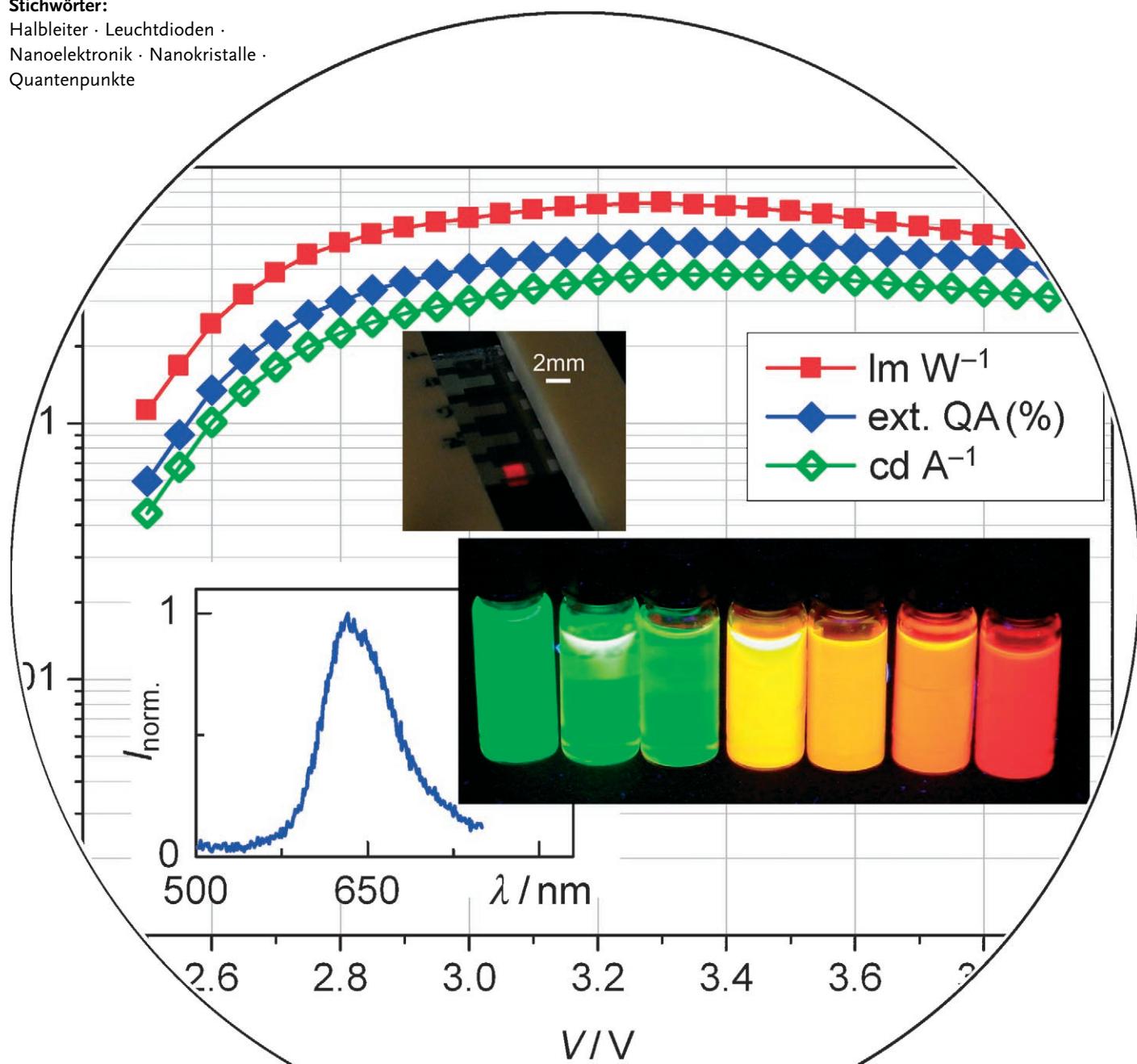


# Leuchtdioden mit Halbleiternanokristallen

Andrey L. Rogach, Nikolai Gaponik, John M. Lupton, Cristina Bertoni, Diego E. Gallardo, Steve Dunn, Nello Li Pira, Marzia Paderi, Piermario Repetto, Sergei G. Romanov, Colm O'Dwyer, Clivia M. Sotomayor Torres und Alexander Eychmüller\*

**Stichwörter:**

Halbleiter · Leuchtdioden · Nanoelektronik · Nanokristalle · Quantenpunkte



**Kolloidale Halbleiternanopartikel sind vielversprechende Lumineszenzphosphore für die Entwicklung einer neuen Generation von Elektrolumineszenzeinheiten. Bei Halbleiternanokristall-LEDs wurden im Laufe eines Jahrzehnts enorme Fortschritte erzielt: So ließ sich die externe Quantenausbeute um mehr als zwei Größenordnungen verbessern, und Funktionseinheiten mit hoch gesättigten Farbemissionen sind heute Standard. Wenngleich die Geräteeffizienz immer noch eine Größenordnung kleiner ist als bei rein organischen LEDs, haben die Nanokristall-LEDs eine ganze Reihe potenzieller Vorteile, z. B. spektralreine Emissionsfarben, was ein lohnender Forschungszweig für künftige Entwicklungen scheint. Weitere technische Verbesserungen von Nanokristall-LEDs zielen auf höhere Materialstabilitäten, eine gezielte Steuerung chemischer und physikalischer Vorgänge an den Grenzflächen und die Optimierung der Ladungsinjektion und des Ladungstransports ab.**

## 1. Einleitung

Die Vorteile der sich schnell entwickelnden Technologie organischer Leuchtdioden (OLEDs)<sup>[1]</sup> können mit den attraktiven Eigenschaften von Halbleiternanokristallen (NCs)<sup>[2]</sup> kombiniert werden. Die optischen Eigenschaften dieser Art Lumophore werden durch den Größenquantisierungseffekt<sup>[3]</sup> bestimmt, sodass ihre Emissionsfarbe (Abbildung 1) und die Elektronenaffinität nicht nur durch die Wahl des Materials, sondern auch durch die in der Synthese der Partikel einstellbare Größe kontrolliert werden können.

Ein typischer Halbleiternanokristall (oder auch kolloidaler Quantenpunkt) besteht aus einem anorganischen Kern, der ähnlich groß oder kleiner ist als der Bohrsche Exziton-durchmesser des entsprechenden makroskopischen Festkörpers, umgeben („passiviert“) von einer organischen Liganthenhülle. Aus Synthesen nach dem aktuellen Stand der Forschung, die entweder in organischen Lösungsmitteln<sup>[4]</sup> oder in Wasser<sup>[5]</sup> durchgeführt werden können, erhält man unterschiedliche II-VI-, III-V- und IV-VI-Nanokristalle mit variabler Größe und enger Größenverteilung, was zu einem schmalen Emissionsspektrum führt (25–35 nm Halbwerts-



**Abbildung 1.** Größenabhängige Photolumineszenz von in Wasser synthetisierten CdTe-Nanokristallen (Größenbereich 2–5 nm). Die kleinsten Partikel emittieren grün, die größten rot, und die Quantenausbeute beträgt bis zu 60%.

## Aus dem Inhalt

<b>1. Einleitung</b>	6639
<b>2. Aus organischen Lösungsmitteln hergestellte Nanokristall-LEDs</b>	6640
<b>3. Aus wässriger Lösung hergestellte Nanokristall-LEDs</b>	6644
<b>4. Diffusionsbedingter Abbaumechanismus in Halbleiternanokristall-LEDs</b>	6647
<b>5. Zusammenfassung</b>	6649

breite (FWHM) in Lösung), und wobei das Emissionsmaximum vom ultravioletten bis zum nahinfraroten<sup>[6]</sup> Bereich einstellbar ist. Interessierte Leser seien auf einige kürzlich erschienene<sup>[7–9]</sup> oder weiter zurückliegende Übersichtsartikel<sup>[10,11]</sup> über die Synthese von Halbleiternanokristallen verwiesen. Echte Oberflächenpassivierung führt zu verbesserter chemischer Stabilität und hohen Photolumineszenzausbeuten von > 50 % für so genannte Kern-Schale-Nanokristalle Typ I wie CdSe/ZnS,<sup>[12,13]</sup> wobei der Halbleiter mit der größeren Bandlücke (d. h. ZnS) epitaktisch um das Kernmaterial aufgewachsen ist und die Bandkanten des Kernmaterials innerhalb der Bandlücke des äußeren Materials liegen. Die vielfältige Oberflächenchemie von Nanopartikeln ermöglicht die einfache Verarbeitung aus unterschiedlichen Lösungsmitteln und die Einbettung der Nanopartikel in zahlreiche organische Medien.<sup>[14]</sup> Jedoch sind die Leitungseigenschaften der Nano-

[\*] Dr. N. Gaponik, Prof. A. Eychmüller  
Physikalische Chemie und Elektrochemie, Technische Universität Dresden  
Bergstraße 66b, 01062 Dresden (Deutschland)  
Fax: (+49) 351-463-37164  
E-Mail: alexander.eychmueller@chemie.tu-dresden.de

Dr. A. L. Rogach  
Lehrstuhl für Photonik und Optoelektronik, Department für Physik und CeNS, Ludwig-Maximilians-Universität München, Amalienstraße 54, 80799 München (Deutschland)

Dr. C. Berthoni, Dr. D. E. Gallardo, Dr. S. Dunn  
Nanotechnology Group, SIMS, Cranfield University Beds, MK43 0AL (Großbritannien)

Dr. N. Li Pira, Dr. M. Paderi, Dr. P. Repetto  
Nanomanufacturing—Technologies Division, Centro Ricerche Fiat Strada Torino 50, 10043 Orbassano (TO) (Italien)

Dr. S. G. Romanov, Dr. C. O'Dwyer, Prof. C. M. Sotomayor Torres  
Tyndall National Institute, University College Cork Lee Maltings, Cork (Irland)

Prof. J. M. Lupton  
Physics Department, University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112 (USA)

kristalle schlecht,<sup>[15–17]</sup> und wegen ihrer geringen Größe ist es schwierig, einen elektrischen Kontakt zu einzelnen Nanokristallen herzustellen.

Eine Kombination dieser Aspekte macht NCs zu attraktiven Materialien für die Herstellung hybrider Halbleiter-nanokristall-OLEDs mit vollständig gesättigter Emissionsfarbe. Dies ist für die Entwicklung von Vollfarbgrößflächen-flachbildschirmen von Wichtigkeit.

Dieser Aufsatz gibt eine Übersicht über LEDs auf der Basis von Halbleiternanopartikeln, die im sichtbaren Spektralbereich emittieren und typischerweise eine organische Komponente haben. Der Aufsatz ist in zwei Teile aufgeteilt, die die aus organischen und aus wässrigen Lösungsmitteln hergestellten Anordnungen beschreiben. Die organische Komponente der hybriden LEDs ist entweder (und hauptsächlich) ein konjugiertes Polymer wie Poly(*para*-Phenylenevinylen) (PPV), ein nichtkonjugiertes Polymer wie Polyvinylcarbazol (PVK) oder eine niedermolekulare Verbindung wie Aluminium-tris-8-hydroxychinolin (Alq<sub>3</sub>). Eine Übersicht über Nanokristall-LEDs, die im nahinfraroten Spektralbereich emittieren, wurde in einer früheren Publikation gegeben.<sup>[6]</sup> Darüber hinaus fassen wir einige aktuelle Fortschritte zusammen, die zu einem besseren Verständnis über den Einfluss der besonderen Morphologie von Nanopartikeln und Nanopartikel-Molekül-Mischfilmen auf die Leistungsfähigkeit von Dünnschichtgeräten führen. Dieser Aspekt ist von besonderer Bedeutung für LEDs, da dort hohe Felder an den Schichten und Elektroden anliegen und Elektrodenauflösungeffekte signifikant sein können. Dies führt zu einer überraschend hohen Beweglichkeit von Elementverunreinigungen in den vergleichsweise porösen Hybridschichten, ein Problem, das beim Entwurf von stabilen Nanopartikel-Hochleistungsemittern angegangen werden muss.

## 2. Aus organischen Lösungsmitteln hergestellte Nanokristall-LEDs

Die erste Veröffentlichung über hybride Nanokristall/Polymer-LEDs erschien 1994.<sup>[18]</sup> Alivisatos und Mitarbeiter beschrieben darin eine zweischichtige Anordnung, die aus einer dünnen Schicht von CdSe-Nanokristallen auf einem leitfähigen Träger und einer 100 nm dicken Schicht eines



Alexander Eychmüller studierte Physik an der Universität Göttingen, wo er 1987 bei Dr. K.-H. Grellmann und Prof. A. Weller am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie über Protonentransferreaktionen promovierte. Nach einem Postdoc-Aufenthalt an der UCLA bei Prof. M. A. El-Sayed (Metallcluster in der Gasphase) schloss er sich der Gruppe um Prof. A. Henglein am Hahn-Meitner-Institut in Berlin (Halbleiterquantenpunkte) an. Es folgte eine Forschungsstelle an der Universität Hamburg (photophysikalische Eigenschaften von Halbleiternanokristallen, Prof. H. Weller) mit der Habilitation 1999. Seit 2005 ist er Professor für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der TU Dresden.

löslichen PPV-Derivats bestand. Die Struktur wurde zwischen einem mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichteten Glas (Anode) und einer Mg/Ag-Elektrode (Kathode) eingebettet. Die Funktionseinheit, die aus einer lochleitenden PPV-Schicht nahe der ITO-Schicht bestand, wobei die Elektronen in eine Schicht aus Nanokristallen und die Löcher in eine Polymerschicht (bei Vorwärtsspannung) injiziert wurden, wies die Emissionscharakteristik der CdSe-Nanokristalle auf, bei einer Arbeitsspannung von nur 4 V. Das Elektrolumineszenzsignal war durch Änderung der Nanokristallgröße von Gelb bis Rot einstellbar. Die Strom-Spannungs-Verläufe wurden durch die Elektroneninjektion am Mg/CdSe-Nanokristallübergang bestimmt, was den stromlimitierenden Vorgang darstellte. Die Rekombinationszone lag höchstwahrscheinlich innerhalb der CdSe-Nanokristallschicht in der Nähe des CdSe/PPV-Übergangs. Bei höheren Spannungen überwog die grüne Emission der PPV-Schicht, was zu einer spannungsabhängigen Farbe dieser Funktionseinheit führte (Abbildung 2).

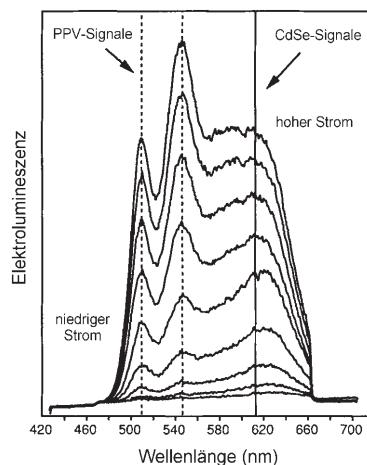


Abbildung 2. Spannungsabhängige Farbe einer CdSe-Nanokristall/PPV-Funktionseinheit. Wiedergabe nach Lit. [18], Copyright 1994, mit Genehmigung der Nature Publishing Group.

Eine darauf folgende Veröffentlichung von zwei Arbeitsgruppen am Massachusetts Institute of Technology (MIT)<sup>[19]</sup> beschrieb eine Einschichtanordnung, wobei die CdSe-Nanokristalle homogen innerhalb einer Polymerschicht (70–120 nm dick) aus PVK als lochleitender Komponente verteilt waren, die zusätzlich ein Oxadiazolderivat (2-(4-Biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol; Butyl-PBD) als elektronentransportierende Molekülspezies enthielt. Die resultierende Volumenerfüllung der CdSe-Nanokristalle, die in einen Film zwischen ITO- und Al-Elektroden eingebettet waren, lag bei 5–10 % und somit unterhalb des Schwellenwerts für den Ladungstransport zwischen den Nanokristallen. Die Photolumineszenz- und Elektroluminesenzspektren der Anordnungen waren ziemlich schmal (< 40 nm FWHM) und fast identisch, und das Emissionsmaximum war durch Variieren der Nanokristallgröße von 530 bis 650 nm einstellbar. Die Strom-Spannungs-Verläufe waren beinahe inversionsymmetrisch, und die Elektrolumineszenz in Sperrrichtung zeigte keine Änderung der Form der Spektrallinien im Ver-

gleich zu der in Durchlassrichtung, was darauf hindeutete, dass die Nanopartikel nicht direkt am Ladungsträgertransport beteiligt waren. Sowohl Elektron- als auch Lochinjektion mittels Tunneln durch die organischen Liganden wurde als Anregungsmechanismus der Nanokristalle betrachtet, ebenso wie Förster-Energi transfer aus Anregungen, die im organischen Material entstanden.

Die externen Quantenausbeuten dieser ersten, nicht optimierten Funktionseinheiten waren mit 0.001–0.01 %<sup>[18]</sup> und 0.0005 %<sup>[19]</sup> gering. Die Studien zeigten aber die prinzipielle Möglichkeit auf, eine spektralreine Elektrolumineszenz von Halbleiternanopartikeln in hybriden Anordnungen zu erzeugen. Die Elektrolumineszenz ist steuerbar, indem die physikalische Größe der Nanokristalle geändert wird, ohne dass es notwendig wäre, die chemischen Eigenschaften des Materials zu ändern, wie es bei organischen Chromophoren oftmals der Fall ist. Nachfolgende Veröffentlichungen derselben Arbeitsgruppen berichteten über zweilagige Anordnungen aus Kern-Schale-Nanokristallen.<sup>[20,21]</sup> Die in Lit. [20] beschriebenen Anordnungen, die aus einer durch Schleuderbeschichtung erzeugten PPV-Schicht auf einem ITO-Träger und einer ebenfalls durch Schleuderbeschichtung erzeugten Schicht von Kern-Schale-CdSe/CdS-Nanokristallen an einer Mg/Ag-Elektrode bestanden, zeigten deutlich bessere Charakteristika als ausschließlich auf CdSe-Kernen basierenden Anordnungen. Die Quantenausbeute war um den Faktor 20 und die Lebensdauer um den Faktor 100 erhöht. Die Emission dieser Funktionseinheiten konnte von Grün bis Rot eingestellt werden, mit externen Quantenausbeuten von bis zu 0.22 % bei Helligkeiten von  $600 \text{ cd m}^{-2}$  und Stromdichten von  $1 \text{ A cm}^{-2}$ , mit Arbeitsspannungen von 4 V und Lebensdauern von mehreren hundert Stunden. Ähnliche Charakteristika zeigte die in Lit. [21] beschriebene Zweischichtanordnung, bestehend aus reinen CdSe- oder Kern-Schale-CdSe/ZnS-Nanokristallen, die durch Schleuderbeschichtung aus Toluollösung auf eine PPV-Schicht aufgetragen wurden. Die PPV-Schicht wiederum war aus wässriger Lösung durch schichtweise Abscheidung (Layer-by-Layer-Technik) zusammen mit Polymethacrylsäure (PMA) aufgebaut worden. Der PPV/PMA-Film diente als lochleitende Schicht und verminderte den Elektronenfluss, dabei entfernte sich die Elektron-Loch-Rekombinationszone von der Anode. Der Nanokristallfilm war die Elektronentransportschicht und fungierte auch als Exzitonrekombinationszone. Abbildung 3 zeigt Größenabhängige Elektrolumineszenzspektren dieser Anordnungen aus reinen CdSe-Nanokristallen. Das Diagramm belegt, dass eine Farbeinstellung über einen Bereich von 80 nm möglich ist. Offenbar gibt es immer noch einen beträchtlichen Anteil an PPV-Emission, was in der Tatsache begründet liegt, dass auch in der PPV-Schicht direkte Rekombination stattfinden kann.

Weitere Beispiele von im Sichtbaren emittierenden hybriden Nanokristall/Polymer-LEDs umfassen: Einzelschichtanordnungen bestehend aus ZnS-Nanokristallen, die in situ in einer PMA-Polystyrol(PS)-Matrix hergestellt wurden, die mit Tetraphenylbenzidin als lochleitendem Material dotiert war,<sup>[22]</sup> mehrschichtige LEDs bestehend aus mangandotiertem ZnS<sup>[23]</sup> oder isolierten, mit unterschiedlichen organischen Liganden bedeckten CdSe/ZnS-Nanokristallen;<sup>[24]</sup> CdSe/

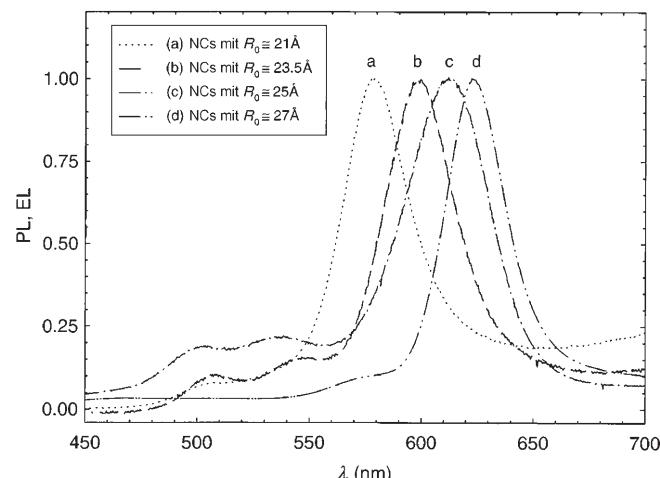


Abbildung 3. Größenabhängige Farbe einer CdSe-Nanokristall/PPV-Anordnung. PL: Photolumineszenz, EL: Elektrolumineszenz. Wiedergabe nach Lit. [21], Copyright 1998, mit Genehmigung des American Institute of Physics.

ZnS-LEDs, bei denen Nanokristallschichten verschiedener Dicken auf einem mit PEDOT:PSS beschichteten ITO-Substrat aufgetragen und anschließend verschiedene Metallelektroden (Ba, Al oder Au) aufgebracht wurden.<sup>[25]</sup> Letztere Konfiguration wurde von derselben Arbeitsgruppe noch verbessert, indem eine lochleitende Schicht aus PVK und eine elektronenleitende Schicht aus 1,3,4-Tris-2-N-phenylbenzimidazolbenzol (TPBI) verwendet wurden. Elongierte CdSe/CdS-Nanokristalle (Nanostäbchen) wurden zwischen diesen Schichten orientiert eingebettet, was zu LEDs führte, die polarisiertes Licht emittierten.<sup>[26]</sup> Vollständig anorganische vielfarbenemittierende Dioden aus Mono- und Doppelschichten von CdSe/ZnS-Nanokristallen wurden realisiert, die in einen p-n-Übergang eingebaut waren, der aus GaN-Ladungsinjektionsschichten durch energetisch neutrale Atomstrahlolithographie gebildet wurde.<sup>[27]</sup> Es wurde nachgewiesen, dass ein strahlungloser Energietransfer von elektrisch gesteuerten InGaN/GaN-Quantengräben zu Halbleiternanokristallen stattfindet, der eine effiziente Farbkonversion bewirkt.<sup>[28]</sup> Die allerneueste Entwicklung bei hybriden Nanokristall/Polymer-Multischicht-LED-Konfigurationen sind Monoschichten kolloidaler CdSe/CdS-Nanokristalle, die durch Schleuderbeschichtung auf thermisch polymerisierte, lösungsmittelbeständige Lochtransportschichten aufgebracht werden, wobei die Verwendung multipler organischer „Spin-on“-Schichten die externe Quantenausbeute der LEDs auf 0.8 % bei einer Helligkeit von  $100 \text{ cd m}^{-2}$  verbessert.<sup>[29]</sup>

Thermisches Ausheizen der Nanokristallschicht in situ verbesserte die Filmmorphologie, was zu einer besseren elektrischen Injektion aus den organischen Schichten in die Nanokristalle und zu einer drei- bis vierfachen Verbesserung der Geräteeffizienz führte, wobei die Emission ausschließlich von den Nanokristallen herrührte.<sup>[30]</sup> Das Problem der Langzeitstabilität von hell emittierenden Nanokristall-LEDs, die in reinen und gesättigten Spektralfarben emittieren, wurde in Lit. [31] angegangen. Hybride Dreischicht-Nanokristall/OLED-Konfigurationen mit einer einzelnen Mono-

schicht aus CdSe/ZnS-Nanokristallen zwischen zwei organischen dünnen Filmen wurden von zwei Arbeitsgruppen am MIT vorgestellt.<sup>[32,33]</sup> In diesen Anordnungen wurde die Lumineszenzfunktion der Nanopartikel von ihrer Ladungsleitung isoliert, sodass die organischen Schichten die Ladungsträger in die Nähe der Nanokristallmonoschicht, von der die schmalbandige Elektrolumineszenz herrührte, transportierten. Dies weicht von den meisten vorhergehenden Konzepten ab, in denen die Nanokristalle in duality Funktion sowohl für den Elektronentransport als auch für die Emission zuständig sind. Ein eleganter Phasenseparationsansatz beruhte auf der Selbstsegregation der mit Trioctylphosphinoxid (TOPO) bedeckten Nanokristalle von den aromatischen Molekülen des Lochtransportmaterials *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin (TPD). Schleuderabscheidung dieser Mischung in Chloroform auf ITO-Substrate führte zur Bildung einer vollständigen Nanokristallmonoschicht auf einem 35 nm dicken TPD-Film. Die endgültige Anordnung wurde durch thermisches Aufdampfen einer 10 nm dicken Schicht aus 3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-*tert*-butylphenyl-1,2,4-triazol (TAZ) und anschließendes Auftragen einer 40 nm dicken Schicht aus Alq<sub>3</sub> und einer Mg/Ag-Elektrode hergestellt. Die Funktion von TAZ war, die Löcher zu blockieren und die Exzitonen einzusperren, was zu einer schmäleren Emissionsbandbreite mit geringeren Elektrolumineszenzbeiträgen aus dem TPD und dem Alq<sub>3</sub> im Vergleich zu ähnlichen Funktionseinheiten ohne TAZ-Schicht führte (Abbildung 4). Die externe Quantenausbeute der Anordnung ohne TAZ war etwa 50% höher als in Gegenwart von TAZ und erreichte 0.4% für einen weiten Bereich von Helligkeitswerten. Bei 125 mA cm<sup>-2</sup> betrug die Helligkeit der Dreierschicht 2000 cd m<sup>-2</sup> (d. h. 1.6 cd A<sup>-1</sup>), was eine 25fache Verbesserung gegenüber den bis dahin besten Nanokristall-LEDs bedeutete.<sup>[20]</sup>

Obwohl diese Funktionseinheiten eine viel kürzere Ansprechzeit hatten als vorhergehende Systeme, sind weitere Studien notwendig, um festzustellen, ob die außergewöhnlich hohen Schaltgeschwindigkeiten, die in vollständig organischen LEDs beobachtet werden, auch bei Hybridstruktur anordnungen erreicht werden können. Hohe Schaltgeschwin-

digkeiten wären interessant, um Wellenlängenmultiplexverfahren (WDM) in optische Kommunikationssysteme zu implementieren. Hier sind Plastik-basierte LEDs besonders interessant, wegen der Möglichkeit, Emitter und Detektor direkt in die gekrümmte Oberfläche eines optischen Glasfaserkabels einzubauen. Die schmale Emissionsbandbreite der Nanokristalle macht die für WDM notwendige Farbselektivität möglich. In Lit. [33] haben zusätzliche Studien an Anordnungen aus CdSe-Nanopartikeln mit ZnS-Schalen variabler Dicke gezeigt, dass der Elektrolumineszenzprozess hauptsächlich vom Förster-Energietransfer von Exzitonen aus organischen Materialien auf die Nanokristalle und weniger von einer direkten Ladungsinjektionen in die Nanokristalle bestimmt wird. Für die CdSe/ZnS-Funktionseinheiten mit erhöhter Schalendicke des ZnS wurden externe Quantenausbeuten von 1.1% erreicht.

Ein letzter interessanter Punkt an der Monolagenstruktur ist die Möglichkeit, sehr hohe Anregungsdichten an genau definierten Positionen zu generieren. Dies könnte sich als brauchbar erweisen, um das lange angestrebte Ziel von elektrisch gepumptem „Lasing“ in einem organischen Halbleiter zu erreichen. Weiterhin wurden farbgesättigte, grün emittierende LEDs, die nach demselben Konzept aufgebaut waren, mit legierten Kern-Schale-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>/Cd<sub>y</sub>Zn<sub>1-y</sub>-NCs als aktiver Monolage hergestellt.<sup>[34]</sup> Diesen erfolgreichen Entwicklungen folgend wurde von dreilagigen hybriden NC/Polymer-Anordnungen berichtet, die aus einem wenige Monoschichten dicken CdSe/ZnS-Nanokristallfilm, eingebettet zwischen zwei Filmen aus PVK und Butyl-PBD, bestanden.<sup>[35]</sup> Die Schichten wurden jeweils durch Schleuderbeschichtung aus unterschiedlichen Lösungsmitteln (aus organischen und aus Wasser) abgeschieden. Die Anordnungen zeigten eine zwanzigfach höhere externe Quantenausbeute (0.2%) und weniger als die halbe Durchbruchspannung als eine Monolagenanordnung basierend auf der PVK/NC/PBD-Mischung. Diese Verbesserungen durch den Wechsel von einer Mischung zu einer Dreilagenstruktur wurden einer ausgewogeneren Ladungsträgerleitung und einer verstärkten Rekombination in der Nanokristallschicht zugeschrieben.

Neben den Nanopartikel-LEDs mit monochromatischer Emission haben auch weißlichtemittierende Anordnungen viel Interesse auf sich gezogen.<sup>[36]</sup> Potenzielle Anwendungen finden sich für großflächige Anzeigemodule und in der Beleuchtungsindustrie. Um Weißlichtemission zu erhalten, müssen die drei Primärfarben oder zwei komplementäre Farben kombiniert werden. Weißlicht emittierende hybride organisch/anorganische Anordnungen wurden hergestellt, indem stabile rot emittierende CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle, die mit TOPO als organische Ligand umgeben waren, verwendet wurden. Die aktive Struktur der Anordnung besteht aus einem Wirt-Gast-System mit dem blau emittierenden Polymer Poly[(9,9-Dihexyloxyfluoren-2,7-diyl)-*alt*-*co*-(2-methoxy-5-[2-ethylhexyloxy]phenyl-1,4-diyl)] (PFH-MEH), das mit rot emittierenden Nanokristallen und einem grün emittierenden Metallchelatkomplex

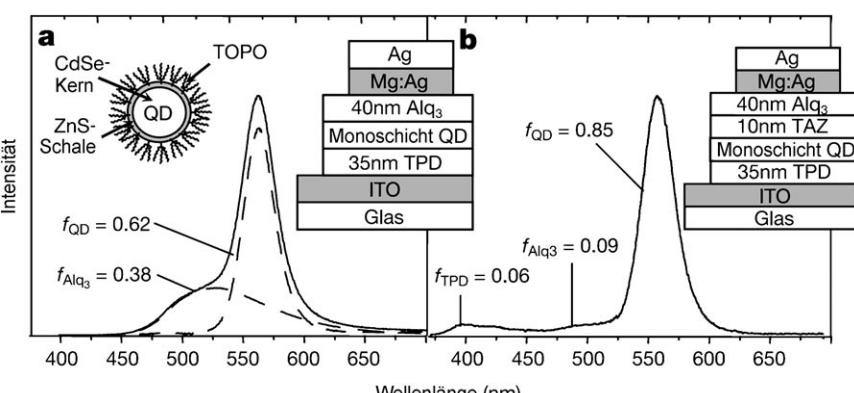


Abbildung 4. Elektrolumineszenzspektrum und schematische Strukturen von zwei Arten von dreilagigen hybriden Nanokristall-OLEDs (mit und ohne TAZ-Schicht). Wiedergabe nach Lit. [32], Copyright 2002, mit Genehmigung der Nature Publishing Group.

Alq<sub>3</sub> dotiert wurde und das verbesserte Elektroneninjektions- und Elektronentransfereigenschaften zeigt.<sup>[37]</sup> Eine ziemlich reinweiße OLED mit den CIE-Koordinaten (0,3, 0,33) (CIE steht für Commission Internationale de l'Eclairage) wurde durch genaue Kontrolle des Förster-Energie- und Ladungsübertragungsmechanismus zwischen den unterschiedlichen Anordnungen hergestellt. Es wurde von maximalen externen Quantenausbeuten von bis zu 0,24 % bei  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  und 11 V an Luft berichtet, was verdeutlicht, dass hybride LEDs ein vielversprechendes System für stabilere und effizientere lichtemittierende Bauelemente für Beleuchtungsanwendungen sein können.

In einer weiteren neuen Publikation<sup>[38]</sup> wurden LEDs mit einer breiten spektralen Emission hergestellt, welche durch Elektrolumineszenz einer gemischten Monoschicht aus rot, grün und blau emittierenden Nanokristallen in einer hybriden organisch-anorganischen Struktur generiert wurde. Unabhängige Prozesse in den organischen Ladungsträgertransportschichten und in der lumineszierenden Nanokristallschicht ermöglichen eine präzise Einstellung des Emissionspektrums, ohne die Struktur des Bauelements zu verändern, einfach indem die Mischungsverhältnisse der verschiedenfarbigen Nanokristalle in der aktiven Schicht geändert werden. Dies resultierte in weißen Nanokristall-LEDs, die externe Quantenausbeuten von 0,36 % aufwiesen und bei den CIE-Koordinaten (0,35, 0,41) emittierten.

In einer neueren Publikation haben wir gezeigt, dass oberflächenpassivierte Nanopartikel wie CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanopartikel verwendet werden können, um weißlichemittierende LEDs herzustellen, indem die grünen bis roten Emissionen der Nanokristalle mit der blauen Emission organischer Moleküle kombiniert werden.<sup>[39]</sup> Als blaugrün emittierendes organisches Material wurde 2,7-Bis[2-(4-phenylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazol-5-yl]-9,9-dihexylfluoren (BADF) wegen seiner relativ geringen Einschaltspannung für die Elektrolumineszenz und seiner hohen Photolumineszenzquantenausbeute von 86 % gewählt.<sup>[40]</sup> Zwei OLED-Architekturen A und B (Abbildung 5) wurden untersucht. In Anordnung A wurde durch Schleuderbeschichtung eine Lochinjektionsschicht, die aus mit Polystyrolsulfonsäure dotiertem Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT:PSS) bestand, auf ITO aufgebracht, bevor die organischen Materialien abgeschieden wurden. Die Mischlösung wurde ebenfalls durch Schleuderbeschichtung aufgetragen, um 100 nm dicke

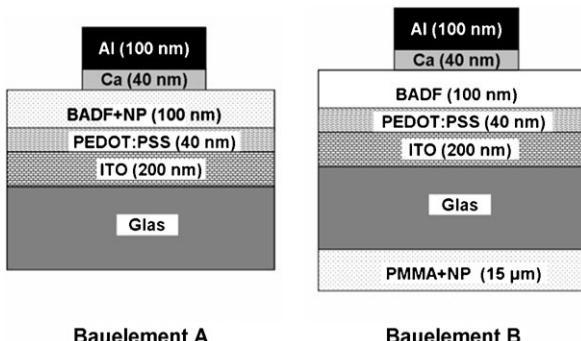


Abbildung 5. Schematischer Aufbau der OLEDs. Wiedergabe nach Lit. [39] mit Genehmigung.

Filme herzustellen. Runde Aufsatzelektroden mit 2 mm Durchmesser aus Calcium (40 nm) und Aluminium (100 nm) wurden dann nacheinander thermisch bei einem Druck von etwa  $10^{-6} \text{ mbar}$  aufgedampft. Im Falle des Aufbaus B wurde eine Farbumwandlungsschicht auf der unbeschichteten (non-ITO) Seite des Substrats gebildet. Poly(methylmethacrylat) (PMMA) wurde zur Nanokristalllösung (33 g L<sup>-1</sup>) gegeben. Die resultierende Mischung wurde tropfenweise auf die Glasoberfläche gebracht und in einer mit Chloroformdampf gesättigten Atmosphäre getrocknet (um die Verdampfung des Lösungsmittels zu verzögern). Die Flächendichte der Lösung in einer 15 μm dicken Schicht betrug 50 μL cm<sup>-2</sup>. Nachdem diese Schicht vollständig getrocknet war, wurde die ITO-Seite des Substrats durch Abreiben mit einem mit Aceton getränkten Wattebausch gereinigt. PESDOT:PSS wurde anschließend durch Schleuderbeschichtung aufgetragen, und die Herstellungsmethode für Anordnung A wurde wiederholt, mit dem Unterschied, dass BADF anstatt BADF:Nanopartikel-Blends genutzt wurden.

Abbildung 6 zeigt die Elektrolumineszenz von Anordnung A (ITO/PEDOT:PSS/BADF:Nanopartikel-Blend/Ca/Al). Das Spektrum des reinen BADF-Aufbaus ist zum Ver-

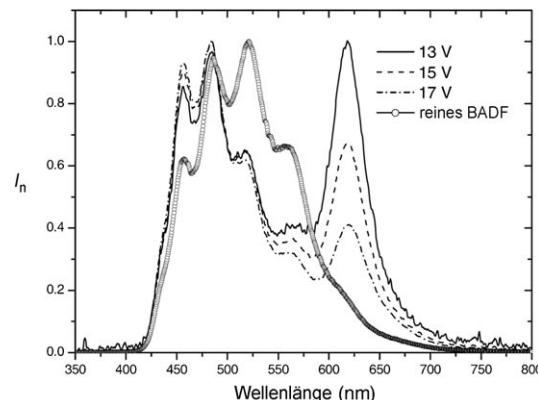


Abbildung 6. EL-Spektren des Aufbaus unter Verwendung von BADF mit CdSe/ZnS-Nanopartikeln. Die EL einer reinen BADF-OLED ist zum Vergleich eingezeichnet.  $I_n$ : normierte Intensität. Wiedergabe nach Lit. [39] mit Genehmigung.

gleich ebenfalls eingezeichnet. Die rote Emission der CdSe/ZnS-Nanopartikel ist klar ersichtlich, ebenso die blau-grüne Emission des BADF. Die Elektrolumineszenz des reinen BADF-Aufbaus zeigte ein Schwingungsspektrum mit den Maxima 459, 487, 521 und 557 nm. Im BADF-Nanopartikel-System erfüllt die Überlappung des Emissionsspektrums des BADF mit dem Absorptionsspektrum des CdSe:ZnS die Bedingung für den Förster-Energietransfer, sodass die Nanopartikel durch den Ladungs- und den Energietransfer des organischen Farbstoffs angeregt werden können. Ein interessantes Charakteristikum in Abbildung 6 ist die geringere grüne Emission (Elektrolumineszenzmaxima bei 512 und 557 nm) und stärkere blaue Emission (459 nm) der Mischschicht im Vergleich zur reinen BADF-OLED. Die grüne Emission stammt von oxidativen Keto-Defekten, die in elektrolumineszierenden Aufbauten grundsätzlich durch Elektroneneinfang besetzt sind und Fluorenone bilden. Die

Nanokristalle fungieren als niederenergetische Elektronen-fallen. Dies verringert die grüne Emission aufgrund der Re-kombination an den Fluorenonen, was die Farbreinheit ver-stärkt.

Abbildung 7 oben zeigt die CIE-1931-Farbkoordinaten der BADF-Nanopartikelmischanordnung, deren Elektrolu-mineszenzspektrum in Abbildung 6 gezeigt wurde. Die Farbkoordinaten verschieben sich mit zunehmender Span-nung zum blauen Bereich und die rote Emission wird, wie in Abbildung 6 zu sehen, vermindert. Die CIE-Farbkoordinaten sind (0.340, 0.321), (0.299, 0.308) und (0.260, 0.291) bei 13, 15 bzw. 17 V. Die Mischschicht-OLED erreichte eine gute weiße Emission. Allerdings ist die Effizienz um mehr als eine Größenordnung geringer als beim reinen BADF-Aufbau. Das bedeutet, dass mehr als 90 % der Emissionsfähigkeit der blau-grünen Emitter effektiv fehlen. Ein weiteres Problem ist die Veränderung der relativen Emissionsintensität der Nanopar-

tikel durch die angelegte Spannung, da sich die Emissions-farbe mit der Intensität ändert. Eine mögliche Lösung wäre, die organischen Halbleiter von den Nanopartikeln zu trennen, wie es in Anordnung B (NC/Glas/Anode/organisches Material/Kathode; Abbildung 5) durch die Nanokristall-schicht auf der Rückseite des Substrats verwirklicht wurde. Die CIE-Farbkoordinaten des Aufbaus B sind (0.335, 0.465), (0.315, 0.447) und (0.307, 0.438) bei 4, 5 bzw. 6 V (Abbil-dung 7, unten). Die Reinheit der weißen Emission ist dürftig mit einer Farbe nahe der gelb-grünen Grenze zum Weißen. Dies ist auf die relativ schwache Emission der Nanopartikel zurückzuführen. Die maximale externe Quantenausbeute der BADF-Anordnung mit Farbumwandlungsschicht betrug 0.41 % bei  $8.6 \text{ mA cm}^{-2}$ , wobei die reine BADF-Anordnung 0.25 % bei  $32 \text{ mA cm}^{-2}$  aufwies. Die Strom- und Leistungs-ausbeuten bei Aufbau B betragen jeweils  $0.51 \text{ lm W}^{-1}$  und  $0.96 \text{ cd A}^{-1}$  (bei 5.9 V und  $100 \text{ cd m}^{-2}$ ), verglichen mit den Werten von  $0.35 \text{ lm W}^{-1}$  und  $0.7 \text{ cd A}^{-1}$  (bei 6.3 V und  $100 \text{ cd m}^{-2}$ ) der reinen BADF-OLED.

Die Effizienzsteigerung bei Anordnung B ist verblüffend. Dennoch sind wir überzeugt, dass es sich um einen realen Effekt handelt und nicht um das Ergebnis einer Schwankung von Anordnung zu Anordnung. Tatsächlich wurde von Duggal und Mitarbeitern ein ähnliches Phänomen beobach-tet, wenn eine Farbumwandlungsschicht, bestehend aus organischen Farbstoffen und Phosphorpartikeln, auf der ande-rem Seite des Substrats aufgetragen wurde.<sup>[42]</sup> Generell ist eine Modifizierung der Rückseite des Substrats (z.B. durch Ver-wendung einer Linsenschicht) nötig, um eine Effizienzstei-gerung zu erreichen (die Brechungsindizes von Glas und PMMA sind sehr ähnlich). Duggal et al. erklärten den Effekt durch Lichtstreuung an den Phosphorpartikeln. Es ist mög-lich, dass dieser Prozess auch bei unserer PMMA:Nanokris-tallmischung beobachtet wird. Allerdings stammt die Streuung vermutlich von Agglomeraten der Nanopartikel, da die verwendeten Partikel wesentlich kleiner sind als die Wellen-länge des emittierten Lichts.

In Tabelle 1 fassen wir die wichtigsten der in der Literatur diskutierten Beispiele von nanokristallbasierten LED-An-ordnungen zusammen.

### 3. Aus wässriger Lösung hergestellte Nanokristall-LEDs

Eine weitere interessante Sorte von Nanokristallen sind solche, die in wässriger Lösung synthetisiert werden. Derzeit ermöglichen derartige Synthesen die Herstellung von effizi-ent emittierenden Partikeln (PL-QE 30–60 %) wie ZnSe-Nanokristallen (ultravioletter bis blauer Spektralbereich),<sup>[43]</sup> CdTe-Nanokristallen (sichtbarer Spektralbereich),<sup>[5,44,45]</sup> CdHgTe- und HgTe-Nanokristallen (nahinfraroter Spektral-bereich).<sup>[46]</sup> Wasserlösliche CdTe-Nanokristalle wurden in vorab gebildete Filme aus elektrochemisch polymerisiertem Polyanilin eingebettet,<sup>[47]</sup> und Polypyrrol wurde aus wässriger Lösung elektrochemisch in die Poren von durch Drop-casting erzeugten CdTe-Nanokristallfilmen abgeschieden.<sup>[48]</sup> Beide Anordnungsgeometrien ergeben bei Spannungen von 2.5–3 V eine Emission im sichtbaren Spektralbereich. Nanokristalle,

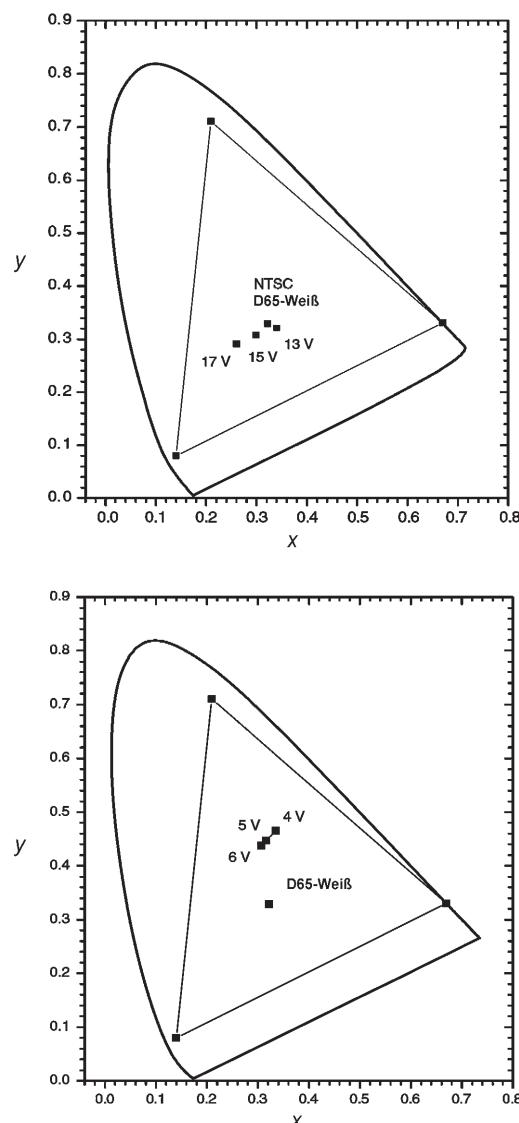


Abbildung 7. Oben: CIE-Farbkoordinaten der Anordnung A bei ver-schiedenen angelegten Spannungen. Die Koordinate des NTSCD65-Weiß wurde zum Vergleich eingefügt. Unten: Gleiche Auftragung für Anordnung B. Wiedergabe nach Lit. [39] mit Genehmigung.

Tabelle 1: Zusammenfassung von Nanokristall-LED-Anordnungen.

LED-Aufbau	externe Quantenausbeute	Nanokristallmaterialien, Emissionswellenlänge	Lit.
alternierende LbL-abgeschiedene Lagen von Nanokristallen und Polymeren	0.1–0.5 %	CdTe, 540–660 nm	[55, 57]
einzelne Mischlage aus Nanokristallen und Polymer	0.0005 %	CdSe, 530–650 nm	[19]
Zweilagenanordnungen aus getrennten dünnen Filmen der Nanokristalle und der organischen Materialien	0.22 % 0.8 %	CdSe/CdS, CdSe/ZnS, 530–650 nm	[20, 21] [29]
Dreilagenanordnungen mit einer Nanokristallschicht zwischen zwei organischen Schichten	0.2–1.1 %	CdSe/ZnS, 530–650 nm	[32, 33, 35]
einzelne Mischlage aus Nanokristallen und Polymer	0.24 %	CdSe/ZnS, weißes Licht	[37]
Zweilagenanordnung aus getrennten dünnen Filmen der Nanokristalle und der organischen Materialien	0.41 %	CdSe/ZnS, weißes Licht	[39]

die nach der wässrigen Methode synthetisiert wurden, können bei bestimmten pH-Werten aufgrund der funktionellen Gruppen des Liganden (typischerweise  $-\text{COOH}$  oder  $-\text{NH}_2$  im Falle von Thiosäuren oder Thioaminen) geladen vorliegen. Dies ermöglicht die Verarbeitung der Nanopartikel durch LbL-Abscheidung. Diese Technik, die auf der Adsorption von gegensätzlich geladenen Teilchen beruht, wurde ursprünglich für positiv und negativ geladene isolierende<sup>[49]</sup> oder leitende<sup>[50]</sup> Polyelektrolytpaare entwickelt und wurde später auf die Anlagerung von polymerverkapselten Nanokristallen ausgeweitet.<sup>[51]</sup> Die Methode ist weit verbreitet und erzeugt nahezu unabhängig vom Substrat oder den benutzten Nanokristallmaterialien großflächige, qualitativ hochwertige homogene Filme, in Kombination mit nanoskaliger Kontrolle der Schichtdicke und -beschaffenheit.

Die Erzeugung der ersten hybriden Nanokristall-LED durch die LbL-Methode wurde in Lit. [52] beschrieben. Die Funktionseinheit wurde aus 20 alternierenden Doppelschichten der PPV-Vorstufe (prä-PPV) und mit Thiomilchsäure stabilisierten CdSe-Nanokristallen hergestellt. Die Anordnung emittiert weißes Licht, das hauptsächlich durch Rekombination an den Nanopartikelhaftstellen herrührt. Sie hat eine Einschaltspannung von 3.5–5 V und eine externe Quantenausbeute von 0.0015 %. Die nachfolgende Veröffentlichung derselben Arbeitsgruppe<sup>[53]</sup> verglich CdSe-NC-Einzelschichtanordnungen, in denen leitende (PPV) oder nichtleitende Polymere (Polyallylaminhydrochlorid (PAH)) verwendet wurden, und demonstrierte die Möglichkeit des Aufbaus vertikal strukturierter doppeltgeschichteter CdSe-Nanokristall/PAH-PPV/PAH-LEDs. Je nach Polarität des angelegten Feldes und der effektiven Position der Rekombinationszone wurde die Emission dieser Anordnungen entweder vom vorzugsweise lochleitenden PPV oder von den vorzugsweise elektronenleitenden CdSe-Nanokristallen dominiert. Es wurde herausgefunden, dass die Lebensdauer der PPV-Emission in den Doppelschichtanordnungen beachtlich verlängert wurde, was möglicherweise durch den Verbrauch von spurenweise vorliegendem Sauerstoff durch die CdSe-Nanokristalle zustande kam. CdSe ist in der Lage, Sauerstoff an freien Valenzen auf seiner Oberfläche zu binden, was sich in zweierlei Hinsicht als günstig erweist: Erstens können

Nanokristalle helfen, den im Betrieb schädlichen Sauerstoffgehalt zu senken, zweitens kann molekularer Sauerstoff nach einem unerwünschten photochemischen Aufladungsvorgang aufgrund der effizienteren Neutralisierung sogar zu einer drastischen Verstärkung der Fluoreszenzquantenausbeute der Nanopartikel führen.<sup>[54]</sup>

Die Elektrolumineszenz unterschiedlicher Farben (von Grün bis Rot) wurde bei LbL-angeordneten LEDs beobachtet, die auf Thioglycolsäure-stabilisierten CdTe-Nanokristallen verschiedener Größe und Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDDA) basierten (Abbildung 8).<sup>[55]</sup> Trotz der Verwendung eines isolierenden Polymers wurde eine externe Quantenausbeute von 0.1 % erreicht. Bei Stromdichten von  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  und ungewöhnlich niedrigen Einschaltspannungen von 2.5–3.5 V (d. h. gerade oberhalb der Bandlücke

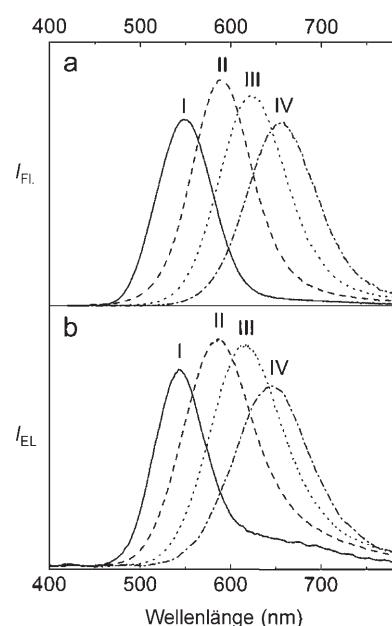
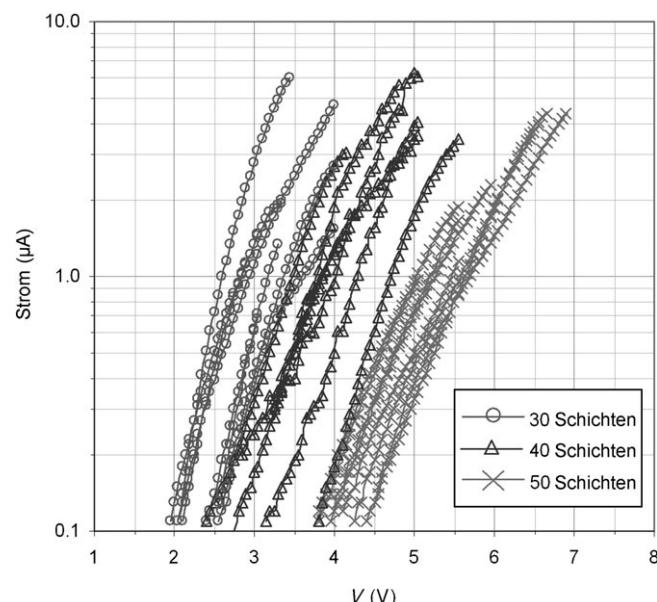


Abbildung 8. a) Fluoreszenzspektren wässriger CdTe-Nanokristalllösungen, angeregt bei 400 nm; b) Elektrolumineszenzspektren der dazugehörigen CdTe/PDDA-Filme. Wiedergabe nach Lit. [55] mit Genehmigung.

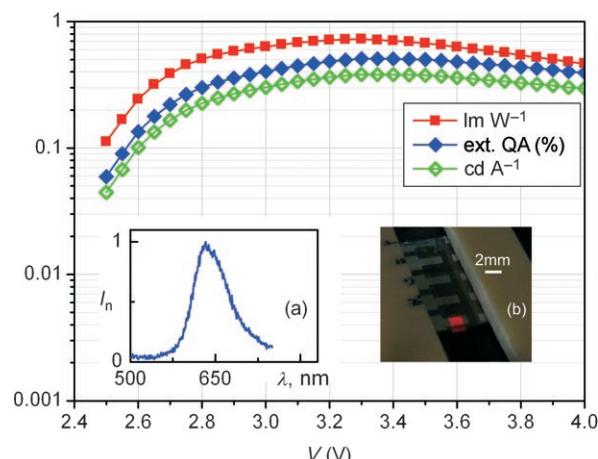
der CdTe-Nanokristalle) wurde Lichtemission beobachtet. Der Elektrolumineszenzbeginn zeigte eine Abhängigkeit von der Filmdicke, was auf eine feldabhängige Strominjektion hinweist. Der innere Ladungstransport in dieser Funktioneinheit wird durch das elektrische Feld bewirkt und kann als Sprungtransport zwischen Nanokristallen, die als Elektronenleiter fungieren, angesehen werden. Die Elektrolumineszenz der Doppelschichtanordnungen, bei denen jede Lage aus 20 alternierenden Doppelschichten aus CdTe-Nanokristallen mit bimodaler Größenverteilung und PDDA bestand, zeigte eine Emission nahe der ITO-Elektrode. Über LbL-angeordnete LEDs, die auf wasserlöslichen CdTe-Nanokristallen und PPV basierten, wurde ebenfalls berichtet.<sup>[56]</sup>

In letzter Zeit wurden diese Bemühungen vertieft, und insbesondere wurde die Entwicklung rot emittierender Elektrolumineszenzanordnungen auf der Grundlage von CdTe-Nanokristallen kombiniert mit PDDA beschrieben.<sup>[57]</sup> Die Ergebnisse zeigen, dass die Qualität und die Homogenität der emittierenden Doppelschichten ausschlaggebend für eine höhere Effizienz sind, während die elektrische Charakterisierung ergab, dass Strom und Elektrolumineszenz vom elektrischen Feld abhängen. Die Analyse der Anordnungsquerschnitte ermöglicht die Abschätzung, dass jede PDDA/CdTe-Doppelschicht ca. 3 nm dick ist. Das stimmt gut überein mit der durchschnittlichen Größe der benutzten CdTe-Nanokristalle, die aus deren Absorptionsspektren abgeleitet wurde. Es wurden einige Proben hergestellt, die aus 30, 40 und 50 Doppelschichten bestanden. Die Strom-Spannungs-Charakteristika und die Lichtleistung der Anordnungen wurden unter normalen Laborbedingungen gemessen, d.h., die Geräte wurden weder abgedichtet noch verpackt. Abbildung 9 zeigt den Strom-Spannungs-Verlauf von aus 30, 40 und 50 Doppelschichten bestehenden Anordnungen. Die Kurven scheinen in Übereinstimmung mit der Zahl der Schichten in der Spannung verteilt zu sein. Alle Funktionseinheiten hatten eine emittierende Fläche von 4 mm<sup>2</sup>. Die Proben zeigten stabile Ströme, und die Lichtleistung wurde bei Stromdichten im Bereich von 100  $\mu\text{A cm}^{-2}$  aufgezeichnet, was zwei Größenordnungen unter denen in Lit. [55] lag. Die niedrigeren Stromdichten und die verbesserte zeitliche Stabilität stammen von der verbesserten Einheitlichkeit und Homogenität der Nanopartikelmultischichten. Dies trägt zur Verminde-  
rung des Leckstroms durch Strukturdefekte und sehr kleine Löcher im Film bei sowie zur Stabilisierung der Anordnung gegen lokalisierte Defekte, die anfällig für elektrische Durchschläge sind.

Die besten Ausbeuten wurden mit 30 Doppelschichten erreicht. Mit steigender Zahl der Schichten werden höhere Spannungen zur Lichtemission benötigt, was die Effektivität senkt. Für die Anordnung mit 30 Doppelschichten (Abbildung 10) wurde eine maximale Strahlungsleistung von 141 nW bei einer Stromdichte von 350  $\mu\text{A cm}^{-2}$  ( $I \approx 4.05 \mu\text{A}$ ) und 3.3 V gemessen. Die Einschübe (a) und (b) in Abbildung 10 zeigen das Emissionsspektrum mit einem Maximum bei 630 nm bzw. eine Photographie einer Anordnung, die auf einem Labortisch betrieben wird und reines rotes Licht emittiert. Unter der Annahme monochromatischer Emission entspricht die maximale Strahlungsleistung einer externen Quantenausbeute von 0.51 % und einer Lichtausbeute von



**Abbildung 9.** Strom-Spannungs-Verläufe von 30, 40 und 50 Doppelschichtanordnungen. Die Kurven erstrecken sich gleichmäßig von niedrigen zu höheren Spannungen in Übereinstimmung mit der Zahl der Doppelschichten. Dies deutet auf eine Feldabhängigkeit des Stroms hin, da die Anzahl der Schichten die Dicke der emittierenden Schicht bestimmt und demnach das elektrische Feld  $V/d$ . Die kleine Abweichung in der Anschaltspannung innerhalb jeder Probengruppe wird Abweichungen am Multischicht-Elektrodenübergang zugeordnet. Wiedergabe nach Lit. [57] mit Genehmigung.



**Abbildung 10.** Effektivitätswerte der leistungsfähigsten 30-Doppelschichten-CdTe/PDDA-Anordnung. Die Anordnung zeigte eine Elektrolumineszenz ab 2.5 V, und die maximale Lichtausbeute wurde bei 3.3 V und 350  $\mu\text{A cm}^{-2}$  beobachtet, mit einer Spitzenstrahlungsleistung von 141 nW, was einer externen Quantenausbeute von 0.51 % entspricht. Unter Beachtung der Emissionswellenlänge (z. B. 630 nm) erreichen die Lichtausbeuten 0.4 cd A<sup>-1</sup> und 0.81 lm W<sup>-1</sup>. Die Einschübe zeigen a) das Emissionsspektrum einer 30-Doppelschichten-Anordnung und b) eine Ansicht der emittierenden Fläche während das Bauelement unter Standardlaborbedingungen ohne Abdichtung oder Verpackung arbeitet. Wiedergabe nach Lit. [57] mit Genehmigung.

0.8 lm W<sup>-1</sup> ( $3.37 \times 10^{-5}$  lm) und 0.4 cd A<sup>-1</sup> ( $5.37 \times 10^{-6}$  cd); die Helligkeit erreicht mit 1.42 cd m<sup>-2</sup> das Maximum. Dies macht

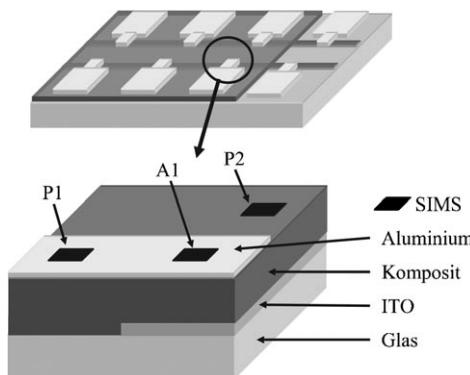
eine fünffache Verbesserung aus im Vergleich zur Anordnung in Lit. [55]. Es kann festgehalten werden, dass die Effizienz und die Leistungsparameter der von uns getesteten Anordnungen unter den Anforderungen an ein kommerzielles Gerät lagen. Allerdings zeigt ein Rückblick auf andere Display-Technologien, dass z.B. anfänglich OLEDs mit  $1.5 \text{ lm W}^{-1}$  bei einer Betriebsspannung von 10 V arbeiteten (Originalveröffentlichung von Tan und Van Slyke<sup>[58]</sup>). Solche OLED-Gerätetypen werden nun kommerzielle Realität, und es erscheint möglich, dass mit einem ähnlichen Entwicklungsaufwand dieser neue Typ Nanokristall-LED ein kommerzielles Nischenprodukt werden wird.

#### 4. Diffusionsbedingter Abbaumechanismus in Halbleiternanokristall-LEDs

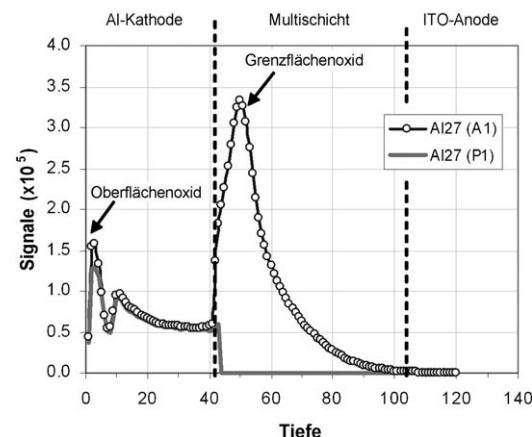
Gao et al.<sup>[53]</sup> beschrieben Schäden an hybriden Polymer-Nanokristallanordnungen, die durch stromunterstützte Oxidation der Aluminiumkathode hervorgerufen wurden. Im Falle der OLEDs wurde die Bildung von dunklen Flecken mit der Ablösung metallischer Kathoden in Zusammenhang gebracht, hervorgerufen durch Elektromigration bei starken anliegenden Feldern.<sup>[59,60]</sup> Des Weiteren fanden Gautier et al.,<sup>[61]</sup> dass feldinduzierte Schäden der ITO-Elektroden zu Gerätefehlern führen können. Hirose et al.<sup>[62,63]</sup> berichteten von spontaner Diffusion reaktiver Metalle wie Indium und Aluminium, die auf die organische Schicht aufgetragen wurden. Schlatmann et al.<sup>[64]</sup> untersuchten die Diffusion von darunter liegendem Indium in die organische Schicht in OLEDs vor dem Gerätebetrieb. Chao et al.<sup>[65]</sup> erklärten die feldinduzierte Diffusion als eine Folge des Abbaus von ITO. Wir untersuchten elektrodendiffusionsbezogene Abbaumechanismen in Nanokristall/Polymer-LEDs der oben beschriebenen Art.<sup>[66]</sup> Die Filmdicken der verschiedenen Materialien sind 35 nm für Aluminium, 220 nm für die Multischicht und 130 nm für ITO. Jedes Substrat hat bis zu sechs identische unabhängig adressierbare Anordnungen mit einer aktiven Fläche von  $4 \text{ mm}^2$  (Abbildung 11). Vier dieser Bauelemente wurden mit  $4.0 \text{ V}$  für 15 s betrieben, zwei unter angemessenem Vakuum und die anderen zwei unter Luft.

Das elektrische Feld betrug annähernd  $1.8 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$ . Der gemessene Strom lag in allen Fällen unterhalb von  $1 \mu\text{A}$  ( $25 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) und fiel während der Messdauer um 80–100% ab. Das zusammengesetzte Tiefenprofil wurde durch Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) ermittelt. Die untersuchten Spezies waren dabei  $\text{Al}_{27}^{+}$ ,  $\text{In}_{115}^{+}$  und  $\text{O}_{16}^{-}$ . Die Zusammensetzungsprofile schlossen sowohl die aktiven als auch die passiven Flächen mit ein. Die aktiven Flächen waren die Stellen, an denen sich Kathode und Anode kreuzten und an die Spannung angelegt wurde.

Das Aluminium-Tiefenprofil wird für beide Flächen A1 und P1 in Abbildung 12 dargestellt. Die vertikalen gestrichelten Linien bezeichnen zusätzlich den Übergang zwischen anorganischem und organischem Material. Die Flächen A1 und P1 zeigten beide ein Aluminium-Signal nahe der Oberfläche der Probe. Dieser kleine Peak wird mit der Passivierungsoxidschicht in Verbindung gebracht, die sich auf dem Aluminium bildet, sobald das Aluminium der Luft ausgesetzt



**Abbildung 11.** Struktur eines Bauelements bestehend aus einer CdTe/PDDA-Multischicht, umgeben von einer Aluminium-Kathode und einer ITO-Anode. Die Stromdichte betrug  $25 \mu\text{A cm}^{-2}$  (maximal) bei einer angelegten Vorwärtsspannung von  $4 \text{ V}$  (bzw.  $10^7 \text{ V m}^{-1}$ ). Die mit SIMS analysierte Fläche ist mit Quadranten abgegrenzt, und die aktive Fläche der Anordnung befindet sich an der Stelle, an der sich Kathode und Anode kreuzen. Zwei Arten von passiven Flächen wurden untersucht: Aluminium und Multischicht (P1) sowie Multischicht und ITO (P2). Wiedergabe nach Lit. [66] mit Genehmigung.

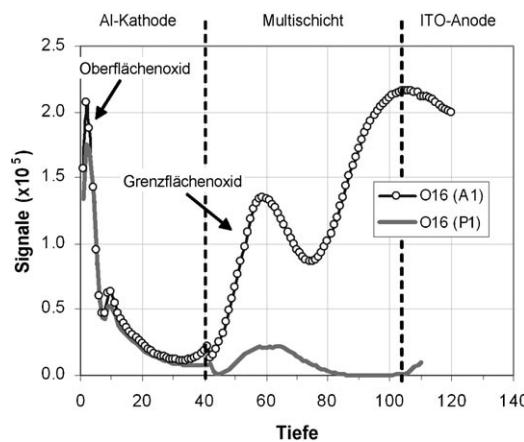


**Abbildung 12.** Die Aluminiumtiefenprofile der Flächen A1 und P1 der Anordnung in Abbildung 11. Die gestrichelten vertikalen Linien zeigen die Schnittstellen zwischen den Elektroden und den Multischichten an. Die Lage dieser Schnittstellen ist nur eine vorläufige Markierung, die aus Rasterkraftmikroskopie (AFM)- und Weißlichtinterferometrie (WLI)-Messungen abgeleitet wurde. Obwohl das Aluminium einer negativen Spannung ausgesetzt war, ist zu erkennen, dass eine erhebliche Diffusion vom Aluminium in das Komposit der Fläche A1 stattfindet. Diese Diffusion ist durch das hohe angelegte Feld begründet. Eine Elektromigration kann dank der kleinen Stromdichten, die während des Anlegens der Spannung an der Anordnung gemessen wurden, ausgeschlossen werden. Wiedergabe nach Lit. [66] mit Genehmigung.

wird. Hinter diesem Maximum stabilisiert sich die Intensität mit geringen Veränderungen zwischen den Messungen der aktiven und passiven Flächen. Diese Region entspricht dem makroskopischen Festkörper des kathodischen Films. Hinter einem kleinen Maximum an der Grenzschicht zwischen Kathode und organischer Multischicht, fällt die Aluminiumintensität in den passiven Fläche stark ab und bleibt fast null für den Rest der Analyse. Die Aluminiumintensität der aktiven Flächen hingegen steigt an der Grenzschicht zu den Multischichten hin stark an und fällt dann über den gesamten

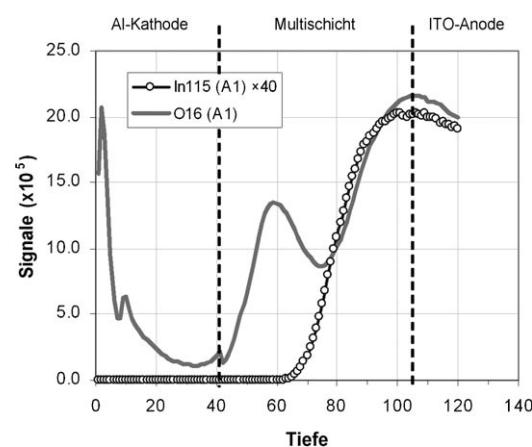
Kompositfilm langsam ab. Dieser Intensitätsverlauf ist auf die Diffusion der Aluminiumatome beim Anlegen der Spannung zurückzuführen. Ein Einfluss einer Bildung kleiner Löcher während der Kathodenabscheidung auf die Verteilung des Aluminiums innerhalb der organischen Schicht ist aufgrund der scharfen Aluminiumkante im Tiefenprofil (wie im angrenzenden P1-Bereich gezeigt; Abbildung 11) auszuschließen. An dieser Stelle ist es wichtig nochmals zu erwähnen, dass die Änderung der Zusammensetzung mit der Tiefe der Probe eine unterschiedliche Abtragungsrate des Ionenstrahls zur Folge hat. Somit darf die vorliegende Amplitude des Grenzflächenmaximums in der aktiven Fläche nicht so interpretiert werden, dass die Aluminiumhäufigkeit dort höher ist als im makroskopischen Festkörper der Elektrode (was auch unlogisch wäre), sondern als eine Veränderung in der chemischen Natur der Stoffe, die bei jener Tiefe vorliegen.

In Abbildung 13 ist das Sauerstoffprofil der gleichen Flächen A1 und P1 wie in Abbildung 12 dargestellt. Beide Profile zeigen ein erstes Maximum an der an Luft grenzenden Oberfläche, was auf die Anwesenheit eines Oberflächenoxids hindeutet, wie oben für Aluminium beschrieben. Beide Intensitäten fielen danach mit zunehmender Tiefe in der Kathode sanft ab und zeigten ähnliche Intensitäten für die aktiven und passiven Flächen. Wie auch beim Aluminium begannen die Unterschiede zwischen aktiven und passiven Flächen an der Grenzschicht zwischen Kathode und Multischicht. Die aktive Fläche zeigte gleich hinter der Grenzschicht ein eindeutiges zweites Sauerstoffmaximum. Dieses Maximum war auch in den passiven Flächen P1 vorhanden, jedoch etwa 85% kleiner als in den aktiven Flächen. Die Übereinstimmung in den gesammelten Daten der unterschiedlichen Anordnungen lässt auf eine homogene Zusammensetzung der aktiven und passiven Flächen vor jeglicher Spannungsanlegung an den Bauteilen schließen. Wir sind daher der Auffassung, dass das zweite Maximum auf der



**Abbildung 13.** Die Sauerstofftiefenprofile der Flächen A1 und P1 wie in Abbildung 12. Der Intensitätsanstieg an der Grenzschicht zwischen Kathode und Multischicht ist in der aktiven Fläche erheblich größer, was einen zusätzlichen Sauerstoffgehalt in dieser Region andeutet. Dieser zusätzliche Sauerstoffgehalt kann mit der Oxidation des diffundierenden Aluminiums in Verbindung gebracht werden. Das Intensitätsmaximum des Sauerstoffs in A1 nahe der Grenzfläche zur Anode ist die Folge der Diffusion des Sauerstoffs aus dem ITO. Wiedergabe nach Lit. [66] mit Genehmigung.

Fläche A1 während der Spannungsanlegung an die Anordnung entstanden sein muss. Die Entwicklung dieses Maximums wird mit der Änderung in der chemischen Umgebung des Aluminiums korreliert, was auf das Vorhandensein von gebundenem Sauerstoff hinweist. Der zusätzliche Sauerstoff in den Flächen A1 wird mit der Oxidation des diffundierten Aluminiums in Verbindung gebracht, eine Folge der Sauerstoffsorption aus der Umgebung (bei einem Umgebungsdruck von  $10^{-5}$  mbar sollte genug Sauerstoff vorhanden sein, um das diffundierte Aluminium zu oxidieren). Diese Diffusion des Umgebungssauerstoffs in die Polymerschicht während des Betriebs des Bauelements wurde schon bei anderen Strukturen beobachtet.<sup>[53,60]</sup> Die aktive Fläche zeigte auch ein drittes Sauerstoffmaximum tiefer innerhalb der organischen Schicht, das im Profil der Fläche P1 fehlt. Allerdings ist dieses Maximum in der Fläche P2 existent und folglich im Zusammenhang mit der ITO-Anode zu sehen.



**Abbildung 14.** Die Indium- und Sauerstofftiefenprofile der Fläche A1. Das Indium ist mehr als 65% in die Multischicht hineindiffundiert. Das Sauerstoffmaximum nahe der ITO-Anode stimmt mit dem Indiumprofil in dieser Tiefe überein, was darauf hindeutet, dass Sauerstoff und Indium miteinander in Verbindung stehen, d.h. derselben Quelle entstammen. Wiedergabe nach Lit. [66] mit Genehmigung.

Das Indiumtiefenprofil, das in der aktiven Fläche ermittelt wurde, ist in Abbildung 14 vergleichend mit dem Sauerstoffprofil dargestellt. Es ist ersichtlich, dass erhebliche Indiumverunreinigungen in der organischen Multischicht gefunden wurden. Die Indiumeindringtiefe (entsprechend einem Indiumsignal kleiner als 1% des Werts am Maximum) ist annähernd äquivalent zu 65% der Dicke der Multischicht. Die Form des Indiumprofils stimmt mit dem dritten Sauerstoffmaximum überein, was darauf schließen lässt, dass dieser Sauerstoff mit dem diffundierten Indium in Form von Indiumoxid im Zusammenhang steht. Die Indiumdiffusion in den organischen Multischichten kann auch in der Fläche P2 mit einer Eindringtiefe von 40% der Dicke der Multischicht beobachtet werden. Die Indiumdiffusion ist demnach auch in solchen Flächen vorhanden, an die kein Feld angelegt wurde – im Unterschied zum Aluminium. Bei Anlegen eines elektrischen Felds wird das Eindringen des Indiums in das Komposit um weitere 25% vorangetrieben.

Folglich ist die Diffusion der Metallionen von den Elektroden ein Abbaumechanismus bei Anordnungen aus organischen Schichten oder Kompositen. Die Diffusion des Indiums wurde kürzlich als Ursache für Defekte beschrieben, die zu einem solchen Abbau führen. Hier wurde ein kathodischer Diffusionsmechanismus gefunden, der ausschließlich durch ein angelegtes elektrisches Feld hervorgerufen wurde, was sogar strukturelle Defekte im Niedrigstrombereich verursachen kann. Es wurde gezeigt, dass durch feldinduzierte Aluminiumdiffusion und Oxidation eine isolierende Barriereforschicht entsteht, die die Leitfähigkeit der Anordnung herabsetzt, was zu irreversiblen Geräteschäden führt. Durch Einfügen von geeigneten kathodischen Diffusionsbarrieren, die eine Elektroneninjektion zulassen, müsste eine Verbesserung der Gerätelebensdauer und der Effizienz sowohl in OLEDs als auch in hybriden Systemen aus organischen Halbleitern/anorganischen Nanopartikeln erzielt werden können.

## 5. Zusammenfassung

Untersuchungen an Halbleiternanokristall-LEDs haben eine bemerkenswerte Entwicklung im Laufe eines Jahrzehnts durchlaufen, wobei die externe Quantenausbeute um mehr als zwei Größenordnungen gesteigert und hoch gesättigte Farbemissionen erreicht wurden. Obwohl die Geräteeffizienz immer noch über eine Größenordnung kleiner ist als mit rein organischen Bauelementen, besitzen die Nanokristall-Anordnungen eine ganze Reihe potenzieller Vorteile, z. B. spektralreine Emission, was gewiss Bestandteil zukünftiger Forschung sein wird.

Eine Vielzahl an Bauelementkonfigurationen ist möglich geworden, insbesondere die vielversprechende Sandwich-Architektur aus nur einer Monoschicht Nanokristallen, die ausschließlich als Emitter dienen. Weitere Technologieentwicklungen von Nanokristall-OLEDs werden folgen und auf eine Optimierung der Ladungsinjektion und des Ladungstransports abzielen.

Diese Arbeit wurde vom EU-Pojekt IST-2002-38195 FUN-LIGHT „Functional Nanoscale Materials and Devices for Light Emission“, vom EU NoE PHOREMOST „Nano-Photonics to Realise Molecular Scale Technologies“ und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt.

Eingegangen am 5. November 2007  
Online veröffentlicht am 30. Juli 2008

- [1] *Organic Light-Emitting Devices* (Hrsg.: K. Müllen, U. Scherf), Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [2] D. J. Milliron, I. Gur, A. P. Alivisatos, *MRS Bull.* **2005**, 30, 41.
- [3] A. L. Efros, A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* **1982**, 16, 772.
- [4] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706.
- [5] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 7177.
- [6] A. L. Rogach, A. Eychmüller, S. G. Hickey, S. V. Kershaw, *Small* **2007**, 3, 536.

- [7] S. J. Rosenthal, J. McBride, S. J. Pennycook, L. C. Feldman, *Surf. Sci. Rep.* **2007**, 62, 111.
- [8] C. de Mello Donega, P. Liljeroth, D. Vanmaekelbergh, *Small* **2005**, 1, 1152.
- [9] A. L. Rogach, T. Franzl, T. A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmüller, Y. P. Rakovich, J. F. Donegan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 14628.
- [10] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, 30, 545.
- [11] A. L. Rogach, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 653.
- [12] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 9463.
- [13] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7019.
- [14] E. Holder, N. Tessler, A. Rogach, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1064.
- [15] C. A. Leatherdale, C. R. Kagan, N. Y. Morgan, S. A. Empedocles, M. A. Kastner, M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 2669.
- [16] M. Drndic, M. V. Jarosz, N. Y. Morgan, M. A. Kastner, M. G. Bawendi, *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 7498.
- [17] D. S. Ginger, N. C. Greenham, *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 1361.
- [18] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, *Nature* **1994**, 370, 354.
- [19] B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka, M. F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66, 1316.
- [20] M. C. Schlamp, X. Peng, A. P. Alivisatos, *J. Appl. Phys.* **1997**, 82, 5837.
- [21] H. Mattoussi, L. H. Radzilowski, B. O. Dabbousi, E. L. Thomas, M. G. Bawendi, M. F. Rubner, *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 7965.
- [22] Y. Yang, S. Xue, S. Liu, J. Huang, J. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 377.
- [23] H. Yang, P. H. Holloway, B. B. Ratna, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 586.
- [24] J. Zhao, J. Zhang, C. Jiang, J. Bohnenberger, T. Basche, A. Mews, *J. Appl. Phys.* **2004**, 96, 3206.
- [25] R. A. M. Hikmet, D. V. Talapin, H. Weller, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 3509.
- [26] R. A. M. Hikmet, P. T. K. Chin, D. V. Talapin, H. Weller, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1436.
- [27] A. H. Mueller, M. A. Petruska, M. Achermann, D. J. Werder, E. A. Akhadov, D. D. Koleske, M. A. Hoffbauer, V. I. Klimov, *Nano Lett.* **2005**, 5, 1039.
- [28] M. Achermann, M. A. Petruska, D. D. Koleske, M. H. Crawford, V. I. Klimov, *Nano Lett.* **2006**, 6, 1396.
- [29] J. Zhao, J. A. Bardecker, A. M. Munro, M. S. Liu, Y. Niu, I.-K. Ding, J. Luo, B. Chen, A. K.-Y. Jen, D. S. Ginger, *Nano Lett.* **2006**, 6, 463.
- [30] Y. H. Niu, A. M. Munro, Y. J. Cheng, Y. Q. Tian, M. S. Liu, J. L. Zhao, J. A. Bardecker, I. Jen-La Plante, D. S. Ginger, A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3371.
- [31] Q. Sun, Y. A. Wang, L. S. Li, D. Wang, T. Zhu, J. Xu, C. Yang, Y. Li, *Nat. Photonics* **2007**, 1, 717.
- [32] S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic, *Nature* **2002**, 420, 800.
- [33] S. Coe-Sullivan, W.-K. Woo, J. S. Steckel, M. Bawendi, V. Bulovic, *Org. Electron.* **2003**, 4, 123.
- [34] J. S. Steckel, P. Snee, S. Coe-Sullivan, Z. J. P., J. E. Halpert, P. Anikeeva, L.-A. Kim, V. Bulovic, M. G. Bawendi, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5928; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5796.
- [35] S. Chaudhary, M. Ozkan, W. C. W. Chan, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 2925.
- [36] Y. Q. Li, A. Rizzo, R. Cingolani, G. Gigli, *Microchim. Acta* **2007**, 159, 207.
- [37] Y. Li, A. Rizzo, M. Mazzeo, L. Carbone, L. Manna, R. Cingolani, G. Gigli, *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 113501.

- [38] P. O. Anikeeva, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, V. Bulovic, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2196.
- [39] J. H. Ahn, C. Bertoni, S. Dunn, C. Wang, D. V. Talapin, N. Gaponik, A. Eychmüller, Y. Hua, M. R. Bryce, M. C. Petty, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 335202/1.
- [40] K. T. Kamtekar, C. Wang, S. Bettington, A. S. Batsanov, I. F. Perepichka, M. R. Bryce, J. H. Ahn, M. Rabinal, M. C. Petty, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3823.
- [41] J. H. Park, J. Y. Kim, B. D. Chin, Y. C. Kim, J. K. Kim, O. O. Park, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 1217.
- [42] A. R. Duggal, J. J. Shiang, C. M. Heller, D. F. Foust, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3470.
- [43] A. Shavel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5905.
- [44] A. Shavel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19280.
- [45] A. L. Rogach, T. Franzl, T. A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmüller, Y. P. Rakovich, J. F. Donegan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14628.
- [46] A. L. Rogach, M. T. Harrison, S. V. Kershaw, A. Kornowski, M. G. Burt, A. Eychmüller, H. Weller, *Phys. Status Solidi B* **2001**, *224*, 153.
- [47] N. P. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 1787.
- [48] N. P. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Eychmüller, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2163.
- [49] G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232.
- [50] J. H. Cheng, A. F. Fou, M. F. Rubner, *Thin Solid Films* **1994**, *244*, 985.
- [51] A. L. Rogach, D. S. Koktysh, M. Harrison, N. A. Kotov, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1526.
- [52] M. Gao, B. Richter, S. Kirstein, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 802.
- [53] M. Gao, B. Richter, S. Kirstein, H. Möhwald, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4096.
- [54] J. Müller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin, H. Weller, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 381.
- [55] M. Gao, C. Lesser, S. Kirstein, H. Möhwald, A. L. Rogach, H. Weller, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 2297.
- [56] W. Chen, D. Grouquist, J. Roark, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, *2*, 47.
- [57] C. Bertoni, D. Gallardo, S. Dunn, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 034107.
- [58] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [59] B. H. Cumpston, K. F. Jensen, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 3941.
- [60] B. H. Cumpston, I. D. Parker, K. F. Jensen, *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 3716.
- [61] E. Gautier, A. Lorin, J.-M. Nunzi, A. Schalchli, J.-J. Benattar, D. Vital, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1071.
- [62] Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov, P. Soukiassian, V. Bulovic, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 13748.
- [63] Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov, P. Soukiassian, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 217.
- [64] A. R. Schlatmann, D. W. Floet, A. Hilberer, F. Garten, P. J. M. Smulders, T. M. Klapwijk, G. Hadzioannou, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1764.
- [65] C. I. Chao, K. R. Chuang, S. A. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 2894.
- [66] D. E. Gallardo, C. Bertoni, S. Dunn, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3364.