

**Leuchtdioden aus
Halbleiternanokristall/Polymer-
Kompositmaterialien**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
im Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Christoph Gimmler

aus Hamburg

Forschen mit Ingenieuren ...

anonymus

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Horst Weller
2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Stephan Förster

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Nanochemie und -wissenschaften	1
1.2	Lichtemittierende Dioden	3
1.3	Thema der vorliegenden Arbeit	5
2	Theorie	6
2.1	Halbleiternanokristalle	6
2.2	Organische Lochleiter	11
2.3	Lumineszenz	15
2.4	Die LED	17
3	Materialien und Methoden	30
3.1	Synthese von CdSe/CdS- Halbleiternanokristallen	30
3.2	Synthese weiterer Halbleiternanokristalle	32
3.3	Darstellung der LED	33
3.4	Messmethoden	36
3.4.1	Rasterkraftmikroskopie	36
3.4.2	Transmissionselektronenmikroskopie	37
3.4.3	Rasterelektronenmikroskopie	38
3.4.4	Elektrische Impedanzspektroskopie	38

3.4.5	Ellipsometrie	40
3.5	Verwendete Geräte	41
3.5.1	Charakterisierung der Nanokristalle	41
3.5.2	Darstellung der LED	42
3.5.3	Charakterisierung der Schichten	43
3.5.4	Charakterisierung der LED	44
4	Ergebnisse und Diskussion	46
4.1	Aufbau der Anlage	46
4.2	Charakterisierung der CdSe/CdS-Nanokristalle	50
4.2.1	Absorptionsmessungen	51
4.2.2	Fluoreszenzmessungen	57
4.2.3	Transmissionselektronenmikroskopie	60
4.3	Charakterisierung der CdSe/ZnS-Nanokristalle	62
4.4	Charakterisierung der PbS-Nanokristalle	63
4.5	Strukturelle Filmuntersuchungen	64
4.5.1	Schichten aus PEDOT/PSS	66
4.5.2	Schichten aus TPD	70
4.5.3	II-VI-Nanokristalle auf PEDOT/PSS	73
4.5.4	CdSe/ZnS-Nanokristalle auf TPD	78
4.5.5	PbS-Nanokristalle auf TPD	79
4.5.6	Metallelektrode	83
4.6	Spektrometrische Filmuntersuchungen	85
4.7	Strom-/Spannungskennlinien	89
4.8	Elektrolumineszenz der LED	97
4.9	Impedanzmessungen	99
5	Zusammenfassung	113

6 Summary	117
Literaturverzeichnis	121
A Fitergebnisse der Impedanzmessungen	127
B Verwendete Chemikalien	145
C R- und S-Sätze	151
D Veröffentlichungen und Vorträge	161
E Lebenslauf	163
F Erklärung	167

Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscopy – Rasterkraftmikroskopie
Alq ₃	Aluminium-tris(8-Hydroxychinolin)
C	Kapazität
EIS	Elektrische Impedanzspektroskopie
EL	Elektrolumineszenz
FEG	Field Emission Gun – Feldemissionskannone
HDA	Hexadecylamin
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital – höchstes, besetztes Molekülorbital
HTL	Hole Transporting Layer, Lochleiterschicht
ITO	Indium Tin Oxide – Indiumzinnoxid
LED	Light Emitting Diode – lichtemittierende Diode
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital – niedrigstes, nicht besetztes Molekülorbital
oLED	Organic Light Emitting Diode – organische, lichtemittierende Diode
PEDOT/PSS	Poly(3,4-Ethylendioxythiophen)/Poly(styrolsulfonat)
PL	Photolumineszenz
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PPP	Poly(p-phenylen)
PPV	Poly(p-phenylenvinylen)
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVK	Poly(9-vinylcarbazol)

QD	Quantum Dot – Nanopartikel
R	Ohmscher Widerstand
SEM	Scanning Electron Microscope – Rasterelektronenmikroskop
TDPA	n-Tetradecylphosphonic Acid –n-Tetradecylphosphonsäure
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TOPO	Tri- <i>n</i> -OktylPhosphinOxid
TOP	Tri- <i>n</i> -oktylphospin
TPD	N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin
UV	ultra-violett(es) Licht
vis	visible (light), für das menschliche Auge sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
Z'	Impedanz, Real(an)teil
Z''	Impedanz, Imaginär(an)teil
ω	Kreisfrequenz

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Nanochemie und -wissenschaften

Der Bereich der Nanochemie und Nanotechnologie ermöglicht das Studium von Verbindungen, die aufgrund ihres Aufbaus oder ihrer Zusammensetzung Eigenschaften aufweisen, welche zwischen denen klassischer Festkörper und molekularen Spezies liegen.

Die besonderen Eigenschaften solch nanostrukturierter Materialien lassen einen Einsatz in so verschiedenen Bereichen wie der Tumorbehandlung in der Medizin, der Oberflächenveredelung im Automobilbau und der Herstellung von Goldtinte für den Luxus-Markt oder eben im Bereich der Beleuchtung und Displaytechnik zu.

Seit etwa Mitte der 1980er Jahre hat sich das Studium von Halbleiternanokristalliten, auch Quantum Dots (QD) genannt, und allgemein von nanostrukturierten Materialien zu einer wichtigen naturwissenschaftlichen Disziplin entwickelt[1, 2]. Teilbereiche der Physik, der Chemie und der Materialwissenschaften haben ihr Augenmerk auf die Erforschung nanokristalliner Materialien gerichtet.

Das herausragende Merkmal dieser Stoffe besteht darin, dass sie – stark dimensionsabhängige – Veränderungen ihrer elektronischen, physikalischen und katalytischen Eigenschaften[2, 3] im Vergleich zu ihren makrokristallinen Analogi aufweisen.

Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten nanokristalline Materialien zu erhalten: den sogenannten „top-down-approach“, der makrokristalline Stoffe durch geeignete physikalische Methoden so weit zerkleinert, dass nanostrukturierte Verbindungen erhalten werden, oder der „bottom-up-approach“, der den Aufbau nanokristalliner Stoffe aus Molekülen oder Atomen verfolgt.

Den elegantesten und am weitesten verbreiteten Zugang zu nanokristallinen Halbleitern liefert die Kolloidchemie – ein „bottom-up-approach“. Mit ihrer Hilfe können in organischer Umgebung bei moderaten Prozesstemperaturen eine ganze Reihe unterschiedlicher QD verschiedener Größe hergestellt werden. Außerdem können Halbleiternanokristalle in inversen Micellen[4], Vesikeln[5, 6], Zeolithen, direkt in koordinierendem Solvens, in Gläsern[7], in Langmuir-Blodgett-Filmen und in Polymerfilmen[8] erhalten werden.

Eine wichtige Eigenschaft der II-VI-Halbleiter ist ihre Lumineszenz. Mit Hilfe der Synthese in organischen, aber auch wässrigen Lösungen, ist es heutzutage möglich, II-VI-Halbleiternanokristalle mit sehr engen Größenverteilungen und hohen Fluoreszenzquantenausbeuten zu erhalten, die das gesamte sichtbare Spektrum abdecken. Durch die erfolgreiche Anpassung der Syntheseparameter an verwandte Systeme stehen mit den IV-VI-Halbleiternanokristallen vielversprechende Kandidaten für den IR-Bereich bereit[9, 10, 11].

Trotz der Fortschritte auf dem Gebiet der Materialwissenschaften sind die bisher zugänglichen Bauteile noch weit von der Anwendungsreife entfernt. Verbesserte Methoden zur Materialherstellung, aber auch verstärkte Bemühungen zur vollständigen Aufklärung des Größenquantisierungseffektes, der elek-

tronischen und photophysikalischen Eigenschaften und der Nukleations- und Wachstumsmechanismen von Halbleiter-QD stehen dabei im Vordergrund der Entwicklungsnotwendigkeiten.

Ein weiteres Problem stellt die Verknüpfung der nano-Welt mit der makroskopischen Umgebung dar, um die genannten Eigenschaften der QDs nutzbar zu machen.

1.2 Lichtemittierende Dioden

Erste Versuche in den 30er Jahren des 19. Jahrhunderts zur Herstellung von Glühlampen verwendeten als Leuchtdraht einen Kohlefaden oder verkohlten Bambusfaden unter einer evakuierten Glasglocke.

Im Jahr 1893 konnte in einem Patentprozess nachgewiesen werden, dass Heinrich Göbel bereits im Jahr 1854 die erste Glühlampe erfand. Edison verbesserte die Glühlampe 25 Jahre später, so dass sie zu Beleuchtungszwecken eingesetzt und industriell gefertigt werden konnte. Seine Glühlampe bestand aus einer Glasbirne, aus der die Luft herausgepumpt war. In ihr befand sich ein verkohlter Nähfaden, der hell glühte, wenn durch ihn (aus einer Batterie) Strom floss. Obwohl sie nur 40 Stunden lang leuchtete, verdrängte sie die bis dahin übliche Gasbeleuchtung.

Wie die Entwicklung der Glühbirne durch Göbel und Edison eine Revolution der Lebensgewohnheiten auslöste, so waren auch die Erwartungen an die Licht emittierende Diode (LED) groß, versprach sie doch eine weit höhere Umwandlungseffizienz von Strom in Licht. Bei „mehr“ Licht sollte also gleichzeitig weniger Verlust in Form von Wärme auftreten. Diese Eigenschaft und ihre robuste Bauweise machten es möglich, die LED für Aufgaben einzusetzen, die der Glühbirne verwehrt blieben.

Anders als Glühlampen sind Leuchtdioden keine Temperaturstrahler. Sie emittieren Licht in einem begrenzten Spektralbereich, das Licht ist nahezu monochrom. Deshalb ist z. B. der Einsatz in Signalanlagen im Vergleich zu anderen Lichtquellen, bei denen Farbfilter den größten Teil des Spektrums herausfiltern, besonders effektiv. Leuchtdioden sind im Betrieb unempfindlich gegen Erschütterungen und sie haben keinen Hohlkörper der implodieren kann.

Das Leuchten der LEDs kommt durch die Umwandlung von elektrischem Strom in Licht zustande. Dieser Phänomen wird Elektrolumineszenz (EL) genannt. Die Entdeckung der Elektrolumineszenz geht zurück auf das Jahr 1936, sie kam jedoch bis Anfang der 60er Jahre nicht über das Laborstadium hinaus. Dies lag unter anderem an der damaligen Vorstellung, mit der Flächenleuchte eine Konkurrenz zur üblichen Glühlampe entwickeln zu wollen. Dieses Unterfangen scheiterte an dem zu geringen Wirkungsgrad für allgemeine Beleuchtungszwecke.

Als Alternative zur herkömmlichen Lichttechnik gewinnt die EL-Technik heute ständig an Bedeutung. Insbesondere für Einsatzbereiche, die nur mit blend- und schattenfreien homogenen Leuchtflächen geringster Einbautiefe ($<1\text{ mm}$) und minimaler Leistungsaufnahme (mW/cm^2), mit beliebigen Außenabmessungen und Konturen zu verwirklichen sind.

EL-Folien werden hauptsächlich für die Hintergrundbeleuchtung von transparenten Filmen eingesetzt, die mit Motiven, Zeichen oder Schriften beliebiger Ausführung bedruckt werden können, wodurch sich völlig neue Gestaltungsmöglichkeiten ergeben. Zudem sind diese Produkte stoß- und bruchfest, sowie temperaturunempfindlich.

1.3 Thema der vorliegenden Arbeit

Während dieser Dissertation wurden zwei Ziele verfolgt. Als erstes sollte der Aufbau und die Integration verschiedener Anlagenteile zur Herstellung eines opto-elektronischen Bauteils – im Folgenden Light Emitting Diode (LED) genannt – unter Inertgasbedingungen erfolgen.

Dazu sollten bereits vorhandene Geräte miteinander gekoppelt oder mit Neukäufen zu einer Inertgasarbeitsumgebung zusammengefügt werden.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung der LED und ihrer Charakterisierung bezüglich struktureller, elektrischer und optischer Eigenschaften.

Dafür wurden zunächst Erfahrungen in der Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten, die für das sandwichartig aufgebaute System nötig waren, gewonnen, bevor die Darstellung einer kompletten LED erfolgte.

Aufgrund der verwendeten Materialien zur Darstellung der LED spricht man von einer hybrid-LED, da sie anorganische und organische Materialien in ihrem Aufbau vereinigt. Die Charakterisierung der LED sollte mit Hilfe von Strom-/Spannungskennlinien, elektrischer Impedanzspektroskopie (EIS) und UV-vis-Spektroskopie erfolgen, um ihre optischen und elektronischen Eigenschaften zu untersuchen. Die organische Lochleiterschicht und die Halbleiternanokristallschicht wurden mit Hilfe der Rasterlektronenmikroskopie (SEM), der Rasterkraftmikroskopie (AFM) und der Ellipsometrie vermessen und charakterisiert. Als elektrolumineszente Schicht sollten Nanokristalle synthetisiert werden, die anhand transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen, durch Absorptions- und Emissionsspektren zu untersuchen waren.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Halbleiternanokristalle

Die Charakterisierung von Nanokristallen beschäftigt sich hauptsächlich mit der Veränderung der Eigenschaften der Kristalle als Funktion ihrer Größe. Bei Halbleiternanokristallen ist diese Entwicklung besonders stark zu beobachten[2, 3, 12]. So kann zum Beispiel die Bandlücke von CdS-Nanokristallen von 2.5 eV bis 4.5 eV variiert werden, wenn die Größe des Systems vom Molekül zum Volumenfestkörper verändert wird; die Schmelztemperatur steigt bei diesem Material von 400 °C auf 1600 °C und der Druck, der notwendig ist, um eine Änderung der Kristallstruktur von einem kubischen zu einem hexagonalen Gitter zu erzwingen, steigt von 2 auf 9 GPa.

Das Verhältnis Oberfläche zu Volumen ist bei Nanokristallen aufgrund ihrer geringen Ausdehnung sehr groß. Atome auf der Oberfläche der Nanokristalle tragen entscheidend zur Freien Energie des Körpers bei und die Änderungen der thermodynamischen Eigenschaften von Nanokristallen können letztendlich auf diese Tatsache zurückgeführt werden.

Die genannten Unterschiede zum Festkörper stammen von einer Verände-

rung der Dichte der elektronischen Zustände im Kristall als Funktion der Kristallgröße, die auch als Größenquantisierungseffekt (siehe unten) bekannt sind [13, 14, 15].

Der sogenannte Größenquantisierungseffekt ist für die Änderung der elektronischen Eigenschaften und die Lumineszenz der Halbleiternanokristalle, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, verantwortlich.

Viele anorganische Substanzen besitzen Halbleitereigenschaften. Durch Überlappung von Atomorbitalen kommt es zur Ausbildung einer Bänderstruktur, bestehend aus Valenzband, Bandlücke und Leitungsband (siehe auch Abbildung 2.1). Das Valenzband ist im Grundzustand mit Elektronen voll besetzt, das Leitungsband dagegen ist leer. Durch Energiezufuhr, zum Beispiel durch Absorption eines Photons, kann ein Elektron aus seinem Grundzustand im Valenzband ins Leitungsband promoviert werden. Im Valenzband bleibt dann eine positive Ladung, ein Loch oder Defektelektron, zurück.

Elektron und Loch können sich unabhängig voneinander im Kristall bewegen, der Kristall wird elektrisch leitend. Gleichzeitig wirken Coulomb-Anziehungskräfte auf die beiden Ladungsträger und sie können dadurch einen Zustand erreichen – Exciton genannt – der dem eines Wasserstoffatoms ähnlich ist. Im Falle eines einzelnen Moleküls wird dieser Zustand als „erster angeregter Zustand“ bezeichnet.

Die gefundene Bindungsenergie für dieses quasi-Teilchen ist sehr klein, während sein Bohrradius sehr groß ist. Dies wird durch zwei Effekte hervorgerufen:

- zum Einen sind die effektiven Massen der Ladungsträger sehr klein und
- zum Anderen werden die Ladungsträger in den Bändern durch die Elektronen der Atomrümpfe im Gitter elektrostatisch abgeschirmt.

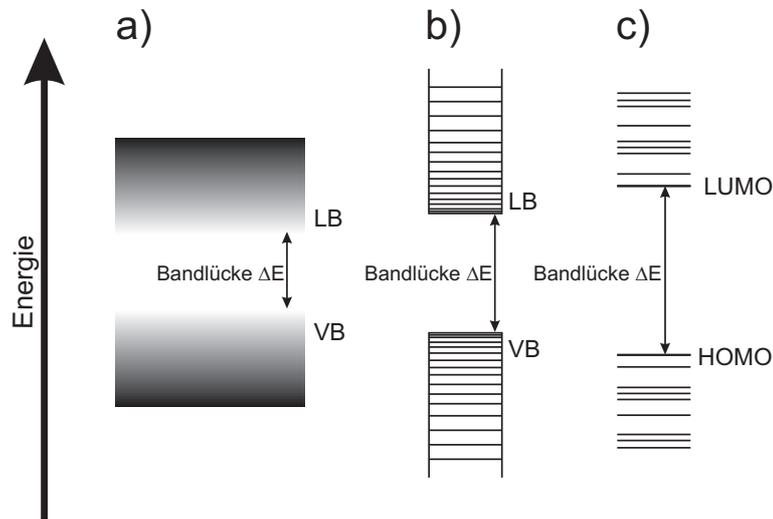


Abbildung 2.1: Darstellung der Energieschemata eines a) Halbleiterfestkörpers, mit Leitungsband LB und Valenzband VB, b) eines Nanokristalls und c) eines Moleküls mit Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) und Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO): zu sehen ist die graduelle Aufspaltung der Energiebänder in diskrete Zustände und die Zunahme der Bandlückenenergiedifferenz vom Übergang Festkörper–Nanokristall–Molekül.

Bei den hier verwendeten Nanokristallen haben wir es mit einer Situation zu tun, bei der die Ausdehnung des Teilchens kleiner ist, als der Bohrradius eines in ihm erzeugten Excitons. Als Konsequenz muss das quasi-Teilchen einen Zustand mit einer höheren kinetischen Energie annehmen, um in dem Kristall existieren zu können. Im Bereich des Festkörpers bedeutet das, dass sich die Bänder in diskrete Energieniveaus aufspalten und gleichzeitig die Bandlücke mit abnehmender Teilchengröße zunimmt (siehe Abb. 2.1).

Erste Modellrechnungen zu diesem Phänomen gehen von einem Teilchen-im-Kasten-Ansatz und von der Gültigkeit der Effektiv-Massen-Näherung aus [16, 17]. Diese Annahme beinhaltet gleichzeitig auch die größten Fehlerquellen.

Ein weiterer Ansatz sind die Molekülorbitalrechnungen („tight binding calculations“)[18, 19]. Sie umgehen die Effektiv-Massen-Näherung, berücksichtigen aber die Bindungszustände der Oberflächenatome des Kristalls nicht. Ein

Vergleich verschiedener Berechnungen am Beispiel des CdS-Nanokristalls sind in [20] zu finden.

Die Bandlückenenergiedifferenz vergrößert sich bei abnehmender Teilchengröße in den hier verwendeten Nanopartikeln. Da die Bandlücke bei den Nanopartikeln eine Kombination der Bandlücke des Volumenmaterials plus der Quantisierungsenergie ist, hängt die Emissionsfarbe eines ausgesandten Photons direkt von der Größe der Teilchen ab. Die Bandlücke lässt sich kontinuierlich vom Volumenhalbleiter bis zum Einzelmolekül einstellen.

Dadurch besitzt ein Photon, das aus einem kleineren Nanokristall emittiert wird, eine höhere Energie, als ein Photon, was von einem größeren Teilchen emittiert wird. Der Wellenlängenbereich der damit abgedeckt werden kann und der diesen Energien äquivalent ist, wird vom menschlichen Auge als sichtbares Licht wahrgenommen. Wird nach einer Anregung des Kristalls und der Rekombination von Elektron und Loch ein Photon ausgesendet, spricht man von strahlender Rekombination. In dem beschriebenen Fall handelt es sich um die sogenannte Bandkantenlumineszenz (siehe Abbildung 2.2).

Einen großen Einfluss auf das Verhalten der Nanokristalle hat ihre Oberfläche. Im Vergleich zu ausgedehnten

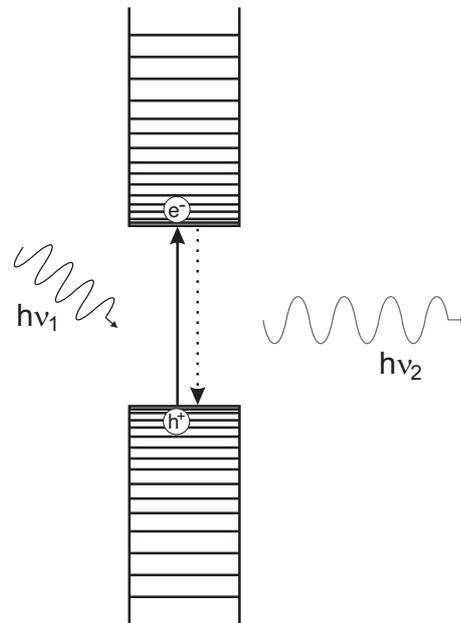


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Anregungs-, Rekombinations- und Emissionsvorgangs. Licht einer Wellenlänge $h\nu_1$ wird absorbiert und ein Elektron des Valenzbandes ins Leitungsband promoviert, wobei es ein Defektelektron oder Loch im Valenzband zurücklässt. Die Ladungsträger relaxieren anschließend zur jeweiligen Bandkante. Unter Aussendung eines Photons der Wellenlänge $h\nu_2$, mit $\nu_2 \geq \nu_1$, rekombiniert das Elektron strahlend mit einem Loch im Valenzband.

Festkörpern ist die Zahl der Oberflächenatome im Verhältnis zu den Volumenatomen sehr groß. Daher spielen Defekte auf der Oberfläche auch eine weit größere Rolle als im ausgedehnten Festkörper. Diese Defekte können in Form von Fehlstellen oder Fremdatomen auf Gitterplätzen und auf Zwischengitterplätzen auftreten und stellen sogenannte Haftstellen („traps“ oder „dangling bonds“) für Elektronen und Löcher dar. Besonders häufig finden sich diese Störungen an der Oberfläche des Nanokristalls aufgrund der asymmetrischen Bindungsverhältnisse dieser Atome.

Haftstellen stellen Kanäle für Löcher, Elektronen oder auch Excitonen bereit, auf denen sie miteinander rekombinieren oder auf andere Akzeptoren übertragen werden können. Die frei werdende Energie wird dabei an das Gitter dissipiert und eine strahlende Rekombination der Ladungsträger somit verhindert.

Eine Möglichkeit diese Defekte zu neutralisieren ist, eine Schicht aus einem weiteren Material epitaktisch auf den Kern aufwachsen zu lassen, die Oberfläche mit Stabilisatoren zu sättigen oder durch „Ausheilungsprozesse“, wie zum Beispiel Sintern, den Kristall zu perfektionieren.

Lässt man eine Schale aus einem weiteren Halbleitermaterial auf den Kern aufwachsen, ist das Ergebnis ein sogenannter Kern-Schale-Nanokristall. In der vorliegenden Arbeit hat das verwendete Schalenmaterial eine größere Bandlückenenergiedifferenz als das Kernmaterial.

Die Vorteile sind je nach verwendetem Material leicht verschieden. In jedem Fall werden an der ursprünglichen Oberfläche des Kerns Haft- und Fehlstellen und die asymmetrischen Bindungsverhältnisse beseitigt. Es findet dabei eventuell eine Verlagerung der Defekte auf die neue Oberfläche der Schale statt. Da das Schalenmaterial im vorliegenden Fall eine größere Bandlücke hat, ist es möglich und wahrscheinlich, dass die in der Schale erzeugten Ladungsträger aus dieser

in den Kern relaxieren, um dort ohne Beeinträchtigung durch Fehlstellen zu rekombinieren.

Die Wahrscheinlichkeit, dass es zu einer strahlenden Rekombination kommt, wird dadurch deutlich erhöht. Es wird für solche QDs eine erhöhte Fluoreszenzquantenausbeute beobachtet. Außerdem kann das Schalenmaterial die schädliche Auswirkung von UV-Licht, das sogenannte „photo bleaching“, dämpfen. Durch die verwendete Synthesemethode ist die Oberfläche des Schalenmaterials nach dem Herstellungsprozess mit (organischen) Liganden gesättigt.

2.2 Organische Lochleiter

Die Familie der elektrisch leitenden Polymere kann in vier Typen unterteilt werden[21].

Der erste Typus umfasst die Kompositmaterialien, in denen eine nicht elektrisch leitende Polymermatrix mit einem zu Pulver verarbeiteten Metall oder mit Graphit gefüllt wird, welches für die Leitfähigkeit dieses Kompositmaterials verantwortlich ist.

Der zweite Typus leitfähiger Polymere wird als ionisch leitfähig bezeichnet. In diesen organischen Polymeren wird die elektrische Ladung durch Ionen transportiert. Als Beispiel sei hier das Polyethylenoxid genannt, in dem Lithiumionen beweglich sind.

Die dritte Gruppe beinhaltet sogenannte Redox-Polymere. Diese besitzen immobilisierte elektroaktive oder Redox-Zentren, welche, obwohl sie räumlich voneinander getrennt sind, Ladungen (Elektronen) durch einen „hopping“-Mechanismus austauschen können.

Der vierte Typus sind die elektrisch leitfähigen oder konjugierten Polymere.

Diese Art Polymere bestehen aus einer Brücke von alternierenden Einfach- und Doppelbindungen, so dass ein ausgedehntes π -Orbital-Netzwerk entsteht. Die Leitfähigkeit beruht hier – hauptsächlich – auf Elektronenbewegung entlang dieser Achse aus π -Orbitalen und nicht durch einen Hüpfmechanismus wie bei den Redoxpolymeren mit ihren lokalisierten Redoxzentren. Trotzdem ist die Unterscheidung zwischen den elektrisch leitfähigen und den Redox-Polymeren nicht immer ganz einfach.

Ein Vergleich mit dotierten Halbleitern bezüglich ihrer Leitfähigkeit, hoher mechanischer Stabilität und Resistenz gegenüber Säuren und Basen führt dazu, dass diese Materialien auch als synthetische Metalle bezeichnet werden.

Elektron- oder allgemein Ladungstransfer in konjugierten Polymeren bestimmt, ob das Material zu den elektrischen Leitern oder Isolatoren gezählt wird. Oxidation oder Reduktion des konjugierten Polymers lässt eine positive oder negative Ladung in der Polymerkette zurück und erhöht die Leitfähigkeit des Materials. Das nichtleitende Polymer wird zu einem Salz, bestehend aus einem Polykation (oder Polyanion) und dem entsprechenden Gegenion. Mit den Termini der Festkörperphysik entspricht die Oxidation einer p-Dotierung und die Reduktion des Polymers einer n-Dotierung. Die sich bewegenden Elektronen lassen teilweise delokalisierte, radikalische Kationen entstehen, sogenannte Polarone (siehe Abb. 2.3).

Polaronen sind bewegliche Defektelektronen oder Löcher, welche sich entlang der konjugierten Brücke des Polymers bewegen und dadurch Ladung transportieren können und ein elektrisches Potential verursachen. Zur Kompensation dieser positiv geladenen Polymerketten werden Anionen zum Polymer hinzugefügt.

Die Leitfähigkeit eines Polymers wird durch seine intramolekulare und seine intermolekulare Leitfähigkeit bestimmt. Die Kettenlänge spielt für die

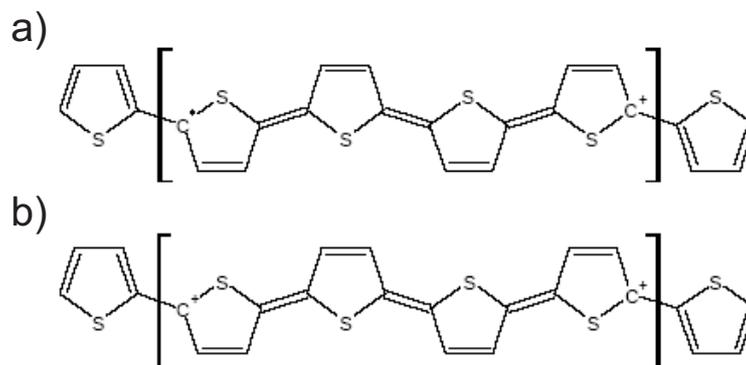


Abbildung 2.3: a) Polaron und b) Bipolaron in einem Polythiophen

intramolekulare Leitfähigkeit die Hauptrolle. Je länger das konjugierte π -Elektronensystem, desto höher die Leitfähigkeit. Intermolekulare Leitfähigkeit kommt durch einen Hüpfmechanismus der Ladungsträger von Polymerkette zu Polymerkette zustande und erinnert stark an den Mechanismus, der bei Redox-Polymeren mit ihren lokalisierten Redoxzentren auftritt. Konjugierte Systeme bestehen oft aus regelmäßigen Lagen von Polymerketten. Die Anziehungskraft der π -Elektronenwolken erleichtert das Hüpfen der Ladungsträger zwischen den Lagen. Dieser Vorgang wird auch π -Dimerisation genannt[21].

Die elektrisch-leitfähige Form des Polymers erhält man durch Dotierung. Sie kann elektrochemisch oder chemisch geschehen, wobei die elektrochemische Variante zu einem höheren Dotierungsgrad führt.

Eine elektrochemische Dotierung kann durch Anlegen eines Potentials an den Polymerfilm im Beisein der entsprechenden Gegenionen durchgeführt werden.

Bei einer chemischen Dotierung wird dem Polymer ein Elektronakzeptor (p-Dotierung) oder ein Elektronendonator (n-Dotierung) hinzugemischt, um die Redox-Reaktion ablaufen zu lassen.

In der vorliegenden Arbeit wird unter anderem das Polymer PEDOT/PSS

(siehe S. 28) verwendet, was zur vierten Gruppe der leitfähigen Polymere gehört.

Die hier darzustellende LED ist ein elektronisches Bauteil und daher ist der Ladungsträgertransport innerhalb des Systems Voraussetzung für das Funktionieren des Bauteils.

Bei Verwendung des Polymers PEDOT/PSS kommt es zu einer vorteilhaften Bandverbiegung mit einer Neuausrichtung der Fermi-Niveaus, welches eine Senkung der Energiebarriere für die Lochinjektion zur Folge hat. Die Lochinjektion wird daher durch die Austrittsarbeit des Polymers bestimmt [22, 23, 24].

Die Austrittsarbeit ist definiert als die Differenz zwischen dem Vakuumniveau und der Fermi-Energie des Festkörpers. Sie ist vergleichbar mit der Ionisationsenergie eines Atoms oder Moleküls. Der grundlegende Unterschied jedoch ist, dass die Austrittsarbeit für Elektronen aus den verschiedenen Elektronenschalen unterschiedlich ist.

Möchte man ein Elektron aus einer tieferen (energetisch niedrigeren Schale) freisetzen, muss mehr Energie aufgebracht werden. Die Ionisationsenergie hingegen bezieht sich nur auf die minimale Energie, die aufgebracht werden muss, um irgend ein Elektron aus seiner Bindung zu lösen.

Für eine Diode, wie sie hier untersucht werden soll, ist es daher sinnvoll ein Material zu wählen, welches eine besonders hohe Austrittsarbeit hat. Dies wird durch die Verwendung eines konjugierten, elektrisch leitenden Polymer, wie es PEDOT/PSS darstellt, erreicht.

2.3 Lumineszenz

Als Lumineszenz wird die elektromagnetische Strahlung eines physikalischen Systems bezeichnet, die bei Übergang von einem angeregten Zustand zum Grundzustand von dem System ausgesandt wird. Je nach Art der Anregung unterscheidet man verschiedene Arten der Lumineszenz:

- Elektrolumineszenz (EL): Die Anregung des Systems erfolgt durch elektrischen Strom (Beispiel: Leuchtdioden).
- Kathodolumineszenz: Die Anregung des Systems erfolgt durch Beschuss mit Elektronen (Beispiel: Fernsehbildschirm).
- Photolumineszenz (PL): Die Anregung des Systems erfolgt durch Photonen. Oft spricht man auch von Fluoreszenz und Phosphoreszenz.
- Chemilumineszenz: Die Anregung des Systems erfolgt durch eine chemische Reaktion (Beispiel: Luminol zum Aufspüren von Blut).

Eine Erklärung für den Vorgang der Lumineszenz, die oft auch Fluoreszenz genannt wird, liefert das Bändermodell (siehe Abb. 2.4): Durch die Anregung des Stoffes gelangen Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband. Im Falle der Fluoreszenz rekombinieren diese Leitungselektronen unter Emission von elektromagnetischer Strahlung direkt wieder mit einer Elektronenleerstelle im Valenzband.

Bei der Fluoreszenz absorbiert ein Atom oder Molekül ein Photon und emittiert später ein Photon mit niedrigerer Energie (größerer Wellenlänge). Die Energiedifferenz der Photonen wird in Wärme umgewandelt. Dieser Vorgang ist eine besondere Art der Lumineszenz (kaltes Leuchten) und wurde nach dem fluoreszierenden Mineral Fluorit (Flussspat, Calciumfluorid, CaF_2) benannt.

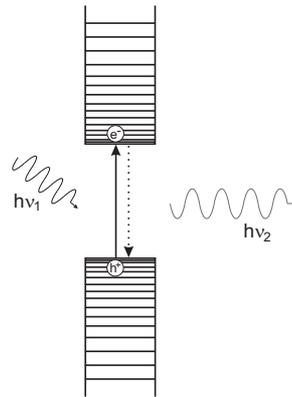


Abbildung 2.4: Schematisches Modell einer Bänderstruktur in einem Halbleiternanokristall. Dargestellt ist der Vorgang der Photolumineszenz: Licht einer Wellenlänge $h\nu_1$ wird vom Material absorbiert. Dadurch entsteht ein Ladungsträgerpaar: ein Elektron des Valenzbandes wird ins Leitungsband angeregt und hinterläßt ein Defektelektron im Valenzband. Unter Aussendung eines Photons der Wellenlänge $h\nu_2$, mit $\nu_2 \geq \nu_1$, rekombiniert das Elektron strahlend mit dem Loch.

Gemäß der Stokesschen Regel muss die Wellenlänge des emittierten Photons mindestens gleich oder größer sein als die des absorbierten Photons. Bei exakt gleichen Wellenlängen spricht man auch von Resonanzfluoreszenz.

Eine Ausnahme der Stokesschen Regel stellt die Zwei-Photonen-Fluoreszenz dar. Hier kann die Wellenlänge des emittierten Photons kleiner sein, als die der beiden absorbierten Photonen, solange das den Energieerhaltungssatz nicht verletzt. Normalerweise stellt die halbe Wellenlänge der beiden absorbierten Photonen die Untergrenze für die Wellenlänge des emittierten Photons dar.

Phosphoreszenz ist eine besondere Form der Lumineszenz, die sich von der Fluoreszenz darin unterscheidet, dass das Nachleuchten wesentlich länger andauert. Meist ist die Abklingzeit länger als eine tausendstel Sekunde und erfolgt aus einem Energieniveau heraus, welches spinverboten ist. Häufig sind die phosphoreszenten Übergänge die, die aus einem Triplett in einen Singlett-Zustand erfolgen. Ein Stoff der gute Phosphorezeigenschaften zeigt ist z. B. Zinksulfid mit Spuren von Schwermetallsalzen.

Von Elektrolumineszenz spricht man, wenn die Anregung des Materials durch Anlegung eines äußeren elektrischen Feldes erfolgt. Ladungsträger werden in das Material eingespeist und lösen dort die Bildung von Ladungsträgerpaaren aus, die durch Relaxation oder fortwährende Einspeisung weiterer Ladungsträger miteinander rekombinieren und die dabei frei werdende Energie in Form eines (sichtbaren) Photons abgeben.

2.4 Die LED

Klassische Leuchtdioden sind meist (dotierte) III-V-Halbleiter, das heißt, sie sind aus Elementen der 3. und 5. Gruppe des Periodensystems aufgebaut. Dazu gehören Stoffe wie Galliumphosphid (GaP), Aluminiumgalliumarsenid (AlGaAs) oder Indiumgalliumnitrid (InGaN).

Durch Anlegen einer äußeren Spannung in Durchlassrichtung (siehe unten) wandern Elektronen zur Rekombinationsschicht am p-n-Übergang. Auf der n-dotierten Seite bevölkern sie das Leitungsband, um nach Überschreiten der Grenzfläche auf das energetisch günstigere p-dotierte Valenzband zu wechseln. Bei Silizium-Dioden beispielsweise erfolgt der Übergang strahlungslos durch Phononenanregung, das Gitter führt die Energie als Wärme ab. Galliumarsenid (GaAs) hingegen leuchtet.

Man teilt Halbleiter in zwei Gruppen ein, die direkten und die indirekten Halbleiter. Ihre unterschiedlichen Eigenschaften lassen sich nur durch die Betrachtung ihrer Bänderstruktur im sogenannten Impulsraum verstehen (siehe Abbildung 2.5): Freie Ladungsträger im Halbleiter lassen sich als Materiewellen mit einem Quasi-Impuls auffassen, das heißt die Ladungsträger werden neben ihrem Energieniveau im Bänderschema auch durch ihren Impuls charakterisiert.

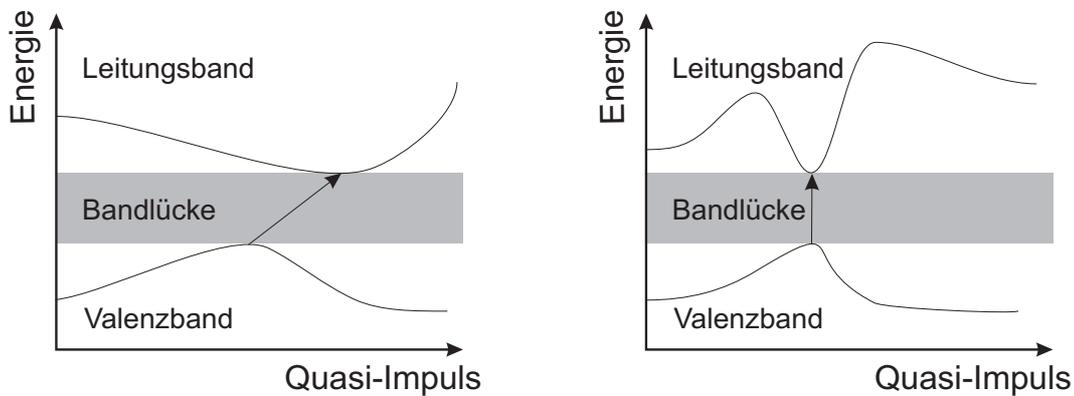


Abbildung 2.5: Darstellung eines indirekten Halbleiters (links) und eines direkten Halbleiters (rechts). Beim indirekten Halbleiter verändert sich bei Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband ins Leitungsband (Pfeil) nicht nur dessen Energie, sondern auch dessen Impuls. Beim direkten Halbleiter liegen Minimum des Leitungsbandes und Maximum des Valenzbandes dagegen so, dass das Elektron bei einer Anregung nur eine Änderung seiner Energie erfährt.

Betrachtet man das Bändermodell im Impulsraum, so stellt man fest, dass Leitungs- und Valenzbandkante nicht für jeden Impuls gleich sind, sondern dass beide Bandkanten mindestens ein Extremum aufweisen. Wenn nun ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt wird, so ist es am energetisch günstigsten (und somit am wahrscheinlichsten), wenn es vom Maximum des Valenzbandes zum Minimum des Leitungsbandes angeregt wird.

Liegen diese Extrema nun (nahezu) beim gleichen Quasi-Impuls, so ist eine Anregung z. B. durch ein Photon ohne Weiteres möglich, da das Elektron lediglich seine Energie, nicht aber seinen Impuls, ändern muss. Man spricht von einem direkten Halbleiter.

Liegen die Extrema jedoch bei unterschiedlichen Quasi-Impulsen, so muss das Elektron zusätzlich zu seiner Energie auch seinen Impuls ändern, um ins Leitungsband angeregt zu werden. Dieser Impuls kann nicht von einem Photon (welches nur einen sehr kleinen Impuls hat) stammen, sondern muss von einer Gitterschwingung (Phonon) beigesteuert werden. Dieser Prozess ist unwahr-

scheinlich, da er eine Gleichzeitigkeit von Photon und Phonon benötigt.

Bei der Rekombination von Elektronen-Loch-Paaren gilt im Prinzip dasselbe. In einem direkten Halbleiter kann bei der Rekombination ein Lichtquant ausgesendet werden. Bei einem indirekten Halbleiter hingegen wird die bei der Rekombination freiwerdende Energie als Gitterschwingung abgegeben. Der Halbleiter kann bei einem solchen Prozess zwar die Energie auch in Form eines Photons abgeben, dies ist jedoch unwahrscheinlicher als beim direkten Halbleiter. Hieraus folgt, dass nur direkte Halbleiter zur effektiven Strahlungserzeugung verwendet werden können.

Die Leuchtfarbe einer LED wird durch die Wahl des Materials für die p- und n-Schicht sowie durch Art und Konzentration der Dotieratome bestimmt.

Ausgangspunkt für die Herstellung von Leuchtdioden (sie werden oft auch als Lumineszenzdioden bezeichnet) ist ein Halbleiterkristall. Dieser Einkristall enthält noch Verunreinigungen und Gitterfehlstellen, die dazu führen würden, dass die Rekombination eines Elektrons mit einem Loch nicht zur Aussendung von Licht führt. Daher benutzt man unterschiedlich dotierte Schichten, um einen sogenannten p-n-Übergang zu erhalten, eine Grenzfläche zwischen einer positiv dotierten und einer negativ dotierten Schicht.

Eine klassische LED ist wie folgt aufgebaut: Nachdem der p-n-Übergang hergestellt wurde, müssen noch Kontakte zum Halbleiterplättchen hergestellt werden. Dazu wird auf seine Unterseite ein Metallplättchen geklebt oder legiert und die Oberseite mit einem Golddraht kontaktiert. Schließlich wird die Lumineszenzdiode in einen Kunststoff eingegossen. Die Kunststoffumhüllung dient zum Schutz der Lumineszenzdiode, bestimmt deren Abstrahlcharakteristik und verbessert die Lichtaustrittsverhältnisse.

Durch Polung in Durchlassrichtung kommt es zur Rekombination von Elektronen und Löchern, die durch die äußere Spannung in die Sperrschicht getrie-

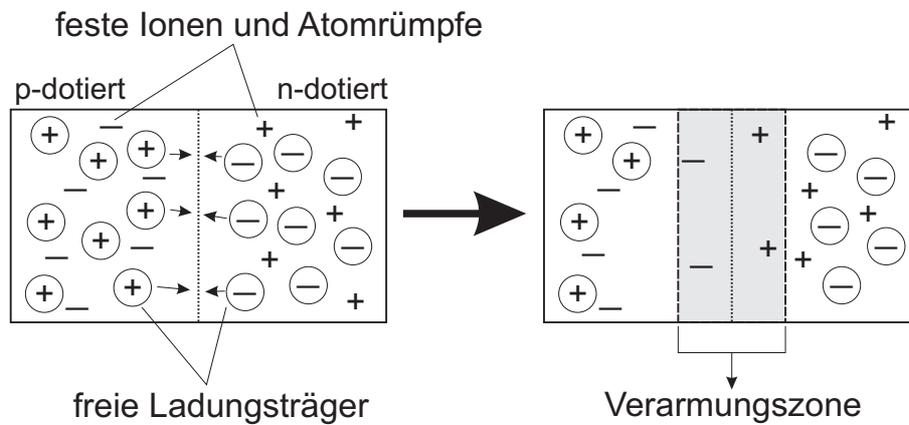


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines p-n-Übergangs. Die beweglichen Ladungsträger diffundieren in das jeweilige komplementäre Gebiet und rekombinieren. Es kommt zu einer Verarmung freier Ladungsträger um den Übergang herum.

ben werden und dort unter Aussendung eines Photons rekombinieren.

Man kann bei n-Halbleitern vereinfachend davon ausgehen, dass sie Elektronen enthalten, die sich über einem Untergrund von ortsfesten positiven Ladungen relativ frei bewegen können. Beim p-Halbleiter bewegen sich Löcher frei über einem Untergrund von ortsfesten negativen Ladungen. Bringt man nun einen p-Halbleiter und einen n-Halbleiter in Kontakt, so tritt aufgrund der Einstellung des thermischen Gleichgewichts und Angleichung der Fermi-Niveaus eine Wärmebewegung der freien Elektronen aus dem n-Gebiet in das p-Gebiet und freier Löcher aus dem p-Gebiet in das n-Gebiet ein. Es kommt in der Grenzschicht der Materialien zur Rekombination (Elektronen füllen die Löcher auf) und somit zum Verschwinden der beweglichen Ladungsträger in diesem Gebiet (siehe Abbildung 2.6). Nahe der Kontaktzone bleiben im n-Halbleiter die ortsfesten positiven und im p-Halbleiter die ortsfesten negativen Ladungen zurück. Diese festsitzenden Ladungen sind dafür verantwortlich, dass sich nicht sämtliche Elektronen der n-Zone mit allen Löchern der p-Zone neutralisieren. Die festsitzenden Ladungen einer Zone üben nämlich abstoßende

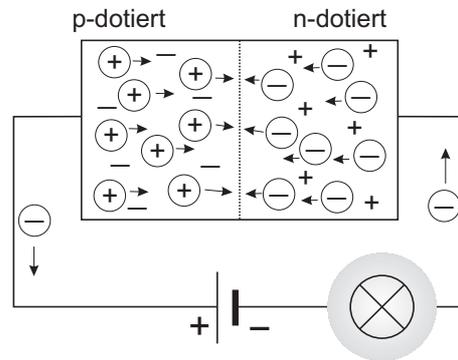


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines p-n-Übergangs mit äußerer Spannungsquelle. Die Diode wird in Durchlassrichtung betrieben. Aus der Spannungsquelle fließen stetig Ladungsträger zum p-n-Übergang nach und die Lampe leuchtet. Bei Wahl geeigneter p- und n-dotierter Materialien rekombinieren die freien Ladungsträger unter Emission eines Photons im sichtbaren Bereich der elektromagnetischen Strahlung und übernehmen die Funktion der Lampe.

Kräfte auf die beweglichen Ladungen der anderen Zone aus. Auf diese Weise bildet sich in der Grenzschicht eine von beweglichen Ladungsträgern freie Zone aus, die sogenannte Raumladungs- oder Verarmungszone. Dadurch ist die p-n-Schicht ohne äußere elektrische Beschaltung nicht leitend.

Durch Anlegen einer äußeren elektrischen Spannung kann die Raumladungszone beeinflusst werden:

- Der Pluspol der Spannungsquelle liegt an der n-Zone, der Minuspol an der p-Zone an. Die beweglichen Ladungsträger werden von den Polen der Spannungsquelle angezogen, die Raumladungsschicht vergrößert sich. Die p-n-Schicht sperrt.
- Der Minuspol der Spannungsquelle liegt an der n-Zone, der Pluspol an der p-Zone. Die beweglichen Ladungsträger werden von den Polen der Spannungsquelle abgestoßen und in die Raumladungszone gedrängt, die sich – je nach dem Betrag der Spannung – verkleinert oder abbaut. In der Grenzschicht findet eine Rekombination von Elektronen und Löchern

statt. Die verschwundenen Ladungsträger werden von der Stromquelle laufend ersetzt: Elektronen gelangen vom Minuspol in die n-Zone. Der Pluspol „saugt“ gebundene Elektronen aus der p-Zone ab, so dass es dort zur Erzeugung neuer Löcher kommt (siehe Abbildung 2.7). Es fließt ein (technischer) Strom vom Plus- zum Minuspol der Spannungsquelle.

Neben der klassischen Festkörper-LED gibt es verschiedene Bestrebungen organische Farbstoffe (Polymere) in einem LED-Aufbau als Emissionsmaterial zu verwenden.

Der Aufbau einer einfachen oLED (organic Light Emitting Diode) basierend auf einer einzelnen organischen Halbleiterschicht wird in Abbildung 2.8 gezeigt. Die Polymer- bzw. organische Molekülschicht befindet sich zwischen zwei Elektroden, an die eine Spannung angelegt wird.

Das Substrat ist in der Regel aus Glas, aber auch Plastikfolien oder Glas/Plastiklamine sind denkbar. Wichtig ist hier eine gute Diffusionsbarriere gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit. Es werden häufig mit Indiumzinnoxid (ITO, Indium Tin Oxide) beschichtete Glassubstrate als Anode verwendet, die hinreichend leitfähig und im sichtbaren Spektralbereich transparent sind, so dass durch diese Elektrode das erzeugte Licht austreten kann.

Auf der gegenüber liegenden Seite werden Metalle wie z. B. Aluminium verwendet, die in einer Vakuumanlage durch thermische Verdampfung bequem auf die Polymerschicht aufgebracht werden können. Die Polymerschicht selbst wird meist durch Spincoating aus einer entsprechenden Lösung hergestellt. Die Schichten sind dabei in der Regel ca. 100 nm dick.

Legt man in Durchlassrichtung eine ausreichend hohe Spannung an, werden Löcher aus der Anode in das Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) und Elektronen aus der Kathode in das Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) der Polymerschicht injiziert. In Abbildung 2.8 erkennt man, dass zwischen

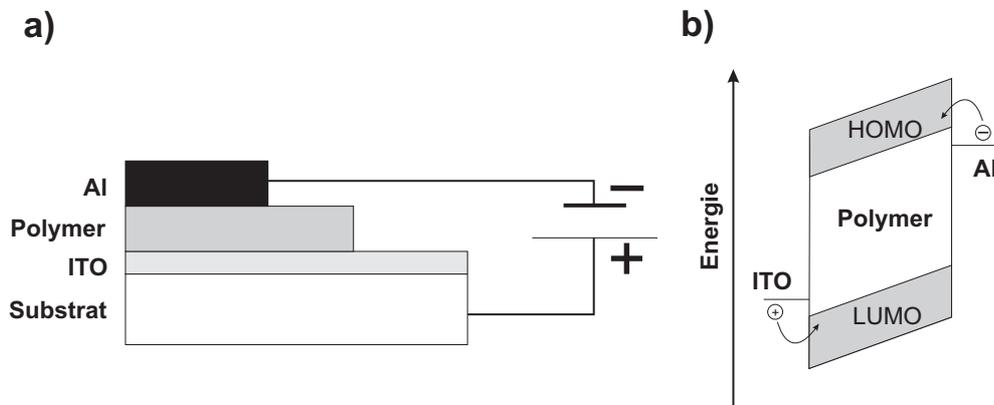


Abbildung 2.8: a) Darstellung einer 1-Schicht-oLED und b) ihres Energieschemas. Zwischen den Elektroden aus Indiumzinnoxid (einem transparenten Halbleiter) und der metallischen Gegenelektrode (hier Aluminium) wird ein organisches Polymer aufgetragen. Die Metallelektrode injiziert Elektronen in das LUMO des Polymers und aus der ITO-Elektrode werden Löcher in das HOMO des Polymers injiziert. Dort kommt es zur Rekombination der Ladungsträger.

diesen Energieniveaus und den Austrittsarbeiten der Elektroden Energiebarrieren bestehen, die bei der Injektion überwunden werden müssen. Dies kann entweder durch Tunneln oder durch thermische Aktivierung über die Barriere geschehen. Um eine effiziente Injektion der Ladungsträger zu gewährleisten, sollten diese Energiebarrieren deshalb möglichst klein sein. Als Kathodenmetalle bieten sich solche an, die eine kleine Austrittsarbeit (Ionisierungsenergie) besitzen, also unedle Metalle, wie Calcium, Magnesium oder Aluminium. Daraus ergibt sich aber die Problematik, dass die Elektroden an Luft nicht stabil sind und durch Oxidation mit Sauerstoff und der Reaktion mit Wasser schnell zerstört werden.

Für die Injektion der Löcher dagegen verwendet man Materialien mit sehr großen Austrittsarbeiten, wie ITO, Gold oder leitfähige Polymere, wie PEDOT/PSS (siehe Kapitel 3.3).

Unter dem Einfluss des angelegten elektrischen Feldes wandern die injizierten Ladungsträger von den Elektroden weg. Die Bildung eines Elektron-Loch-

Paares (Exciton) und dessen Relaxation in den Grundzustand innerhalb der Polymerschicht ist für die Emission von Licht verantwortlich. Die Ausdehnung und Lage der Rekombinationszone hängt von den Beweglichkeiten, den Diffusionslängen und den energetischen Verhältnissen, wie zum Beispiel internen Barrieren, ab.

Wird das Material elektrisch angeregt, spricht man von Elektrolumineszenz (EL). In der Regel entspricht dabei das EL-Spektrum dem der Photolumineszenz. Die Farbe des ausgesandten Lichts wird im Wesentlichen durch den Energieunterschied zwischen LUMO und HOMO abzüglich der Excitonbindungsenergie bestimmt. Durch Variation dieser „Bandlücke“, sei es durch chemische Veränderungen des Polymers, z. B. durch Herstellung von verschiedenen Kopolymeren[25, 26], oder durch Einführung unterschiedlicher Substituenten, kann die Emissionsfarbe verändert werden. Ein Farbtuning kann aber auch durch Dotieren einer organischen Molekularschicht mit Fluoreszenzfarbstoffen realisiert werden[27].

Im Allgemeinen können alle Farben des sichtbaren Bereichs dargestellt werden, und sogar weiße Elektrolumineszenz durch die Verwendung mehrerer Emitterfarbstoffe ist möglich.

Die für die Herstellung von oLEDs verwendeten Materialien lassen sich in zwei Klassen einteilen, deren Eigenschaften für potentielle Anwendungen geeignet sind: konjugierte Polymere und fluoreszierende Moleküle. Daraus ergeben sich die sogenannte 1-Schicht- und die 2-Schicht-oLED.

Konjugierte Polymere besitzen neben sehr guten elektrischen und optischen auch hervorragende Filmbildungseigenschaften. Die dünnen Polymerschichten werden durch Spincoating aus Lösung hergestellt. Die Herstellung ist aufgrund des geringen Gerätebedarfs kostengünstig. Eingesetzt werden mittlerweile hauptsächlich Poly(p-phenylenvinyl) (PPV), Poly(p-phenyl) (PPP)

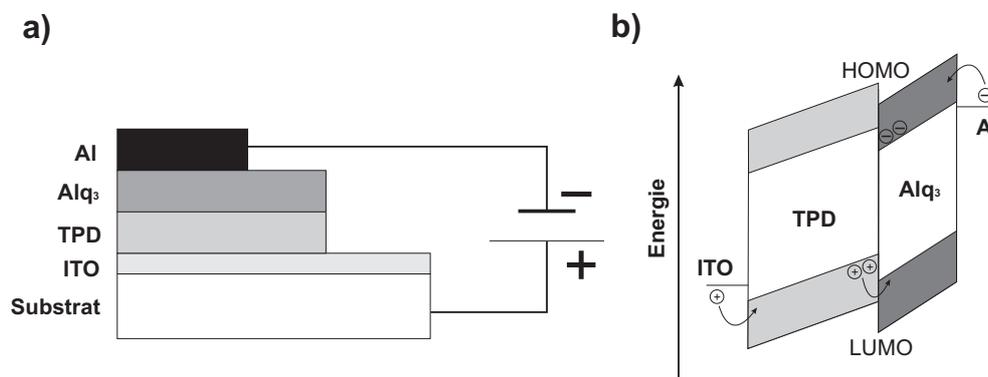


Abbildung 2.9: a) Darstellung einer Zweischicht-oLED und b) ihres Energieschemas. Sie besteht aus einem Substrat, auf dem ein transparenter Halbleiter, in diesem Fall ITO, aufgetragen ist. Darauf kommen ein organischer Lochleiter und ein anorganisches Molekül, Aluminium-tris-(8-hydroxychinolin) (Alq₃) als Emissionsquelle zum Liegen. Schließlich wird eine metallische Gegenelektrode (Aluminium) aufgedampft. Von außen kann dann ein elektrisches Feld in Durchlassrichtung an die oLED angelegt werden.

und Derivate und Kopolymere davon, die sehr gute Helligkeiten und Effizienzen aufweisen[27].

Als Lochleiter eignen sich prinzipiell Moleküle mit elektronenreichen π -Systemen, was zu einem relativ hoch liegenden HOMO führt, wie z. B. bei N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin (TPD). Viele Derivate und ähnliche Strukturen auf Basis von Triarylaminen wurden synthetisiert, wobei durch Einführung von zusätzlichen elektronenschiebenden Resten bzw. elektronenreichen Heteroatomen versucht wird, die Elektronendichte des π -Systems weiter zu erhöhen. Dies hat zur Folge, dass die Energiebarriere zum herkömmlichen ITO-Kontakt verringert wird.

Die prinzipielle Funktionsweise einer oLED beruht ähnlich wie die der anorganischen LED auf Injektionselektrolumineszenz. Die vier wesentlichen elementaren Prozesse innerhalb einer oLED sind:

die Injektion und der Transport von Elektronen und Löchern, die Elektron-Loch-Paarbildung und die strahlende Rekombination der Ladungsträger.

Mehrschichtige oLEDs zeigen gegenüber Systemen bestehend aus nur einer einzelnen organischen Schicht meist deutlich verbesserte Eigenschaften[28]. Am Beispiel einer Zweischicht-oLED bestehend aus einer TPD- und einer Alq₃-Schicht (Abbildung 2.9) soll dieser Umstand erläutert werden.

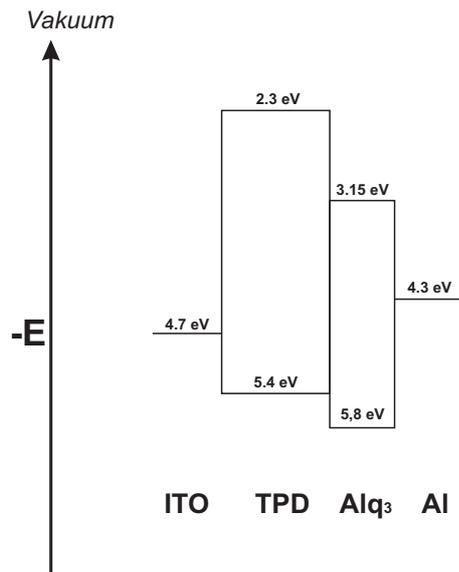


Abbildung 2.10: Übertragung des Schichtsystems einer mehrschichtigen oLED auf eine Energieskala. Die Abbildung zeigt schematisch die Lage der Bandkanten für Alq₃ und TPD, sowie die Austrittsarbeiten der beiden Elektroden Aluminium und ITO gegen Vakuum.

Die aus den Elektroden in die organischen Schichten injizierten Ladungsträger sammeln sich an der Grenzschicht aufgrund der internen Energiebarrieren an. Dies bewirkt zum Einen, dass durch die dort erhöhten Ladungsträgerkonzentrationen die Rekombinationswahrscheinlichkeit ansteigt, zum Anderen aber auch, dass ein Durchtreten der Ladungsträger zur gegenüberliegenden Elektrode ohne Rekombination verhindert wird. Die Rekombinationszone ist räumlich von den Elektroden getrennt, so dass ein

quenching-Effekt, der zu einer strahlungslosen Relaxation der gebildeten Excitonen führen würde, vermieden werden kann.

Durch den in Abbildung 2.9 gezeigten Aufbau wird die Effizienz im Vergleich zu Einschichtstrukturen gesteigert. Es findet eine Emission ausgehend von Excitonen, die in der Alq₃-Schicht gebildet werden, statt, d. h. die Löcher können die Grenzschicht zwischen TPD und Alq₃ überwinden, die Elektronen aufgrund einer wesentlich höheren internen Energiebarriere nicht. Das emittierte Licht besitzt die typische grüne Farbe, die bei der Relaxation ausgehend

von angeregten Alq₃-Molekülen entsteht [28].

In Abbildung 2.10 sind die Werte der jeweiligen Bandkanten für Alq₃ und TPD, sowie die Austrittsarbeiten der ITO- und Aluminiumelektroden gegen Vakuum schematisch dargestellt. Im Gegensatz zu Abbildung 2.9 sind die Lagen der Bandkanten jeweils für sich betrachtet dargestellt, ohne Einfluss eines externen elektrischen Feldes.

Ausgehend von diesen beiden Möglichkeiten – der Festkörper- oder klassischen LED und der oLED – eine LED herzustellen, ergibt sich eine dritte Möglichkeit:

die Kombination der beiden Ansätze unter Erhalt der Vorteile der klassischen Festkörper-LED mit ihrer guten Elektronenleitfähigkeit und hohen Stabilität und der Vorteile der oLED mit ihren Materialien, die eine gute Löcherleitfähigkeit aufweisen und einfache Handhabung und Herstellung der LED ermöglichen.

Das Ergebnis ist eine Hybrid-LED. Ähnlich wie in einer organischen oder Polymer-LED wird hier ITO als Anode sowie ein lochleitendes Polymer verwendet. Anders als bei der oLED wird aber auf ein lumineszentes Polymer verzichtet, da es sehr anfällig gegenüber Oxidation durch Sauerstoff und UV-Licht ist. Stattdessen wird auf II-VI-Halbleitermaterialien als emittierende Schicht zurückgegriffen. Besonders bewährt haben sich CdSe und CdS oder auch sogenannte Kern-Schale-Strukturen wie zum Beispiel CdSe/CdS oder CdSe/ZnS als Emissionsquelle.

Ein solches System soll in der vorliegenden Arbeit dargestellt und untersucht werden. Der Aufbau besteht aus den funktionellen Schichten Anode (ITO)–Lochleiter–Emissionsquelle (Halbleiternanokristalle)–Kathode (Aluminium).

Nanoteilchen aus CdSe/CdS oder CdSe/ZnS zeigen bei Anlegen eines elek-

trischen Feldes Bandkantenlumineszenz im, für das menschliche Auge, sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums.

Bei Verwendung der neuen Materialklasse der Nanopartikel ist die Frage des Mechanismus, nach dem es zur Emission von Licht kommt, noch nicht abschließend geklärt.

Wird ein elektrisches Feld an die LED angelegt, können Elektronen von der Kathode in das unterste, unbesetzte Molekülorbital (LUMO) der Nanokristalle injiziert werden – gleichzeitig werden Löcher von der Anode in das höchste, besetzte Molekülorbital des Lochleiters (HOMO) injiziert. Die beiden Ladungsträger migrieren dann aufeinander zu und

ein Teil von ihnen formt dabei Excitonen, von denen wiederum einige in ihren jeweiligen Grundzustand abklingen und dabei ein Photon emittieren, ähnlich wie bei einer oLED. Um eine Emission zu erhalten ist es aber auch möglich, dass ein Energietransfer stattfindet (es wird ein Exciton übertragen), und im Anschluss daran kommt es zur Aussendung eines Photons.

Zum Vergleich zu Abbildung 2.10 zeigt Abbildung 2.11 das Energieschema einer Hybrid-LED, bestehend aus ITO–Lochleiter (hier PEDOT/PSS)–Nanokristalle (hier CdSe/CdS)–Aluminium. Zu erkennen ist die Lage der Bandkanten gegen Vakuum. Betrachtet man die Bandkanten der Nanokristalle, ergibt sich, dass die Bandkanten des Schalenmaterials CdS die Bandkanten

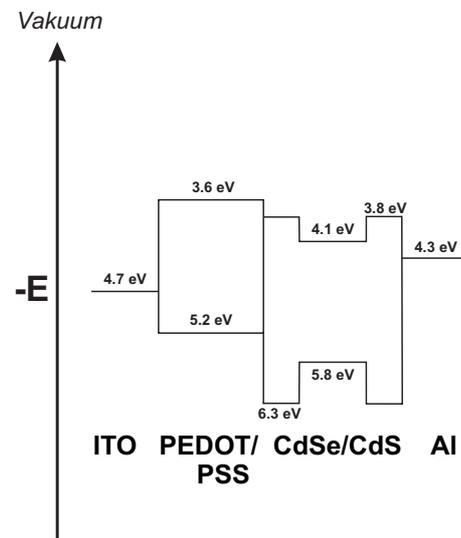


Abbildung 2.11: Übertragung des Schichtsystems einer Hybrid-LED auf eine Energieskala. Die Abbildung zeigt schematisch die Lage der Bandkanten des Lochleiters PEDOT/PSS und der Kern-Schale-Nanokristalle CdSe/CdS, sowie die Austrittsarbeiten der beiden Elektroden Aluminium und ITO jeweils gegen Vakuum.

des Kernmaterials CdSe einschließen. Es sollte durch diese Struktur zu einer weiteren Verschiebung der Rekombinationszone kommen. Sie ist hier nicht nur von den Elektroden räumlich getrennt sondern liegt durch die Wahl der Materialien innerhalb der Halbleiternanokristallschicht.

Kapitel 3

Materialien und Methoden

Nach Abschluss des apparativen und konstruktiven Teil der Dissertation wurden LEDs mit Emission im sichtbaren Bereich, das heißt zwischen etwa 420 nm und 750 nm dargestellt. Es kommen II-VI-Halbleiternanokristalle als Emissionslage („emission layer“) zur Anwendung[29, 30, 31]. Eine Erhöhung der Stabilität der Kristalle wird durch Verwendung sogenannter Kern-Schale-Nanokristallen erreicht. Diese Kristalle bestehen aus einem Kernmaterial mit geringerer und einem Schalenmaterial mit größerer Bandlücke. In dieser Arbeit wurden CdSe/ZnS- und CdSe/CdS-Kern-Schale-Nanokristalle eingesetzt.

Ein weiterer Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Charakterisierung von LED für den Infrarotbereich (Emissionswellenlängen um 1500 nm)[32]. Hierfür wurden PbS-Nanokristalle (ein IV-VI-Halbleitermaterial) verwendet.

3.1 Synthese von CdSe/CdS- Halbleiternanokristallen

Die hier vorgestellte Synthese beruht auf der Vorschrift von Talapin et. al. [33].

3.1. SYNTHESE VON CDSE/CDS- HALBLEITERNANOKRISTALLEN 31

Die eingesetzten Chemikalien waren von der Qualität „pro analysi“ oder der entsprechenden höchsten erhältlichen Qualität. Chloroform (wasserfrei, Aldrich), Methanol (wasserfrei, Aldrich), Cadmiumacetat (99.99 %, ChemPur), Selen-Pulver (99.999 %, ChemPur), *n*-Tetradecylphosphonsäure („*n*-tetradecylphosphonic acid“ TDPA, 99 %, Alfa Aesar) und Schwefelwasserstoffgas (1.8, Messer Griesheim) wurden ohne weitere Aufarbeitung oder andere Maßnahmen, wie geliefert, verwendet.

Tri-*n*-oktylphospin (TOP, 90 %, Fluka) wurde durch Destillation gereinigt und Tri-*n*-oktylphosphinoxid (TOPO, 98 %, Merck) und Hexadecylamin (HDA, 92 %, Merck) wurden im Reaktionskolben auf eine Temperatur unterhalb ihres Siedepunktes erhitzt und im Vakuum getrocknet und entgast.

Die Herstellung des Kernmaterials wurde im Abzug unter Stickstoffatmosphäre in einer Schlenk-Apparatur durchgeführt, wenn nicht anders erwähnt.

8 g TOPO werden in einen Dreihalsrundkolben eingewogen und unter Ölpumpenvakuum bei 180 °C getrocknet und entgast. Der Kolben wurde dann auf etwa 120 °C abgekühlt und 5 g HDA und 0.15 g TDPA hinzugefügt. Dieses Gemisch wurde anschließend bei 120 °C für weitere 30 min im Vakuum getrocknet.

Die Nanokristalle werden in diesem Gemisch aus Lösemitteln und koordinierenden Liganden durch Zugabe zweier Monomerquellen synthetisiert. Die Herstellung der Prekursoren erfolgte in einer Glovebox unter trockener Stickstoffatmosphäre. Dazu wird eine Mischung aus TOP und Selen hergestellt, indem das Selen-Pulver (0.158 g) in TOP gelöst wird (2 mL). Diese TOPSe-Lösung wird zum Reaktionsgemisch hinzugegeben und dann auf 300 °C erhitzt. Die Cadmiumquelle, bestehend aus Cadmiumacetat (0.12 g) und 3 mL TOP, wird instantan in den Kolben injiziert. Das Teilchenwachstum findet je nach gewünschter Größe zwischen 250 °C und 280 °C statt. Zum Stoppen des Wachs-

tums wird der Kolben schlagartig abgekühlt.

In einem weiteren Schritt werden die CdSe-Kerne mit Cadmiumsulfid umhüllt. Hierzu wird das Reaktionsgemisch auf etwa 140 °C abgekühlt. Über einen Zeitraum von einer Stunde wird 10 mL H₂S-Gas oberhalb des Flüssigkeitsspiegels injiziert und die Reaktionslösung stark gerührt. Die Reaktion wird für weitere 30 min bei 140 °C betrieben, während das Gas mit den noch vorhandenen Cadmiummonomeren die Schale aus Cadmiumsulfid bildet.

Nach Abkühlen auf etwa 50 °C wurden 10 mL Chloroform hinzugegeben, um eine Verfestigung des TOPO-HDA-Gemisches zu verhindern.

Anschließend wird das Reaktionsgemisch durch einen Spritzenfilter gedrückt (0.2 µm PTFE). Die so erhaltene Lösung wird in Methanol gefällt und zentrifugiert. Der Bodenkörper lässt sich in Chloroform oder auch Toluol wieder auflösen und enthält die hergestellten Nanokristalle.

Zur Kontrolle der Qualität der Teilchen wurden während der Reaktion Aliquote direkt aus dem Reaktionskolben entnommen, mit Chloroform versetzt, filtriert und im Spektrometer vermessen.

Die Nanokristalle werden zur weiteren Verwendung entweder in Lösung oder als Pulver abgedunkelt in der Glovebox aufbewahrt.

3.2 Synthese weiterer Halbleiternanokristalle

Die Synthese von CdSe/ZnS- Kern-Schale-Nanokristallen wurde von Herrn Dr. Talapin übernommen und ist in [34] ausführlich beschrieben.

Die im IR-Bereich lumineszierenden PbS-Nanokristalle entstammen der Synthese von Frau Nagel[35] und wurden nicht selbst hergestellt.

3.3 Darstellung der LED

Als Basis der LED dient ein Glassubstrat mit einer Größe von 3 cm x 3 cm bei einer Dicke von 1 mm. Auf dieses Substrat ist ein 100 nm dicker Film aus Indiumzinnoxid (Indium Tin Oxide, ITO) aufgebracht. Durch Verwendung einer Maske beim Aufbringen dieser Schicht entstehen vier separat ansteuerbare Messplätze (siehe Abbildung 3.1). Die Substrate wurden von der Philips AG, Aachen bezogen.

Die LED besteht aus dünnen Schichten und hat einen sandwichartigen Aufbau (siehe Abbildung 3.3).

Die Reinigung der Substrate erfolgt an Luft. Zunächst werden sie mit fusselfreien Tüchern und bidestilliertem Wasser (aus einer Millipore Q-plus Anlage mit 18.2 M Ω) von grobem Schmutz befreit. Anschließend werden sie in einem Gemisch aus Wasserstoffperoxid (30 %, Merck) und Ammoniak-Lösung (25 %, Merck) im Volumenverhältnis 1:4 bei 100 °C für 5 min gekocht. Nach Abkühlen des Substrates wird es mit bidestilliertem Wasser abgespült und auf einem Spincoater bei 3000 rpm für 30 s getrocknet.

Der nächste Schritt besteht aus dem Aufbringen des lochleitenden Materials. Während der Arbeit wurden zwei verschiedene, lochleitende Materialien verwendet:

- Poly(3,4-Ethylendioxythiophen)/Poly(styrolsulfonat), PEDOT/PSS; (Handelsname Baytron P, Firma H.C. Starck, siehe Abb. 3.2) und

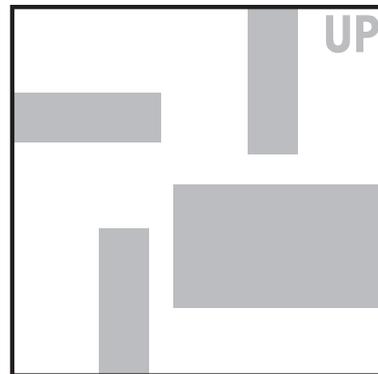


Abbildung 3.1: Skizze der Glassubstrate. Die ITO-Flächen sind grau dargestellt. Das „UP“ in der oberen rechten Ecke dient zur Unterscheidung von Ober- und Unterseite der Substrate. Die Metallelektroden werden im rechten Winkel zu den ITO-Flächen aufgedampft (siehe dort).

- N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin, TPD (99.99% Aldrich, siehe Abb. 3.2)

PEDOT wird unter anderem für antistatische Beschichtungen, zum Beispiel photographischem Film, verwendet. Durch seine Leitfähigkeit, optische Transparenz und einfache Handhabung ist es ebenfalls im Bereich der organischen Elektronik weit verbreitet[36, 37, 38, 39]. Das kommerziell vertriebene PEDOT ist eine bläulich-schwarze, wässrige Lösung, die laut Hersteller ungefähr 2.5% Feststoffanteil enthält. Die Bandlücke des reinen Materials beträgt etwa 1.6 eV. Vor Gebrauch wird die Lösung durch einen $0.45\ \mu\text{m}$ Polyvinylidenfluorid (PVDF)-Spritzenfilter gedrückt. Je Experiment wurden $300\ \mu\text{L}$ Lösung auf das gereinigte Substrat pipettiert und mit Hilfe des Spincoaters bei einer Spitzengeschwindigkeit von 8000 rpm für 180 s aufgeschleudert. Anschließend wird das Substrat für 10 min bei $200\ ^\circ\text{C}$ ausgeheizt.

In einem weiteren Schritt wurden $200\ \mu\text{L}$ einer Nanokristalllösung in Toluol oder Chloroform (beide wasserfrei, Aldrich) auf das Substrat pipettiert und ebenfalls aufgeschleudert. Auch diese Lösung wird vor Gebrauch filtriert.

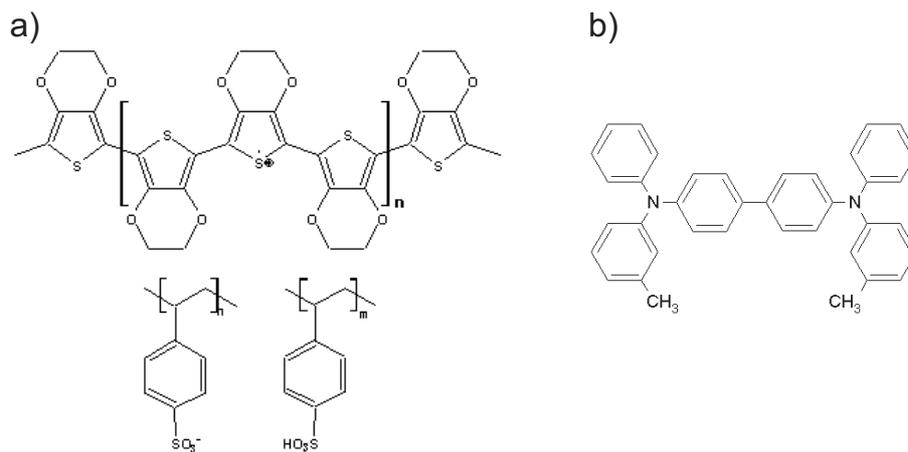


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der beiden verwendeten lochleitenden, organischen Materialien. a) PEDOT mit Gegenion (eine Sulfonsäure), b) TPD.

Aufgrund des organischen Lösemittels kommt hier ein $0.2\ \mu\text{m}$ Polytetrafluorethylen (PTFE)-Spritzenfilter zur Anwendung.

Im Falle des Lochleiters TPD wurde wie folgt verfahren: da sich sowohl der Lochleiter als auch die Nanokristalle in organischen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Chloroform oder Toluol, gut lösen, werden die beiden Stoffe vor dem Aufschleudern auf das Substrat gemischt und zusammen in einem Schleudervorgang bei einer maximalen Geschwindigkeit von 3000 rpm für 60 s aufgebracht.

In weiterführenden Experimenten wurden zusätzliche Schichten dem Aufbau der LED hinzugefügt. Diese hatten die Aufgabe, die Rekombinationszone der Ladungsträger beziehungsweise deren Beweglichkeit innerhalb des Bauteils zu beeinflussen.

Zur Anwendung kamen als Elektronenleiter Aluminium-tris(8-Hydroxychinolin) (Alq_3 , 99.995 %, Aldrich), ein Aluminiumsalz, welches zwischen Nanokristallschicht und Metallkathode in den sandwichartigen Aufbau eingefügt wird. Dieses Salz zeigt bei einer Anregung eine Eigenemission im grünen Wellenlängenbereich und lässt sich in der Vakuumanlage verdampfen.

Außerdem wurde mit einem weiteren Polymer gearbeitet, was zwischen Lochleiterschicht und Nanokristallschicht als Elektronenblocker eingebracht wurde. Es handelt sich hierbei um Poly(9-vinylcarbazol) (PVK, Aldrich). Dieses Polymer ist in organischen Lösungsmitteln löslich und wurde mit Hilfe des Spincoating-Verfahrens auf die PEDOT/PSS-Schicht aufgebracht. Für eine LED mit TPD als Lochleiter kam dieses Polymer folglich nicht in Frage, da es sonst die zuvor deponierte Schicht aus TPD wieder heruntergewaschen hätte.

Ebenso wurde nach Aufdampfen einer etwa 5 nm dicken Schicht aus Aluminium die Aufdampfanlage belüftet, um so eine Oxidschicht innerhalb der

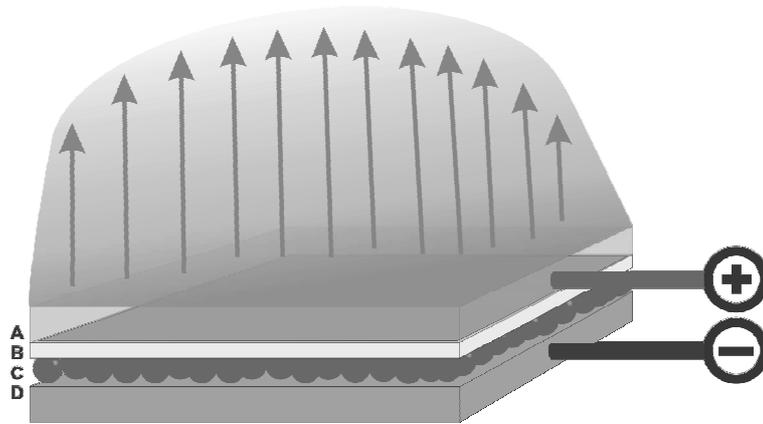


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung einer Hybrid-LED: A Glassubstrat mit Indiumzinnoxidelektrode; B lochleitendes Polymer; C Nanokristallschicht; D Aluminium, zweite Elektrode

Kathode zu erzeugen, um die Ladungsträgermobilität zu beeinflussen.

Die Metallkathode aus Aluminium (Aluminium 99.999 % evaporation slugs, Aldrich) wird in der Vakuumkammer einer Widerstandsverdampfungsanlage aufgedampft. Die Dicke beträgt für einen typischen Aufbau 100 nm.

Nach der Reinigung des Substrats können die Arbeiten zur Aufbringung der unterschiedlichen Schichten an Luft oder in einer Glovebox mit einer trockenen Stickstoffatmosphäre vorgenommen werden.

Die LEDs werden in der inerten Atmosphäre einer Glovebox oder gekapselt an Luft vermessen. Zur Kapselung wurde zunächst Zweikomponentenkleber (UHU) und später Poly(methylmethacrylat) (PMMA) benutzt.

3.4 Messmethoden

3.4.1 Rasterkraftmikroskopie

Mit der Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) lassen sich Oberflächen lateral und in ihrem Höhenprofil mit einer sehr hohen Auflösung

charakterisieren. Bei dieser Methode kommt eine kleine Abtastspitze zum Einsatz, die in den drei Raumrichtungen piezoelektrisch gesteuert werden kann. Die Auflösung ist dabei von der Qualität der Spitze abhängig.

Zur Vermessung der Probe tastet die Spitze die Oberfläche ab und wird ausgelenkt. Die Stärke der Auslenkung wird über einen an der Spitzenehalterung reflektierten Laserstrahl gemessen. Es gibt verschiedene Abtastmethoden: Entweder drückt man die Spitze mit einer konstanten Kraft auf die Probe und verschiebt sie dann lateral (Constant Force Mode) oder man lässt die Spitze auf und ab schwingen, so dass die Probe während des Rasterns nur punktuell berührt wird (Tapping Mode). Bei der Constant Force Methode besteht die Gefahr, dass die Spitze Material vor sich her schiebt und die Messung verfälscht. Hier hat die Tapping-Methode Vorteile, da die Spitze das Material nur kurz berührt. Dadurch können selbst weiche Materialien, wie zum Beispiel Polymere, vermessen werden.

3.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) funktioniert nach dem gleichen optischen Prinzip wie ein herkömmliches Lichtmikroskop.

Es erzeugt ein (reelles) Bild des durchleuchteten Objektes, das auf einem Schirm betrachtet werden kann. Das Bild entsteht dadurch, dass die Elektronen durch die verschieden dicken oder dichten Stellen der Probe mehr oder minder gestreut werden. Die Linsen für Elektronenstrahlen bestehen nicht aus Glas, sondern aus stromdurchflossenen Spulen, die um sich herum ein elektromagnetisches Feld erzeugen. Nach Durchtritt durch das Objekt werden die gestreuten Elektronen von einem Objektiv gesammelt, es entsteht dadurch ein Zwischenbild, das anschließend durch ein weiteres Linsensystem nachvergrößert wird. Das dabei entstehende Bild wird auf einem fluoreszierenden Schirm

sichtbar gemacht. Elektronenmikroskopische Bilder sind stets schwarz-weiß. Der Schwärzungsgrad (Grauschattierungen) spiegelt die Elektronendichte (= Atommassenunterschiede) im durchstrahlten Präparat wieder.

3.4.3 Rasterelektronenmikroskopie

Während es mit der Rasterkraftmikroskopie möglich ist, auch nicht elektrisch leitende Oberflächen zu untersuchen, muss diese Eigenschaft bei der Rasterelektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy, SEM) gewährleistet sein. Das Auflösungsvermögen eines Rasterelektronenmikroskops ist üblicherweise geringer als beim TEM, die Tiefenschärfe jedoch höher.

Die Objektoberfläche wird durch den primären Elektronenstrahl Punkt für Punkt abgetastet, wodurch sogenannte Sekundärelektronen freigesetzt werden. Die Intensität der Sekundärstrahlung ist vom Neigungswinkel der Objektoberfläche abhängig. Die Sekundärelektronen werden von einem senkrecht über der Probe angebrachten Detektor, einem sogenannten in-lense-Detektor, aufgefangen. Das Signal wird elektronisch verstärkt. Die Vergrößerung ist stufenlos wählbar, und das Bild erscheint zeitsequenziell auf einem Kathoden- bzw. Fernsehbildschirm.

3.4.4 Elektrische Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie ist eine Methode zur Charakterisierung vieler elektrischer Eigenschaften unterschiedlicher Materialien und ihrer Oberflächen. Sie kann benutzt werden, um die Dynamik von mobilen Ladungsträgern in ausgedehnten Festkörpern oder an deren Grenzflächen zu anderen Materialien zu untersuchen. Bei dieser Messmethode wird ein konstantes Polarisierungspotential mit einer sinusförmigen Wechselspannung überlagert. Der Frequenzbereich der Wechselspannung erstreckte sich von 1 MHz bis 1 Hz. Pro Frequenzdekade

wurden 7 Messpunkte mit logarithmisch verteilten Abständen vermessen. Als Antwort wird ein Strom erhalten, der mit Hilfe einer rechnergestützten Software in ein Impedanzspektrum gewandelt wird. Ziel dieser Messmethode ist es, ein entwickeltes Ersatzschaltbild auf das chemische System zu übertragen, um Aussagen über den Ladungsträgerfluss im System zu erhalten.

Die Impedanz des in Abbildung 3.4 gezeigten Ersatzschaltbildes lässt sich aus den einzelnen Gliedern der Schaltung wie folgt errechnen:

$$Z = Z_{vor} + Z_{par} \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} Z &= R_{vor} + \frac{R_{par}}{1 + j\omega R_{par} C_{par}} \\ &= R_{vor} + \frac{R_{par}}{1 + \omega^2 R_{par}^2 C_{par}^2} - j \frac{\omega R_{par}^2 C_{par}}{1 + \omega^2 R_{par}^2 C_{par}^2} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Mit ohmscher Widerstand R_{vor} , sowie dem ohmschen Widerstand des Schwingkreises R_{par} und der Kapazität des Schwingkreises C_{par} (siehe Ersatzschaltbild in der Abbildung 3.4).

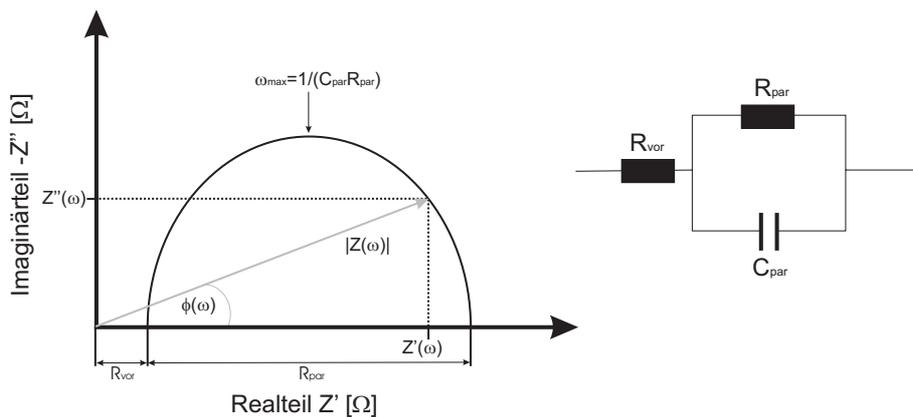


Abbildung 3.4: Dargestellt ist das Messergebnis einer Impedanzmessung in einem sogenannten Nyquist-Diagramm mit zugehörigem Ersatzschaltbild.

Übertragen auf das System der LED beschreibt der Widerstand R_{vor} den Einfluss der Elektroden und der Schwingkreis mit Widerstand R_{par} und Kapazität C_{par} den Einfluss der Schicht zwischen den Elektroden. Anhand der Messkurve kann auf das Verhalten der Ladungsträger beim Durchgang durch eine Schicht, beziehungsweise die Grenzfläche zweier Schichten in dem sandwichartigen Aufbau, geschlossen werden.

Um Artefakte auszuschließen, wurde folgende Messroutine durchgeführt: Beginnend mit einer Gleichspannung von 1 V und einer aufgeprägten Amplitude von 10 mV wurde in 1 V-Schritten die Gleichspannung bis 5 V erhöht und dann wieder abgesenkt, beginnend mit 4.5 V bis 1.5 V. Diese Routine wurde auch für Messungen mit anderen Wechselfspannungen eingehalten.

Zur Auswertung der Messergebnisse wurden software-interne Fitroutinen benutzt. Die einfachste Methode bestand darin, die Messwerte durch einen (Halb-)Kreis anzunähern. Dieser wurde von der Software ermittelt und die Daten für Durchmesser, Mittelpunkt, Schnittpunkte mit der X-Achse und Zenithwert ω_{max} ausgegeben. Diese Art die Messwerte zu fitten wird in Kapitel 4 als Kreis-Fit bezeichnet.

Eine weitere Fitroutine konnte durch Erstellung eines elektrischen Ersatzschaltbildes vorgenommen werden. Ausgehend vom Modell, wurden die entsprechenden Fitparameter iterativ errechnet. Je nachdem, ob dabei Messwerte fest vorgegeben wurden, oder alle Parameter vom Programm ermittelt wurden, wird diese Art des Fittens als Fit mit fixen Werten oder freier Fit bezeichnet.

3.4.5 Ellipsometrie

Ein Ellipsometer ist ein sehr genaues opto-elektronisches Messgerät, das hauptsächlich zur Bestimmung der optischen Eigenschaften von Materialien, insbesondere des Brechungsindex und zur Messung sehr dünner Oberflächen-

schichten eingesetzt wird.

Das Messprinzip beruht darauf, dass ein polarisierter Lichtstrahl bei Reflexion an einer Oberfläche seinen Polarisationszustand ändert.

Als Lichtquelle dient ein Laser, der linear polarisiertes Licht aussendet. Dieses trifft auf ein $\lambda/4$ -Plättchen. Durch dieses bekommt das Licht eine elliptische Polarisation. Das elliptisch polarisierte Licht trifft auf die zu untersuchende Oberfläche und wird von ihr reflektiert, wobei sich die Elliptizität des Lichts ändert.

Aus dieser Änderung können mit Hilfe der Fresnelschen Formeln die optischen Konstanten eines Materials berechnet oder mit Modellen die Schichtdicke und der Brechungsindex eines Filmes bestimmt werden.

Bei der hier verwendeten nullenden Ellipsometrie wird die Elliptizität des einfallenden Lichtes so gewählt, dass der Phasenunterschied zwischen der senkrechten und der parallelen Komponente (jeweils zur Flächennormalen) des Strahles, der sich durch die Reflexion ergibt, gerade denjenigen Phasenunterschied, der durch den Kompensator verursacht wurde, aufhebt und linear polarisiertes Licht entsteht.

3.5 Verwendete Geräte

3.5.1 Charakterisierung der Nanokristalle

Die Nanokristalle wurden elektronenmikroskopisch in einem Rasterelektronenmikroskop (SEM) der Firma LEO 1550, ausgestattet mit einer Feldemissionskathode (field emission gun, FEG) und einem in-lense-Detektor und mit Hilfe eines Transselektronenmikroskops (TEM) der Firma Philips, Typ CM 300 UT Transmissions-Elektronenmikroskop charakterisiert. Letzteres Mikroskop hat eine maximale Beschleunigungsspannung von 300 kV und verfügt über einen

LaB₆-Kristall als Emitter.

Für die TEM-Untersuchungen wurden die Proben in Toluol verdünnt auf ein, mit einem dünnen Kohlenstofffilm bedeckten, Kupfernetz aufgetragen. Überschüssiges Probenmaterial wurde mit etwas Filterpapier abgesogen.

Zur Untersuchung im SEM konnte auf eine zusätzliche Bedampfung zur Herstellung elektrischer Leitfähigkeit verzichtet werden, da die Proben von sich aus diese Eigenschaft besitzen.

Die Absorptionsspektren der Nanokristalle in Lösung wurden in einer Quarzküvette der Firma Hellma (1 cm Strahlengang) mit einem Spektrometer Cary 50 oder Cary 500 der Firma Varian aufgenommen.

Die Fluoreszenzspektren der Teilchen wurden mit Hilfe des Spektrometers Eclipse der Firma Varian gemessen. Außerdem standen für die Fluoreszenzmessungen ein Spektrometer vom Typ Fluoro-Max 2 (Spex-Instruments SA) zur Verfügung. Die Anregung der Teilchenlösung erfolgte bei 400 nm.

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden 50 μ L der Lösung in 3 mL des Lösungsmittels verdünnt vermessen. Die Absorptionsspektren wurden gegen 3 mL des jeweiligen reinen Lösungsmittels gemessen.

Messungen der Elektrolumineszenz der LEDs erfolgte ebenfalls im Fluoro-Max 2. Der Anregungsstrahl wurde dafür geblockt und die LED in Poly(methylmethacrylat) gekapselt an eine Spannungsquelle angeschlossen.

3.5.2 Darstellung der LED

Um die Lochleiter- und Nanokristallschichten der LED an Luft zu präparieren wurde ein Spincoater Modell P6708 der Firma SCS Speciality Coating Systems, Inc. verwendet. Der Spincoaterteller wurde eigens zur Aufnahme von 2.5 cm x 2.5 cm beziehungsweise 3 cm x 3 cm von der Feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie aus Aluminium gefertigt.

Das Ausheizen der lochleitenden Polymerschicht fand auf einer Heizplatte KW-4AH der Firma Chemat Technology, Inc. bei 200 °C statt.



Abbildung 3.5: Auf dem Bild ist die Transfereinheit in geöffnetem Zustand zu sehen. Sie besteht aus zwei Scheiben. Ebenfalls erkennbar ist die Aufdampfmaske, die über den Substraten fixiert wird. Die Maske erlaubt ein strukturiertes Aufdampfen der Gegenelektrode. Für einen Transfer von der Glovebox zur Aufdampfanlage sind die beiden Hälften so miteinander verschraubt, so dass die LEDs in einer inerten Atmosphäre verbleiben. Mit Hilfe einer Drehdurchführung für Ultrahochvakuum können die beiden verschraubten Scheiben der Transfereinheit innerhalb der Vakuummotte der Aufdampfanlage geöffnet und in den hier gezeigten Zustand gebracht werden.

sechs Substrate aufnehmen und nach Austausch der Atmosphäre innerhalb der Vakuummotte geöffnet werden kann.

Die Metallelektrode und weitere Schichten verschiedener Salze und Organometallverbindungen wurden in einer Anlage Classic 250 der Firma Pfeiffer Vacuum aufgedampft.

3.5.3 Charakterisierung der Schichten

Die Schichten der lochleitenden Substanzen wurden ebenfalls im SEM der Firma LEO 1550 untersucht. Desweiteren wurden Messungen mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopen der Firmen JPK und DI nanowizard gemacht. Die ellip-

Das Aufbringen der Schichten in inerter Atmosphäre wurde in einer Glovebox LabMaster der Firma MBRAUN mit Hilfe eines Spincoaters Delta D10 der Firma Süß Microtech durchgeführt.

Falls erforderlich, konnten die LEDs aus der inerten Atmosphäre der Glovebox mit Hilfe einer eigens dafür konstruierten Transportmimik in die Aufdampfanlage transferiert werden, ohne dass die LEDs einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt werden mussten (siehe Abbildung 3.5).

Diese ist so konstruiert, dass sie

sometrische Schichtdickenbestimmung wurde an dem Gerät EL X-1 der Firma DER – Dr. Riss Ellipsometerbau GmbH durchgeführt.

Absorptionsspektren der Nanokristallfilme wurden mit einem Spektrometer CAS 140 der Firma Instruments Systems aufgenommen.

3.5.4 Charakterisierung der LED

Die Vermessung der LEDs in inerter Atmosphäre fand in der oben bereits erwähnten Glovebox der Firma MBRAUN statt.

Die Charakterisierung des Bauteils mittels ihres Strom-/Spannungsverhaltens fand durch ein Electrochemical Interface (Typ 1286) der Firma SOLARTRON-Schlumberger statt. Hierzu wurde eine Spannungsrampe gefahren, die folgenden Verlauf hatte:

- Startpunkt der Messung bei 0 V
- bis maximal 8 V als Scheitelpunkt
- und dann absteigend bis -3 V als zweiten Scheitelpunkt
- um schließlich wieder bei 0 V zu enden,

in 10 mV- beziehungsweise 50 mV-Schritten gefahren, alles gemessen gegen ein internes Referenzpotential des Gerätes. Die Rampen wurden mit Hilfe der Software CorrWare 2.7 von Scribner, Inc. gesteuert. Als Antwort wurde ein Strom erhalten, der zur weiteren Auswertung auf die jeweilige vermessene Fläche in die Stromdichte umgerechnet wurde.

Eine Charakterisierung des Bauteils über sein Impedanzspektrum fand ebenfalls durch ein Electrochemical Interface (Typ 1286) der Firma

SOLARTRON-Schlumberger, diesmal gekoppelt an ein HF Frequency Response Analyzer (Typ 1255) der gleichen Firma, statt. Es wurde dabei ein Frequenzbereich von 10 Hz bis 1 MHz gescannt, wobei pro Frequenzdekade sieben Messpunkte mit zueinander logarithmischem Abstand gewählt wurden.

Nach Einstellen eines Polarisierungspotentials wurde es mit einer sinusförmigen Wechselspannung von 10 bzw. 30 mV Amplitude überlagert. Das Polarisierungspotential wurde in 1 V-Schritten von 1 auf 5 V gesteigert. Um Messartefakte zu identifizieren wurde dann beginnend bei 4.5 V das Potential in 1 V-Schritten auf 1.5 V abgesenkt. Die Messdaten wurden mit Hilfe der Software ZPlot 2.7 der Firma Scribner, Inc. aufgenommen und ausgewertet.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Aufbau der Anlage

Zunächst musste ein Arbeitsplatz aufgebaut werden, an dem die Darstellung und Charakterisierung der LED in inerte Atmosphäre durchgeführt werden kann. Dazu wurde eine Glovebox, eine Laminar Flow Box und eine Aufdampf-anlage aufgebaut und in Betrieb genommen. Zusätzlich wurde ein Transfersystem konstruiert, welches eine Überführung einer LED aus der Glovebox in die Aufdampf-anlage unter Inertgasbedingungen erlaubt. Dieses Transfersystem wird im Folgenden beschrieben.

Für den Transfer wurde ein Behältnis für sechs LED-Substrate konstruiert und gebaut. Die Transporteinheit besteht aus vier Teilen (siehe Abbildung 4.1): Bodenplatte, Aufdampfmaske, Deckel und ein Gewicht.

Die Bodenplatte kann sechs Glassubstrate in dafür vorgesehenen Vertiefungen aufnehmen. In der Mitte der Bodenplatte befindet sich eine Gewindebohrung.

Mit einem Langlochverschluss wird die Aufdampfmaske über den Substraten angebracht und fixiert. Die Maske ermöglicht ein strukturiertes Aufdamp-

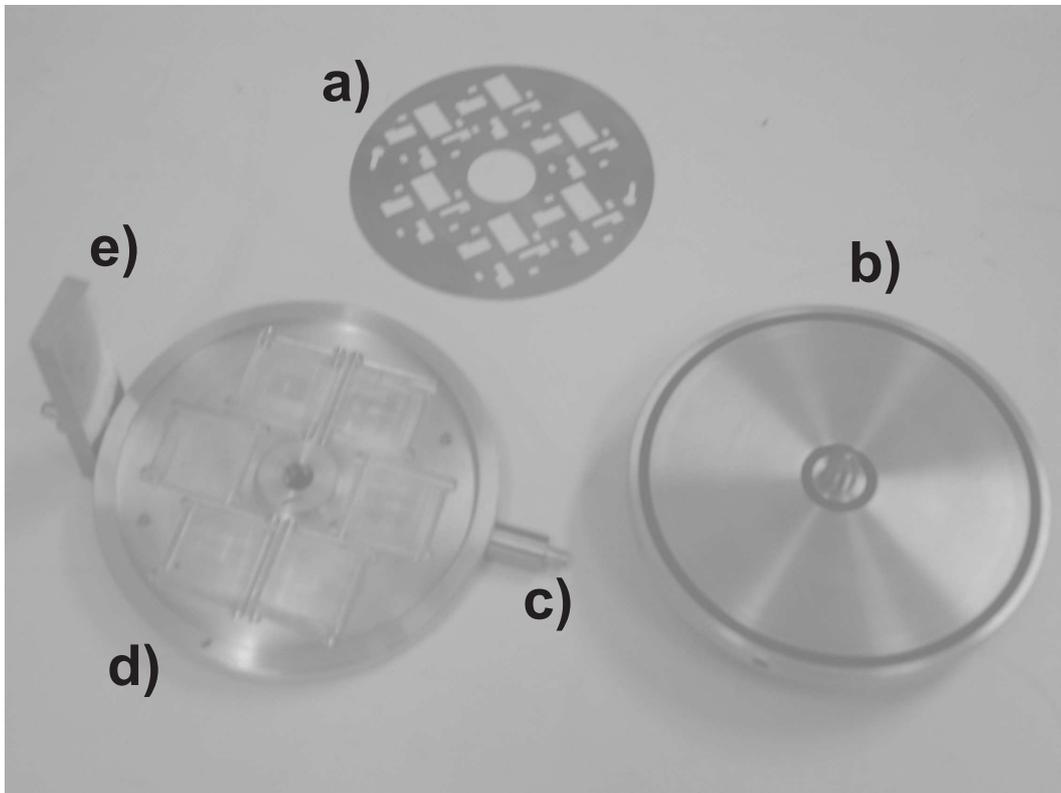


Abbildung 4.1: Die Abbildung zeigt die konstruierte Transfereinheit. Wie zu sehen, besteht sie aus mehreren Teilen: a) Die Aufdampfmaske ist eine präzisionsgeschnittene Metallplatte. Durch die Aussparungen ist es möglich, die Metallelektroden passend zu den ITO-Elektroden – das heißt in einem Winkel von 90° zu ihnen – aufzudampfen. Die sich deckenden Bereiche der ITO- und Aluminiumflächen bilden später die vier Messbereiche der LED. b) Der Deckel der Transfereinheit. Wird die Bodenscheibe (siehe d)) mit dem Deckel verschraubt - das ist über die Schraube in der Mitte möglich - dichten die beiden O-Ringe den Bereich, in dem die LEDs liegen ab und die Stickstoffatmosphäre der Glovebox bleibt darin erhalten. c) Einer der beiden Dorne. Die Dorne stehen sich in einem Winkel von 180° gegenüber. Über sie wird die Transfereinheit in ein Schienensystem im Vakuumrezipienten der Aufdampfanlage eingehängt. Das Schienensystem erlaubt eine geführte, senkrechte Bewegung der Transfereinheit. d) Die Bodenscheibe. Zu erkennen sind die sechs gefrästen Vertiefungen, die die Substrate aufnehmen. Werden Bodenscheibe und Deckel miteinander verschraubt liegen die LEDs in dem Bereich zwischen den O-Ring-Dichtungen. e) Das exzentrisch angebrachte Gewicht. Es wird an einem der Dorne (siehe c)) angebracht. Dieses Gewicht ermöglicht ein Umklappen des Bodens um 180° , so dass die LEDs mit der zu bedampfenden Seite der Aufdampfquelle am Boden des Vakuumrezipienten zugewandt sind.

fen der Aluminiumelektroden. Die auf dem Substrat vorhandene ITO-Fläche und die aufzudampfende Aluminiumfläche stehen in einem Winkel von 90° zueinander. Die sich überlappenden Bereiche der beiden Fläche bilden nachher die Messbereiche der LED.

Der Deckel der Transfereinheit verfügt über eine Schraube, mit der Deckel und Bodenplatte miteinander verschraubt werden können. Die in der Bodenplatte vorhandenen Vertiefungen liegen in dem, von den beiden O-Ring-Dichtungen begrenzten, Kreisring. Somit ist ein Transport unter Luftabschluss möglich.

Die Transfereinheit verfügt über zwei Dorne, die sich radial in der Ebene der Bodenplatte befinden und sich in 180° gegenüberstehen. Mit Hilfe der Dorne wird die Transporteinheit in ein senkrecht verlaufendes Schienensystem innerhalb des Vakuumrezipienten eingehängt (siehe unten). An einem der Dorne wird außerdem das Gewicht angebracht.

Die Vakuumaufdampfanlage musste zur Aufnahme des Transferbehältnisses modifiziert werden. Hierfür wurde der Flansch, der einen Zugriff von oben in den Rezipienten erlaubt, mit einer Bohrung versehen und darauf ein Faltenbalg mit einer Rotationsdurchführung angebracht (siehe Abbildung 4.2). Diese Durchführung erlaubt eine axiale Manipulation – eine Drehbewegung – innerhalb des Vakuumrezipienten. Äußere Führungsstäbe erlauben eine kontrollierte, senkrechte Bewegung des Faltenbalgs.

Über einen Bajonettverschluss kann der Deckel der Transfereinheit an die Welle, die über die Rotationsdurchführung bedient wird, gekoppelt werden. Wird der Faltenbalg entlang der Führungsschienen verschoben, bewegt sich somit die Transfereinheit innerhalb der Aufdampfanlage mit. Für zusätzliche Stabilität dieser Auf- und Abbewegung sorgt das Schienensystem innerhalb der Aufdampfanlage, in die die Dorne der Bodenplatte eingehängt sind.

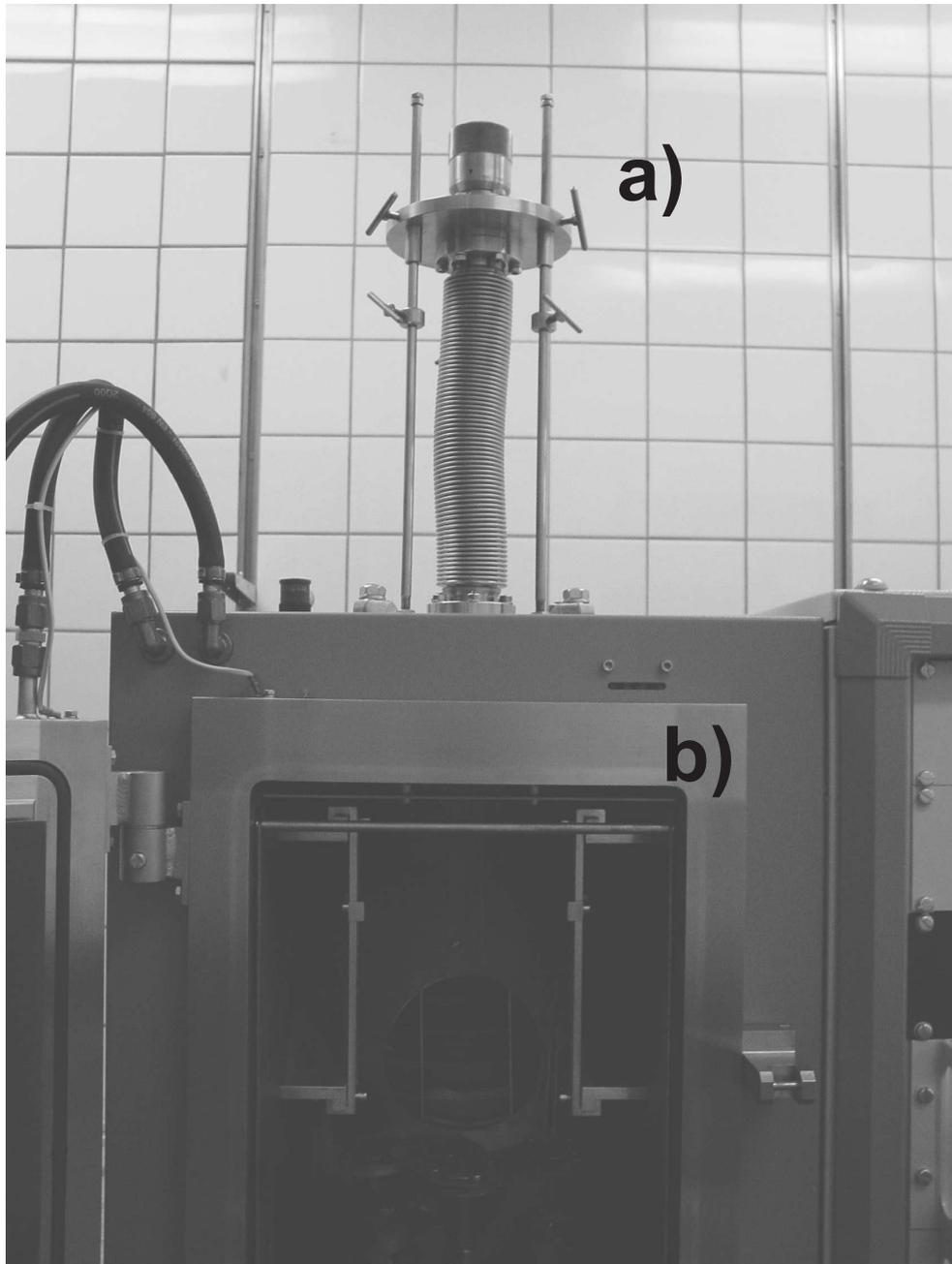


Abbildung 4.2: Hier ist die modifizierte Vakuumverdampfungsanlage der Firma Pfeiffer zu sehen. a) Aufsatz: Der ehemalige Blindflansch im Deckel des Vakuumrezipienten mit dem aufgesetzten Faltenbalg. Links und rechts sind zwei der Führungsstangen zu sehen, die die senkrechte Bewegung des Faltenbalges stabilisieren. Oben endet der Balg in einer Rotationsdurchführung für Ultrahochvakuum. Über diesen axialen Manipulator wird eine Welle bedient, die über einen Bajonettverschluss an die Transfereinheit gekoppelt werden kann. Der Manipulator erlaubt eine Drehbewegung, so dass das Auf- und Zuschrauben von Deckel und Bodenplatte der Transfereinheit im Inneren der Vakuumkammer möglich ist. b) Der Vakuumrezipient mit den seitlich angebrachten Schienensystem. In dieses werden die Dorne eingehängt, um die senkrechte Bewegung der Transfereinheit zu führen.

Die Rotationsdurchführung ermöglicht es außerdem, den Deckel der Transfereinheit über die zentrale Schraube von der Bodenplatte – auch bei angelegtem Vakuum in der Kammer – wieder zu lösen. Dadurch, dass die Dorne an der Bodenplatte angebracht sind, bewegt sich diese beim Drehen nicht mit.

Der abgeschraubte Deckel wird über den Faltenbalg nach oben weggezogen. Feststellschrauben an den Führungsstäben außerhalb des Vakuumrezipienten erlauben die Fixierung des Faltenbalges in der gewünschten Höhe und verhindern ein Zurückrutschen.

Das Gewicht, was an einen der Dorne angebracht wurde, sorgt dafür, dass die Bodenplatte um 180° umschwenkt und in einer Position verharrt, in der die LED-Substrate den Verdampfungsquellen am Boden der Aufdampfanlage zugewandt sind. Zur Stabilisierung wird nach diesem Umschwenken der Bodenplatte der Deckel wieder herabgesenkt und von oben in die Unterseite des Bodens geschraubt.

Die konstruktiven Umbauarbeiten resultieren in einer praktikablen, einfachen Möglichkeit, die beschichteten Glassubstrate in inerter Atmosphäre von der Glovebox in die Aufdampfanlage zu transferieren und so die Nanokristalle vor ungewünschter Sauerstoffexposition zu schützen.

4.2 Charakterisierung der CdSe/CdS-Nanokristalle

Die CdSe/CdS-Nanokristalle wurden im Rahmen dieser Promotion synthetisiert und werden in den folgenden Kapiteln besprochen.

Ziel der Synthese ist die Herstellung von Kern-Schale-Kristallen, die im Gegensatz zu Partikeln ohne Schale eine erhöhte Lumineszenz und eine höhere Stabilität gegenüber UV-Licht und Sauerstoff aufweisen.

Die verwendete Synthesemethode nach dem „hot-injection-Prinzip“ [33, 34] führte erfolgreich zur Darstellung von CdSe/CdS-Kern-Schale-Nanokristallen. Über Variation der Ligandenkonzentration und der Injektionstemperatur der Cadmium-Monomere wurde zudem versucht, die Größe der Kerne zu variieren. Während der Reaktion wurden Aliquote aus dem Kolben entnommen und so das Wachstum verfolgt. Die Verwendung des zusätzlichen Stabilisators Tetradecylphosphonsäure (TDPA) bedingt ein sehr langsames Wachstum und der Zusatz von Hexadecylamin (HDA) als weiteres koordinierendes Lösungsmittel ermöglichte eine gute Reproduzierbarkeit der Synthese.

Die Selen-Vorstufe ist im Vergleich zum Cadmium-Monomer reaktiver. Dies resultiert in einer hohen Anzahl Nuclei [40] und schließlich in einer geringen Teilchengröße. Die Charakterisierung der Teilchen fand über Absorptionsspektroskopie, Fluoreszenzspektroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) statt.

4.2.1 Absorptionsmessungen

Um die Bildung und das Wachstum von Nanoteilchen zu beschreiben, müssen mehrere Prozesse bedacht werden, die gleichzeitig auftreten:

- Anlagerung und Abgang von Monomeren an die vorhandenen Teilchen,
- Änderung der Teilchenkonzentration durch Nukleation und Wiederauflösen der Teilchen und
- die Änderung der Monomerkonzentration.

Eine Beschreibung dieser Prozesse wurde von Talapin et. al [41] publiziert.

Die Spektren zeigen das Wachstum der Nanokristalle nach Injektion der Cadmium-Vorstufe. Es ist eine Verschiebung des ersten Maximums um 20 bis

30 nm zu höheren Wellenlängen über einen Zeitraum von 15 Minuten nach der Injektion zu beobachten (siehe Abbildung 4.3).

Diese Rotverschiebung kommt durch Anlagerung von Monomeren an den Teilchenkeim während des Wachstums zustande und ist Ausdruck des abnehmenden „confinements“ des Excitons. Der Durchmesser der Teilchen vergrößert sich und die Energiedifferenz der Bandkanten sinkt. Folglich sinkt der Energiebetrag, der zur Anhebung eines Valenzelektrons in das Leitungsband nötig ist, was wiederum zu höheren Wellenlängen für das erste Maximum der Absorption führt.

Die Entnahme von Aliquoten während des Wachstums zeigt einen weiteren Effekt: mit fortschreitendem Wachstum erfolgt eine Verbreiterung des ersten Maximums. Die Verbreiterung lässt auf eine schlechter werdende Größenverteilung schließen.

Talpin et. al.[41, 42] teilt die Bildung der Nanokristalle in mehrere Stadien ein. Nach der Injektion der Cd-Vorstufe kommt es zur Bildung von Keimen, an die sich bei niedrigerer Temperatur Monomere anlagern. Während dieses Wachstums konkurriert eine große Zahl von Keimen um eine bestimmte Menge Monomere. Dann sinkt die Gesamtzahl an Teilchen wieder, weil kleinere sich auflösen. Dieses zweite Stadium des Wachstums wird als Fokussierung bezeichnet, da die Teilchengrößenverteilung schmaler wird. Während der Fokussierung wachsen die Teilchen durch Anlagerung überschüssiger Monomere aus der Lösung.

Nach etwa 10 min wird keine Fokussierung der Teilchen mehr beobachtet, stattdessen kommt es zu einer Verbreiterung der Peaks. Dieses Stadium der Teilchensynthese wird als Defokussierung bezeichnet. Während dieser Zeitspanne kann das Teilchenwachstum mit Hilfe der Ostwald-Reifung beschrieben werden. Eine Verbesserung der Größenverteilung durch längeres Erhitzen der

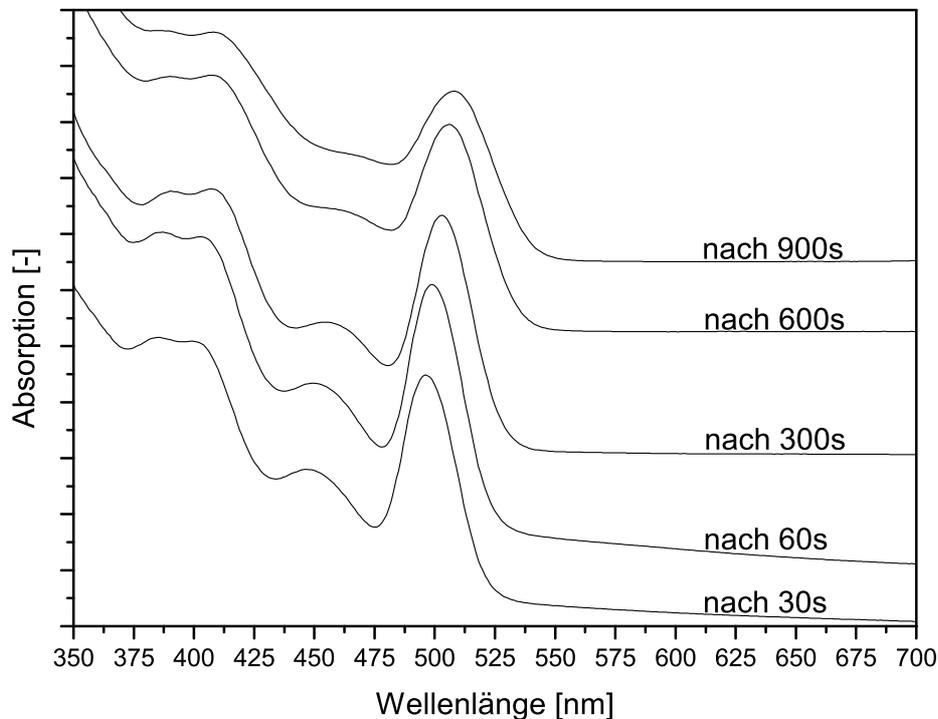


Abbildung 4.3: Absorptionsspektren der CdSe-Kerne während des Wachstums bei 260 °C. Zu erkennen ist das Wachstum der Kerne durch die Rotverschiebung der ersten Absorptionsbande.

Partikel bei 260 °C konnte daher nicht erreicht werden.

Um die Fokussierung zu untersuchen, wurde eine Konzentrationserhöhung der koordinierenden Liganden, insbesondere der Phosphonsäure vorgenommen, da angenommen wurde, dass diese einen besonders starken Effekt auf das Wachstum der Partikel hat. Der gewünschte Effekt einer schmalen Größenverteilung zeigte sich aber nur in geringem Ausmaß und die CdSe-Kerne wurden insgesamt etwas größer, wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist. Auch hier setzt nach etwa 10 min eine Verbreiterung der Größenverteilung und damit Ostwald-Reifung ein.

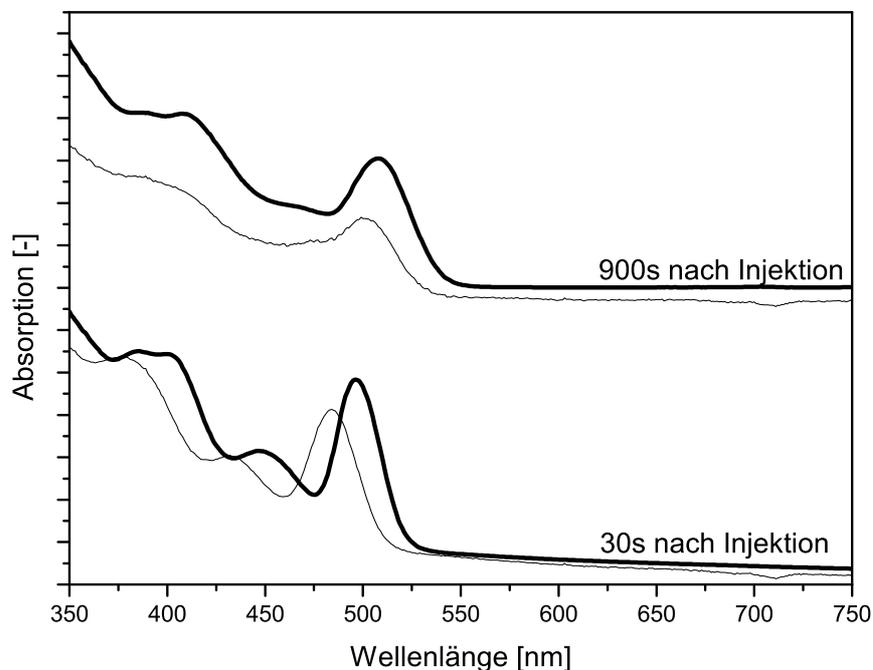


Abbildung 4.4: Absorptionsspektren der CdSe-Kerne während des Wachstums bei $260\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Spektren wurden 30 s beziehungsweise 900 s nach Injektion der Cd-Monomere aufgenommen. Die dünne Kurve zeigt im Vergleich zur dicken Kurve eine Synthese mit doppelter Menge TDPA und erhöhter HDA-Zugabe. Eine Beeinflussung der Kerngröße und damit eine Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums ist festzustellen. Die Verdopplung der Menge an zugesetztem TDPA hat eine Verbreiterung der Größenverteilung zur Folge.

Eine Steigerung der Wachstumstemperatur um 10 K und Beibehaltung der ursprünglichen TDPA-Menge ließ ein Kernwachstum innerhalb von drei Minuten auf den gewünschten Teilchendurchmesser von etwa 6 nm zu. Die Teilchen zeigen ein erstes Absorptionsmaximum bei etwa 580 nm. Das Kernwachstum wurde nach drei Minuten durch schlagartiges Abkühlen des Reaktionskolbens gestoppt.

Weiterhin wurde eine Erhöhung der Wachstumstemperatur von $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Diese Maßnahme erzielte jedoch nicht den gewünschten

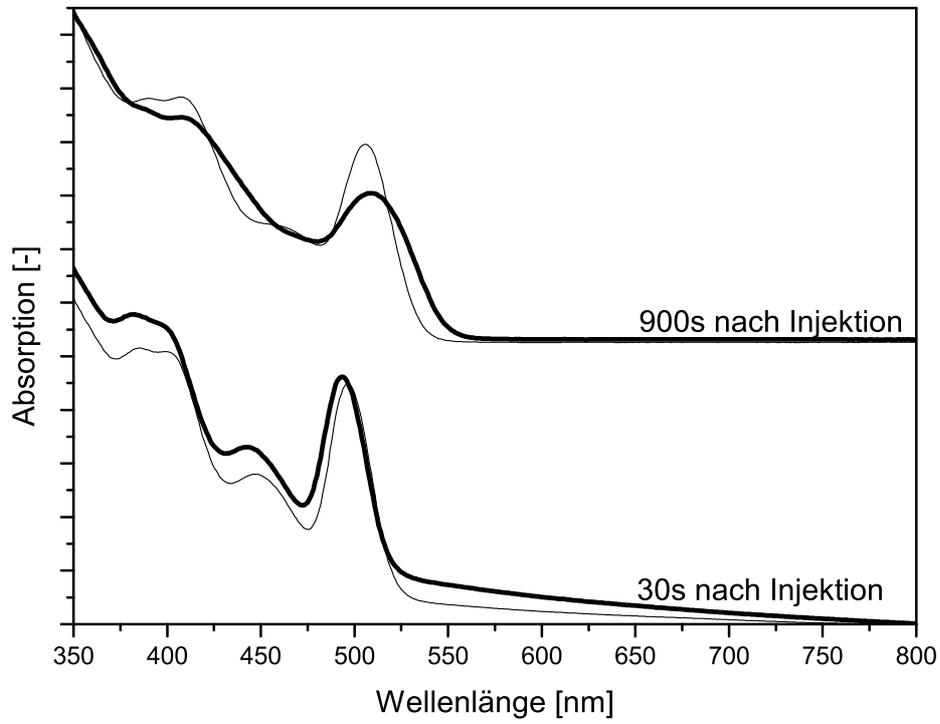


Abbildung 4.5: Absorptionsspektren der CdSe-Kerne während des Wachstums. Die Spektren wurden 30 s beziehungsweise 900 s nach Injektion der Cd-Monomere aufgenommen. Die dünnen Kurven zeigen eine Synthese bei 260 °C. Im Vergleich dazu die dicken Kurven, die ein Wachstum bei 280 °C beschreiben.

Effekt, das Wachstum der Kerne über einen größeren Bereich zu beeinflussen.

Die Verbreiterung der Größenverteilung nahm bei der höheren Wachstumstemperatur sogar noch zu. Die Kerne sind bei der höheren Temperatur reaktiver und der Prozess der Ostwald-Reifung wird beschleunigt. Die Teilchen zeigen daher eine schlechtere Größenverteilung bei einem leicht größeren Durchmesser (siehe Abbildung 4.5).

Bei Messungen kurz nach Injektion der Cadmium-Vorstufe ist im höheren Wellenlängenbereich ebenfalls eine stetig ansteigende Absorption zu erkennen.

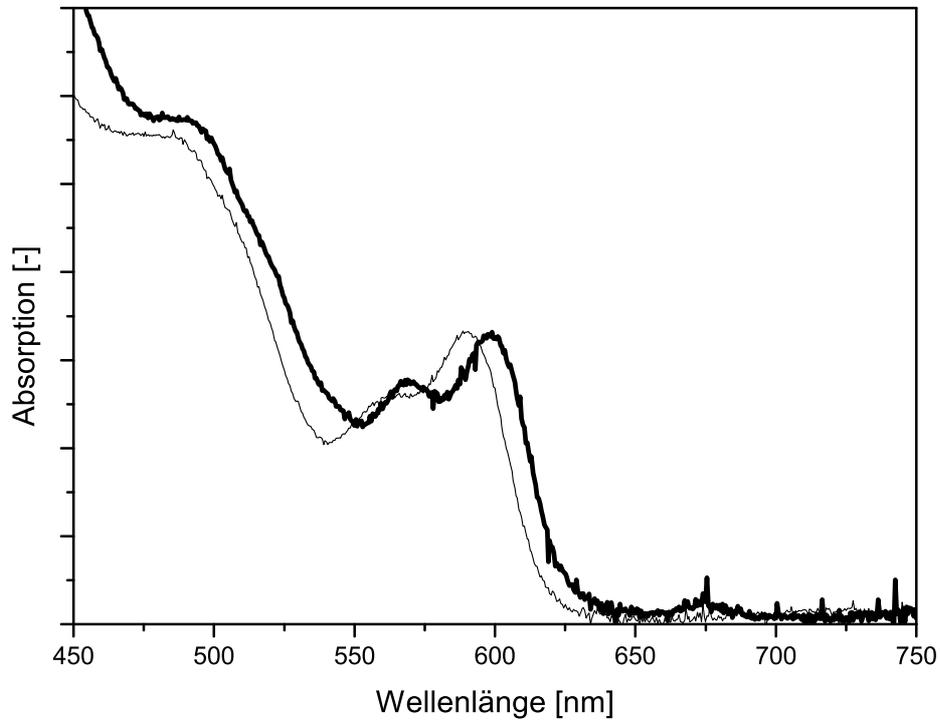


Abbildung 4.6: Absorptionsspektren der CdSe-Kerne (dünne Kurve) und der CdSe/CdS-Kern-Schale-Teilchen (dicke Kurve). Das erfolgreiche Aufwachsen der Schale hat eine Verschiebung der ersten Absorptionsbande um etwa 15 nm ins Rote zur Folge.

Bei Proben, die zum Ende des Kernwachstums entnommen werden, wird dieses nicht beobachtet. Es handelt sich hierbei um Streuung von, im Aliquot enthaltenen, Clustern von Ligandenmolekülen oder Cd-Komplexen. Im Verlauf des Wachstums der Teilchen lösen sie sich offenbar wieder auf und tragen zum Wachstum der Partikel bei, die von ihnen verursachte Absorption verschwindet.

In einem weiteren Syntheseschritt wird eine Schale aus einem weiteren Halbleitermaterial um die Kerne gebildet.

Die Schale der Teilchen bildet sich mit Hilfe des injizierten H_2S -Gases und noch in der Reaktionslösung vorhandenen Cd-Monomeren. Das Gas wird oberhalb des Flüssigkeitsspiegels in den Reaktionskolben gespritzt und das Reaktionsgemisch stark gerührt. Durch epitaktisches Aufwachsen bildet sich eine Hülle aus CdS.

Die CdSe/CdS- oder Kern-Schale-Teilchen absorbieren bei 600 nm gegenüber 580 nm für die Kerne (CdSe-Teilchen), wie in Abbildung 4.6 zu sehen.

Die Verwendung von CdS als Schalenmaterial bietet sich vor allem aus zwei Gründen an. Zum Einen besitzt CdS eine größere Bandlücke als das Kernmaterial CdSe. Damit ist es möglich, nichtstrahlende Rekombination an der Oberfläche des Kernkristalls zu verhindern. Durch Anregung erzeugte Ladungsträger in der CdS-Schale werden auf Grund der Anordnung der jeweiligen Bandkanten der beiden Materialien – die Bandkanten des CdS schließen die Bandkanten des CdSe ein – auf den Kern übertragen und können dort strahlend rekombinieren.

Zum Anderen ist der Unterschied der Kristallgitterkonstanten zwischen CdSe und CdS relativ klein, so dass ein Aufwachsen mit geringer Defektdichte an den Kristallgrenzen möglich ist. Diese Defekte werden normalerweise durch Spannungen zwischen den beiden Kristallgittern hervorgerufen.

4.2.2 Fluoreszenzmessungen

Zur weiteren Charakterisierung wurden Fluoreszenzspektren der Nanokristalle in Lösung aufgenommen. Das Wachstum und die Güte der Teilchen können aus den Spektren abgelesen werden.

Das Wachstum der Teilchen macht sich auch hier in einer Rotverschiebung der Emissionsbande mit zunehmender Größe der Teilchen bemerkbar. Die Emissionsbande einer Halbleiternanokristallprobe ist im Vergleich zu ihrer

Absorptionsbande um einige Nanometer nach Rot verschoben, was von der unterschiedlichen Größe innerhalb des vermessenen Ensembles an Teilchen her rührt.

Die Vermessung der Fluoreszenz in Lösung lieferte Bandbreiten zwischen 25 nm und 35 nm (siehe Abbildung 4.7). Im Vergleich zu einer Rhodamin 6G Lösung, die als Standard diente, entspricht die Quantenausbeute der synthetisierten Kern-Schale-Nanokristalle 77 %.

Ein Anzeichen für das erfolgreiche Aufwachsen einer Schale ist die Zunahme der Fluoreszenzintensität und eine Rotverschiebung des Peaks beim Vergleich

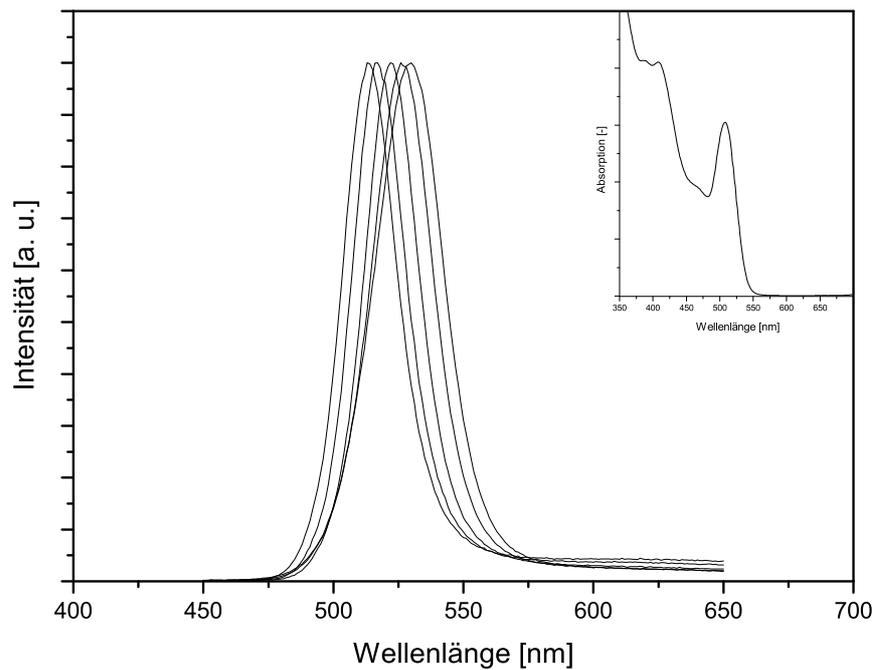


Abbildung 4.7: Normalisierte Emissionsspektren der CdSe-Kerne während des Wachstums bei 260 °C. Zu erkennen ist das Wachstum der Kerne durch die Rotverschiebung des Fluoreszenzpeaks. Der Einsatz zeigt die Absorptionskurve der Teilchen. Das Maximum der Emission ist gegenüber dem ersten Maximum der Absorption um etwa 30 nm ins Rote verschoben.

der Lumineszenz der Kerne mit der der Kern-Schale-Teilchen. Diese Rotverschiebung und eine Zunahme der Fluoreszenz ist in Abbildung 4.8 zu sehen.

Der Durchmesser der Teilchen nimmt zu und es kommt zu einer Rotverschiebung des Peakmaximums. Die Fluoreszenz der Kerne hat eine Bandbreite bei halbem Maximum (Full Width at Half Maximum – FWHM) von 30 nm und die Fluoreszenz der Kern-Schale-Nanokristalle von 34 nm, was auf Größenverteilungen von 5 bis 10 % schließen lässt.

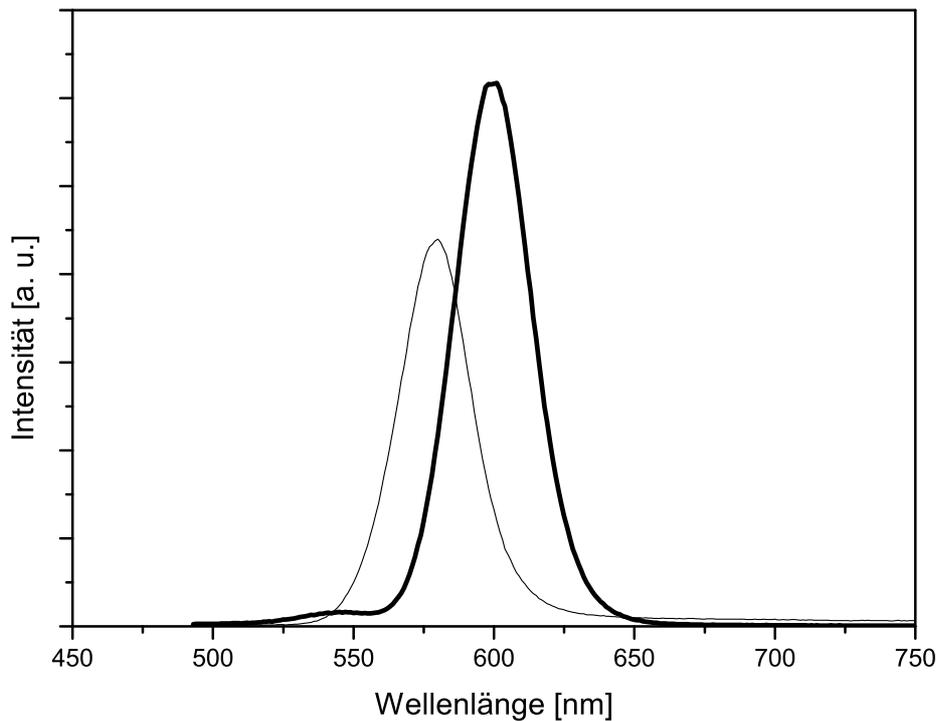


Abbildung 4.8: Fluoreszenzspektrum der CdSe-Kerne und der CdSe/CdS-Kern-Schale-Nanokristalle, die durch Zugabe des H_2S -Gases aus den Kernen hervorgehen. Die dünne Kurve stellt die Emission der CdSe-Kerne dar und die dickere Kurve die Emission der CdSe/CdS-Kern-Schale-Nanokristalle. Die zu verzeichnende Zunahme der Fluoreszenz ist gering.

4.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die synthetisierten Nanokristalle wurden routinemäßig mit Hilfe der Elektronenmikroskopie auf ihre Kristallinität, Größe und Form hin untersucht. Die Synthesen liefern Teilchen, die einen Durchmesser zwischen 4 und 6 nm Durchmesser besitzen (Abbildung 4.9). Die Emissionsbande der kleinen Teilchen liegt bei etwa 525 nm (siehe vorheriges Kapitel, Abbildung 4.7) während die größeren Teilchen von 6 nm bei 600 nm emittieren. Dies entspricht den bisherigen Literaturangaben[41, 42].

Es wird deutlich, dass die Teilchen eine hohe Dispersität aufweisen, insbesondere sind nicht alle Partikel regelmäßig facettiert. Die Form der Nanokristalle ähnelt eher einem Oval und führt zu einer dichten, aber unregelmäßigen Packung im Film mit Löchern. Eine dichteste Packung – durch sogenannte Selbstanordnung (self assembly) – über große Bereiche bei Auftragung auf ein Substrat wird nicht erreicht.

Dies ist eine schlechte Voraussetzung für die Verwendung als Emissionsquelle für eine LED, da sich so leicht Fehlstellen in einer Schicht aus Nanokristallen, der Emissionsschicht der Diode, ausbilden können. Um diese auszugleichen, müssen eventuell mehrere Lagen an Teilchen aufgebracht werden, um einen direkten Kontakt zwischen Lochleiter und Kathode zu verhindern.

Die Schicht aus Nanokristallen sollte aber so dünn wie möglich sein, um eine effiziente Emission von Licht zu gewährleisten. Zu viele Lagen an Teilchen führt zu Reabsorption der emittierten Photonen und erschwert die Wanderung der Ladungsträger. Die unregelmäßige Form der Teilchen kann bei einer Monolage an Teilchen als Emissionsschicht zu Kontakten zwischen Lochleiter und Aluminiumschicht führen. Diese Defekte beeinträchtigen eine strahlende Rekombination oder bedingen, dass die Nanokristalle von der angelegten Spannung nicht beeinflusst (angeregt) werden können. Es bilden sich Kurzschlüsse aus,

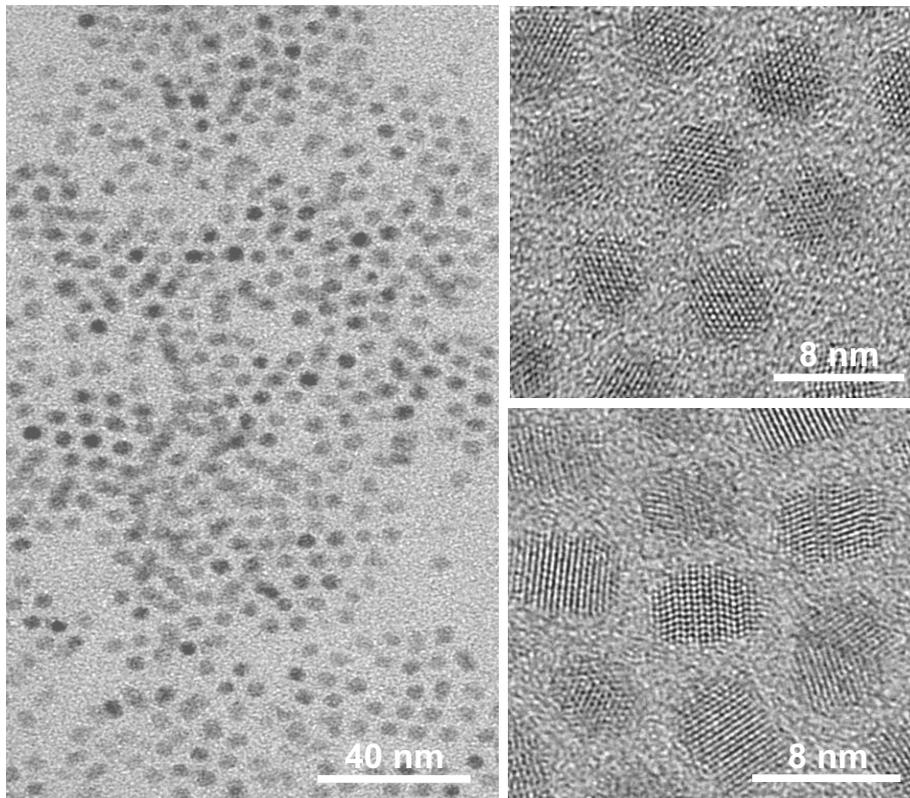


Abbildung 4.9: Transmissionselektronische Aufnahme der synthetisierten CdSe/CdS-Nanopartikel. Links eine Übersichtsaufnahme, auf der rechten Seite zwei Detailansichten der Nanopartikel. Deutlich zu sehen ist die Kristallinität der Partikel. In den Detailansichten wird je ein Beispiel für elongierte und gleichmäßig facettierte Nanopartikel gezeigt. Es findet eine Selbstanordnung der Teilchen statt. Die Ausdehnung dieser Struktur ist aber klein und von Defekten – Löchern in der Struktur – geprägt.

über die die Ladungsträger fließen können.

Diese Charakterisierungsmethode lässt keinen endgültigen Schluss über das erfolgreiche Aufwachsen einer Schale zu. Die Unterschiede zwischen Kern- und Kern-Schale-Teilchen, was ihren Durchmesser anbelangt, sind zu gering, um anhand der Aufnahmen zu einem eindeutigen Schluss bezüglich des erfolgreichen Schalenwachstums zu kommen. Aufgrund der unregelmäßigen Form muss die Frage aufgeworfen werden, ob sich eine komplette (dünne) Schale aus CdS um das Kernmaterial ausgebildet hat, oder ob sie entlang einer Achse des Kri-

stalls bevorzugt aufgewachsen ist. Denkbar wäre es, dass der Schwefel auf eine cadmiumreiche Kristallebene angelagert wird, so dass nur ein Teil der Oberfläche durch die Hülle passiviert worden ist. Der Rest der Oberfläche wäre dann nur von – auch vor dem Schalenwachstum vorhandenen – organischen Liganden geschützt.

Durch die unregelmäßige Form der Partikel ist eine Selbstanordnung der Teilchen zu einer dichtesten Packung eher unwahrscheinlich, so dass es zur Bildung von Defekten innerhalb der Emissionsschicht kommt. Dies wiederum führt wie beschrieben zu einer Beeinträchtigung des Leuchtverhaltens.

4.3 Charakterisierung der CdSe/ZnS-Nanokristalle

Es sollen hier nur kurz einige Ergebnisse der verwendeten Nanokristalle gezeigt werden.

Die CdSe/ZnS-Nanokristalle wurden unter Anleitung von Herrn Dr. Talapin synthetisiert. Für eine ausführliche Charakterisierung sei deshalb auf die Referenz [43] verwiesen.

Das Absorptionsspektrum zeigt ein erstes Maximum bei etwa 580 nm und eine enge Größenverteilung. Auf der TEM-Aufnahme sind kristalline Nanopartikel zu sehen (siehe Abbildung 4.10). Allerdings ist ihre Form sehr unregelmäßig und kann als elongiert oder bohnenförmig beschrieben werden. Eine Selbstanordnung dieser Teilchen in einer regelmäßigen Packung ist daher nur schwer vorzustellen und wurde bei diesen Teilchen nach dem Aufschleudern auf ein Substrat nicht beobachtet. Die Unregelmäßigkeit der Teilchen stellt ein Problem für ihre Verwendung als Emissionsquelle in einer LED dar. Die Form lässt viele Fehlstellen in Form von Löchern in der Schicht erwarten. Diese

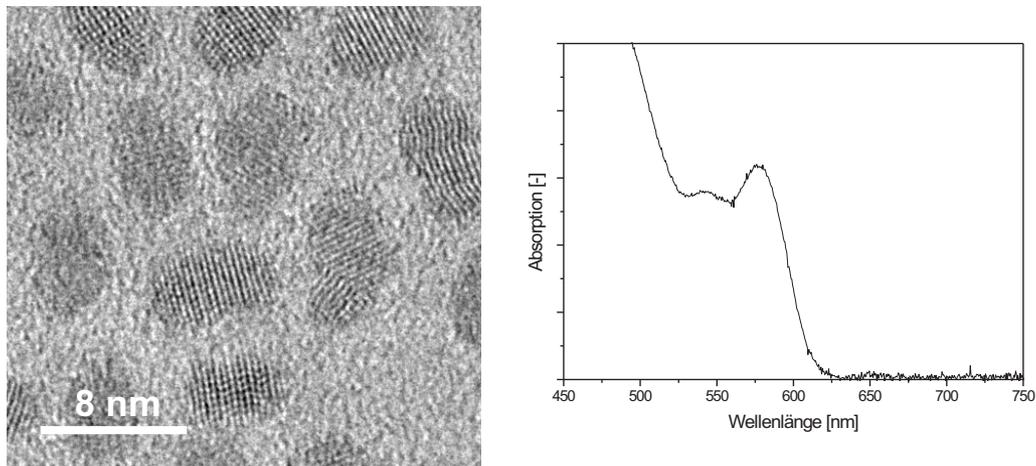


Abbildung 4.10: Transmissionselektronische Aufnahme (links) und Absorptionsspektrum (rechts) der synthetisierten CdSe/ZnS-Nanoteilchen. Die Teilchen sind kristallin, aber für eine Selbstanordnung sind sie zu unregelmäßig geformt. Das Absorptionsspektrum zeigt eine schmale Größenverteilung der Teilchen mit einem ersten Maximum bei 580 nm.

Defekte können Leckströme zur Folge haben, welche das Leuchten der LED beeinträchtigen oder sogar ganz unterdrücken können.

4.4 Charakterisierung der PbS-Nanokristalle

Auch dieses Kapitel zeigt nur eine kleine Auswahl an Charakterisierungsergebnissen der verwendeten IV-VI-Nanokristalle.

Die PbS-Nanokristalle wurden von Frau M. Nagel synthetisiert und auch hier wird auf eine ausführliche Diskussion bezüglich ihrer Eigenschaften, Synthese und Charakterisierung verzichtet (siehe [35]).

Auf der TEM-Aufnahme in Abbildung 4.11 ist die hohe Kristallinität und regelmäßige, facettierte Form der Nanokristalle zu erkennen. Sie ordnen sich zu einer hexagonal dichtest gepackten Schicht an. Diese Struktur ist sowohl auf einem TEM-Netz, wo das Material durch Auftropfen aufgebracht wird, als auch beim Aufschleudern mit dem Spincoater auf ein Substrat zur LED-

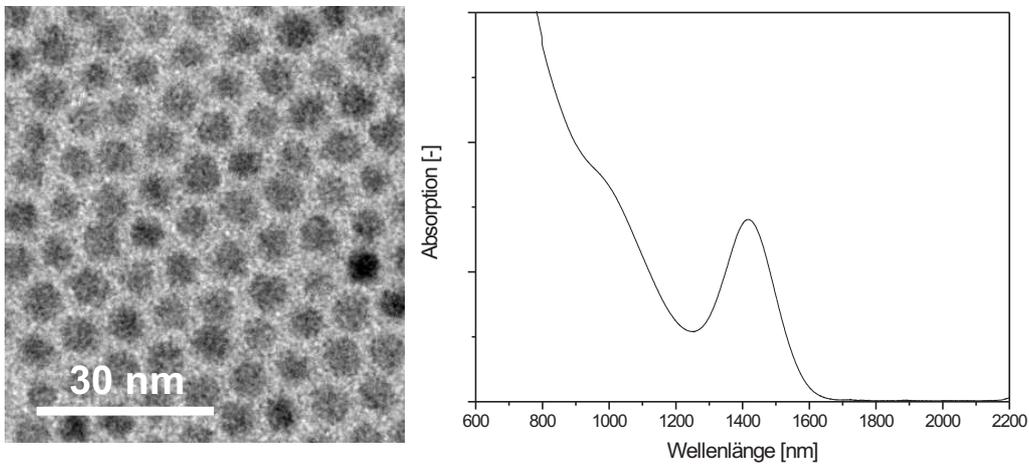


Abbildung 4.11: Transmissionselektronische Aufnahme (links) und Absorptionsspektrum (rechts) der verwendeten PbS-Nanoteilchen. Die Teilchen sind kristallin und sehr gleichmäßig geformt, so dass sich eine dichteste Packung der Teilchen ergibt. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für eine Selbstanordnung auf einem Substrat, wie sie hier auf dem TEM-Netz zu beobachten ist. Das Absorptionsspektrum zeigt ein deutlich ausgeprägtes Maximum bei 1450 nm.

Herstellung zu beobachten (siehe dort). Das Absorptionsspektrum zeigt ein stark ausgeprägtes erstes Maximum bei ca. 1450 nm.

4.5 Strukturelle Filmuntersuchungen

Die Ergebnisse die hier vorgestellt und diskutiert werden, stammen von sich leicht unterscheidenden opto-elektronischen Bauteilen. Alle Bauteile gleichen sich aber in ihrem schematischen Aufbau:

- Ein Glassubstrat mit einer strukturierten ITO-Oberfläche.
- Darauf wird ein Lochleiter aufgebracht.
- Als nächste Schicht werden die elektrolumineszierenden Halbleiternanokristalle aufgeschleudert.

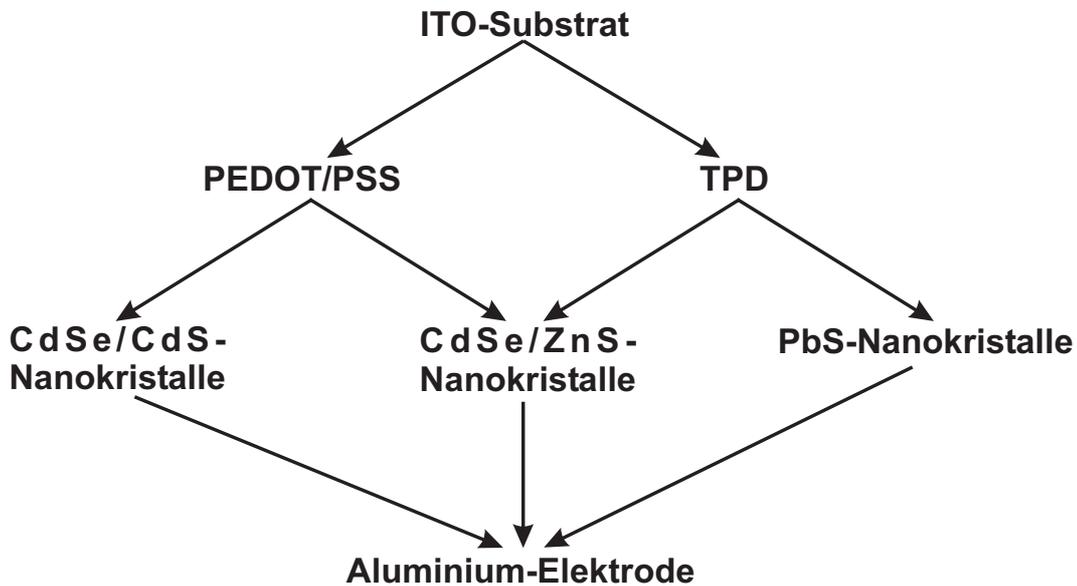


Abbildung 4.12: Schematische Übersicht der verschiedenen Typen von LED. Alle LEDs verwenden als Elektroden ITO und Aluminium. Lochleiter und Emissionsmaterial sind jedoch leicht verschieden.

- Und als Abschluss eine metallische Gegenelektrode aus Aluminium im Hochvakuum aufgedampft.

Für LEDs, die CdSe/ZnS-Nanokristalle als Emissionsquelle verwenden, wurden sowohl Poly(3,4-Ethylendioxythiophen)/Poly(styrolsulfonat) (PEDOT/PSS) als Lochleiter als auch N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin (TPD) eingesetzt. In LEDs mit CdSe/CdS-Nanokristallen wurde nur PEDOT/PSS als Lochleiter verwendet. Die Darstellung von LEDs mit PbS-Nanokristalle als elektrolumineszente Schicht enthalten, erfolgte unter ausschließlichem Einsatz von TPD als Lochleiter.

Die dargestellten LEDs haben, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, einen sandwichartigen Aufbau aus verschiedenen funktionellen Schichten. Die Überwachung der Qualität der einzelnen Schichten ist für eine erfolgreiche Darstellung einer LED sehr wichtig. Die Qualität dieser Schichten drückt sich unter an-

derem durch eine gleichbleibende Schichtdicke, geringe Oberflächenrauigkeit und eine einheitliche Zusammensetzung aus.

Es werden zunächst die lochleitenden Schichten, die per Spincoating-Verfahren auf die ITO-Elektrode aufgebracht werden, besprochen. In den darauf folgenden Kapiteln werden dann die Kombinationen aus lochleitendem Material und Nanokristallen beschrieben. Danach folgt eine Betrachtung der Metallelektrode.

4.5.1 Schichten aus PEDOT/PSS

Die Schicht aus PEDOT/PSS hat die Aufgabe, die Injektion von Löchern in die Nanokristalle im Vergleich zu einem direkten Übergang ITO–Nanokristalle zu erleichtern. Dies geschieht zum Einen durch eine Verringerung der Oberflächenrauigkeit der ITO-Elektrode und resultiert in einer verminderten Anzahl von Defekten, die Leckströme verursachen können.

Die Herabsetzung der Oberflächenrauigkeit des ITO verringert Feldinhomogenitäten innerhalb des Bauteils und wirkt so der Zersetzung des Anodenmaterials entgegen. Ein Kontakt PEDOT/PSS–ITO kann aufgrund der ähnlichen Werte für Austrittsarbeit des ITO und Valenzbandkante des PEDOT/PSS als ohmsch beschrieben werden.

Die Barriere, die für eine Injektion eines Loches überwunden werden muss, wird danach vom Lochleitermaterial bestimmt und nicht mehr vom ITO[22]. Diese Senkung der Barriere wirkt sich positiv durch eine geringere Schwellenspannung aus.

Zum Erhalt eines optimalen Films wurden die Parameter des Aufschleudervorganges variiert. Es wurden verschiedene Lösungsmittel getestet, die käufliche PEDOT/PSS-Lösung verdünnt, die Aufschleuderrampen und -zeiten, sowie der Einfluss der Atmosphäre, in der die Aufschleuderprozedur stattfand,

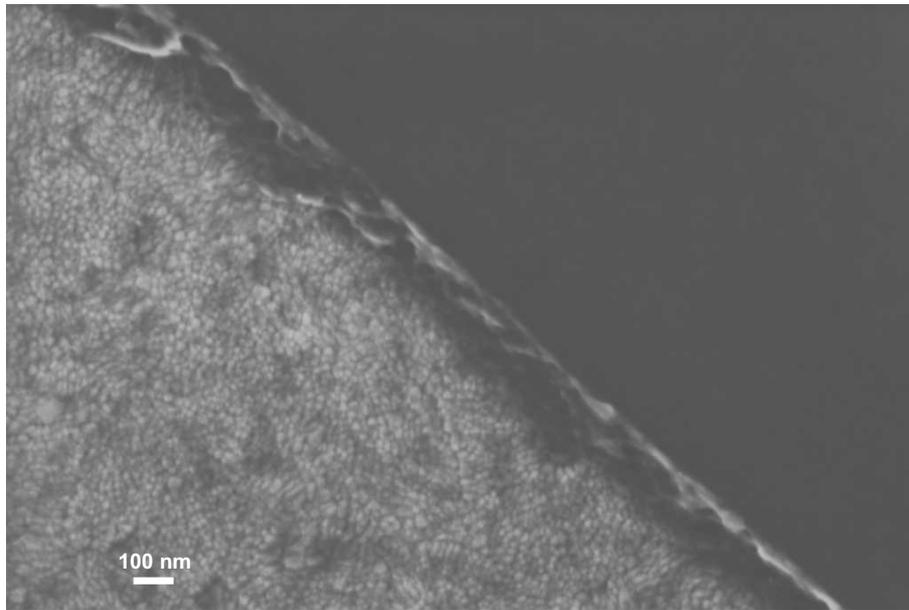


Abbildung 4.13: SEM-Aufnahme einer gespincoateten PEDOT-Schicht auf einem Glas-ITO-Substrat. Links unten ist die freige kratzte ITO-Fläche zu erkennen, während der rechte obere Teil die glatte PEDOT-Schicht zeigt.

untersucht.

Die optimale Dicke dieser Schicht ergibt sich aus den Abwägungen zwischen einem möglichst geringen Absorptionsverlust durch die Polymerschicht (die Ausgangslösung ist blau-schwarz und undurchsichtig), der Tatsache, dass die Polymerschicht die Injektion von Löchern aus der ITO-Elektrode in die Nanokristalle erleichtert[44, 45] und dass die Polymerschicht gleichzeitig die Oberflächenrauigkeit der ITO-Elektrode ausgleichen soll.

Die Schichtdicke der Polymerfilme wurde mit Hilfe der Ellipsometrie und Untersuchungen im SEM bestimmt. Die Messungen der Ellipsometrie ergaben dabei durchweg Dicken von etwa 110 nm und die Untersuchung im SEM Dicken von etwa 100 nm (siehe auch Abbildung 4.13).

Bei diesen Filmdicken zeigt sich die Polymerschicht als leicht blau-schwarze Färbung. Die Transparenz eines solchen Filmes ist gegenüber einem gereinigten

Glas-Substrat um ca. 25 % geringer.

Um eine bessere laterale Auflösung der Oberfläche zu erhalten, wurde die gleiche Fläche auch mit dem AFM untersucht (siehe Abbildung 4.14). Diese Methode erlaubt einen genaueren Blick auf die Oberflächenbeschaffenheit der Probe, als das SEM.

Hierbei zeigt sich, dass die Oberfläche keineswegs so glatt ist, wie es das elektronenmikroskopische Bild glauben machen lässt. Die Oberflächenrauigkeit ist mit etwa 6 nm relativ hoch. Diese Rauigkeit liegt in der Größenordnung der Nanokristalle, die aufgeschleudert werden sollen. Zusammen mit der ungleichmäßigen Form der Teilchen stellt diese große Oberflächenrauigkeit ein Problem dar, was das Aufschleudern einer dichtest gepackten Monolage an Teilchen nahezu unmöglich macht. Defekte – direkter Kontakt zwischen Lochleiter und Aluminiumelektrode – wären unvermeidbar.

Eine Verdünnung der Lösung mit bidestilliertem Wasser (aus einer Millipore Q-plus Anlage mit $18.2\text{ M}\Omega$) im Verhältnis 2:1 hatte zur Folge, dass sich kein Material mehr beim Aufschleudern auf das Substrat bringen ließ, und wurde nicht weiter verfolgt. Ziel dieser Verdünnung war ebenfalls das Herabsetzen der Dicke der Polymerschicht, was sich aber als nicht erforderlich herausstellte, da die Verwendung eines 100 nm dicken Filmes in einer LED gute Ergebnisse liefert, was das Leuchtverhalten der LEDs betrifft.

Bei der Verdünnung scheint die Viskosität der Lösung so weit herabgesetzt worden zu sein – näherungsweise an die Viskosität von Wasser – dass sämtliches Material mit dem überschüssigen Lösungsmittel (Wasser) vom Substrat geschleudert wurde. Bei einem Feststoffanteil von nur einigen Prozent in der Originallösung reichte die Menge Polymer in der verdünnten Lösung nicht aus, um ein Netzwerk zu bilden und dem Verdampfungsprozess des Lösungsmittels entgegen zu wirken.

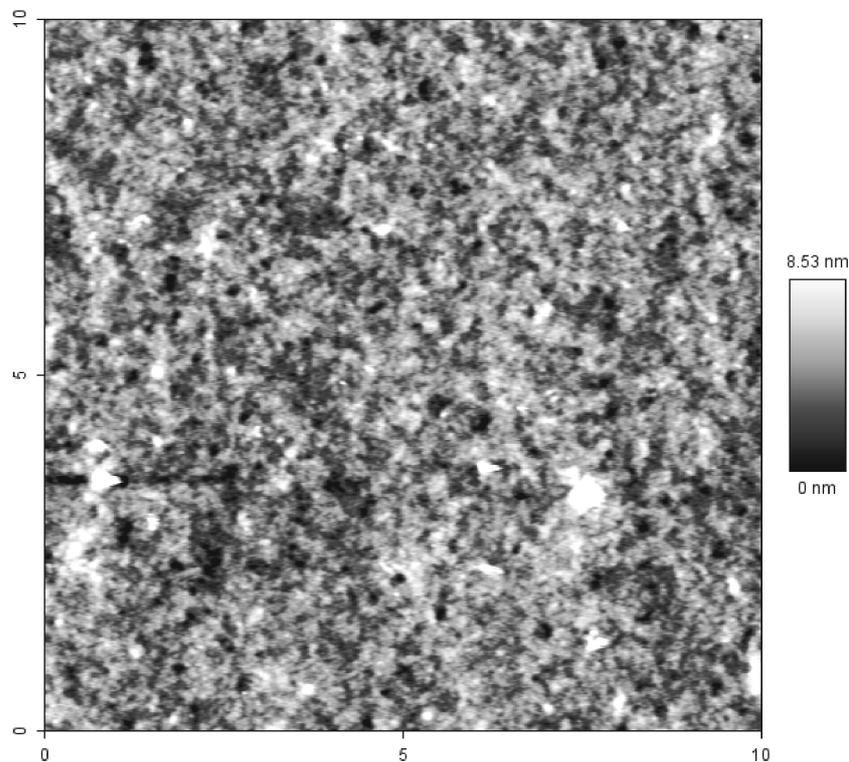


Abbildung 4.14: AFM-Aufnahme einer PEDOT/PSS-Schicht, die auf ein Glas-ITO-Substrat aufgeschleudert wurde. Die Oberflächenrauigkeit ist mit ca. 6 nm sehr groß und eine schlechte Voraussetzung zum Aufschleudern von Nanokristallen mit einem Durchmesser von ebenfalls 6 nm.

Es wurde in Folge dessen die Polymerlösung „wie geliefert“ verwendet. Bei einer Rampe von 20 s, einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 8000 rpm und einer Aufschleuderdauer von 180 s entsteht jene Art von Film, die für die Darstellung einer LED ausreichend ist. Die Schicht hat die schon erwähnte Dicke von ca. 100 nm und glättet damit die ITO-Schicht, sie ist sicherlich dick genug, um die Löcherinjektion zu erleichtern – in der Literatur werden Dicken von 30 nm angegeben, und der Verlust an Transparenz ist mit ca. 25 % vertretbar.

Um das restliche Lösungsmittel zu entfernen, wurde die aufgeschleuderte

Schicht im Anschluss ausgeheizt. Diese Wärmbehandlung hat außerdem zur Folge, dass sich Spannungen in den Polymerketten durch Neuordnung abbauen.

Das Ausheizen wurde ausgehend von Raumtemperatur mit einer Temperaturrampe von 10 K je Minute plus 10 min bei der entsprechenden Temperatur, durchgeführt, bis die Endtemperatur von 200 °C erreicht war. In Vergleichsuntersuchungen wurde dann ein Substrat mit der aufgeschleuderten PEDOT/PSS-Schicht für 10 min auf eine 200 °C warme Heizplatte gelegt und anschließend die Filmbeschaffenheit untersucht. Untersuchungen der Polymerfilme im SEM und dem AFM ergaben keine Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit in Abhängigkeit von der Ausheizprozedur. In beiden Fällen ergab sich ein Film ohne Risse oder Fehlstellen.

Mit Hilfe der gefundenen Werte für den Aufschleudervorgang war eine erfolgreiche und reproduzierbare Darstellung eines PEDOT/PSS-Films auf einem ITO-Substrat möglich.

Die durchgeführten Vergleichstudien in inerter Atmosphäre zeigen bei Variation der gleichen Parameter wie für die Darstellung der Schicht an Luft – also Rampe, Geschwindigkeit und Dauer des Aufschleudervorganges, Feststoffkonzentration und Heizrate – keine Unterschiede der strukturellen Beschaffenheit, so dass aufgrund der komplizierteren Handhabung auf eine Fertigung in der Glovebox verzichtet wurde.

4.5.2 Schichten aus TPD

Auch diese Schicht eines organischen Lochleiters hat die Aufgabe, die Injektion von Löchern in die Nanokristalle im Vergleich zu einem direkten Übergang ITO–Nanokristalle zu erleichtern. Zum Erhalt eines optimalen Films wurden die Parameter des Aufschleudervorganges variiert. Es wurden verschiedene

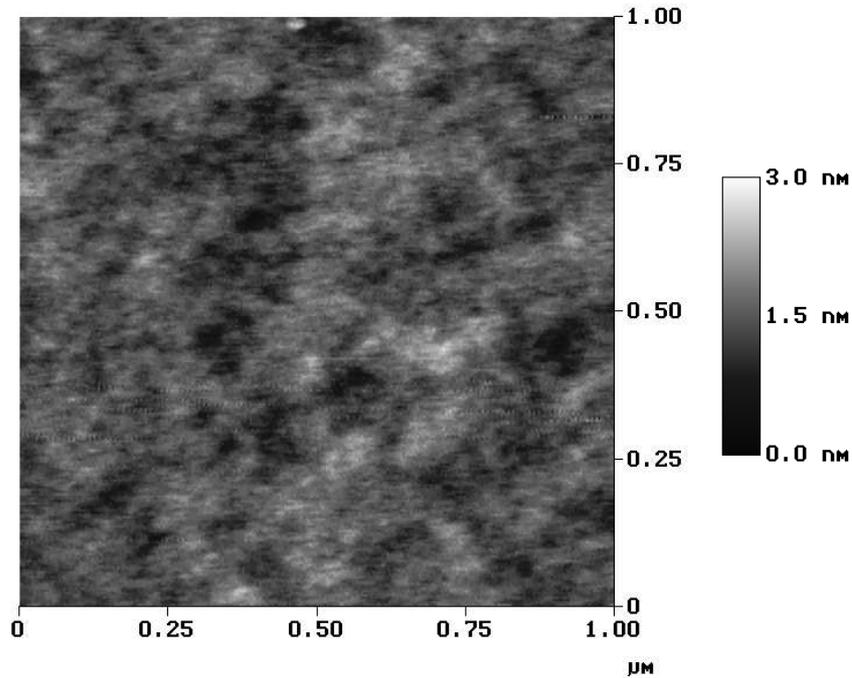


Abbildung 4.15: AFM-Aufnahme einer gespincoateten TPD-Schicht auf einem Glas-ITO-Substrat mit einer Fläche von $1 \mu\text{m}^2$. Die Fläche hat eine Oberflächenrauigkeit von etwa 2 nm.

Lösungsmittel getestet, die Konzentration der Lösung und die Aufschleuder-rampen und -zeiten geändert, sowie der Einfluss der Atmosphäre, in der die Aufschleuderprozedur stattfand, untersucht.

Zunächst wurden die Aufschleuderparameter, die für PEDOT/PSS gefunden wurden, übernommen und die Konzentration des TPD, sowie der Einfluss des Lösungsmittels auf die Schichtbildung untersucht. Es stellte sich dabei heraus, dass eine 1 mol-% Lösung in organischen Lösungsmitteln gute Filme mit einer gleichmäßigen Dicke liefert. Allerdings waren die Schichten mit 10 nm sehr dünn.

Deswegen wurde die maximale Umdrehungszahl auf 3000 rpm gesenkt und

die Rampe auf 10 s angepasst. Die Dauer des Aufschleudervorganges beträgt 60 s. Mit diesen Parametern gelang die Darstellung eines etwa 100 nm dicken, gleichmäßigen Films, der außerdem fast farblos transparent war.

Der organische Lochleiter N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD) löst sich in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Die besten Filme ergaben sich mit einer 1 mol-% Lösung in Toluol. Die so erhaltenen Filme zeigen eine durchgehend geringe Oberflächenrauigkeit von etwa 2 nm ohne Spalten oder Risse (siehe Abbildung 4.15). Dadurch ist die Aufbringung einer Schicht von Nanokristallen über 4 nm Durchmesser unproblematisch. Das Lösungsmittel Toluol zeichnet sich durch seinen relativ hohen Siedepunkt von 111 °C und seinen höheren Dampfdruck aus und hat damit gegenüber Chloroform (Siedepunkt von 61 °C und niedrigerer Dampfdruck) den Vorteil, dass es langsamer verdampft und somit die Bildung einer gleichmäßigeren Schicht erlaubt. Nachteilig ist, dass durch das langsamere Verdampfen eher Lösungsmittelreste im Film zurück bleiben.

Im Gegensatz zum PEDOT/PSS wurde hier aber auf ein Ausheizen verzichtet, da angenommen wurde, dass sich das Lösungsmittel Toluol immer noch leichter verflüchtigt als das Wasser.

Wie für PEDOT/PSS wurde auch hier eine Vergleichsstudie in der inerten und trockenen Stickstoffatmosphäre der Glovebox durchgeführt. Die Veränderung der Parameter erfolgte analog der Änderung an Luft. Auch hier zeigten sich keine messbaren Beeinträchtigungen bezüglich der Schichtqualität.

Die Schichtdickenmessungen mit Hilfe der Ellipsometrie liefern Dicken von 80 bis 120 nm für die Lochleiterschicht und stimmen damit gut mit den im SEM gemessenen Werten überein.

Auch für dieses Material führen die gefundenen Parameter zur erfolgreichen und reproduzierbaren Darstellung einer Schicht auf einem ITO-Substrat, die

für den Aufbau einer LED verwendet werden konnte.

4.5.3 II-VI-Nanokristalle auf PEDOT/PSS

Die Fertigung der Lochleiter- und Nanoteilchenschicht geschah bei der Verwendung von PEDOT/PSS in zwei Schritten. Nachdem das Polymer aufgebracht, ausgeheizt und das Substrat wieder abgekühlt war, wurden in einem zweiten Aufschleudervorgang die Nanokristalle aus einer Chloroformlösung aufgeschleudert. Als optimale Parameter wurden eine Rampe von 10 s mit einer maximalen Drehgeschwindigkeit von 2000 rpm und einer Aufschleuderdauer von 120 s ermittelt.

Trotz der Verwendung einer nahezu konstanten Konzentration der Teilchen in Lösung und gleichbleibender Aufschleuderbedingungen, gelang es nicht, eine regelmäßige, einheitliche Schicht mit einer dichtesten Packung aus Nanokristallen auf das Polymer aufzubringen. Die erhaltenen Nanokristallschichten zeigen deutlich, dass es sich um eine Schicht aus mehreren Lagen Teilchen handelt, die die erwähnten Fehler enthalten (siehe SEM-Aufnahme in Abbildung 4.16).

Durch die raue Oberfläche des PEDOT/PSS-Films (siehe vorheriges Kapitel, Abbildung 4.14), ist die Mehrlagigkeit der Teilchen aber eine Voraussetzung, um die Rauigkeit auszugleichen und so einen Kontakt zwischen Lochleiterschicht und Metallelektrode zu verhindern. Dieser direkte Kontakt hätte zur Folge gehabt, dass Leckströme fließen würden, da die Spannung über diesen Kurzschluss abfällt. Die Ladungsträger würden über diesen Kanal an den Nanokristallen vorbeigeleitet und so eine strahlende Rekombination verhindert.

Die aufgeschleuderte Nanokristallschicht zeigt eine Rauigkeit von etwa 7 nm. Dieser Wert entspricht dem Durchmesser eines Teilchens mit seiner organischen Ligandenhülle. Das AFM-Bild spiegelt also die Ergebnisse des SEM wieder (siehe Aufnahme 4.17). Die elektronenmikroskopische Aufnahme ei-

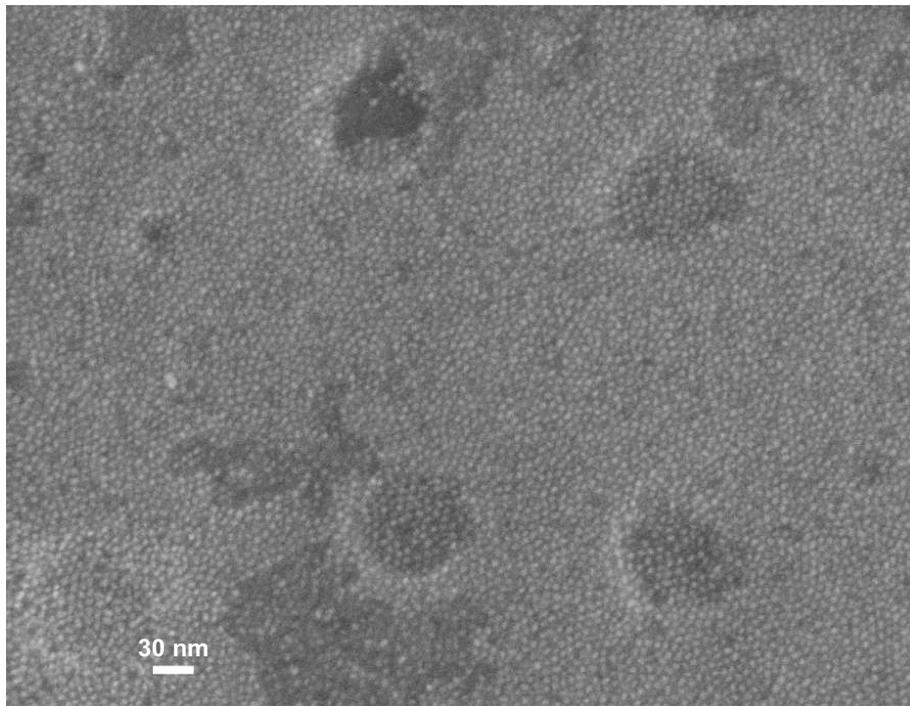


Abbildung 4.16: SEM-Aufnahme einer aufgeschleuderten CdSe/ZnS-Schicht auf einer Schicht PEDOT/PSS. Zu erkennen ist, dass sich die Schicht aus mehreren Teilchenlagen zusammensetzt – mindestens zwei. Die oberste Teilchenlage weist Löcher auf, die teilweise bis zur Lochleiterschicht darunter reichen. Diese Defekte führen zu einer unregelmäßigen Oberfläche.

ner Teilchenschicht auf PEDOT/PSS zeigt, dass die Nanokristallschicht aus mehreren Lagen Teilchen gebildet wird. Nach der Herstellung durch Spincoating ergibt sich eine von Löchern in der obersten Teilchenlage gekennzeichnete Schicht. Dieses Ergebnis findet sich unabhängig von den Aufschleuderparametern und Teilchenkonzentration.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Präparation der Filme für die raster-elektronenmikroskopischen Untersuchungen, und hier besonders das Einbringen der Proben ins Vakuum, für ein Aufreißen der Filme und damit für die Defekte, verantwortlich ist. Allerdings wären rissartige Defekte zu erwarten, wie sie sich im Falle der PbS-Nanokristalle auf TPD zeigen (siehe Kapitel

4.5.5). Es werden aber flächige Fehlstellen gefunden, welche eher auf Flüssigkeitstaschen innerhalb der Nanokristallschicht schließen lassen. Diese Defekte können, wenn sie auf schlagartig verdampfendes Lösungsmittel aus der Schicht zurückzuführen sind, bis auf die Polymerschicht hinunter reichen oder nur eine Lage von Teilchen tief sein.

Ebenso gut können diese Defekte in der Nanokristallschicht auf Wechselwirkung der Teilchen mit ihren Ligandenhüllen zurückzuführen sein. Die Ligandenhüllen der einzelnen Teilchen greifen ineinander und halten den Teilchenverbund an Ort und Stelle. Die Kräfte, die die Lösung beim Aufschleudern erfährt, reichen nicht aus, um diese unvollständige Schicht abzutragen. Andererseits ist nicht genug Material vorhanden, um eine geschlossene Lage an Teilchen zu bilden beziehungsweise der Teilchenverbund wird durch die Kräfte auseinandergezogen und reißt auf.

Vergleichende Untersuchungen mit der Rasterkraftmikroskopie liefern in diesem Fall keinen Aufschluss.

Der Unterschied zwischen den Nanokristallen ist die Verwendung von einmal Zinksulfid als Schalenmaterial und im anderen Fall Cadmiumsulfid. Auch bei den Teilchen mit einer ZnS-Schale wurde eine Konzentration von 1 gew-% Teilchen in der Lösung bei einer maximalen Umdrehungszahl von 2000 rpm und einer Dauer von 120 s als optimale Parameter gefunden und für die Darstellung der LEDs verwendet.

Es ergab sich für die mit Zinksulfid umhüllten Teilchen das gleiche Bild wie für die cadmiumsulfidbeschichteten: mit den unregelmäßig geformten Teilchen ergaben sich keine homogenen, gleichmäßig gepackten Schichten. Die Nanokristallschicht bestand aus einer Doppel- oder Dreifachlage Kristallen übereinander. Die Teilchen liegen dicht, aber nicht geordnet. Die Methode der Schichtdarstellung mit Hilfe eines Spincoaters lieferte darüber hinaus Schichten mit

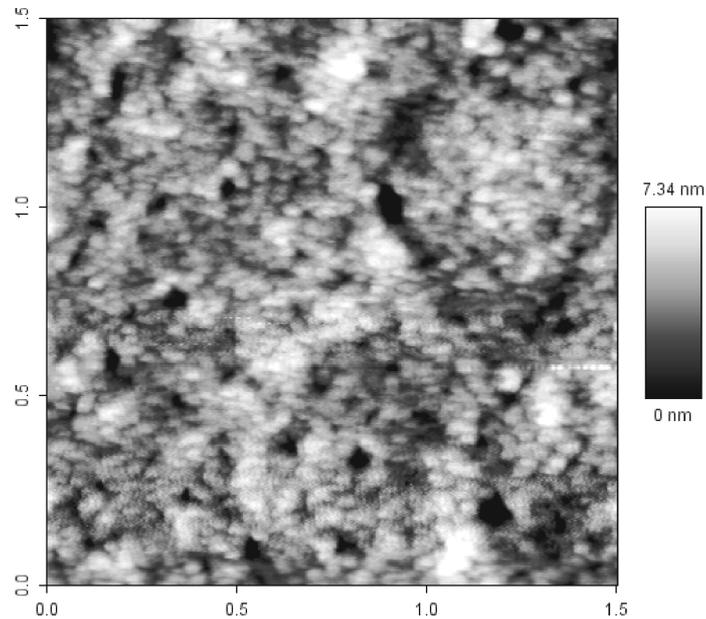


Abbildung 4.17: AFM-Aufnahme einer gespincoateten CdSe/ZnS-Schicht auf einer Schicht PEDOT/PSS. Die Oberflächenrauigkeit ist vergleichbar dem Durchmesser eines Nanoteilchens (ca. 6-7 nm). Sowohl die Teilchen selbst als auch der raue Untergrund verhindern die Ausbildung einer dichtesten, gleichmäßigen Packung an Nanokristallen.

Defekten. Auch hier kommt es zu einer unvollständigen Ausbildung der Schichten mit Löchern innerhalb der oberen Teilchenlage.

An einigen Fehlstellen ist die darunter liegende Teilchenlage zu erkennen. Aufgrund der SEM-Aufnahme wird vermutet, dass es sich um eine Schicht aus mindestens zwei Lagen Teilchen handelt, die mit den verwendeten Aufschleuderparametern hergestellt werden kann.

Unter Berücksichtigung der Hülle aus Liganden ergibt sich für die gesamte Schicht eine Dicke von etwa 12 bis 15 nm. In dem vorliegenden Fall haben die einzelnen Nanokristalle einen errechneten Durchmesser von ca. 6.1 nm. Die Größe der Teilchen wurde mit Hilfe einer Formel aus der Literatur[46], die auf Nanokristalle eines Materials – in diesem Fall wurde CdSe als alleiniger Bestandteil der Teilchen angenommen – näherungsweise angewendet werden

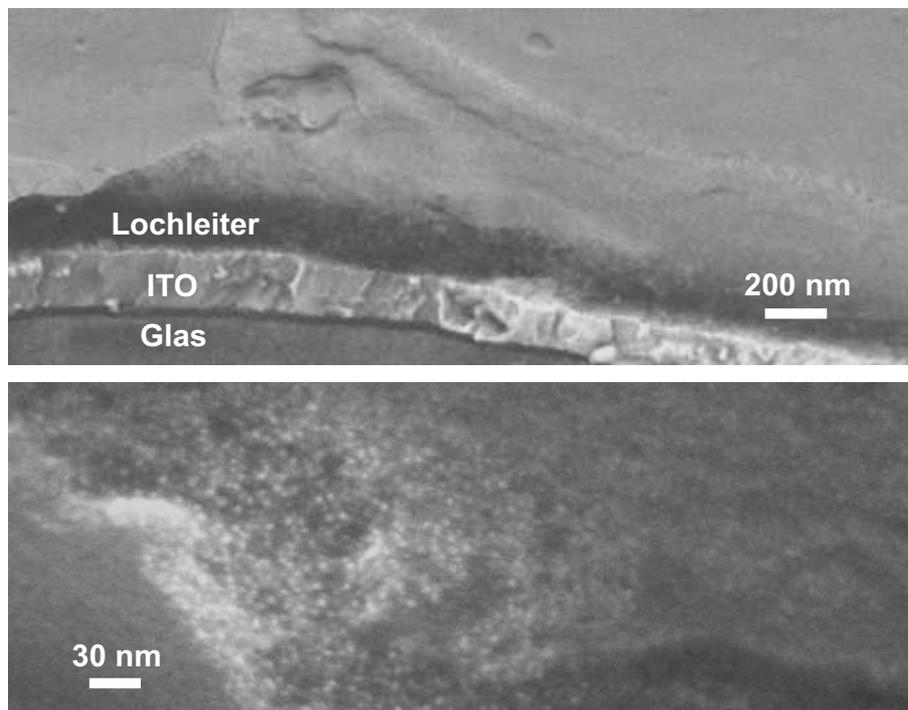


Abbildung 4.18: SEM-Querschnittsaufnahme einer LED mit den Schichten ITO–Lochleiter (PEDOT/PSS)–Nanopartikel (von unten nach oben) unter einem Kippwinkel von 45° . Der Schichtaufbau ist auf der Aufnahme sehr gut zu erkennen. Das Bild wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV aufgenommen, um eine Aufladung des Glassubstrats zu minimieren. Durch die niedrige Beschleunigungsspannung sinkt das Auflösungsvermögen des SEM, weswegen die Nanopartikel auf der oberen Aufnahme nicht zu erkennen sind. Die untere Aufnahme lässt bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV und durch die Bemischung eines Signals, das mit Hilfe von Rückstreuielektronen gewonnen wird, die Nanoteilchen in Form der hellen Punkte auf dem Polymer erkennen.

kann. Die Formel errechnet einen Teilchendurchmesser bei bekanntem ersten Absorptionsmaximum der Teilchen.

Ein kompletter Querschnitt durch die LED mit ITO–Lochleiter (PEDOT/PSS)–Nanopartikel (CdSe/CdS) als Bestandteile, ist im oberen Teil der Abbildung 4.18 zu sehen. Darunter sind an einer Unregelmäßigkeit in der Polymerschicht die Nanopartikel, die auf dem Polymer liegen, erkennbar. Beide Aufnahmen sind mit Hilfe des SEM gemacht worden. Die Probe wurde unter einem Kippwinkel von 45° bei niedrigen Beschleunigungsspannungen

von 1 kV für die obere Aufnahme und 5 kV für die untere Ansicht vermessen. Diese Aufnahmen sind nur mit niedrigen Beschleunigungsspannungen möglich, da sich sonst das Glassubstrat zu stark auflädt. Gleichzeitig verliert das SEM bei diesen geringen Beschleunigungsspannungen an Auflösungsvermögen. Um die Nanopartikel sichtbar zu machen, wurde deshalb ein Signal beigemischt, welches durch Rückstreuielektronen gewonnen wird. Die Nanopartikel heben sich dadurch durch einen Phasenkontrast vom (dunkleren) Polymer ab (siehe untere Aufnahme).

4.5.4 CdSe/ZnS-Nanokristalle auf TPD

Diese Kombination von organischem Lochleiter und Nanopartikeln hat den Vorteil, dass sich beide Materialien in dem gleichen organischen Lösungsmittel lösen lassen. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, die beiden entscheidenden Schichten der LED in einem Arbeitsschritt auf das Substrat zu bringen. Als Lösungsmittel wurde Chloroform gewählt, da die Teilchen in diesem Lösungsmittel vorlagen und darin eine höhere Photolumineszenz zeigen, als in Toluol.

Die Parameter des Aufschleudervorganges wurden so gewählt, als ob nur TPD aufgeschleudert wird: nach einer Rampe von 10 s wurde eine maximale Umdrehungszahl von 3000 rpm erreicht und diese für 60 s gehalten.

Die strukturelle Untersuchung der Filme zeigt, dass sich die Teilchen nach dem Aufschleudervorgang auf dem Polymerfilm befinden und dort eine Schicht bilden. Wie von Bawendi et. al.[47] beschrieben, kommt es zu einer Phasensegregation von Teilchen und Lochleiter. Das abdampfende Lösungsmittel verdampft durch die wirkenden Kräfte während des Aufschleuderns. Es steigt nach oben und verdampft an der Filmoberfläche. Bei seiner Aufwärtsbewegung innerhalb des Materials gelangen die Teilchen, die ebenfalls in Chloroform löslich sind, an die Oberfläche, wo sie liegen bleiben und einen Film bilden, während

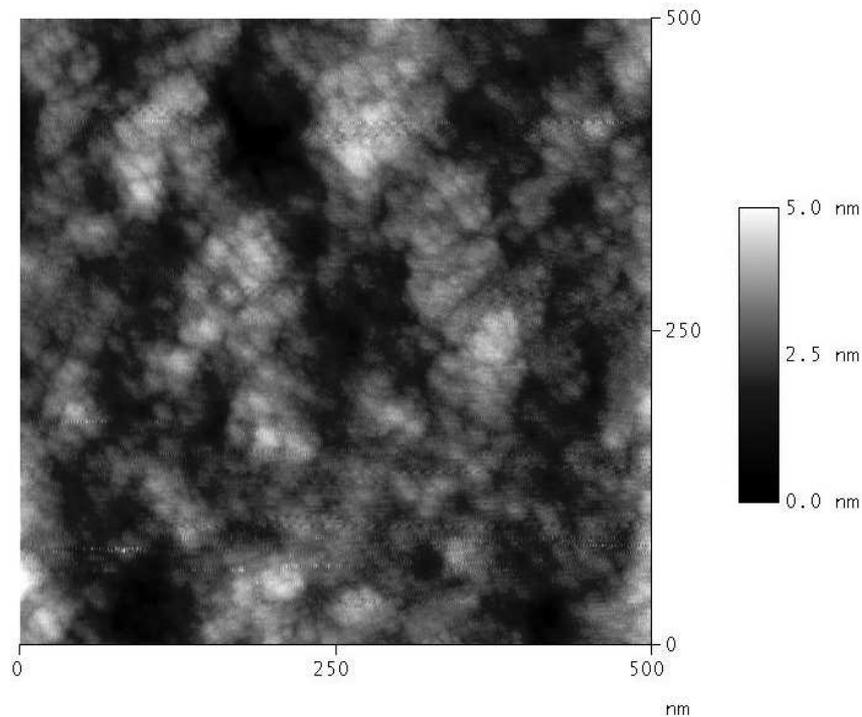


Abbildung 4.19: AFM-Aufnahme einer Nanokristallschicht aus CdSe/CdS auf TPD mit einer Fläche von 500 nm x 500 nm. Der Film hat eine mittlere Oberflächenrauigkeit von etwa 3 nm. Eine regelmäßige Anordnung der Nanopartikel ist nicht zu erkennen.

das Lösungsmittel verdunstet oder weggeschleudert wird. Im Elektronenmikroskop ergibt sich ein ähnliches Bild, wie für die CdSe/CdS-Nanokristalle auf PEDOT/PSS. Die Teilchen liegen ungeordnet und die Schicht weist Defekte auf (siehe Abbildung 4.19).

4.5.5 PbS-Nanokristalle auf TPD

Auch hier ist es möglich, Teilchen und Lochleiter im gleichen Lösungsmittel zu lösen um diese Lösung dann auf ein Substrat aufzuschleudern. In diesem Fall wurde wasserfreies Toluol verwendet, weil die Teilchen darin vorlagen.

Ähnlich wie bei der Mischung der II-VI-Halbleiternanokristalle mit TPD kommt es auch hier zu einer Phasensegregation. Die Teilchen kommen auf dem Polymerfilm zum Liegen und bilden dort eine Schicht aus (siehe Abbildung 4.20). Das System TPD-PbS wurde in Anlehnung an die erfolgreiche Darstellung von LEDs mit TPD-CdSe/ZnS-Nanokristallen von Bawendi et. al. [47] gewählt, um mit den dort dargelegten Vorteilen ein ähnlich leistungsfähiges System für den IR-Bereich zu erhalten.

Bereits die bei geringer Konzentration erzielten Teilchen-Inseln zeigen eine regelmäßige Anordnung der Nanokristalle, die zu einer dichtesten Packung führt. Je nach Konzentration der Nanokristall-Lösung ergab sich eine zunehmende Bedeckung der darunterliegenden Lochleiterschicht.

Auch hier zeigt sich die bereits angesprochene Phasensegregation zwischen dem aromatischen Lochleiter und den aliphatisch stabilisierten Nanokristallen, so dass es zur Bildung einer Monolage von Teilchen auf dem organischen Material kommt (siehe Abbildung 4.21). Obwohl sich beide Lösungen – die

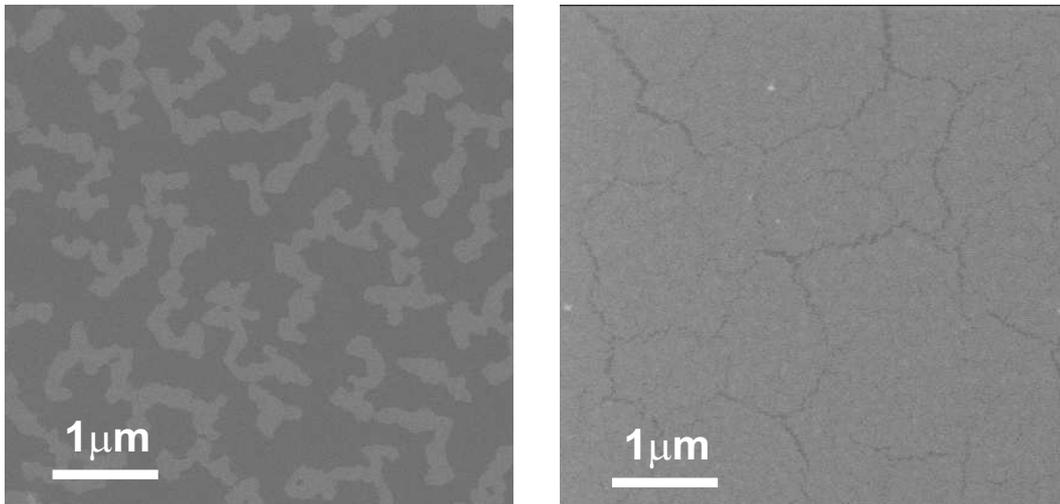


Abbildung 4.20: Die beiden elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen den Anstieg der Bedeckung der Lochleiterschicht mit Nanoteilchen bei zunehmender Konzentration (im Verhältnis 1:20).

der Teilchen und die des TPD – in Lösung gut mischen, trennen sich die beiden Phasen während des Aufschleudervorganges. Nachdem überschüssiges Lösungsmittel durch die Zentrifugalkraft vom Substrat geschleudert worden ist und die maximale Geschwindigkeit des Aufschleudervorganges erreicht wurde, reichern sich die weniger flüchtigen Stoffe an der Oberfläche an[48] an. Dazu gehören auch die Nanopartikel. Es kommt zu einer Erhöhung der Viskosität an der Grenze zur Umgebung. Diese erhöhte Viskosität behindert das Verdampfen von weiterem Lösungsmittel, so dass die Teilchen auf einem dünnen Film aus Lösungsmittel schwimmen, sich organisieren und anordnen können. Ihre organischen Liganden sorgen für eine ausreichende Stabilität der Schicht,

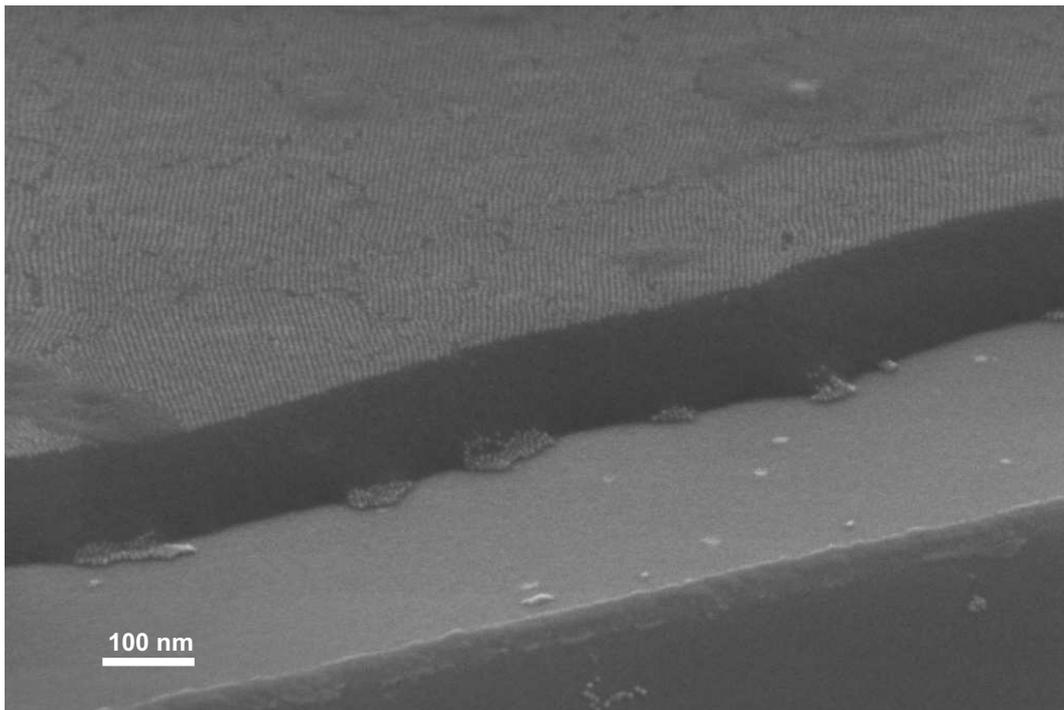


Abbildung 4.21: Elektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme einer PbS-Nanopartikellage auf TPD. Klar zu erkennen sind die einzelnen Schichten aus Substrat, Lochleiter und Nanopartikeln. Es ergibt sich eine nahezu 100%ige Bedeckung durch die Teilchen. Die regelmäßige Anordnung führt zu einer dichtesten Packung der Teilchen auf dem Lochleiter innerhalb der Monolage.

damit die Partikel nicht doch weggeschleudert werden.

Bei Erhöhung der Konzentration steigt der Bedeckungsgrad. Gleichzeitig kommt es aufgrund der Größenverteilung der Teilchen zu Spannungen in der Schicht und somit zur Bildung von Rissen in der Teilchenlage. Die Polymer-schicht ist davon unbetroffen.

Die Defekte innerhalb der Teilchenschicht ergeben wie bei den II-VI-Halbleiterteilchen die gleichen Probleme. Auch hier besteht die Möglichkeit, dass es zu einem direkten Kontakt zwischen Lochleiter und Gegenelektrode kommt, und somit Kurzschluss- oder Leckströme fließen, die ein erfolgreiches Betreiben der LED verhindern.

Die auftretenden Risse im Nanokristallfilm entstehen wahrscheinlich durch das Vakuum, in das die Proben zur Untersuchung im SEM gebracht werden. Risse als Folge von Alterung der Schichten kann ausgeschlossen werden, denn bei Lagerung in Inertgasatmosphäre über eine längere Zeit ist dieses Phänomen nicht zu beobachten. Die Risse können auch ein Indiz dafür sein, dass die Größenverteilung der Nanokristalle noch zu breit ist und durch diese Risse Spannungen in der Monolage abgebaut werden.

Die Risse können aus schlagartig verdampfendem Lösungsmittel resultieren, wenn die Schichten zur Untersuchung im SEM evakuiert werden. Die Nanopartikel verhindern ein vollständiges Verdampfen des Lösungsmittels durch ihre Anreicherung an der Oberfläche des aufgeschleuderten Films. Bringt man die Schichten ins Vakuum kommt es zu einem schlagartigen Verdampfen dieses restlichen Lösungsmittels und die Teilchenschicht reißt auf.

In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist die Phasensegregation des Lochleiters und der Nanokristalle sehr gut zu sehen, sowohl bei geringer Konzentration – wo es zu der oben erwähnten Inselbildung kommt, als auch bei einer nahezu 100%igen Bedeckung. In beiden Fällen bildet sich

eine etwa 100 nm dicke Lochleiterschicht aus, auf der die Nanoteilchen in einer Monolage zum Liegen kommen.

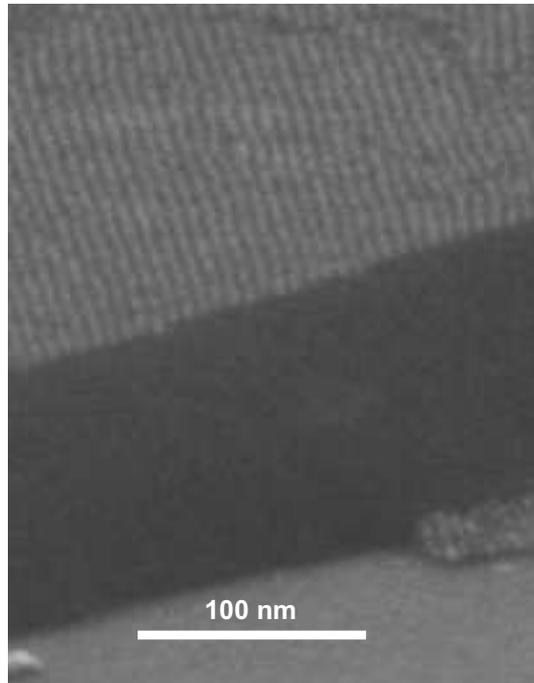


Abbildung 4.22: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer PbS-Nanopartikellage auf TPD. Die regelmäßige Anordnung führt zu einer dichtesten Packung der Teilchen auf dem Lochleiter, was in den Reihen, in der die Teilchen liegen, zum Ausdruck kommt. Ebenso ist die Monolage, die die Teilchen bilden, zu erkennen.

geklärt werden.

In Abbildung 4.22 ist die Phasensegregation und die Bildung einer dichtestgepackten Monolage auf dem Lochleiterfilm noch ein Mal zu sehen.

Einige Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop werfen die Frage auf, ob es bei höheren Konzentrationen zur Ausbildung von Teilchen-Inseln auf dieser nahezu geschlossenen, ersten Lage kommt. Die Frage, ob es eine „magische“ Konzentration gibt, bei der die Ausbildung dieser zweiten Lage nicht auftritt, konnte jedoch nicht

4.5.6 Metallelektrode

Für die Metallelektrode wurden Materialien gewählt, die eine niedrige Austrittsarbeit aufweisen, um eine effiziente LED mit niedriger Schwellenspannung herzustellen.

Standardmäßig werden in der Literatur Metallelektroden aus Calcium, Magnesium (oft in Verbindung mit einer Schicht Silber) oder Aluminium erwähnt.

Anfangs wurde eine Kombination aus Magnesium und Silber verwendet. Dabei wurden zunächst drei bis zehn Nanometer Magnesium in der Vakuum-aufdampfanlage auf die LEDs gedampft und dann eine Schicht Silber, um das Magnesium vor Oxidation zu schützen.

Das Vermessen der LED an Luft führte jedoch trotz Schutzschicht aus Silber zu einer Oxidation der Magnesiumschicht und damit zu einem Versagen des Bauteils. Es wird angenommen, dass die Magnesiumschicht nicht vollständig von der unempfindlicheren Silberschicht umschlossen worden ist und Luftsauerstoff seitlich in die Magnesiumschicht eindiffundieren konnte.

Die Metallelektrode bestand daher üblicherweise aus Aluminium. Dies stellte eine Vereinfachung in Herstellung (nur ein Aufdampfvorgang) und Handhabung (unempfindlicher gegenüber Sauerstoff) der LED dar.

Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen haben gezeigt, dass die Abscheidung des Metalls zu Agglomeraten von einigen bis etwa 10 nm führt (siehe Abbildung 4.23). Auf der Oberfläche, auf der sich das Metall abscheidet, kommt es zu einer Aggregation der gasförmigen Metallatome. Eine ausreichend dicke Schicht Aluminium ist daher notwendig, um einen guten Kontakt zu gewährleisten.

Die Maske, die die LEDs bedeckt, damit eine strukturierte Bedampfung der LEDs möglich ist, erlaubt es, dass sich Aluminium über weite Strecken „un-

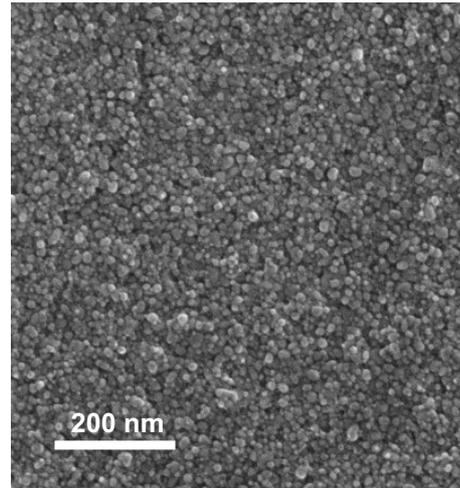


Abbildung 4.23: Typisches Aussehen einer aufgedampften Aluminiumschicht. Es bildeten sich Cluster aus Aluminiumatomen von etwa 5 bis 10 nm.

terhalb“ der Maske abscheidet. Auf mikroskopischem Maßstab ist eine Strukturierung daher nicht möglich. Dieser „Krieeffekt“ hat aber keine Auswirkung auf das Funktionieren der Bauteile.

4.6 Spektrometrische Filmuntersuchungen

Vor dem Aufdampfen der Metallgegenelektrode wurden Absorption und Photolumineszenz der Filme gemessen. Zum Einen sollte mit den Absorptionsmessungen der Filme versucht werden, deren Schichtdicke zu bestimmen, um neben den Werten aus den elektronenmikroskopischen Messungen einen weiteren Wert als Vergleich zu bekommen. Zum Anderen stellte sich die zu beobachtende Photolumineszenz der Nanokristallschicht als entscheidendes Kriterium für die erfolgreiche Darstellung einer elektrolumineszenten LED heraus.

Für die II-VI-Halbleiter konnten sowohl Absorptions- (siehe Abbildung 4.24) als auch Emissionsspektren gemessen werden, die mit den Messungen in Lösung eine gute Übereinstimmung zeigen.

Über eine Reihenuntersuchung konnte eine Konzentration von 1 gew-% Teilchen in der Lösung bei einer maximalen Umdrehungszahl von 2000 rpm und einer Aufschleuderdauer von 120 s als optimale Parameter ermittelt werden, um eine ausreichend hohe Photolumineszenz der Teilchen in den Filmen zu erhalten.

Es wäre von Vorteil gewesen, die Nanoteilchen in Toluol gelöst aufzuschleudern, weil auf Grund des niedrigeren Dampfdrucks erwartet wird, dass sich gleichmäßigere Filme ausbilden, als bei Chloroform als Lösungsmittel. Die Nanokristalle lösen sich jedoch besser in Chloroform und zeigen dort eine höhere Photolumineszenz als in Toluol, so dass der Nachteil des höheren Dampfdrucks in Kauf genommen wurde.

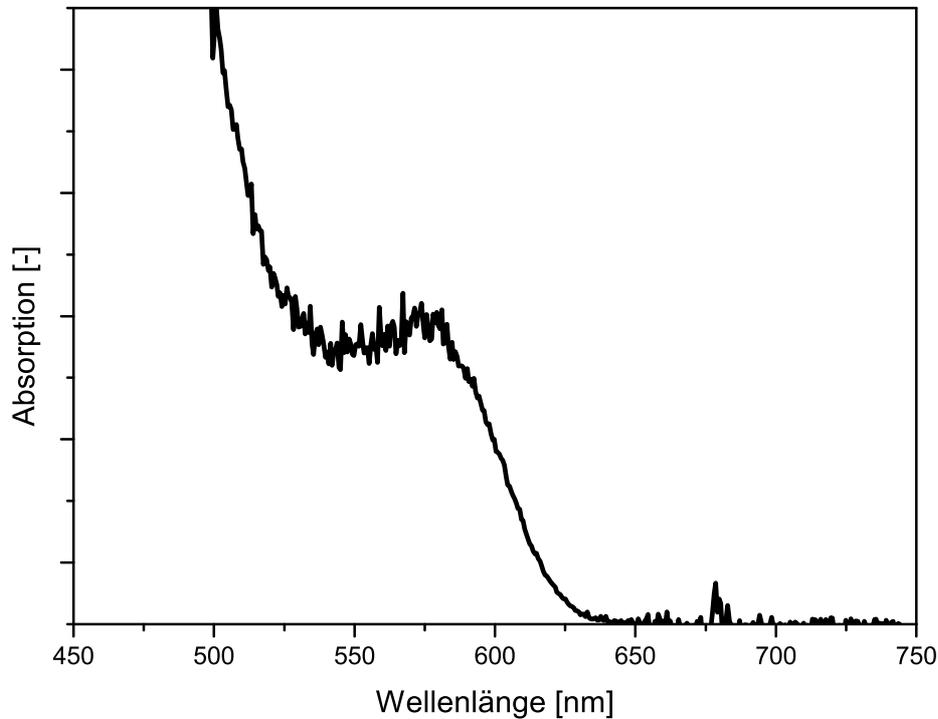


Abbildung 4.24: Absorptionsspektrum eines dünnen Films von CdSe/CdS-Nanoteilchen auf einem Glas-ITO-PEDOT/PSS-Substrat. Es handelt sich hierbei um die gleichen Teilchen, die bereits in Kapitel 4.2 charakterisiert wurden. Wie für das Absorptionsspektrum der Teilchen in Lösung ergibt sich für die Lage des ersten Maximums eine Wellenlänge von etwa 580 nm.

Für Messungen im Fluoreszenzspektrometer wurde ein spezieller Substrathalter konstruiert, der die standardmäßig eingebauten Küvettenhalter ersetzt. Der Strahl trifft die Probe an einer Stelle, wo er durch die Schichten aus Nanokristallen, PEDOT/PSS, ITO und schließlich Glas fällt. Die Schicht aus Nanokristallen ist dabei dem Detektor abgewandt.

Weiterhin wurde darauf geachtet, dass so wenig Intensität des reflektierten Strahls wie möglich auf den Detektor fällt. Hierzu wurde ein Winkel zwischen einfallendem Anregungsstrahl und reflektiertem Strahl von $\geq 70^\circ$ gewählt. Die

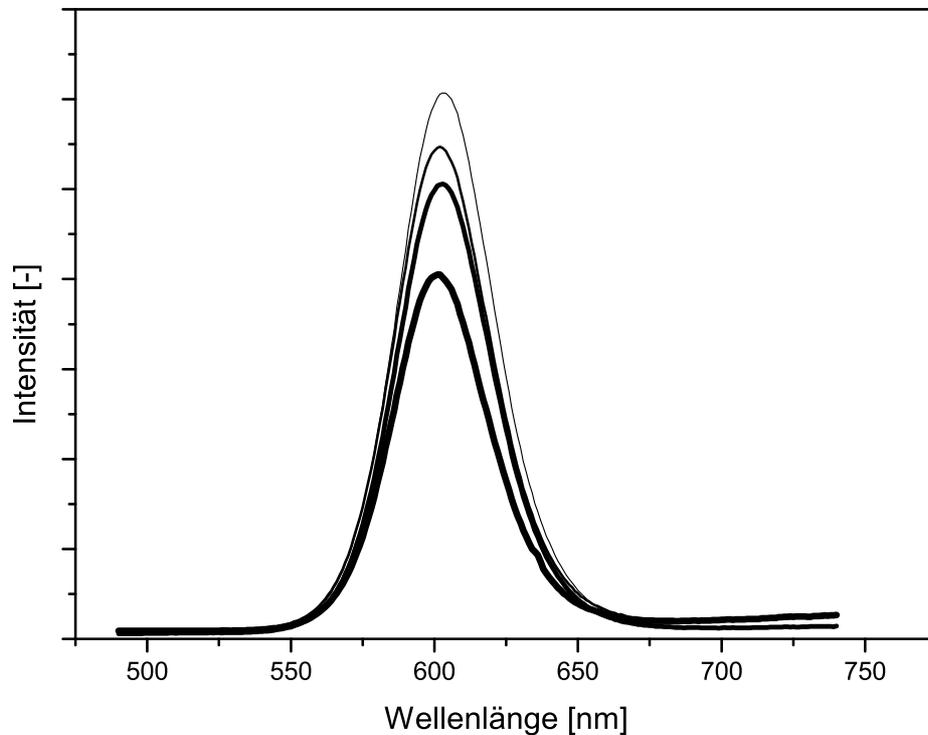


Abbildung 4.25: Photolumineszenzspektren einer LED. Dargestellt ist die Photolumineszenz der Nanokristallschicht. Die Maxima der Peaks schwanken zwischen 601 nm und 603 nm. Mit steigender Verweildauer an Luft sinkt die Intensität des Signals.

Anregung der Proben fand bei 400 nm statt. Schwankungen in den Messwerten für die Peakmaxima können auf die Messgenauigkeit des Gerätes zurückgeführt werden.

Aufgrund der Versuchsanordnung können die Filme nicht gekapselt werden, um sie vor Oxidation zu schützen. Die Fluoreszenz der Schichten nimmt wie zu erwarten mit fortschreitender Verweildauer an Luft ab, da die Nanokristalle durch ihre Oxidation an Effizienz verlieren, bis sie vollständig ausgebleicht sind. Die Anregung der Proben durch den Photometerstrahl beschleunigt diesen Vorgang des Bleichens noch. Die erste Messung wurde unmittelbar nach

Entnahme aus der Inertgasatmosphäre durchgeführt (siehe Abbildung 4.25, dünne Kurve), die letzte Messung ca. 8 Stunden später (dickste Kurve).

Für die Filme aus IV-VI-Halbleitern lieferten die durchgeführten Absorptionmessungen kein einheitliches Bild. Die Messungen zeigen ein zu schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis, so dass aus den Spektren keine weiterverwertbaren Daten gewonnen werden können. Ähnliches gilt auch für die Fluoreszenzmessungen. Das Messsignal ist vom Untergrund nicht zu unterscheiden.

Davon ausgehend ergeben sich zwei Möglichkeiten, warum diese Messungen fehlgeschlagen sind:

- die Lumineszenz der Teilchen in einer Schicht aus einer Monolage reicht nicht aus, um mit den vorhandenen Geräten ein Signal zu erhalten oder
- die Schichtqualität ist zu gering (zu hohe Defektdichte).

Ausgehend von den SEM-Aufnahmen der Schicht und im Vergleich zu den Aufnahmen der II-VI-Halbleiter fällt die Möglichkeit der schlechten Schichtqualität weg. Möglich ist die zu geringe Photolumineszenz der Teilchen, als Grund für das Versagen der Messung. Im Gegensatz zu den Absorptionsspektren in Lösung liegt in der Schicht nur eine Lage Teilchen vor, die der Anregungsstrahl passiert. In der Theorie kann die aus der Monolage resultierende Absorption bei bekanntem Absorptionskoeffizient des PbS abgeschätzt werden, dieser Koeffizient ist jedoch nicht bekannt.

Ebenso ist ein Problem mit der Ausrichtung der Probe nicht auszuschließen. Dieses konnte aber auch durch Variation der Probe–Detektor-Ausrichtung nicht behoben werden.

4.7 Strom-/Spannungskennlinien

Zur Charakterisierung des elektrolumineszenten Bauteils wurden Strom-/Spannungskennlinien aufgenommen. Die Messungen fanden gegen ein internes Referenzpotential des Messgerätes statt.

Ein vollständiger Aufbau einer LED enthält folgende Bestandteile: ITO-Elektrode–Lochleiter (Hole Transport Layer, HTL)–Emissionsquelle (Nanokristalle)–Aluminiumelektrode (Al).

Zunächst wurden verschiedene „Blindwerte“ vermessen, um den Einfluss

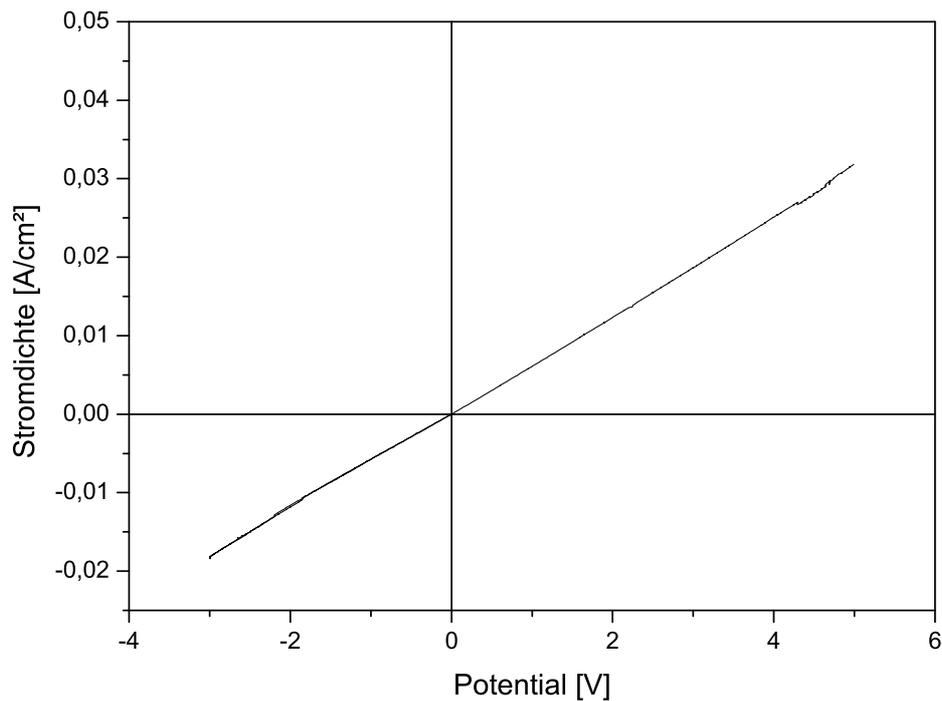


Abbildung 4.26: Strom-/Spannungskennlinie eines Systems mit den Schichten ITO–Aluminium. Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Stromdichte vom angelegten Potential. Ein ohmscher Widerstand, wie er für einen Kontakt zwischen zwei Metallen erwartet wird.

der verschiedenen Schichten zu erfassen.

Zu Beginn wurde ein ITO-Substrat, auf das direkt die Metallkathode gedampft worden war, vermessen. Durch die hohe Dotierung des Zinnoxids mit Indium ergab sich aus den Messungen ein ohmscher Widerstand, der je nach Messfläche charakteristisch war (siehe Abbildung 4.26).

Der nächste Blindwert wurde aus einem Aufbau ITO–Lochleiter–Aluminium ermittelt.

Das Strom-/Spannungsverhalten des Bauteils ändert sich mit Einfügen des organischen Lochleiters (siehe Abbildung 4.27).

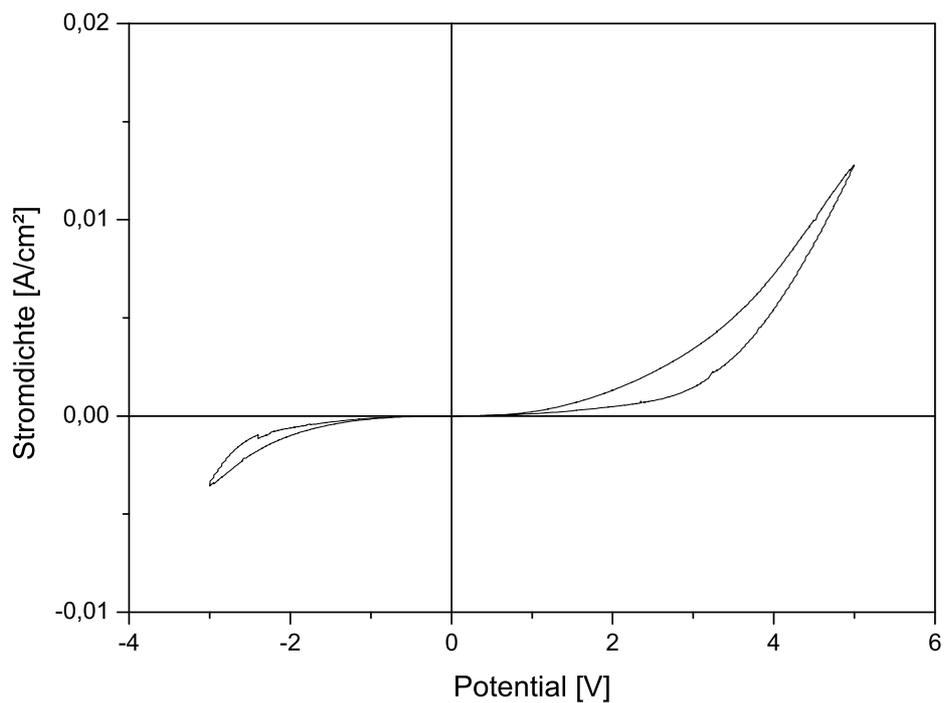


Abbildung 4.27: Strom-/Spannungskennlinie eines Systems mit den Schichten ITO–Lochleiter (PEDOT/PSS)–Aluminium. Es ergibt sich eine diodenartige Abhängigkeit der Stromdichte vom angelegten Potential. Die Kurve zeigt außerdem Hysterese.

Es ergibt sich eine Kurve, die im positiven Spannungsbereich zunächst keinen Stromfluss erkennen lässt, um dann steil anzusteigen. Der Rückweg der Kurve vom Umkehrpunkt aus folgt etwa dem gleichen Verlauf, allerdings oft mit einer Hysterese.

Im negativen Spannungsbereich ergab sich ein ähnliches Bild: ein minimaler Stromfluss, an den sich ein steiler Anstieg bis zum Umkehrpunkt der Messung anschließt und dann ein von Hysterese gekennzeichnetes Rückweg bis zur Nulldifferenz des Potentials, gemessen an der internen Referenz.

Ein dritter Blindwert wird anhand eines Aufbaus aus ITO–Nanopartikeln (CdSe/ZnS oder CdSe/CdS)–Aluminium ermittelt.

Wird zwischen die beiden Elektroden eine Schicht aus Nanokristallen aufgeschleudert, so ergab sich ein rein ohmsches Verhalten (siehe Abbildung 4.28). Dieses Verhalten überrascht zunächst, handelt es sich doch bei den Nanokristallen um ein, mit organischen Liganden umgebenes, Halbleitermaterial. Eine Schicht, die etwa aus drei Lagen Nanopartikeln besteht (siehe Kapitel 4.5.3), ist allerdings mit ca. 15 nm sehr dünn. Die ITO-Elektrode hat eine sehr grobkörnige und damit rauhe Oberfläche. Sie besteht aus etwa 20 nm großen ITO-Stücken.

Hier eine geschlossene Schicht aus Nanokristallen mit 6 nm im Durchmesser darzustellen, erscheint wenig wahrscheinlich. Die SEM-Aufnahmen legen zudem nahe, dass eine Nanokristallschicht viele Defekte beinhaltet, so dass Leckströme zu erwarten sind, was wiederum ein ohmsches Verhalten erklärt. Es wird an den Defekten direkte Kontakte ITO–Aluminium geben, über die das Potential abfällt.

Nach diesen Vorversuchen wurde ein kompletter Aufbau, bestehend aus ITO–Lochleiter (PEDOT/PSS)–Nanopartikel (CdSe/ZnS oder CdSe/CdS)–Aluminium vermessen. Erst mit der Verwendung des organischen Lochleiters

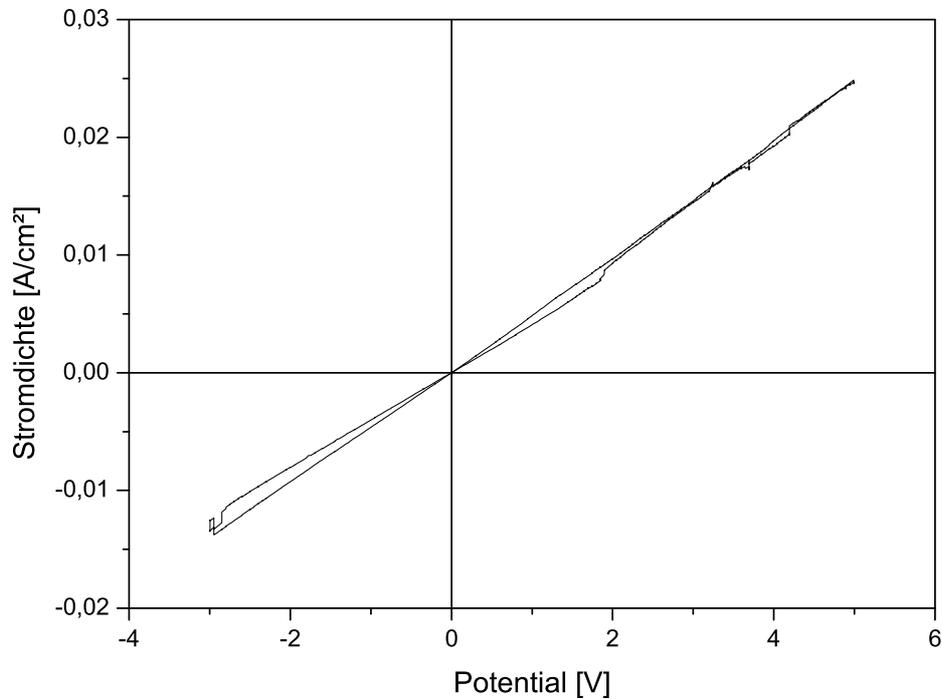


Abbildung 4.28: Strom-/Spannungskennlinie eines Systems mit den Schichten ITO–Nanopartikel–Aluminium. Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Stromdichte vom angelegten Potential. Die Nanokristalle beeinflussen die Strom-/Spannungscharakteristik des Bauteils nicht.

ergibt sich die zu beobachtende Diodenkurve. Die Lochleiterschicht glättet die ITO-Oberfläche (obwohl sie selbst eine Oberflächenrauigkeit von etwa 5 nm hat) und ermöglicht das Aufbringen einer Schicht aus Nanokristallen mit wenigen Fehlstellen.

Das Strom-/Spannungsverhalten des Bauteils wird von dieser Schicht dominiert. Wird für eine komplette LED eine Strom-/Spannungskurve aufgenommen, ergibt sich ein vergleichbares Verhalten wie für den Aufbau ITO–Lochleiter–Aluminium: eine äußerst geringe Stromdichte im Bereich von einigen $\mu\text{A/cm}^2$ und dann ein steiler Anstieg bis zum Umkehrpunkt, an dem

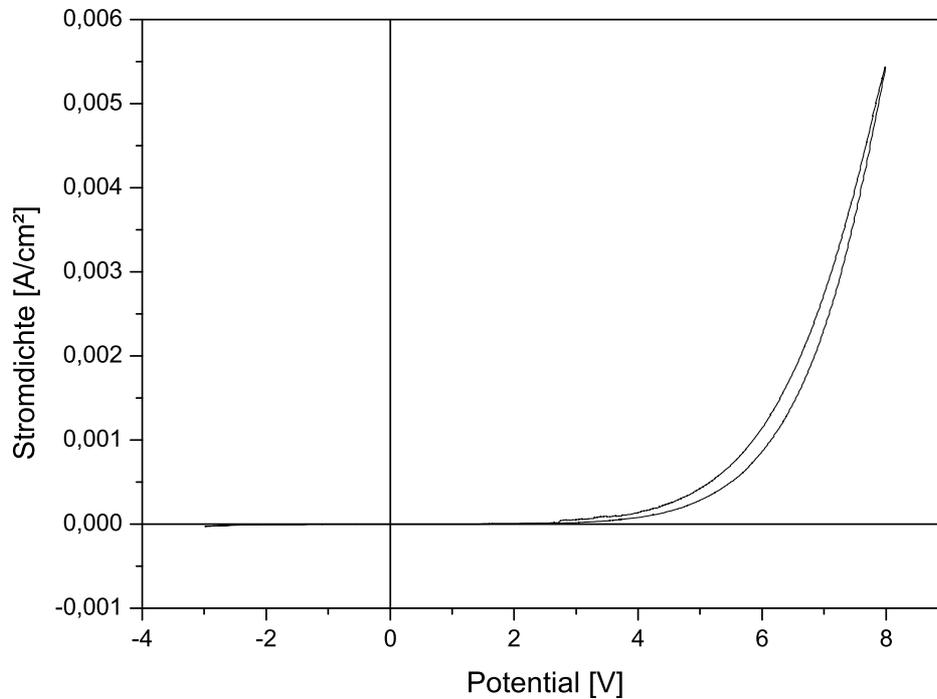


Abbildung 4.29: Typische Strom-/Spannungskennlinie einer vollständigen LED. Es ergibt sich zu Anfang eine äußerst geringe Stromdichte im Bereich von einigen $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ und dann ein steiler Anstieg bis zum Umkehrpunkt. Die Rückkurve der Messung verläuft nicht auf der Hinkurve, so dass es zu Hysterese kommt.

eine Stromdichte von bis zu einigen hundert mA/cm^2 erreicht werden (siehe Abbildung 4.29).

Auch hier verläuft die Rückkurve der Messung nicht immer auf der Hinkurve, so dass es zu Hysterese kommt. Im Vergleich zu einer Messung an einem Aufbau ITO–Lochleiter–Aluminium, ist die hier beobachtete Stromdichte geringer. Die Hysterese der Messkurven resultiert aus der Fähigkeit des Lochleiters Ladung zu speichern, es ergibt sich ein kapazitives Verhalten. Auch bei den Nanopartikeln ist dieses Verhalten zu beobachten (vergleiche Abbildung 4.28), allerdings nicht so stark ausgeprägt, wie bei PEDOT/PSS.

Der Widerstand des Schichtsystems steigt mit Verwendung der Nanopartikel stark an (vergleiche Abbildungen 4.28 und 4.29). Anhand dessen kann darauf geschlossen werden, dass entgegen der Annahme eines mit starken Defekten behafteten Films, die Emissionsschicht aus Nanoteilchen (nahezu) geschlossen ist.

Korrespondierend zu einer Spannung von ca. 5 V ergibt sich eine Stromdichte von $1 \mu\text{Acm}^{-2}$ – siehe Abbildung 4.29)

Nimmt man sich die oben genannten Werte als Basis, so ergibt sich als Rechenbeispiel:

$\sim 100000 \text{ As}^{-1}$ entsprechen 1 mol Elektronen, mit einer Stromdichte von $1 \mu\text{Acm}^{-2}$ ergibt sich somit ein Fluss von $6 \cdot 10^{14}$ Elektronen/(s*cm²). Für ein einzelnes Teilchen mit einem Durchmesser von 7 nm ergibt sich eine Fläche von $4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$. Für 1 cm² bedeutet das, dass sich auf dieser Fläche etwa $2.5 \cdot 10^{12}$ Teilchen befinden. Ins Verhältnis mit dem angenommenen Elektronenfluss von $6 \cdot 10^{14}$ Elektronen/(s*cm²) gesetzt, fließen über ein Nanopartikel 240 Elektronen/s, was wiederum bedeutet, dass alle 4 ms ein Elektron in das Teilchen gelangt. Im Umkehrschluss existiert ein Loch 4 ms in einem Partikel, bevor es mit einem injizierten Elektron rekombiniert.

Die Effizienz der LED ist von der abgestimmten Injektion und anschließender – strahlender – Rekombination von Elektron und Loch abhängig.

Mit PEDOT/PSS kommt ein Material zur Anwendung, was oftmals auch als synthetisches Metall bezeichnet wird. Es hat eine geringe Bandlücke ($\sim 1.6 \text{ eV}$) und eine hohe Leitfähigkeit von ca. 200 Scm^{-1} . Ein ausgeprägteres Sperrverhalten im negativen Spannungsbereich erscheint daher nur durch Erweiterung der LED um weitere Schichten möglich.

Um die Injektion von Elektronen in die Schicht aus Nanopartikeln zu erhöhen, wurde ein Elektronenleiter zwischen Nanokristallschicht und Metall-

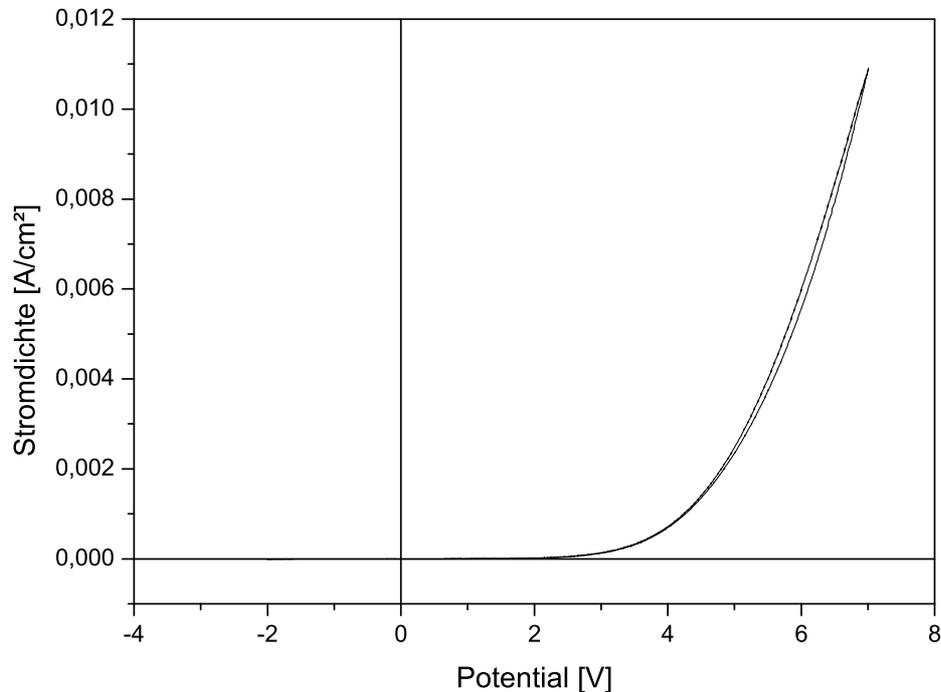


Abbildung 4.30: Typische Strom-/Spannungskennlinie einer LED mit einer zusätzlichen Schicht aus Alq_3 zwischen Nanoteilchen und Aluminiumelektrode. Der diodenartige Charakter des modifizierten Bauteils bleibt erhalten. Es ist zudem eine Steigerung der Stromdichte zu verzeichnen.

kathode eingebracht. Zu diesem Zweck kam ein Aluminiumsalz, Aluminium-8-hydroxychinolin (Alq_3) zur Anwendung. Es wurde in verschiedenen Schichtdicken von 50, 10, 5 und 2 nm aufgedampft.

Durch den Zusatz des organischen Ions vom Alq_3 wird eine Aggregation des Aluminiums beim Aufdampfen verhindert, ähnlich der Zugabe reinen Kohlenstoffs beim Aufdampfen von Metallen. Dies scheint eine Verbesserung der Grenzfläche zur Folge zu haben.

Die Versuche zeigen, dass die Stromdichte um den Faktor 3-5 durch den Einbau des Elektronenleiters in die LED erhöht wird (siehe Abbildung 4.30).

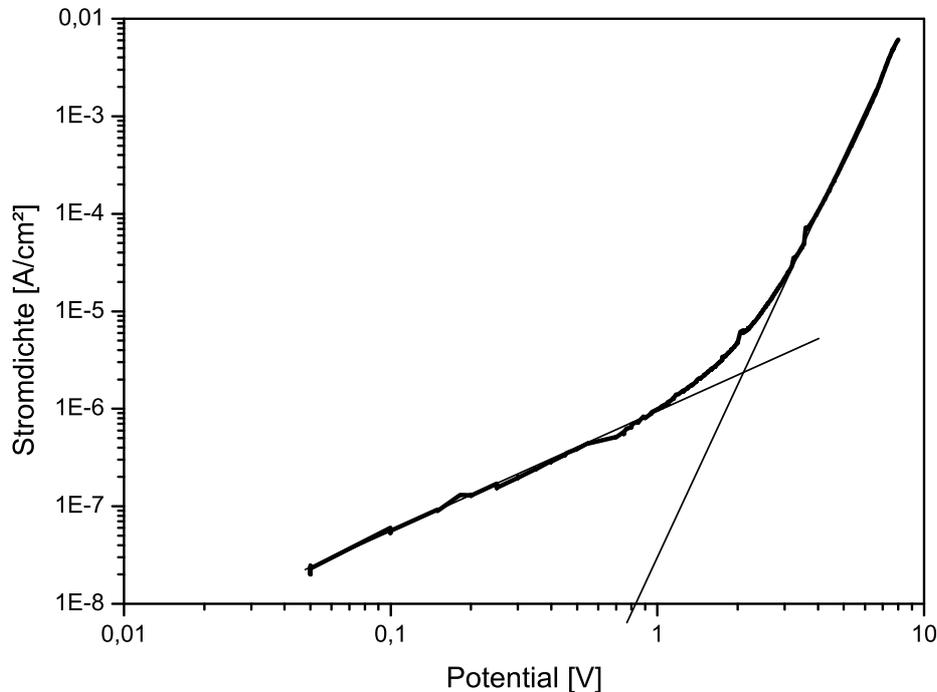


Abbildung 4.31: Typische logarithmierte Strom-/Spannungskennlinie einer vollständigen LED. Zu erkennen sind die zwei Bereiche vor und nach der Schwellenspannung. Der Schnittpunkt der beiden Geraden wird als Schwellenspannung für die Bauteile definiert.

Die Injektion von Elektronen in das System im Vergleich zum direkten Übergang Aluminium–Nanoteilchen wird verbessert.

Die Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt – Elektron- oder Lochinjektion – kann ausgehend von diesen Ergebnisse nicht entschieden werden.

Ein wichtiges Merkmal einer LED ist die sogenannte Schwellenspannung, bei der die LED stromdurchlässig wird. Die Schwellenspannung wird in dieser Arbeit wie folgt definiert: in einer doppelt-logarithmischen Auftragung werden die beiden Äste der Stromdichte durch Geraden approximiert. Der Schnitt-

punkt der beiden Geraden bestimmt die Schwellenspannung.

Mit Hilfe dieses Verfahrens wurden Schwellenspannungen zwischen 1.5 V und 3.5 V für die LEDs mit II-VI-Halbleiternanokristallen gefunden (siehe Abbildung 4.31). Unterhalb der Schwellenspannung wird keine Elektrolumineszenz detektiert.

4.8 Elektrolumineszenz der LED

Die Vermessung der Elektrolumineszenzspektren eines fertigen Bauteils wurden gekapselt an Luft durchgeführt.

Mit Hilfe des Potentiostaten konnten steigende Potentialdifferenzen an die LED angelegt und die Lumineszenzspektren im Spektrometer Fluoromax-2 vermessen werden.

Auch bei der Elektrolumineszenz ergibt sich ein Stokes-Shift im Vergleich zur Absorption der Teilchen in Lösung. Der Shift beträgt typischerweise 25 nm.

Mit steigender Potentialdifferenz steigt die Elektrolumineszenz an. Sie verdoppelt sich im Messbereich von 3 bis 7 V je Volt (siehe Abbildung 4.32). Das Maximum des Elektrolumineszenzpeaks liegt konstant bei circa 602 nm und kann somit der Bandkantenlumineszenz der verwendeten Nanokristalle zugeordnet werden.

Neben der Elektrolumineszenz wurden auch Leuchtdichten der dargestellten LEDs vermessen. Diese Werte sind besonders von Bedeutung, wenn dieser Aufbau für Displays und ähnliches genutzt werden soll.

Ein typisches Messergebnis ist in Abbildung 4.33 dargestellt. Die Kurve ähnelt den Stromdichtekurven aus den Strom-/Spannungsmessungen. Unterhalb der Schwellenspannung wird keine Lumineszenz detektiert. Nach Überschreiten dieser Spannung kommt es zu einem steilen Anstieg der Leuchtdichte,

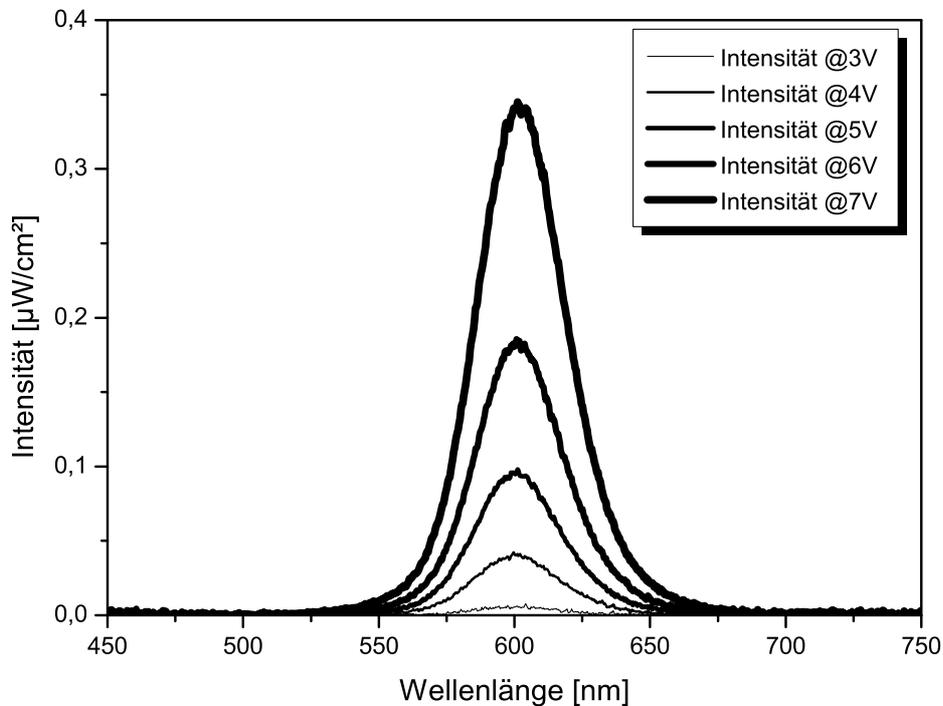


Abbildung 4.32: Die Elektrolumineszenzintensitätsspektren zeigen eine Emission bei konstanter Wellenlänge von 602 nm. Außerdem wird deutlich, dass die Intensität sich bei einer Erhöhung des Potentials um einen Volt nahezu verdoppelt. Das Peakmaximum stimmt sehr gut mit den gemessenen Photolumineszenzspektren der Schicht überein (siehe dort).

bis sie schließlich bei etwa 7.5 V ihr Maximum erreicht, um dann bis zum Abbruch der Messung bei 8 V abzusinken. Dieses Absinken lässt auf eine Degradation der elektrolumineszenten Schicht aus Nanopartikeln schließen. Nachfolgende Messungen an dieser LED liefern dann auch immer geringer werdende Leuchtdichten. Durch die wechselnden Felder kommt es zu Redox-Reaktionen im Bauteil, welche für die Degradation der Nanopartikel verantwortlich ist.

Der Maximalwert von etwa 17 Cd/m^2 ist außerdem weit von herkömmlichen Helligkeiten im Bereich der Displaytechnik entfernt. Dort werden normalerweise Leuchtdichten von 150 Cd/m^2 und mehr verlangt.

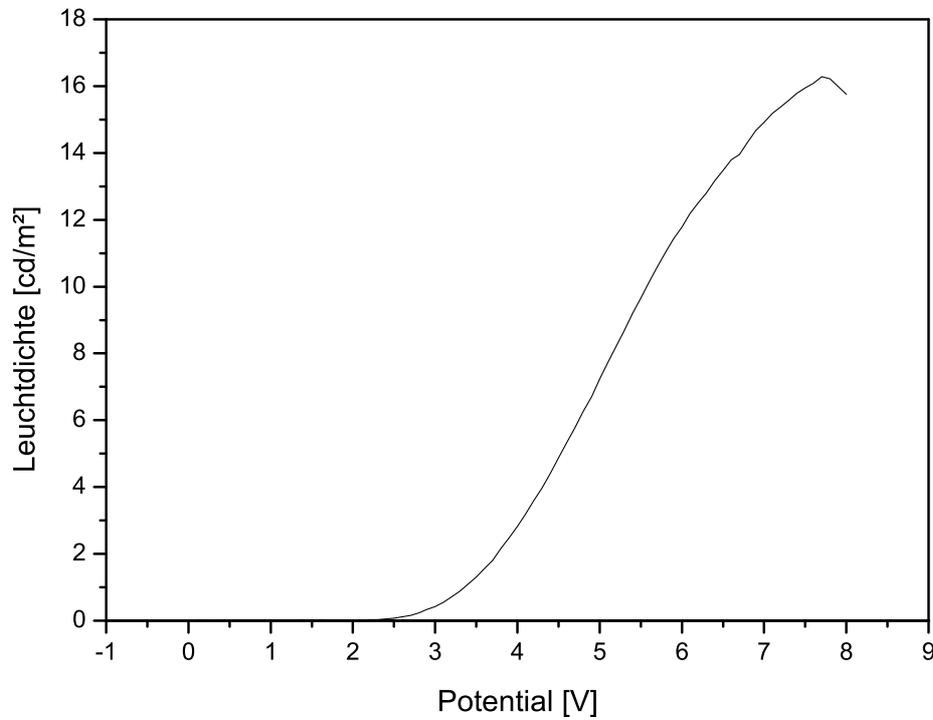


Abbildung 4.33: Leuchtdichtevermessung einer LED bestehend aus ITO–PEDOT/PSS–CdSe/ZnS-Nanokristalle–Aluminium. Auch hier kommt es analog zur Stromdichte zu einem steilen Anstieg der Leuchtdichte oberhalb der Schwellenspannung. Die maximale Leuchtdichte beträgt etwa 17 Cd/m^2 . Nach diesem Maximum bei 7.5 V kommt es zu einem Einbruch bis zum Endpunkt der Messung.

4.9 Impedanzmessungen

Mit Hilfe der Impedanzmessungen sollten Informationen über den Ladungsträgertransport innerhalb des Bauteils gewonnen werden. Besonderes Interesse galt dabei der Schicht aus Nanokristallen und der Injektionswahrscheinlichkeit der Ladungsträger.

Das System ITO–Lochleiter–Nanokristalle–Aluminium sollte um weitere Schichten erweitert werden, um zu klären, ob einzelne Ladungsträger in die

Nanokristalle injiziert werden und dort strahlend rekombinieren oder ob ein Energietransfer (eine Excitoninjektion) stattfindet und zur Lumineszenz führt (siehe Kapitel 2.4).

Legt man den Mechanismus der Ladungsträgerinjektion und anschließender strahlender Rekombination im Nanopartikel für die Elektrolumineszenz zu Grunde, sollte mit diesen Messungen untersucht werden, wie die einzelnen Schichten die Geschwindigkeit, mit der die Ladungsträger die LED passieren, beeinflussen. Damit könnte dann geklärt werden, ob der Transport der Löcher oder der Elektronen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die strahlende Rekombination ist. Die Messungen wurden in der Glovebox durchgeführt, um den negativen Einfluss von Sauerstoff zu vermeiden.

Anhand der gewonnenen Daten sollte außerdem überprüft werden, ob das angenommene elektrische Ersatzschaltbild auf das chemische System übertragen werden kann.

Für das Ersatzschaltbild wurden folgende Überlegungen angestellt:

- Vereinfachend wurde davon ausgegangen, dass die ITO- und die Aluminium-Elektrode als ohmscher Widerstand modelliert werden können.
- Die Übergänge vom ITO zum Lochleiter und zu der Nanokristallschicht sollen als kapazitiver Widerstand
- und der Durchgang durch die Schichten wiederum als ohmscher Widerstand angenommen werden.
- Ein weitergehender Einfluss der Messgeräte wurde außer Acht gelassen.

In Abbildung 4.34 ist das Ersatzschaltbild für eine vollständige LED dargestellt.

Analog zu den Strom/Spannungskurven wurde auch hier eine Vergleichsmessung an einem vereinfachten Schichtsystem durchgeführt, um den Einfluss der einzelnen Schichten auf die Impedanz des Gesamtsystems zu erfassen.

Zunächst wurde ein System aus ITO–PEDOT/PSS–Aluminium untersucht. Ausgehend von dem oben vorgestellten Modell wird hier ein ohmscher Widerstand mit einem Schwingkreis in Reihe als Ersatzschaltbild angenommen. Dieses Modell beschreibt die ITO- und Aluminiumelektroden als ohmschen Widerstand und den Übergang Lochleiterschicht–Elektrode als Kapazität und den Stromfluss durch die Schicht als parallel geschaltetem ohmschen Widerstand.

In der Übersichtsabbildung 4.35 sind Messungen mit zunehmender Gleichspannung an dem System ITO–PEDOT/PSS–Aluminium dargestellt. Das Potential nimmt mit kleiner werdendem Durchmesser der Halbkreise um jeweils 1 V zu. Die Amplitude von 10 mV wird konstant gehalten. Zu sehen ist eine Verschiebung der Messkurven. Der Elektrodenwiderstand steigt mit zunehmendem Potential der Messung, während gleichzeitig der Widerstand der Lochleiterschicht und deren Kapazität sinkt. Da es sich hier um eine direkte Abfolge von

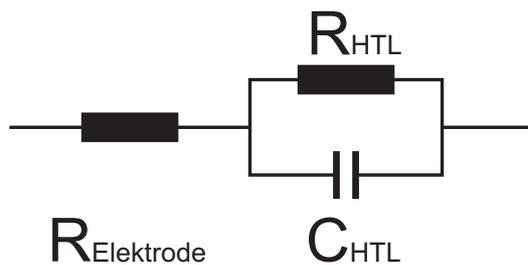


Abbildung 4.34: Ersatzschaltbild eines einfachen Modells einer hybrid-LED bestehend aus ITO–Lochleiter (HTL)–Nanoteilchenschicht (QD)–Aluminium. Der Einfluss der beiden Elektroden einschließlich des Messgerätes ist durch den ohmschen Widerstand $R_{\text{Elektrode}}$ zusammengefasst und ausreichend beschrieben. Die Schichten des Systems werden durch die RC-Glieder dargestellt. Das erste RC-Glied mit Index HTL beschreibt die Lochleiterschicht (Hole Transport Layer, HTL) und der zweite Schwingkreis mit dem Index QD (Quantum Dot, QD) die Nanopartikelschicht.

Messungen handelt, ist hier der auch schon bei den Strom-/Spannungskurven beobachtete Effekt einer Aufladung der Schicht zu sehen.

Mit fortschreitender Vermessung des Bauteils wird Ladung in die Lochleiterschicht gebracht. Mit jeder weiteren Messung werden die abstoßenden Kräfte zwischen den Ladungsträgern und der Schicht größer – die Barriere, um neue Ladungsträger in die Schicht zu injizieren steigt, so dass sich der Widerstand erhöht. Gleichzeitig sinkt der Widerstand in der Schicht, das Material

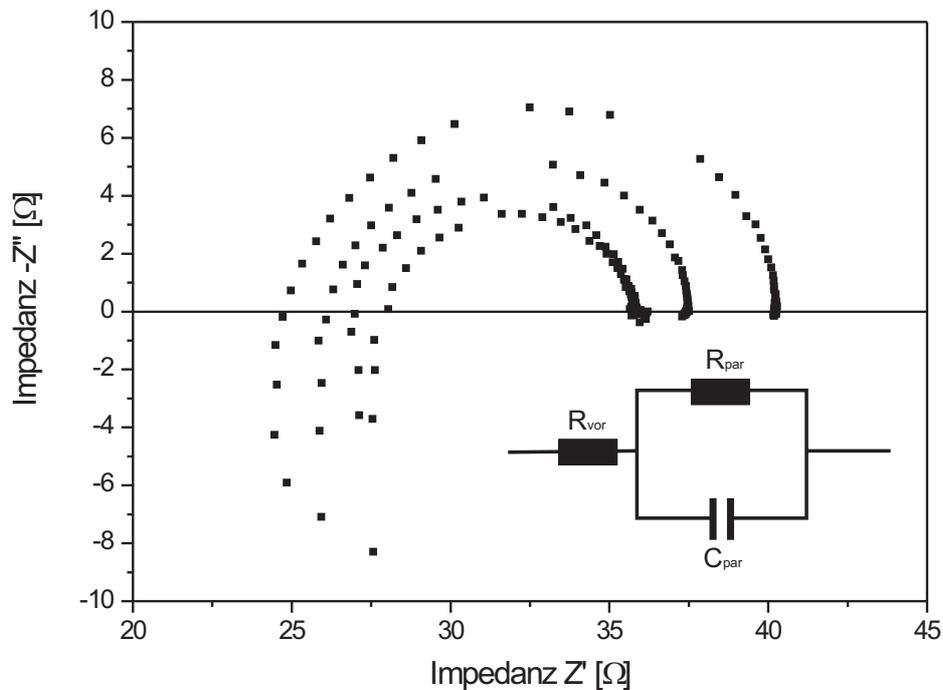


Abbildung 4.35: Der Nyquist-Plot stellt eine Übersicht von Messungen an dem System ITO–PEDOT/PSS–Aluminium dar. Als Parameter wurde das Potential, bei dem die Messung stattfand ausgehend von 2 V auf 3, 4 und 5 V gesteigert (von außen nach innen gehend) und dabei die aufgeprägte Amplitude von 10 mV konstant gehalten. Der Schnittpunkt der Halbkreise bei hoher Frequenz mit der realen Achse verschiebt sich kontinuierlich zu höheren Werten, während gleichzeitig der Durchmesser der Halbkreise, und damit der Widerstand der Lochleiterschicht, geringer wird.

wird einem Salz immer ähnlicher. Die injizierten und gespeicherten Ladungen führen zu einer fortschreitenden Reduktion des Lochleiters.

Durch Variation der Amplitude bei konstanter Gleichspannung wurde außerdem ihr Einfluss auf die Messergebnisse untersucht (siehe Abbildung 4.36).

Der Einfluss der höheren Amplitude ist, wie zu erwarten war, gering. Die gewählte Gleichspannung dominiert das Antwortsignal der Messung.

Das verwendete Programm bietet neben dem Fitten der Messdaten mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes auch die Möglichkeit die Daten mit einer Geraden oder eines Kreises anzupassen. Die gefundenen Fitwerte für eine Messung bei 3 V mit 10 mV Amplitude sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Eine Erhöhung der Gleichspannung auf 5 V bei gleichbleibender Amplitude ergibt kaum Änderungen (ebenfalls in Tabelle 4.1). Lediglich der gefundene Wert für die Polymer-schicht, den Lochleiter, sinkt auf etwa 7Ω ab.

Eine Anpassung der Messergebnisse bei hohen Frequenzen gelingt nur durch Einfügen eines induktiven Widerstandes. Dieses Bauelement ist aber nicht auf das chemische System zu übertragen und wurde bei den Fit-Versuchen ausgelassen. Der Fitbereich wurde dahingehend angepasst und auf die Frequenzen unterhalb 492388 Hz beschränkt.

Die gefundenen Werte für den Vorwiderstand, der den Elektroden zuge-

Kreis-Fit bei 3 V	freier Fit bei 3 V	Kreis-Fit bei 5 V	freier Fit bei 5 V
$R_{Elektrode}=26.5 \Omega$	$R_{Elektrode}=26.7 \Omega$	$R_{Elektrode}=27.9 \Omega$	$R_{Elektrode}=28.5 \Omega$
$R_{HTL}=11 \Omega$	$R_{HTL}=10.7 \Omega$	$R_{HTL}=7.9 \Omega$	$R_{HTL}=7.2 \Omega$
$C_{HTL}=1.9 \cdot 10^{-7} \text{ F}$	$C_{HTL}=2.1 \cdot 10^{-7} \text{ F}$	$C_{HTL}=1.8 \cdot 10^{-7} \text{ F}$	$C_{HTL}=2.4 \cdot 10^{-7} \text{ F}$

Tabelle 4.1: Die Tabelle zeigt die Fitwerte einer Messung an einem Aufbau aus ITO-PEDOT/PSS-Aluminium bei 3 und 5 V mit 10 mV Amplitude, die für die verschiedenen Fitmethoden – Kreisfit und freier Fit mit dem einfachen Ersatzschaltbild – gefunden werden. Beide Fitmethoden liefern Werte, die gut mit der Messung übereinstimmen.

schrieben, wird passt gut mit dem Wert für ITO überein. Dieser liegt bei den verwendeten Substraten bei ca. $20 \Omega/\text{square}$.

Im nächsten Schritt wurde eine komplette LED vermessen. Wie in Abbildung 4.37 zu sehen, ergibt sich im Nyquist-Diagramm erneut ein Halbkreis.

Als Ersatzschaltbild wird hier das bereits in Abbildung 4.34 vorgestellte Modell zur Beschreibung der Messergebnisse verwendet. Die Werte haben sich im Vergleich zu den Vormessungen eines Bauteils ohne Nanokristalle verändert. Alle Kurven schneiden auf der Seite hoher Frequenzen die reale

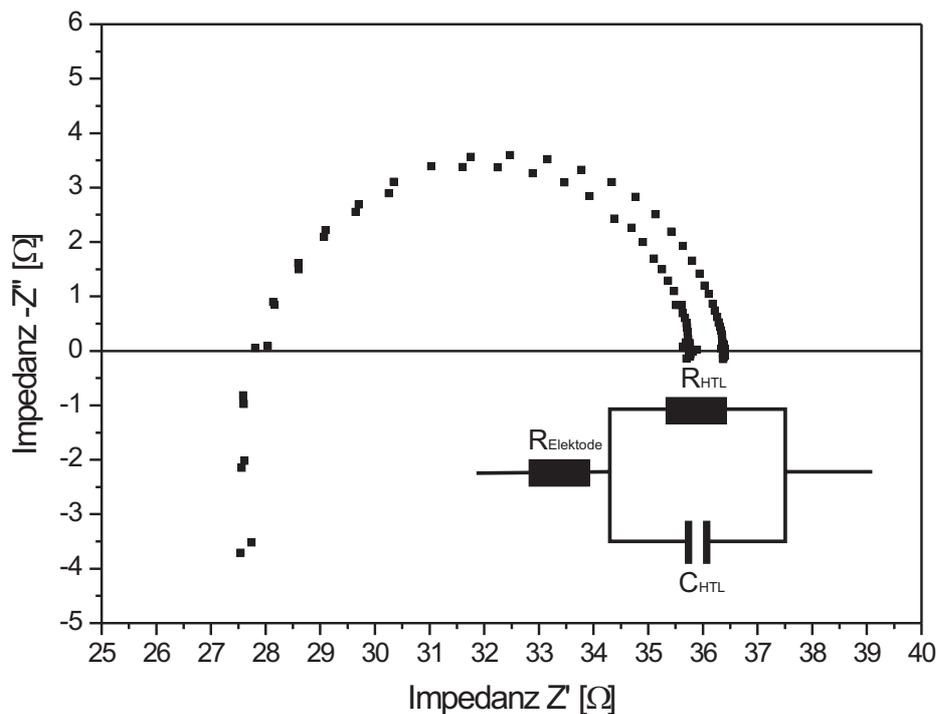


Abbildung 4.36: Die Abbildung zeigt zwei Messungen an einem vereinfachten Modell bestehend aus ITO–PEDOT/PSS–Aluminium bei 5 V mit einer Amplitude von 10 mV (innerer Halbkreis) und mit 30 mV Amplitude (äußerer Halbkreis). Die gewonnenen Daten lassen sich, wie angenommen, mit Hilfe des unten dargestellten, einfachen Ersatzschaltbild aus Schwingkreis mit vorgeschaltetem Widerstand simulieren.

Achse in einem Punkt, anders als bei den Messungen der Blindprobe ohne Nanopartikelschicht.

Auch hier gibt es eine Abhängigkeit der Messergebnisse von der angelegten Gleichspannung, die aufgeprägte Amplitude spielt erneut eine untergeordnete Rolle.

Um das Fitmodell zu vereinfachen, wurden die Werte, die in der vorherigen Messung eines Aufbaus ITO–PEDOT/PSS–Aluminium für die Elektroden und

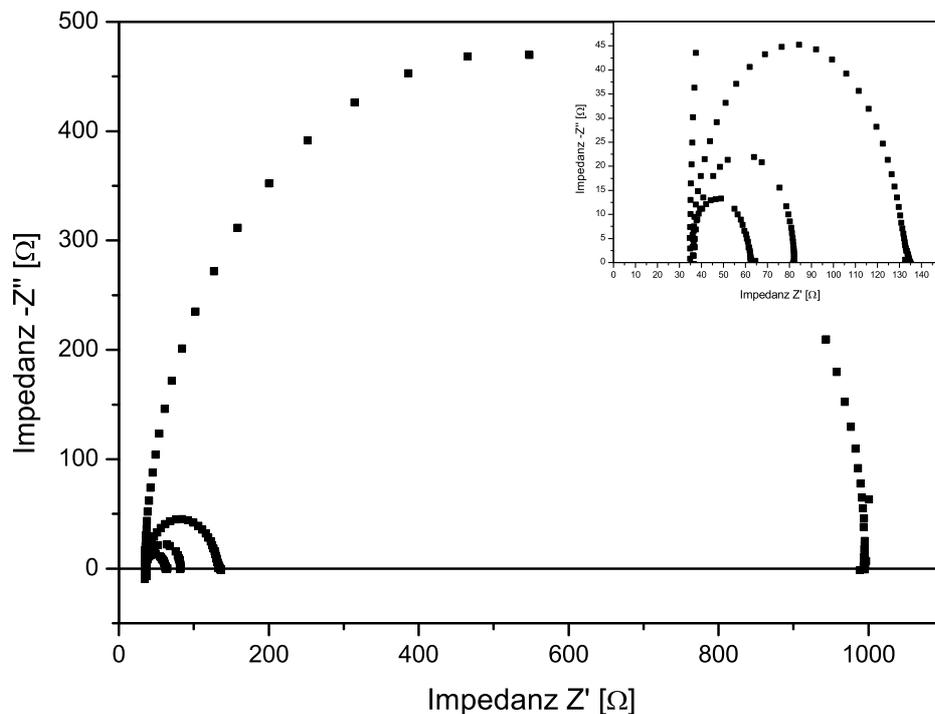


Abbildung 4.37: Die Abbildung zeigt eine Übersicht der Impedanzmessungen an einer LED mit Nanopartikeln als Emissionsschicht. Den Kurven von Außen nach Innen folgend, steigt das angelegte Gleichspannungspotential von 2.5 über 3 und 4.5 auf 5 V an. Die Amplitude beträgt 10 mV. Besonders signifikant ist der Übergang von 2.5 auf 3 V mit seiner Abnahme des Schichtwiderstandes um eine Größenordnung. Der Ausschnitt oben rechts dient der Verdeutlichung der Messergebnisse bei 3, 4.5 und 5 V.

den Lochleiter gefunden wurden als fix angenommen, um so den Einfluss der Nanopartikelschicht auf die Impedanz des Bauteils zu erfassen.

Mit Hilfe des in Abbildung 4.34 dargestellten Ersatzschaltbildes und den als konstant gesetzten Werten für den Elektrodenwiderstand und den Schwingkreis, der die Lochleiterschicht darstellt, gelang keine zufrieden stellende Anpassung der Daten. Die Fitkurve ist im Vergleich zu den Messwerten zum Ursprung des Koordinatensystems hin verschoben. Der Veränderung des Elektrodenwiderstandes durch Hinzufügen der Nanopartikelschicht wird damit keine Rechnung getragen.

Führt man einen Fit mit freien Variablen durch, verbessert sich der Fit erheblich. Es wird ein korrekter Wert für den Elektrodenwiderstand gefunden und die Daten der Messkurve werden gut angepasst. Auch die einfache Methode, in der die Daten an einen (Halb-)Kreis angepasst werden, liefert erneut eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Die Ergebnisse für eine Messung bei 3 V Gleichspannung und 10 mV aufgeprägter Amplitude sind vergleichend in untenstehender Tabelle 4.2 dargestellt.

Gute Übereinstimmungen zwischen Messkurve und Fit ergeben sich auch

Kreis-Fit	Fit mit fixen Werten	freier Fit
$R_{Elektrode}=35 \Omega$	$R_{Elektrode}=26.7 \Omega$	$R_{Elektrode}=36.9 \Omega$
$R_{HTL}=99.4 \Omega$	$R_{HTL}=10.7 \Omega$	$R_{HTL}=92.9 \Omega$
$C_{HTL}=5.5 \cdot 10^{-8} \text{ F}$	$C_{HTL}=2.3 \cdot 10^{-7} \text{ F}$	$C_{HTL}=6.1 \cdot 10^{-8} \text{ F}$
$R_{QD}= \text{n.a.}$	$R_{QD}=90.6 \Omega$	$R_{QD}=4.4 \Omega$
$C_{QD}= \text{n.a.}$	$C_{QD}=6.2 \cdot 10^{-8} \text{ F}$	$C_{QD}=3.3 \cdot 10^{-5} \text{ F}$

Tabelle 4.2: Die Tabelle zeigt die Fitwerte der Messung bei 3 V und 10 mV Amplitude, die für die verschiedenen Fitmethoden – Kreisfit, Fit entsprechend des Ersatzschaltbildes aus Abbildung 4.34 mit gesetzten Werten für Elektrode und Lochleiter, sowie freier Fit – gefunden werden.

für die Messungen bei 5 V mit 10 mV (siehe Tabelle 4.3). Wiederum gelingt es nicht die Messung mit fixen Werten für den Elektrodenwiderstand und den Schwingkreis, der die Lochleiterschicht abbildet, zu erzielen.

Allerdings lassen sich die Messergebnisse auch mit Hilfe eines einfacheren Ersatzschaltbildes darstellen, was für das Modellsystem der LED ohne Nanokristallschicht zur Anwendung kam. Die so erhaltenen Daten beschreiben das System teilweise sogar besser, als das um einen Schwingkreis erweiterte Ersatzschaltbild aus Abbildung 4.34. Gerechtfertigt wird diese Vorgehensweise durch die Tatsache, dass die Messungen der Impedanz auch mit der Nanopartikelschicht nur einen Halbkreis im Nyquist-Plot ergeben, beziehungsweise dass ein weiterer mit den vorhandenen Geräten und den der verwendeten Messroutine nicht aufgelöst werden konnte. Dies lässt sich dadurch erklären, dass sich für PEDOT/PSS aufgrund seiner hohen (Loch-)Leitfähigkeit nahezu metallisches Verhalten ergibt und diese Schicht für das Fitten vernachlässigt werden kann. ITO und PEDOT/PSS bilden eine „erweiterte Elektrode“ und die Impedanzcharakteristik der Lochleiterschicht verschwindet. Allein die Nanopartikel stellen für die Ladungsträger eine Transportbarriere in diesem Messaufbau dar

Kreis-Fit	Fit mit fixen Werten	freier Fit
$R_{Elektrode}=34.2 \Omega$	$R_{Elektrode}=28.7 \Omega$	$R_{Elektrode}=34.9 \Omega$
$R_{HTL}=28.1 \Omega$	$R_{HTL}=7.1 \Omega$	$R_{HTL}=1 \Omega$
$C_{HTL}=5.4 \cdot 10^{-8} \text{ F}$	$C_{HTL}=2.3 \cdot 10^{-7} \text{ F}$	$C_{HTL}=1.5 \cdot 10^{-5} \text{ F}$
$R_{QD} = \text{n.a.}$	$R_{QD}=24.5 \Omega$	$R_{QD}=26.6 \Omega$
$C_{QD} = \text{n.a.}$	$C_{QD}=4 \cdot 10^{-8} \text{ F}$	$C_{QD}=5.7 \cdot 10^{-8} \text{ F}$

Tabelle 4.3: Die Tabelle zeigt die Fitwerte der Messung bei 5 V und 10 mV Amplitude, die für die verschiedenen Fitmethoden – Kreisfit, Fit entsprechend des Ersatzschaltbildes aus Abbildung 4.34 mit gesetzten Werten für Elektrode und Lochleiter, sowie freier Fit – gefunden werden.

und geben ein charakteristisches Impedanzspektrum.

Die Daten und die Fitergebnisse zeigen, dass mit Einfügen der Nanopartikelschicht der Widerstand über das gesamte System stark ansteigt. Der Einfluss der lochleitenden Polymerschicht kann als nahezu unverändert angesehen werden, aber die Nanopartikel verändern die Impedanz des Messsystems stark. Mit Einsetzen der Elektrolumineszenz unterhalb 3 V werden die Spektren stark spannungsabhängig, was sich in dem stark sinkenden Durchmesser und der Verschiebung des Zeniths der Halbkreise ausdrückt.

Die starke Abnahme des Widerstandes über das Bauteil zwischen den Messungen bei 2.5 und 3 V fällt zusammen mit dem Beginn der beobachtbaren Lumineszenz der LEDs. Gleichzeitig ist der Widerstand der Lochleiterschicht deutlich höher, als der Wert der Aluminiumelektrode. Kombiniert man dieses Messergebnis mit der Tatsache, dass Elektronen im allgemeinen leichter Tunneln als Löcher und das dieses Tunneln richtungsunabhängig ist, gelangt man zu der These, dass nicht die Elektronen, sondern die Löcherinjektion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Erzeugung der Elektrolumineszenz ist.

Die Elektronen werden von der Aluminiumkathode in die Nanopartikel injiziert bzw. sie tunneln durch die isolierende Schicht der Liganden in das Teilchen. In einem nächsten Schritt können sie mit auf dem Teilchen vorhandenen Löchern strahlend rekombinieren oder aber, was wahrscheinlicher ist, da in einem gleichen Zeitraum sehr viel mehr Elektronen die Nanopartikel erreichen, als Löcher, sie tunneln wieder aus den Teilchen heraus und reichern sich in der Grenzschicht Nanopartikel–Lochleiterschicht an, wo sie dann mit den ankommenden Löchern strahlungslos rekombinieren und so nicht zur Elektrolumineszenz beitragen.

Eine Erhöhung der Spannung führt schließlich zum überschreiten der

Schwellenspannung und die energetische Barriere, die die Injektion von Ladungsträgern behinderte, wird durch die angelegte Gleichspannung überwunden. Modellhaft ergibt sich damit folgendes: Unterhalb 2.5 V befindet man sich energetisch innerhalb der Bandlücke der Nanopartikel.

Eine Injektion von Ladungsträgern ist möglich, aber unwahrscheinlich. Oberhalb 2.5 V hat man das Niveau der Leitungsbandkante erreicht und kann dort Elektronen in die leeren Zustände injizieren - es kommt zu einem starken Anstieg der Stromdichte und das Bauteil luminesziert sichtbar (siehe Abbildung 4.38).

Um den Transport der Ladungsträger weiter zu untersuchen, wurde eine Schicht aus Alq_3 - ein Elektronenleiter - in den LED-Aufbau eingefügt. Die Schicht wird zwischen der Nanopartikelschicht und der Aluminiumschicht auf-

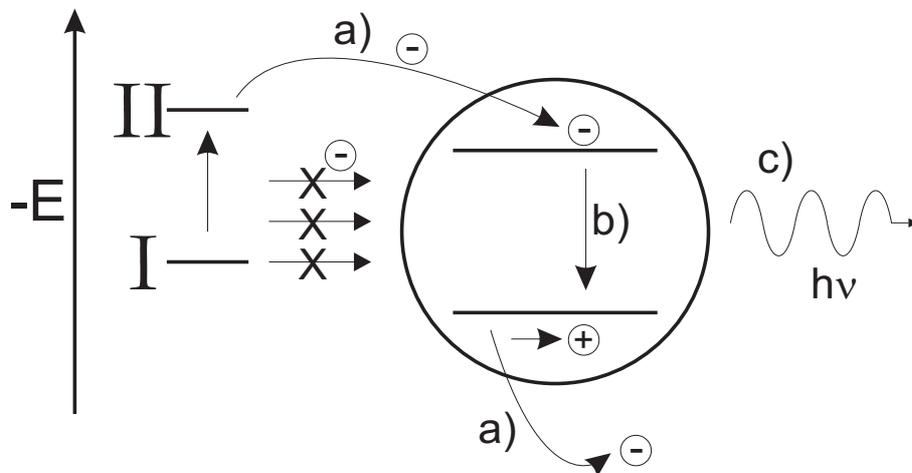


Abbildung 4.38: Schematische Darstellung einer LED in einem elektrischen Stromkreis. Dargestellt ist nur ein einzelnes Nanopartikel mit den Bandkanten. Die anderen Schichten (ITO, Lochleiter und Aluminium) werden vernachlässigt. In Zustand I ist eine Spannung unterhalb der Leitungsbandkante an die LED angelegt. Eine Injektion von Ladungsträgern findet quasi nicht statt. Zustand II beschreibt eine Situation, wo die angelegte Spannung oberhalb der Leitungsbandkante des Halbleiternanopartikels liegt. Elektronen werden in die freien Zustände oberhalb der Bandlücke injiziert (a)), gleichzeitig werden über die Lochleiterschicht Löcher in das Valenzband der Partikel injiziert. Löcher und Elektronen rekombinieren (b)) und ein Photon wird abgestrahlt (c)).

gebracht.

Die Abbildung 4.39 zeigt eine Übersicht der Impedanzspektren die an einem System ITO–PEDOT/PSS–Nanopartikel (CdSe/CdS)–Alq₃ (2 nm Schichtdicke)–Aluminium gemessen wurden.

Die Alq₃-Schicht lässt besonders den Wert für den Widerstand der Lochleiterschicht stark ansteigen, während gleichzeitig der Elektrodenwiderstand – wenn auch nur schwach – sinkt.

Es kommt durch Einfügen dieser Schicht also zu einer weiteren Beein-

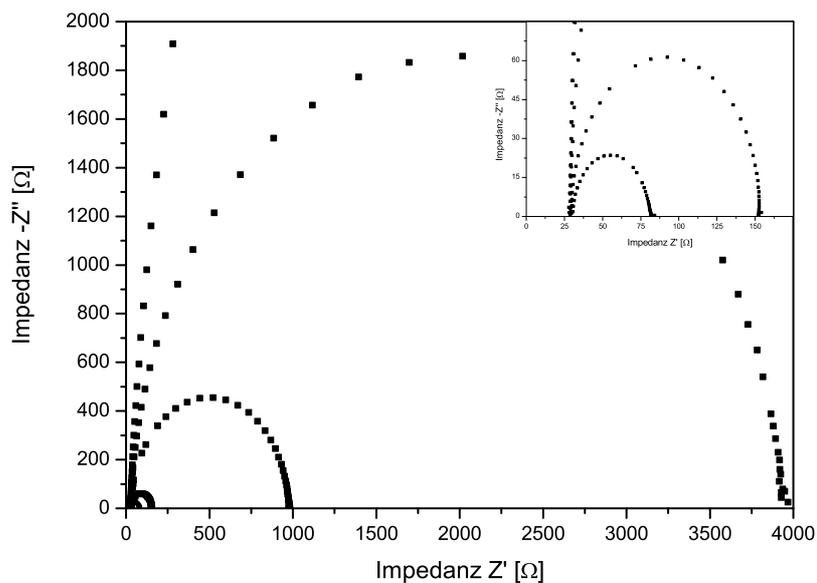


Abbildung 4.39: Die Abbildung zeigt eine Übersicht der Impedanzmessungen an einer LED mit Nanopartikeln als Emissionsschicht und einer zusätzlichen Schicht aus Alq₃ zur Verbesserung der Elektroneninjektion. Den Kurven von Außen nach Innen folgend, wird das angelegte Gleichspannungspotential von 1 über 2.5, 3 und 4.5 auf 5 V erhöht. Die Amplitude beträgt 10 mV. Besonders signifikant ist der Übergang von 1 auf 3 V mit seiner Abnahme des Schichtwiderstandes um eine Größenordnung. Etwas ähnliches beobachtet man bei der Erhöhung der Spannung von 3 auf 4.5 V. Auch hier verringert sich der Widerstand um eine Größenordnung. Der Ausschnitt oben rechts stellt eine Vergrößerung der Messkurven dar, um die Ergebnisse bei 4.5 und 5 V zu verdeutlichen.

trächtigung des Lochtransports zu den Nanopartikeln, was einer Erhöhung der Effizienz durch ein ausbalanciertes Angebot von Löchern und Elektronen innerhalb der elektrolumineszenten Schicht entgegenwirkt. Dafür spricht auch, dass keine gesteigerte Elektrolumineszenz bei diesen Proben zu beobachten war. Generell war es nur bei sehr dünnen Schichten aus Alq_3 möglich Elektrolumineszenz zu detektieren. Die Schichtdicken lagen dann unter 5 nm.

Um die Effizienz der Bauteile zu verbessern muss eine Verbesserung der Lochinjektion in die Nanopartikel oder aber eine Verschlechterung des Elektronentunnelns aus den Teilchen heraus in die lochleitende Schicht erreicht werden. Die Erhöhung der Lochinjektionsrate bei Beibehaltung der Elektronenmobilität ist dabei der erstrebenswertere Ansatz.

Die Verwendung weiterer Schichten in einem solchen Bauteil birgt ein großes Risiko. Mit jeder zusätzlichen Schicht werden zwei neue Grenzschichten eingefügt, die es zusätzlich zu kontrollieren gilt. Die Gefahr, dass das Bauteil als ganzes versagt steigt somit.

Die Versuche eine Schicht aus PVK zwischen PEDOT/PSS und Nanoteilchen aufzubringen, führten nicht zum Erfolg. Da PVK und Nanoteilchen beide in organischen Lösungsmitteln löslich sind, wurde die PVK-Schicht vermutlich mit dem Aufbringen der Nanopartikel heruntergewaschen. Eine Überprüfung dieser Vermutung ist jedoch schwer durchzuführen. Die Bauteile mit dieser zusätzlichen Schicht zeigten allesamt keinen Stromfluss.

Das Einfügen einer Schicht, die die Lochmobilität erhöht, ist mit Verwendung der Zwischenschicht aus PEDOT/PSS schon getan. Der Einbau einer weiteren Schicht auf Seiten der Anode scheint daher nicht sinnvoll. Höchstens ein Auswechseln des PEDOT/PSS durch ein anderes lochleitendes Polymer mit einer höheren Lochmobilität stellt eine Möglichkeit dar, die Effizienz des Bauteils zu erhöhen, wurde jedoch – neben der Verwendung von TPD anstelle

von PEDOT/PSS nicht verfolgt.

Versuche, die Elektronenmobilität durch Einfügen einer Oxidschicht zwischen Nanopartikeln und Aluminiumkathode zu beeinflussen, schlugen fehl. Die erhaltenen Bauteile zeigten allesamt keinen Stromfluss.

Abschließend kann gesagt werden, dass die Nanopartikel das Impedanzverhalten gegenüber einem Aufbau ohne die Emissionsschicht stark beeinflussen. Eine Erhöhung der Mobilität der Elektronen innerhalb der LED konnte durch Einfügen einer Schicht aus Alq_3 nicht erreicht werden.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Darstellung von Hybrid-LEDs auf Basis von lumineszenten CdSe/ZnS und CdSe/CdS-Halbleiternanokristallen erfolgreich durchgeführt. Die dargestellten LEDs sind sandwich-artig aus mehreren funktionellen Schichten aufgebaut. Sie zeigen Elektrolumineszenz ab etwa 2 V und können an Luft für mehrere Stunden bei einer maximalen Spannung von 7 V betrieben werden. Ihre durchschnittliche Leuchtdichte beträgt 18 Cd/m².

Die zur Darstellung benötigten Kern-Schale-Nanoteilchen wurden in organischen, koordinierenden Lösungsmitteln mit der „hot-injection“-Technik synthetisiert und anschließend charakterisiert. Sie sind kristallin und besitzen eine Fluoreszenzquantenausbeute von 77%. Die Bildung einer dichtesten Packung dieser Nanopartikel über große Bereiche wurde nicht beobachtet, was auf ihre unregelmäßige Form zurückzuführen ist.

Die Darstellung elektrolumineszenter LEDs auf II-VI-Halbleiter-Basis gelang mit zwei lochleitenden Materialien, PEDOT/PSS und TPD. PEDOT ist in wässrigen, TPD in organischen Lösemitteln löslich. Das Herstellen einer LED mit letzterem Lochleiter erfolgte durch Mischen der Lösungen aus Nanoteilchen und organischem Material unter Phasensegregation der beiden Stoffe

beim Aufschleudern der Lösung auf ein Substrat. Die Nanopartikel kommen dabei auf dem Lochleiter in einer Monolage zum Liegen.

Die Lochleiterschichten wurden sowohl strukturell als auch spektroskopisch untersucht. Mit Hilfe der Spincoating-Technik ist es möglich, Filme zwischen 10 und 150 nm Dicke bei einer Oberflächenrauigkeit von etwa 4 nm zu erhalten.

Es stellte sich als entscheidend heraus, vor dem Aufdampfen des Rückkontaktes auf die LED eine Photolumineszenz der Nanokristallschicht detektieren zu können, anderenfalls gelang es nicht, elektrolumineszente Dioden herzustellen. Das Peakmaximum der Elektrolumineszenz der LEDs deckt sich bis auf einige Nanometer mit der Photolumineszenz der Nanokristallschicht.

Ebenso wurde eine Darstellung von Halbleiter-Dioden auf Basis von PbS-Halbleiter versucht. Obwohl hier qualitativ hochwertige Nanopartikel zur Verfügung standen, die aufgrund ihrer Kristallinität und regelmäßigen Form Selbstanordnung zeigten, gelang es nicht, elektrolumineszente Dioden darzustellen. Die oben beschriebene Phasensegregation des Lochleiters und der Nanokristalle bei Verwendung des Lochleiters TPD konnte erfolgreich gezeigt werden. Die Partikel kommen ebenfalls in einer Monolage auf dem Lochleiter zum Liegen.

Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie sollte der Ladungsträgertransport durch die Schichten der LED untersucht werden. Hierbei wurden starke Unterschiede zwischen einer Modell-LED bestehend aus ITO-Elektrode–Lochleiter–Aluminiumrückkontakt und einer LED mit zusätzlicher elektrolumineszenter Nanokristallschicht gefunden. Die Nanopartikelschicht dominiert das Impedanzverhalten der gesamten LED. Der Ladungsträgertransport kann mit Hilfe eines einfachen Modells bestehend aus einem Schwingkreis für die Nanopartikelschicht und einem in Reihe geschaltetem Widerstand für die Elektroden, modelliert werden. Ebenso lässt sich mit Hilfe der Impedanzspektroskopie eine

starke Spannungsabhängigkeit der Messergebnisse oberhalb der Schwellenspannung der LED feststellen.

Aus den Messungen kann geschlossen werden, dass die Injektionsrate der Löcher in die Nanoteilchen geschwindigkeitsbestimmend und innerhalb dieses Aufbaus effizienzhemmend für die Generation von Elektrolumineszenz ist. Eine Angleichung der Elektronenmobilität beziehungsweise eine Erhöhung der Lochinjektionsrate zur Steigerung der Effizienz gelang nicht.

Der zur Herstellung der Hybrid-LEDs benötigte Arbeitsplatz wurde als Teil dieser Promotion erfolgreich eingerichtet. Er besteht aus einer Handschuhbox mit eingebautem Spincoater und einer Widerstandsaufdampfanlage. Die Handschuhbox war zudem mit einer Flowbox gekoppelt, so dass staubfreies arbeiten auch an Luft möglich war. Über eine neu konstruierte Transfereinheit ist es nach dem Aufbringen der Lochleiter- und Nanokristallschicht in der Handschuhbox möglich, die LEDs in die Aufdampfanlage zu überführen. Dadurch kann die komplette Fertigung der LEDs in inerter Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden, um die luftempfindlichen Nanokristalle zu schützen.

Kapitel 6

Summary

In the present work hybrid-LEDs on the basis of luminescent CdSe/ZnS and CdSe/CdS semiconductor nanocrystals were successfully produced. The LEDs are built in a sandwich-like manner, consisting of several functional layers. The LEDs show electroluminescence from 2 V on. It is possible to run them in air for several hours under a potential difference of 7 V, where they show a luminance of 18 Cd/m².

The needed core-shell-nanocrystals for building the LEDs were synthesized in organic, coordinating solvents, using the „hot-injection-technique“ and consequentially characterized. The particles are crystalline with a fluorescence quantum efficiency of 77%. Self assembly spanning large regions was not observed using these particles, due to their irregular shape.

Building electroluminescent hybrid-LEDs was done using two different hole conducting materials. One of them, PEDOT/PSS is an aqueous solution, the other one, TPD, is soluble in organic solvents. Using the latter, a mixture of hole conductor and nanocrystals was applied for spincoating. A phase segregation takes place ending with a well separated monolayer of nanoparticles on top of the organic hole conductor.

The hole conducting layer was characterised structurally and spectroscopically. Spincoating leads to the formation of films with a thickness varying from 10 to 150 nm, depending on solvent, concentration and material. Surface roughness of those films was measured to be up to 4 nm.

Photoluminescence of the particle film prior to evaporation of the metallic back contact was found to be of uttermost importance for the successful built of an electroluminescent device. Peak maxima of photoluminescence of the films and peak maximum of the electroluminescent LEDs coincide, making sure the fluorescence origins from the used nanoparticles.

Building hybrid-LEDs, using luminescent PbS-nanocrystals, emitting in the near-IR, was also attempted. Although using high quality nanocrystals concerning their crystallinity, size deviation, fluorescence and shape it was not possible to detect electroluminescence from a LED. The previously described phase segregation of hole conductor and nanoparticles was successfully demonstrated. Again, the particles assemble in a monolayer on top of the hole conductor.

Using electrical impedance spectroscopy, charge carrier flow was monitored. The measurements show a difference between a device consisting only of the ITO electrode, hole conductor and metallic back contact and a LED incorporating a film of nanocrystals. The impedance spectra are dominated by the nanoparticle layer. The experimental data could be modelled using a simple equivalent circuit consisting of an RC component corresponding to the nanoparticle layer and a single resistance representing the experimental set-up and electrodes. Above threshold voltage the spectra show a strong dependence on applied voltage. It was concluded from the measurements that hole injection is the key factor limiting the efficiency of the device. An increase of injection rate of these species by introducing new functional layers to the device could

not be achieved.

The work space needed for the production of electroluminescent hybrid-LEDs was built. It incorporates a glovebox with a built-in spincoater and an evaporation chamber. The glovebox was connected to a flowbox. Using a newly made transfer unit it was possible to secure the production of the LEDs starting from the layer formation up to the evaporation of the metal electrode in the vacuum chamber under inert atmosphere.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Vo, H. Wang, J. Germanas, *JACS* **1997**, 119, 1934.
- [2] H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 41.
- [3] A. Alivisatos, *Science* **1993**, 10 13226.
- [4] M. Mukherjee, A. Datta, D. Chakravorty *J. Mat. Res.* **1997**, 12, 2507.
- [5] C. Faure, A. Derre, W. Neri, *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 4738.
- [6] O. Regev, R. Backov, C. Faure, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 5280.
- [7] H. Yang, X. Yao, X. Wang, S. Xie, X. Gu, *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 13319.
- [8] S. Porel, S. Singh, S. Harsha, D. Rao, T. Radhakrishnan, *Chem. Mater.* **2005** 17, 9.
- [9] T. Chang, A. Maria, P. Cyr, V. Sukhovatkin, L. Levina, E. Sargent, *Synth. Met.* **2005**, 148, 257.
- [10] L. Bakueva, G. Konstantatos, L. Levina, S. Musikhin, E. Sargent, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 3459.
- [11] M. Hines, G. Scholes, *Adv. Mat.* **2003**, 15, 1844.

- [12] A.P. Alivisatos, *Science* **1996**, 271, 933.
- [13] N. Gaponik, D. Talapin, A. Rogach, *PhysChemChemPhys* **1999**, 1, 1787.
- [14] H. Mattoussi, L. Radzilowski, B. Dabbousi, M. Bavendi, *J. Appl. Phys.* **1999**, 86, 4390.
- [15] H. Mattoussi, L. Radzilowski, B. Dabbousi, M. Bavendi, *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 7965.
- [16] A.L. Efros, A.L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* (Englische Übersetzung) **1982**, 16, 772.
- [17] L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 4403.
- [18] N. Hill, K. Whaley, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 2831.
- [19] V. Gurin, *Sol. State Com.* **1998**, 108, 389.
- [20] H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 43.
- [21] D. L. Wise, G. E. Wnek, D. J. Trantolo, T. M. Cooper, J. D. Gresser, *Electrical and Optical Polymer Systems* **1997**, 167.
- [22] T. Kugler, W. R. Salaneck, *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Serie IV: Physique, Astrophysique* **2000**, 1, 409.
- [23] L. Roman, M. Berggren, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 3557.
- [24] T. Kugler, W. Salaneck, H. Rost, A. Holmes, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 310, 391.
- [25] E. Z. Faraggi, H. Chayet, G. Cohen, R. Neumann, Y. Avny, and D. Davidov, *Adv. Mater.* **1995** 7, 742.

- [26] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, *Nature* **1992** 356, 47.
- [27] C. W. Tang, S. A. van Slyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **1989** 65, 3610.
- [28] C. C. Wu, J. K. M. Chun, P. E. Burrows, J. C. Sturm, M. E. Thompson, S. R. Forrest, R. A. Register *Appl. Phys. Lett.* **1995** 66, 653.
- [29] J. Zhao, J. Zang, C. Jiang, J. Bohnenberger, T. Basche, A. Mews, *J. Appl. Phys.* **2004**, 96, 3206.
- [30] S. Coe-Sullivan, W. Woo, J. Steckel, M. Bawendi, V. Bulovic *Org. Electronics* **2003**, 4, 123.
- [31] M. Lee, F. Jain, F. Papadimitrakopoulos *JNano* **2001**, 1, 59.
- [32] L. Bakueva, S. Musikhin, M. Hines, T.-W. Chang, M. Tzolov, G. Scholes, E. Sargent *Appl. Phys. Let.* **2003**, 82, 2895.
- [33] I. Mekis, D. V. Talapin, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 7454.
- [34] D. Talapin, A. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller *Nano Let.* **2001**, 1, 207.
- [35] M. Nagel, Synthese und Charakterisierung von nanokristallinem PbS *Diplomarbeit* **2004**.
- [36] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freiag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 481.
- [37] M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang, F. Jonas, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 369, 87.

- [38] Q. B. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog, O. Inganäs, *Polymer* **1994**, 35, 1347.
- [39] F. J. Touwslager, N. P. Wilard, D. M. de Leeuw, *Synth. Met.* **2003**, 135, 53.
- [40] Z. A. Peng, X. J. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3343.
- [41] D. Talapin, A. Rogach, M. Haase, H. Weller *J. Chem. Phys. B* **2001**, 1054, 12278.
- [42] D. Talapin, A. Rogach, E. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller *JACS* **2002**, 124, 5782.
- [43] D. Talapin, Experimental and theoretical studies on the formation of highly luminescent II-VI, III-V and core-shell semiconductor nanocrystals *Dissertation* **2003**.
- [44] Y. Yang & A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 1245.
- [45] Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon & A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1997**, 87, 171.
- [46] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. J. Peng, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2854.
- [47] S. Coe, W. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic, *Science* **2002**, 420, 800.
- [48] Emslie, Bonner and Peck, *J. Appl. Phys.* **1958**, 29, 858.
- [49] X. Peng, J. Wickham and A.P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5343.
- [50] Britten and Thomas, *J. Appl. Phys.* **1992**, 71, 972.

- [51] J. S. Steckel, S. Coe-Sullivan, V. Bulović, M. G. Bawendi, *Adv. Mat.*
2003 15, 1862.

Anhang A

Fitergebnisse der Impedanzmessungen

In diesem Anhang werden die Impedanzmessungen und die mit den verschiedenen Methoden erzielten Fitergebnisse graphisch dargestellt. Die unterschiedlichen Fitmethoden sind:

- Kreisfit: das Programm legt einen (Halb-)Kreis durch die Messdaten;
- Fit mit fixen Parametern: um zu sehen, wie sich die Nanoteilchenschicht auf die Impedanz einer kompletten LED auswirkt, werden Fitergebnisse aus einem einfachen Aufbau ohne Emissionsschicht für die Werte von Vorwiderstand und dem Schwingkreis, der die Lochleiterschicht repräsentiert, übernommen und fixiert, nur die Werte für die Nanopartikelschicht werden gefittet.
- freier Fit: je nach Aufbau der LED werden die Messdaten mit Schwingkreis(en) und vorgeschaltetem Widerstand gefittet, wobei alle Parameter nach Eingabe eines Anfangswertes gefittet werden;

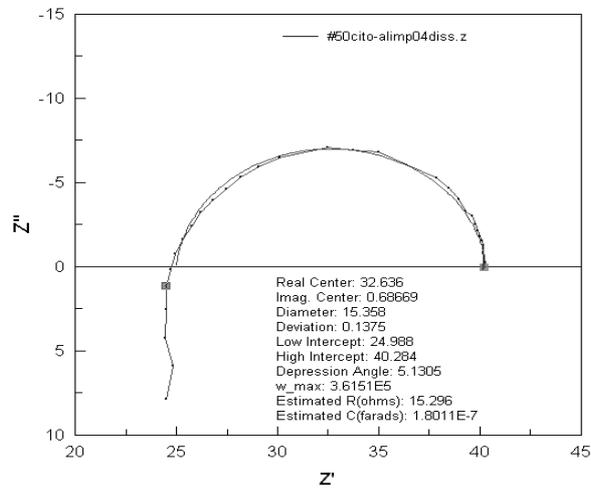


Abbildung A.1: Kreisfit einer LED vom Aufbau ITO-PEDOT/PSS-Aluminium; DC = 2 V, AC = 10 mV.

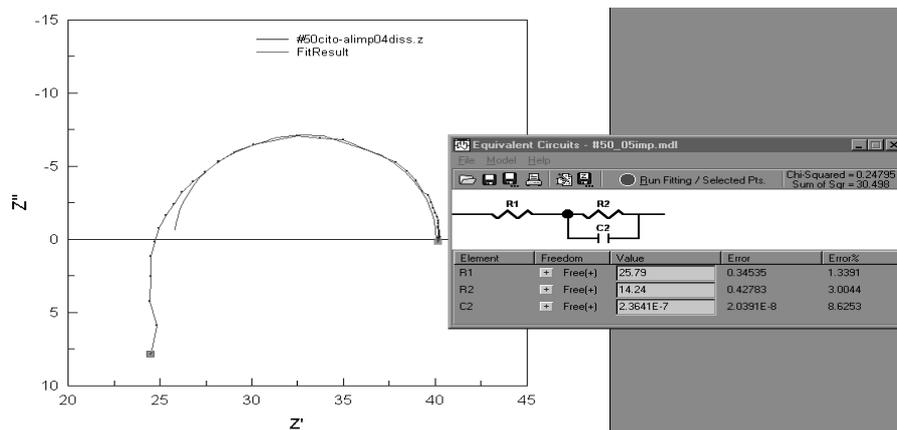


Abbildung A.2: Fit einer LED vom Aufbau ITO-PEDOT/PSS-Aluminium mit einem Schwingkreis und Vorwiderstand; DC = 2 V, AC = 10 mV.

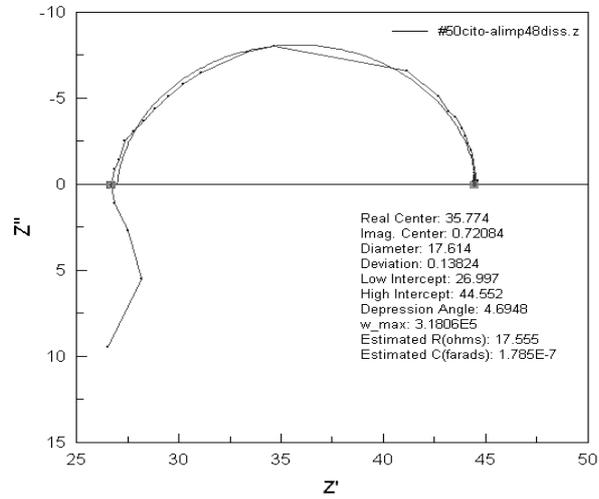


Abbildung A.3: Kreisfit einer LED vom Aufbau ITO-PEDOT/PSS-Aluminium; DC = 2.5 V, AC = 10 mV.

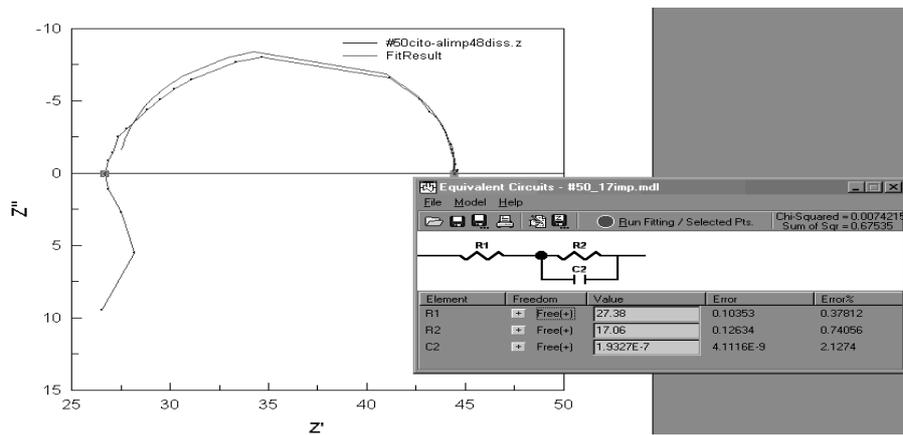


Abbildung A.4: Fit einer LED vom Aufbau ITO-PEDOT/PSS-Aluminium mit einem Schwingkreis und Vorwiderstand; DC = 2.5 V, AC = 10 mV.

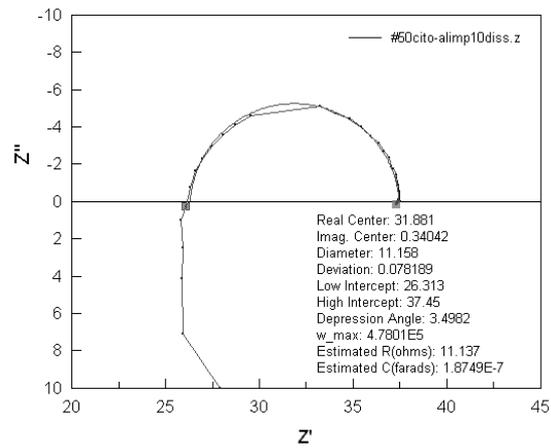


Abbildung A.5: Kreisfit einer LED vom Aufbau ITO-PEDOT/PSS-Aluminium; DC = 3 V, AC = 10 mV.

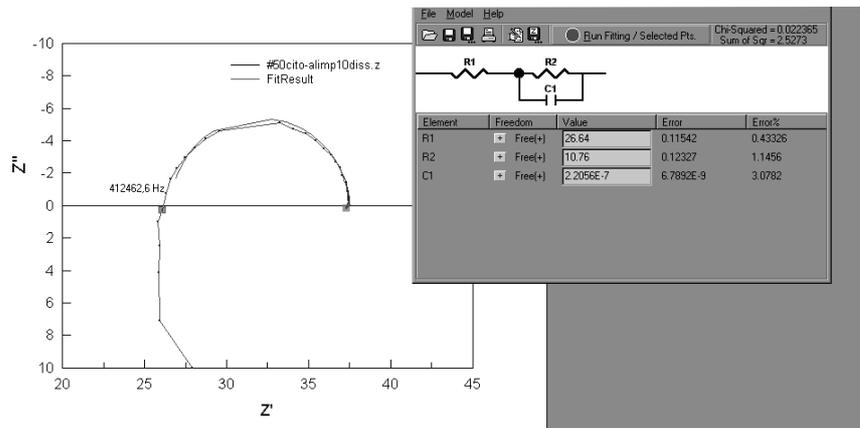


Abbildung A.6: Fit einer LED vom Aufbau ITO-PEDOT/PSS-Aluminium mit einem Schwingkreis und Vorwiderstand; DC = 3 V, AC = 10 mV.

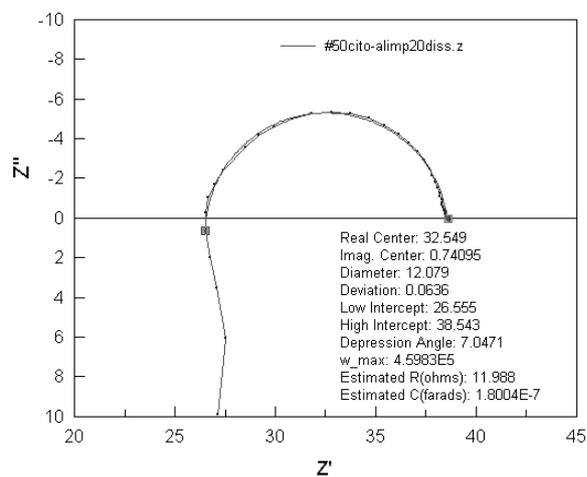


Abbildung A.7: Kreisfit einer LED vom Aufbau ITO-PEDOT/PSS-Aluminium; DC = 3 V, AC = 30 mV.

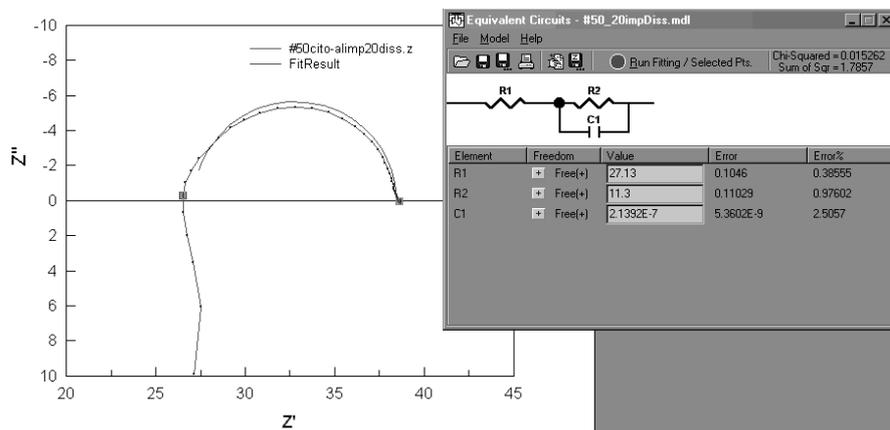


Abbildung A.8: Fit einer LED vom Aufbau ITO-PEDOT/PSS-Aluminium mit einem Schwingkreis und Vorwiderstand; DC = 3 V, AC = 30 mV.

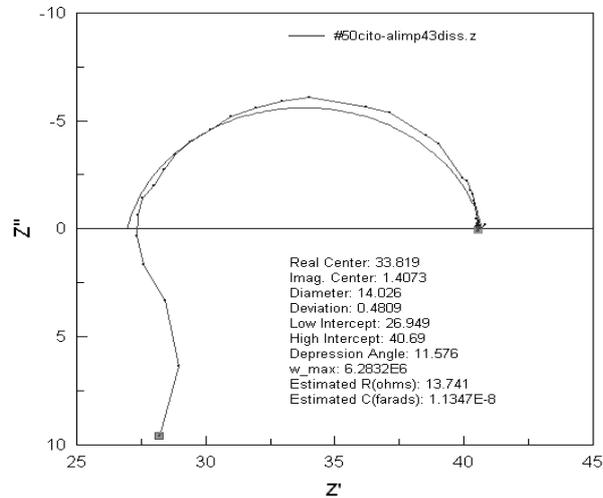


Abbildung A.9: Kreisfit einer LED vom Aufbau ITO-PEDOT/PSS-Aluminium; DC = 3.5 V, AC = 10 mV.

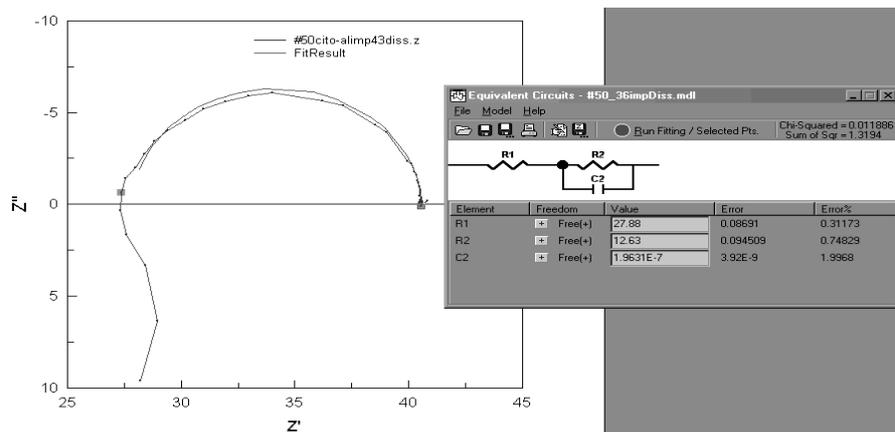


Abbildung A.10: Fit einer LED vom Aufbau ITO-PEDOT/PSS-Aluminium mit einem Schwingkreis und Vorwiderstand; DC = 3.5 V, AC = 10 mV.

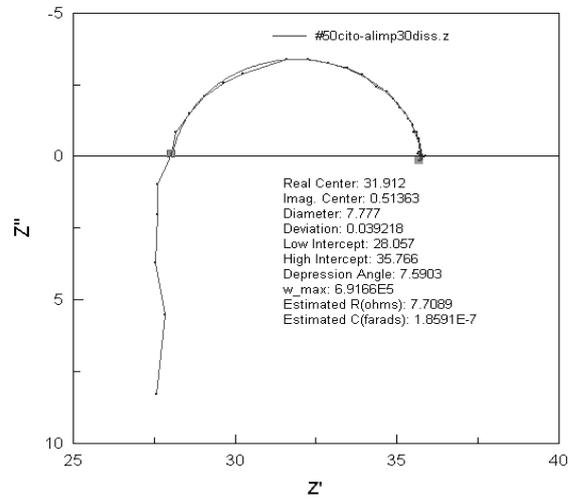


Abbildung A.11: Kreisfit einer LED vom Aufbau ITO-PEDOT/PSS-Aluminium; DC = 5 V, AC = 10 mV.

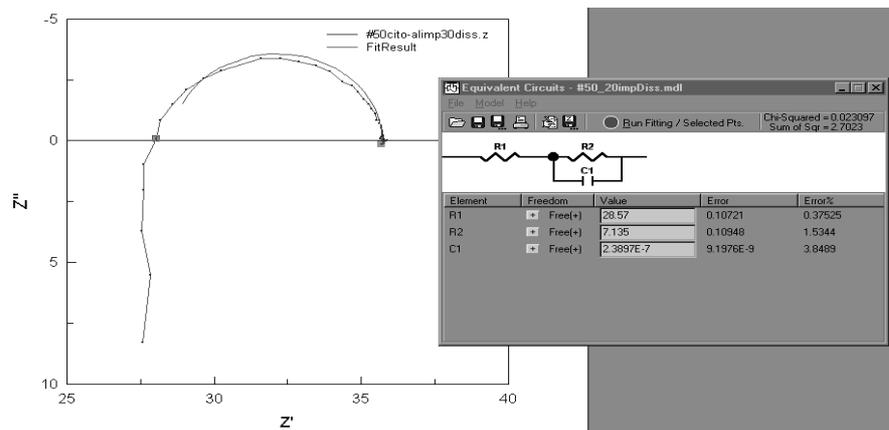


Abbildung A.12: Fit einer LED vom Aufbau ITO-PEDOT/PSS-Aluminium mit einem Schwingkreis und Vorwiderstand; DC = 5 V, AC = 10 mV.

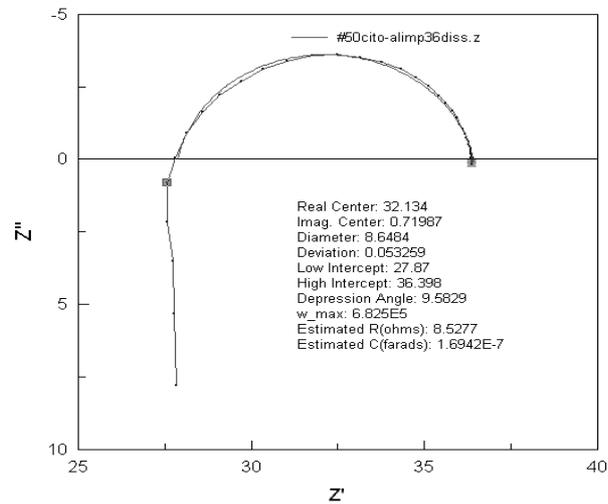


Abbildung A.13: Kreisfit einer LED vom Aufbau ITO-PEDOT/PSS-Aluminium; DC = 5 V, AC = 30 mV.

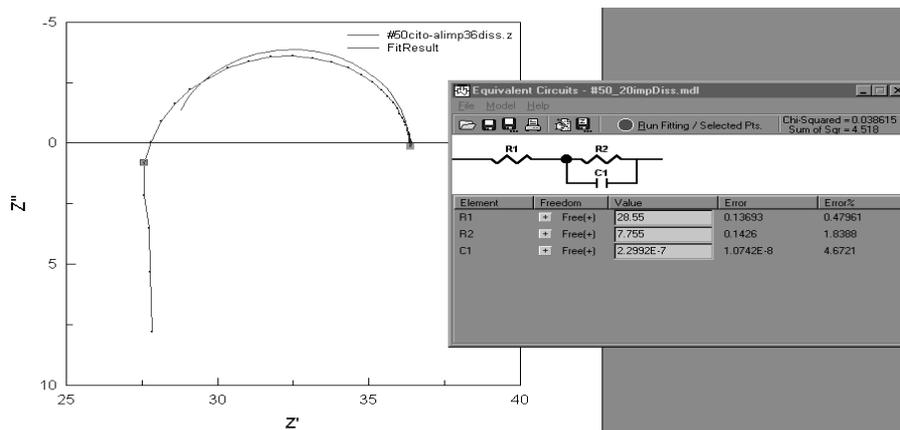


Abbildung A.14: Fit einer LED vom Aufbau ITO-PEDOT/PSS-Aluminium mit einem Schwingkreis und Vorwiderstand; DC = 5 V, AC = 30 mV.

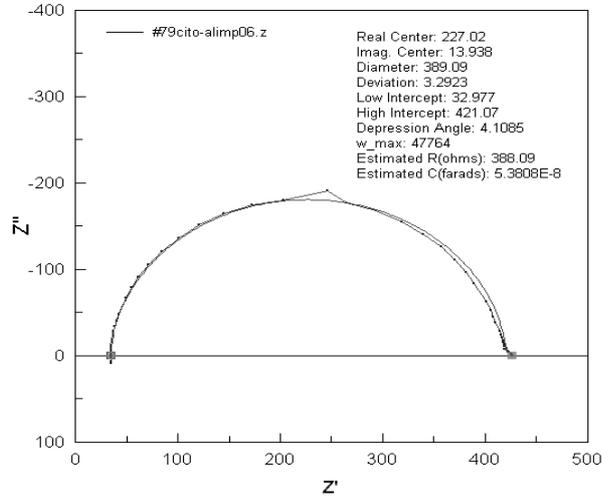


Abbildung A.15: Kreisfit einer LED vom Aufbau ITO–PEDOT/PSS–Nanopartikel–Aluminium; DC = 2 V, AC = 10 mV.

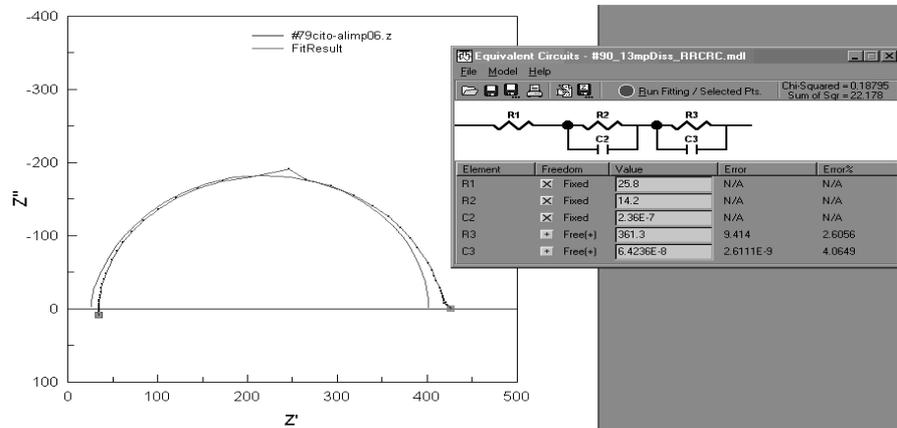


Abbildung A.16: Fit einer LED vom Aufbau ITO–PEDOT/PSS–Nanopartikel–Aluminium mit zwei Schwingkreisen und Vorwiderstand; für den Vorwiderstand und den ersten Schwingkreis, der die Lochleiterschicht repräsentiert, wurden die gefitteten Werte von A.1 eingesetzt und als fest gesetzt; DC = 2 V, AC = 10 mV.

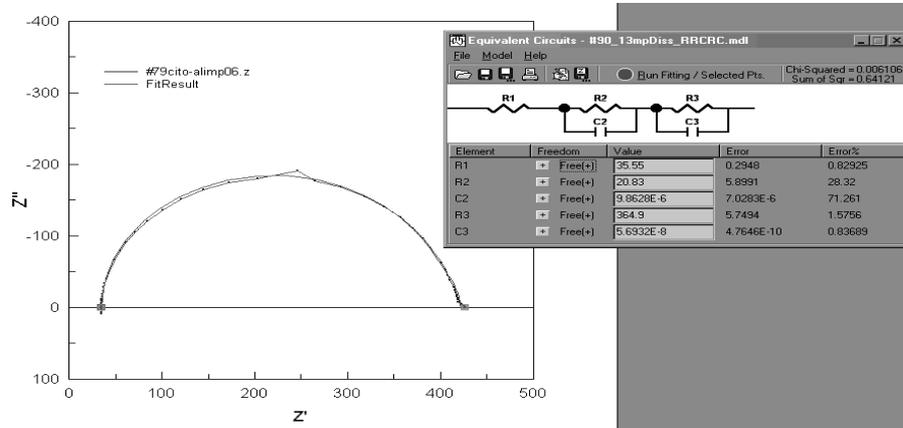


Abbildung A.17: Fit einer LED vom Aufbau ITO–PEDOT/PSS–Nanopartikel–Aluminium mit zwei Schwingkreisen und Vorwiderstand, alle Werte wurden gefittet; DC = 2 V, AC = 10 mV.

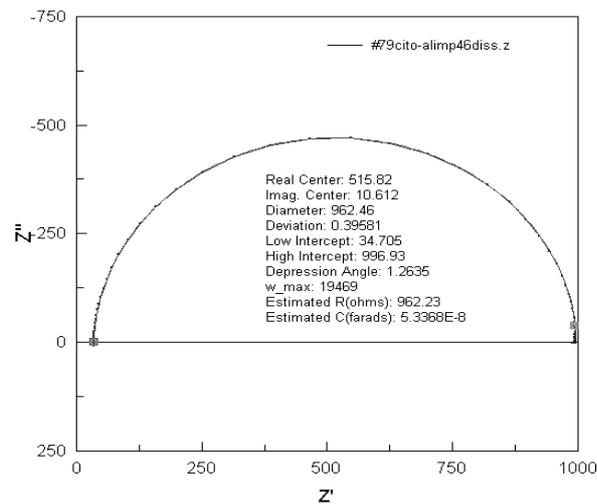


Abbildung A.18: Kreisfit einer LED vom Aufbau ITO–PEDOT/PSS–Nanopartikel–Aluminium; DC = 2.5 V, AC = 10 mV.

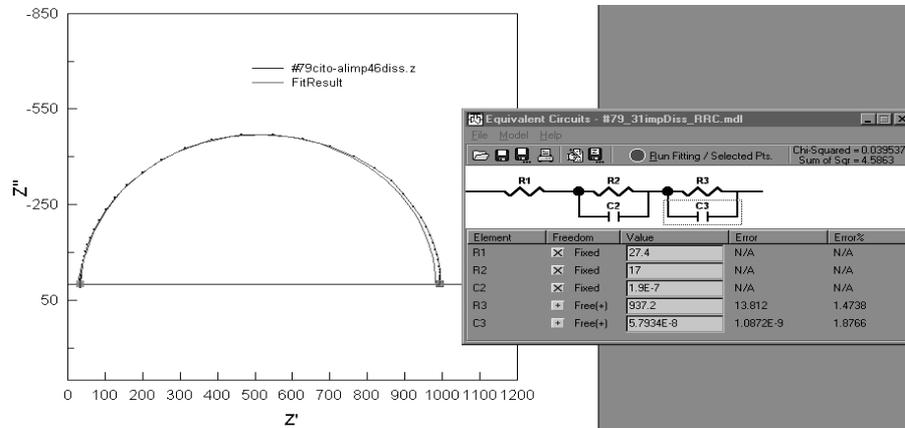


Abbildung A.19: Fit einer LED vom Aufbau ITO–PEDOT/PSS–Nanopartikel–Aluminium mit zwei Schwingkreisen und Vorwiderstand; für den Vorwiderstand und den ersten Schwingkreis, der die Lochleiterschicht repräsentiert, wurden die gefitteten Werte von A.3 eingesetzt und als fest gesetzt; DC = 2.5 V, AC = 10 mV.

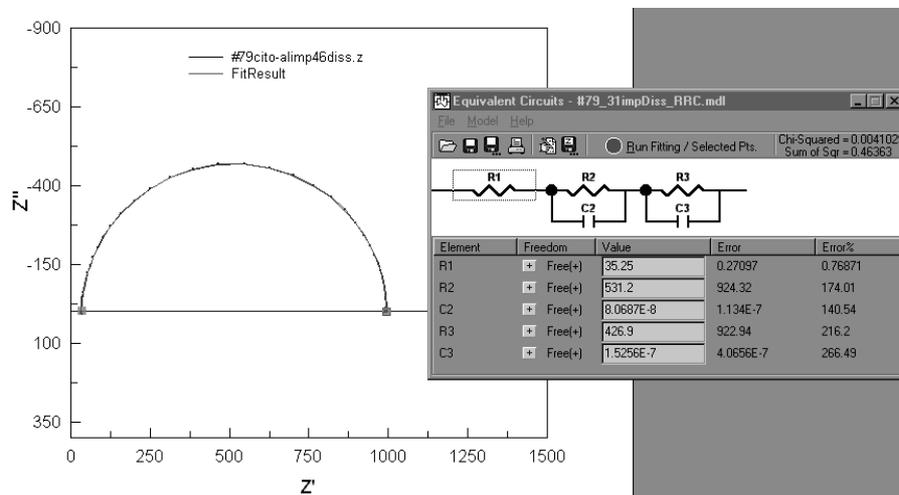


Abbildung A.20: Fit einer LED vom Aufbau ITO–PEDOT/PSS–Nanopartikel–Aluminium mit zwei Schwingkreisen und Vorwiderstand, alle Werte wurden gefittet; DC = 2.5 V, AC = 10 mV.

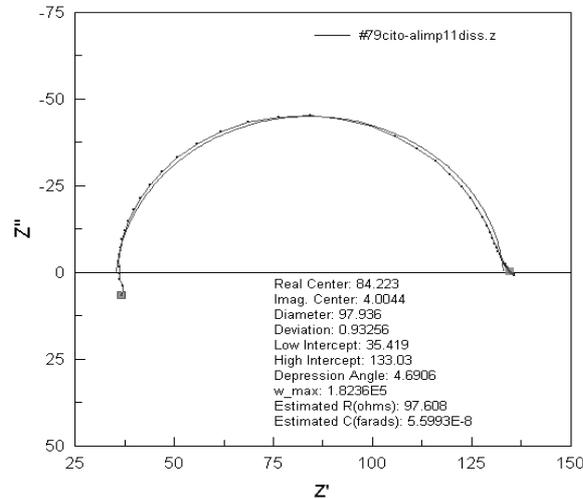


Abbildung A.21: Kreisfit einer LED vom Aufbau ITO-PEDOT/PSS-Nanopartikel-Aluminium; DC = 3 V, AC = 10 mV.

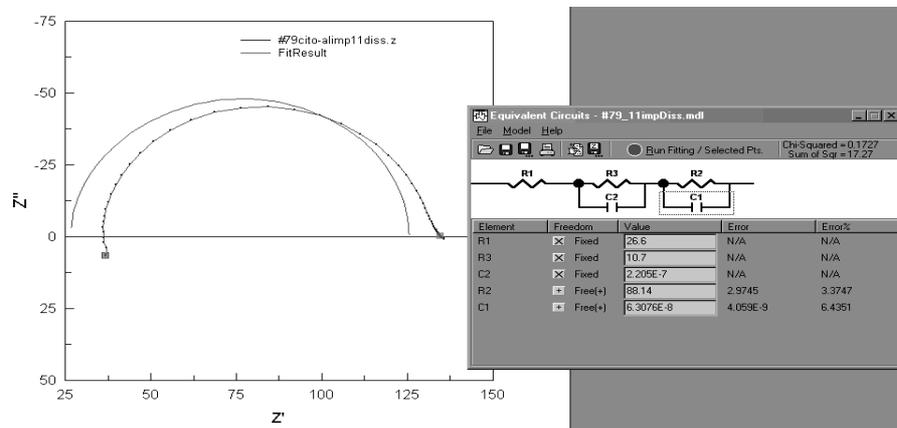


Abbildung A.22: Fit einer LED vom Aufbau ITO-PEDOT/PSS-Nanopartikel-Aluminium mit zwei Schwingkreisen und Vorwiderstand; für den Vorwiderstand und den ersten Schwingkreis, der die Lochleiterschicht repräsentiert, wurden die gefitteten Werte von A.5 eingesetzt und als fest gesetzt; DC = 3 V, AC = 10 mV.

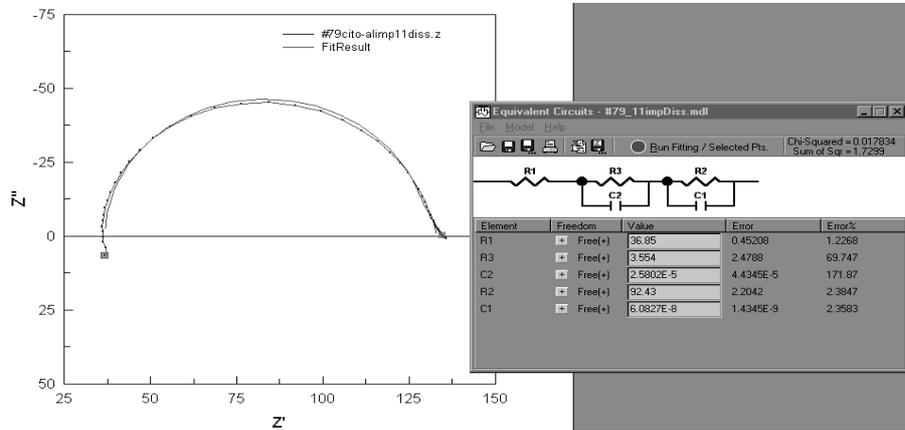


Abbildung A.23: Fit einer LED vom Aufbau ITO–PEDOT/PSS–Nanopartikel–Aluminium mit zwei Schwingkreisen und Vorwiderstand, alle Werte wurden gefittet; DC = 3 V, AC = 10 mV.

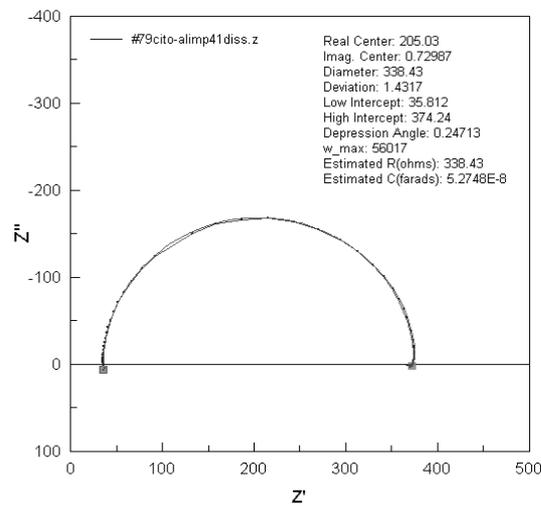


Abbildung A.24: Kreisfit einer LED vom Aufbau ITO–PEDOT/PSS–Nanopartikel–Aluminium; DC = 3.5 V, AC = 10 mV.

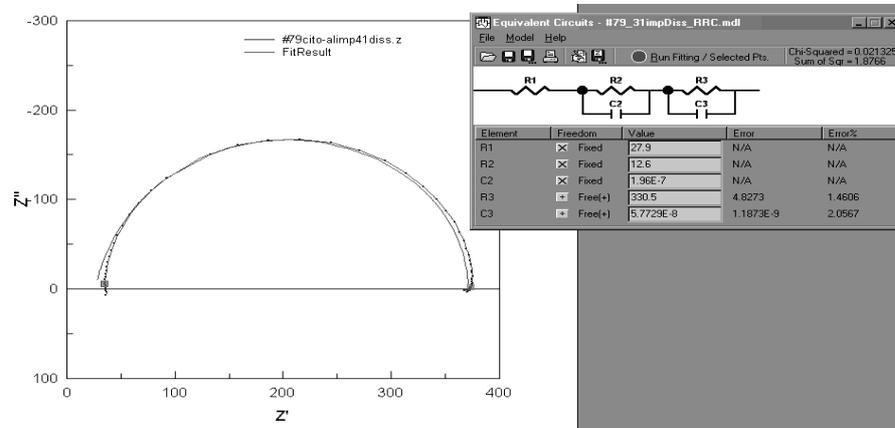


Abbildung A.25: Fit einer LED vom Aufbau ITO–PEDOT/PSS–Nanopartikel–Aluminium mit zwei Schwingkreisen und Vorwiderstand; für den Vorwiderstand und den ersten Schwingkreis, der die Lochleiterschicht repräsentiert, wurden die gefitteten Werte von A.9 eingesetzt und als fest gesetzt; DC = 3.5 V, AC = 10 mV.

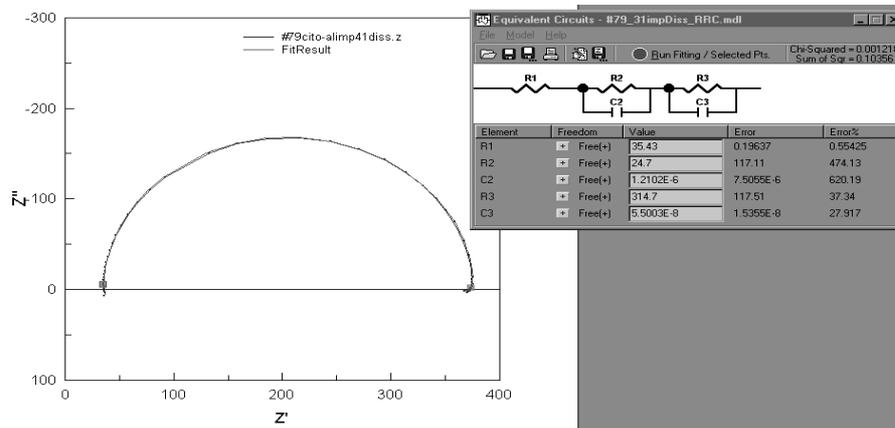


Abbildung A.26: Fit einer LED vom Aufbau ITO–PEDOT/PSS–Nanopartikel–Aluminium mit zwei Schwingkreisen und Vorwiderstand, alle Werte wurden gefittet; DC = 3.5 V, AC = 10 mV.

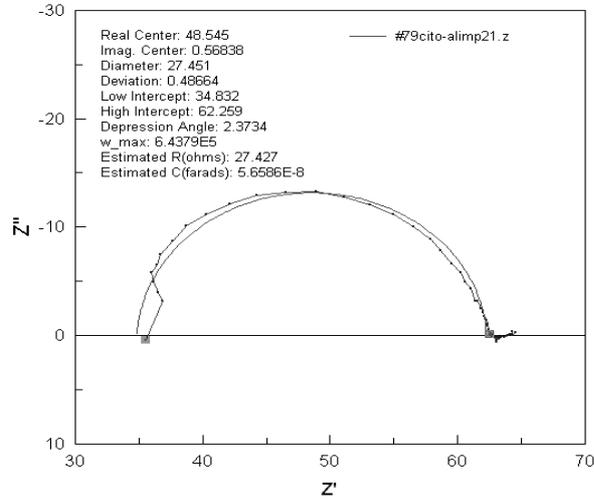


Abbildung A.27: Kreisfit einer LED vom Aufbau ITO-PEDOT/PSS-Nanopartikel-Aluminium; DC = 5 V, AC = 10 mV.

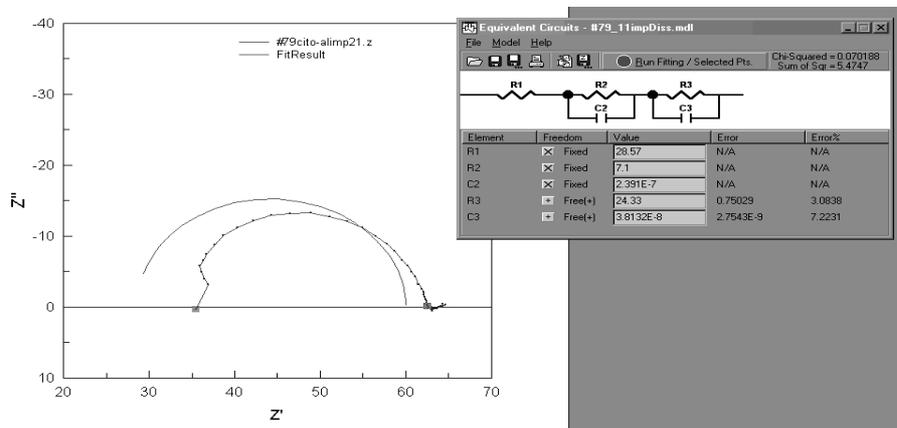


Abbildung A.28: Fit einer LED vom Aufbau ITO-PEDOT/PSS-Nanopartikel-Aluminium mit zwei Schwingkreisen und Vorwiderstand; für den Vorwiderstand und den ersten Schwingkreis, der die Lochleiterschicht repräsentiert, wurden die gefitteten Werte von A.11 eingesetzt und als fest gesetzt; DC = 5 V, AC = 10 mV.

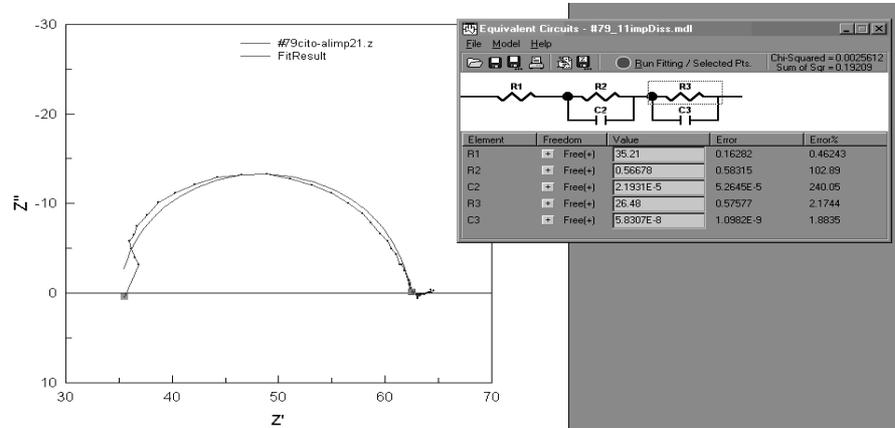


Abbildung A.29: Fit einer LED vom Aufbau ITO-PEDOT/PSS-Nanopartikel-Aluminium mit zwei Schwingkreisen und Vorwiderstand, alle Werte wurden gefittet; DC = 5 V, AC = 10 mV.

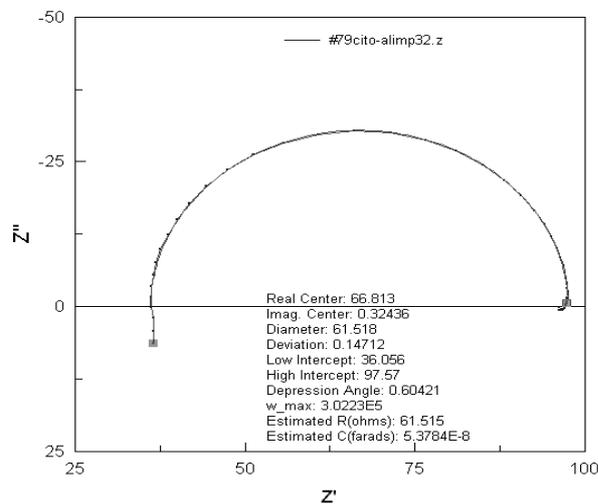


Abbildung A.30: Kreisfit einer LED vom Aufbau ITO-PEDOT/PSS-Nanopartikel-Aluminium; DC = 5 V, AC = 30 mV.

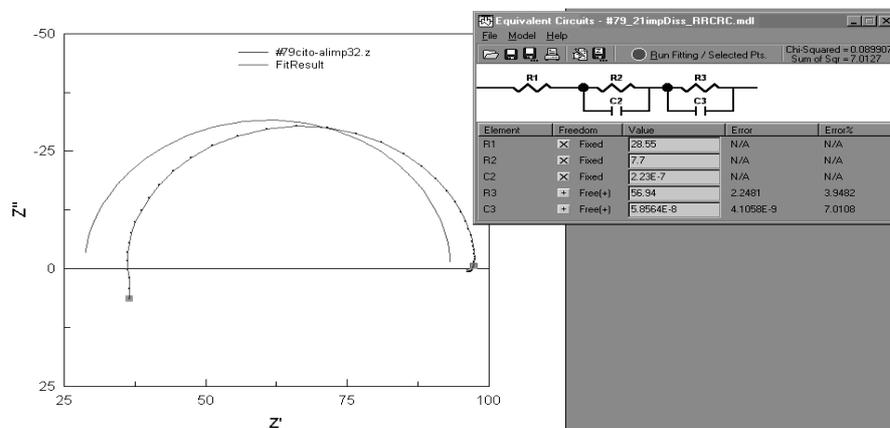


Abbildung A.31: Fit einer LED vom Aufbau ITO–PEDOT/PSS–Nanopartikel–Aluminium mit zwei Schwingkreisen und Vorwiderstand; für den Vorwiderstand und den ersten Schwingkreis, der die Lochleiterschicht repräsentiert, wurden die gefitteten Werte von A.13 eingesetzt und als fest gesetzt; DC = 5 V, AC = 30 mV.

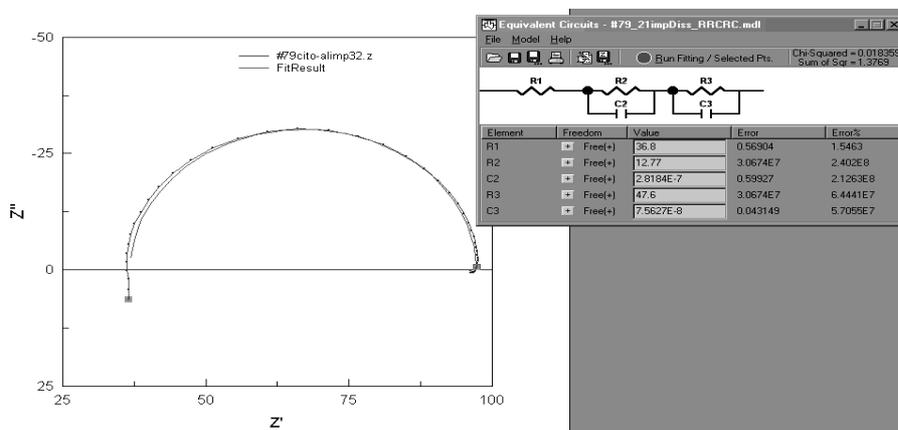


Abbildung A.32: Fit einer LED vom Aufbau ITO–PEDOT/PSS–Nanopartikel–Aluminium mit zwei Schwingkreisen und Vorwiderstand, alle Werte wurden gefittet; DC = 5 V, AC = 30 mV.

Anhang B

Verwendete Chemikalien

Um eine Eindeutigkeit zu gewährleisten, werden die CAS-Nummern der Verbindungen angegeben. Zusätzlich enthält die Aufzählung einige typische Merkmale der Chemikalien und Hinweise zu ihrer Entsorgung, sowie ihre R- und S-Sätze.

Laborabfälle sollten nach ihrer chemischen Beschaffenheit für die Entsorgung in getrennten Gefäßen gesammelt werden. Es ist zu beachten, dass es vielfach notwendig sein kann, reaktive Abfallchemikalien vor dem Lagern zu deaktivieren. Die Sammelgefäße sind deutlich mit der systematischen Bezeichnung ihres Inhalts zu beschriften und mit Gefahrensymbolen und R- und S-Sätzen zu versehen. Definition der hier verwendeten Abfallkategorien:

- A Halogenfreie organische Lösungsmittel und Lösungen organischer Stoffe.
- B Halogenhaltige organische Lösungsmittel und Lösungen organischer Stoffe, die Halogene enthalten.
- C Feste organische Laborchemikalien-Rückstände.
- D Salzlösungen; ein pH-Wert von 6 - 8 ist einzustellen.

- E Giftige anorganische Rückstände sowie Schwermetall-Salze und ihre Lösungen.
- F Giftige entzündliche Verbindungen.

Bestimmte Stoffe und Stoffgruppen müssen nach dem Wasserhaushaltsgesetz (nationale Regelung der Bundesrepublik Deutschland) bestimmten Wassergefährdungsklassen (WGK) zugeordnet werden.

WGK nwg: Nicht wassergefährdender Stoff

WGK 1: Schwach wassergefährdender Stoff

WGK 2: Wassergefährdender Stoff

WGK 3: Stark wassergefährdender Stoff

Chemikalienliste:

- **Ammoniak**, CAS-Nr.: 1336-21-6
RS-Sätze: R 34-50, S 26-36/37/39-45-61
Molmasse: 17.03 gmol^{-1} (NH_3), Dichte: 0.91 gcm^{-3} (25 %-ige Lösung),
Wasserlöslichkeit NH_3 (alkalisch): in jedem Verhältnis mischbar
WKG: 2, Entsorgung: A
- **N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin (TPD)**, CAS-Nr.: 65181-78-4
RS-Sätze: R 51/53, S 61
Molmasse: $516.674 \text{ gmol}^{-1}$
Entsorgung: A
- **Cadmiumdiacetat**, CAS-Nr.: 5743-04-4
RS-Sätze: R 20-22-50-53, S60,61

MAK: 0.01 mgm^{-3} , noch nicht vollständig geprüfter Stoff!

WGK: 3, Entsorgung: F

- **Chloroform**, CAS-Nr: 67-66-3
RS-Sätze: R 22-38-40-48/20/22, S 36/37
Molmasse: 119.38 gmol^{-1} , Dichte: 1.48 gcm^{-3} ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), Siedepunkt: $61 \text{ }^\circ\text{C}$,
Dampfdruck: 213 hPa ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), Löslichkeit in Wasser: 8 gL^{-1} ($20 \text{ }^\circ\text{C}$)
WKG: 3, Entsorgung: B
- **Diethylzink**, CAS-Nr.: 557-20-0
RS-Sätze: 14-17-34-50/53
Molmasse: 123.5 gmol^{-1} , Dichte: 0.72 gcm^{-3} , Siedepunkt: $117 \text{ }^\circ\text{C}$
WGK: 3, Entsorgung: F
- **Dimethylcadmium**, CAS-Nr.: 506-82-1
RS-Sätze: R 20/21/22-50/53, S 2-60-61
Molmasse: 142.47 gmol^{-1} , Dichte: 1.985 gcm^{-3} , Siedepunkt: $105.5 \text{ }^\circ\text{C}$
WGK: 3, Entsorgung: F
- **Hexadecylamin**, CAS-Nr.: 143-27-1
RS-Sätze: R 22-35, S 26-36/37/39-45
Molmasse: 241.46 gmol^{-1} , Schmelzpunkt: $43\text{-}46 \text{ }^\circ\text{C}$, Siedepunkt: $330 \text{ }^\circ\text{C}$
WGK: 2, Entsorgung: A
- **1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilathian**, CAS-Nr.: 3385-94-2
RS-Sätze: R 10-36/37/38, S 16-23/36/37/39
WGK: 2, Entsorgung: E
- **Methanol**, CAS-Nr.: 67-56-1
RS-Sätze: R 11, 23/24/25-39/23/24/25, S 7-16-36/37-45
Molmasse: 32.04 gmol^{-1} , Dichte: 0.7869 gcm^{-3} , Schmelzpunkt: $-98 \text{ }^\circ\text{C}$,

Siedepunkt: 64.5 °C, Löslichkeit in Wasser: in jedem Verhältnis mischbar

WGK: 1, Entsorgung: A

- **Polyethylenedioxythiophen/Polysulfonsäure (PEDOT/PSS),**

CAS-Nr.: 155090-83-8

RS-Sätze: noch nicht vollständig geprüfter Stoff

WGK: 2, Entsorgung: A

- **Schwefelwasserstoffgas, CAS-Nr.: 7783-06-4**

RS-Sätze: R 12-26-50, S (1/2)9-16-28-36/37-45-61

Molmasse: 34.08 gmol⁻¹, Siedepunkt: -60 °C

WGK: 3, Entsorgung: F

- **Selen, CAS-Nr.: 7782-49-2**

RS-Sätze: R 23/25-33-53, S 20/21-28.1-45-61

Dichte: 4.79 gcm⁻³, Schmelzpunkt: 221 °C, Siedetemperatur: 685 °C

WGK: 2, Entsorgung: E, (wässrige Phase: D)

- **Tetradecylphosphonsäure, CAS-Nr.: 4671-75-4**

RS-Sätze: noch nicht vollständig geprüfter Stoff

Molmasse: 278.37 gmol⁻¹

WGK: 2, Entsorgung: A

- **Toluol, CAS-Nr.: 108-88-3**

RS-Sätze: R 11-20, S 16-25-29-33

Molmasse: 92.14 gmol⁻¹, Dichte: 0.866 gcm⁻³, Siedetemperatur: 111 °C,

Löslichkeit in Wasser: kaum löslich

WGK: 2, Entsorgung: A

- **Triocetylphosphin**, CAS-Nr.: 4731-53-7
RS-Sätze: R 36/38, S 1/2-26-36/37/39-45-60-61
Molmasse: 370.65 gmol^{-1}
WGK: 2, Entsorgung: A
- **Triocetylphosphinoxid**, CAS-Nr.: 78-50-2
RS-Sätze: R 34-50/53, S (1/2)26-36/37/39-45-60-61
Molmasse: 386.65 gmol^{-1} , Schmelzpunkt: $52-55 \text{ }^\circ\text{C}$, Siedepunkt: $201-202 \text{ }^\circ\text{C}$ (3.60 hPa)
WGK: 2, Entsorgung: A
- **Wasserstoffperoxid**, CAS-Nr.: 7722-84-1
RS-Sätze: R 34, S 3-28.1-36/39-45
Molmasse: 34.01 gmol^{-1} , Dichte (30 %-ige Lösg.): 1.12 gcm^{-3} , Siedepunkt: $107 \text{ }^\circ\text{C}$, Dampfdruck: 18 hPa ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), Wasserlöslichkeit (sauer): in jedem Verhältnis mischbar
WGK: 1, Entsorgung: durch Eintragen in eine Natriumthiosulfat-Lösung in weniger gefährliche Reaktionsprodukte überführen

Anhang C

R- und S-Sätze

Bezeichnungen der besonderen Gefahren (R-Sätze)

R1:	In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
R2:	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich.
R3:	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich.
R4:	Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen.
R5:	Beim Erwärmen explosionsfähig.
R6:	Mit und ohne Luft explosionsfähig.
R7:	Kann Brand verursachen.
R8:	Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
R9:	Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.
R11:	Leichtentzündlich.
R12:	Hochentzündlich.
R14:	Reagiert heftig mit Wasser.
R15:	Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R15.1:	Reagiert mit Säure unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R16:	Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen.
R17:	Selbstentzündlich an Luft.
R18:	Bei Gebrauch Bildung explosiver/ leicht entzündlicher Dampf - Luftgemische möglich.
R19:	Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
R20:	Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
R21:	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
R22:	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
R23:	Giftig beim Einatmen.
R24:	Giftig bei Berührung mit der Haut.
R25:	Giftig beim Verschlucken.
R26:	Sehr giftig beim Einatmen.
R27:	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
R28:	Sehr giftig beim Verschlucken.
R29:	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.

R30:	Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden.
R31:	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
R32:	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
R33:	Gefahr kumulativer Wirkung.
R34:	Verursacht Verätzungen.
R35:	Verursacht schwere Verätzungen.
R36:	Reizt die Augen.
R37:	Reizt die Atmungsorgane.
R38:	Reizt die Haut.
R39:	Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
R40:	Irreversibler Schaden möglich.
R41:	Gefahr ernster Augenschäden.
R42:	Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
R43:	Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
R44:	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluß.
R45:	Kann Krebs erzeugen.
R46:	Kann vererbare Schäden verursachen.
R47:	
R48:	Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
R49:	Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.
R50:	Sehr giftig für Wasserorganismen.
R51:	Giftig für Wasserorganismen.
R52:	Schädlich für Wasserorganismen.
R53:	Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
R54:	Giftig für Pflanzen.
R55:	Giftig für Tiere.
R56:	Giftig für Bodenorganismen.
R57:	Giftig für Bienen.
R58:	Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben.
R59:	Gefährlich für die Ozonschicht.
R60:	Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R61:	Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
R62:	Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R63:	Kann möglicherweise das Kind im Mutterleib schädigen.
R64:	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
R65:	Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.

Kombinationen der R-Sätze

R14/15:	Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R15/29:	Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase.
R20/21:	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R20/21/22:	Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R21/22:	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R23/24:	Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R23/25:	Giftig beim Einatmen und Verschlucken.
R23/24/25:	Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R24/25:	Giftig bei Berührung mit der Haut und Verschlucken.
R26/27:	Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.

R26/28:	Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
R26/27/28:	Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R27/28:	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R36/37:	Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
R36/38:	Reizt die Augen und die Haut.
R36/37/38:	Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
R37/38:	Reizt die Atmungsorgane und die Haut.
R39/23:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R39/24:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R39/25:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R39/23/24:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R39/23/25:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R39/24/25:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R39/23/24/25:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R39/26:	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R39/27:	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R39/28:	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R39/26/27:	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R39/26/28:	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R39/27/28:	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R39/26/27/28:	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R40/20:	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R40/21:	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R40/20/21:	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
R40/20/22:	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Verschlucken.
R40/21/22:	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R40/20/21/22:	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und Verschlucken.
R42/43:	Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
R48/20:	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
R48/21:	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
R48/22:	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
R48/20/21:	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
R48/20/22:	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer

- Exposition durch Einatmen und Verschlucken.
- R48/21/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R48/20/21/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R48/23: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R48/24: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R48/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R48/23/24: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
- R48/23/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.
- R48/24/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R48/23/24/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R50/53: Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
- R51/53: Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
- R52/53: Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
- R E20: Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen.
- R E21: Auch gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
- R E22: Auch gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
- R E23: Auch giftig beim Einatmen.
- R E24: Auch giftig bei Berührung mit der Haut.
- R E25: Auch giftig beim Verschlucken.
- R E26: Auch sehr giftig beim Einatmen.
- R E27: Auch sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
- R E28: Auch sehr giftig beim Verschlucken.
- R E20/21: Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E20/21/22: Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R E21/22: Auch gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R E23/24: Auch giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E23/25: Auch giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R E23/24/25: Auch giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R E24/25: Auch giftig bei Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R E26/27: Auch sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E26/28: Auch sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R E26/27/28: Auch sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R E27/28: Auch sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R E39/27/28: Auch sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E39/26/27/28: Auch sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen,

- Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E39/23: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R E39/24: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R E39/25: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R E39/23/24: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E39/23/25: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R E39/24/25: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E40/20: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R E40/21: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R E40/20/21: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
- R E40/20/22: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Verschlucken.
- R E40/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E40/20/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R E42/43: Auch Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
- R E48/20: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R E48/21: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R E48/22: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R E48/20/21: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
- R E48/20/22: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.
- R E48/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R E48/20/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E48/23: Auch giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R E48/24: Auch giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R E48/25: Auch giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.

Sicherheitsratschläge (S-Sätze)

- S1: Unter Verschuß aufbewahren.
- S2: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- S3: Kühl aufbewahren.
- S4: Von Wohnplätzen fern halten.

S5:	Unter ... aufbewahren (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben).
S5.1:	Unter Wasser aufbewahren.
S5.2:	Unter Petroleum aufbewahren.
S5.3:	Unter Paraffinöl aufbewahren.
S6:	Unter ... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben).
S6.1:	Unter Stickstoff aufbewahren.
S6.2:	Unter Argon aufbewahren.
S6.3:	Unter Kohlendioxid aufbewahren.
S7:	Behälter dicht geschlossen halten.
S8:	Behälter trocken halten.
S9:	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
S12:	Behälter nicht gasdicht verschließen.
S13:	Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermittel fernhalten.
S14:	Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
S14.1:	Von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säure und Alkalien fernhalten.
S14.2:	Von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen fernhalten.
S14.3:	Von Eisen fernhalten.
S14.4:	Von Wasser und Laugen fernhalten.
S14.5:	Von Säuren fernhalten.
S14.6:	Von Laugen fernhalten.
S14.7:	Von Metallen fernhalten.
S14.8:	Von oxidierenden und brennbaren Stoffen fernhalten.
S14.9:	Von brennbaren organischen Substanzen fernhalten.
S14.10:	Von Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren Materialien fernhalten.
S14.11:	Von brennbaren Stoffen fernhalten.
S15:	Vor Hitze schützen.
S16:	Von Zündquellen fernhalten- Nicht rauchen.
S17:	Von brennbaren Stoffen fernhalten.
S18:	Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.
S20:	Bei der Arbeit nicht essen und trinken.
S21:	Bei der Arbeit nicht rauchen.
S22:	Staub nicht einatmen.
S23:	Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (Bezeichnung ist vom Hersteller anzugeben).
S23.1:	Gas nicht einatmen.
S23.2:	Dampf nicht einatmen.
S23.3:	Aerosol nicht einatmen.
S23.4:	Rauch nicht einatmen.
S23.5:	Dampf/Aerosol nicht einatmen.
S24:	Berührung mit der Haut vermeiden.
S25:	Berührung mit den Augen vermeiden.
S26:	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser spülen und Arzt konsultieren.
S27:	Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
S28:	Bei Berührung mit der Haut sofort waschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben).
S28.1:	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.

- S28.2: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife.
- S28.3: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400.
- S28.4: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 300 und Ethanol (2:1) und anschließend mit viel Wasser und Seife.
- S28.5: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400.
- S28.6: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400 und anschließend Reinigung mit viel Wasser.
- S28.7: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und saurer Seife.
- S29: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- S30: Niemals Wasser hinzugießen.
- S33: Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.
- S35: Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
- S35.1: Abfälle und Behälter müssen durch Behandlung mit 2 % iger Natronlauge beseitigt werden.
- S36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
- S37: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe tragen.
- S38: Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät tragen.
- S39: Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S40: Fußboden und verunreinigte Geräte mit ... reinigen (Material vom Hersteller anzugeben).
- S40.1: Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit viel Wasser reinigen.
- S41: Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
- S42: Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen (Bezeichnung vom Hersteller anzugeben).
- S43: Zum Löschen ... verwenden (vom Hersteller anzugeben).
- S43.1: Zum Löschen Wasser verwenden.
- S43.2: Zum Löschen Wasser oder Pulverlöschmittel verwenden.
- S43.3: Zum Löschen Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
- S43.4: Zum Löschen Kohlendioxid, kein Wasser verwenden.
- S43.6: Zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden.
- S43.7: Zum Löschen Metallbrandpulver, kein Wasser verwenden.
- S43.8: Zum Löschen Sand, Kohlendioxid oder Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
- S45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
- S46: Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- S47: Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
- S48: Feucht halten mit ... (vom Hersteller anzugeben).
- S48.1: Feucht halten mit Wasser.
- S49: Nur im Originalbehälter aufbewahren.
- S50: Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben).
- S50.1: Nicht mischen mit Säuren.
- S50.2: Nicht mischen mit Laugen.
- S51: Nur in gut belüfteten Bereichen verwenden.
- S52: Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.
- S53: Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
- Nur für den berufsmäßigen Verwender -

- S56: Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
S57: Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.
S59: Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.
S60: Dieser Stoff und/oder sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
S61: Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
S62: Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.

Kombination der S-Sätze

- S1/2: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren.
S3/7: Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.
S3/9: Behälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
S3/9/14: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
S3/9/14.1: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.
S3/9/14.2: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetalloxidverbindungen aufbewahren.
S3/9/14.3: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
S3/9/14.4: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
S3/9/14.5: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
S3/9/14.6: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
S3/9/14.7: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
S3/9/14.8: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
S3/9/14/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
S3/9/14.1/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.
S3/9/14.2/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetalloxidverbindungen aufbewahren.
S3/9/14.3/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
S3/9/14.4/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
S3/9/14.5/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
S3/9/14.6/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
S3/9/14.7/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
S3/9/14.8/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.

- S7/8: Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
- S7/9: Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S7/47: Behälter dicht geschlossen halten und nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
- S20/21: Bei der Arbeit nicht essen, trinken und rauchen.
- S24/25: Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
- S29/56: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen und diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S36/37: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzhandschuhe tragen.
- S36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Gesichtsschutz/Schutzbrille tragen.
- S36/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S47/49: Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).

Anhang D

Veröffentlichungen und Vorträge

05/2003	Posterpräsentation	Elektrolumineszierende Halbleiternanokristalle als Lichtquelle für optoelektronische Bauteile; 102. Bunsentagung in Kiel, Deutschland
07/2003	Posterpräsentation	Opto-electronic application of semiconductor nanocrystals; Materials Chemistry (MC6): Frontiers and Interfaces der Royal Society of Chemistry (RSoC) an der University of Sheffield, Großbritannien
09/2003	Posterpräsentation	Opto-electronic application of semiconductor nanocrystals; 9th European Conference on Solid State Chemistry in Stuttgart, Deutschland
05/2004	Vortrag	Hybrid-LED mit elektrolumineszierenden Halbleiternanokristallen als Emissionsquelle; 103. Bunsentagung in Dresden, Deutschland
09/2004	Posterpräsentation	Opto-electronic application of semiconductor nanocrystals revisited; 4th Conference on Inorganic Materials in Antwerpen, Belgien

Anhang E

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Christoph Gimmler
Geburtsdatum: 5. April 1976
Geburtsort: Hamburg
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung:

07/2005	Promotion	Disputation und Verleihung der Doktorurkunde
01/2002 – 06/2005	Promotion	Promotion im Institut für Physikalische Chemie an der Universität Hamburg bei Herrn Prof. Dr. Weller mit dem Thema „Leuchtdioden aus Halbleiternanokristall/Polymer-Kompositmaterialien“
12/2001	Studium	Verleihung der Diplomurkunde
09/2000 – 02/2001	Praktikum	Praktikum bei der Firma Beiersdorf AG im Bereich Industrial Engineering und Anlagenentwicklung
08/1999 – 12/1999	Studium	Auslandssemester an der Luleå Tekniska Universitet (LTU) in Luleå/Schweden

10/1996 – 11/2001	Studium	Studium der Verfahrenstechnik an der Technischen Universität Hamburg (TUHH)
10/1995 – 09/1996 07/1996	Grundwehrdienst Schulausbildung	12monatiger Grundwehrdienst Verleihung des Zeugnisses der Allgemeinen Hochschulreife
07/1986 – 06/1995	Schulausbildung	Besuch des Gymnasiums Harksheider Straße, jetzt Heinrich-Heine-Gymnasium in Hamburg-Poppenbüttel
07/1982 – 06/1986	Schulausbildung	Besuch der Ludwig-Frahm-Grundschule in Hamburg-Poppenbüttel

Weiteres:

01/2002 – 06/2005	Sprechertätigkeit	Studentischer Vertreter in den Gremien des Graduierten Kollegs 611 der DFG
04/2002 – 06/2005		Mitglied der Bunsengesellschaft
01/2002 – 04/2005	Stipendium	Stipendiat und (ab 03/2004) assoziiertes Mitglied des Graduierten Kollegs 611 der DFG
11/2000 – 12/2001	Außeruniversitäres	Mitglied in der bonding Studenteninitiative e. V.
08/1999 – 12/1999	Stipendium	Finanzierung des Auslandssemester in Luleå/Schweden über ein Stipendium der Koch-Stiftung

Danke

Ich danke Herrn Professor Weller für die freundliche Aufnahme als Quereinsteiger in seinen Arbeitskreis und die Überlassung dieses interessanten, anwendungsnahen Themas. Ich möchte ihm außerdem für die Freiheiten während der Bearbeitung des Themas, die zahlreichen Diskussionen und Hilfestellungen und das gewährte Vertrauen danken.

Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für die lockere Atmosphäre und den geleisteten Hilfestellungen durch Rat und Tat innerhalb und außerhalb der Universität.

Mein besonderer Dank gilt Volker, für die Anleitung zur Impedanzspektroskopie, Sylvia und Andreas für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen, Herwig für die Geduld am Scheibchenspektrometer und die Exkursionen in die Weiten der Quantenchemie, Stephen für die Einarbeitung in die Elektrochemie, allen (ehemaligen) Mitgliedern des AK Wellers, die während meiner Zeit unter der Nummer -6341 erreichbar waren und für die entspannte Stimmung im Büro gesorgt haben.

Frau Pakula danke ich für die stets vorhandene Übersicht und Freundlichkeit und Kompetenz in allen Dingen, die auch nur im entferntesten mit Universität und Verwaltung zu tun haben.

Der feinmechanischen Werkstatt unter Leitung von Herrn Ruth danke ich für die unendliche Geduld beim Einreichen technischer Zeichnungen, Skizzen und für die Diskussionen von Ideen und zahlreichen Anregungen; insbesondere bei der Konstruktion der Transfereinheit.

Ich danke meinen Vier-Wochen-Praktikanten für die mehr oder minder kompetente Hilfe, die sie durch Durchführung kleiner Projekte innerhalb der vorliegenden Arbeit geleistet haben.

Anhang F

Erklärung

Hiermit versichere ich, Christoph Gimmler, geboren am 5. April 1976 in Hamburg, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig durchgeführt habe. Alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel sind von mir als solche gekennzeichnet worden.

Diese Arbeit ist zuvor weder in gleicher noch ähnlicher Form einem Prüfungsausschuss zur Erlangung des Doktorgrades vorgelegt worden.

Hamburg, den 20. Juli 2005

Christoph Gimmler