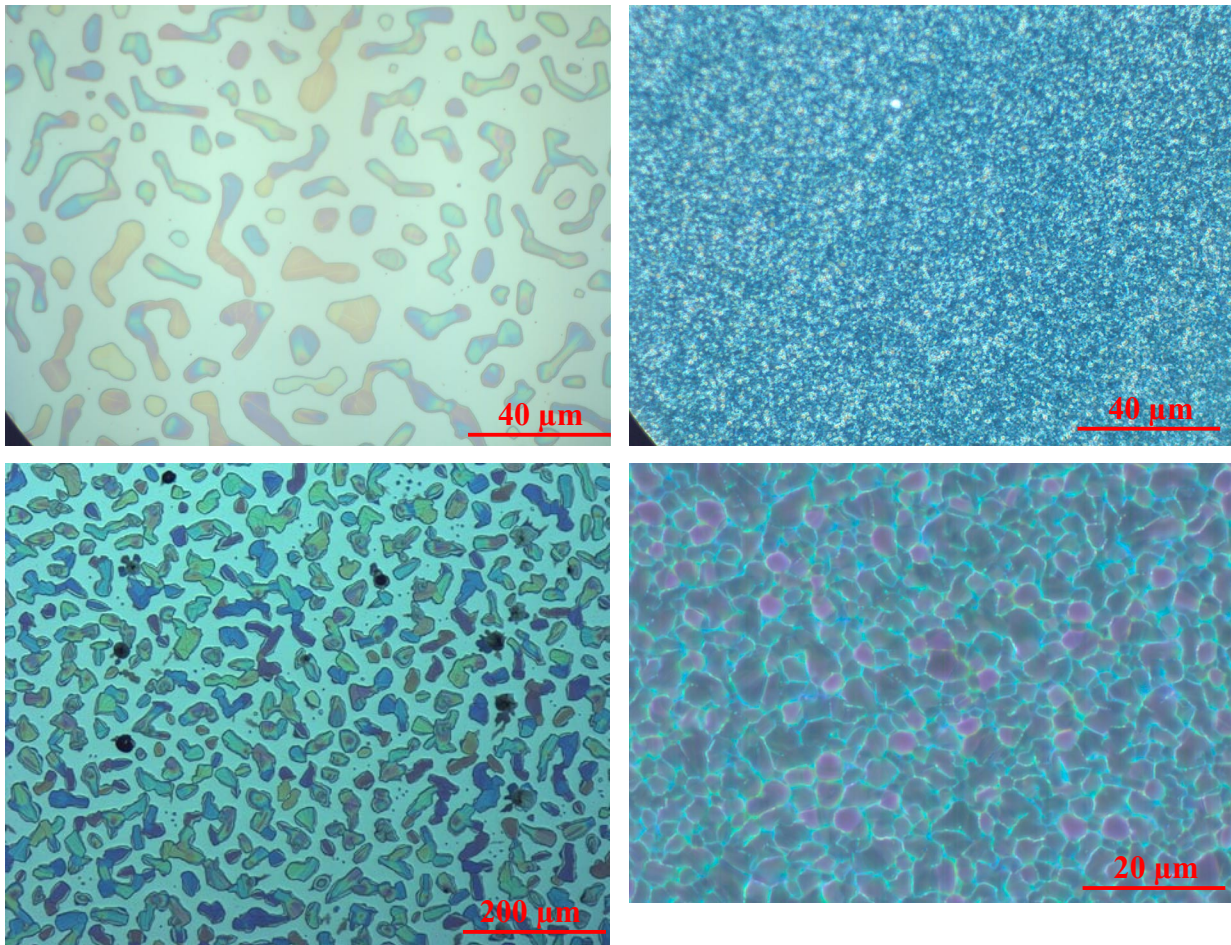
Die molekulare Orientierung ist aus der röntgenographischen Untersuchung (Abbildung 5-42) ablesbar. Alle Proben zeigen neben dem durch GaAs bedingten Untergrund lediglich den (100)-Reflex, für den der interkolumnare Abstand verantwortlich ist. Da jedoch sämtliche Filme Entnetzungscharakteristiken aufwiesen, ist sichergestellt, dass Riss-, Lochbildung oder Entnetzung von der homöotropen Umorientierung entkoppelte Mechanismen sind.



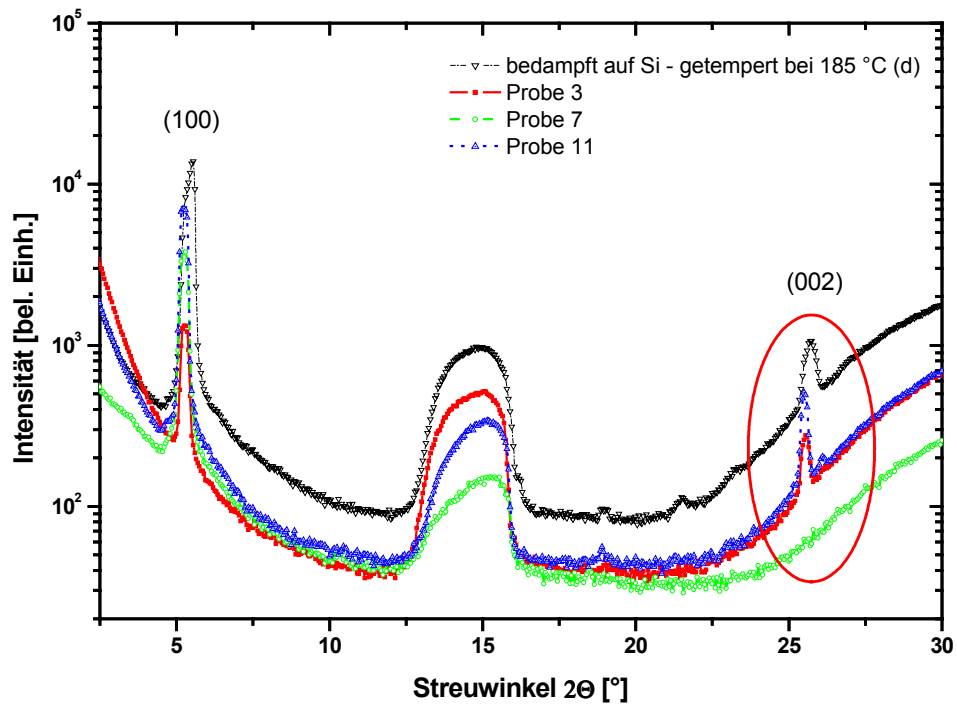
**Abbildung 5-42:** Röntgendiffraktogramme der bisher vorgestellten getemperten Proben auf GaAs; die Probenbezeichnungen in der Legende sind den Bildern in der Beschriftung von Abbildung 5-40 zugeordnet; durch Bedampfen hergestellte Filme (s. Abbildung 5-41) sind gekennzeichnet

In Abbildung 5-43 sind die Oberflächentopographien von AdaPBT auf Silizium nach thermischer Behandlung dargestellt. Was zuvor für GaAs als Substrat diskutiert wurde, gilt im Wesentlichen auch hier. Heizen von gespinncoateden Proben an Atmosphäre führt zu einer starken Entnetzung mit tröpfchenartigen Strukturen der Dimension  $\sim 5\text{...}10$  nm (oben links). Saubere Präparation mittels Bedampfung hindert die Entnetzung, unterdrückt sie aber nicht (unten links). Erhitzung im Vakuum dagegen (oben und unten rechts) verhindert Entnetzung aber nicht die Rissbildung.

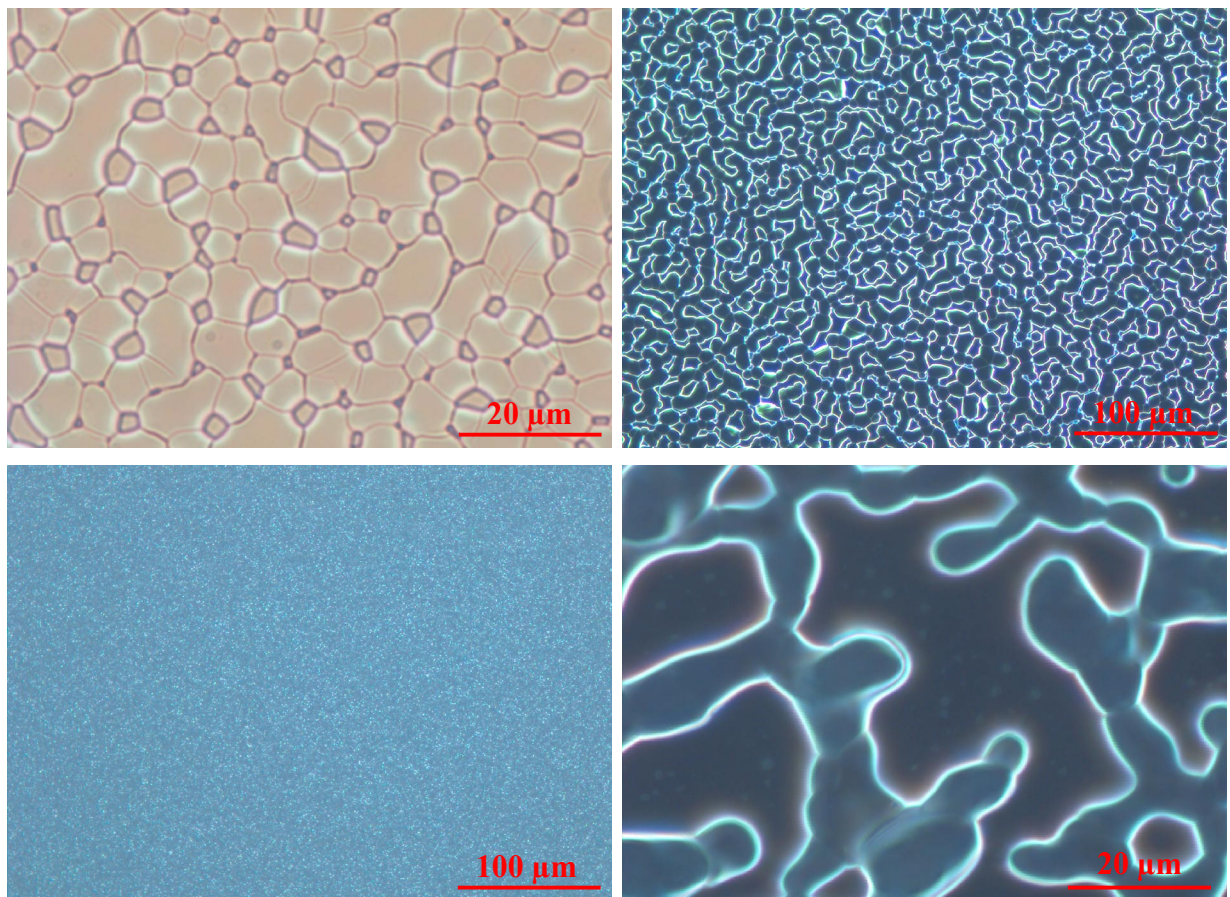
Obwohl die auflichtmikroskopischen Aufnahmen dieselben Charakteristiken wie bei GaAs als Substrat aufzeigen, unterscheiden sich die Röntgenstrukturuntersuchungen (Abbildung 5-44) in einem wesentlichen Punkt. Mit Ausnahme der Probe 7, die ohne Abdeckung an Atmosphäre erhitzt wurde, zeigen alle getemperten Filme den (002)-Reflex der den intrakolumnaren Abstand widerspiegelt. Die Peak-Intensität liegt jedoch etwa eine Größenordnung unterhalb der Intensität des (100)-Reflexes. Die Umorientierung hat demnach nur zu einem bestimmten Bruchteil stattgefunden. Aus den dargestellten Untersuchungen lässt sich aber nicht unterscheiden, ob homogen orientierte Domänen in unterschiedlicher Anzahl oder gemischte Strukturen innerhalb der Domänen vorliegen.



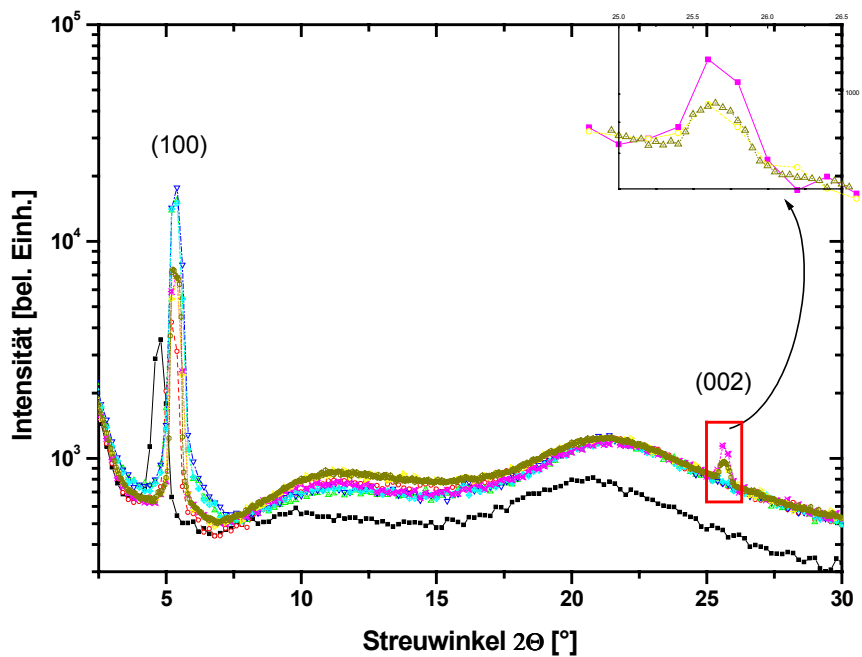
**Abbildung 5-43:** Entnetzte Strukturen von AdaPBT auf Si; oben links (Probe 7): initiale Schichtdicke  $d \approx 83$  nm, ca. 5 min bei 186 °C auf Kryoprobenträger an Atmosphäre erhitzt; oben rechts (Probe 3):  $d \approx 65$  nm, im Vakuum ( $p \approx 10^{-3}$  mbar) über eine längere Zeit ( $\approx 30$  min) von RT auf 186 °C geheizt; unten links: durch Bedampfen präparierte Probe ( $d \approx 79$  nm), in Hotstage für ca. 5 min bei 185 °C getempert; unten rechts (Probe 11): dicker Film ( $d \approx 630$  nm), im Vakuum ( $p \approx 10^{-3}$  mbar) innerhalb 30 min von RT auf ca. 185 °C geheizt



**Abbildung 5-44:** Bestimmung der Orientierung von AdaPBT auf Si nach thermischer Behandlung; Probenbezeichnung wie in Abbildung 5-43



**Abbildung 5-45** (vorherige Seite): Oberflächenstrukturen nach Tempern von AdaPBT auf Quarz; oben links und rechts (Probe 13) – sehr dicker Film (550 nm) an Atmosphäre auf Kryoprobenträger für 5 min bei 186 °C erhitzt, teilweise ohne (links) und teilweise mit (rechts) Bügel; unten links (Probe 12,  $d \approx 700$  nm) – im Vakuum ( $p \approx 10^{-3}$  mbar) innerhalb ca. 30 min auf 186 °C geheizt; unten rechts – (Probe 19,  $d \approx 290$  nm) schrittweise von RT auf 186 °C auf Kryoprobenträger getempert



**Abbildung 5-46:** Röntgendiffraktogramme unterschiedlicher AdaPBT nach thermischer Behandlung auf Quarz

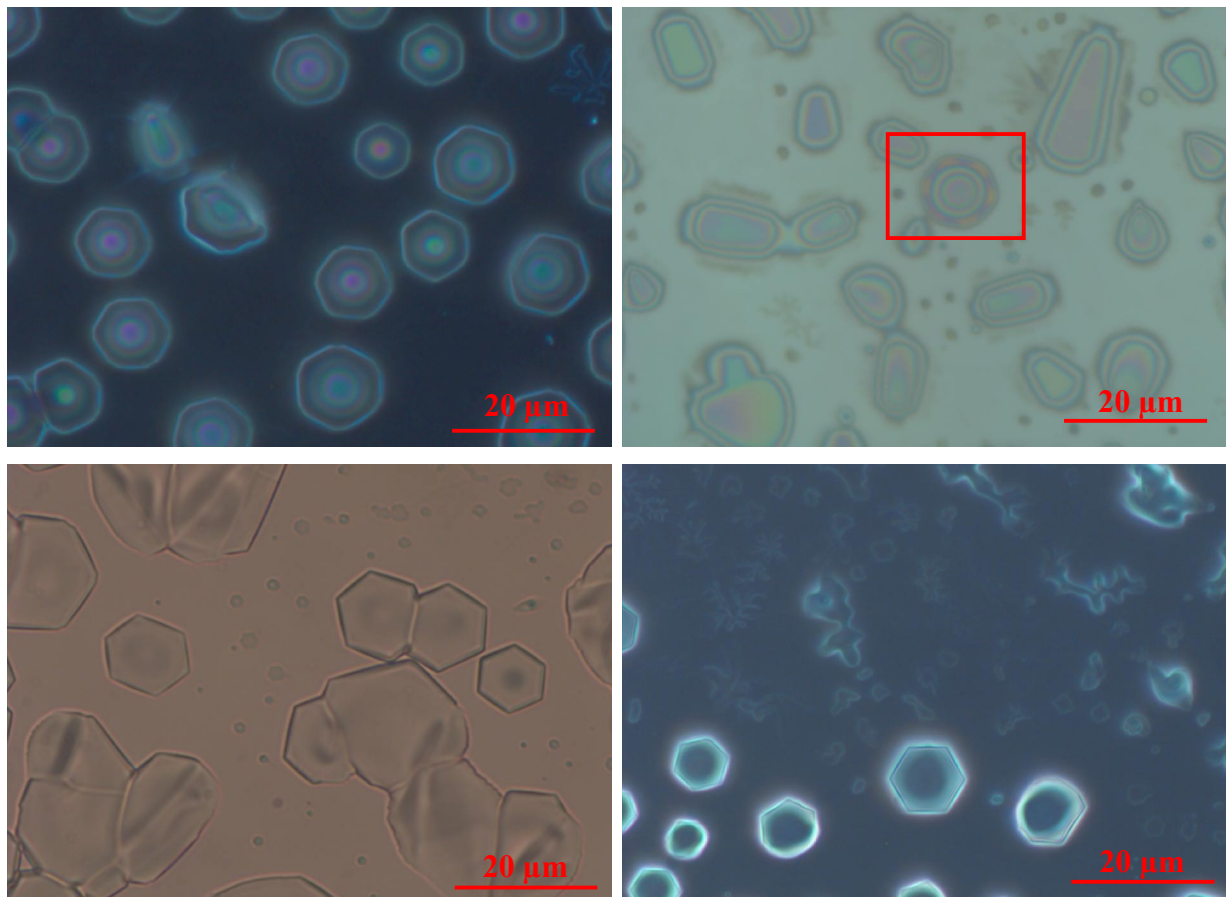
Abbildung 5-45 und Abbildung 5-46 stellen äquivalente Ergebnisse von AdaPBT auf Quarz dar. Die Unterdrückung der Entnetzung durch geringen Druck (unten links) wird auch in diesem Fall beobachtet. Beidseitig getemperte Filme (oben und unten rechts) zeigen gröbere Strukturen als nur von unten erhitzte Filme (oben links).

Röntgenographische Untersuchungen zeigen, dass wiederum eine teilweise Umorientierung der Filme stattgefunden hat.

Bei Silizium und Quarz als Substrat konnte eine teilweise Umorientierung erreicht werden. In Abbildung 5-47 sind einige außergewöhnliche Strukturen gezeigt, die in einzelnen Bereichen zweier Proben entstanden sind. Die Substanz ist vollständig entnetzt; die Beschichtung besteht aus einzelnen, separierten Tropfen. Das Besondere ist die ungewöhnliche hexagonale Form der Tropfen. Wachstumsbedingungen und –kinetik wurden von Jörg Kopitzke in seiner

Dissertation eingehend untersucht [132]. Die Bildung von Hexagonen wird offensichtlich wie beim dendritischen Wachstum von der Anwesenheit von Verunreinigungen unterstützt und zeigt sich empfindlich gegenüber der Kühlrate (möglichst klein) und der Unterkühlung (möglichst groß).

Die dargestellten Strukturen treten bei Silizium und Quarz nur nach Tempern an Atmosphäre auf. Während bei Quarz perfekte, scharfkantige Hexagone zu beobachten sind, werden auf Silizium hexagonale Strukturen mit abgerundeten Ecken beobachtet. Dabei können bei starker Vergrößerung zwei unterschiedliche Fälle beobachtet werden: a) kontinuierliche Verbiegung („runde“ Ecke) und b) Aufteilung in zwei Ecken mit geradliniger Verbindung („abgeschnittene“ Ecke  $\Rightarrow$  „Zwölfeck“). Für dieses unterschiedliche Verhalten werden die verschiedenen Oberflächenenergien der Substrate verantwortlich gemacht.



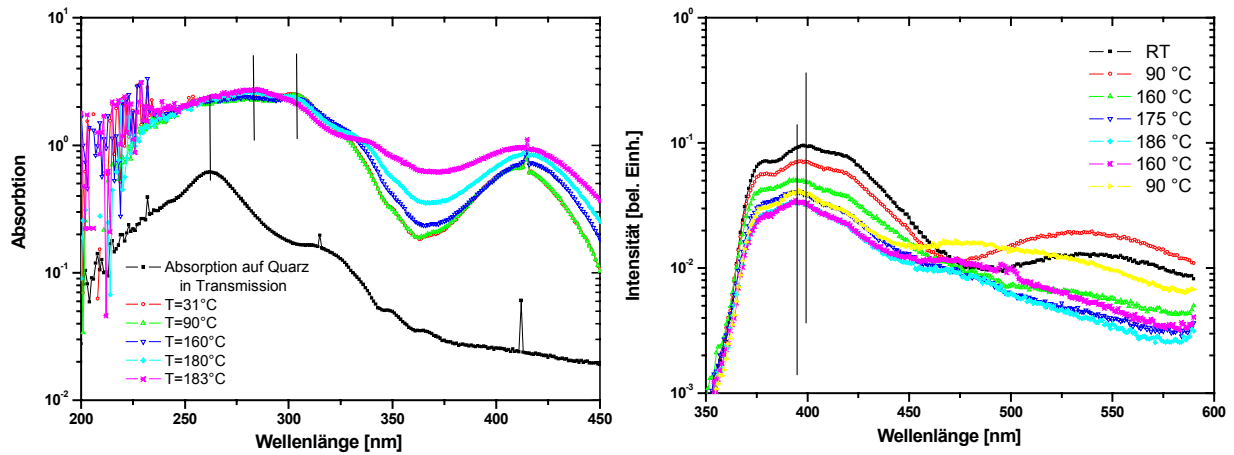
**Abbildung 5-47:** Ausgewählte Stellen von entnetzten AdaPBT-Filmen auf Silizium oben (Probe 7): initiale Schichtdicke  $d \approx 83$  nm, ca. 5 min bei 186 °C auf Kryoprobenträger an Atmosphäre erhitzt und auf Quarz unten (Probe 13) sehr dicker Film (550 nm) an Atmosphäre auf Kryoprobenträger für 5 min bei 186 °C erhitzt,



Da optische Übergänge des  $\pi$ -Elektronensystems sowohl an die Geometrie der Moleküle (Übergangsdipolmoment dreifach entartet in der Molekülebene) wie auch an die intermolekulare Anordnung (Absorptionsverschiebung durch kolumnare Stapelung – Übergangsdipolmoment möglicherweise parallel zur Kolumnenachse) geknüpft sind, liegt die Vermutung nahe, dass die molekulare Umorientierung durch die Aufnahme optischer Spektren zur verfolgen ist. In Abbildung 5-48 sind Absorptions- und Emissionsspektren von AdaPBT auf GaAs bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die Fluoreszenz zeigt zwischen Raumtemperatur (RT) und 90 °C die Ausbildung einer niederenergetischen Emissionsbande, deren Ursache in der photophysikalischen Erzeugung von Dimeren liegen kann (s. [131]). Zu höheren Temperaturen hin nimmt die Intensität der Bande irreversibel ab und die niederenergetische Emission wird gelöscht. Als ebenfalls irreversibel erweist sich eine Verschiebung des Emissionsmaximums um etwa 5 nm (399 → 395 nm). Der Vergleich der Absorptionsmessungen mit dem UV/Vis-Spektrum von AdaPBT auf Quarz zeigt, dass das Maximum bathochrom verschoben ist und eine neue Bande bei etwa 425 nm auftaucht, welche gegenwärtig wieder dem geänderten Reflektionsverhalten des Substrates zugeschrieben wird. Die Abweichung zwischen dem Absorptionsverhalten auf Quarz und auf GaAs ist möglicherweise weniger drastisch als die vorgestellten Spektren vermuten lassen. Die Filmdicke war mit 300 nm relativ groß zumal das Licht unter einem Einfallswinkel von ca. 15 ° durch die Reflektion an der Substratoberfläche zweimal die Substanz passieren musste. Die gemessene Absorption von  $> 2,5$  beschreibt diese Tatsache und liegt jenseits der Möglichkeiten des spektroskopischen Aufbaus. Die hypsochrome Verschiebung des UV/Vis-Maximus bei Temperaturen im Bereich von  $T_i$  würden dann eher auf eine Abnahme der Absorption (äquivalent zur Emission) deuten als auf einen tatsächlichen Effekt.

Für Si und Quarz als Substrate wurden ähnliche Ergebnisse erzielt.

Die Beurteilung, in wie fern die Reduktion von Absorptions- und Emissionswahrscheinlichkeit auf molekulare Umorientierungsprozesse zurückzuführen ist, scheidet gegenwärtig daran, dass die homöotrope Umorientierung nicht kontrolliert werden kann. Die Abnahme von Fluoreszenzintensität und Absorptionsstärke hat aber wahrscheinlich stark mit der Entnetzung und der damit verbundenen Erhöhung von Streuprozessen zu tun. Die Verschiebung des Emissionsmaximums hängt mit der Phasenumwandlung  $Col_{hp} \rightarrow Col_{ho}$  (s. auch [128]) zusammen. Daher ist die Irreversibilität erstaunlich und könnte als einziger Parameter auf eine molekulare Umorientierung hindeuten.



**Abbildung 5-48:** Temperaturabhängige Absorption (links, gemessen in Reflektionsgeometrie) und Emission (rechts) von AdaPBT auf GaAs

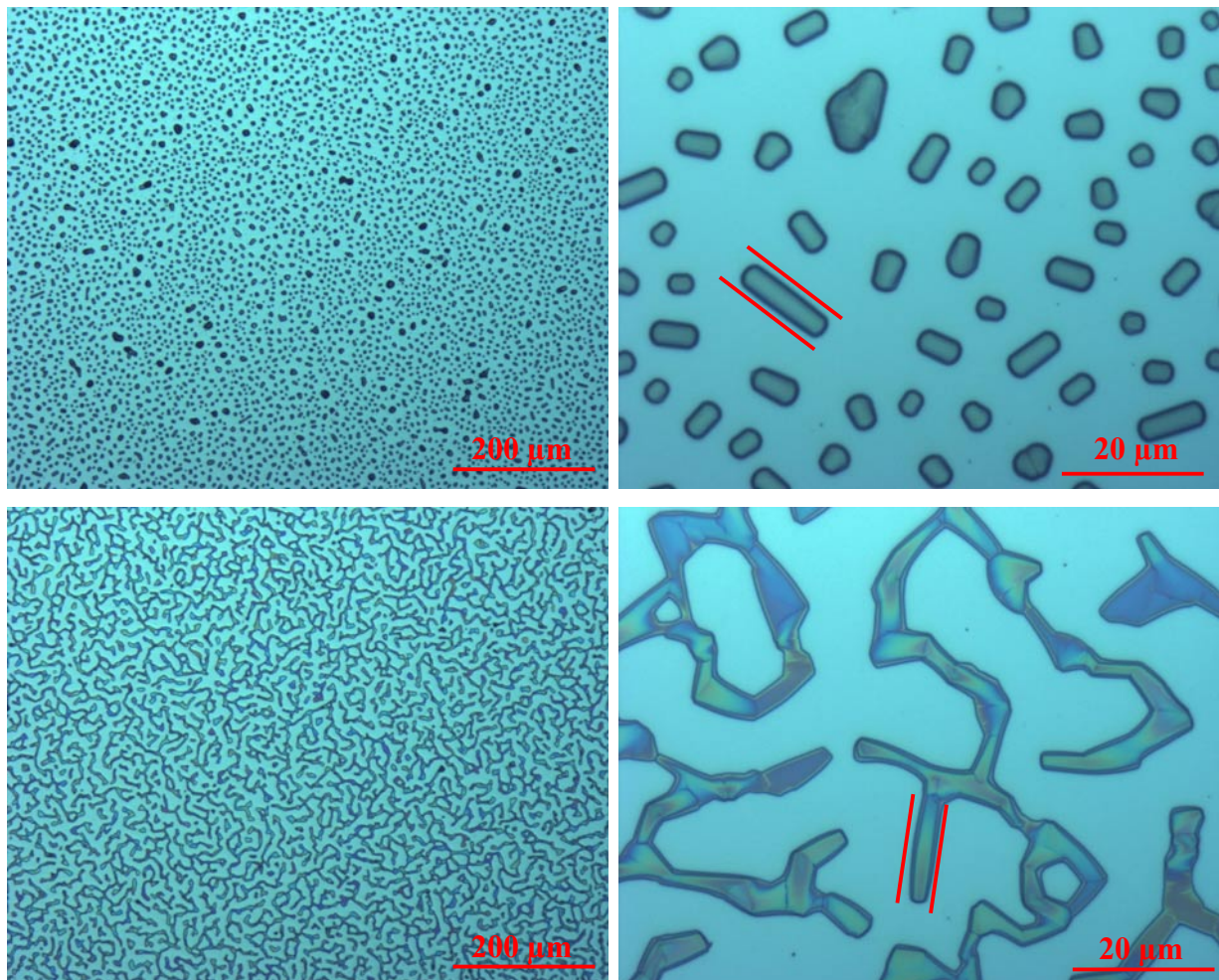
Aufgrund der geringen Neigung von AdaPBT die homöotrope Orientierung auf GaAs auszubilden, wurden einige QW-Substrate mit Schwefel passiviert. Dazu wurde folgender Präparationsweg eingehalten:

- i) ~ 10 min in 30 %iger Salzsäure (HCl) kochen („Oxidätze“)
- ii) Spülen mit deionisiertem Wasser
- iii) ~ 5 min eintauchen in gesättigter Ammoniumsulfid-Lösung ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)
- iv) Spülen mit deionisiertem Wasser
- v) Mit gasförmigem Stickstoff trockenblasen

Die tatsächlichen Behandlungszeiten lagen etwas über den beabsichtigten (12 ... 14 min in HCl, 6 ... 7 min in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S), was in erster Linie an experimentellen Schwierigkeiten lag. Die Salzsäure dient der Ausdünnung des Oxids auf der Oberfläche, Ammoniumsulfid lagert eine dünne Schicht (~ 0,6 Monolagen) Schwefel im S<sup>2-</sup>-Zustand ab [138]. Auf die sonst übliche Behandlung mit einer 1:1:250 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O-Ätze als erstem Schritt wurde verzichtet, da hiermit ein zu hoher Materialabtrag verbunden ist, so dass die oberflächennahen Quantenfilm-Strukturen damit ebenfalls entfernt würden. Die Passivierung mit Schwefel führt zu einer Reduktion der Oberflächenzustände und damit zu einer signifikanten Verbesserung der Strom-Spannungs-Charakteristiken von pn-Dioden und Solarzellen [138-139]. Die chemische Behandlung reduziert die Oxidation und durch die Verringerung der Oberflächenzustände sinkt die Polarität.

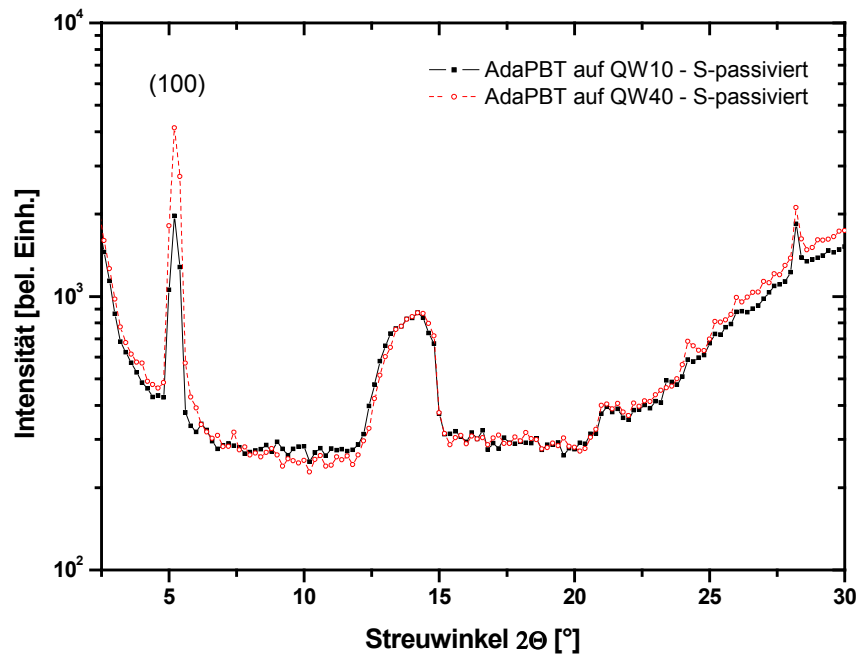
Abbildung 5-49 stellt die durch Entnetzung von AdaPBT-Filmen auf den schwefelpassivierten Oberflächen der QW-Substrate entstandenen Strukturen dar. Auf QW10 ist der Entnet-

zungsprozess weiter als bei der Probe auf QW40 fortgeschritten. In der 1000-fachen Vergrößerung (rechtes Bild oben und unten) wird hier ebenfalls eine besonders symmetrische Tropfenform festgestellt. Die Ausbildung von zylindrischen Tropfen mit nahezu perfekt achsenparallelen Begrenzungen und sphärischen Kappen scheint einer bevorzugten Geometrie zu entsprechen. Ähnlich wie bei den Hexagonen kann vermutet werden, dass die äußere Erscheinungsform der Tropfen einen Hinweis auf die innermolekulare Anordnung liefert. In diesem Fall entspräche dies dem entgegengesetzten Extrem, nämlich dass innerhalb dieser Tropfen flüssigkristalline Monodomänen mit den Kolumnen parallel zur Zylinderachse entstanden sind. Die Krümmung an den Zylinderkappen würde dann durch „verbogene“ Kolumnen getragen, die aliphatischen Seitenketten der diskotischen Mesogene bildeten Ober- und Grenzflächen der entstandenen Tropfen.



**Abbildung 5-49:** Entnetzungsstrukturen von AdaPBT auf schwefelpassivierten Oberflächen der Quantenfilmsubstrate (QW10 oben, QW40 unten); thermische Behandlung – jeweils für ca. 5 min bei ca. 186 °C in der Hotstage

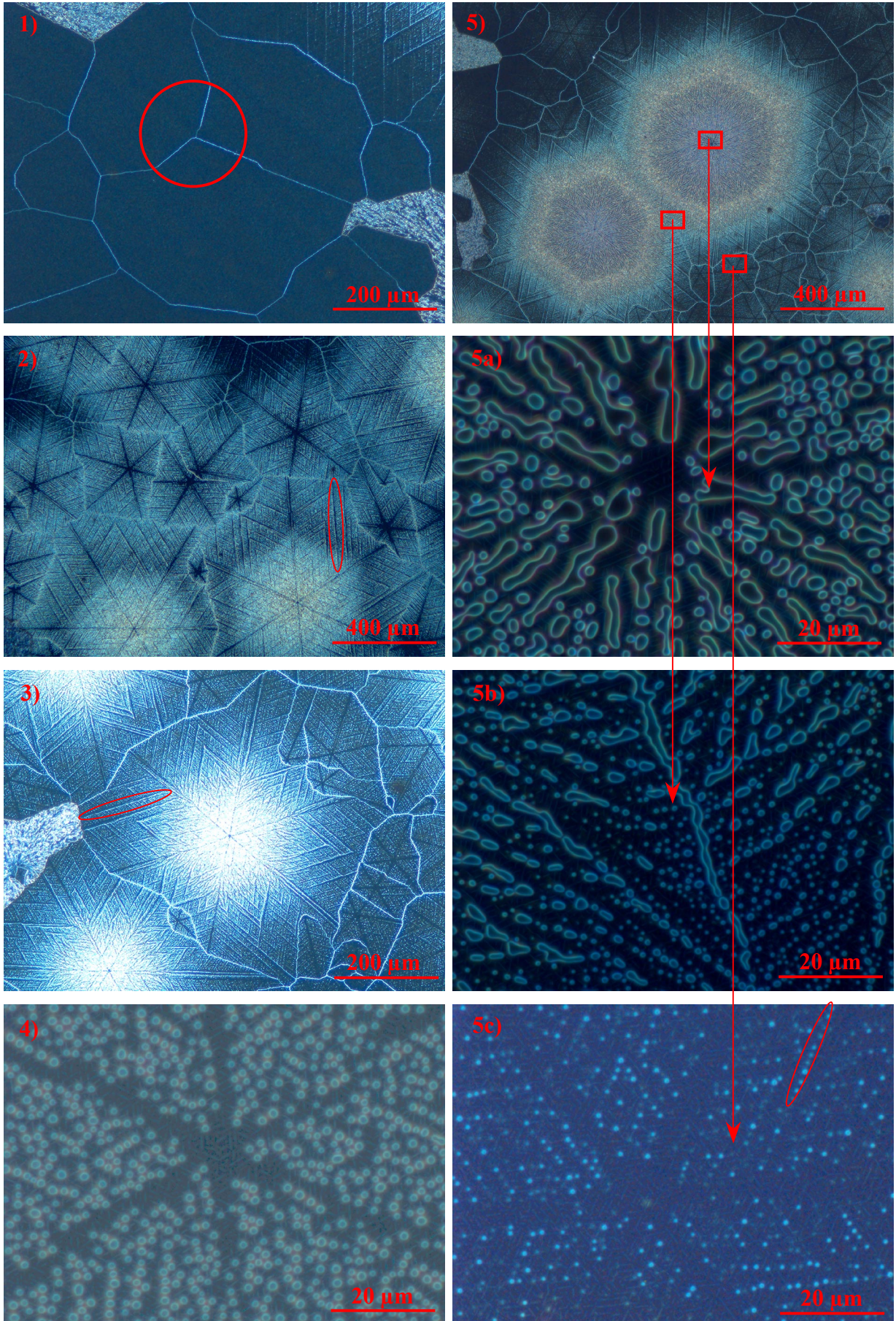
Die röntgenographische Untersuchung der entnetzten Strukturen zeigt wie erwartet keinerlei Anzeichen für eine homöotrope Umorientierung (Abbildung 5-50).



**Abbildung 5-50:** Röntgendiffraktogramm der entnetzten Strukturen von AdaPBT auf den schwefelpassivierten QW-Substraten

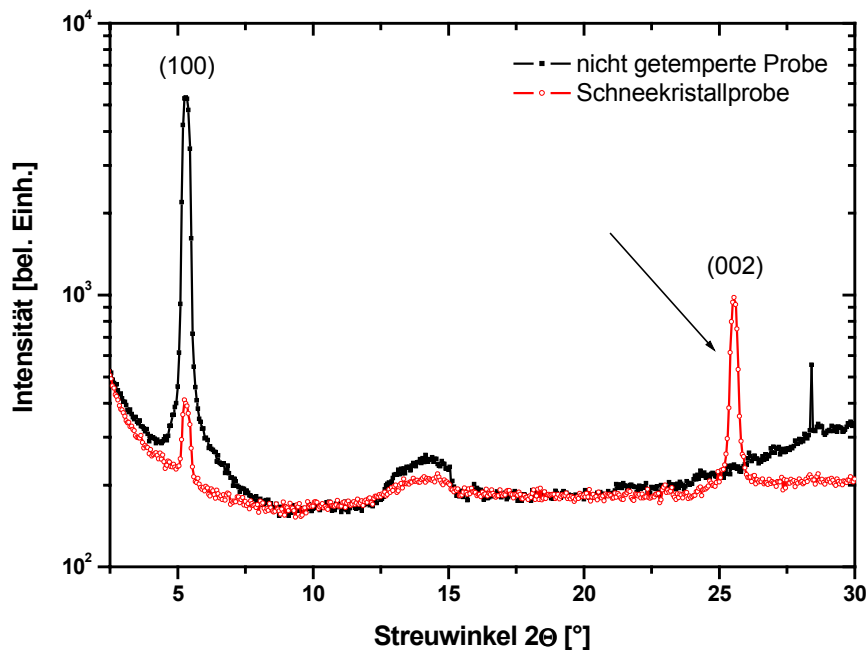
Im Zuge der dargelegten Untersuchungen konnten zwei außergewöhnliche Proben präpariert werden, deren Erscheinungsform im Folgenden erläutert wird. Eine gesspincoatede Beschichtung auf einem GaAs-Substrat wurde an Atmosphäre (in der Hotstage) für 5 min bei  $186^\circ\text{C}$  getempert. Bei der Entnahme der Probe fiel auf, dass der Film immer noch eine tiefblaue Verfärbung aufwies. Zu diesem Zeitpunkt hatte demnach noch keine Entnetzung stattgefunden. Wenige Augenblicke nach der Öffnung des Hotstage-Deckels ergab die visuelle Begutachtung, dass eine domänenartige, partielle Trübung des Films auftrat. Dieser Prozess wurde durch Transfer der Probe auf eine kalte (RT) Metallplatte „eingefroren“.

In Abbildung 5-51 sind einige ausgewählte Stellen der beschriebenen Probe dargestellt. Teilbild 1) zeigt einige gleichmäßige, nicht entnetzte Domänen, woraus der Film wahrscheinlich unmittelbar vor der Trübung ( $\Leftrightarrow$  Bildung von Streuzentren: Löcher, Risse, Tröpfchen) bestand. Auffällig sind die Domänengrenzen, die über weite Strecken einen linearen Verlauf ausbilden und dann in charakteristischen Winkeln die Richtung ändern.



**Abbildung 5-51** (vorhergehende Seite): *Dunkelfeldaufnahmen von ausgewählten Bereichen der Schneekristallprobe*

Die Teilbilder 2) bis 5) zeigen hexagonale Strukturen, die an die Erscheinungsform von Schneekristallen erinnern und über die gesamte Oberfläche der Probe in unterschiedlichen Fortschrittsstadien zu beobachten waren. Die 1000-fache Vergrößerung (4), 5a)-5b)) enthüllt, dass Löcher im Film für die Ausbildung dieses Phänomens verantwortlich sind und auch die Domänengrenzen bilden. Dies ist ein sehr erstaunliches Ergebnis, da bekannte Lochbildungsmechanismen (Nukleation an Verunreinigungen, thermische Nukleation, spinodale Entzersetzung) keinerlei Erklärungsmöglichkeit liefern, wodurch die Lagen der Löcher in hexagonaler Symmetrie miteinander korreliert werden. Auffällig sind auch große Abschnitte (Teilbilder 2), 3) und 5c)) in denen die Löcher im Film wie Perlenketten aneinander gereiht sind. Weiterhin ist die Tatsache erstaunlich, dass die Löcher lokal relativ enge Größenverteilungen aufweisen (4), 5c)) und im Inneren der Domänen größer sind als am Rand, sich jedoch auf den drei Symmetrieachsen der Domänen wenig bis keine Löcher zu finden.

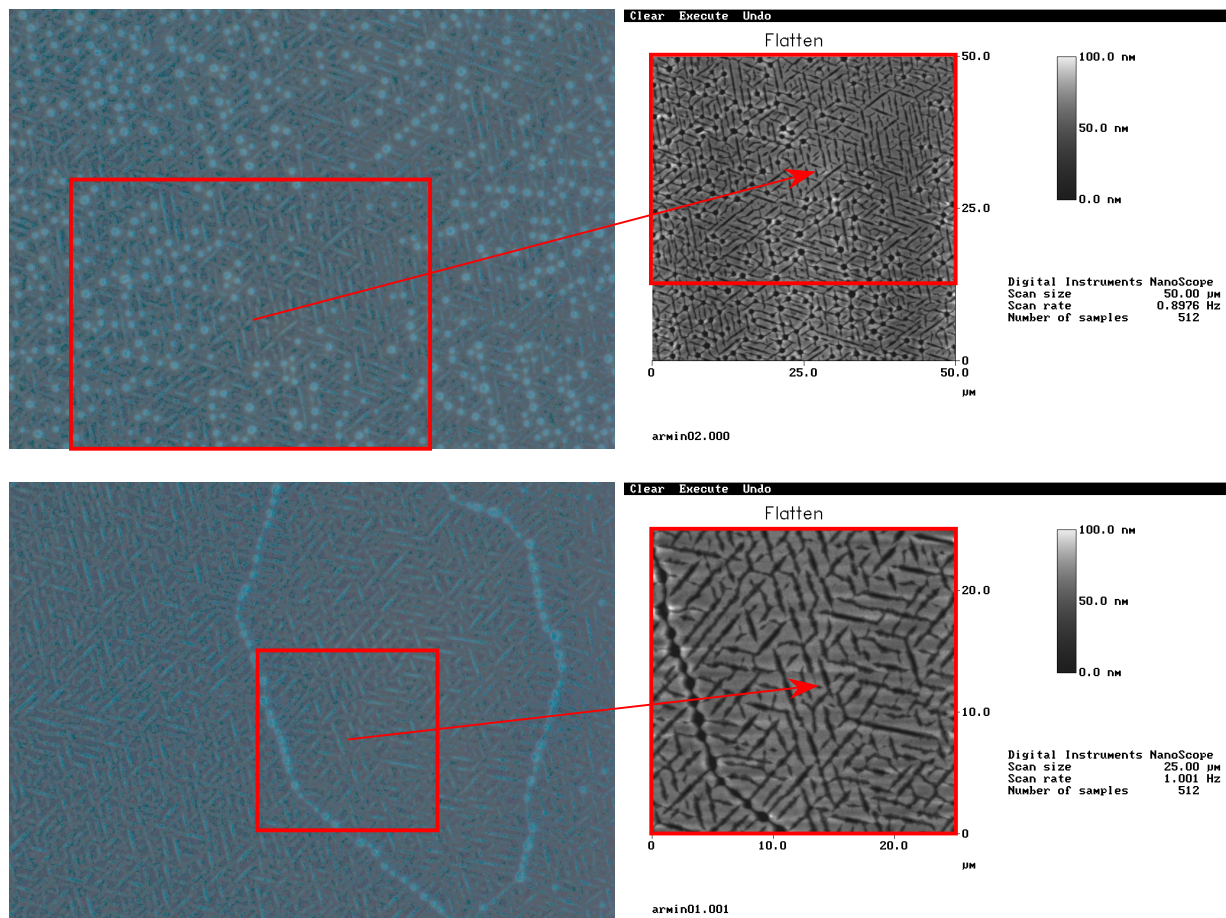


**Abbildung 5-52:** *Röntgendiffraktogramm einer nicht getemperten und der Schneekristallprobe*

Die in Abbildung 5-52 dargestellten Röntgendiffraktogramme beweisen, dass die Schneekristallprobe zu einem hohen Grad umorientiert ist. Daher kann angenommen werden, dass die

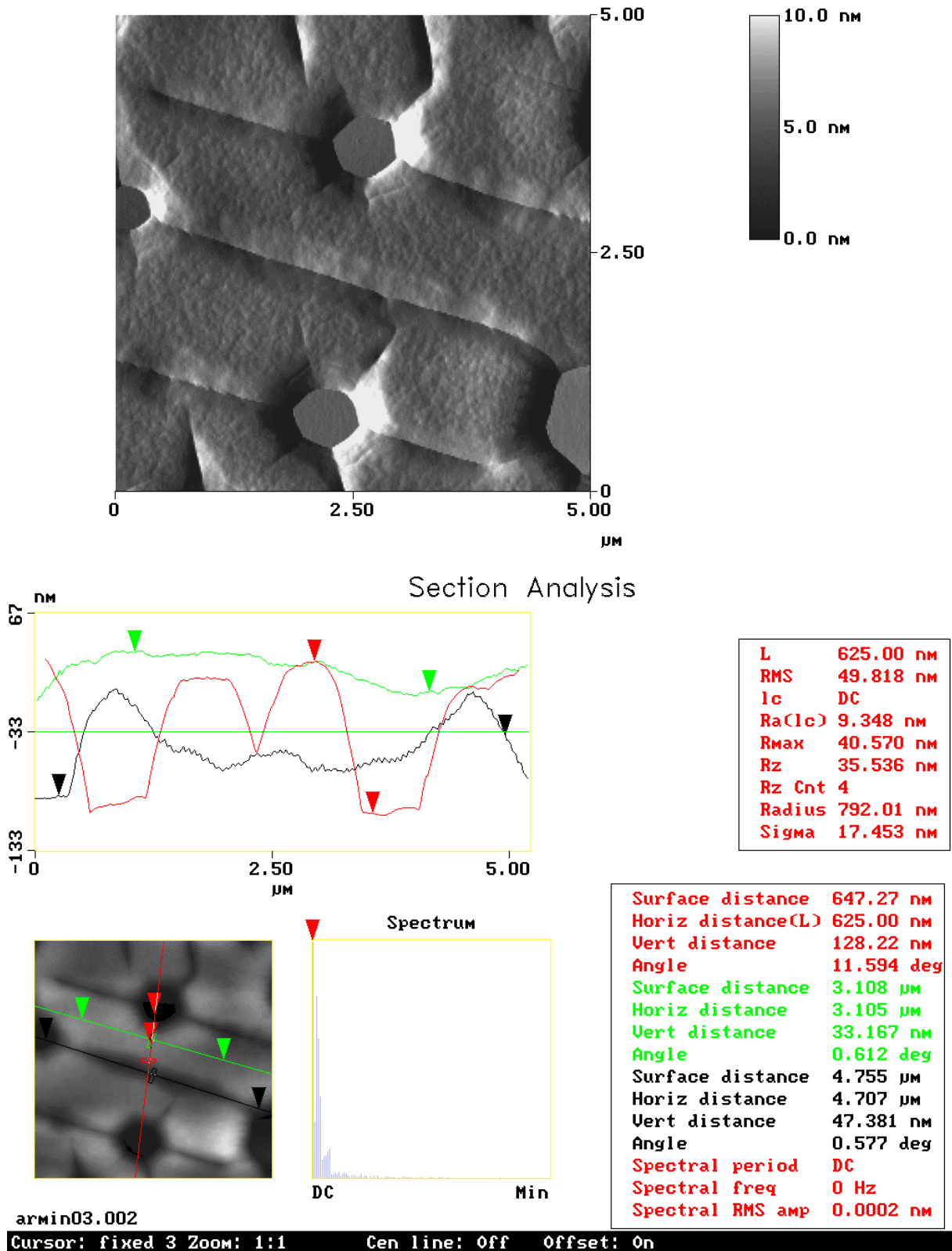
tatsächliche Ursache für die hexagonale Anordnung der Löcher in der molekularen Struktur und der Orientierung zu suchen sind.

Durch AFM-Aufnahmen kann überprüft werden, ob die durch lichtmikroskopische Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse auf tatsächliche Oberflächenmodulationen oder auf Interferenz- und Streumechanismen zurückzuführen sind. Abbildung 5-53 zeigt einen solchen Vergleich. Obwohl das AFM-Bild wesentlich kontrastreicher ist, sind doch die abgebildeten Strukturen mit denen des Auflichtmikroskopbildes identisch.



**Abbildung 5-53:** Vergleich von lichtmikroskopischen Aufnahmen mit AFM-Bildern derselben Bereiche

Neben den diskutierten Löchern tritt durch die AFM-Untersuchungen ein weiteres Detail in den Vordergrund: im mikroskopischen Bereich existieren „Verbindungsstege“ zwischen den Löchern, die zueinander ebenso wie die großen hexagonalen Achsen der schneekristallinen Domänen einen  $60^\circ$ -Winkel miteinander bilden.



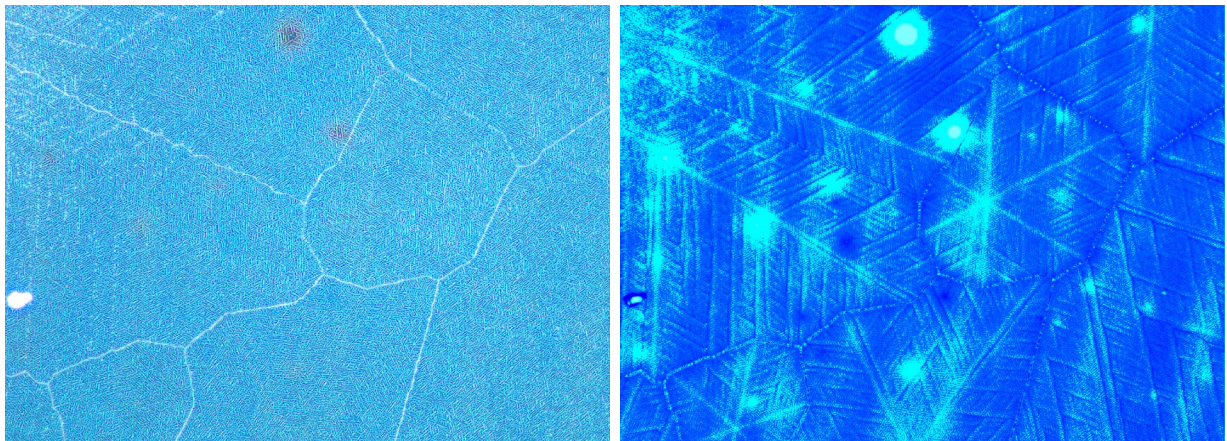
**Abbildung 5-54:** Detaildarstellung einiger Löcher im Film; im Ableitungsbild (oben) sind deutlich Kerben in der Oberfläche zu erkennen

Um eine plastische Darstellung der Oberfläche zu bekommen, ist die Bildung von Ableitungsbildern üblich. Hierbei wird jedem Bildpunkt der Wert des Differenzialquotienten mit



dem benachbarten Punkt in horizontaler Ausrichtung zugeordnet. Helle Bereiche sind gleichbedeutend mit starkem Anstieg, dunkle mit starkem Gefälle. Das Ableitungsbild einer Detailvergrößerung im oberen Teil von Abbildung 5-54 enthüllt die Natur der Verbindungsstege, die durch lineare Einkerbungen in die Oberfläche des Films gebildet werden. Diese entstehen offenbar vor den Löchern, da ganze Monodomänen (s. Abbildung 5-53 unten und Abbildung 5-55) nur Kerben aber keine Löcher aufweisen. Die Löcher selbst können als „inverse Hexagons“ beschrieben werden, da sie lineare Kanten mit hexagonaler Symmetrie ausbilden.

Der untere Teil von Abbildung 5-54 zeigt den Höhenverlauf von drei ausgewählten Wegen auf der Oberfläche. Die rotmarkierte Strecke kreuzt zwei Löcher und eine Kerbe, grün zeigt die Kontur auf einem geschlossenen Fragment des Films und schwarz liefert den Verlauf entlang dem Inneren einer Kerbe. Hieraus ist ablesbar, dass die Löcher bis auf die Oberfläche des Substrats gehen und die Kerben spitz zulaufen. In der Nähe von Löchern steigt das Niveau innerhalb der Kerben an; die Oberfläche der geschlossenen Fragmente zeigt wenig Höhenmodulation.



**Abbildung 5-55:** Vergleich von einer Dunkel- (links) mit einer Hellfeldaufnahme (rechts; stark überhöhter Kontrast) von Bereichen ohne Löcher im Film; kontrastgebende Objekte für die Dunkelfeldaufnahme sind die Kerben in der Oberfläche

Die Monodomänen mit Löchern in „Schneekristallgeometrie“ werden von den sich über den ganzen Bereich der Domänen erstreckenden großen hexagonalen Achsen bestimmt. Auf diesen ist die Neigung zur Lochbildung deutlich reduziert. Die Ausbildung dieser Achsen ist aber nicht an die Existenz von Löchern geknüpft. Abbildung 5-55 zeigt den Vergleich einer Dunkelfeldaufnahme einer Monodomäne, die nur Kerben aufweist, mit einer entsprechenden Hellfeldaufnahme mit stark überhöhtem Kontrast. Hierbei können im Hellfeld bereits hexagonale Domänenachsen sichtbar gemacht werden, die im Dunkelfeld nicht beobachtbar sind. Da

Hellfeldaufnahmen durch Interferenz-, Reflexions- und Brechungsmechanismen entstehen, Dunkelfeldbilder aber in erster Linie durch Lichtstreuung verursacht werden, könnte möglicherweise eine Schichtdickenmodulation für die Entwicklung der hexagonalen Domänenachsen verantwortlich sein.

Im Abschnitt 5.2.3 soll anhand der dargestellten Eigenschaften versucht werden, ein molekulares Modell für die Bildung der Schneekristalle aufzustellen.

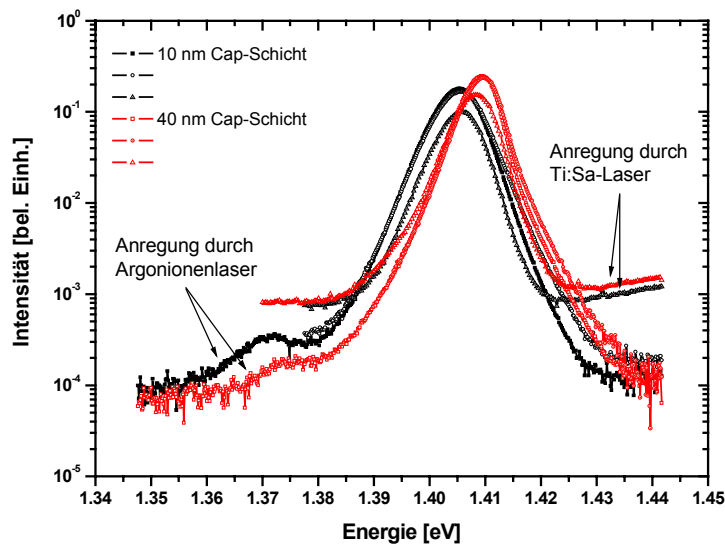
Die Vergleichssubstanz HBT wurde bezogen auf Entnetzung, Umorientierung und Einfluss auf die PL des Quantenfilms nicht ähnlich detailliert untersucht wie AdaPBT. Dies hatte unterschiedliche Gründe:

- i) Die Entscheidung zur Verwendung von HBT als Vergleichssubstanz fiel erst gegen Ende der dargestellten Messreihen
- ii) Die Substanz wurde erst gegen Ende der Promotionszeit von meinem Kollegen Bernd Brandl synthetisiert
- iii) Die Menge der Quantenfilm-Substrate war begrenzt, so dass zunächst möglichst umfassende Experimente mit einer Substanz durchgeführt werden sollten.

Die untersuchten Filme von HBT zeigten unter thermischer Behandlung ähnliche Entnetzungserscheinungen wie AdaPBT-Filme. Eine Umorientierung konnte nicht erreicht werden.

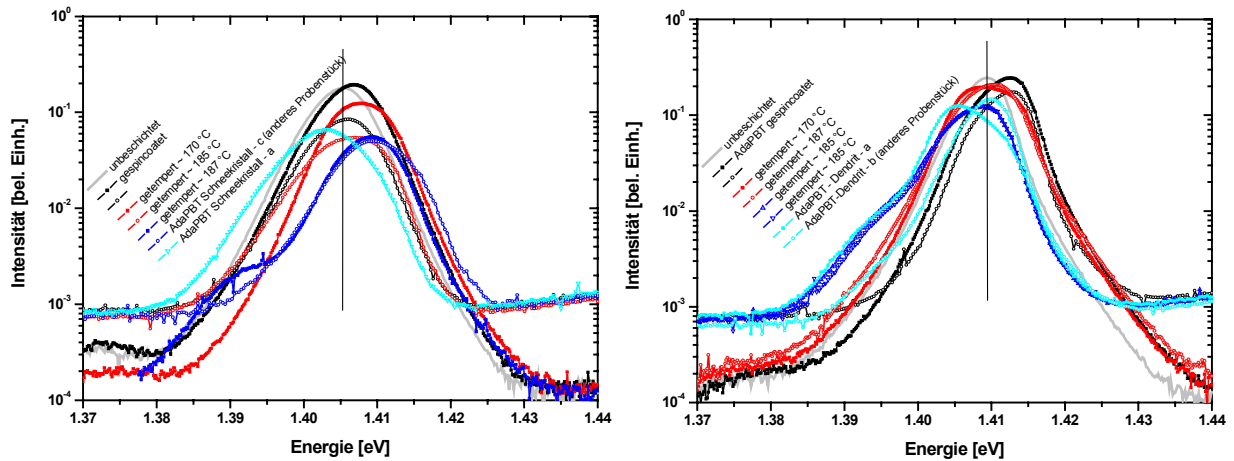
### 5.2.2 Optische Eigenschaften des Quantenfilms

In Abbildung 5-56 sind die Emissionsspektren von nicht beschichteten Quantenfilmen zu sehen. Für die unterschiedlichen Dicken der Cap-Schichten (10 nm resp. 40 nm) sind mehrere Messungen dargestellt, um die Reproduzierbarkeit und den Einfluss der Lichtquelle darzustellen. Die Peakmaxima liegen für die Proben mit der 10 nm Cap-Schicht bei 1,406 eV und für die 40 nm-Proben bei 1,409 eV, wobei letztere eine Varianz von etwa 1 meV aufweisen. Die Halbwertsbreiten betragen etwa 8 meV (10 nm Cap) und 7 meV (40 nm Cap). Die Quantenfilme mit der größeren Deckschicht weisen einen schmalen Peak mit höherer Intensität auf, da durch den erhöhten Abstand zur Oberfläche die Verlustrate von angeregten Zuständen durch strahlungslose Prozesse über die Kopplung an Oberflächenzustände reduziert ist.

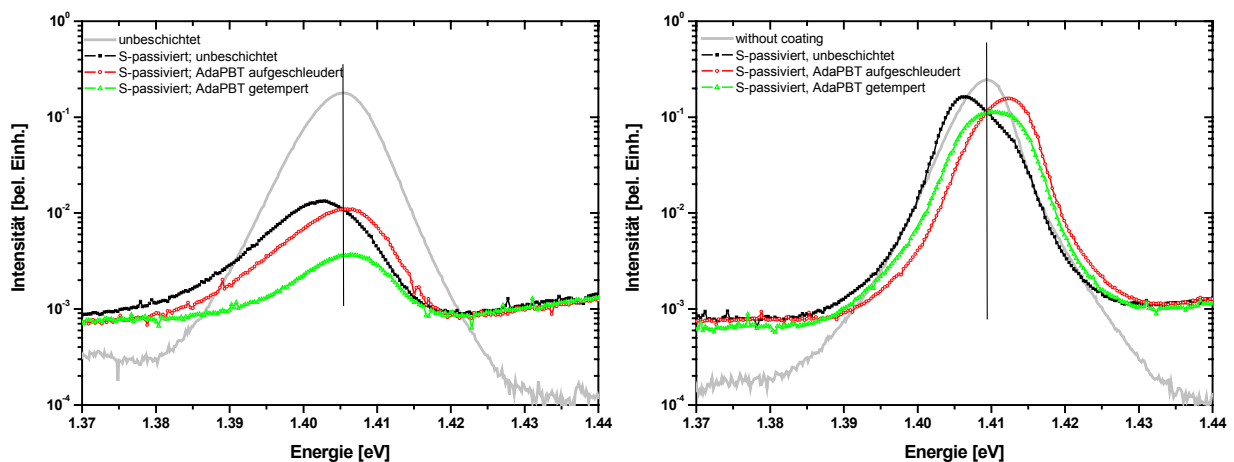


**Abbildung 5-56:** Emissionsspektren der QW-Substrate ohne diskotische Beschichtung bei tiefen Temperaturen (6 K ( $Ar^{2+}$ -Anregung), 10 K (Ti:Sa-Anregung))

In Abbildung 5-57 ist die PL der Quantenfilme, deren AdaPBT-Beschichtung unterschiedliche thermische Vorbehandlung und Strukturierung aufweisen, dargestellt. Für beide Substrattypen zeigt eine graue Kurve den Verlauf der Emission ohne Beschichtung an. Die schwarzen Kurven geben das Verhalten von Quantenfilmen mit diskotischer Beschichtung direkt nach der Präparation durch Spincoating also ohne thermische Behandlung und Umorientierung wider. Rot bedeutet, dass die Proben erhitzt wurden, aber keine Umorientierung stattgefunden hat (Mikrostrukturierung wie in Abbildung 5-40, Abbildung 5-41 oben) und blaue Spektren zeigen den Verlauf mit (teil-)umorientierter Beschichtung (hellblau bei 10 nm Cap: Schneekristallprobe, bei 40 nm Cap: dendritische Struktur). Neben der Veränderung von Peaklagen, Intensitäten und Halbwertsbreiten (s. Abbildung 5-59) fällt besonders die Brechung der Peaksymmetrie bei Proben mit (teilweise) orientierter Beschichtung auf. Unabhängig von der Dicke der Cap-Schicht werden Emissionspeaks mit einer Schulter an der niederenergetischen Flanke detektiert. Eines der Spektren unterhalb eines AdaPBT-Dendriten (hellblaue Kurve) zeigt sogar zusätzlich eine Symmetriebrechung in der Nähe des Peakmaximums mit einer schwachen Schulter an der höherenergetischen Flanke. Die Terminologie „teilorientiert“ (dunkelblaue Kurven) beruht nicht auf röntgenographischen Untersuchungen, sondern auf der Tatsache, dass einige getemperte Proben die Emission von Proben mit definitiv umorientierter Beschichtung widerspiegeln. Derartige Proben können lokal oder grenzflächennah umorientierte Bereiche aufweisen, die mit Röntgenmessungen nicht nachweisbar sind.



**Abbildung 5-57:** Photolumineszenz der Quantenfilme (10 nm Cap links; 40 nm Cap rechts) mit unterschiedlichen AdaPBT-Beschichtungen



**Abbildung 5-58:** Spektren von Quantenfilmen mit und ohne diskotischem Film (belassen und getempert) nach vorheriger Passivierung der Substratoberfläche durch Ammoniumsulfid

In Abbildung 5-58 ist der Einfluss der Passivierung mit Ammoniumsulfid zu erkennen; eine (graue) Emissionskurve von unbeschichteten und unbehandelten Quantenfilmen ist wieder vergleichend dargestellt. Eine Reduktion von Oberflächenzuständen mit der damit verbundenen Verringerung des elektrischen Feldes sollte zu einer energetischen Anhebung des Emissionspeaks führen (Aufhebung des 2D-Stark-Effekts). Stattdessen ist das Maximum der passivierten aber unbeschichteten Quantenfilme um etwa 2 ... 3 meV zu geringeren Energien verschoben. Daraus kann gefolgert werden, dass durch die Passivierung zwar einerseits die Ober-

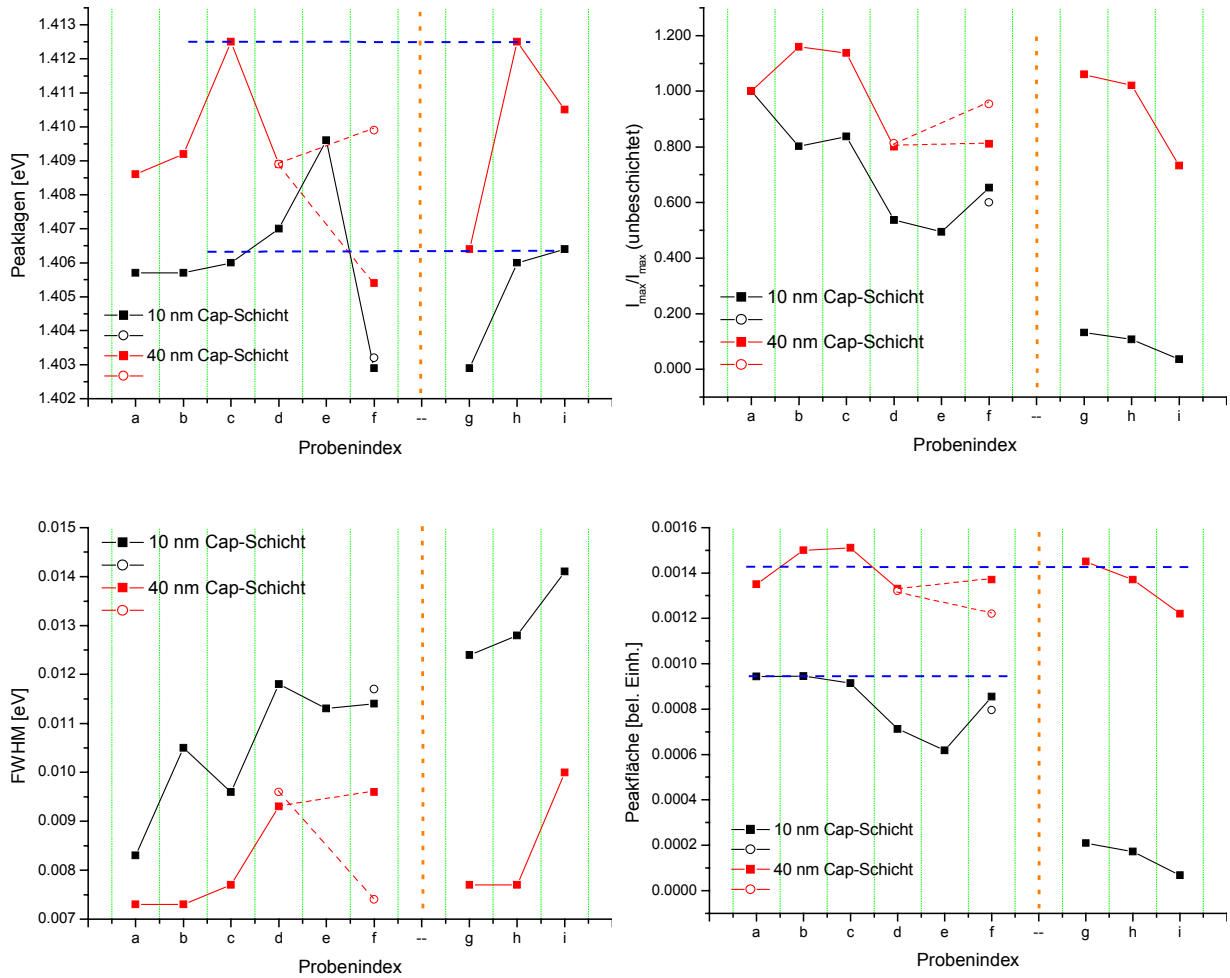
flächenenergie verringert („Ausdünnen“ des Oxids) aber andererseits trotzdem das elektrische Feld, das auf den Quantenfilm wirkt, vergrößert wird. Dies könnte durch eventuell in die Oberflächenschicht eingelagerte  $\text{NH}_4^+$ -Ionen bewirkt werden.

Eine erste Auswertung der Spektren ohne Rücksicht auf symmetriebrechende Effekte ist in Abbildung 5-59 dargestellt. Hierbei fällt auf, dass die energetische Lage des Peakmaximums durch die AdaPBT-Beschichtung zunächst zu höheren Energien hin verschoben (für beide Substrattypen etwa 4 meV) wird, um dann bei umorientierten Beschichtungen gegensätzlich zu niederen Energien verschoben zu werden (jeweils etwa 3 meV). Da die Proben mit passivierten Oberflächen eine Umorientierung unterdrückten, wird hier nur eine Verschiebung zu höheren Energien hin beobachtet. Die Größe der Verschiebung ist zwar mit 3,5 meV (10 nm Cap) und 6 meV (40 nm Cap) deutlich größer als bei Quantenfilmen mit unbehandelter Oberfläche, die Absolutlagen der Peakmaxima sind aber nahezu dieselben wie bei entsprechend thermisch behandelten AdaPBT-Beschichtungen von nicht-passivierten Quantenfilmen.

Die Peakintensitäten nehmen durch die Beschichtung ab (bis zu Faktor 2), während die korrespondierenden Halbwertsbreiten ansteigen. Der Einfluss auf die Fläche unter den Kurven ist gering, so dass durch die Anwesenheit der Diskoten nur wenig Energie dissipiert wird. Die Proben mit schwefelpassivierten Oberflächen zeigen prinzipiell dasselbe Verhalten, wobei bei den 10 nm Cap-Schicht-Substraten die anfängliche (unbeschichteter Quantenfilm) Breite größer, die Intensität und die Fläche unter der Bande deutlich geringer als bei den unbeschichteten, nicht-passivierten Quantenfilmen sind. Die Abnahme der Peakfläche liegt bei den schwefelpassivierten Oberflächen ebenfalls in derselben Größenordnung wie bei den unbehandelten Proben.

Der Vergleich zwischen Messungen an Quantenfilmen mit 10 nm Cap-Schicht und denen an Proben mit 40 nm Cap-Schicht ergibt, dass nahezu alle diskutierten Größen (energetische Verschiebung, Breite und Fläche der Kurven) in demselben Maße durch die Beschichtung beeinflusst werden. Die relative Abweichung ist aufgrund der geringeren Anfangswerte bei den 10 nm Cap-Schicht Quantenfilmen deutlich größer (s. z. B. Verlauf der relativen Intensität).

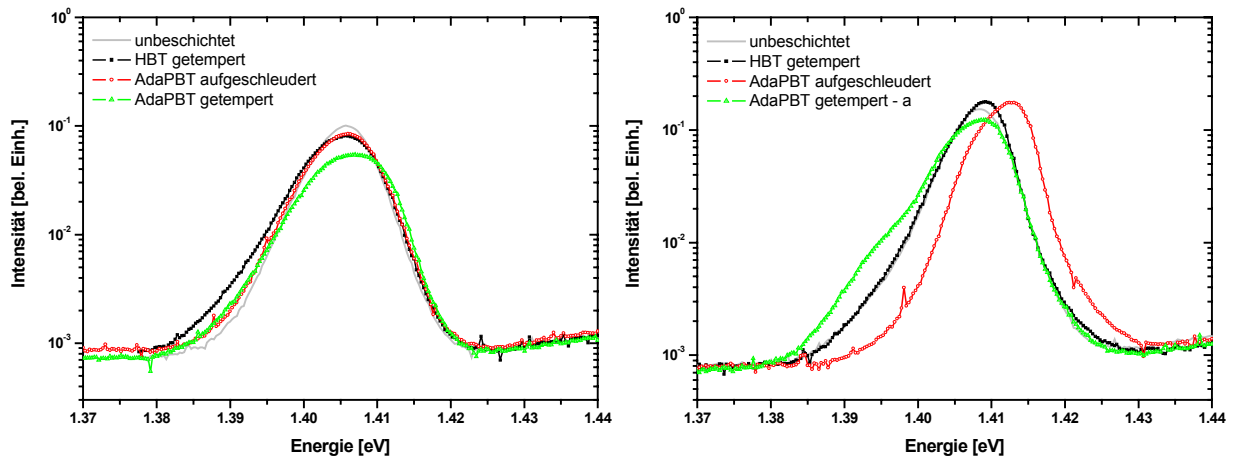
## Experimentelle Resultate



**Abbildung 5-59:** Verlauf von Peakmaximum (oben links), normalisierter Intensität (oben rechts), Halbwertsbreite (unten links) und Peakfläche (unten rechts) der untersuchten Proben; Probenindex: a = unbeschichtet, b = getemperte HBT-Beschichtung, c = AdaPBT-Beschichtung ohne thermische Behandlung, d = getemperte AdaPBT-Beschichtung, e = teilorientierte und f = „vollständig“ umorientierte AdaPBT-Beschichtung, g = unbeschichtetes QW-Substrat nach Passivierung, h = passivierte QW-Substrate mit AdaPBT-Beschichtung ohne und i = mit thermischer Behandlung

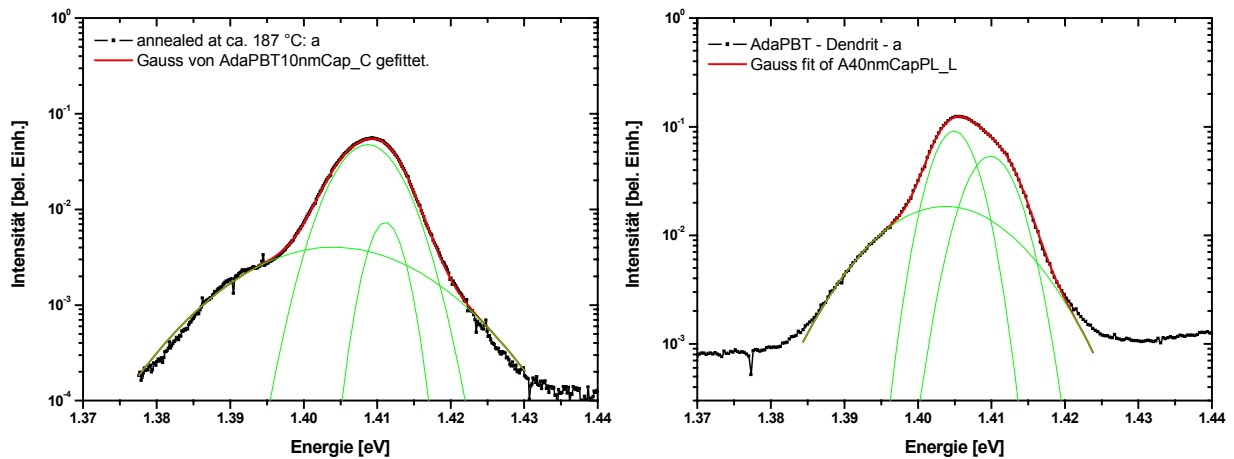
Mit der Referenzsubstanz HBT wurde für jede Cap-Schichtdicke nur jeweils eine Probe beschichtet und dann getempert (Gründe s. vorangegangener Abschnitt). In Abbildung 5-60 sind die Emissionsspektren von unbeschichteten und von Quantenfilmen mit getemperter HBT- resp. AdaPBT-Beschichtung sowie mit ungetemperter AdaPBT-Beschichtung dargestellt.

## Experimentelle Resultate



**Abbildung 5-60:** Vergleich der Emission von Quantenfilmen (10 nm Cap-Schicht links; 40 nm Cap-Schicht rechts) mit getemperten HBT- und AdaPBT- und nicht thermisch behandelten AdaPBT-Beschichtungen

Die getemperte HBT-Beschichtung verübt einen deutlich geringeren Einfluss auf die Quantenfilmemission als die AdaPBT-Beschichtung (unabhängig von thermischer Behandlung). Daher kann davon ausgegangen werden, dass ein wesentlicher Aspekt der Beeinflussung des Quantenfilms im chemischen oder strukturellen Unterschied zwischen AdaPBT und HBT zu suchen ist.

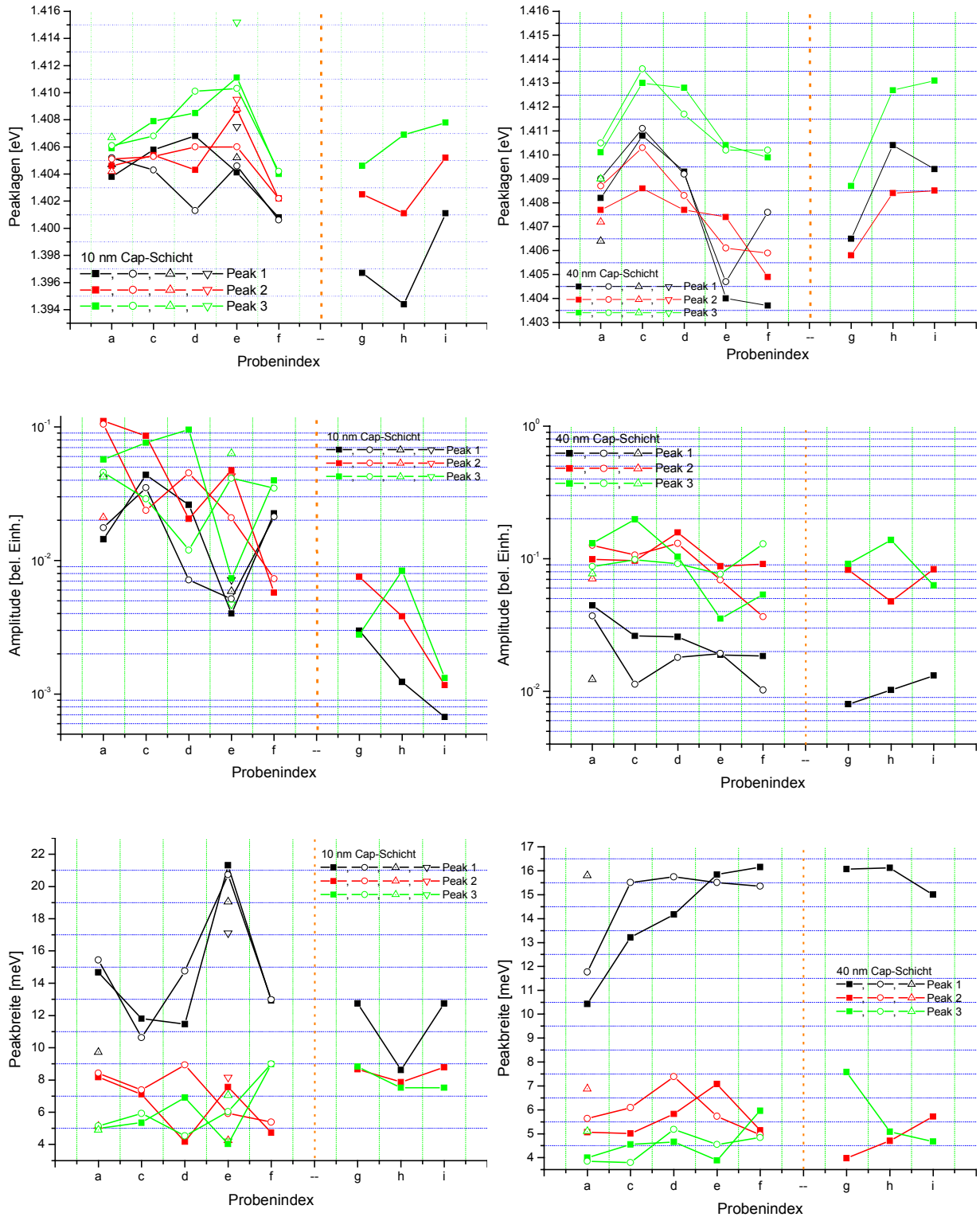


**Abbildung 5-61:** Zur Verdeutlichung der Anpassung mit drei Gauß-Funktionen

Um eine Quantifizierung zu ermöglichen und einen Hinweis auf die physikalische Ursache der beschriebenen Effekte zu erhalten, wurden die Quantenfilmspektren mit Gauß-Funktionen mathematisch angepasst. Hierbei wurde eine Überlagerung von drei Gauß-Kurven gewählt, da die Spektren mit der größten Asymmetrie dies notwendig erscheinen ließen. Abbildung 5-61

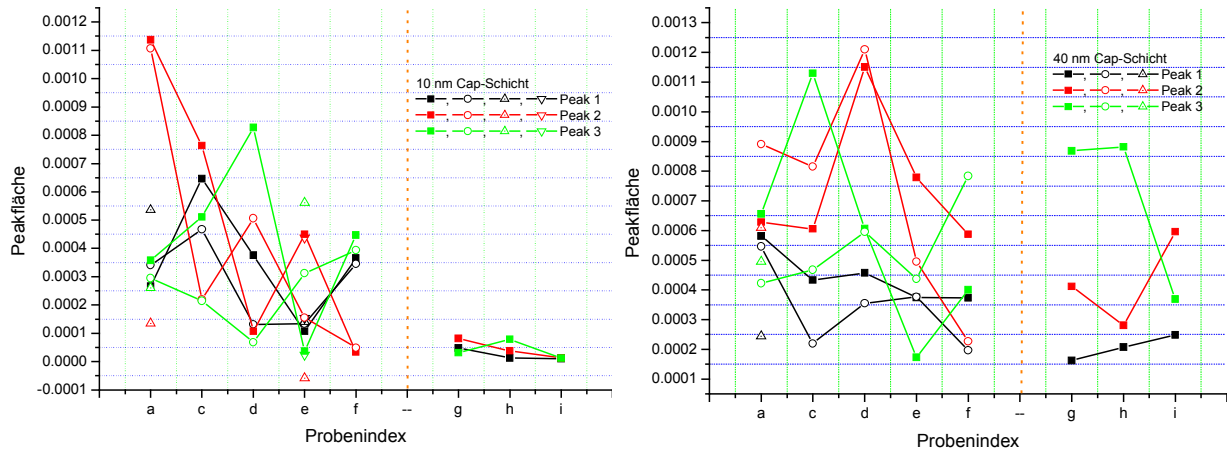
## Experimentelle Resultate

zeigt für jeden Quantenfilmtypus ein ausgewähltes Spektrum, die angepassten Gauß-Funktionen und deren Überlagerung, um die außergewöhnlich gute Übereinstimmung darzustellen.





## Experimentelle Resultate



**Abbildung 5-62** (auch vorherige Seite): Aufstellung der Parameter welche die drei an die Spektren angepassten Gauß-Kurven charakterisieren (10 nm Cap-Schicht links; 40 nm Cap-Schicht rechts)

In Abbildung 5-62 sind die Parameter, die sich aus der mathematischen Anpassung ergeben, dargestellt. Von den drei erhaltenen Gauß-Funktionen war bei jedem Spektrum eine deutlich breiter (und flacher) als die beiden anderen. Diese wurde in obiger Abbildung als Peak 1 bezeichnet. Von den verbleibenden wurde derjenige, dessen Maximum bei der geringeren Energie lag, als Peak 2 benannt.

Die Peaks zeigen in allen dargestellten Parametern (Lage des Maximums, Amplitude, Breite und Fläche) ein bei Änderung des Beschichtungstypus prinzipiell ähnliches Verhalten. Die energetische Lagen aller Peaks durchlaufen ein Maximum und sind bei umorientierter Beschichtung zu niederen Energien verschoben; die Amplitude zeigt starke Streuung und nimmt tendenziell ab; die Peakbreite bleibt für Peak 2 und 3 relativ konstant, während Peak 1 bei teilumorientierten Beschichtungen der 10 nm Cap-Proben große Werte ausbildet und bei den 40 nm Cap-Proben über die Messreihe stetig ansteigt; die Fläche der Peaks zeigt wieder starke Streuung und scheint eher abnehmende Tendenz zu haben.

Obwohl die Messwerte eine Anpassung mit drei Gauß-Kurven nahe legen, kann nicht vorausgesetzt werden, dass hiermit eine physikalische Ursache – wie z. B. drei unabhängige Übergänge – verknüpft werden kann. Wenn einer der erhaltenen Parameter konstant geblieben wäre oder sich besonders stark verändert hätte, hätte die dargestellte Auswertung eine wichtige Hilfe für die Interpretation der Ergebnisse sein können.

Zur Aufklärung der exzitonischen Anregungsgeschichte wurden auch PLE-Spektren aufgenommen. Hierzu wurde der Monochromator vor dem Detektor auf eine bestimmte Emissionwellenlänge eingestellt und die Anregungswellenlänge durchgestimmt. Durch das schlech-

te Signal-zu-Rausch-Verhältnis ließen sich jedoch keine eindeutigen Aussagen ableiten. An einigen Spektren konnten Anzeichen zu einer energetischen Verschiebung ähnlich wie bei der Darstellung der Emissionsspektren abgelesen werden.

### 5.2.3 Diskussion und Modellfindung

#### 5.2.3.1 Mikrostrukturierung der diskotischen Beschichtung

Dünne Filme von AdaPBT und HBT zeigen in röntgenographischen Untersuchungen nur Reflexe, die auf lateral (also parallel zur Substratoberfläche) orientierte Kolumnen hinweisen. Diese Ausrichtung wird unabhängig von der Präparationsmethode (durch Spincoating oder Bedampfen) beobachtet. Über Röntgenstreuexperimente können allerdings nur Aussagen über bevorzugt Abstände zwischen den Molekülen gewonnen werden. Ohne die Möglichkeit die intrakolumnare Abstandsverteilung (und damit die intrakolumnare Korrelationslänge) bestimmen zu können, ist keine Angabe über die Länge der Kolumnen machbar.

Durch das Abschleudern der Lösung bei der Spincoating-Technik ist eine lokale Vorzugsrichtung, die radial vom Drehzentrum wegzeigt, gegeben. Daher ist anzunehmen, dass die Kolumnen geordneter Domänen aufgrund der Dynamik bei der Präparation parallel zur Substratoberfläche radial orientiert sind. Beim Bedampfungsverfahren kann keine Vorzugsrichtung ausgebildet werden. In [140] ist detailliert die durch Bedampfung resultierende Orientierung von HBT auf einer (111)-Goldeinkristalloberfläche und auf ITO diskutiert. Hierbei wurde entdeckt, dass sich die HBT-Moleküle auf einer gereinigten Hochenergieoberfläche wie Gold über einige Monolagen (Filmdicken bis zu 2 nm) mit einem sehr hohen Ordnungsgrad flach auf die Oberfläche legen. Höhere Schichtdicken bewirken einen allmählichen Umklappprozess ( $\sim 7$  nm), so dass schließlich ( $\sim 12$  nm) die Moleküle senkrecht zur Oberfläche orientiert und die Kolumnen daher parallel zu dieser angeordnet sind. Für ITO-Substrate (polykristallin, große Rauigkeit, mit Verunreinigungen belegt) wurde eine derartige Dünnschichtorientierung nicht beobachtet. Die in der Arbeit verwendeten GaAs- und Si-Substrate bestanden zwar aus Einkristallen, deren Oberflächen jedoch oxidiert, also nicht frei im Sinne der Oberflächenanalytik, waren. Zudem lagen die Schichtdicken der diskotischen Filme unabhängig von der Präparationsmethode im Bereich um 100 nm. Daher ist die zu der Oberfläche parallele Orientierung der Kolumnen, die sich sowohl nach Spincoating wie auch durch Bedampfen einstellt, nicht verwunderlich. Über beide Methoden konnten sehr ebene Filme hergestellt werden, was

sich an der homogenen Färbung, die durch das geänderte Reflektionsverhalten der Substrate hervorgerufen wurde, erkennen ließ.

Die beabsichtigte Umorientierung der diskotischen Moleküle durch thermische Behandlung des Films konnte nur teilweise erreicht werden. Der Nachweis der Umorientierung durch Röntgenstrukturanalyse war dabei nur ein bedingt geeignetes Hilfsmittel, da durch die experimentelle Anordnung des Gerätes während der Messungen über einen relativ großen Bereich der Proben gemittelt wurde (Strichfokus: Breite  $\sim 1$  cm). Über die Untersuchungen mittels eines Auflichtmikroskopes konnte eine Umorientierung anhand der Symmetrie der entstandenen Strukturen nachgewiesen werden (Hexagone, dendritische Strukturen, Schneekristalle).

Auf Quarz und Silizium konnten sowohl der (002)-Reflex in Röntgendiffraktogrammen als auch Hexagons beobachtet werden. Letztere zeigten auf Quarz scharf definierte Kanten, während auf Silizium gekrümmte Kanten und abgeschnittene Ecken zu sehen waren. Auf GaAs konnten keine Hexagone beobachtet werden. Da die Quarzsubstrate bei der Untersuchung der Oberflächenenergien den größten polaren Anteil aufwiesen und GaAs den geringsten, kann geschlossen werden, dass der Umklappmechanismus an die Polarität der Grenzfläche gekoppelt ist. Dies erscheint auch bei genauerer Betrachtung der diskotischen Mesogene schlüssig. Das Zentrum der Moleküle wird durch ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem gebildet, während die aliphatischen Seitenketten im Randbereich dagegen relativ elektronenarm sind. Bei der Bildung einer Grenzfläche ist jedes System zunächst bemüht die Grenzflächenenergie zu minimieren, was im Falle der Triphenylenderivate durch die aliphatischen Seitenketten geschieht. In einer Studie über die Strukturen, die mit der Langmuir-Blodgett-Technik erhalten werden [141], wird beobachtet, dass sich nur diskotische Substanzen deren Mesogen-Mesogen-Wechselwirkungen kleiner als die Wasser-Mesogen-Wechselwirkungen sind, in einer „Face-on“-Konfiguration auf Substrate übertragen lassen. Eine erhöhte Polarität der Oberfläche könnte demnach das Aufbrechen von Kolumnen zu Gunsten flach liegender Moleküle begünstigen. Die halbzyklindrische Tropfenform, die auf einer schwefelpassivierten GaAs-Oberfläche (Abbildung 5-49) zu beobachten war, stellt das zu den Hexagonen gegenteilige Extrem dar (Monodomäne flach liegender Kolumnen). Da durch die Passivierung wahrscheinlich auch die Oberflächenpolarität reduziert wird, passt diese Beobachtung zu dem angenommenen Zusammenhang zwischen Polarität und der Neigung zur Umorientierung der Mesogene.

Die Entnetzung der Filme vom Substrat ist eine von der molekularen Umorientierung entkoppelte Erscheinung, da jeder Film dieses Verhalten bei thermischer Behandlung aufwies, aber nur ein geringer und variierender Teil der Filme die homöotrope Ausrichtung ausbildete. Die

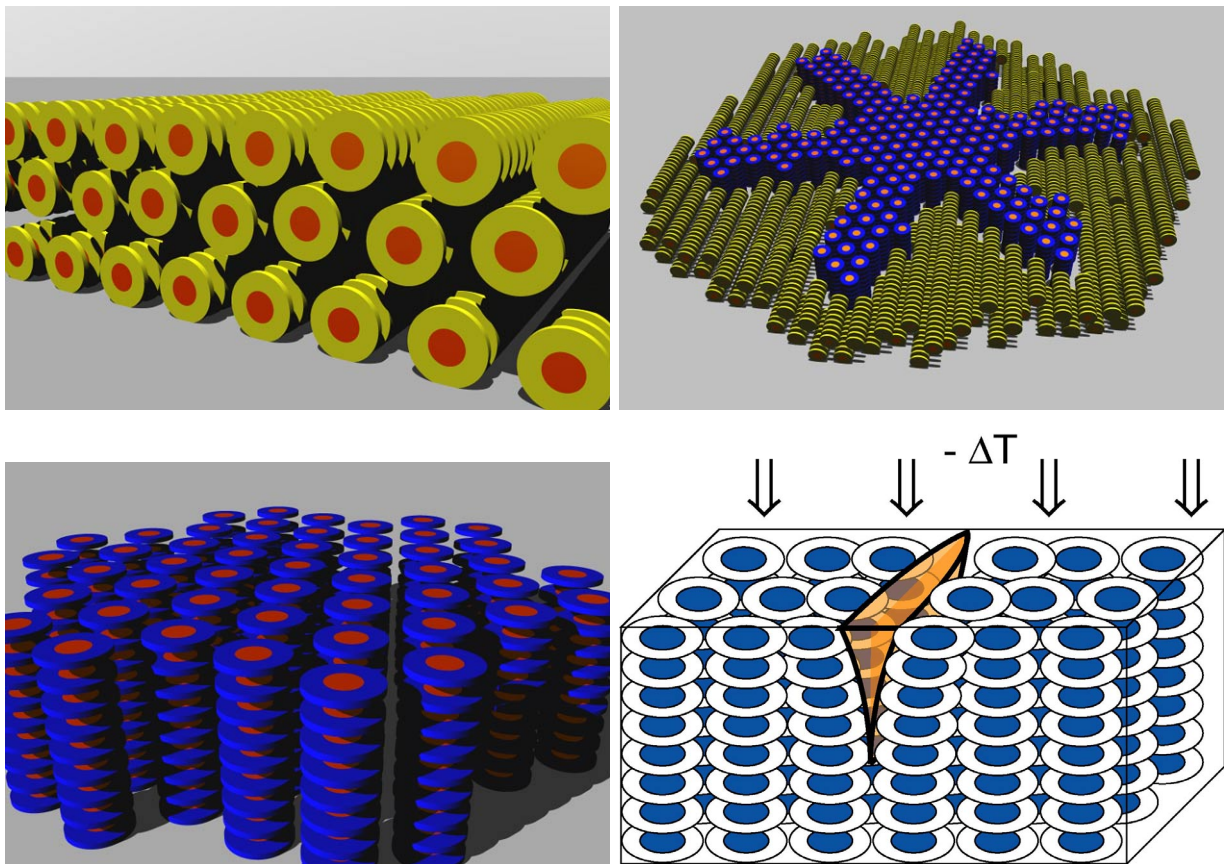
Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung zweier Grenzflächen wird mit dem makroskopischen Modell des effektiven Grenzflächenpotenzials beschrieben. Dieses hängt sowohl von der Grenzflächenspannung zum Substrat wie auch von der Grenzflächenspannung der Oberfläche (hier: Luft oder Vakuum) ab. Eine Betrachtung der Gesamtheit aller dargestellten Entnetzungsstrukturen lässt vermuten, dass der Mechanismus der Entnetzung gemäß der heterogenen oder thermischen Nukleation verläuft. Die teilweise stark variierenden Abstände zwischen den entstandenen Tropfen lassen einen Mechanismus gemäß der spinodalen Entnetzung wenig wahrscheinlich erscheinen. Die deutliche Reduktion der Entnetzung im Vakuum deutet darauf hin, dass die Oberflächenspannung der diskotischen Filme kleiner als in Atmosphäre ist, und einen geänderten Verlauf der freien Energie in Abhängigkeit der Filmdicke bewirkt. Der Film wird stabiler. Das Modell des effektiven Grenzflächenpotenzials ist im Fall diskotischer Flüssigkristallbildner nur begrenzt anwendbar, respektive muss modifiziert werden. Durch die stark anisotropen Wechselwirkungen zwischen den Mesogenen müssten das Potenzial und die freie Energie Tensorcharakter, bezogen auf die relative Orientierung der Moleküle zur Grenzfläche hin, annehmen. In Verbindung mit den bevorzugt liegenden Kolumnen an der Diskot-Vakuum-Grenzfläche kann auch hier wieder die Polarität als bezugnehmende Größe eingebracht werden. Luft ist ein polareres Medium als Vakuum (ionisierte Anteile) und bewirkt eine größere Oberflächenspannung der diskotischen Substanz. Umorientierte Bereiche werden nur bei thermischer Behandlung an Luft erreicht. Die Unterdrückung der Entnetzung wird damit durch eine geringere Tendenz zur Umorientierung „erkauft“.

Eine Analyse der molekularen Orientierung an der Oberfläche von Tropfen diskotischer Substanz (Hexahexyloxytriphenylen – HAT6 oder HHT) über polarisierte, konfokale Raman-Spektroskopie zeigt, dass die Diskoten an den Rändern von Tropfen (also in einer dünnen Schicht über dem Substrat) homöotrop orientiert sind, während sich auf der Oberfläche liegende Kolumnen, die von lokalen Defekten radial ausgehend verlaufen, ausbilden [142]. Dies erklärt, warum die Röntgenstrukturanalysen und die später zu diskutierenden Quantenfilmmissionen teilweise ein Mischverhalten von umorientierten und liegenden Kolumnen aufwiesen.

Für eine Modellbildung zu der Entstehung der Löcher in Schneekristallgeometrie wurde die Probe detailliert im Auflichtmikroskop untersucht. Durch die Inhomogenität der entstandenen Strukturen („Startzeitpunkt“ des Trübungsprozesses an verschiedenen Stellen des Films zu verschiedenen Zeitpunkten) können damit die Strukturen nach verschiedenen Zeiten nach ihrer Entstehung begutachtet werden. Hierbei bleibt festzuhalten, dass

- a) Domänen mit glatter Oberfläche existieren (keine Löcher, keine Kerben), die an ihren Grenzflächen lineare Verläufe mit plötzlichen Richtungswechseln ausbilden. Diese Richtungswechsel sind notwendigerweise Ausdruck der inneren Struktur der Domänen und spiegeln (höhere) Gitterebenen wider.
- b) Domänen mit Kerben an der Oberfläche, aber ohne Löcher im Film ausgebildet werden, die in Hellfeldaufnahmen mit stark überhöhtem Kontrast bereits die drei hexagonalen Achsen, welche die Domäne dominieren, anzeigen
- c) Die Löcher hexagonale Symmetrien aufweisen und als inverse Hexagons beschreibbar sind
- d) Die Löcher an den Kreuzungspunkten von Kerben liegen
- e) Die Löcher im Zentrum der Domänen größer sind als in den Randbereichen
- f) Die Domänengrenzen ebenfalls von Löchern gebildet werden
- g) Große Löcher keine hexagonale Symmetrie mehr aufweisen.

Ein Modell, das alle Beobachtungen mit einschließt und schlüssig erklärt, ist schematisch in Abbildung 5-63 dargestellt.



**Abbildung 5-63:** Abfolge des Bildungsprozesses von Löchern in einem diskotischen Film, die Schneekristallsymmetrie angeordnet sind

Ausgangspunkt ist die Anordnung wie sie nach der Filmpräparation vorliegt: auf der Substratoberfläche liegende Kolumnen(-segmente) (oben links). Durch die Erhöhung der Temperatur bilden sich homöotrop orientierte Keime. Von diesen wächst ein homogen orientierter Bereich zunächst sternförmig entlang der ausgezeichneten Achsen (oben rechts). Die Verzweigungen, die schließlich zur flächendeckenden Erfüllung des Substrates führen, wachsen etwas langsamer. Ebenso muss das Wachstum nach oben langsamer als das laterale Wachstum sein (und zwar deutlich), da sonst schon während dieses Umorientierungsprozesses Löcher entstehen würden, die dann nicht miteinander korreliert wären. Da die Keime nicht alle dieselbe Ausrichtung besitzen, entstehen die Domänengrenzen beim Aneinanderstoßen unterschiedlicher Wachstumsbereiche. Nach Vollendung der Umorientierung existieren homogen umorientierte Domänen, die noch keine Entnetzungserscheinungen aufweisen (Abbildung 5-51; 1)). Durch das beschleunigte Wachstum entlang der hexagonalen Achsen bleibt in diesen Bereichen mehr Zeit nach oben zu wachsen, die Filmdicke also lokal zu erhöhen. Umgekehrt wird in den Zwischenräumen dieser Achsen eine etwas geringere Filmdicke erreicht (Abbildung 5-55). Dadurch bilden sich strukturell stärkere und schwächere Bereiche innerhalb der Domänen aus. Die Oberfläche bleibt bis zu diesem Zeitpunkt geschlossen (unten links).

Durch thermische Verspannung bilden sich an der Oberfläche Kerben, die parallel zu den interkolumnaren Netzebenen verlaufen (unten rechts). Die Innenfläche der Kerben wird dabei von den aliphatischen Seitenketten der Diskoten gebildet, ist also energetisch günstig. Bei der Ausbreitung können schließlich zwei Kerben aufeinander stoßen. Am Kreuzungspunkt wird die „Eindringtiefe“ dynamisch verstärkt und ein Loch kann sich bilden. Dabei werden die Kerben in der Nähe des Loches durch Substanzverdrängung teilweise wieder geschlossen, was den Anstieg des Niveaus innerhalb einer Kerbe in der Nähe der Löcher erklärt (Abbildung 5-54). Diese Löcher entstehen vorzugsweise in strukturell schwächeren Bereichen der Domänen, also zwischen den diskutierten hexagonalen Achsen (und im Bereich der Domänengrenzen). Genau wie beim herkömmlichen Entnetzungsprozess können die Löcher wachsen und verlieren dabei ihre hexagonale Symmetrie. Die Existenz einer dünnen Schicht liegender Kolumnen an der Filmoberfläche kann nicht ausgeschlossen werden.

Im Wesentlichen gleicht das vorgestellte Modell dem dendritischen Wachstum mit der Ausnahme, dass die Entnetzung erst nach der erfolgten Umorientierung stattfindet. Die vorgeschlagene Wachstumsdynamik ähnelt ebenfalls derjenigen von Dendriten, unterscheidet sich aber grundlegend von dem dynamischen Modell zur Bildung der Hexagone [132], bei welcher die Substanzanlagerung beinahe vollständig in einen Höhengewinn umgesetzt wird.

Die Ursachen für die gegebene Strukturbildung abzuschätzen ist schwierig, da viele ähnlich behandelte Proben ganz unterschiedliche Strukturen aufwiesen. Aus dem Vergleich des vorgestellten Modells mit den Bedingungen für dendritisches Wachstum und für die Bildung von Hexagonen können jedoch einige sinnvolle Spekulationen abgeleitet werden. Der wesentlichste Unterschied in der Präparation von Dendriten und Hexagonen betrifft die Kühlrate. Während die Hexagone bei möglichst geringen Kühlraten entstehen können (typischerweise 1 K/min) bilden sich dendritische Strukturen bei großen Kühlraten ( $\sim 5 \dots 10$  K/min). Da für beide Strukturen diffusionskontrollierte Prozesse die Ursache sind [132, 137], muss dies ebenfalls die treibende Kraft für die Bildung der Schneekristall-Strukturen gelten.

Die Proben mit der resultierenden Anordnung der Löcher in Schneekristallgeometrie wurden für 5 min bei ca. 186 °C getempert. Nach Abbildung 5-39 kann davon ausgegangen werden, dass sich die diskotische Beschichtung im Zustand der isotropen Schmelze befunden hat, welche das Substrat vollständig benetzt. Die Moleküle zeigen weder im Volumenmaterial noch an der Oberfläche (keine Begrenzung) eine Vorzugsorientierung. An der Grenzfläche zum Substrat jedoch kann sich eine bevorzugte Ausrichtung (beispielsweise flach liegende Mesogene) einstellen und die Dynamik der Moleküle ist eingeschränkt. Durch das Öffnen des Hotstage-Deckels wurde eine große Abkühlrate ( $> 20$  K/min) induziert, wodurch die Substanz in stehenden Kolumnen erstarrt. Durch das Abschrecken der Probe ist nahezu kein Masse-transport innerhalb des Films möglich. Daher resultieren eher geringe Dickenmodulationen und eine Entnetzung findet zunächst nicht statt. Diese wird erst durch die Spannungsrisse an der Oberfläche (Kerben) induziert; die Gesamtfilmdicke ändert sich jedoch kaum. Die Bildung von Dendriten folgt nach demselben Prinzip, die Kühlrate ist aber klein genug, damit ein signifikanter Masse-transport zu einer Entnetzung führen kann.

### 5.2.3.2 Quantenfilmmemission

Intensität, Breite und Lage der Quantenfilm-Emissionsspektren hängen von der Dicke des Quantenfilms, der Separation zur Oberfläche (Cap-Schicht), der Dichte der Oberflächenzustände und der dielektrischen Funktion des Quantenfilmmaterials ab. Eine Beeinflussung des Emissionsverhaltens über eine externe Beschichtung kann daher nur über

- a) eine Ankopplung an die vorhandenen Oberflächenzustände
- b) eine Kopplung der dielektrischen Funktionen von Quantenfilm und Beschichtung, oder
- c) die Generation eines auf den Quantenfilm wirkenden Feldes durch die Beschichtung

erfolgen.

Zur Reduktion der Beeinflussung durch die Oberflächenzustände wurden Substrate mit zwei verschiedenen Dicken in der Cap-Schicht gewachsen. Die Quantenfilme mit der 40 nm Cap-Schicht zeigen daher einen schmaleren Emissionspeak mit höherer Intensität. Die Beschichtung mit AdaPBT hatte abhängig von der molekularen Orientierung verschiedene Auswirkungen auf die Quantenfilm-Lumineszenz:

- a) Verschiebung des Peakmaximums zu höheren Energien bei lateral orientierten Kolumnen
- b) Verschiebung des Peakmaximums zu niederen Energien bei homöotrop orientierten Kolumnen
- c) Reduktion der Peak-Intensität bei Vergrößerung der Breite; geringfügig vergrößerte Energiedissipation (Abnahme der Peakfläche)
- d) Symmetriebrechung des Exziton-Emissionspeaks

Zunächst kann davon ausgegangen werden, dass die beschriebenen Effekte auf eine echte Beeinflussung durch die diskotische Beschichtung zurückzuführen sind, da bei beiden Cap-Schichtdicken und bei verschiedenen Messungen immer dieselben Tendenzen zu beobachten waren. Bemerkenswert ist, dass der Betrag der energetischen Verschiebung des Peakmaximums unabhängig von der Dicke der Cap-Schicht ist. Die Zunahme der Peakbreite respektive die Abnahme der Peak-Intensität ist bei geringerer Cap-Schichtdicke deutlicher ausgeprägt.

Für die Modellfindung ist eine Betrachtung der Größenverhältnisse in und der Prozesse bei der Anregung notwendig. Zur Beurteilung der Emissionsintensität muss berücksichtigt werden, dass durch die diskotische Beschichtung ein geändertes Reflektionsverhalten vorliegt. Ein Teil des Anregungslichtes wird an der Oberfläche der Beschichtung zurückreflektiert, so dass weniger Intensität auf der Substratoberfläche ankommt. Da aber nach Abbildung 5-34 bei den Anregungswellenlängen von 514,5 nm ( $\text{Ar}^{2+}$ ) respektive 790 nm (Ti:Sa) eine durch die geänderte Reflektivität an der Diskot-Substrat-Grenzfläche hervorgerufene Pseudoabsorption besteht, kann davon ausgegangen werden, dass durch die Beschichtung mehr Licht in den Quantenfilm eindringen kann. Diese Betrachtung gilt streng nur für die thermisch unbehandelten Beschichtungen, welche als glatte Filme vorliegen. Die Ausdehnung des Laserspots auf der Probe liegt im Bereich 50...100  $\mu\text{m}$ . Typische Größen für die tröpfchenartigen Strukturen können mit ca. 5...20  $\mu\text{m}$  angegeben werden, wobei die Separation  $\sim 50 \mu\text{m}$  beträgt. Für getemperte Filme wird bei der Anregung also immer eine Situation vorliegen, welche einer teilweisen Durchstrahlung von Tröpfchen und „freien“ Bereichen entspricht. An dieser Stelle muss noch einmal darauf hingewiesen werden, dass aus den vorgestellten Untersuchungen



nicht eindeutig abgelesen werden kann, ob in den „freien“ Bereichen unbeschichtetes Substrat vorliegt oder ob noch eine wenige Monolagen dicke Schicht des diskotischen Materials (deren Orientierung ebenfalls nicht angegeben werden kann) vorhanden ist.

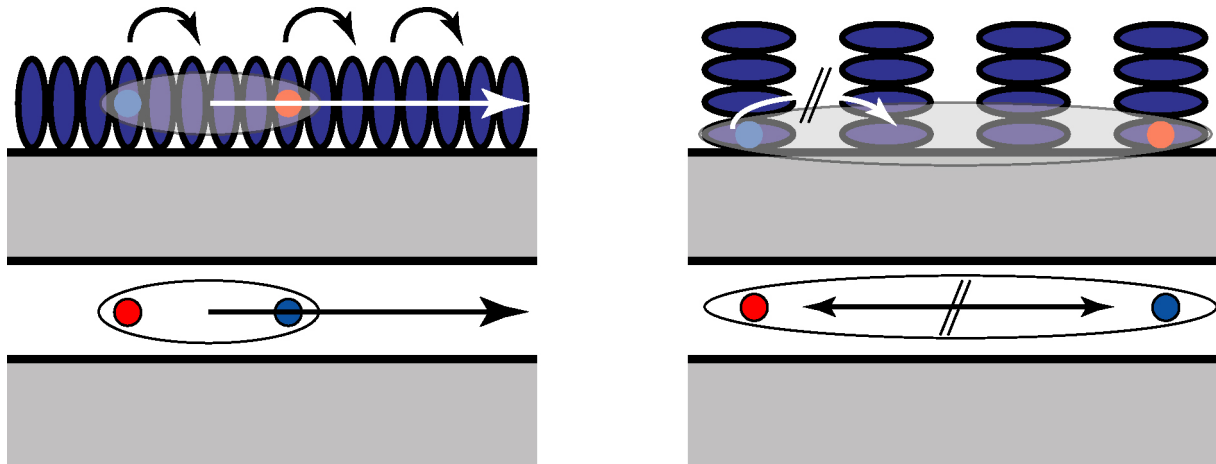
Eine Ursache für die Verbreiterung von Quantenfilmmissionen ist die Inhomogenität des Quantenfilms selbst. Die Dicke kann lokal um Monolagen variieren und bei einem – wie im vorliegenden Fall – Legierungsmaterial können zusätzlich lokale Schwankungen in der Zusammensetzung hinzukommen. Daher ist bei solchen Materialien die Verwendung von Gauß-Funktionen bei mathematischen Anpassungen üblich.

Die Cap-Schichten können ebenfalls als Quantenfilme aufgefasst werden. Da die Begrenzung nach außen durch die Oberfläche gebildet wird, ist eine starke Wechselwirkung von Ladungsträgern innerhalb der Cap-Schicht mit oberflächenspezifischen Größen wie Defektzuständen oder Phononen gegeben. Daher können Kopplungen zwischen Ladungsträgern in Cap-Schicht und Quantenfilm vernachlässigt werden.

Selbst in einem so „simplen“ Konstrukt wie einem (nahezu) zweidimensionalen Quantenfilm existieren aufgrund experimenteller Parameter und prinzipieller Unwägbarkeiten eine Vielzahl von Ursachen für die beschriebenen Effekte. Daher kann in dieser Arbeit über die tatsächlichen Ursachen lediglich spekuliert werden. In seiner theoretischen Dissertation diskutierte Ralf Eichmann [143] die linear optischen Eigenschaften dielektrisch strukturierter Quantenfilme. Hierbei wurde ein Dielektrikum in Form eines photonischen Kristalls der Oberfläche eines Quantenfilms angenähert (bis unterhalb des Exziton-Bohrradius). Aufgrund von Spiegelladungseffekten (Spiegelpolarisation) konnte eine energetische Verschiebung der optischen Übergänge ermittelt werden. Größe und Richtung dieser Verschiebung richten sich nach dem Unterschied der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  von Quantenfilm und Dielektrikum. Bei kleinerem  $\epsilon$  im Dielektrikum liegen das Maximum des exzitonischen Übergangs und die Bandkante bei höheren Energien, während bei größerem  $\epsilon$  geringere Energien im Quantenfilm ausgebildet werden.

Dieses Modell könnte einen Erklärungsansatz für die beobachtete Peakverschiebung zu höheren Energien bei einer diskotischen Beschichtung mit liegenden Kolumnen liefern. Das zweidimensionale Quantenfilm-Exziton kann als Polarisation beschrieben werden. Diese induziert in dem angrenzenden Dielektrikum ebenfalls eine Polarisation. Im Fall liegender Kolumnen kann sich die Polarisation in der Beschichtung kontinuierlicher als bei stehenden Kolumnen mit einem 2D-Exziton mitbewegen (s. Abbildung 5-64). Die attraktive Wechselwirkung zwi-

schen Elektron und Loch des Exzitons wird verstärkt, wodurch sich die Bindungs- und Übergangsenergien verändern.



**Abbildung 5-64:** Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen Quantenfilm-Exziton und Spiegelpolarisation in der Beschichtung

Eine weitere Erklärung für die hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums ist die Reduktion des zweidimensionalen Stark-Effekts, der durch die Oberflächenzustände verursacht wird. Da die AdaPBT-Mesogene einerseits leicht polarisierbar sind und andererseits mit der Estergruppe ein permanentes Dipolmoment ausbilden, könnte eine Kopplung zwischen Beschichtung und Oberflächenzuständen erfolgen. Eine Reduktion der Raumladungszone bedingt durch die elektrostatische Wechselwirkung würde die diskutierte Verschiebung ebenfalls erklären. Keines der beiden vorgeschlagenen Modelle erklärt, warum die hypsochrome Verschiebung bei 10 nm Cap-Schicht- und 40 nm Cap-Schicht-Proben etwa gleich stark ausgebildet ist.

Die Verbreiterung des Signals kann die Erhöhung der energetischen Unordnung im System widerspiegeln. Diese könnte durch die Dipolfelder der Estergruppen hervorgerufen werden, weshalb die mit HBT beschichteten Proben einen geringeren Veränderungsgrad in der Quantenfilm-Emission ausbilden.

Die Abnahme der maximalen Intensität verbunden mit der Signalverbreiterung sind spektrale Eigenschaften, welche bei den 10 nm Cap-Schichten durch die Beschichtung eine stärkere Beeinflussung als bei den 40 nm Cap-Schichten erfahren. Dies entspricht eher der erwarteten Tendenz, da durch die kleinere Separation des Quantenfilms bei geringerer Cap-Schichtdicke eine stärkere Wechselwirkung zwischen Beschichtung und Quantenfilm bestehen kann. Als Ursache kann wieder auf die Dipolfelder der Estergruppen spekuliert werden, da entsprechende Effekte bei einer getemperten HBT-Beschichtung nicht auftreten.

Die bathochrome Verschiebung bei homöotrop umorientierten Beschichtungen lässt auf eine Erniedrigung des Potentials im Quantenfilm schließen. Unter der Voraussetzung, dass durch die stehenden Kolumnen ein zweidimensional modulierte Potential  $\delta V$  dem Quantenfilm aufgeprägt wird und dieses Potential im Bereich der Seitenketten gleich Null ist, kann auch dieser Effekt interpretiert werden. Da die Ausdehnung des Exzitons eine Größenordnung über dem interkolumnaren Abstand der diskotischen Beschichtung liegt, detektiert das Exziton nur einen gemittelten Wert. Der gemittelte Wert verursacht eine Absenkung der exzitonischen Bindungsenergie und der Lage der angeregten Zustände. Dies macht sich wiederum in einer Verschiebung des Peakmaximums zu niederen Energien bemerkbar.

Die unterschiedlichen Effekte lassen sich nur dann mit einem einheitlichen Modell beschreiben, wenn vorausgesetzt werden kann, dass die dielektrische Funktion der diskotischen Beschichtung starken Tensorcharakter hat, d. h. die Beeinflussung des Quantenfilms eine starke Funktion der molekularen Orientierung ist. Die induzierten Spiegelladungen würden dann durch die Lokalisierung bei stehenden Kolumnen eine niederenergetische und durch die interkolumnare Dynamik bei liegenden Kolumnen eine höherenergetische Verschiebung verursachen.

Die Symmetriebrechung der Emission kann verschiedene Gründe haben. Zum einen kann durch die Entnetzung ein Teil des Spektrums von unterhalb eines diskotischen Tropfens kommen, während der Rest von den „freien“ Bereichen emittiert wird. Zum anderen kann die Inhomogenität der molekularen Orientierung innerhalb der Beschichtung für die Aufhebung der Symmetrie verantwortlich sein (stehende Kolumnensegmente verursachen bathochrome, liegende Kolumnensegmente hypsochrome Verschiebung). Die Aufhebung der Symmetrie führte in der Auswertung zur mathematischen Anpassung mit drei überlagerten Gauß-Funktionen. In zukünftigen Experimenten kann möglicherweise ein Zusammenhang zwischen den erläuterten Ursachen für die Symmetriebrechung und der Lage der Gauß-Peaks ermittelt werden.

Die energetische Verschiebung zu höheren oder niederen Energien könnte auch über eine Ankopplung der Beschichtung an die Oberflächenzustände beschrieben werden. Da aber nur wenig Energie der Anregung dissipiert wird und eine Veränderung der Raumladungszone keine symmetrieändernde Wirkung der beschriebenen Form hätte, kann dieses Modell nicht die alleinige Ursache für die beschriebenen Effekte liefern.

Im Gegensatz dazu müsste bei einer Kopplung der dielektrischen Funktionen von Beschichtung und Quantenfilm ebenfalls eine energetische Verschiebung in den Anregungsspektren zu

beobachten sein. Aufgrund des ungünstigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses kann hierüber keine eindeutige Aussage getroffen werden. Trotzdem ist eine solche Verschiebung schwach erkennbar. Obwohl dadurch keine eindeutige Zuordnung getroffen werden kann, stützt diese Beobachtung das vorgeschlagene Modell.

---

### Verwendete Literatur:

- [127] Marguet, S.; Markovitsi, D.; Millié, P.; Sigal, H.; Kumar, S.; *J. Phys. Chem. B*; **1998**, 102, 4697-4710
- [128] Bayer, A.; Koptizke, J.; Noll, F.; Seifert, A.; Wendorff, J. H.; *Macromolecules*, **2001**, 34, 3600-3606
- [129] Klessinger, M.; Michl, J.; „*Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*“; ISBN 1-56081-588-4, VCH, **1995**
- [130] Arici, E.; *PhD Thesis*, Philipps-Universität Marburg, **2000**
- [131] Bayer, A.; Hübner, J.; Koptizke, J.; Oestreich, M.; Rühle, W.; Wendorff, J. H.; *J. Phys. Chem. B*; **2001**, 105, 4596-4602
- [132] Koptizke, J.; *PhD Thesis*, Philipps-Universität Marburg, **2000**
- [133] Pommerehne, J.; Selz, A.; Book, K.; Zimmermann, U.; Unterlechner, Chr.; Wendorff, J. H.; Heitz, W.; Bässler, H.; *Macromolecules*; **1997**, 30, 8270-8277
- [134] Valenca, A.; *PhD Thesis*, Philipps-Universität Marburg, **2002**
- [135] Yan, L.; Mason, M. G.; Tang, C. W.; Gao, Y.; *Appl. Surf. Sci.*; **2001**, 175-176, 412-418
- [136] Glüsen, B.; *PhD Thesis*, Philipps-Universität Marburg, **1997**
- [137] Oswald, P.; *J. Phys. France*; **1988**, 49, 1083-1089
- [138] Cowans, B. A.; Dardas, Z.; Delgass, W. N.; Carpenter, M. S.; Melloch, M. R.; *Appl. Phys. Lett.*; **1989**, 54 (4), 365-367
- [139] Carpenter, M. S.; Melloch, M. R.; Lundstrom, M. S.; Tobin, S. P.; *Appl. Phys. Lett.*; **1988**, 52 (25), 2157-2159
- [140] Wegner, H.; Weiss, K.; Grunze, M.; Wöll, Ch.; *Appl. Phys. A*; **1997**, 65, 231-234
- [141] Mindyuk, O. Y.; Heiney, P. A.; *Adv. Mater.*; **1999**, 11 (4), 341-344
- [142] Burhanudin, Z.; Etchegoin, P.; *Chem. Phys. Lett.*; **2001**, 336, 7-12
- [143] Eichmann, R.; *PhD Thesis*, Philipps-Universität Marburg, **2002**

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Für potenzielle Anwendungen ist das Optimieren spezifischer Systemparameter wünschenswert. Hierfür existieren verschiedene Ansätze. In den vergangenen Jahren haben in diesem Zusammenhang Kompositsysteme immer größere Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Durch die Zusammenführung von Materialien oder Strukturen mit unterschiedlichen oder sogar gegensätzlichen Eigenschaften (z. B. Ladungs-, Energietransfer, mechanische Stabilität) können neue Mechanismen entstehen oder gewünschte Charakteristika gezielt abgestimmt werden. Die vorliegende Arbeit stellt die Eigenschaften zweier Hybridsysteme (Hybrid, [griech.-lat.] gemischt, von zweierlei Herkunft) vor, die beide auf der Verwendung einer diskotischen, flüssigkristallinen Substanz (AdaPBT) beruhen.

Flüssigkristalle basierend auf diskotischen Mesogenen bilden oft Eigenschaften aus, die sie bereits als Reinsubstanzen für Anwendungen im Bereich der Optoelektronik interessant machen. Die spezifischen Wechselwirkungen zwischen den scheibchenförmigen Molekülen können zur Ausbildung kolumnarer Strukturen führen. Das Triphenylenderivat AdaPBT bildet die so genannte kolumnar, hexagonal, plastische Phase ( $Col_{hp}$ ) aus. Die Mesogene arrangieren sich in eindimensionalen Kolumnen, die ihrerseits auf einem zweidimensionalen Gitter mit hexagonaler Symmetrie angeordnet sind. Die Zentren der Moleküle zeigen zusätzlich eine dreidimensionale Positionsfernordnung, die Kolumnen sind also miteinander korreliert. Durch die leicht überlappenden  $\pi$ -Elektronensysteme benachbarter Moleküle innerhalb der Kolumnen bildet sich eine starke Eindimensionalität in Ladungs- (Lochleitung) und Energietransfer aus. Neben der besonderen strukturellen Anordnung der Moleküle ist dies eine der herausragendsten Eigenschaften der untersuchten Substanz.

Die zuerst beschriebenen Hybridsysteme bestehen aus dispergierten AdaPBT-Molekülen in verschiedenen Polymermatrixen (PMMA und  $CF_3PQP$ ). Durch Erwärmen kann im Fall von PMMA eine Mikrophasenseparation erzeugt werden. Dadurch entstehen Tröpfchen diskotischer Substanz innerhalb der Matrix. Dies gilt nicht für  $CF_3PQP$  (ein Polyquaterphenylen). Diskot und Matrix erweisen sich im untersuchten Massenkonzentrationsbereich als mischbar. Der relative Massenanteil von AdaPBT wurde variiert, um den Einfluss der Molekül-Separation auf die optischen und elektrischen Eigenschaften zu studieren. Die auf PMMA als Matrix basierenden Systeme wurden zusätzlich mit verschiedenen Laserfarbstoffen (Coumarin 152 oder Coumarin 334) dotiert, so dass ternäre Mischungen entstanden. Beide Systeme sollten auf ihre Einsatzfähigkeit in organischen Leuchtdioden (OLEDs) getestet werden. Hierzu wurden die linear optischen Eigenschaften mittels Absorptions-, Emissions- und Anre-

gungsspektroskopie aufgenommen und anschließend OLEDs präpariert, um Injektions- und Leitungsmechanismen beurteilen zu können.

Zunächst wurden binäre Mischungen aus Diskot oder Farbstoff in PMMA untersucht. Hierbei konnte beobachtet werden, dass die auf die absorbierte Intensität normierte Emissionsintensität mit zunehmendem Massenanteil des Dotanden abnimmt. Dies liegt an der Erzeugung von nicht-strahlenden Relaxationskanälen für die Anregung durch Wechselwirkung benachbarter Moleküle. Die ternären Mischungen wiesen einen ausgeprägten resonanten Energietransfer von AdaPBT auf Coumarin-Moleküle aus. Durch ein eigenständig entwickeltes Auswerteverfahren konnte die Effizienz des Energieübertrags und ihr Verlauf mit ansteigendem Masseanteil dargestellt werden. Hierbei wurde festgestellt, dass die Effizienz nicht stetig mit dem Masseanteil ansteigt, sondern vielmehr ein Maximum durchläuft und dann wieder abfällt. Aus Abschätzungen der Teilchendichten und der damit verbundenen mittleren Abstände von gleichen und verschiedenartigen Molekülspezies konnte hierfür ein Modell entwickelt werden. Die Effizienz der Energieübertragung nimmt in einem mittleren Abstandsbereich ab, in dem auch bei den binären Mischungen die Reduktion der Emissionsintensität auftritt. Dies gilt für beide Dotanden in der ternären Mischung (AdaPBT & Coumarin). Unabhängig von der Molekülspezies auf dem die nicht-strahlende Relaxation stattfindet („Überträger“ oder „Empfänger“), hindert dieser Prozess die Erzeugung von sensitivierter Fluoreszenz. Die Untersuchungen an Einsicht-OLEDs aus den ternären Mischungen lieferten keine Ergebnisse, da alle Proben weitgehend isolierende Eigenschaften aufwiesen und keine Elektrolumineszenz zu beobachten war.

Die Auswahl von CF<sub>3</sub>PQP als Matrix lag im Wesentlichen an der (für organische Materialien) ungewöhnlichen Eigenschaft der Elektronenleitung. Sowohl AdaPBT als auch CF<sub>3</sub>PQP weisen als reine Materialien Absorptionsmaxima im tieferen UV-Bereich und breite Emissionsbanden mit Maximum bei ca. 395 nm auf. Über die Vereinigung von elektronen- und lochleitenden Eigenschaften sollte eine effiziente OLED mit blauer Emission präpariert werden. Die aufgenommenen Photolumineszenzspektren von Proben mit einem AdaPBT-Gewichtsanteil von etwa 10 wt% wiesen eine überraschende Eigenschaft auf: das Maximum war um über 30 nm zu höheren Wellenlängen verschoben. Diese geänderte Lage des Emissionsmaximums blieb im Elektrolumineszenz-Spektrum erhalten. Der Effekt wurde durch eine mögliche Exciplexbildung zwischen einem AdaPBT-Molekül und einem CF<sub>3</sub>PQP-Monomer oder durch die Aufhebung der Entartung von Übergängen im AdaPBT-Molekül durch das starke Dipolfeld der CF<sub>3</sub>PQP-Monomere erklärt.

Eine Effizienzsteigerung der OLEDs konnte im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten nicht eindeutig beobachtet werden, kann aber aufgrund einer gemessenen Elektrolumineszenz mit sehr hoher Intensität vermutet werden.

Das zweite untersuchte Hybridsystem nutzt den hohen molekularen Ordnungsgrad von AdaPBT aus. Die regelmäßige Anordnung der Kolumnen auf einem zweidimensionalen Gitter hexagonaler Symmetrie war dazu bestimmt, ein Potenzial einem in der Nähe befindlichen, anorganischen Quantenfilm aufzuprägen. Dies sollte in einer Änderung der linear optischen Eigenschaften der Quantenfilm-Exzitonen resultieren. Hierzu wurden Substrate mit oberflächennahen Quantenfilmen (zwei unterschiedliche Cap-Schichtdicken) mit dünnen Filmen aus AdaPBT beschichtet.

Damit sich eine solche postulierte Wechselwirkung einstellen kann, ist zunächst die Kontrolle der molekularen Orientierung notwendig. Aus vorherigen Untersuchungen ist bekannt, dass die Kolumnen nach der Präparation flach auf der Substratoberfläche liegen. Ebenfalls bekannt ist die Möglichkeit eine homöotrope Umorientierung (auf der Oberfläche stehende Kolumnen) mittels Erwärmung bis an die Klärtemperatur zu erreichen. Obwohl der Effekt zwar als bekannt vorauszusetzen war, existierte keine genaue Kenntnis über den Mechanismus. Daher wurden vor der Untersuchung der (beschichteten) Quantenfilme einige Experimente zur Aufklärung des Umorientierungsprozesses durchgeführt. Hierbei wurde die Natur des Substrates und damit die Oberflächenenergien sowie Umgebungsparameter (Atmosphäre  $\leftrightarrow$  Vakuum) variiert und folgende Erkenntnisse konnten gewonnen werden:

- i) eine höhere Polarität der Oberfläche unterstützt die Umorientierung der Diskoten
- ii) Vakuum behindert die einsetzende Entnetzung des Films
- iii) Die Kühlrate spielt bei der Umorientierung eine entscheidende Rolle

Eine besondere Probe zeigte die korrelierte Anordnung von Löchern mit hexagonaler Symmetrie (Schneekristall). Ein dem dendritischen Wachstum ähnliches Modell wurde entwickelt, das auch die Korrelation der Löcher durch die Bildung von Kerben in der Oberfläche erklärt. Für die Untersuchung der exzitonischen Übergänge im Quantenfilm konnte damit der Einfluss von nicht orientierten, glatten Beschichtungen und umorientierten (teilweise entnetzten) Beschichtungen bestimmt werden.

Bezogen auf das Emissionsverhalten unbeschichteter Quantenfilme konnte bei nicht orientierten Beschichtungen eine hypsochrome, bei umorientierten Beschichtungen eine bathochrome energetische Verschiebung festgestellt werden. Die Intensität verringerte sich bis zu einem Faktor 2. Einige Proben wiesen eine Symmetriebrechung des Emissionspeaks auf. Über die Ursachen kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur spekuliert werden. Möglicherweise koppeln

die dielektrischen Funktionen von Beschichtung und Quantenfilm. Die durch die Polarisierung des Exzitons erzeugten Spiegelladungen innerhalb der Beschichtung könnten dann für die Effekte verantwortlich sein. Lokalisierte Spiegelladungen (stehende Kolumnen) würden dann für den bathochrome, bewegliche Spiegelladungen (liegende Kolumnen) für die hypsochrome Verschiebung verantwortlich sein. Die stark verrauschten Anregungsspektren lassen tendenziell ebenfalls eine energetische Verschiebung erkennen, wodurch das Modell über die Kopplung der dielektrischen Funktionen eine leichte Stütze erfährt.

Die beiden vorgestellten Hybridsysteme bieten viel Potenzial für weiterführende Untersuchungen. Für die Aufklärung des Energieübertragungsprozesses innerhalb der PMMA-Matrix sollte mit wesentlich kleineren Schritten in der Variation des Massenanteils der dotierten Komponenten gearbeitet werden. Dadurch könnte die Abhängigkeit der Übertragungseffizienz vom mittleren Abstand der Moleküle ermittelt und damit eine Unterscheidung zwischen Förster-Dexter oder strahlendem Übertrag getroffen werden. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen dürften in diesem Zusammenhang einen erheblichen Erkenntnisgewinn bewirken. Mit einer Erhöhung des AdaPBT-Anteils und der Verwendung eines Farbstoffes dessen HOMO-, LUMO-Lagen an die des Diskoten angepasst sind (ermöglicht Ladungsträgertransfer) sollten Injektions- und Leuchteigenschaften von OLEDs verbessert werden. Bei der Auswahl neuer Farbstoffe sollten Mischungsexperimente durchgeführt werden, damit in Systemen mit Mikrophasenseparation keine Trennung zwischen Diskot und Farbstoff auftreten kann.

Die Mischung von AdaPBT und CF<sub>3</sub>PQP muss noch über den gesamten Bereich der möglichen Zusammensetzungen ( $x_{\text{Diskot}} = 0 \dots 1$ ) untersucht werden. Hierdurch könnten neue Informationen über die Natur des modifiziert emittierenden Zustandes gewonnen werden. Strukturelle Untersuchungen wie die dielektrische Relaxationsspektroskopie könnten ebenfalls hilfreich sein.

Da bei den vorgestellten Quantenfilm-Experimenten die Lumineszenz nur über eine relativ große Fläche gemittelt aufgenommen werden konnte, ist als nächster Schritt die Durchführung von orts aufgelösten Fluoreszenzmessungen empfehlenswert. Hierdurch könnte eine Aufklärung über die Mechanismen, die zur Entstehung von drei Gauß-Funktionen führen, erfolgen. Die Strukturierung der Beschichtungen der Quantenfilme muss noch an die Dimension des Exzitons angepasst werden. Dies könnte durch die Synthese von Blockcopolymeren oder Blockooligomeren mit Triphenyleneinheiten geschehen (Vergrößerung der lateralen Periodizität). Umgekehrt könnte eine Reduktion der Exziton-Ausdehnung über die Verwendung von Quantenfilmen aus II-VI-Halbleitern erzeugt werden. Zeitaufgelöste Fluoreszenzexperimente sollten auch hier neue Informationen über die Natur der Wechselwirkung zwi-



schen Beschichtung und Quantenfilm liefern. Für eine potenzielle Anwendung dieser Anordnung als Detektor oder optischer Schalter muss die Sensitivität von Fluoreszenz oder elektrischer Leitung im Quantenfilm auf Einstrahlung von Licht im UV-Bereich (Absorptionsbereich der AdaPBT-Beschichtung) getestet werden.

## 7 Anhang

<b>A</b>	<b>SPEKTROSKOPISCHER AUFBAU .....</b>	<b>A-1</b>
A.1	Allgemeine Bemerkungen.....	A-1
A.1.1	Anlass.....	A-1
A.1.2	Beschreibung der Funktionsweise.....	A-1
A.2	Detaillierte Beschreibung der Einzelkomponenten und Justierungsvorschriften .....	A-3
A.2.1	Xenonbogenlampe (XBO) .....	A-3
A.2.2	Anregungsmonochromator.....	A-5
A.2.3	Optische Komponenten im Anregungsstrahlengang.....	A-15
A.2.3.1	Linsen.....	A-15
A.2.3.2	Linearpolaristoren und Doppelbrechung .....	A-18
A.2.3.3	$\lambda/2$ - und $\lambda/4$ -Platten.....	A-24
A.2.3.4	Depolarisator .....	A-26
A.2.3.5	Mathematische Beschreibung der Polarisierung: Jones-Vektoren und -Matrizen .....	A-28
A.2.3.6	Auskoppel-Fenster.....	A-30
A.2.3.7	Transmissions- und Referenz-Photomultiplier .....	A-35
A.2.3.8	Justierung aller optischer Komponenten im Anregungsstrahlengang.....	A-36
A.2.4	Emissionsstrahlengang.....	A-37
A.2.4.1	Ausrichtung und Eigenschaften des Monochromators .....	A-37
A.2.4.2	Platzierung der Linsen .....	A-38
A.2.4.3	Photoncounter.....	A-39
A.2.5	Probenkammer .....	A-41
A.2.5.1	Vakuum .....	A-42
A.2.5.2	Elektrische Kontaktierung und LED-Messungen .....	A-42
A.2.5.3	Temperaturkontrolle.....	A-48
A.2.6	Geräteeinstellung und Signalaufnahme.....	A-48
A.2.6.1	NCL.....	A-48
A.2.6.2	Kalibrierung und Korrekturen in der Detektion .....	A-51
A.2.7	Gefahren des Aufbaus.....	A-61
<b>B</b>	<b>LEBENS LAUF .....</b>	<b>1</b>
<b>C</b>	<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>D</b>	<b>EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG .....</b>	<b>1</b>

## A Spektroskopischer Aufbau

### A.1 Allgemeine Bemerkungen

#### A.1.1 Anlass

Ursache für die Realisierung eines frei stehenden, flexiblen, spektroskopischen Aufbaus waren die für die optischen Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe unvorteilhaften Eigenschaften eines kommerziellen Spektrofluorimeters, das zuvor standardisiert genutzt wurde:

- Zu große spektrale Bandbreite des Anregungslichtes (und damit verbunden eine zu schlechte Auflösung von  $\sim 15$  nm)
- Eine zu kleine Probenkammer und daraus resultierend folgende Probleme
  - Keine Möglichkeit linear oder sogar zirkular polarisiert anzuregen, respektive Emission zu detektieren
  - Probe oder Probenhalter nur unter Schwierigkeiten elektrisch kontaktierbar um z. B. die Temperatur zu kontrollieren oder LEDs mit Spannung zu versorgen
- Das Gerät ist auf die quantifizierende Untersuchung von Lösungen ausgelegt und damit ungeeignet für Proben im festen Zustand (z. B. dünne Filme auf Objektträgern)
- Photochemische Prozesse, die z. B. ihre Ursache in der Anwesenheit von Luft-sauerstoff haben, sind nicht zu unterbinden, da die Probenkammer nicht zu evakuieren oder mit Inertgas zu spülen ist

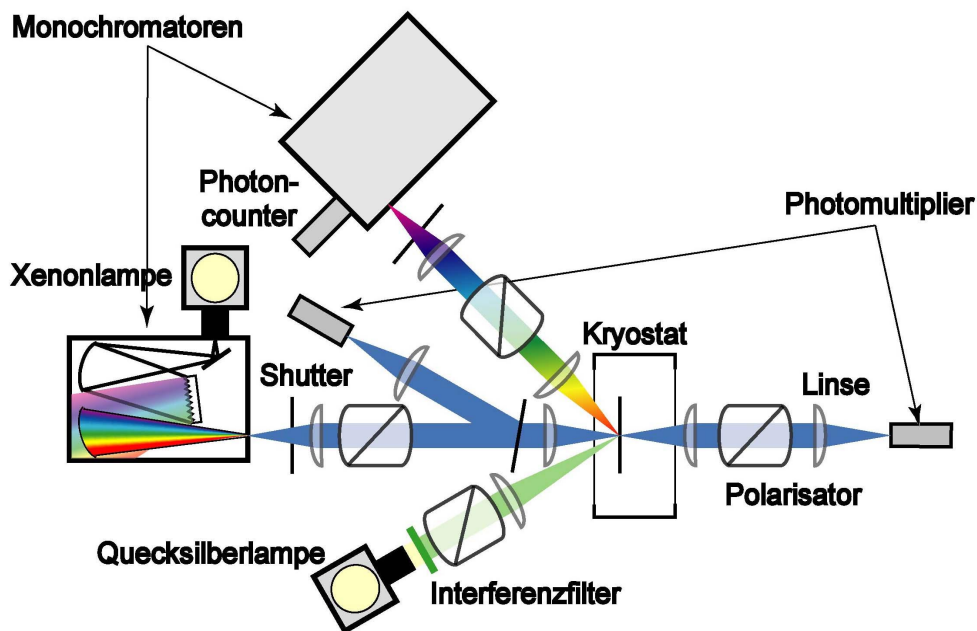
Die genannten Probleme werden durch den realisierten Aufbau beseitigt.

#### A.1.2 Beschreibung der Funktionsweise

Als Lichtquelle dient eine 500 W Xenon-Kurzbogenlampe, die sich durch das breite emittierte Spektrum mit überlagerten Xenon-Emissionslinien besonders für spektroskopische Untersuchungen eignet. Das Licht wird in den Anregungsmonochromator eingespeist, der nur die gewünschte Wellenlänge durchlässt. Eine Linse direkt hinter dem Austrittsspalt parallelisiert das Lichtbündel, damit optische Elemente wie Linearpolarisatoren,  $\lambda/2$ - oder  $\lambda/4$ -Verzögerungsplatten eingesetzt werden können. Ein Quarzfenster koppelt einen Teil des Lichtes in den Referenzphotomultiplier aus (ca. 8 ... 10 %). Der Rest wird auf den Probenort abgebildet, anschließend wieder parallelisiert (s. o.) und dann in den Transmissionsphotomultiplier gebündelt.

Emittiertes, gestreutes oder reflektiertes Licht wird vom Probenort eingesammelt, parallelisiert und dann auf den Eintrittsspalt des Emissionsmonochromators abgebildet. Im Monochromator wird es spektral aufgespalten und mit einem Photoncounter detektiert (vgl. Abbildung A-1).

Optische Bauelemente, die den Polarisationszustand des Lichtes verändern (Linearpolarisatoren,  $\lambda/2$ - o.  $\lambda/4$ -Verzögerungsplatten), können in den quasiparallelen Abschnitten des Strahlengangs (vor oder nach der Probe im Anregungsstrahlengang, vor dem Monochromator im Emissionsstrahlengang) eingesetzt werden, um Zirkular-/ Lineardichroismus, polarisierte Absorptionen/Emissionen oder Selektivreflektionen untersuchen zu können. Als Probenkammer wurde ein Kryostat angefertigt, in dem sich die Probe im Vakuum ( $p \geq 10^{-5}$  mbar) befinden kann. Der Probenhalter kann im Vakuum geheizt ( $T \approx 200$  °C), gekühlt ( $T \geq -190$  °C) und elektrisch kontaktiert werden.



**Abbildung A-1:** Schematische Darstellung des realisierten Aufbaus

Für Experimente, die durch Bestrahlung von Proben optodynamische Ergebnisse liefern sollen, existiert eine Quecksilberbogenlampe. Die Wellenlänge kann durch Interferenzfilter auf bekannte Quecksilberlinien eingestellt werden.

Für im Folgenden dargestellte mathematische Beschreibungen sollen an dieser Stelle die kartesischen Koordinaten des Aufbaus festgelegt werden:

x: parallel zur Tischebene / senkrecht zu Lichtausbreitungsrichtung

y: senkrecht zur Tischebene / senkrecht zu Lichtausbreitungsrichtung

z: Lichtausbreitungsrichtung des Anregungsstrahlenganges

$x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  gedrehtes Koordinatensystem des Emissionsstrahlenganges

## **A.2 Detaillierte Beschreibung der Einzelkomponenten und Justierungsvorschriften**

### **A.2.1 Xenonbogenlampe (XBO)**

Der Lampenkörper sitzt in einem Gehäuse mit Ventilations-Luftkühlung. Er wird an der unteren Seite in eine feststehende Elektrode eingespannt, deren Position in zwei Richtungen variierbar ist. Die Gegenelektrode wird lose an der oberen Seite der Lampe befestigt. So wird gewährleistet, dass bei Betrieb der Lampe keine Materialspannungen durch thermische Ausdehnung entstehen können. An der Außenseite des Gehäuses ist am Kondensator eine Lichtein- kopplungseinheit (bestehend aus zwei Linsen in einem geschwärzten Aluminiumrohr) befestigt, die dafür sorgt, dass der Lichtstrahl im optimalen Öffnungswinkel in den Anregungsmono- chromator geleitet wird.

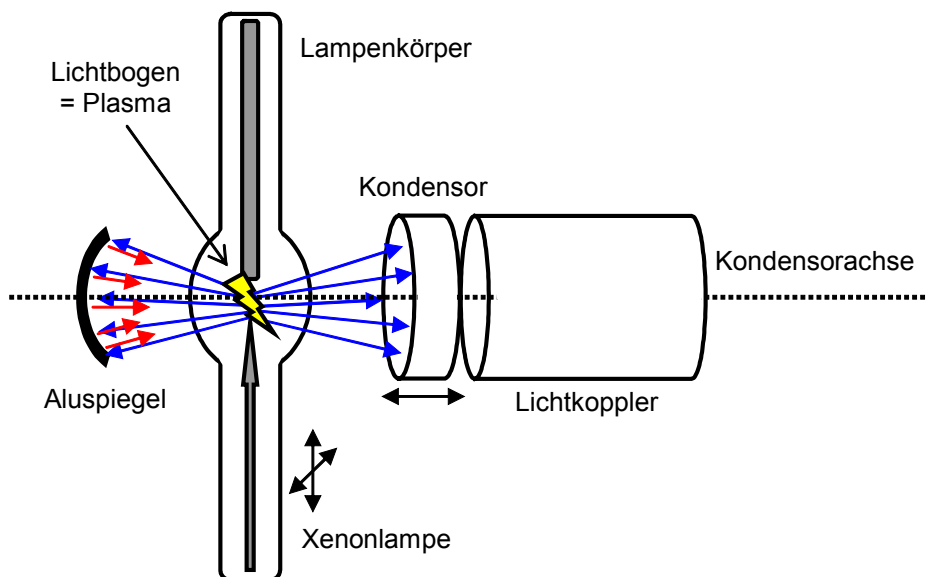
Das Licht wird durch eine elektrische Entladung in einer Xenonatmosphäre zwischen einer spitzen (Kathode) und einer flachen (Anode) Elektrode erzeugt. Die so entstandene Entla- dungszone ist annähernd kegelförmig (flache Seite an flacher Elektrode), wobei der Bereich maximaler Lichtintensität sich kugelartig an der spitzen Elektrode befindet (Plasmaball). Ein fester Raumwinkel des isotrop abgestrahlten Lichtes wird vom Kondensator, der aus ein oder zwei Linsen besteht, eingesammelt und aus dem Gehäuse geleitet. Ein sphärischer Alumini- umspiegel auf der dem Kondensator gegenüberliegenden Seite, erhöht die Gesamtintensität um etwa den Faktor 1,8.

Das emittierte Spektrum einer Entladungslampe wird im Wesentlichen von vier Faktoren be- stimmt:

- Zusammensetzung des Gases im Glaskolben der Lampe ( $\Rightarrow$  starke Abhängigkeit – vgl. z. B. Spektren von Quecksilber- und Xenonlampen)
- Zusammensetzung des Mantelmaterials ( $\Rightarrow$  starke Abh. Im UV-Bereich – vgl. z. B. Transmission von ozonfreiem und –haltigem Quarzglas oder Glas)

- Zusammensetzung des Elektrodenmaterials ( $\Rightarrow$  schwache Abh. – es wird immer etw. Substanz der Elektroden im Lichtbogen mit „verbrannt“)
- angelegte Stromstärke ( $\Rightarrow$  Stärke der Abhängigkeit schwierig abzuschätzen – Leistung hat Einfluss auf die Temperatur und damit auf die „Farbe“ der Lampe; vgl. auch Stefan-Boltzmann-Gesetz ( $E_s = \sigma \cdot T^4$ ) und Wiensches Verschiebungsgesetz ( $E_{\max} = \text{const} \cdot T^5$ ))

Das tatsächlich emittierte Spektrum einer Xenon-Kurzbogenlampe gleicht dem Spektrum eines grauen Strahlers mit einer Farbtemperatur von etwa 6700 K – das entspricht einem Wellenlängenbereich von etwa 200 nm bis 2400 nm. Überlagert sind Xenon-Emissionslinien im Bereich von 480 nm, 750 nm sowie etwa 830 nm zu beobachten. Für den hier beschriebenen Aufbau ist der Bereich von 200 nm bis etwa 900 nm relevant, da dies dem Detektionsfenster der eingesetzten Photomultiplier entspricht.



**Abbildung A-2:** Anordnung von Spiegel, Lampe, Kondensator und Lichtkoppler

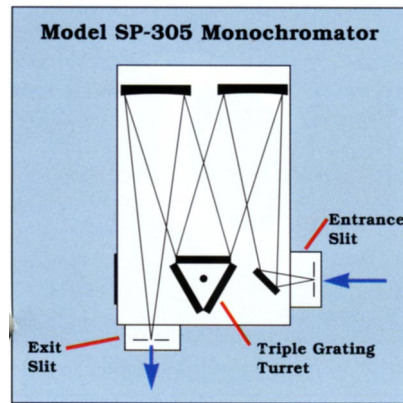
Die Justierung der Lampe erfolgt in zwei Schritten: zuerst wird der Lampenkörper im Gehäuse derart verschoben (mittels der entsprechenden Mikrometerschrauben), dass sich das Lichtplasma genau axial gegenüber dem Kondensator befindet, anschließend wird der sphärische Spiegel in die richtige Position gebracht (s. auch Abbildung A-2).

Um sicher zu gehen, dass die optimale Position von Lampe und Spiegel tatsächlich eingestellt sind, muss ein Bild der Entladungszone im Unendlichen (Wand in  $\sim 4$  m Entfernung) erzeugt werden. Dazu wird die Lichtkopplungseinheit entfernt und der Kondensator derart verschoben,

dass das Lichtplasma in der Brennebene ruht. Das Bild, das durch den Spiegel entsteht, wird weit zur Seite geschoben. Um das Plasma exakt auf die Kondensorachse zu bringen, wird zunächst der Lichtkoppler wieder aufgesetzt. Dadurch wird die Abbildung unscharf und die begrenzende Apertur des Lichtkopplers ist als Schatten zu sehen. Über Variation der Kondensorposition kann der Lichtfleck so vergrößert werden, dass sich die Begrenzung an den Lichtkoppler-Schatten annähert. Durch Verschieben der Lampe im Gehäuse kann eine exakt konzentrische Anordnung von Lichtplasma, Kondensor und Lichtkoppler erreicht werden. Zur Justierung des Spiegels wird das Bild an der Wand wieder hergestellt, das Spiegelbild des Plasmas dem Plasmabild genähert und der Fokus des Spiegels so eingestellt, dass sich Spiegelbild und „Original“ gleichen. Die optimale Ausrichtung des Spiegels wird genauso erreicht, wie zuvor bei der Ausrichtung des Lampenkörpers beschrieben. Anschließend werden Lampe und Lichtkoppler an den Anregungsmonochromator angepasst. Dazu muss das Bild des Lichtplasmas in der Ebene des Eingangspaltes liegen.

### A.2.2 Anregungsmonochromator

Beide verwendete Monochromatoren (Firma Acton Research Corporation, Typ SP 300 i) sind in der Czerny-Turner-Anordnung aufgebaut (s. Abbildung A-3): das Licht wird hinter dem Eintrittspalt von einem Planspiegel reflektiert, auf einen Konkavspiegel gelenkt, der den Lichtkegel parallelisiert und auf das aktive Reflexionsgitter schickt. Dabei kann je nach gewünschtem Wellenlängenbereich eins von drei verschiedenen Gittern auf einem Drehtisch gewählt werden. Das am Gitter gebeugte Licht wird von einem zweiten Konkavspiegel mit demselben Öffnungswinkel über den Austrittspalt aus dem Monochromator reflektiert. Die Einstellung der erforderlichen Wellenlänge wird über die Drehung des Gitters realisiert (s. Gleichung A-1).



**Abbildung A-3:** Monochromator in Czerny-Turner-Geometrie

**Gleichung A-1:** Gittergleichung für ein Reflexionsgitter

$$-\sin \alpha_e - \sin \alpha_m = \frac{m\lambda}{g},$$

hierbei ist  $\alpha_e$  der Einfallswinkel des Lichtes bezüglich der Gitternormalen,  $\alpha_m$  der Beugungswinkel,  $m$  die Beugungsordnung,  $\lambda$  die Wellenlänge des beobachteten Lichtes und  $g$  die Gitterkonstante. In der 0. Ordnung gilt  $\alpha_e = -\alpha_m = \alpha_0$ . Durch Drehung des Gitters um  $\Delta\alpha$  ändert sich Gleichung A-1 zu:

**Gleichung A-2:** Gittergleichung in Abhängigkeit des Gitter-Drehwinkels  $\Delta\alpha$

$$2 \cos \alpha_0 \cdot \sin \Delta\alpha = \frac{m\lambda}{g}$$

Für die in diesem Aufbau eingesetzten Monochromatoren gilt uneingeschränkt  $m = 1$ . Allerdings ist bei der Breite des eingesetzten Spektrums das Auftreten höherer Beugungsordnungen möglich. So wird z. B. bei einer Einstellung des Gitters auf die 1. Beugungsordnung von Licht der Wellenlänge 600 nm ebenfalls die Gittergleichung für die 2. Beugungsordnung von 300 nm-Licht erfüllt. Um derartige Artefakte zu unterdrücken, müssen passende Kantenfilter in den Strahlengang gebracht werden. Ein Filterrad mit vier auf die Anforderungen zugeschnittenen Kantenfiltern ist vorhanden.

Da das Gitter und beide Konkavspiegel in fester Relation zueinander fixiert sind, ist die Richtung des aus dem Monochromator ausgekoppelten Lichtes allein eine Funktion der Ausrichtung des Gerätes. Daher ist es notwendig das Gehäuse zuerst an die optische Achse (z. B. optische Schiene) der nachfolgenden (!) Elemente des Aufbaus anzupassen. Anschließend wird die Einkopplung des Lichtfeldes optimiert d.h. a) das Bild des Lichtplasmas muss sich zentral im Eintrittsspalt befinden und b) der Öffnungswinkel des einfallenden Lichtkegels muss mit dem Öffnungswinkel des Monochromators übereinstimmen. Öffnungswinkel von beliebigen



optischen Elementen sind einheitlich über die so genannte F-Zahl darstellbar (Gleichung A-3).

**Gleichung A-3: F-Zahl**

$$\frac{F}{\#} \equiv \frac{\text{Brennweite d. optischen Elements } f}{\text{Durchmesser d. Apertur } D}$$

$$\Leftrightarrow \text{Öffnungswinkel } \gamma \text{ d. Lichtkegels } \gamma = 2 \cdot \arctan\left(\frac{D}{2f}\right)$$

Die F-Zahl der Monochromatoren beträgt 4,0. Die Lichtkopplungseinheit sorgt für eine F-Zahl des eingespeisten Lichtfeldes in ähnlicher Größenordnung. Die genaue Anpassung erfolgt über die entsprechende Positionierung des Kondensors. Die bestmögliche Position bestimmt sich durch die Ausleuchtung des Gitters: der Lichtfleck muss das Gitter möglichst homogen ausleuchten ohne dabei das Gitter zu überstrahlen. Dies ist äquivalent zur größtmöglichen ausgekoppelten Intensität; womit also die beste Kondensorposition objektiv über Intensitätsmessungen ermittelbar ist.

Da durch die Drehung des Gitters sowohl Einfalls- als auch Ausfallswinkel gleichzeitig variiert werden, was zu komplizierteren mathematischen Darstellungen führt, sollen an dieser Stelle einige bedeutende Gittereigenschaften für ein Transmissionsgitter mit senkrechtem Lichteinfall diskutiert werden.

Durch die Superposition Huygensscher Elementarwellen aller Einzelspalte des Gitters kann eine Gleichung für die Intensität der Gitterbeugung ermittelt werden (Gleichung A-4).

**Gleichung A-4: Intensität der Gitterbeugung bei senkrechtem Einfall auf ein Transmissionsgitter**

$$I = I_0 \text{sinc}^2 \beta \frac{\sin^2 N\varphi}{\sin^2 \varphi} \equiv I_0 \cdot F^2 \cdot G^2$$

$$\text{sinc } \beta = \frac{\sin \beta}{\beta} = F$$

$$\beta = \frac{\pi}{\lambda} b \cdot \sin \alpha$$

$$\varphi = \frac{\pi}{\lambda} g \cdot \sin \alpha$$

hierbei ist  $\alpha$  der Beugungswinkel,  $\lambda$  die betrachtete Wellenlänge,  $g$  die Gitterkonstante und  $b$  die Breite eines Einzelspaltes des Gitters.  $\beta$  beschreibt den Phasenunterschied zweier Elementarwellen von Rand und Mitte eines Einzelspaltes, während  $\varphi$  die Interferenz von äquivalenten Teilstrahlen benachbarter Spalte ausdrückt. Die vom Beugungswinkel abhängige Intensi-

tätsverteilung ist also das Produkt aus einfallender Intensität  $I_0$ , der Form- oder Spaltfunktion  $F^2$  und der Gitterfunktion  $G^2$ . Die Winkellagen der Maxima für eine gegebene Wellenlänge ergeben sich aus der genaueren Untersuchung der Gitterfunktion:

$$G^2 = \frac{\sin^2 N\varphi}{\sin^2 \varphi}$$

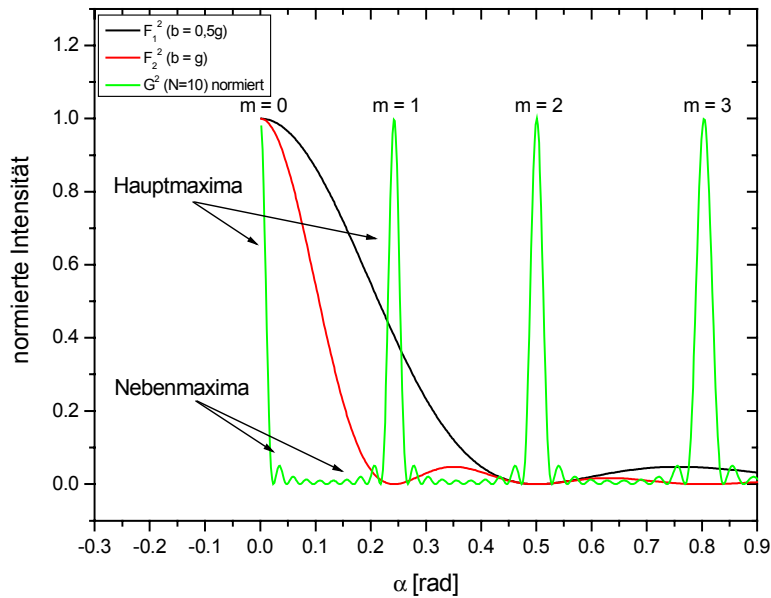
Der Zähler dieser Funktion oszilliert mit N-facher Frequenz des Nenners. So genannte Hauptmaxima mit dem Funktionswert  $N^2$  sind nur bei ganzzahligen Vielfachen der Zahl  $\pi$  im Argument beider Sinus-Funktionen erreicht  $\Rightarrow \varphi = m\pi$  ( $m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$ ). Dies führt zur Gittergleichung (Gleichung A-1) bei senkrechtem Einfall des Lichtes ( $\alpha_e = 0$ ). Nebenmaxima ergeben sich für Nullstellen der Ableitung von G:  $\sin((N-1)\varphi) = 0$ , Beugungsminima errechnen sich aus den Nullstellen des Zählers:  $\sin(N\varphi) = 0$  jeweils mit  $m\pi < \varphi < (m+1)\pi$ . Daraus sind folgende Gleichungen zu ermitteln:

**Gleichung A-5: Nebenmaxima und Minima der Gitterbeugung**

$$\sin \alpha_{N \max} = \left( m + \frac{2n+1}{2N} \right) \frac{\lambda}{g} \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} m = 0, 1, 2, \dots \\ n = 1, 2, \dots N-2 \end{array}$$

$$\sin \alpha_{\min} = \left( m + \frac{n}{N} \right) \frac{\lambda}{g} \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} m = 0, 1, 2, \dots \\ n = 1, 2, \dots N-1 \end{array} ,$$

damit existieren zwischen zwei Hauptmaxima (= benachbarte Beugungsordnungen)  $(N - 1)$  Minima und  $(N - 2)$  Nebenmaxima. Die alleinige Diskussion der Gitterfunktion ergäbe ein Beugungsbild in dem alle Beugungsordnungen dieselbe Intensität hätten. Erst durch die Multiplikation mit der Spaltfunktion ergibt sich die bekannte Tatsache, dass die Intensität höherer Beugungsordnungen stark abnimmt (s. auch weiter unten im Text: Blaze-Winkel). In Abhängigkeit der Funktionsparameter können Minima der Spaltfunktion mit Maxima der Gitterfunktion zusammenfallen, die dann unterdrückt werden (s. Abbildung A-4).



**Abbildung A-4:** Überlagerung von Spalt- und Gitterfunktion; schwarz: Spaltfunktion  $F^2$  für  $b = g/2$ ; rot:  $F^2$  für  $b = g$ ; grün: normierte Gitterfunktion  $G^2$  mit  $g = 833 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 200 \text{ nm}$ ,  $N = 10$ ; Winkelbereich  $\alpha \sim 0^\circ \dots 52^\circ$ .

Das Wellenlängen-Auflösungsvermögen eines Gitters kann nach dem Rayleigh-Kriterium berechnet werden. Dies besagt, dass die nächstmögliche, also noch unterscheidbare Wellenlänge ( $\lambda + \Delta\lambda$ ) zu einer gegebenen Wellenlänge  $\lambda$  dann auflösbar ist, wenn  $\lambda + \Delta\lambda$  gerade im ersten Beugungsminimum ( $n = 1$ ) der betrachteten Ordnung von  $\lambda$  zu liegen kommt. Nach Gleichung A-1 (f.  $\alpha_e = 0$ ) und Gleichung A-5 folgt damit:

**Gleichung A-6:** zur Erfüllung des Rayleigh-Kriteriums

$$g \sin \alpha = m(\lambda + \Delta\lambda)$$

$$g \sin \alpha_{\min} = \left(m + \frac{1}{N}\right)\lambda$$

Da für die Erfüllung des Rayleigh-Kriteriums  $\alpha = \alpha_{\min}$  gilt, folgt für das Auflösungsvermögen  $A$  eines Gitters:

**Gleichung A-7:** Auflösungsvermögen eines Gitters

$$A = \frac{\lambda}{\Delta\lambda_{\min}} = mN = m \frac{B}{g} = \frac{B \sin \alpha_m}{\lambda}$$

$A$  hängt demnach nur von der betrachteten Beugungsordnung und der absoluten Strichanzahl ab. Dies ist der Beweis, dass bei der bestmöglichen Lichtstrahl-Justierung das Gitter voll aus-

geleuchtet werden muss (s. o.). Mit  $\Delta\lambda_{\min} = \lambda/A$  und  $A$  als konstanter Parameter des Gitters ist das auflösbare Wellenlängen-Intervall  $\Delta\lambda$  abhängig von der jeweilig betrachteten Wellenlänge.

Diese Ergebnisse beschreiben die theoretisch erreichbare Grenze eines Gitters. In der Realität bekommen Abweichungen Gewicht. So sind z. B. die auf das Gitter treffenden Strahlen nicht perfekt parallelisiert ( $\Rightarrow \alpha_{e/m} = \alpha_{e/m,0} \pm \Delta\alpha'$ ), da das im Fokus des Abbildungsspiegels befindliche Objekt – das Bild des Lichtplasmas – eine endliche Ausdehnung hat. Diese ist sogar größer als die Breite des Eintrittsspalt, so dass dieser die begrenzende Apertur bildet. Nach Beugung eines endlich großen Objektes ist dessen Abbildung auf den Austrittsspalt *bei jeder* Wellenlänge genauso groß wie das ursprüngliche Plasmabild (aufgrund der symmetrischen Anordnung des Monochromators) am Eintrittsspalt. Ebenso bestimmt die Breite des Austrittsspalt die Bandbreite des austretenden Lichtes. Um den Effekt beschreiben zu können, muss die lineare Dispersion  $D_L$  des gewählten Gitters in der Brennebene (= Austrittsspaltenebene) bekannt sein. Diese ist gegeben mit:

**Gleichung A-8: Gitterdispersion**

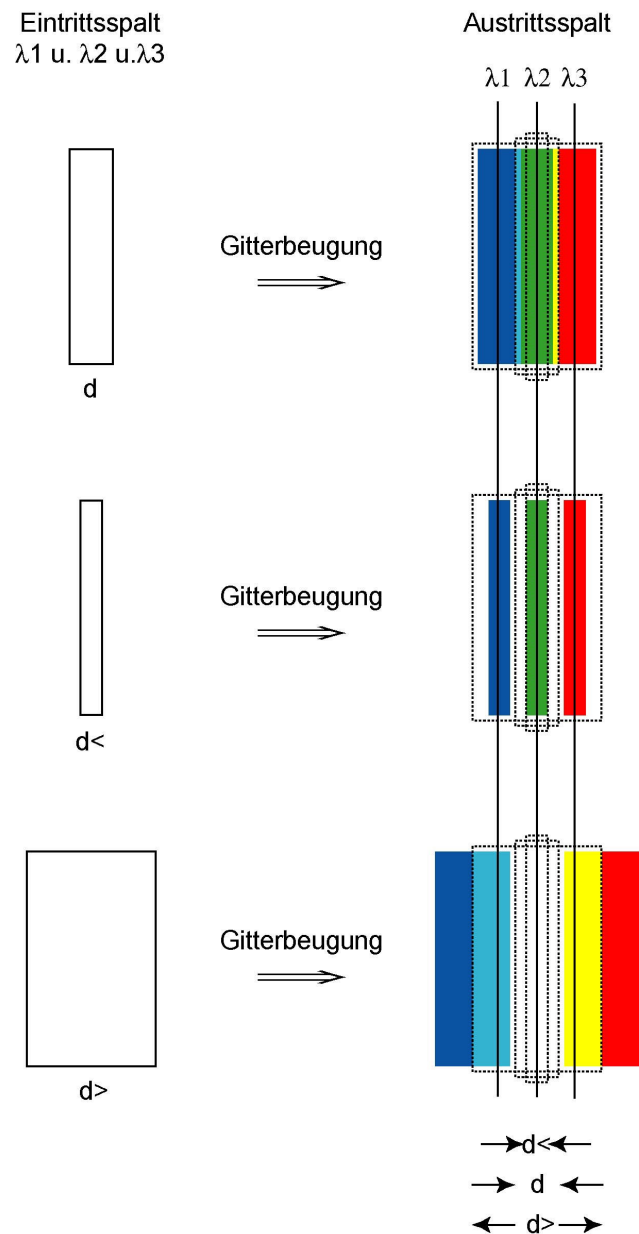
$$D_W \equiv \frac{d\alpha_m}{d\lambda}$$

$$D_W = \frac{m}{g \cos \alpha_m}$$

$$D_L = \frac{dx}{d\lambda} = f \frac{d\alpha_m}{d\lambda} = f D_W \quad ,$$

wobei  $D_W$  die Winkeldispersion des Gitters und  $f$  die Brennweite des abbildenden Instruments (Linse, Konkavspiegel).

Die Näherung  $dx = f d\alpha$  ist hilfreich für die Bestimmung der linearen Dispersion, allerdings unzureichend um über Integration von  $D_L$  auf die Funktion  $x(\lambda)$  schließen zu können. Die sich daraus ergebende Position von Wellenlängen entlang der x-Koordinate (senkrecht zur Spaltachse, parallel entspricht y) trifft nur für das jeweilige Zentrum des Beugungsbildes einer bestimmten Wellenlänge zu. Bei korrekter Bestimmung von  $x(\lambda)$  kann ebenfalls die Umkehrfunktion  $\lambda(x)$  gewonnen werden. Durch Integration von  $\lambda(x)$  über die eingestellte Spaltbreite kann auf das Wellenlängen-Intervall (Bandbreite) derjenigen Bildzentren, die durch den Austrittsspalt gehen, geschlossen werden. Zusätzlich werden am Randbereich noch Wellenlängen durchgelassen deren Zentrum des Beugungsbildes bereits außerhalb des Spaltes liegt (s. Abbildung A-5).



**Abbildung A-5:** zur Verdeutlichung der transmittierten Bandbreite – Eintrittsspalte unterschiedlicher Breite ( $d$ ,  $d <$ ,  $d >$ ) sorgen für entsprechend verbreiterte Beugungsbilder in  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  u.  $\lambda_3$ ; die Wahl der Austrittsspaltbreite bestimmt das „Integrationsfenster“

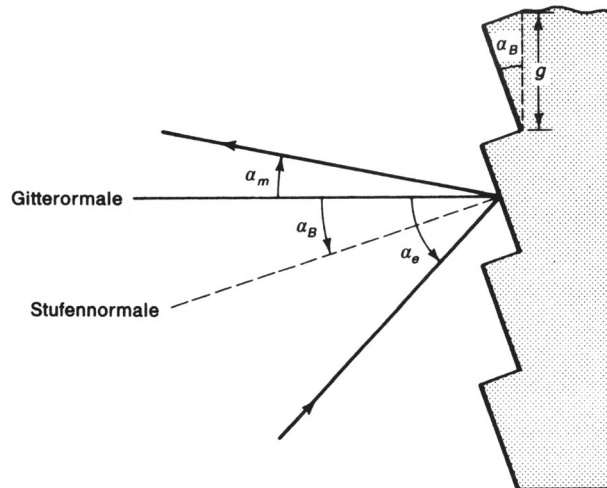
Eine sinnvolle Abschätzung für die tatsächlich transmittierte Bandbreite  $B$  ergibt sich mit:

$$B = d_{AS} \cdot D_L^{-1} ,$$

also mit dem Produkt aus der Breite des Austrittsspalt  $d_{AS}$  und der reziproken linearen Dispersion des Gitters.

Alle obigen Überlegungen in Gleichung A-4 bis Gleichung A-8 gelten für Transmissionsgitter und senkrechten Lichteinfall. Um die realen Eigenschaften eines Monochromators in Czerny-

Turner-Geometrie bestimmen zu können, müssen alle genannten Gleichungen entsprechend schrägem Lichteinfall ( $\alpha_e \neq 0$ ) und der Berücksichtigung des Reflexionsgitters modifiziert werden.



**Abbildung A-6:** Oberflächenprofil eines Reflexionsgitters mit Blaze-Technik

Die durch den Monochromator transmittierte Intensität hängt außerdem von der Wahl des richtigen Gitters und der speziellen Gittergeometrie ab. Bei einem Reflexionsgitter mit geritzten Linien liegt der größte Intensitätsanteil im Weißlicht der nullten Ordnung ( $\beta = 0$ ; s. Gleichung A-4), also in demjenigen Winkelbereich hinter dem Gitter, der der direkten Reflexion an der Gitteroberfläche entspricht. Dies ändert sich durch die Blaze-Technik, bei der die Gittermodulation in einem Sägezahnprofil auf der Oberfläche des Gitters besteht. Durch die Reflexion an diesen „Mikrostufen“ ändert sich der Winkelbereich größter Intensität hinter dem Gitter (s. Abbildung A-6), d.h.  $\beta$  stimmt bei geeigneter Wahl des Stufenwinkels  $\alpha_b$  mit der Richtung des gebeugten Strahls ( $\alpha_m$ ) überein. Diese bewirkt also eine Verschiebung des Maximums der Spaltfunktion zu  $\alpha_m(\lambda_b)$  (s. Abbildung A-4). Aus der Gitterkonstanten  $g$  der Stufenanordnung und dem Stufenwinkel ergibt sich eine bestimmte Wellenlänge  $\lambda_b$  größter Effizienz. Diese wird mit der Blaze-Winkel-Bedingung ermittelt (Gleichung A-9).

**Gleichung A-9: Blaze-Winkel-Bedingung**

$$m_B \lambda_B = -g [\sin \alpha_e + \sin(2\alpha_B - \alpha_e)]$$

Die im Anregungsmonochromator eingesetzten Gitter sind in Tabelle A-1 dargestellt.

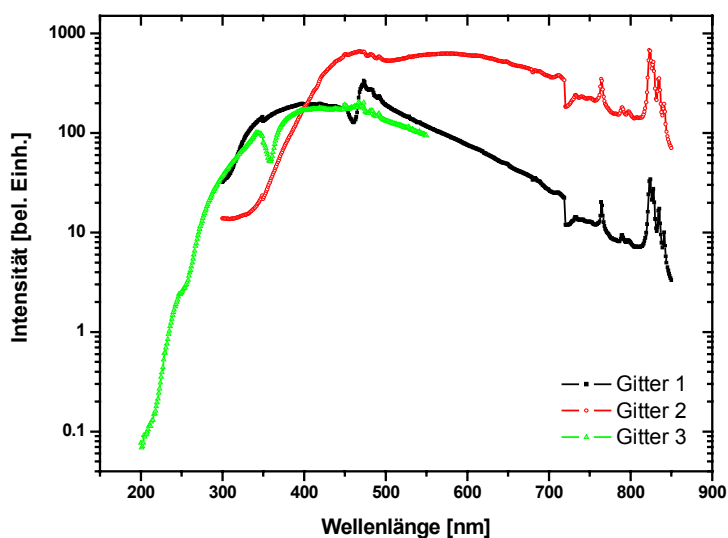
**Tabelle A-1:** Gitter im Anregungsmonochromator

Gitternummer	Liniendichte [l/mm]	Gitterkonstante [nm]	Blaze-Wellenlänge [nm]
1	1800	556	250
2	1200	833	1600
3	2400	417	240

Je kleiner die Gitterkonstanten sind desto größer ist die entsprechende Winkeldispersion. Ein stark gedrehtes Gitter erfährt eine Überstrahlung und damit ergibt sich eine geringere ausgekoppelte Intensität. Auch dies schränkt den Einsatzbereich der jeweiligen Gitter ein.

Spiegel- und Gitterreflektionen können zu einer Beeinflussung der Lichtpolarisation führen. So bilden sich unter bestimmten Voraussetzungen stehende Wellen zwischen Eintrittsspalt und Gitter aus. Das hat in der Regel einen immensen Einfluss auf die Intensität der betroffenen Wellenlänge. Solche „anormalen“ Intensitätsverläufe heißen „Woodsche Anomalien“ und werden einem späteren Abschnitt untersucht (s. Kapitel A.2.3.2).

Das Signal eines Detektors (hier: Photomultiplier), der das Licht hinter dem Gerät misst, setzt sich aus der ursprünglichen Lichtintensität, der Gittereffizienz und der Empfindlichkeit des Detektors zusammen. Das Ergebnis ist in Abbildung A-7 zu sehen.



**Abbildung A-7:** Mit unterschiedlichen Gittern aufgenommene Spektren der Xenon-Bogenlampe

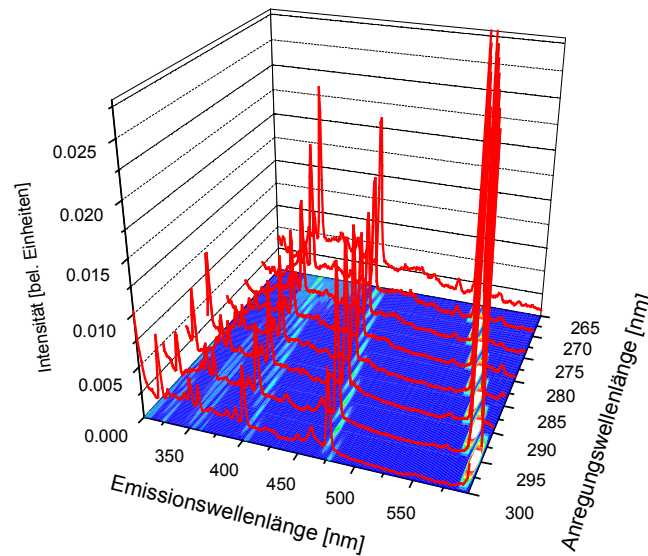
Die Lichtintensität ist maximal für die Xenon-Linien im Bereich von 480 nm. Im fernerem UV-Bereich sinkt die Intensität um zwei (250 nm) respektive um drei (200 nm) Größenordnungen. Die aufgenommenen Spektren der drei verschiedenen Gitter zeigen wie erwartet lokal starke Abweichungen, was zum Teil an den Woodschen Anomalien liegt, die später noch erläutert werden.

Das aus dem Monochromator fallende Licht muss durch Linsen, Depolarisatoren, Polarisatoren oder  $\lambda/2$ - und  $\lambda/4$ -Platten an die experimentellen Anforderungen angepasst werden.

Abschließend muss eine Einschränkung der Nutzbarkeit von Gitter 1 aufgeführt werden. Abbildung A-8 zeigt eine Reihe von Emissionsspektren einer Probe mit schwacher Fluoreszenz. Jedes Spektrum charakterisiert sich durch das Auftreten von scharfen Emissionspeaks, die eine lineare Verschiebung ihrer Lage durch Variation der Anregungswellenlänge erfahren. Ausgehend von dem Wissen der tatsächlichen Form des Emissionsspektrums der organischen Substanz (breite Bande) muss geschlussfolgert werden, dass sich zwischen Gitter 1 und dem Eintrittspalt stehende Wellen ausbilden. Neben der eingestellten Wellenlänge werden noch weitere diskrete Wellenlängen aus dem Monochromator gestreut. Dies gilt zumindest sicher für den Wellenlängenbereich zwischen 200 und 300 nm. Rückreflektionen an „Blaze-



Mikrostufen“ im Falle eines falsch eingebauten (um  $180^\circ$  gedrehten) Gitters könnten die Ursache der entstandenen stehenden Wellen sein.



**Abbildung A-8:** Auftreten von Streupeakserien, die sich in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge verschieben; Farbverteilung auf der Bodenfläche des Graphen indiziert Intensitätsverlauf (blau = geringe Intensität; rot = hohe Intensität)

### A.2.3 Optische Komponenten im Anregungsstrahlengang

#### A.2.3.1 Linsen

Da im beschriebenen Aufbau keine Zerstreulinsen zum Einsatz kommen, sind hier einige Eigenschaften von Sammellinsen zusammengestellt.

Linsen haben aufgrund ihrer Form und des Brechungsindex ihres Materials die Eigenschaft die Ausbreitungsrichtung von Lichtstrahlen zu verändern. An jeder Grenzfläche Umgebung || Material findet eine Brechung des Lichtwegs gemäß des Brechungsgesetzes der geometrischen Optik statt:

**Gleichung A-10: Snelliussches Brechungsgesetz**

$$n \sin \varepsilon = n' \sin \varepsilon'$$

für *paraxiale Optik* :  $n\varepsilon = n'\varepsilon'$

Durch die gegensätzliche Krümmung beider Oberflächen einer Linse verstärkt sich die Ablenkung eines durchtretenden Lichtstrahls. Ein Objekt, das sich axial auf einer Seite der Linse befindet, sendet Strahlen unterschiedlicher Richtung durch die Linse. Die Betrachtung des räumlichen Verlaufs aller dieser Strahlen führt zu den Linsengesetzen. Danach entsteht ein Bild des Objektes auf der anderen Seite der Linse. Entfernung und Größe des Bildes richten sich neben den spezifischen Linseneigenschaften (Oberflächenkrümmung, Material) nach Entfernung und Größe des ursprünglichen Objektes. Ist die Entfernung zu klein entsteht kein Bild; das Strahlenbündel divergiert. Die Grenzentfernung, die nach Transmission durch die Linse zu einem achsenparallelen Lichtbündel führt, ist die Brennweite  $f'$  einer Linse.

**Gleichung A-11: a) Abbildungsgleichung; b) Abbildungsmaßstab  $\beta'$**

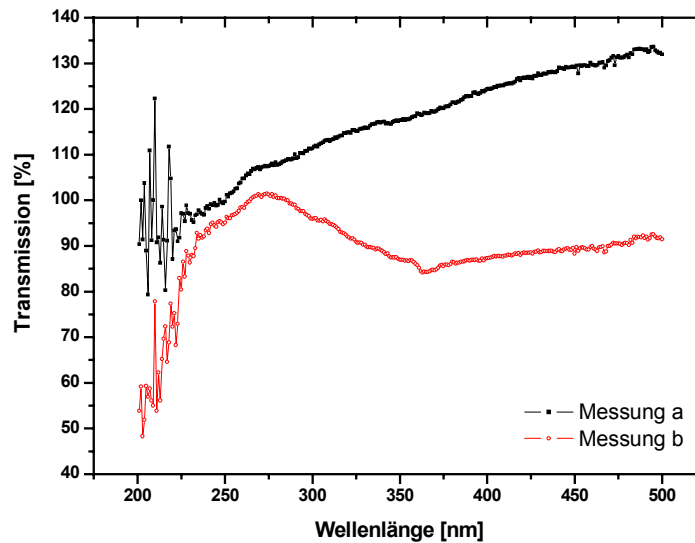
$$a) \quad \frac{1}{a'} - \frac{1}{a} = \frac{1}{f'}$$

$$b) \quad \beta' = \frac{y'}{y} = \frac{a'}{a}$$

hierbei ist  $a$  die Entfernung des Objektes,  $a'$  die Entfernung des Bildes von der Linsenhauptebene.  $y$  und  $y'$  sind die Ausdehnungen von Objekt und Bild;  $\beta'$  ist der Vergrößerungsfaktor.

Da für den Einsatz von polarisationsverändernden Komponenten ein geringer Einfallswinkel notwendig ist, muss die erste Linse nach dem Monochromator den Austrittsspalt im Brennpunkt haben. Dass der Strahl trotzdem divergiert liegt an Linsenfehlern und den Begrenzungen der geometrischen Optik:

- Der Lichtstrahl kann nicht als achsennah bezeichnet werden  $\Rightarrow$  keine paraxiale Optik  $\Rightarrow$  *sphärische Aberration*
- Das Material zeigt für unterschiedliche Wellenlängen verschiedene Brechungsindizes (steigend mit sinkender Wellenlänge)  $\Rightarrow$  *chromatische Abberation*
- Das Strahlenbündel geht von einem Objekt endlicher Ausdehnung aus



**Abbildung A-9:** gemessene Transmissionskurve einer Linse aus künstlichem UV-Quarz

Die Variation des Brechungsindexes mit der Wellenlänge führt zu einer Veränderung des Reflexionsgrades an den Linsenoberflächen. Dies hat Einfluss auf die Transmission der Linse (s. Abschnitt A.2.3.6).

Alle Linsen im Aufbau (Firma Melles Griot) bestehen aus künstlichem UV-Quarz (Synthetic Fused Silica), um eine Transmission bis in den fernen UV-Bereich ( $\sim 200$  nm) zu gewährleisten. In Abbildung A-9 sind gemessene Transmissionskurven einer Linse für den Bereich von 200 bis 500 nm dargestellt. Die stark voneinander abweichende Erscheinung der beiden Transmissionspektren liegt an den Aufnahmebedingungen von Referenz- und Transmissionsmessung. Die Referenzmessung bestimmt den Intensitätsverlauf der Lampe ohne Linse (s. Abbildung A-7)  $\Leftrightarrow$  divergenter Strahl, hinter Monochromator; die Transmissionsmessung nimmt die Intensität nach Durchquerung der Linse auf  $\Leftrightarrow$  fokussiertes Bild im Detektor (entspricht höherer Lichtdichte). Dies ist ebenfalls die Begründung für (nicht realistische) Werte von über 100 %. Allerdings kann doch mit Sicherheit geschlossen werden, dass bis zu 230 nm keine nennenswerte Abschwächung des Lichtstrahls stattgefunden hat. Unterhalb dieser Grenze ist die absolut gemessene Intensität zu schwach, um gesicherte Aussagen machen zu können, was sich in starkem Rauschen bemerkbar macht.

Die im Aufbau verwendeten Linsen sind alle aus demselben Material („UV grade synthetic fused silica – UVGSFS), haben allerdings verschiedene Brennweiten. In Tabelle A-2 sind die verwendeten Linsen aufgelistet.

**Tabelle A-2: Übersicht über die im Aufbau verwendeten Linsen**

Linsennummer	Brennweite f [mm]	Position / Wirkung
1	75	Hinter Anregungsmonochromator / (quasi-) parallelisiert Lichtbündel zur Verwendung von Polarisatoren u. ä.
2	100	Vor Kryostat / bildet Austrittsspalt d. Anregungsmonochromator auf Probe ab
3	100	Hinter Kryostat / parallelisiert Lichtbündel wieder zur Verwendung von Polarisatoren u. ä.
4	100	Vor Transmissionsphotomultiplier / bündelt Licht in Detektionsfenster
5	100	Vor Referenzphotomultiplier / bündelt aus Anregungsstrahlengang ausgekoppeltes Licht in Detektionsfenster
6	150	Seitlich schräg versetzt von Kryostat / parallelisiert Emission vom Probenort
7	100	Vor Emissionsmonochromator / bündelt Emission mit F-Zahl 4 in Monochromator

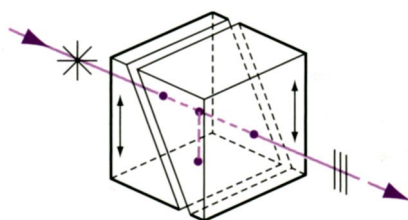
### A.2.3.2 Linearpolarisatoren und Doppelbrechung

Um linear polarisiertes Licht zu erzeugen existieren mannigfache Möglichkeiten:

- Dichroismus – selektive Absorption einer bestimmten Polarisationsrichtung
- Reflexion an dielektrischen Oberflächen (s. Abschnitt A.2.3.6)
- Rayleigh-Streuung
- Doppelbrechung

Da das Funktionsprinzip der eingesetzten Polarisatoren auf Doppelbrechung beruht, soll diese Erscheinung, sowie die spezielle Architektur dieser Komponenten beschrieben werden. Die Ursache für Doppelbrechung einer Substanz liegt in der Anisotropie der Brechzahl des Mediums. In der Kristallstruktur existiert eine ausgezeichnete Achse größter Symmetrie. Bei der Durchquerung von Licht durch ein solches Medium ist die Polarisationsrichtung des E-Feld-Vektors von großer Bedeutung. Diejenige Komponente des elektrischen Feldes senkrecht zu

optischen Achse ( $E_{\perp}$ ) erfährt eine andere Brechzahl ( $\Rightarrow n_o$ ), als die in der Ebene von Lichtstrahl und optischer Achse liegende Komponente ( $E_{\parallel} \Rightarrow n_{ao}$ ). Bei Einfall unter einem endlichen Winkel zu optischen Achse führt dies sogar zur räumlichen Aufspaltung beider Komponenten. Hinter dem Objekt sind dann der ordentliche Strahl (Index  $o$ , kein Versatz) und der außerordentliche Strahl (Index  $ao$ , räumlicher Versatz) getrennt beobachtbar. Parallel zur optischen Achse einfallendes Licht erfährt keine Veränderung. Für senkrechten Einfall bewirkt die Anisotropie in der Brechzahl einen Gangunterschied der parallelen/senkrechten Teilwellen – der Polarisationszustand des austretenden unterscheidet sich von dem des einfallenden Lichtes.

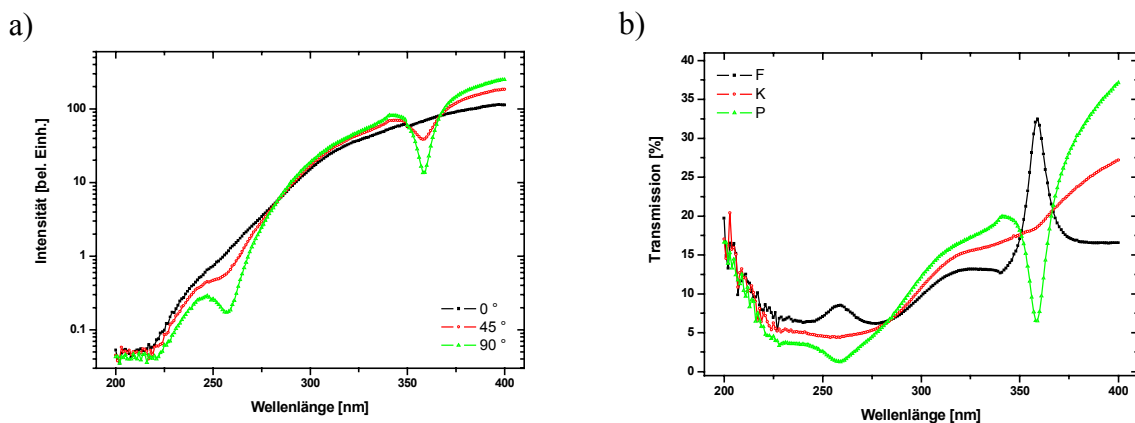


**Abbildung A-10:** Anordnung und Wirkung der Prismen im Glan-Taylor-Polarisator

Die eingesetzten so genannten Glan-Taylor-Polarisatoren der Firma Coherent nutzen die doppelbrechende Eigenschaft von Kalkspat durch eine besondere Architektur aus, um linear polarisiertes Licht zu erzeugen. Zwei Kalkspat-Prismen sind mit einer äußeren Halterung so zusammengesetzt, dass sich insgesamt ein kubisches Objekt ergibt (s. Abbildung A-10). Ein dünner Luftspalt bildet die innere Verbindungsfläche und verbindet zwei gegenüberliegende Kanten des Quaders. Die optischen Achsen beider Prismen sind parallel ausgerichtet und zeigen senkrecht zur derjenigen Oberfläche, durch die das Licht einfällt. Ordentlicher und außerordentlicher Strahl spalten sich bei Transmission durch das erste Prisma nicht auf sondern erfahren lediglich eine Phasenverschiebung. Am Luftspalt wird der außerordentliche Strahl gebrochen, dringt unter erneuter Brechung in das zweite Prisma ein (geringer räumlicher Versatz) und kann nach Durchquerung den Polarisator verlassen. Der ordentliche Strahl wird an der Kalkspat || Luft Grenzfläche aufgrund des höheren Brechungsindex (Kalkspat ist negativ doppelbrechend:  $n_{ao}$  (Na-D Licht) = 1,4864 <  $n_o$  (Na-D Licht) = 1,6584) und eines passenden Neigewinkels der Grenzfläche totalreflektiert und von der geschwärzten äußeren Halterung absorbiert. Dabei muss der Luftspalt genügend breit sein, um optisches Tunneln (durch evaneszentes Feld) zu vermeiden. Da ordentlicher und außerordentlicher Strahl zueinander

senkrechte Polarisationen aufweisen ist das aus dem Glan-Taylor-Polarisator fallende Licht mit sehr hoher Effizienz ( $> 99,999\%$ ) linear polarisiert.

Der Linearpolarisator bietet nicht nur die Möglichkeit linear polarisiertes Licht zu erzeugen, sondern kann auch zur Untersuchung des Polarisationszustandes des einfallenden Lichtes genutzt werden. Damit ist es möglich den Einfluss der Gitter im Anregungsmonochromator auf die Lichtpolarisation zu bestimmen (Abbildung A-11, Abbildung A-12).



**Abbildung A-11:** a) Verlauf von Intensität und b) Transmission hinter einem Polarisator mit verschiedenen Orientierungen der optischen Achse relativ zur  $y$ -Richtung (Monochromatorspaltachse)

Im linken Teil von Abbildung A-11 ist der spektrale Verlauf der Intensität im Bereich zwischen 200 und 400 nm bei verschiedenen Polarisatorstellungen nach Dispersion durch Gitter 3 im Anregungsmonochromator dargestellt. Mit einer Verkippung von  $45^\circ$  der optischen Achse relativ zur  $y$ -Achse des Aufbaus wird erwartungsgemäß das ohne Polarisator gemessene Spektrum (s. Abbildung A-7) widergespiegelt. Deutlich sichtbar ist die polarisierende Wirkung des Gitters auf s-polarisierte ( $\hat{E}$ -Vektor parallel zur  $xz$ -Ebene – entspr. Tischebene und damit senkrecht zu Gitterlinien) Komponente des Lichtes. Diese wird in bestimmten Bereichen (unterhalb von 283 nm, zwischen 351 und 367 nm) geschwächt und in anderen Intervallen (zwischen 283 und 351 nm, oberhalb von 367 nm) verstärkt. Die p-polarisierte Komponente ( $\hat{E}$ -Vektor senkrecht zur  $xz$ -Ebene, parallel zur  $yz$ -Ebene und damit parallel zu Gitterlinien) erfährt keine Verstärkung oder Schwächung – sie zeigt einen für Xenon-Bogenlampen in diesem Bereich typischen monoton ansteigenden Intensitätsverlauf. Die korrespondierenden Transmissionsspektren stellen eine etwas andere Charakteristik dar: der p-Anteil des

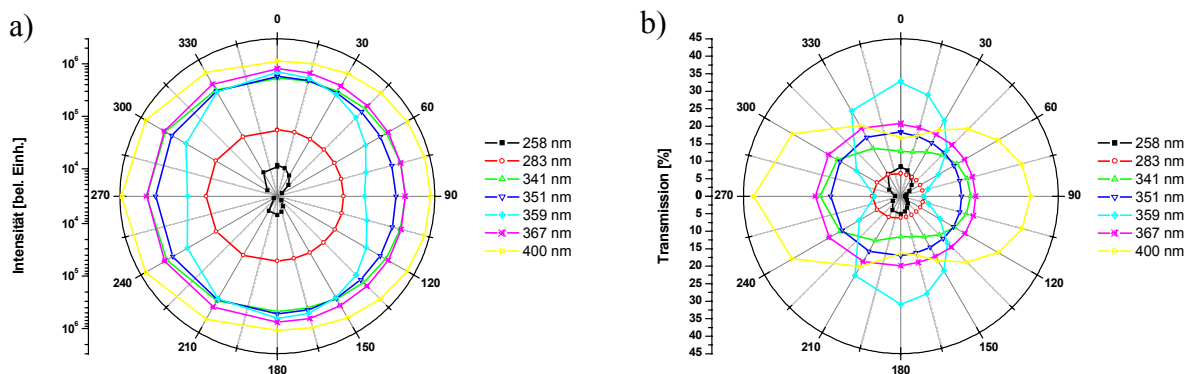
Lichtes wird beispielsweise zwischen 351 und 367 nm scheinbar verstärkt. Diese stark unterschiedliche Erscheinung liegt in der Natur der Aufnahme von Transmissionskurven.

Als Transmission ist derjenige Bruchteil des Lichtes definiert, der das vermessene Objekt durchqueren kann. Dazu ist die Kenntnis der auftretenden Intensität notwendig, d.h. eine Aufnahme des Intensitätsverlaufes ohne den entsprechenden Gegenstand ist als Referenzkurve muss als erstes geschehen.

**Gleichung A-12:** Transmission eines Polarisators bei verschiedenen Neigungswinkeln  $\varphi$  der optischen Achse

$$T \equiv \frac{I_T}{I_0} = \begin{matrix} i) & \frac{I_p}{I_s + I_p} & \text{für} & \varphi = 0^\circ \\ ii) & \frac{1}{2}\sqrt{2} \frac{I_s + I_p}{I_s + I_p} = \frac{1}{2}\sqrt{2} & \text{für} & \varphi = 45^\circ \\ iii) & \frac{I_s}{I_s + I_p} & \text{für} & \varphi = 90^\circ \end{matrix}$$

Da bei der Aufnahme der Referenzlinie bereits die Intensitätsverhältnisse aller Polarisationskomponenten mit aufgezeichnet werden, erscheint die tatsächlich auftretende Reduktion der s-Polarisation als teilweise Erhöhung der p-Polarisation. Um die Relation zwischen beiden Polarisationskomponenten sichtbar zu machen, eignet sich die Auftragung der Transmissionswerte besser als diejenige der Intensität. In Abbildung A-12 sind die Polarisationsverhältnisse für ausgewählte Wellenlängen über den gesamten Winkelbereich in Polardiagrammen dargestellt.



**Abbildung A-12:** Polardiagramme der Intensitäts- und Transmissionsverteilung bei verschiedenen Wellenlängen (beachte logarithmische Intensitäts- bzw. lineare Transmissionsdarstellung)

Aus den Achsenverhältnissen der Kurven im Polardiagramm kann das Verhältnis zwischen s- und p-polarisierter Komponente ermittelt werden.

**Tabelle A-3:** *s:p Polarisationsverhältnis bei ausgewählten Wellenlängen*

Wellenlänge [nm]	Verhältnis $I_s/I_p$
258	0,220
283	1,156
341	1,756
351	1,058
359	0,219
367	1,125
400	2,389

Ursache für den Einfluss des Gitters auf die Polarisation des gebeugten Lichtes sind die bei allen Reflektionsgittern auftretenden Woodschen Anomalien. Bei bestimmten Wellenlängen kann eine hohe Beugungsordnung einen Beugungswinkel von  $> 90^\circ$  einnehmen. Da bei einem Reflektionsgitter dieser Winkelbereich verboten ist, koppelt die Intensität dieser Beugungsordnung an die Intensität niederer Ordnungen. Dies kann sowohl zu einer Erhöhung, wie zu einer Erniedrigung der Intensität der betroffenen Beugungsordnungen führen. Dieser Effekt tritt allerdings – in Übereinstimmung zu obigen Messergebnissen – nur für s-polarisiertes Licht auf.

Die Diskussion der polarisationsbeeinflussenden Eigenschaften von Reflektionsgittern wurden nur für das Beispiel von Gitter 3 durchgeführt. Äquivalentes gilt selbstverständlich für die Gitter 1 und 2. In Tabelle A-4 sind die Lagen aller Woodschen Anomalien aufgeführt.

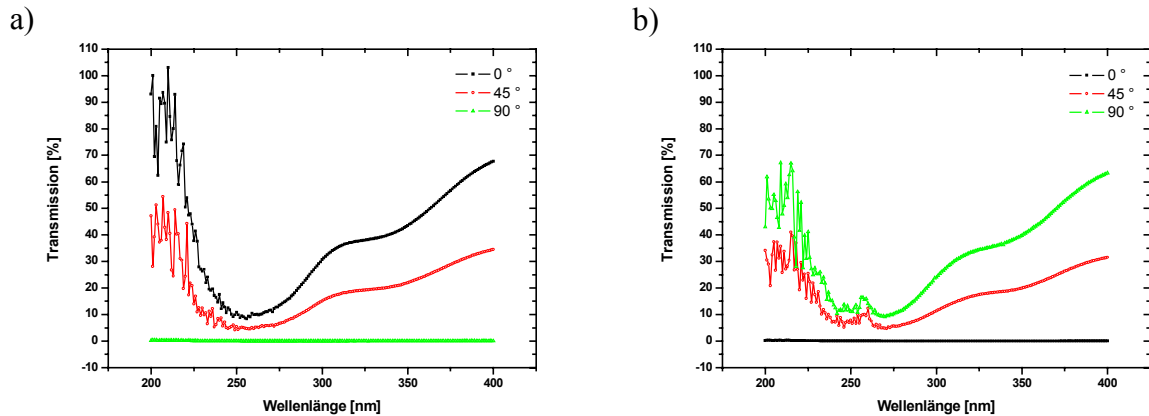
**Tabelle A-4:** *Positionen der Woodschen Anomalien für die drei Anregungsgitter*

Gitternummer	Lage d. Woodschen Anomalien [nm]
1	461
2	507
3	258 und 351

Um die Arbeitsweise und den Wirkungsbereich der angeschafften Polarisatoren zu untersuchen, müssen Transmissionsmessung einer Anordnung aus zwei hintereinander positionierten

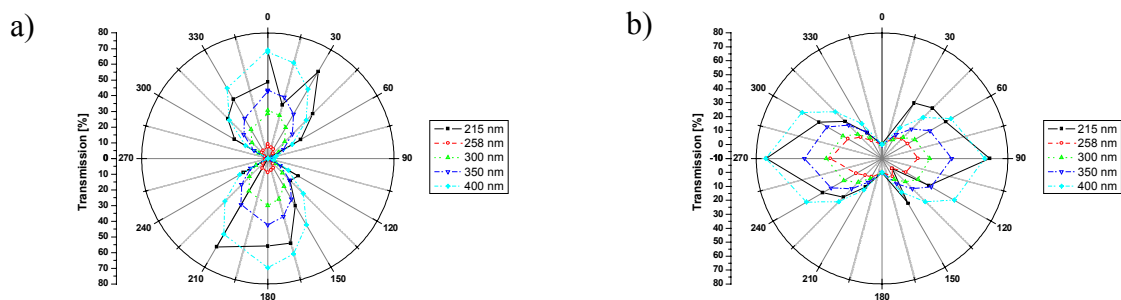


Polarisatoren aufgenommen werden. Hierbei dient der erste „Referenzpolarisator“ (P1) der Ausblendung von Gitterfehlern und wird während der Messreihe nicht verdreht. Die Transmission des zweiten Polarisators (P2) kann dann bei unterschiedlichen Orientierungen der optischen Achse aufgenommen werden.



**Abbildung A-13:** Polarisatortransmission bei drei verschiedenen Ausrichtungen der optischen Achse von P2 - a) optische Achse P1:  $0^\circ$  ( $\Leftrightarrow$  p-Polarisation); b) optische Achse P1:  $90^\circ$  ( $\Leftrightarrow$  s-Polarisation)

In Abbildung A-13 sind derartige Messungen für zwei extremale Anordnungen des Referenzpolarisator gezeigt. Im Wesentlichen stellt sich das erwartete Bild ein: Verlauf der Transmission ist unabhängig von der Orientierung der optischen Achse von P1. Einzig ein kleines Maximum bei 258 nm indiziert noch immer den Einfluss der Woodschen Anomalien.

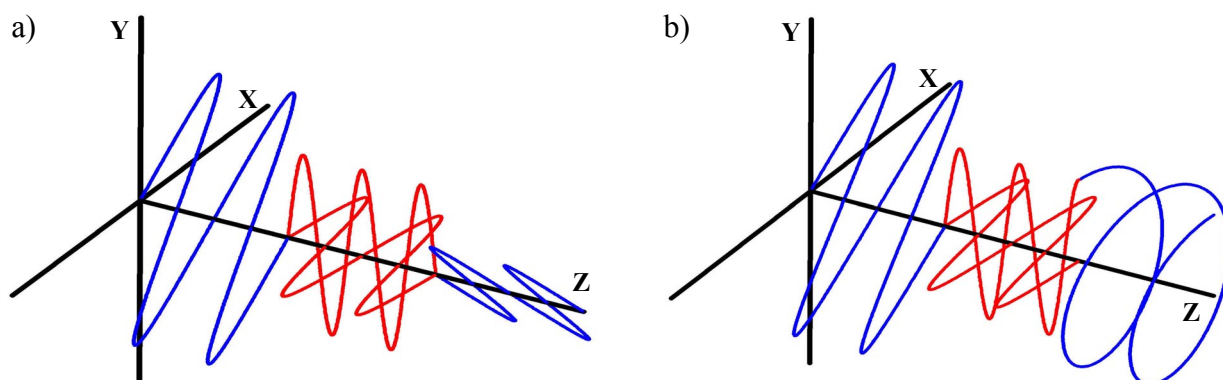


**Abbildung A-14:** Polardarstellung der Transmission von P2 für ausgewählte Wellenlängen; a) optische Achse v. P1:  $0^\circ$ ; b) optische Achse v. P2:  $90^\circ$

Trotzdem die Spektren im Wellenlängenbereich unter 250 nm ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweisen, ist mit Abbildung A-14 eindeutig nachweisbar, dass die Polarisatoren auch in diesem Bereich sehr effizient funktionieren.

### A.2.3.3 $\lambda/2$ - und $\lambda/4$ -Platten

Doppelbrechende Materialien können nicht nur zur Erzeugung von linear polarisiertem Licht dienen, sondern auch zur Veränderung des Polarisationszustandes von bereits linear polarisiertem Licht genutzt werden. Licht das senkrecht zur optischen Achse eines doppelbrechenden Materials einfällt, spaltet in die getrennt zu betrachtenden ordentlichen und außerordentlichen Strahlen auf, jedoch ohne dass eine räumliche Trennung der beiden Komponenten auftritt. Die verschiedenen Brechungsindizes der Teilstrahlen verursachen einen Gangunterschied und damit eine Phasenverschiebung. Daher werden derartige Bauelemente auch Verzögerungsplatten genannt. Beträgt der Gangunterschied gerade  $\lambda/2$  bzw.  $\lambda/4$  der einfallenden Wellenlänge ist die Bezeichnung schlicht  $\lambda/2$ - oder  $\lambda/4$ -Platte. Der Polarisationszustand des ausfallenden Lichtes hängt stark von der relativen Amplitude von ordentlichem und außerordentlichem Wellenzug ab.  $\lambda/2$ -Platten verursachen eine Spiegelung der Polarisations Ebene des einfallenden Strahls an der Ebene die durch optische Achse und Ausbreitungsrichtung des Lichtes gegeben ist. Durch  $\lambda/4$ -Platten kann elliptisch polarisiertes Licht erzeugt werden, mit den Spezialfällen zirkular polarisiert (Einfallspolarisationsebene bildet  $45^\circ$  - Winkel mit optischer Achse) und unverändert linear polarisiert, wenn die Polarisations Ebene parallel oder senkrecht zur optischen Achse liegt.

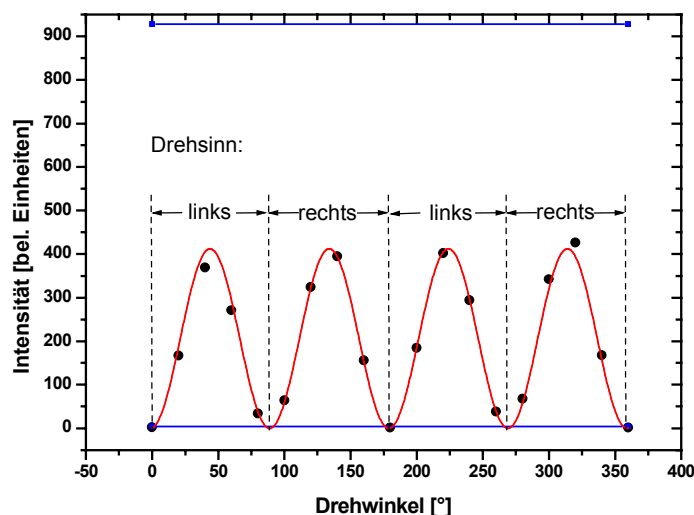


**Abbildung A-15:** Schematische Darstellung der Wirkungsweise von a)  $\lambda/2$ - und b)  $\lambda/4$ -Platten

In Abbildung A-15 wird das Prinzip von  $\lambda/2$ - und  $\lambda/4$ -Platten verdeutlicht. Rot dargestellte Wellenzüge sind die Schwingungen der  $\hat{E}$ -Feld-Vektoren von ordentlichem ( $x$ -Richtung) und außerordentlichem ( $y$ -Richtung) Strahl im Bereich des verzögernden Materials. Die optische Achse liegt in diesem Fall parallel zur  $y$ -Achse. Licht das vorher unter einem Winkel von  $45^\circ$  zur optischen Achse linear polarisiert war, ist nach Verlassen der Verzögerungsplatte unter  $-45^\circ$  linear ( $\lambda/2$ -Platte, Abbildung A-15, a)) oder links zirkular ( $\lambda/4$ -Platte, Abbildung A-15, b)) polarisiert. Der Gangunterschied der beiden Teilstrahlen ist gut zu erkennen. Das hier dargestellte Material wäre negativ doppelbrechend (wie z. B. Kalkspat), da der außerordentliche Strahl eine kleinere Wellenlänge als der ordentliche Strahl zeigt ( $n_{ao} > n_o$ )

Die für den spektroskopischen Aufbau angeschaffte  $\lambda/4$ -Platte besteht aus Glimmer, das sogar zweiachsig doppelbrechend ist. Ein Vorteil dieser Substanz ist, dass die Brechungsindizes über einen breiten Wellenlängenbereich nur wenig variieren. Der Einsatzbereich liegt zwischen 400 und 700 nm. Ein Nachteil ist, dass durch Eigenabsorption die transmittierte Intensität geschwächt wird.

Untersuchungen zur Charakterisierung der polarisationsdrehenden Eigenschaften der  $\lambda/4$ -Platte wurden von Dipl.-Chem. Arndt Reuning durchgeführt. Dafür muss die  $\lambda/4$ -Platte zwischen zwei gekreuzte Linearpolarisatoren platziert werden. Steht die optische Achse parallel oder senkrecht zur einfallenden Polarisationsrichtung, wird der Polarisationszustand durch das untersuchte Element nicht verändert. Im Fall von verlustfreier Einstellung von zirkular polarisiertem Licht sollte das detektierte Signal gerade die Hälfte der maximal möglichen Intensität (parallele Linearpolarisatoren ohne  $\lambda/4$ -Platte) betragen. Aussagen über den Drehsinn von dem erhaltenen elliptisch polarisiertem Licht lassen sich aus einer solchen Untersuchungsreihe nicht ermitteln. Zur korrekten Zuordnung des Drehsinns mussten Herstellerangaben und Standardsubstanzen mit bekanntem Zirkulardichroismus herangezogen werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung A-16 dargestellt. Unter Berücksichtigung der gemessenen Transmission von etwa 83 % im untersuchten Wellenlängenintervall stimmen die gemessenen Maximalwerte sehr gut mit den erwarteten überein: 465 (gemessen mit Transmission korrigiert), 463 (halber Intensitätswert von parallelen Linearpolarisatoren).



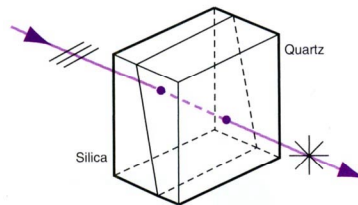
**Abbildung A-16:** schwarz - gemittelte Intensitätswerte zwischen 400 und 446 nm in Abhängigkeit des Drehwinkels der  $\lambda/4$ -Platte, die zwischen gekreuzten Linearpolarisatoren steht; rot - angepasste  $\sin^2$ -Kurve; blau - Referenzintensitäten gekreuzter (unten) resp. paralleler (oben) Polarisatoren ohne  $\lambda/4$ -Platte

Die gefundenen Händigkeiten des elliptisch polarisierten Lichtes stimmen mit der für die Beschreibung des Polarisationszustandes gültigen Konvention überein: bei Verkippung der schnellen Achse um  $+45^\circ$  im Uhrzeigersinn mit Blickrichtung entgegen Lichtausbreitungsrichtung entsteht linkszirkular polarisiertes Licht (s. auch Abbildung A-15). Sollte in einem anderen Wellenlängenbereich exakt zirkularpolarisiertes Licht benötigt werden, müssen aufgrund der leichten Variation der Brechungsindizes obige Untersuchungen für den betroffenen Bereich erneut durchgeführt werden.

#### A.2.3.4 Depolarisator

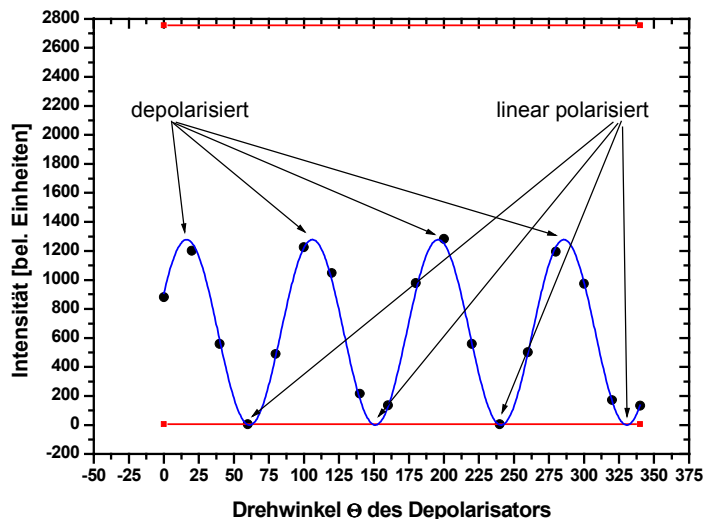
Die Möglichkeit unpolarisiertes Licht aus polarisiertem Licht mit optischen Elementen beliebiger Bauart herzustellen, besteht nicht. Um tatsächlich unpolarisiertes Licht zu generieren, müsste die Polarisationsrichtung verschiedener Wellenzüge räumlich isotrop verteilt werden. D.h. der zeitliche Maßstab, in dem die Einflussnahme stattfinden sollte, müsste im Subnanosekundenbereich liegen. Abbildung A-17 zeigt eine Anordnung mit der eine Quasidepolarisation zu erreichen ist. Sie besteht aus zwei transparenten keilförmigen Stücken, von denen das eine doppelbrechenden Charakter hat. Dadurch ist die Polarisationszustand eine Funktion der Wegstrecke durch den doppelbrechenden Keil. Ist der Lichtstrahl räumlich ausgedehnt, führt das zu unterschiedlichen Polarisationsrichtungen entlang des Strahlquerschnitts. Der Licht-

strahl in seiner Gänze betrachtet erscheint also unpolarisiert. Der minimal notwendige Strahlquerschnitt richtet sich danach nach dem Verkippungswinkel  $\gamma$  der inneren Grenzfläche der beiden Keile



**Abbildung A-17:** Schematischer Aufbau eines Keil-Depolarisators

Die Charakterisierung des Depolarisators wurde ebenfalls von Dipl.-Chem. Arndt Reuning durchgeführt. Erwartet wird ein zu den Untersuchungen der  $\lambda/4$ -Platte qualitativ ähnliches Verhalten, da die Lage der optischen Achse senkrecht oder parallel zur einfallenden Polarisationsrichtung keine depolarisierende Wirkung verursachen sollte. Das Element befindet sich wieder zwischen zwei gekreuzten Linearpolarisatoren ( $\Rightarrow$  keine Depolarisationswirkung:  $I_{\text{Det}} = 0$ ; vollständige Depolarisation:  $I_{\text{Det}} = 0,5 \cdot I_{\text{Max}}$ ).



**Abbildung A-18:** Wirkung des Depolarisators in Abhängigkeit von dem Drehwinkel der optischen Achse: schwarz – Mittelwerte des Intervalls 400 bis 500 nm; blau – angepasste  $\sin^2$ -Funktion; rot – Referenzwerte ohne Depolarisator (oben = parallele Linearpolarisatoren, unten = gekreuzt)

Aus Abbildung A-18 sind die Winkelstellungen für optimale Depolarisation ablesbar:  $16^\circ$ ,  $106^\circ$ ,  $196^\circ$  oder  $286^\circ$ . Zwei benachbarte Maxima unterscheiden sich in der Abfolge der Polarisationszustände entlang der vertikalen Strahlausdehnung, nicht jedoch in der Gesamtpolarisation (depolarisiert). Erneut liegen die Intensitäten der Maxima unterhalb der theoretisch erreichbaren (parallele Polarisatoren ohne Depolarisator). Ursache hierfür sind wahrscheinlich eher Reflexionsverluste als tatsächliche Materialabsorption.

Da jedes weitere Element im Strahlengang zu einer Reduktion der zur Verfügung stehenden Intensität führt, gilt es für jedes Experiment erneut abzuwägen, ob die durch Woodsche Anomalien entstandene Teilpolarisation die Ergebnisse nachteilig beeinflusst.

### A.2.3.5 Mathematische Beschreibung der Polarisation: Jones-Vektoren und -Matrizen

Die mathematische Darstellung der Polarisation und der Einfluss von optisch aktiven Elementen im Strahlengang kann unter Umständen notwendig sein, um Ergebnisse verstehen und interpretieren zu können. An dieser Stelle soll allerdings keine ausführliche Herleitung erfolgen, sondern nur eine Reihe besonderer Ausdrücke aufgezählt werden.

Jones-Vektoren (Symbol  $J$ ) sind normierte zweidimensionale Vektoren, die den Polarisationszustand von Licht beschreiben, und zwar bezogen auf die Phasendifferenz  $\delta$  zwischen x- und y-Komponente der  $\hat{E}$ -Feld-Vektoren bei festem Ort und zu beliebiger Zeit. Damit sind Jones-Vektoren gut für eine Beschreibung von vollständig polarisiertem Licht. Für den realistischen Fall von teilweiser Polarisation eignen sich die so genannten Stokes-Vektoren und die zugehörigen Müller-Matrizen besser. Diese sollen hier aber nicht behandelt werden.

#### **Gleichung A-13: allgemeiner Ausdruck für Jones Vektoren**

$$\bar{J} = \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} \equiv \frac{1}{\hat{E}} \begin{pmatrix} \hat{E}_x e^{i\varphi_x} \\ \hat{E}_y e^{i\varphi_y} \end{pmatrix} ,$$

mit  $\hat{E}_i$  als Betrag der elektrischen Feldstärke,  $\exp(i\cdot\varphi_i)$  als Phasenfaktor der entsprechenden Komponente (x oder y). Allgemeingültig lässt sich  $\varphi_x$  als Bezugspunkt wählen. Die bestimmende Größe für den Polarisationszustand wird dann  $\delta = \varphi_y - \varphi_x = \varphi_y$ . Durch Variation von  $\delta$  können dann die Jones-Vektoren für alle Polarisationszustände in einfacher Weise bestimmt werden. Diese sind in Tabelle A-5 aufgeführt.

**Tabelle A-5:** Jones-Vektoren verschiedener Polarisationszustände resultierend aus Phasenverschiebung und Feldstärkenverhältnis

Phasenversch. $\delta$	Feldkomponenten	Polarisationszust.	Jones-Vektor
$m \cdot \pi$	$E_x \neq E_y$ o. $E_x = E_y$ $\tan(\vartheta) = E_y/E_x$	Linear polarisiert	$\vec{J} = \begin{pmatrix} \cos \vartheta \\ \sin \vartheta \end{pmatrix}$
$\pm\pi/2$	$E_x = E_y$	Zirkular polarisiert	$\vec{J} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \end{pmatrix}$
$\pm\pi/2$	$E_x \neq E_y$	Elliptisch polarisiert Ellipsenachsen parallel x, y	$\vec{J} = \frac{1}{\sqrt{E_x^2 + E_y^2}} \begin{pmatrix} E_x \\ \pm i E_y \end{pmatrix}$
Beliebig	$E_x \neq E_y$ ; $E_y = E_{y, \text{re}} \pm i \cdot E_{y, \text{im}}$	Elliptisch polarisiert	$J = \frac{1}{\sqrt{E_x^2 + E_{y, \text{re}}^2 + E_{y, \text{im}}^2}} \begin{pmatrix} E_x \\ E_{y, \text{re}} \pm i \cdot E_{y, \text{im}} \end{pmatrix}$

Bei Wahlmöglichkeit von positivem oder negativem Vorzeichen („ $\pm$ “ in Jones-Vektor) führt „+“ immer zu rechtsdrehendem Umlaufsinn und „-“ immer zu linksdrehendem. Per Definition wird der Drehsinn von zirkular (elliptisch) polarisiertem Licht gegen die Ausbreitungsrichtung festgelegt. Bei fester Zeit bilden die  $\hat{E}$ -Feld-Vektoren von linkszirkular polarisiertem Licht (wie im Beispiel der  $\lambda/4$ -Platte, Abbildung A-15) zwar unabhängig von der „Blickrichtung“ eine Linksschraube, allerdings ist der zeitliche Umlaufsinn bei gegebenem Ort nur bei Betrachtung entgegen der Ausbreitungsrichtung ebenfalls linkshändig.

Im mathematischen Formalismus der Jones-Vektoren sind nun auch die Polarisation beeinflussende Komponenten einfach als Matrizen darstellbar. Der Polarisationszustand von Licht nach Transmission durch ein optisch aktives Material  $J'$  berechnet sich dann aus dem Matrixprodukt der einfallenden Polarisation  $J$  und der  $2 \times 2$ -Transformationsmatrix  $\mathbf{M}$  des Materials:

$$\vec{J}' = \mathbf{M} \cdot \vec{J}$$

In Tabelle A-6 ist eine Übersicht über die wichtigsten Jones-Matrizen gegeben.

**Tabelle A-6:** Jones-Matrizen der gebräuchlichsten optischen Komponenten

Optisches Element	Lage der „schnellen“ Achse	Jones-Matrix
Linearpolarisator	Horizontal	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$
Linearpolarisator	Vertikal	$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
Linearpolarisator	$\pm 45^\circ$	$\frac{1}{2} \cdot \begin{pmatrix} 1 & \pm 1 \\ \pm 1 & 1 \end{pmatrix}$
Phasenverzögerer	Allgemein	$\begin{pmatrix} e^{i\varphi_x} & 0 \\ 0 & e^{i\varphi_y} \end{pmatrix}$
Viertelwellenplatte	Vertikal(o.) / Horizontal (u.)	$e^{\mp i \frac{\pi}{4}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \pm i \end{pmatrix}$
Halbwellenplatte	Vertikal(o.) / Horizontal (u.)	$e^{\mp i \frac{\pi}{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$
Polarisationsdreher	$\{\vartheta \rightarrow \vartheta + \beta\}$	$\begin{pmatrix} \cos\beta & -\sin\beta \\ \sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix}$

Die Abkürzungen o./u. in Klammern deuten jeweils auf das obere oder untere Vorzeichen in der korrespondierenden Jones-Matrix hin.

#### A.2.3.6 Auskoppel-Fenster

Im Anregungsstrahlengang steht ein Fenster aus Quarzglas (Heraeus Quarzglas Suprasil 2; durchlässig bis 200 nm), das die Aufgabe hat einen Bruchteil des Lichtes auszukoppeln. Dieses wird mit einer Linse in den Referenzphotomultiplier gebündelt. Durch die Detektion dieses Signals können eventuelle Intensitätsschwankungen der Lampe, sowie die spektrale Verteilung des Lichtes berücksichtigt werden (s. Abschnitt A.2.3.7). Das Reflektionsverhalten an optischen Grenzflächen kann durch die Fresnelschen Gleichungen beschrieben werden.



**Gleichung A-14: Fresnelsche Gleichungen für Reflexions- und Transmissionsfaktoren**

$$r_{TE} = \frac{\cos \epsilon - \sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \epsilon}}{\cos \epsilon + \sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \epsilon}} \quad ; \quad t_{TE} = \frac{2 \cos \epsilon}{\cos \epsilon + \sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \epsilon}}$$

$$r_{TM} = \frac{\tilde{n}^2 \cos \epsilon - \sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \epsilon}}{\tilde{n}^2 \cos \epsilon + \sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \epsilon}} \quad ; \quad t_{TM} = \frac{2 \tilde{n} \cos \epsilon}{\tilde{n}^2 \cos \epsilon + \sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \epsilon}}$$

dabei ist r der Reflexionsfaktor, der den Bruchteil von reflektierter *Feldstärke* angibt; entsprechend t der Transmissionsfaktor. Die Indizes TE (*Transversal Elektrisch*) und TM (*Transversal Magnetisch*) beziehen sich auf den Polarisationszustand des einfallenden Lichtes, d.h. Betrachtung der Schwingungsebene relativ zur Einfallsebene der Welle. Da das Auskoppelfenster um die vertikale Achse gedreht ist, ist TE (elektrischer Feldvektor schwingt senkrecht zur Einfallsebene) äquivalent zur p-Polarisation des Aufbaus (parallel zu Gitterlinien) und TM (magnetischer Feldvektor schwingt senkrecht zur Einfallsebene  $\Leftrightarrow$  elektrischer Feldvektor in Einfallsebene) äquivalent zur s-Polarisation des Aufbaus (senkrecht zu Gitterlinien, beeinflusst durch Woodsche Anomalien).  $\tilde{n}$  ist das Brechungsindexverhältnis  $n'/n$  ( $n'$  = Brechungsindex hinter der Grenzfläche;  $n$  = Brechungsindex vor der Grenzfläche) und  $\epsilon$  der Einfallswinkel. Da für Messungen der ausgekoppelte Bruchteil der Leistung (entspricht Intensität) die eigentlich relevante Größe ist, muss diese aus den Reflexions- bzw. Transmissionsfaktoren ermittelt werden (Gleichung A-15).

**Gleichung A-15: Reflexions- und Transmissionsgrad**

$$\rho = \frac{P_r}{P_e} = \left( \frac{E_r}{E_e} \right)^2 = r^2 \quad \Leftrightarrow \quad I_r = \rho \cdot I_0$$

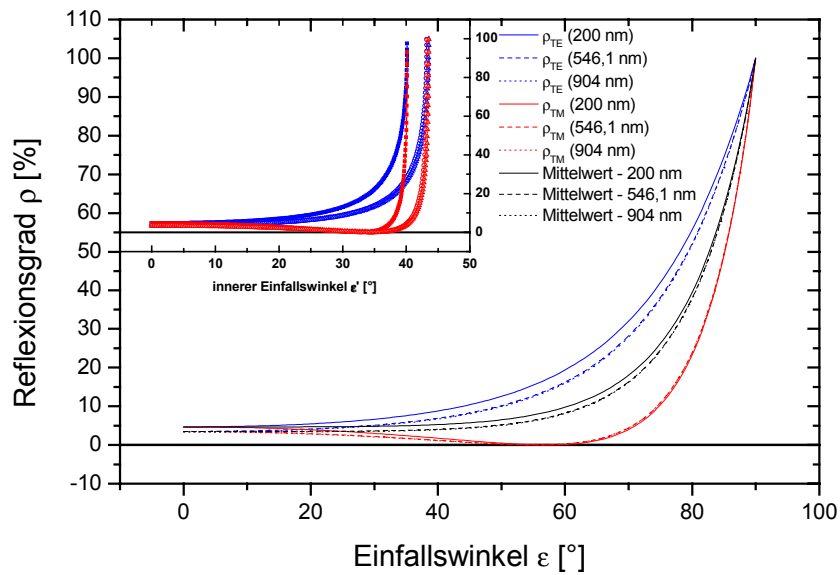
$$\tau = \frac{P_t}{P_e} = \frac{n' \cos \epsilon'}{n \cos \epsilon} t^2$$

$$\rho + \tau = 1$$

Eine Auswertung von Gleichung A-14 und Gleichung A-15 unter Kenntnis des Brechungsindexverlaufes von Suprasil 2 führt zu Abbildung A-19. Hierbei wird deutlich, dass s-polarisiertes Licht für einen bestimmten Winkel nicht reflektiert wird. Dies ist der so genannte Brewsterwinkel, der sich nach Gleichung A-16 berechnen lässt.

**Gleichung A-16: Brewsterwinkel**

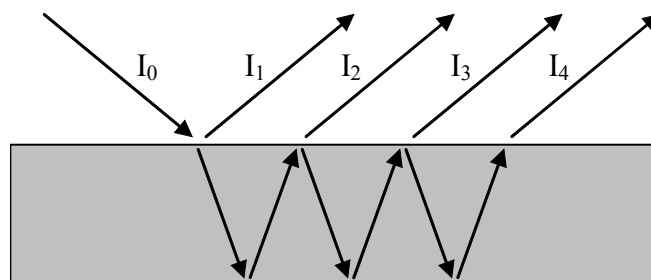
$$\tan \epsilon_{Brew} = \frac{n'}{n}$$



**Abbildung A-19:** Verlauf des Reflexionsgrades bei variierendem Einfallswinkel; jeweils drei versch. Wellenlängen (200 nm, 546,1 nm, 904 nm) für p-Polarisation (blau) und s-Polarisation (rot) - Mittelwert (unpolarisiertes Licht) schwarz. Im Inset ist der entsprechende Verlauf der Reflexion an der „inneren“ Grenzfläche (Quarz – Luft) dargestellt.

Da das durch die Luft – Quarz Grenzfläche transmittierte Licht unter Berücksichtigung des Snelliusschen Brechungsgesetzes (Gleichung A-10) unter einem anderen Einfallswinkel auf die zweite Grenzfläche des Fensters (Quarz – Luft) trifft, müssen die Fresnelschen Gleichungen ein zweites Mal ausgewertet werden (Inset in Abbildung A-19). Hierbei ist ebenfalls die umgekehrte Brechungsindexabfolge ( $n'$ ,  $n$ ) zu beachten. Aus dieser Darstellung wird allerdings nicht deutlich, dass ein Lichtstrahl an beiden Grenzflächen genau denselben Reflexionsgrad erfährt (Brewsterwinkel für einfallendes Licht  $\approx 55,5^\circ$ ; Brewsterwinkel für austretendes Licht  $\approx 34,6^\circ$  (546,1 nm),  $\approx 32,7^\circ$  (200 nm)  $\Leftrightarrow$  entspricht jeweils Brechungswinkel).

Um den gesamten ausgekoppelten Intensitätsanteil zu bestimmen, müssen Mehrfachreflektionen innerhalb des Quarz-Fensters berücksichtigt werden.



**Abbildung A-20:** Prinzip der Mehrfachreflektionen

Da der Bruchteil der reflektierten Intensität an jeder Grenzfläche derselbe ist, lässt sich die insgesamt ausgekoppelte Intensität in einfacher Weise berechnen. Gemäß Abbildung A-20 ergibt sich:

$$I_1 = \rho \cdot I_0$$

$$I_2 = \rho \cdot (1 - \rho)^2 \cdot I_0$$

$$I_3 = \rho^3 \cdot (1 - \rho)^2 \cdot I_0$$

$$I_4 = \rho^5 \cdot (1 - \rho)^2 \cdot I_0$$

$$I_5 = \dots$$

⋮

Durch Summation über die einzelnen Teilstrahlen folgt:

$$I_{Ref} = \rho \cdot I_0 \left[ 1 + (1 - \rho)^2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \rho^{2n} \right]$$

Die unendliche Reihe lässt sich noch weiter vereinfachen:

$$S_n \equiv \sum_{n=0}^{\infty} x^{2n}$$

$$x^2 \cdot S_n = \sum_{n=0}^{\infty} x^{2n+2} = S_n - 1$$

$$\Leftrightarrow S_n = \frac{1}{1 - x^2}$$

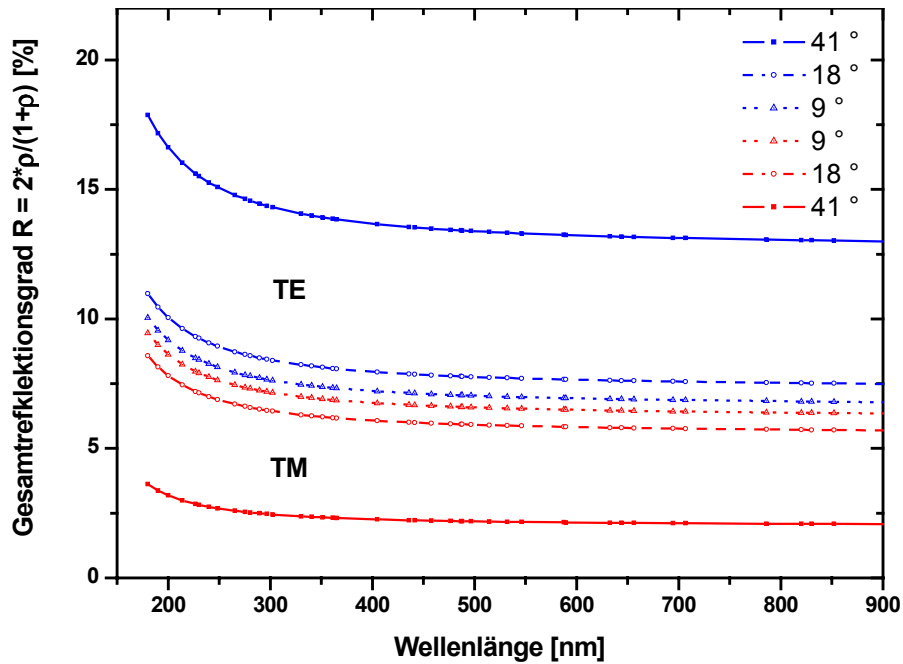
Damit ergibt sich schlussendlich für die Referenzintensität:

**Gleichung A-17: Referenzintensität**

$$I_{Ref} = \rho \cdot I_0 \left[ 1 + \frac{(1 - \rho)^2}{1 - \rho^2} \right] = \rho \cdot I_0 \left[ 1 + \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right]$$

$$\Rightarrow I_{Ref} = 2 \cdot \frac{\rho}{1 + \rho} \cdot I_0$$

Die Auftragung des Gesamtreflektionsgrades  $R = I_{Ref}/I_0$  über der Wellenlänge bei drei ausgewählten Neigungswinkeln des Auskoppel-Fenster (= Einfallswinkeln) ist in Abbildung A-21 dargestellt.



**Abbildung A-21:** Wellenlängenabhängigkeit des Gesamtreflektionsgrades (TE = blau; TM = rot) bei drei verschiedenen Einfallswinkeln

Der Gesamtreflektionsgrad ist eine monoton fallende Funktion der Wellenlänge mit der stärksten Änderung im Bereich zwischen 200 und 300 nm. Ursache ist der im Ultravioletten stark ansteigende Brechungsindex von Quarz.

Referenz- und Anregungsstrahlengang bilden einen Winkel von etwa 18°, so dass der Einfallswinkel des Lichtes etwa 9° beträgt. Diese Einstellung führt zu dem in exemplarisch aufgelisteten Reflektionsverhalten. Der Mittelwert spiegelt das Verhalten für unpolarisiertes Licht wieder.

**Tabelle A-7:** Übersicht über den Bruchteil des ausgekoppelten Lichtes bei ausgewählten Wellenlängen

Wellenlänge [nm]	$R_{TE}$ [%]	$R_{TM}$ [%]	Mittelwert [%]
200	9,2	8,6	8,9
365	7,3	6,9	7,1
546,1	7,0	6,5	6,75
706,5	6,9	6,4	6,65
904	6,8	6,3	6,55

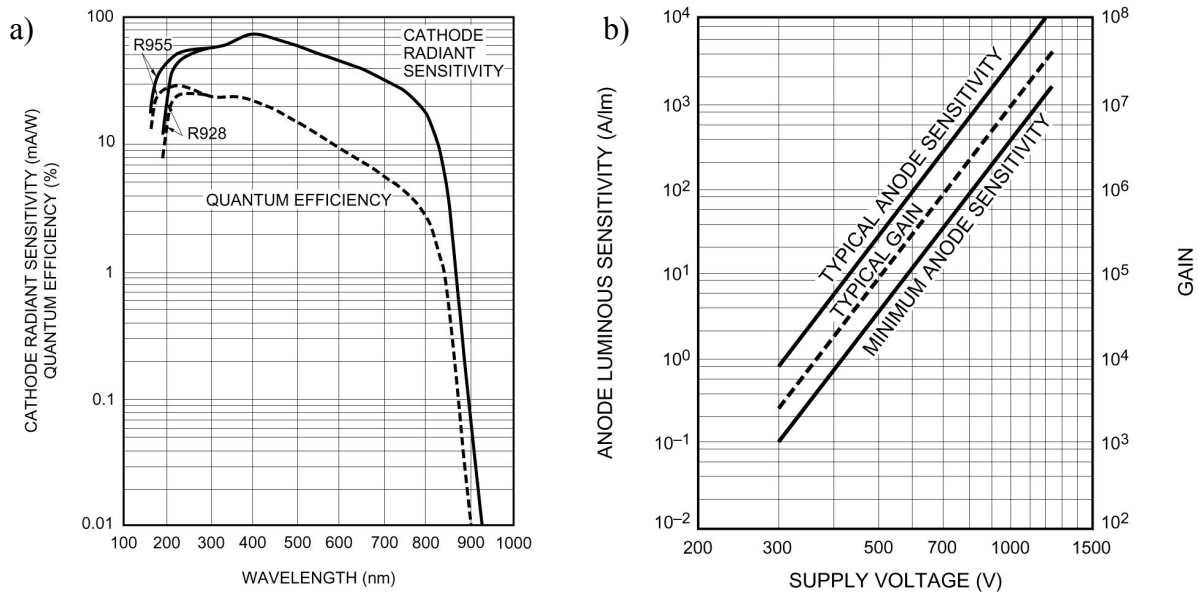
Der gewählte Winkel ist ein Kompromiss zwischen möglichst großer räumlicher Trennung von Anregungs- und Referenzstrahl und möglichst geringem Einfluss auf die Polarisation.

### A.2.3.7 Transmissions- und Referenzphotomultiplier

Die gewählten Photomultiplier sind vom Typ R 928 der Firma Hamamatsu. Das Funktionsprinzip von Photomultipliern beruht auf dem Photoelektrischen Effekt. Energiepartikel von Licht (Photonen) werden auf oberflächennahe Elektronen einer Photokathode (Multialkali) übertragen, die dann aus dem Metall austreten können. Im Vakuum werden diese Elektronen dann durch ein Potenzialgefälle auf eine Reihe von Dynoden beschleunigt. An jeder Dynode überträgt ein Elektron seine kinetische Energie auf mehrere andere Elektronen, die dann ihrerseits die Dynoden verlassen können. Auf diese Weise verstärkt, verursacht jedes ankommende Photon eine Elektronenlawine, die als Spannungssignal messbar wird. Der „Umwandlungsprozess“ von Photon in Elektron verläuft nicht für jede Wellenlänge gleichermaßen effizient (Abbildung A-22a). Das Maximum der „Bestrahlungsempfindlichkeit“ für die diskutierten Modelle liegt etwa bei 400 nm. Bei 200 und 800 nm ist der Wert auf etwa 1/5 des Maximalwertes abgefallen. Zwischen 800 und 900 nm fällt die Empfindlichkeit auf 1/50000 des Maximums.

Ein derart gemessenes Signal ist damit direkt proportional zur Lichtintensität, wobei allerdings die angelegte Hochspannung zwischen den Dynoden über den Verstärkungsgrad den Signalpegel stark beeinflusst. Aussagen über den Verlauf von Intensitäten oder die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Messungen sind nur bei jeweils gleicher angelegter Hochspannung gewährleistet (Abbildung A-22b). Der Zusammenhang zwischen der Verstärkung  $V$  und der angelegten Hochspannung  $U$  folgt etwa einem Potenzgesetz 7. Ordnung:  $V \propto U^7$ .

Beide Photomultiplier sind mit einem Hochspannungsgenerator im Sockel ausgerüstet. Durch eine von außen zuzuführende Steuerspannung im Bereich 0 ... 5 V wird durch lineare Transformation eine Hochspannung 0 ... 1250 V erzeugt. Dies erleichtert die für das Experiment maßgeschneiderte Einstellung der optimalen Hochspannung per Software.



**Abbildung A-22:** a) Bestrahlungsempfindlichkeit (durchgezogene Linien) und Quanteneffizienz (gestrichelt) in Abhängigkeit von der Wellenlänge; b) Empfindlichkeit (durchgezogen) und Verstärkung (gestrichelt) in Abhängigkeit von der angelegten Hochspannung

Die Effizienz der Photomultiplier wird als unabhängig vom Polarisationszustand des einfallenden Lichtes angenommen.

#### A.2.3.8 Justierung aller optischer Komponenten im Anregungsstrahlengang

Die funktionsgetreue Verwendung von polarisierenden Einheiten erfordert einen möglichst parallelen Einfall des Lichtes. Dafür ist es notwendig die im Aufbau verwendeten Linsen exakt zu positionieren. Eine Justierspitze erleichtert diese Aufgabe beträchtlich

*Vorgehensweise:*

- i. Überprüfung des Verlaufes von divergentem Licht hinter dem Anregungsmonochromator (ohne Linse)
- ii. Anpassung der 1. Linse zur Erzeugung von (quasi-) parallelem Licht
- iii. Positionierung des Auskoppelfensters
- iv. Einbau der 2. Linse für die Abbildung des Monochromatorspaltes am Probenort
- v. Justierung zweier Linsen hinter der Probe, um einen weiteren (quasi-) parallelen Abschnitt zu schaffen

Zu i. und ii.: Die Höhe der Justierspitze muss mit dem Zentrum des Austrittsspaltes übereinstimmen. Idealerweise befindet sich diese Spitze immer im Zentrum des divergenten Licht-

bündels. Linsen werden immer derart in den Strahlengang gebracht, dass das Licht die Linse symmetrisch zur Linsenachse durchsetzt. Rückreflexe sollten symmetrisch um den Austrittsspalt liegen. So wird gewährleistet, dass durch die Linse kein Strahlversatz und kein Einfluss auf die Polarisation entsteht. Die Übereinstimmung von Brennweite und Abstand zwischen Spalt und Linse kann durch das resultierende Minimum an Strahldivergenz und durch das entstandene scharfe Abbild des Spaltes im Unendlichen ( $\sim 2$  m) erkannt werden.

Zu iii.: Position und Verkippung des Auskoppelfensters richten sich nach der Lage der optischen Schiene für die Auskopplung – das Licht muss achsenparallel verlaufen ( $\Rightarrow$  Justierspitze). Eine Linse vor dem Referenzphotomultiplier sorgt für Erhöhung der Lichtdichte auf der Photokathode.

Zu iv. und v.: Jede weitere in den Anregungsstrahlengang gebrachte Linse muss in derselben Weise, wie unter Punkt i. beschrieben, justiert werden. Bei guter Justierung aller Komponenten (Lampe und Spiegel bis Linsen) sind Abbildungen und (quasi-) parallele Abschnitte durch scharfe Ränder charakterisiert.

### A.2.4 Emissionsstrahlengang

#### A.2.4.1 Ausrichtung und Eigenschaften des Monochromators

Der Winkel zwischen Anregungs- und Emissionsstrahlengang legt sich durch den räumlichen Platz fest. Idealerweise ist er entweder  $0^\circ$  oder  $90^\circ$  um aus polarisationsabhängigen Messungen direkt auf die mikroskopische Struktur innerhalb der Probe schließen zu können. Um der Ausdehnung von Linsen und optischer Schiene gerecht zu werden, beträgt der tatsächlich eingestellte Winkel etwa  $30^\circ$ . Der Emissionsmonochromator muss nun so ausgerichtet werden, dass die Eintrittsspaltnormale parallel zur optischen Schiene exakt auf die beleuchtete Zone auf der Probe deutet. Dazu können zweierlei verschiedene Methoden genutzt werden:

i. Ausrichtung mit Hilfe eines Lasers

Durch den Austrittsspalt strahlt ein HeNe-Laser axial und in mittiger Höhe in den Monochromator. Das aktive Gitter muss in 0. Ordnung stehen. Das durch den Eintrittsspalt fallende Licht muss bei optimaler Ausrichtung parallel zur optischen Schiene verlaufen und den Lichtfleck des Anregungslichtes auf einer Testprobe (z. B. weißes Blatt Papier) zentral treffen. Diese Methode hat den Nachteil, dass sie viel Geduld erfordert (häufiges Anpassen des Lasers an Monochromator) und den Vorteil, dass am Probenort genau die Anordnung eingestellt ist, wie sie auch während dem Experiment herrscht.

ii. Einkoppelung von reflektiertem Anregungslicht

Alternativ kann die Testprobe durch einen Spiegel ersetzt werden (Position der Oberfläche muss identisch sein), der dann soweit um die vertikale Achse gedreht ist, dass das Anregungslicht parallel zum Emissionsstrahlengang reflektiert wird. Mit bereits justierten Linsen geschieht die Anpassung des Monochromators problemlos. Nachteil dieser Methode ist, dass die Verdrehung des Spiegels genau um die vertikale Achse des Bildes auf der Oberfläche geschehen muss. Die Genauigkeit mit der dies geschieht, kann nicht abgeschätzt werden.

**A.2.4.2 Platzierung der Linsen**

Für die Justierung der Linsen im Emissionsstrahlengang gilt prinzipiell dasselbe wie für die Linsen im Anregungsstrahlengang: das Licht muss die Linse axial durchlaufen und der Rückreflex muss symmetrisch um die Probenanregung liegen. Höhe und Orientierung können der Einfachheit halber auf der optischen Schiene des Anregungsstrahlengangs optimiert werden. Wieder auf der optischen Schiene des Emissionsstrahlengangs ist die Anpassung der lateralen Verschiebung in x'-Richtung mit Hilfe von xy-Verschiebetischen, auf denen die Linsen montiert sind, zu erreichen. Damit kann die notwendige Parallelität zwischen Licht und optischer Achse eingestellt werden.

Die Sammellinse (Linse Nr. 6) muss aus Platzgründen eine Brennweite von  $f_6 = 150$  mm haben. Eine Ringblende begrenzt das Lichtbündel auf einen Durchmesser von  $d = 25$  mm. Dadurch gewinnt der in den Emissionsmonochromator eintretende Lichtkegel genau eine F-Zahl von 4 ( $f_7 = 100$  mm für Linse Nr. 7), wie für eine optimale Intensitätsausbeute auch notwendig ist. Der durch die Sammellinse eingefangene Raumwinkel  $\Omega$  lässt sich über Integration des Flächenelementes in Kugelkoordinaten ermitteln (Radius der Kugel entspricht  $f_6$ ; Öffnungswinkel des eingesammelten Lichtkegels ist  $\gamma$ ):

$$dF = f_6^2 \cdot \sin \vartheta \cdot d\varphi \cdot d\vartheta$$

$$F_{\text{Apertur}} = f_6^2 \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_0^{\frac{\gamma}{2}} \sin \vartheta \cdot d\vartheta \quad ,$$

$$= 2\pi f_6^2 \cdot \left[1 - \cos \frac{\gamma}{2}\right]$$

da der Raumwinkel dem Flächenausschnitt auf der Einheitskugel entspricht und der lineare Öffnungswinkel über Gleichung A-3 mit Brennweite und Apertur zusammenhängt, folgt:



$$\begin{aligned}\Omega_{\text{Apertur}} &= \frac{F_{\text{Apertur}}}{f_6^2} \\ &= 2\pi \cdot \left[ 1 - \cos\left(\arctan\frac{d}{2f_6}\right) \right]\end{aligned}$$

Mit Hilfe der Beziehungen zwischen Arcus-Funktionen lässt sich daraus der eingesammelte Raumwinkel in srad in Abhängigkeit von Brennweite und Aperturdurchmesser bestimmen (Gleichung A-18).

**Gleichung A-18:** durch Brennweite und Aperturdurchmesser bestimmter Raumwinkel der Emission

$$\Omega_{\text{Apertur}} = 2\pi \cdot \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{d}{2f_6}\right)^2}} \right]$$

Zur Überprüfung der aufgestellten Gleichung sind Grenzwertbetrachtungen notwendig:

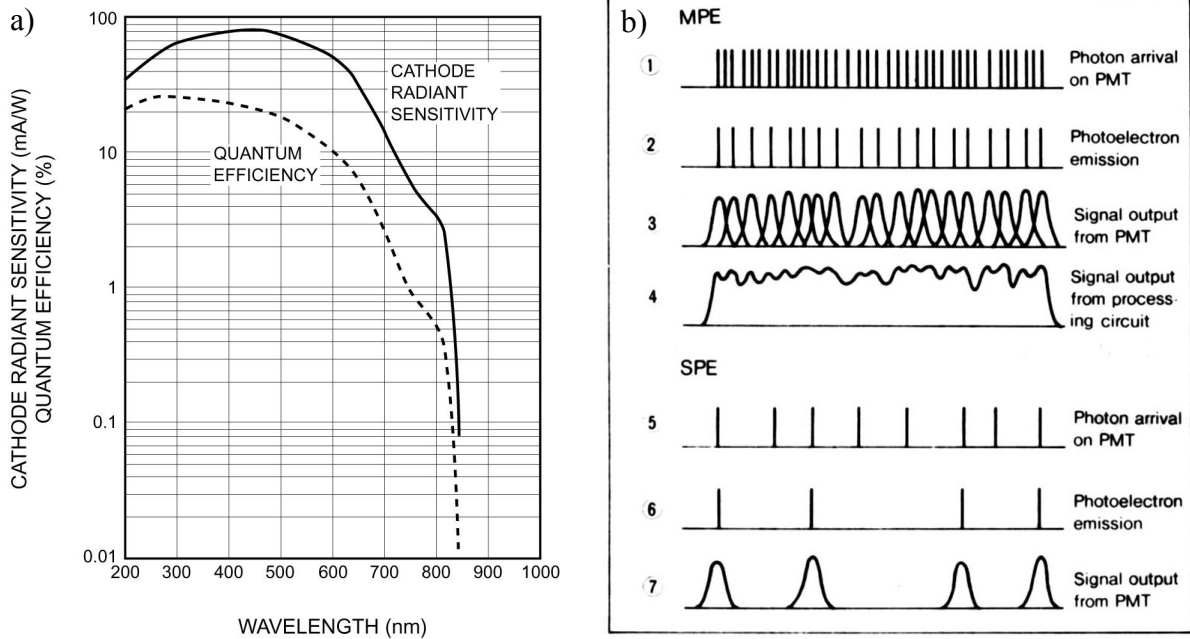
$$\lim_{d \rightarrow 0 \vee f_6 \rightarrow \infty} (\Omega_{\text{Apertur}}) = 0$$

$$\lim_{d \rightarrow \infty \vee f_6 \rightarrow 0} (\Omega_{\text{Apertur}}) = 2\pi$$

da  $2\pi$  dem halben Raumwinkel entspricht (Oberfläche der Einheitskugel =  $4\pi$ ), ist das Grenzverhalten und damit Gleichung A-18 sinnvoll und richtig.

#### A.2.4.3 Photoncounter

Für die Lumineszenz-Detektion wurde ein Photoncounter des Typs R 4632 der Firma Hamamatsu angeschafft. Funktionsweise und Bauprinzip von Photomultiplier und Photoncounter gleichen sich. Letztere zeichnen sich immer durch ein hervorragendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aus (geringer Dunkelstrom). Empfindlichkeit und Effizienz des gewählten Typs sind in Abbildung A-23a zu sehen. Zu einem Photoncounter wird das Gerät erst durch eine nachgeschaltete Elektronik, die die ankommenden Elektronenpulse (s. Abbildung A-23b-7) in ein digitales Signal umwandelt (TTL-Logik)



**Abbildung A-23:** a) Empfindlichkeit und Effizienz des Photoncounting-Photomultipliers; b) Photonenankunft, Photoelektronenemission und resultierendes Signal bei einem herkömmlichen Photomultiplier (1-4, MPE = Multiple Photon Event) und einem Photoncounter (5-7, SPE = Single Photon Event)

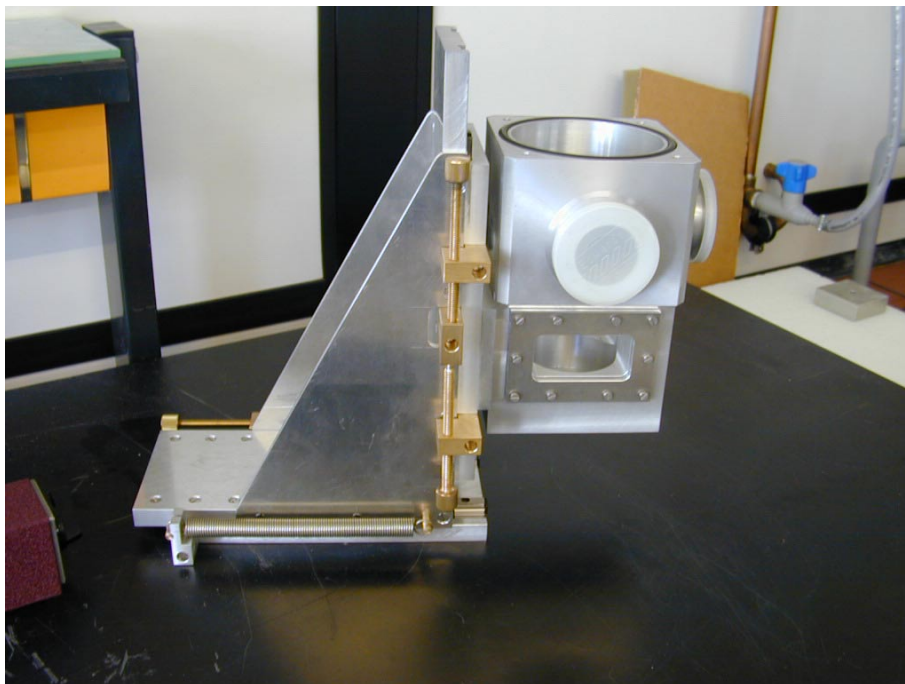
Dunkelzähl- und Signalrate sind von der angelegten Hochspannung stark abhängige Funktionen. Über ein im Gehäuse des Photomultipliers eingebrachtes Potentiometer kann die Steuerspannung (0 ... 5 V, s. Abschnitt A.2.3.7) eingestellt und über Bananenstecker mit einem Multimeter sichtbar gemacht werden (über Software kann der Wert nicht eingestellt werden). Als permanenten Wert ist die Steuerspannung auf 4 V festgelegt, was in einer Hochspannung von 1000 V resultiert. Damit liegt die Dunkelzählrate im Bereich von 50 ... 100 Counts/s.

Bei für das Gerät zu hoher Lichtintensität verhält sich ein Photoncounter signifikant anders als ein Photomultiplier. Während letzterer dann ein Spannungsplateau anzeigt, sinkt die Zählrate des Photoncounters. Dieses Verhalten begründet sich in der zeitlichen Abfolge der Photonen bei hoher Intensität: dicht aufeinander folgende Elektronenpulse können nicht voneinander getrennt werden und liefern nur einen digitalen Signalpuls. Geräteherstellerangaben zufolge ist die maximal verträgliche Zählrate  $1,25 \cdot 10^7$  Counts/s. Aus Messungen ist bekannt, dass der durch zu hohe Intensität verursachte Signalabfall erst ab  $2,5 \cdot 10^7$  Counts/s auftritt.

Durch die Empfindlichkeit der Signalaufnahme können auch sehr schwache Intensitäten (geringe Quanteneffizienz, Elektrolumineszenz) detektiert werden.

### A.2.5 Probenkammer

In Zusammenarbeit mit der Feinmechanik-Werkstatt konnte ein Eigenbau-Kryostat aus Aluminium entwickelt werden. Dazu existieren zwei verschiedene Deckel, um je nach Natur der untersuchten Probe Lösungsküvetten oder Filme auf stabilen Substraten untersuchen zu können. Zur Verbesserung der chemischen Stabilität von Lösungen kann der entsprechende Deckel zumindest prinzipiell derart umgebaut werden, dass Experimente unter Spülung mit Schutzgas (z. B. Argon, Stickstoff) möglich werden. Der Kryostatenkopf für die experimentelle Untersuchung von Filmen ist aus Stahl gefertigt und beinhaltet einen Hohlraum, der mit flüssigem Stickstoff zur Kühlung der Probe gefüllt werden kann, sowie eine vakuumfeste Durchführung für elektrische Kontaktierung. Abbildung A-24 zeigt ein Bild des Kryostaten. Beide Vakuuman schlüsse sind deutlich zu erkennen. Der Körper der Probenkammer ist in x- und y-Richtung durch Schrauben verschiebbar, um die eingesetzte Probe in geeigneter Weise zu bestrahlen. Die Fenster (Fa. Haereus) des Gerätes bestehen aus Suprasil 2 und haben damit dieselben optischen Eigenschaften wie das Auskoppelfenster. Schräg durchtretende Fluoreszenz wird dadurch teilpolarisiert.



**Abbildung A-24:** Foto des angefertigten Kryostaten

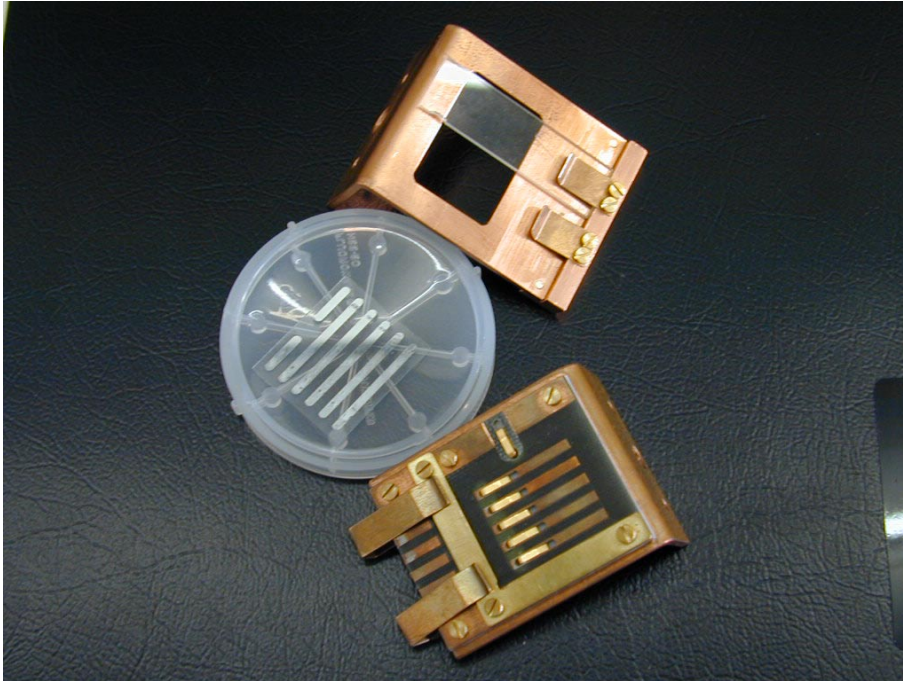
### A.2.5.1 Vakuum

Experimente, die für photo- oder elektrochemische Reaktionen sensitiv reagieren, werden optimal im Vakuum durchgeführt. Dabei ist der kritische Druck ab dem störende Einflüsse durch Anwesenheit von Luftatmosphäre ausgeschlossen werden können etwa  $p_{\text{krit}} \approx 1 \cdot 10^{-4}$  mbar. Hierfür konnte ein Turbomolekularpumpstand der Firma Pfeiffer angeschafft werden. Ein „Full-Range-Gauge“ sorgt für die Erfassung des Druckes über den ganzen in Frage kommenden Druckbereich, der in der Anzeige des Pumpstandes aufgeführt wird.

Pumpe und Rezipient (hier: der Kryostat) sind über ein Eckventil miteinander verbunden. Am zweiten Ausgang des Kryostaten sitzt ein weiteres Eckventil zur Belüftung. Diese Verschaltung hat den Zweck einen möglichst kontinuierlichen Messablauf zu gewährleisten und gleichzeitig einen Schutz für die Turbomolekularpumpe zu bieten. Nach Beendigung der Messreihe einer Probe kann so zunächst das Eckventil zwischen Rezipient und Pumpe geschlossen werden. Ist die Pumpe ausgeschaltet, dauert es etwa 5 ... 10 min bis eine automatische Belüftung in Stufen erfolgt. Dadurch erleiden die schnell drehenden Rotorblätter der Pumpe keine „Vollbremsung“. In der Zwischenzeit kann der Kryostat belüftet und die Probe gewechselt werden. Der bisher geringste erreichte Druck dieses Systems betrug etwa  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar.

### A.2.5.2 Elektrische Kontaktierung und LED-Messungen

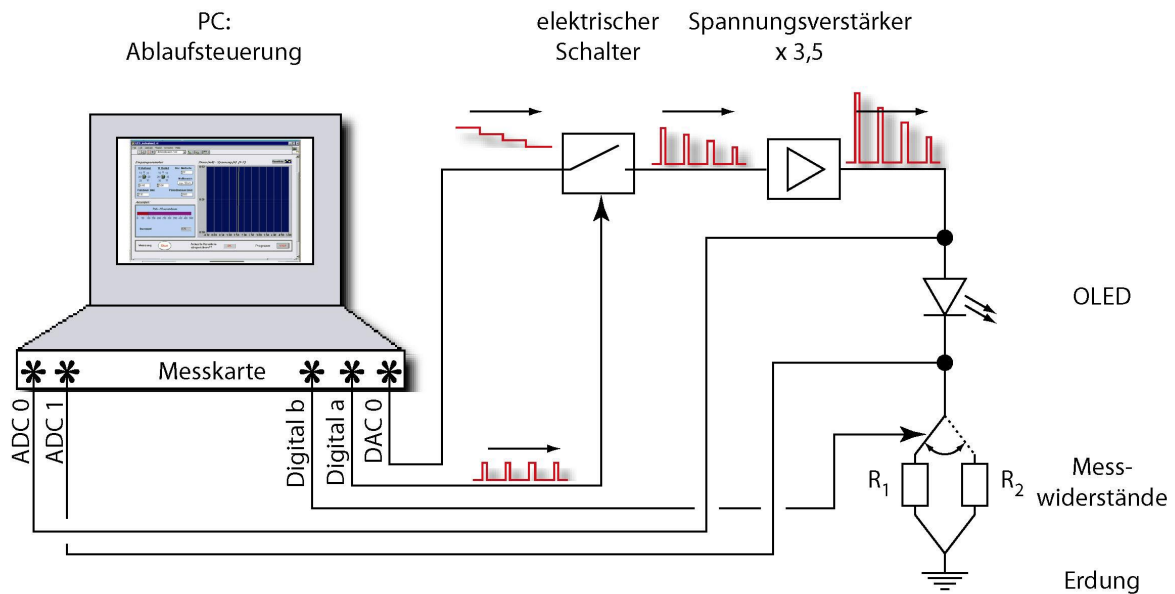
Untersuchte organische Leuchtdioden (OLEDs) dieser Arbeit bestehen aus einem einfachen Einschichtaufbau, in dem das optische aktive Material zwischen eine Aluminium- und eine (transparente) ITO-Elektrode gebracht wird. Da bei großen Potenzialen die Alu-Elektrode unter Aussendung von Lichtblitzen oxidiert, wurde mit Hilfe der Elektro-Werkstatt eine elektrisch kontaktierbare Halterung für den Kryostatenkopf entwickelt (Abbildung A-25). Diese hat den Vorteil, dass eine präparierte OLED direkt mit den Alu-Kontakten nach unten in der Halterung eingespannt werden kann ohne dass zuvor noch Drähte aufgeklebt werden müssen, wie das zuvor notwendig war. Auf diese Weise in den Kryostaten gebracht, können Kennlinien im Vakuum aufgenommen und die Elektrolumineszenz kann unter exakt denselben Bedingungen wie bei der Kennlinienaufnahme gemessen werden.



**Abbildung A-25:** Foto von Probenhalterungen für den Kryostaten: oben - Absorptions- und Emissionsexperimente; unten - elektrisch kontaktierte Halterung auf die Geometrie der OLEDs zugeschnitten; in der Mitte ist exemplarisch eine OLED mit bedampften Alu-Elektroden zu sehen

Für Elektrolumineszenz-Messungen ist die genaue Platzierung der untersuchten Alu-Elektrode auf die Achse des Emissionsstrahlenganges notwendig. Zur Vereinfachung wurden Markierungen am Gehäuse angebracht.

Die Aufnahme der Kennlinien und die Spannungsversorgung werden mittels einer selbstentwickelten Software programmiert in LabView von einem Computer aus geregelt. Dabei kann über einen externen Schalter die jeweils anzusteuernde Alu-Elektrode gewählt werden.



**Abbildung A-26:** Schaltbild der realisierten Messapparatur zur Aufnahme von Kennlinien organischer LEDs

In Abbildung A-26 ist das Schaltbild der Messapparatur zur Kennlinienaufnahme dargestellt. Zentrales Bauteil ist eine 12-Bit-Computer-Messkarte, die digitale sowie analoge Spannungen im Bereich von  $-10\text{ V}$  bis  $+10\text{ V}$  ausgeben und messen kann. Während der Kennlinienaufnahme gibt ein Digital-Analog-Konverter-Kanal (DAC 0) einen Gleichspannungspegel aus, der sich im Ablauf des Messprogramms (Schleifendurchlauf) stufenweise erhöht. Die Stufenhöhe (Schrittweite) richtet sich dabei nach der im Programm spezifizierten Anfangs- und Endspannung, sowie nach der eingegebenen Anzahl von Messschritten. Zeitgleich gibt ein Digital-Kanal (Digital a) ein periodisches Rechtecksignal aus. Eine Uhr auf der Karte sorgt für Puls- und Pausendauern in Echtzeit (Auflösung im  $\mu\text{s}$ -Bereich), die per Software ebenfalls eingegeben werden können. Dieses Signal steuert einen elektrischen Schalter, wodurch die analoge Spannung „zerhackt“ wird. So werden Rechteckpulse mit variabler Höhe generiert. Um die für eine OLED typischen Einsatzfeldstärken zu erreichen ( $10^5 \dots 10^6\text{ V/cm}$ ) durchlaufen die Spannungspulse einen Verstärker, der die ankommende Spannung mit dem Faktor 3,5 transformiert. Damit liegt der erreichbare Spannungsbereich zwischen  $-35\text{ V}$  und  $+35\text{ V}$ . Mit der beschriebenen Vorgehensweise soll erreicht werden, dass die Messspannungen immer nur für eine vergleichsweise kurze Zeit an der OLED abfallen, um Aufheizungs- und Degradationseffekte zu minimieren.

Die durch die Computer-Karte erzeugte Spannung ist nicht mit der tatsächlich an der OLED abfallende Spannung gleichzusetzen. Diodenkennlinien setzen sich aus korrespondierenden

Strom- und Spannungswerten zusammen. Für die Bestimmung der Stromstärke ist ein Messwiderstand mit der OLED in Reihe geschaltet. Zwei Analog-Digital-Konverter-Kanäle (ADC 0 und ADC 1) messen die Gesamtspannung ( $U_0$ ), die an der Kombination aus LED und Messwiderstand abfällt und die Teilspannung ( $U_1$ ), die nur am Messwiderstand abfällt. Die Datenaufnahme geschieht getriggert (intern auf der Karte verschaltet), damit der Start der Messung auf die steigende Flanke der Spannungspulse fällt. Anschließend misst die Karte Spannungen in Abständen von einer Millisekunde bis zum Ende des Spannungspulses. Die Verknüpfungen zwischen den gemessenen Spannungen sind in Gleichung A-19 dargestellt.

**Gleichung A-19: Ermittlung von Strom- und Spannungswerten der LED aus den gemessenen Spannungen**

$$U_{i,LED} = U_{i,0} - U_{i,1} \quad I_{i,LED} = \frac{U_{i,1}}{R_{1/2}}$$

$$\hat{U}_{LED} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n U_{i,LED} \quad \hat{I}_{LED} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_{i,LED}$$

$$\Delta U = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{U}_{LED} - U_{i,LED})^2}{n(n-1)}}$$

In der letzten Zeile ist exemplarisch die Standardabweichung  $\Delta U$  für den Spannungsmittelwert  $\hat{U}$  angegeben. Beide werden direkt von der Software aus den Einzelmessungen im ms-Abstand ermittelt. Die Auflösung der Spannungswerte pro Messwert (unterschied: statistische Abweichung) berechnet sich aus den Rasterungseigenschaften der Karte; 12 Bit entsprechen  $2^{12} = 4096$  Abschnitten, in die der Messbereich aufgeteilt wird. Daraus resultiert eine Ungenauigkeit von 2,44 mV bei unipolarer Messung (nur positive Spannungswerte: 0 ... 10 V) respektive 4,88 mV bei bipolarer Messung (positive und negative Spannungswerte: -10 V ... +10 V). Selbiges gilt für die angelegte Spannung durch DAC 0. Für die gemessenen Spannungswerte der LED verdoppelt sich die Ungenauigkeit, die diese Werte durch die Differenz von zwei Einzelmessungen bilden. Mit dem zweiten digitalen Ausgangssignal der Karte (Digital b in der Abbildung) kann über einen elektrischen Wählschalter einer von zwei Messwiderständen ausgesucht werden ( $R_1 = 200,205 \Omega$ ;  $R_2 = 9956,7 \Omega$ ). Dies bewirkt zwei unterschiedliche Messbereiche  $I_{max,1} = 50 \text{ mA}$  und  $I_{max,2} = 1 \text{ mA}$  mit den jeweils entsprechenden Auflösungen  $\Delta I_1 = 24,4 \mu\text{A}$  und  $\Delta I_2 = 490 \text{ nA}$  (gemäß  $\Delta I = \Delta U/R$ ). In Abbildung A-27 sind Screenshots der Programme für die Kennlinienaufnahme und den Betrieb dargestellt.

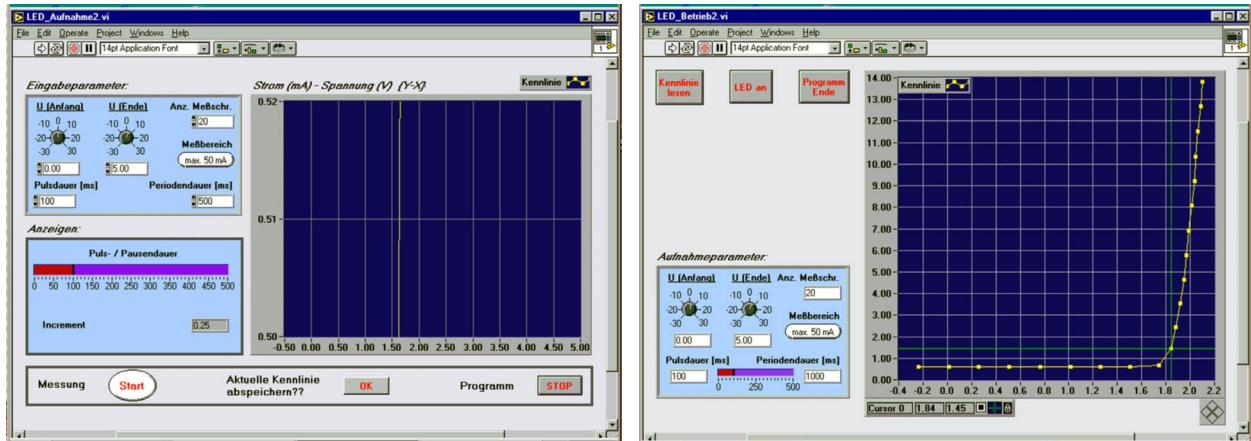


Abbildung A-27: Screenshots der Programme zur Kennlinienaufnahme (links) und Betrieb (rechts)

Nach der Messung können die Mittelwerte mit den zugehörigen Standardabweichungen abgespeichert werden. Werte mit großen Standardabweichungen beinhalten mit großer Wahrscheinlichkeit eine strukturell-elektronische Dynamik (Degradation, Elektrochemie, Umorientierung, Durchschlag), d.h. starke Änderungen in der Strom-Spannungscharakteristik während eines Spannungspulses traten auf. Mit der gewählten Anordnung können so Diskontinuitäten in den Kennlinien auftreten, da Strom- und Spannungsmessung nicht als voneinander unabhängig betrachtet werden können. Nur die Gesamtspannung wird von der Karte vorgegeben – bei Auftreten eines Durchschlags erhöht sich beispielsweise die Stromstärke sprunghaft auf Kosten der an der LED abfallenden Spannung.

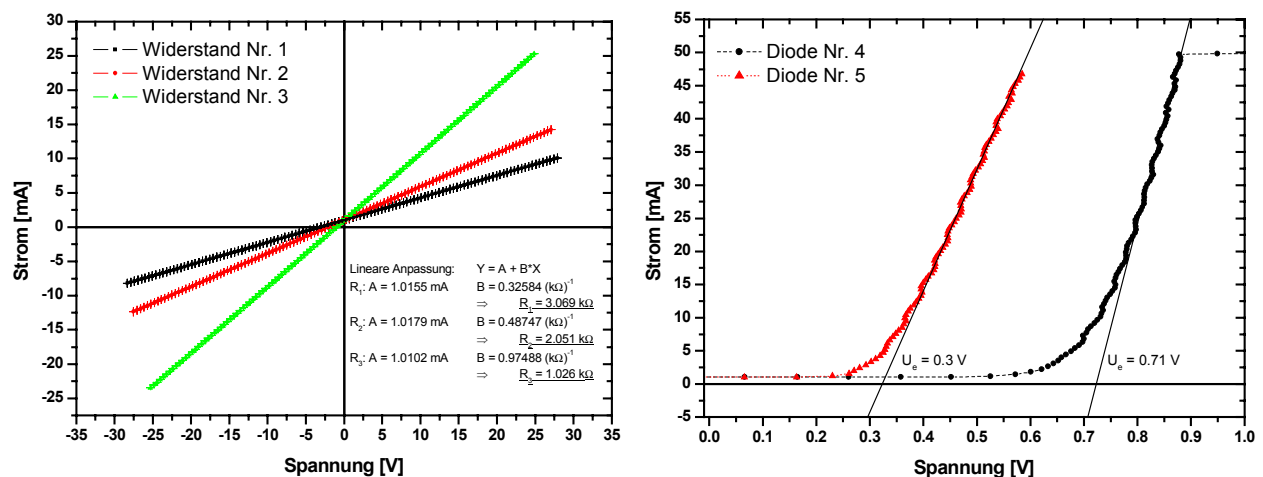


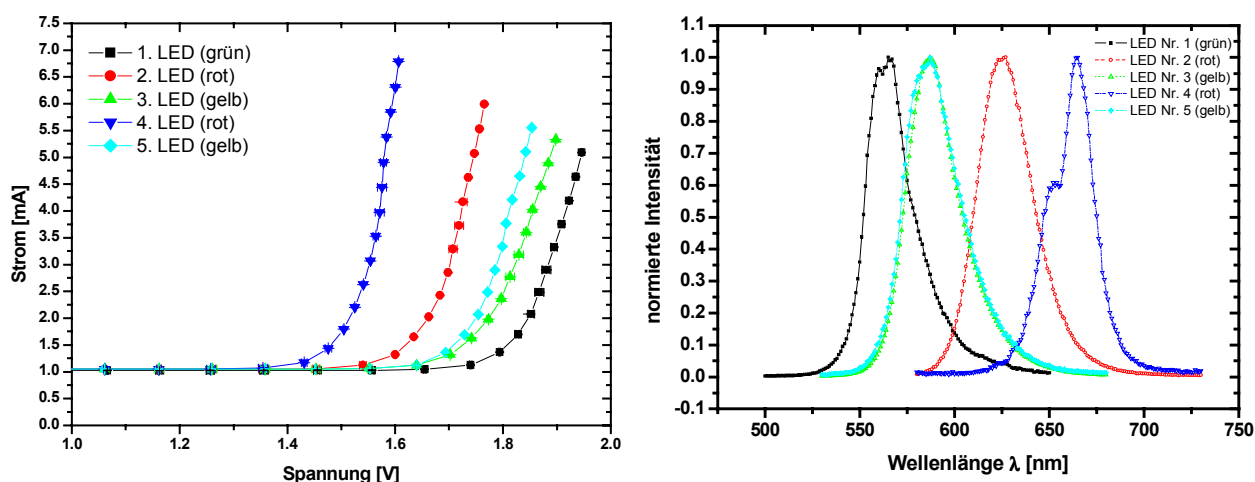
Abbildung A-28: Kennlinien von Testwiderständen und -dioden



Zur Bestimmung der Funktionsweise des Systems wurde eine Platine mit drei Ohmschen Widerständen, einer Schottky- und einer Halbleiter-Diode hergestellt. Die resultierenden Kennlinien (gemessen mit Widerstand  $R_1$ ) sind in Abbildung A-28 aufgeführt.

Widerstände und Einsatzfeldstärken der Testelemente lassen sich exakt mit der realisierten Anordnung bestimmen. Der „Nullstrom“ von etwa 1,02 mA rührt wahrscheinlich von einem hochohmigen Kurzschluss her und müsste noch eliminiert werden.

Nach einer Kennlinienaufnahme muss die untersuchte OLED mit einer kontinuierlichen Pulsabfolge konstanter Spannung oberhalb der Einsatzspannung betrieben werden. Dafür ist ein zweiter Programmteil vorgesehen. Hierin kann eine gemessene Kennlinie eingelesen und mittels eines Cursors aus dem Graphen ein Strom- Spannungswertepaar herausgegriffen werden. Mit diesen Parametern wird die OLED dann solange betrieben, bis der Benutzer entweder die Parameter ändert oder den Betrieb abbricht. Für die Aufnahme von Elektrolumineszenz muss zunächst auf die korrekte Position der entsprechenden Elektrode geachtet werden (s. o.); danach wird die Software „SpectraSense“ gestartet (vgl. Abschnitt A.2.6.1). Es wird empfohlen die Integrationszeitkonstante der Lumineszenz-Detektion an die Periodendauer des Spannungssignals anzupassen. Zwar besteht prinzipiell die Möglichkeit die Datenpunkte der Elektrolumineszenz getriggert aufzunehmen, in der Praxis bauen sich hier aber Schwierigkeiten auf, die bis dato nicht beseitigt werden konnten. Die Ergebnisse einer Testplatine bestückt mit anorganischen Halbleiterleuchtdioden sind in Abbildung A-29 zu sehen.



**Abbildung A-29:** Kennlinien (links) und normierte Elektrolumineszenz (rechts) von fünf Testleuchtdioden

Um die notwendige Stabilität einer Leuchtdiode während der Elektrolumineszenz-Messung sichtbar machen zu können, werden Spannungs- und Stromwerte während dem Betrieb ge-

messen und anschließend abgespeichert. Die untersuchten anorganischen Test-LEDs waren während dem Betrieb so stabil, dass eine Darstellung hier entfällt. Da dies für organische Geräte nicht vorausgesetzt werden kann, besteht für eine detailliertere Untersuchung der Prozesse zusätzlich die Möglichkeit den Verlauf von U und I (im 1-ms-Abstand) für alle Pulse aufzunehmen. Die Entsprechung bei der Kennlinienaufnahme fehlt gegenwärtig noch.

### A.2.5.3 Temperaturkontrolle

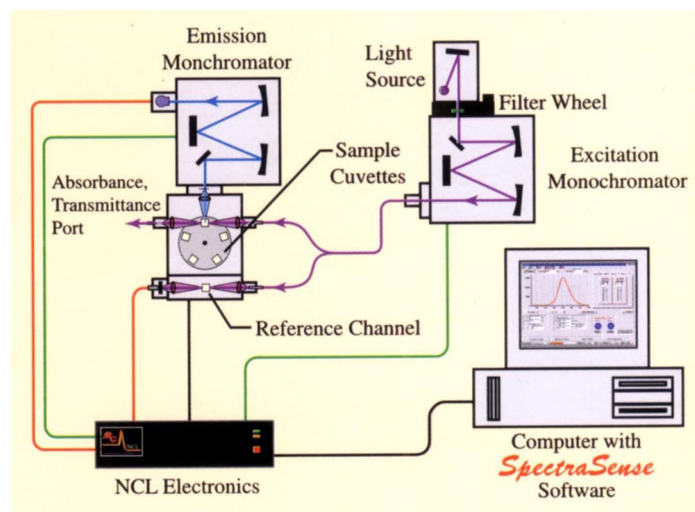
Der Hohlkörper des Kryostatenkopfes für die Untersuchung von dünnen Filmen lässt sich mit flüssigem Stickstoff befüllen. Der Probenhalter kühlt dadurch bis zu einer Temperatur von  $-187\text{ °C}$  ab. Die Probenkammer muss zu diesem Zeitpunkt evakuiert sein, da sonst das in der Luft enthaltene Wasser am Halter gefriert. Heizpatronen an der Rückseite der Probenhalter ermöglichen eine Erwärmung des Metalls. Die Kontrolle der Heizleistung sowie die Messung der Temperatur geschieht durch einen Temperaturregler der Firma Eurotherm. Der Regelkreis ermöglicht eine genaue Kontrolle der Temperatur von  $-187\text{ °C}$  bis über  $+200\text{ °C}$ .

Hiermit können temperaturabhängige Eigenschaften (z. B. phononenassistierte Prozesse, temperaturabhängige Potenzialbarrieren, thermodynamische Übergänge in organischen Flüssigkristallen u.ä.) von den untersuchten Substanzen und Anordnungen genauestens charakterisiert werden.

## A.2.6 Geräteansteuerung und Signalaufnahme

### A.2.6.1 NCL

Das NCL der Firma Acton Research ist eine Datenzugriffs-Schnittstelle, die die Bedienung des Aufbaus beträchtlich vereinfacht. Monochromatoren, Filterrad, Detektoren und optional Shutter können an das NCL angeschlossen werden (s. ).



**Abbildung A-30:** Schematische Darstellung der Steuermöglichkeiten eines NCL (hier exemplarisch: PL-Aufnahme)

Der Ablauf von Wellenlängensteuerung, Filterwahl, Detektorauslese u. ä. steuert der über eine serielle Schnittstelle verbundene Computer. Mit Hilfe der beigelieferten Software „SpectraSense“ sind alle angeschlossenen Komponenten zu konfigurieren und zu optimieren. So ist z. B. die Anpassung der Photomultiplier-Hochspannungen an die vorhandene Lichtintensität über die Einstellung der Steuerspannung möglich. Diese Möglichkeit besteht für den Photoncounter allerdings nicht. Aufgrund „fehlerhafter“ Kontaktierung ist auch das An- und Abschalten der Hochspannung nicht machbar – diese liegt an sobald das NCL eingeschaltet wird. Über einen „User Input-Output“-Eingang am Gerät, kann die Spektrenaufnahme je nach Anforderungen des Experiments auch getriggert erfolgen. Weiterhin können Nachverstärkungsfaktoren (x1 ... x200), Einheiten (raw counts, Counts/s u. ä.), Scangeschwindigkeiten, Gitter, Filter und Triggermodi bestimmt werden. Bei Eingabe von eingestellter Monochromator-Spaltbreite wird die mittlere transmittierte Bandbreite mit dem gewählten Gitter angezeigt (z. B. ca. 0,75 nm bei Gitter 3 im Anregungsmonochromator).

Folgende Möglichkeiten der Datenaufnahme sind durch „SpectraSense“ gegeben:

- i. Scan Mono1  
Zur Aufnahme von Spektren in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge: Absorption (Transmission, Reflektion) oder Anregung
- ii. Scan Mono2  
Zur Aufnahme von Emissions- oder Streuspektren (z. B. Photo- oder Elektrolumineszenz)
- iii. Synchronisierter Scan von Mono1 und Mono2

Beide Monochromatoren variieren die Wellenlänge mit gleicher Schrittweite bei voreingestellter, konstanter Wellenlängendifferenz  $\Delta\lambda$  ( $\Delta\lambda = 0$  nimmt Anregungstreulicht auf;  $\Delta\lambda \neq 0$  detektiert „Direktanregungswellenlänge“)

iv. Unabhängiger Scan von Mono1 und Mono2

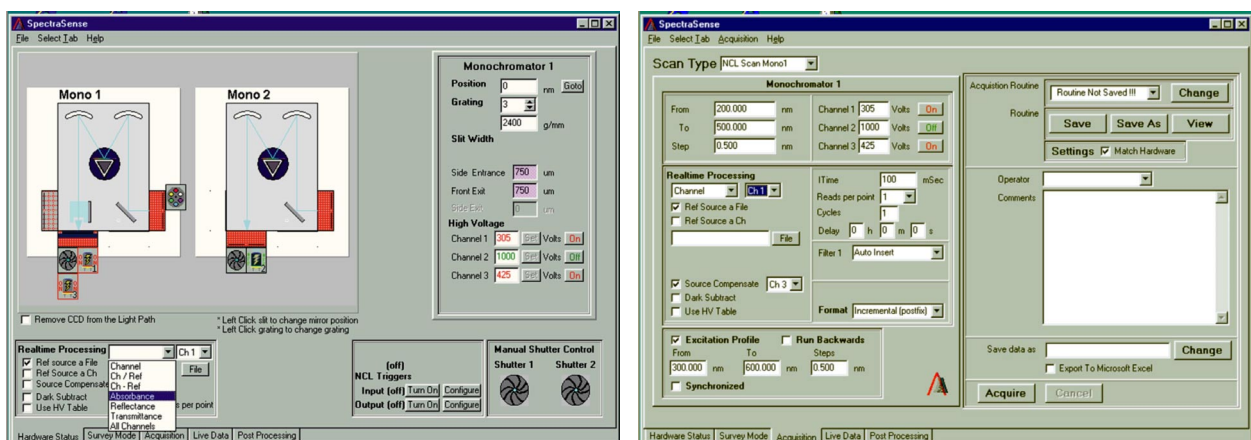
Beispielsweise zur Aufnahme von mehreren Emissionsspektren mit unterschiedlicher Anregungswellenlänge; Schrittweite, Anfangs- u. Endwellenlänge können für beide Monochromatoren unabhängig eingestellt werden

v. Time Scan

Zur zeitabhängigen Aufnahme eines Signals bei fester Anregungs- und Emissionswellenlänge

Bei jeder der obigen Aufnahmemöglichkeiten kann direkt einer oder zwei der angeschlossenen Detektoren ausgelesen oder zueinander in Relation gesetzt werden:

- Reines Signal in z. B. Counts/s (bei den Photomultipliern rechnet der Computer Spannungswerte in die gewünschte Einheit um) eines Kanals oder aller Kanäle gleichzeitig (nützlich z. B. für Optimierungen)
- Das Verhältnis zweier Kanäle – dafür existieren zwei Varianten: als Referenz einen Kanal wählen (Aufnahme von Ch/Ref oder Ch – Ref oder Ch-Ref) oder im Fall von Ausgleichungen des Lampenspektrums oder der Lampenschwankungen „Source Compensate“ einstellen
- Umgerechnetes Signal: durch Auswählen einer Referenzdatei können die aufgenommenen Werte direkt in Absorption, Transmission oder Reflektion umgerechnet und abgespeichert werden



**Abbildung A-31:** Screenshots von SpectraSense – links: Hardware-Einstellungen; rechts: Parametereinstellung zur Spektrenaufnahme

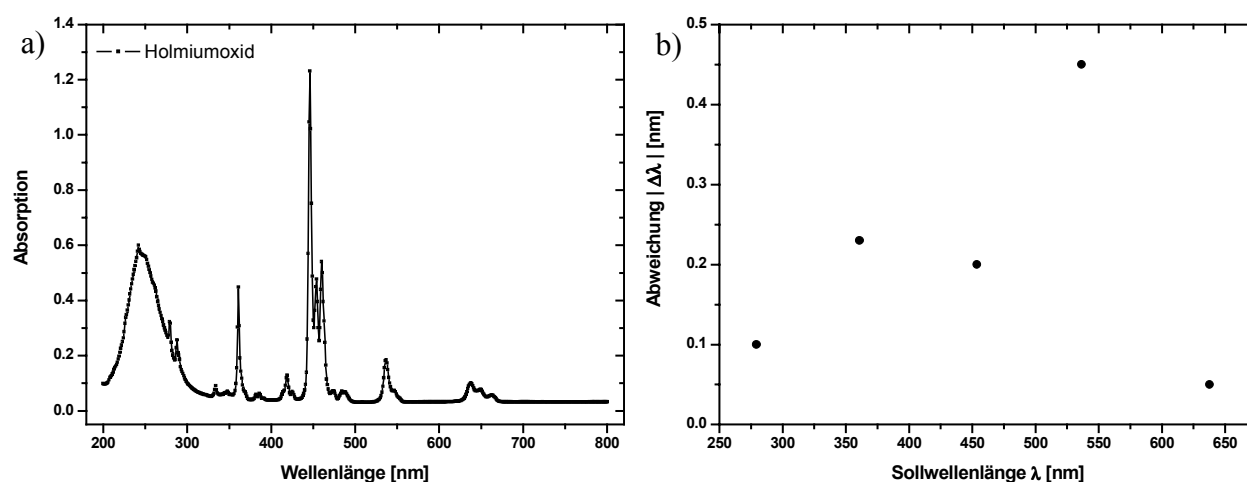
Für eine erste Auswertung können bis zu fünf Spektren graphisch dargestellt und mathematisch bearbeitet werden.

### A.2.6.2 Kalibrierung und Korrekturen in der Detektion

Um die Akkuratität der aufgenommenen Messwerte zu gewährleisten und zu bestimmen, sind entsprechende Standards notwendig.

#### *Wellenlängenkalibrierung*

Die Überprüfung der Genauigkeit der eingestellten Wellenlänge erfolgt üblicherweise durch eins von zwei möglichen Verfahren, nämlich durch Benutzung von entweder einer Justierlampe mit tabellierten Spektrallinien oder durch Anwendung eines Absorptionsstandards mit definierten Absorptionslinien. Im vorliegenden Fall ist das Absorptionsspektrum eines Holmiumoxid-Standards aufgenommen worden (Abbildung A-32). Die Wellenlängenlagen einiger Peaks sind vom Hersteller (HELLMA) mitgeliefert und zuvor durch Messung verifiziert worden. Abweichungen betragen dabei: 0,25 nm (für 279,35 nm; 360,9 nm; 453,6 nm; 536,3 nm) und 0,5 nm (für 637,75 nm). Die mit dem Aufbau bestimmten Wellenlängenlagen haben Abweichungen in derselben Größenordnung.



**Abbildung A-32:** a) Absorptionsspektrum des Holmiumoxid-Filters; b) Betrag der Abweichung der gemessenen Werte zu den Sollwerten

*Intensitätswerte*

Zur Aufnahme und Kalibrierung von Intensitätswerten ist das Wissen um die Zusammensetzung des gemessenen Signals wichtig. Zur einfacheren Darstellung wird zunächst die in der Software „SpectraSense“ verwendete Nomenklatur eingeführt:

Transmissionsphotomultiplier  $\equiv$  Ch1

Emissionsphotoncounter  $\equiv$  Ch2

Referenzphotomultiplier  $\equiv$  Ch3

Im Folgenden sind die einzelnen auf das Intensitätssignal wirkenden Faktoren aufgeschlüsselt.

**Gleichung A-20: Aufschlüsselung der Intensitätsfaktoren**

$$a) Ch1 = I_{\lambda}(XBO) \cdot \Gamma_{\lambda}(Mono1) \cdot T_{\lambda}(Fenster) \cdot T_{\lambda}^4(Linse) \cdot T_{\lambda}^2(Kryo) \cdot \Phi_{\lambda}(PMT1)$$

$$b) Ch2 = I_{\lambda'}(Probe) \cdot T_{\lambda'}(Kryo) \cdot T_{\lambda'}^2(Linse) \cdot \Gamma_{\lambda'}(Mono2) \cdot \Phi_{\lambda'}(PhC)$$

$$\text{mit } I_{\lambda'}(Probe) = I_{\lambda}(XBO) \cdot \Phi_{\lambda,\lambda'}(Probe) \cdot \Gamma_{\lambda}(Mono1) \cdot T_{\lambda}(Fenster) \cdot T_{\lambda}^2(Linse) \cdot T_{\lambda}(Kryo)$$

$$c) Ch3 = I_{\lambda}(XBO) \cdot \Gamma_{\lambda}(Mono1) \cdot T_{\lambda}^2(Linse) \cdot R_{\lambda}(Fenster) \cdot \Phi_{\lambda}(PMT3)$$

hierbei bedeuten die Abkürzungen:

XBO = Xenobogenlampe

$\Gamma$  = Wirkungsfunktion d. Monochromators  
(incl. Plan- u. Hohlspiegel)

Fenster = Auskoppelfenster

Kryo = eigentlich durchquerte Fenster d. Kryos aus Suprasil ( $T(\text{Fenster}) = T(\text{Kryo})$ )

I = Intensität

T = Transmission

R = Reflektion

$\Phi$  (PMT) = Effizienzfunktion d. Photomultipliertube

$\Phi$  (PhC) = Effizienzfunktion d. Photoncounter

$\lambda$  = Wellenlänge d. Anregung

$\lambda'$  = Wellenlänge d. Emission

Probe = photolumineszierende Substanz

$\Phi_{\lambda,\lambda'}$  = wellenlängenspezifische Quanteneffizienz d. Substanz

Die Zeilen a) und c) in Gleichung A-20 gelten, wenn keine Probe im Kryostaten platziert ist. Für Zeile b) muss die Existenz einer lumineszierenden Substanz vorausgesetzt werden (Achtung: im Fall von Elektrolumineszenz ist  $I_{\lambda'}$  von den Komponenten des Anregungsstrahlenganges unabhängig).

*Absorption*

Bei Absorptionsmessungen wird das durch die Probe transmittierte Signal in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge untersucht. Die Aufnahme einer Basisdatei ohne Probe ist erforderlich. Um zeitliche Intensitätsschwankungen der Lampe sowie die Intensitätsverteilung des Lampenspektrums zu berücksichtigen, sollten immer Relativwerte aufgenommen werden. Für die Absorptions-Basislinie gilt dann bei baugleichen Photomultipliern (PMT1 = PMT2):

**Gleichung A-21: Absorptions-Basislinie**

$$Basis = \frac{Ch1}{Ch3} = T_{\lambda}^2(Linse) \cdot T_{\lambda}^2(Kryo) \cdot \frac{T_{\lambda}(Fenster)}{R_{\lambda}(Fenster)},$$

die Basiswerte sind also allein eine Funktion der Transmissions- und Reflektionseigenschaften der Komponenten im Anregungsstrahlengang. Für die Erfüllung der Voraussetzung  $\Phi(PMT1) = \Phi(PMT3)$  sollte bei beiden Photomultipliern zudem gleiche Hochspannung anliegen, da der resultierende Photostrom eine empfindliche Funktion der gegebenen Hochspannung ist.

Das Absorptionsspektrum der untersuchten Substanz wird aus dem Vergleich von der Transmission einer „Nullprobe“ (unbeschichtetes Substrat, Küvette mit reinem Lösungsmittel) und der Transmission der präparierten Probe (auf Substrat beschichtet, Küvette mit Lösung) gewonnen. Dabei ist unwichtig, ob die Nullprobe bei der Aufnahme der Basislinie am Probenort im Anregungsstrahlengang (Multiplikation von Ch1 mit  $T_{\lambda}(Null)$ ) oder ob sie bei der späteren Messung vor dem Referenzphotomultiplier (Multiplikation von Ch3 mit  $T_{\lambda}(Null)$ ) steht. Für den letztgenannten Fall ergibt sich:

**Gleichung A-22: Signal bei Absorptionsmessungen**

$$Messung = \frac{Ch1'}{Ch3'} = T_{\lambda}^2(Linse) \cdot T_{\lambda}^2(Kryo) \cdot \frac{T_{\lambda}(Fenster)}{R_{\lambda}(Fenster)} \cdot \frac{T_{\lambda}(Probe)}{T_{\lambda}(Null)}$$

Die Software rechnet bei Aufnahme von Absorptionswerten direkt die Basisdatei mit ein:

**Gleichung A-23: Zum Lambert-Beerschen Gesetzes**

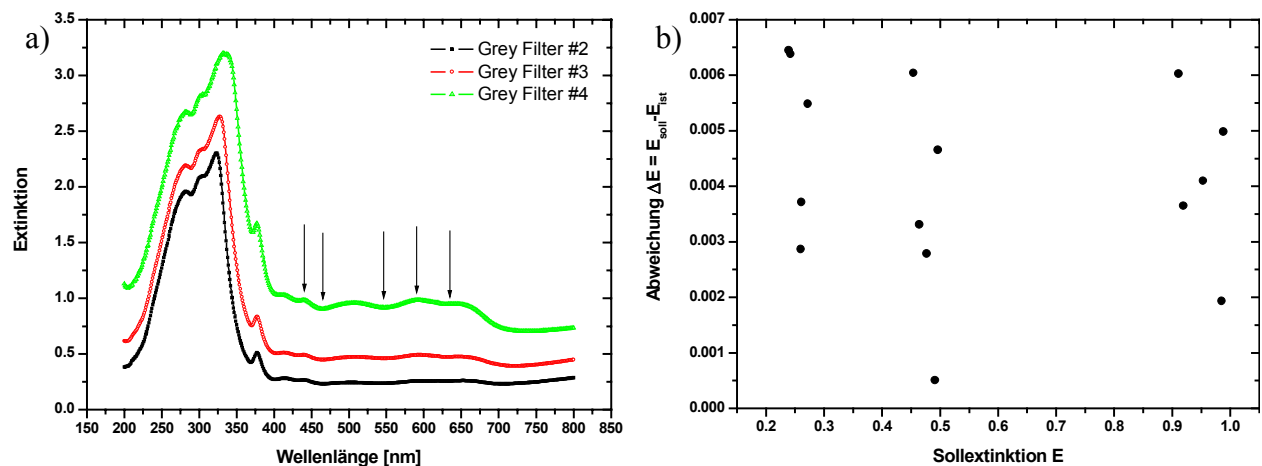
$$\log\left(\frac{Basis}{Messung}\right) = \log\left(\frac{T_{\lambda}(Null)}{T_{\lambda}(Probe)}\right) = \log\left(\frac{T_{\lambda}(Null)}{T_{\lambda}(Substanz) \cdot T_{\lambda}(Null)}\right) = \log\left(\frac{1}{T_{\lambda}(Substanz)}\right) = E$$

Der zweite Schritt ist allerdings nur für die Untersuchung von Lösungen erfüllt, da zwischen Lösung und Lösungsmittel in erster Näherung keine Brechungsindexunterschiede bestehen. Dadurch ergibt sich dann das bekannte Lambert-Beersche Gesetz.

Im Fall von festen Proben, die als Film auf ein Substrat aufgebracht sind, ist die Unabhängigkeit der Transmissionen von Substanz und Substrat nicht gewährleistet. Ursache hierfür ist die

durch die Beschichtung geänderte Brechungsindexabfolge, welche bewirkt, dass das Licht an der doppelten Grenzfläche Luft||Substanz-Substanz||Substrat anders reflektiert wird, als an der ungestörten Oberfläche Luft||Substrat bei der Basismessung (s. auch Abschnitt A.2.3.6). Da in den Fresnelschen Formeln keinerlei Absorptionseffekte mit berücksichtigt wurden, sollte die Lage der gemessenen Absorptionen etwa mit dem realen Verlauf übereinstimmen. Allerdings können die geänderten Reflektionsverhältnisse zu artifiziellen (Quasi-)Absorptionsbanden führen.

Für die Kalibrierung der Absorptionswerte liegt ein Standardsatz von Graufiltern vor (Firma HELLMMA). Durch Vergleich von Messung und Sollwerten kann die Genauigkeit der Apparatur bestimmt werden (Abbildung A-33). Die vom Hersteller bestimmten Exinktionen liegen mit einer Genauigkeit von 0,002 (Graufilter F2), 0,004 (F3) und 0,007 (F4) vor. In diesem Bereich liegen auch die Abweichungen der gemessenen Werte von den Sollwerten. Die relativen Abweichungen liegen damit im Bereich von 0,5 bis 2,5 %.

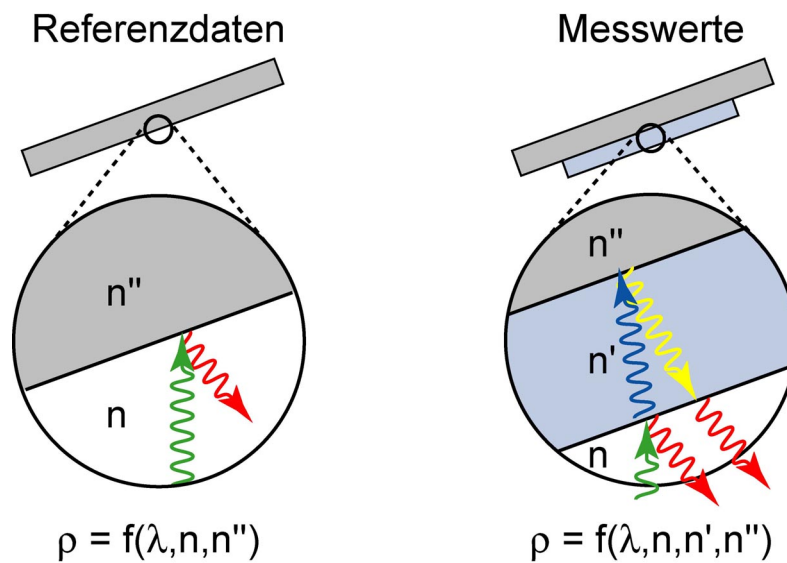


**Abbildung A-33:** a) Absorptionsspektren der Standard-Graufilter; b) Abweichung der Ist- von den Sollwerten jeweils bei den Wellenlängen, die durch Pfeile in Teil a) indiziert sind

Die Problematik des Beschichtungseinflusses muss in noch stärkerem Maße berücksichtigt werden, wenn die Absorptionen von Substanzen auf spiegelnden (also nicht transparenten) Substraten untersucht werden sollen. Für diesen Fall muss das (unbeschichtete) Substrat so verkippt werden, dass das Anregungslicht direkt in den Emissionsmonochromator reflektiert wird. Beide Monochromatoren werden dann synchron durchgeführt und das Verhältnis von Ch2 zu Ch3 ist die Observable. Die Messreihenfolge bleibt unverändert (zuerst Basislinie, dann Messung mit beschichtetem Substrat). Abbildung A-34 soll die unterschiedlichen Reflektionsverhältnisse zwischen Substraten mit und ohne Beschichtung verdeutlichen. Diese A-54



Darstellung gilt sinngemäß ebenso für transparente Substrate (Messung mit Ch1), die dann aber senkrecht zum Anregungslicht orientiert werden können.



**Abbildung A-34:** Schematische Darstellung des durch die Beschichtung geänderten Reflektionsverhaltens

### Emission

Bei Absorptionsmessungen können durch die geschickte Bildung von Signalverhältnissen alle störenden Einflüsse von optischen Komponenten im Anregungsstrahlengang eliminiert werden. Unglücklicherweise gestaltet sich die Aufnahme von Emissionsspektren weniger einfach. Photolumineszenzspektren (PL) werden bei fester Anregungswellenlänge  $\lambda$  (üblicherweise das Absorptionsmaximum) und variierender Emissionswellenlänge  $\lambda'$  aufgenommen. Für eine solche Messung ist das Ergebnis für den Bruch aus Ch2 und Ch3 in Gleichung A-24 dargestellt.

**Gleichung A-24: Kanalverhältnis bei Emissionsaufnahme Ch2/Ch3**

$$\begin{aligned}
 \text{Emission} &\hat{=} \frac{\text{Ch2}}{\text{Ch3}} = \frac{1}{\Phi_{\lambda}(\text{PMT3})} \cdot \frac{T_{\lambda}(\text{Fenster})}{R_{\lambda}(\text{Fenster})} \cdot T_{\lambda}(\text{Kryo}) \cdot \Phi_{\lambda,\lambda'} \cdots \\
 &\quad \cdots T_{\lambda'}(\text{Kryo}) \cdot T_{\lambda'}^2(\text{Linse}) \cdot \Gamma_{\lambda}(\text{Mono2}) \cdot \Phi_{\lambda'}(\text{PhC}) \\
 &\equiv \frac{1}{\Phi_{\lambda}(\text{PMT3})} \cdot \frac{T_{\lambda}(\text{Fenster})}{R_{\lambda}(\text{Fenster})} \cdot T_{\lambda}(\text{Kryo}) \cdot \Phi_{\lambda,\lambda'} \cdot K_{\lambda'} \\
 &\equiv \eta_{\lambda} \cdot \Phi_{\lambda,\lambda'} \cdot K_{\lambda'}
 \end{aligned}$$

$$\text{mit } \eta_{\lambda} = \frac{1}{\Phi_{\lambda}(\text{PMT3})} \cdot \frac{T_{\lambda}(\text{Fenster})}{R_{\lambda}(\text{Fenster})} \cdot T_{\lambda}(\text{Kryo})$$

$$\text{und } K_{\lambda'} = T_{\lambda'}(\text{Kryo}) \cdot T_{\lambda'}^2(\text{Linse}) \cdot \Gamma_{\lambda}(\text{Mono2}) \cdot \Phi_{\lambda'}(\text{PhC})$$

$\eta_{\lambda}$  beschreibt das Verhältnis von auf der Probe ankommender Intensität zu ausgekoppelter Intensität (detektiert mit PMT) und ist damit spezifisch für das Anregungslicht.  $K_{\lambda'}$  ist ein nur von Komponenten des Emissionsstrahlenganges abhängiger Faktor. Die Information über das ausgesendete Spektrum steckt damit allein in der Größe  $\Phi_{\lambda,\lambda'}$ . Zur qualitativ korrekten Aufnahme von Lumineszenzspektren muss die Korrekturfunktion  $K_{\lambda'}$  bestimmt werden.

Diese Aufgabe kann über verschiedene Wege angegangen werden.

1. Eichlampe mit bekanntem Spektrum

Die Eichlampe wird an die Stelle der Probe gesetzt und das Spektrum (Aufnahme nur Ch2) detektiert. In Gleichung A-20 Zeile b) ist dann I (Probe) das Spektrum der Lampe und damit von den Komponenten des Anregungsstrahlenganges unabhängig. Durch Division des gemessenen Istspektrums mit dem Sollspektrum ergibt sich direkt die Korrekturfunktion  $K_{\lambda'}$ .

2. Streustandard mit konstanter (wellenlängenunabhängiger) Streueffizienz

Der Streustandard mit – nach Herstellerangaben – konstanter Streueffizienz  $k$  wird an die Stelle der Probe gesetzt und das Intensitätsverhältnis Ch2/Ch3 bei synchron durchgeführten Monochromatoren bestimmt. Derart aufgenommen detektiert der Photoncounter das direkte Streulicht. In obigem Ausdruck ist zunächst also  $\lambda = \lambda'$  und bei konstanter Streueffizienz  $\Phi_{\lambda} = k$ . Bei Vernachlässigung der Winkelabhängigkeit von  $T_{\lambda}$  (Kryo) und Division mit einer zuvor aufgenommenen Basislinie können weitere Faktoren eliminiert werden:

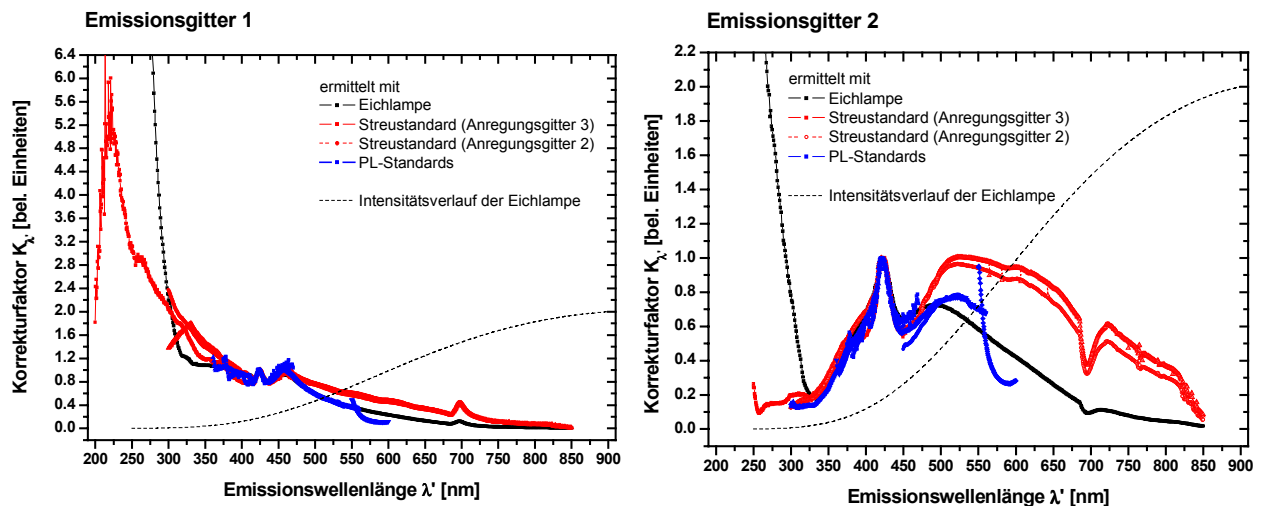
**Gleichung A-25: Annäherung an die Korrekturfunktion  $K_\lambda$  durch Streustandard**

$$\begin{aligned} \frac{Ch2}{Ch3} \cdot \frac{Ch3}{Ch1} &= k \cdot \Gamma_\lambda (Mono2) \cdot \frac{\Phi_\lambda (PhC)}{\Phi_\lambda (PMT)} \\ &= \frac{1}{\Phi_\lambda (PMT)} \cdot \frac{k}{T_\lambda (Kryo)} \cdot K_\lambda \end{aligned}$$

Mit dieser Methode kann daher nicht die exakte Korrekturfunktion gewonnen werden. Da der Vorfaktor jedoch keine starke Abhängigkeit vom Anregungslicht aufweist, kann in „kleinen“ Wellenlängenintervallen diese Näherung ebenfalls verwendet werden.

3. Emissionsstandards mit gegebenem Lumineszenzverlauf

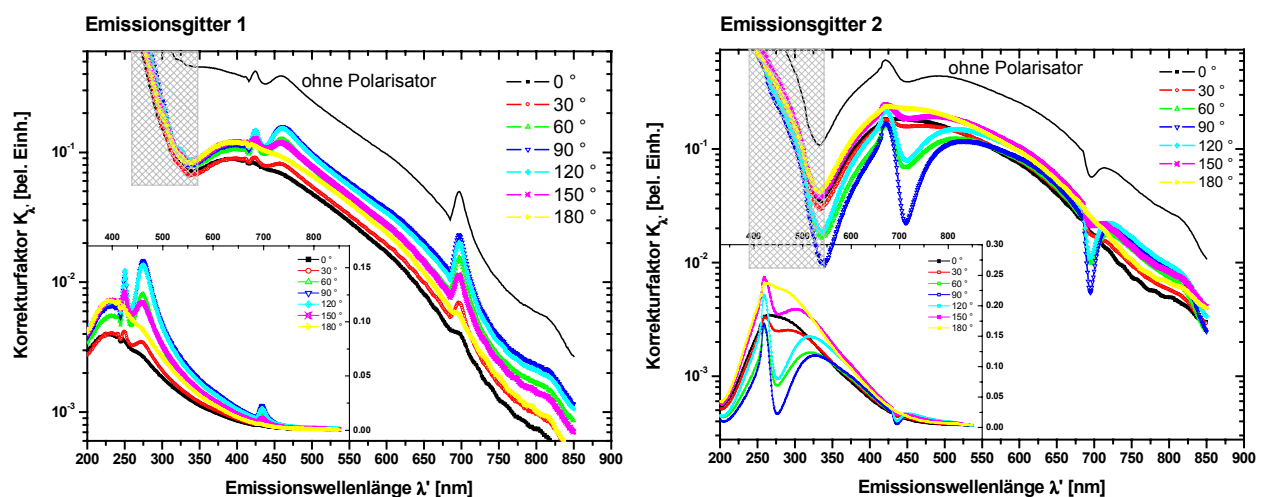
Hierbei wird die Photolumineszenz von verschiedenen Farbstoffen eingegossen als Feststofflösung in einer PMMA-Matrix (Polymethylmetacrylat) aufgenommen. Der Standardatz deckt insgesamt den interessanten Wellenlängenbereich von 300 bis 600 nm ab. Da der Verlauf des Spektrums in Gleichung A-24 durch die Größe  $\Phi_{\lambda,\lambda'}$  enthalten ist, liefert die Division von gemessenem Istspektrum mit dem bekannten Sollspektrum als Korrektur den Faktor ( $\eta_\lambda \cdot K_{\lambda'}$ ). Der erste Teil  $\eta_\lambda$  ist jedoch bei jedem aufgenommenen Photolumineszenzspektrum als konstant anzusehen. Für die qualitative Auswertung von Emissionsspektren sind nur relative Intensitätswerte relevant und so kann mit stetiger Anpassung der einzelnen Teilkurven der Verlauf von  $K_{\lambda'}$  gewonnen werden.



**Abbildung A-35: Wellenlängenabhängiger Verlauf des Korrekturfaktors  $K_{\lambda'}$  ; Teilbild a) – Korrektur für Emissionsgitter 1; Teilbild b) – Korrektur für Emissionsgitter 2**

In Abbildung A-35 ist der Verlauf von  $K_{\lambda'}$  über der Wellenlänge für beide untersuchten Emissionsgitter bei unterschiedlicher experimenteller Ermittlung dargestellt. Da nur der relative Verlauf relevant ist, wurden die Kurven auf die lokalen Maxima bei 425 nm (Gitter 1) und 421 nm (Gitter 2) auf 1 normiert. Wie nach obigen Betrachtungen zu erwarten spiegeln die Korrekturfaktoren aus den Messungen mit der Eichlampe und den Emissionsstandards denselben Verlauf wider. Die starken Abweichungen im Bereich von 550 bis 600 nm liegen wahrscheinlich daran, dass die Photolumineszenz von Rhodamin B mit etwas anderen Parametern ermittelt wurde als durch das Datenblatt vorgegeben war. Die starken Abweichungen zwischen  $K_{\lambda'}$  aus Streustandards und der Eichlampe bei niedrigen Wellenlängen (unterhalb von 300 nm) können kontrovers diskutiert werden. Einerseits liefern die Streustandards nicht den ungestörten Verlauf von  $K_{\lambda'}$ , andererseits ist in diesem Bereich die Intensität der Eichlampe bereits so gering, dass der starke Anstieg artifiziell durch Division mit einer sehr kleinen Größe entstehen kann. Für Korrekturen in diesem Wellenlängenintervall werden die Ergebnisse der Streustandards empfohlen.

Experimente, die den Polarisationszustand von Lumineszenzlicht untersuchen, sind auf die Verwendung von Polarisationsanalysatoren (Linearpolarisator,  $\lambda/2$ -,  $\lambda/4$ -Platten) angewiesen. Da hierdurch zusätzliche Komponenten in den Emissionsstrahlengang kommen (s. Gleichung A-20b), muss bei *jeder* Polarisatorstellung die Korrekturfunktion bestimmt werden. Exemplarisch sind Korrekturkurven für unterschiedliche Neigungswinkel der optischen Achse eines Linearpolarisators aufgenommen worden.



**Abbildung A-36:** *Polarisationsabhängigkeit der Korrekturfaktoren für Emissionsgitter 1 (links) und 2 (rechts), der Verlauf ohne Polarisator ist jeweils mit angegeben; die kleinen Graphen links unten zeigen dieselben Ergebnisse in linearer Auftragung*

Daraus folgend sind die Lagen der Woodschen Anomalien ablesbar:

**Tabelle A-8:** *Woodsche Anomalien im Emissionsmonochromator*

Emissionsgitter Nr	Lage der Woodschen Anomalien [nm]
1	425
	437
	461
	697
2	421
	448
	695

Die Korrektur der PL-Spektren kann direkt bei der Aufnahme mit SpectraSense geschehen, indem die Korrekturfunktion als Referenzfile eingelesen und bei der Datenaufnahme „Ch2/Ref“ eingestellt wird.

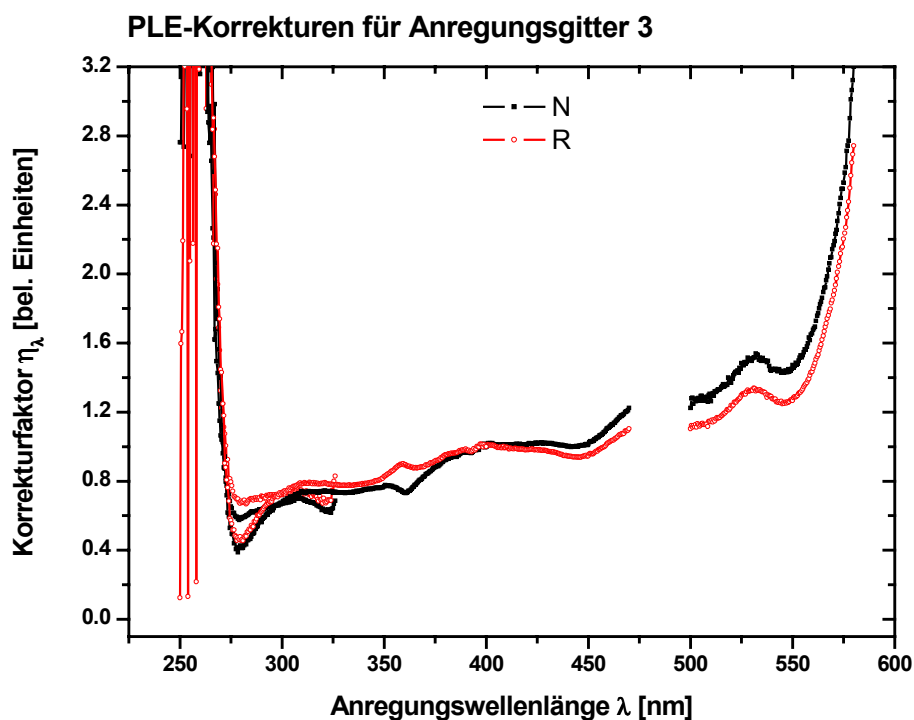
### *Anregung*

Bei Anregungsspektren (Photoluminescence Excitation = PLE) ist der Emissionsmonochromator auf eine feste Wellenlänge  $\lambda'$  eingestellt (Emissionsmaximum) und bei variierender Anregungswellenlänge  $\lambda$  wird das Verhältnis Ch2/Ch3 aufgenommen. Dieses Aufnahmesystem liefert die Anregungsgeschichte eines Emissionsübergangs. In der Regel spiegelt dies das Absorptionsspektrum der untersuchten Substanz wider. Beim Auftreten von mehreren Emissionsbanden können jedoch Anregungsmechanismen unterschieden werden. Auch ist eine Intensitätsverschiebung zwischen unterschiedlichen Banden im Vergleich zur Absorption denkbar.

Genau wie bei den zuvor diskutierten Emissionsspektren muss der Verlauf des Anregungsspektrums bezüglich der relativen Intensitäten korrigiert werden. Der nun gesuchte Korrekturfaktor ist nach Gleichung A-24  $\eta_\lambda$ . Gerade die Relation  $T_\lambda/R_\lambda$  bezüglich des Auskoppelfensters verfälscht den Verlauf eines gemessenen Spektrums im Bereich kleiner Wellenlängen

(starker Anstieg des Brechungsindexes unterhalb von 300 nm). Daher ist eine Korrektur gemäß Gleichung A-25 (ersetze  $k$  durch  $\Phi_{\lambda,\lambda'}$ ) in jedem Fall lohnenswert, da der prinzipielle Intensitätsverlauf der Anregungswellenlänge auf diese Weise „richtiger“ wiedergespiegelt wird. Mit Hilfe der oben beschriebenen Emissionsstandards (mit ebenfalls angegebenen Anregungsspektren) kann aber durch Division wie oben beschrieben der Faktor ( $\eta_{\lambda} \cdot K_{\lambda'}$ ) gewonnen werden. Da  $\lambda'$  bei PLE-Spektren jeweils konstant ist (und damit  $K_{\lambda'}$ ) ist der Verlauf von  $\eta_{\lambda}$  wieder durch stetige Anpassung der Teilkurven zu gewinnen.

Um Emissions- und Anregungsspektren in einem Diagramm mit dem richtigen Verhältnis darzustellen, muss die gesamte Lumineszenz durch den Korrekturwert der Anregungswellenlänge im PLE-Spektrum und die Anregung durch den Korrekturwert der Emissionswellenlänge im PL-Spektrum geteilt werden. Dadurch wird sichergestellt, dass die entsprechenden Intensitätswerte übereinstimmen.



**Abbildung A-37:** Wellenlängenabhängigkeit des Korrekturfaktors  $\eta_{\lambda}$

Die Korrekturfunktion  $\eta_{\lambda}$  ist im Bereich zwischen 300 und 600 nm eine monoton steigende Funktion. Das Intervall von 500 bis 580 nm ist aus den Anregungsspektren von Rhodamin B ermittelt worden und zeigt wiederum wahrscheinlich nicht das korrekte Verhalten. Unterhalb von 300 nm scheint ein Abfall nach unten aufzutreten, der dann von einer stark ansteigenden Flanke überlagert wird. Der Abfall unterhalb von 300 nm sowie das relativ schwach monoton

ansteigende Verhalten darüber kann mit dem Reflektionseigenschaften des Auskoppelfensters in Verbindung gebracht werden: das aufgenommene Signal (s. Gleichung A-24) ist umgekehrt proportional zum Reflektionsgrad des Fensters (s. auch Abbildung A-21). Der starke Anstieg unterhalb von 275 nm liegt möglicherweise an zu geringer Gesamtintensität der gemessenen Fluoreszenz, kann aber nicht eindeutig zugeordnet werden.

### A.2.7 Gefahren des Aufbaus

Die eingesetzten Bogenlampen sind auf hohe Leistung im UV-Bereich optimiert. Dadurch kann intensives UV-Licht im Raum gestreut werden. Dies kann zu Verbrennungen auf der Netzhaut und damit möglicherweise zu Verlust des Augenlichtes führen.

In den Lampenkörpern baut sich während des Betriebes eine hohe Temperatur und daher ein hoher Druck auf. Bei Wechsel einer Lampe ist unbedingt darauf zu achten, dass keine erhöhte Temperatur mehr vorliegt, da sonst der Glaskörper explodieren kann (!!).

Sowohl die Netzgeräte der Lampen wie auch die Generatoren an den Photomultipliern liefern Spannungen im Kilovolt-Bereich. Bei Montage oder Wechsel von Anschlussleitungen ist unbedingt befähigtes Fachpersonal hinzuzuziehen, da sonst ein Stromschlag droht.

## B Lebenslauf

### Personalien

Name:	Armin Bayer	
Geburtstag:	08. Juli 1972	Marburg-Wehrda
Eltern:	Rüdiger Bayer Carla Bayer	Physiker Lehrerin

### Schulischer Werdegang

1979 – 1983	Grund- u. Hauptschule	Marburg-Wehrda
1983 – 1989	Wollenbergschule	Wetter (Hess.)
1989 – 1992	Philippinum Abschluss: Abitur (2,0)	Marburg

### Dienst

1992 – 1993	Zivildienst i. Uni-Klinikum	Marburg
-------------	-----------------------------	---------

### Studium

1993 – 1996	Grundstudium d. Physik a. d. Rupprecht-Karls-Universität Vordiplom (1,7)	Heidelberg
1996 – 1999	Hauptstudium d. Physik a. d. Philipps-Universität Diplom (1,0)	Marburg
Sommer 1998	Sommerstudent am DESY	Hamburg
seit 1999 bis vor. Feb. '03	Promotion im Inst. f. Phys Chemie / FB 15 d. Philipps-Universität	Marburg
1999 – 2001	Stipendiat d. Graduierten- kollegs „Optoelektronik mesoskop. Halbleiter“	Marburg
2001 – 2003	Stipendiat des SFB 383	Marburg

### Beruf

Seit 01. 04. 2003	wissenschaftlicher Angestellter Inst. F. Physik u. Phys. Techn. (IPPT) AG Daum (Oberflächenphysik) TU Clausthal	Clausthal
-------------------	--	-----------

### Besonderes

29. Okt. 1998	Geburt meiner Tochter Alisa Mae Grün	Marburg-Wehrda
---------------	---	----------------



### Veröffentlichungen

---

- A. Bayer, S. Zimmermann, J. H. Wendorff; „Low molar mass and polymer discotics: structure, dynamics and optoelectronic properties“; **submitted** for publication in *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*
- A. Bayer, J. Kopitzke, F. Noll, A. Seifert, J. H. Wendorff; „Polymer Dispersed Discotics: Structure, Dynamics and Optoelectronic Properties“; *Macromolecules*, **2001**, 34, 3600 – 3606
- A. Bayer, J. Hübner, J. Kopitzke, M. Oestreich, W. Rühle, J. H. Wendorff; „Time-Resolved Fluorescence in 3-Dimensional Ordered Columnar Discotic Materials“; *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 4596 – 4602
- A. Stracke, A. Bayer, S. Zimmermann, J. H. Wendorff, W. Wirges, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, R. Gerhard-Multhaupt; „Relaxation behaviour of electrically induced polar orientation and of optically induced non-polar orientation in an azo-chromophore side group polymer“; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1999**, 32, 2996 – 3003
- Eine weitere Veröffentlichung über Hybridsystem aus organischem Flüssigkristall und anorganischem HL-Quantum Well **in Planung**

### Vorträge und Poster

---

- 1998 *Vortrag*: A. Bayer, J. H. Wendorff; „Bestrahlungsexperimente an diskotischen Flüssigkristallen“; Graduiertenkolleg-Seminar in Riezlern/Österreich
- 2000 *Poster*: A. Bayer, J. Kopitzke, J. H. Wendorff; „Columnar Discotics in Confined Geometries“; 28. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle
- 2000 *Vortrag*: A. Bayer; „Optische Eigenschaften organischer Moleküle“; Graduiertenkolleg-Seminar in Rackeve/Ungarn
- 2001 *Vortrag*: A. Bayer, J. H. Wendorff; „Correlation between Structure and Optoelectronic Properties of Discotic Liquid Crystals“; Workshop Optodynamics of Biological Systems, Marburg
- 2001 *Vortrag*: A. Bayer, J. H. Wendorff; „Diskotische Flüssigkristalle in Confinement“; Graduiertenkolleg-Seminar in Riezlern/Österreich
- 2002 *Vortrag*: A. Bayer, J. Kopitzke, S. Zimmermann, J. H. Wendorff; „Discotic Molecules and Confinement Effects“; 30. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle

## C Danksagung

Im Verlaufe meiner Promotionszeit bin ich einer großen Vielzahl von Personen begegnet, die (mehr oder weniger) unmittelbar zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Beteiligten für die Unterstützung bedanken.

- Herrn Prof. J. H. Wendorff danke ich für die komplexe Aufgabenstellung, für die Unterstützung bei der Fertigstellung des spektroskopischen Aufbaus, für lustige Tagungsanekdoten und für seine schier unerschöpfliche Ruhe. Seine Diskussionsbereitschaft und die Offenheit für neue Wege in der Forschung lassen für Kreativität eine Menge Spielraum.
- Herrn Dr. habil. W. Stolz danke ich für die Übernahme des Korreferates, für die Bereitstellung der GaAs- und Quantenfilmsubstrate und die Möglichkeit im Spektroskopielabor des WZMW Messungen durchzuführen. Ferner haben mir die Diskussionen über die Effekte, die bei den Messungen auftraten sehr geholfen einen Mechanismus zu formulieren.
- Ich bedanke mich bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Wendorff für das (zumeist ;-)) angenehme Arbeitsklima und für viele kleine, lustige Begebenheiten. Insbesondere bedanke ich mich bei Arndt Reuning für die Erweiterung der nach unten offenen Kettner-Skala, für schöne Spielabende, für's Zuhören (die Bücher kriegst Du bestimmt bald wieder) und die (für mich überraschenden) Geschenke; Jörg Kopitzke danke ich für die kleinen Spielchen nebenbei, die Hilfe in Computer-Dingen und ebenfalls für's Zuhören; Ingo Schuhmann und Nils Füchtjohann für die Übernahme des spektroskopischen Aufbaus und die (erfolgende) Vervollkommnung desselben; Ralf für die Drachengeschichten und die Papierflieger; Martin für sein unglaubliches Fachwissen und die Einführung in die Entnetzungsvorgänge; Christopher für schöne Dartabende und die immer wieder geplanten Besäufnisse; Roland für die Feuerwehrgeschichten und die Erläuterung beinahe sämtlicher existierender Abkürzungen; Seifi immer noch dafür, dass er der andere Physiker war und für so manche Zigarette zwischendurch; Zimmer für wirklich fruchtbare Diskotendiskussionen, für's gelegentliche Zocken u. ä.; Thomas dafür, dass er der freundliche, konservative Gegenpol zu Zimmer und mir in der AG war, für einige Rauchpausen und natürlich für den (unfreiwillig) geliehenen Monitor, Herbergsvater Alexander für simulierte Gespräche und dass er Jörg, Yvonne und mich als erste in seine berufliche Zukunft eingeweiht hat (aber das muss für heute reichen) und Bernd für die Knobelspielchen.

- Den Mitgliedern der AG Stolz danke ich ebenfalls für das freundliche Arbeitsklima. Insbesondere danke ich Jörg, Dette und Siegfried für die experimentelle Hilfestellungen und Thorsten für's Fußballspielen.
- Meinen Vertiefungspraktikanten Felix und Micha, Max und Moritz (Markus) sowie Nuri und Conni danke ich für's gewissenhafte Arbeiten, für den Fleiß (besonders Max und Moritz) und die wertvollen Ergebnisse, die sie zu meiner Arbeit beisteuerten.
- Dr. rer. nat. Alexej Bobrovskii von der Universität Moskau danke ich für die nette Zusammenarbeit und die Möglichkeit mein Englisch etwas aufzufrischen und Markus Bäte aus der AG von Prof. H. W. Schmidt (Uni Bayreuth) für das Aufdampfen einiger Proben
- Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mir auch in den stressigsten Situationen starken Rückhalt gegeben hat. Meiner Freundin Yvonne danke ich für ihr Verständnis und dafür, dass wir auch die Einschränkung, die das Zusammenschreiben der Arbeit bedeutet hat gut überstanden haben. Meiner Tochter Alisa danke ich für ihr fröhliches Wesen und hoffe, dass sie so viel Glück in ihrem Leben haben wird, wie ich es bisher erfahren durfte. Meiner Mutter danke ich für ihr Vertrauen, das sie in mich hat, für die gelegentliche finanzielle Unterstützung und die schönen Treffen. Meinem Vater danke ich für dasselbe und zusätzlich für das kritische Lesen meiner Arbeit und das große Interesse. Meinen Schwiegereltern in spé danke ich für den Glauben an meine Qualifikation und daran, „dass ich es schon schaffen werde“.

Ich hoffe, dass ich niemanden vergessen habe, der berechtigten Anspruch auf ein Erscheinen in dieser Danksagung hat. Sollte dies der Fall sein, entschuldige ich mich dafür und beteuere, dass hiermit kein böser Wille verbunden ist.

Allen Beteiligten nochmals mein herzlichster Dank!

## D Eidesstattliche Erklärung

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

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

  
(A. Bayer)

Wulften, 07. Juli 2003