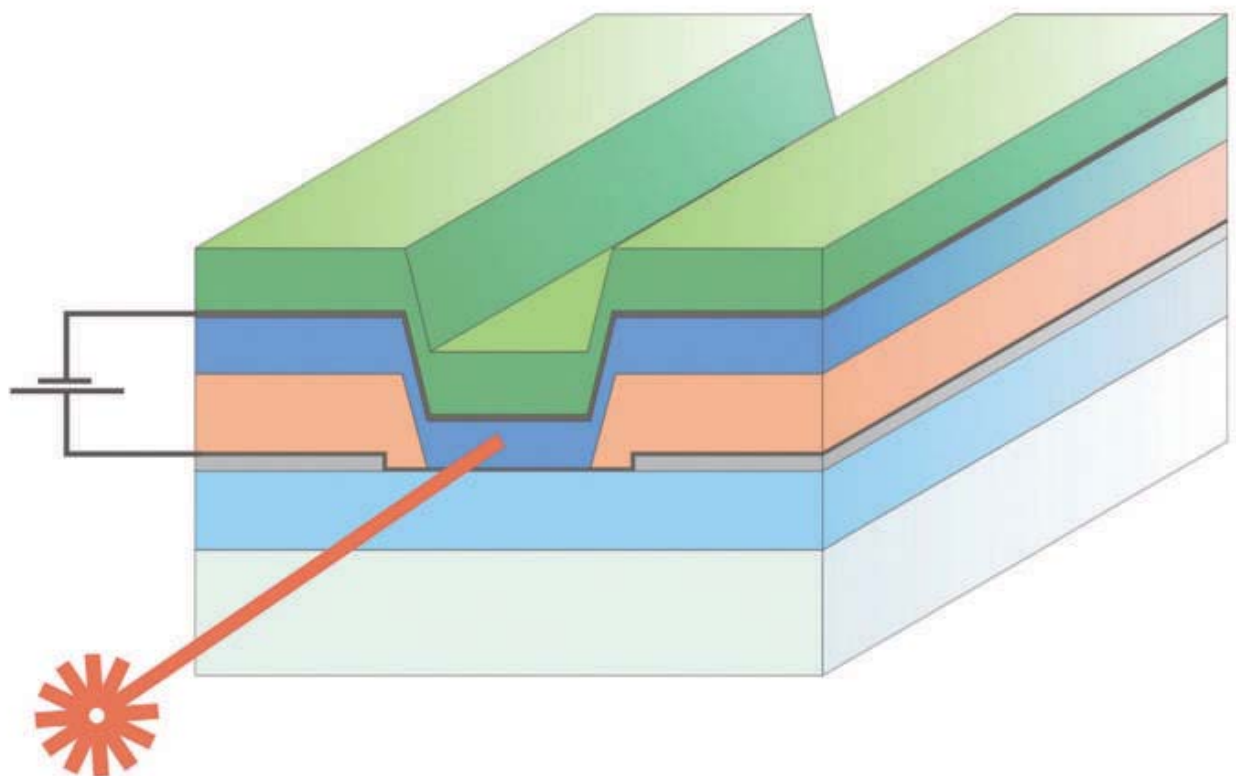


Materialien und Bauelementstrukturen für organische Laserdioden



Cuvillier Verlag Göttingen

Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Materialien und Bauelementstrukturen für organische Laserdioden

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

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

Dissertation

von Dipl.-Ing. Torsten Rabe
aus Quedlinburg

Eingereicht am: 06. November 2009

Mündliche Prüfung am: 15. März 2010

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

2010

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2010
Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2010

978-3-86955-462-4

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2010

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

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

1. Auflage 2010

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

978-3-86955-462-4

Vorwort

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Braunschweig, im August 2010

Torsten Rabe

** Für Moritz und Leira **

Inhaltsverzeichnis

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

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

B. Liste der verwendeten Materialien	153
C. Simulationsparameter	155

1. Einleitung

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

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

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

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

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

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

Elektrischer Betrieb organischer Halbleiterlaser

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

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

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

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

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

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

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

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

Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

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

Die vorliegende Arbeit gliedert sich dabei wie folgt:

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

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

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

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

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

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

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

Abschließend folgt in Kapitel 9 eine Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit.

2. Grundlagen

2.1. Photophysikalische Prozesse organischer Halbleiter

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

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

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