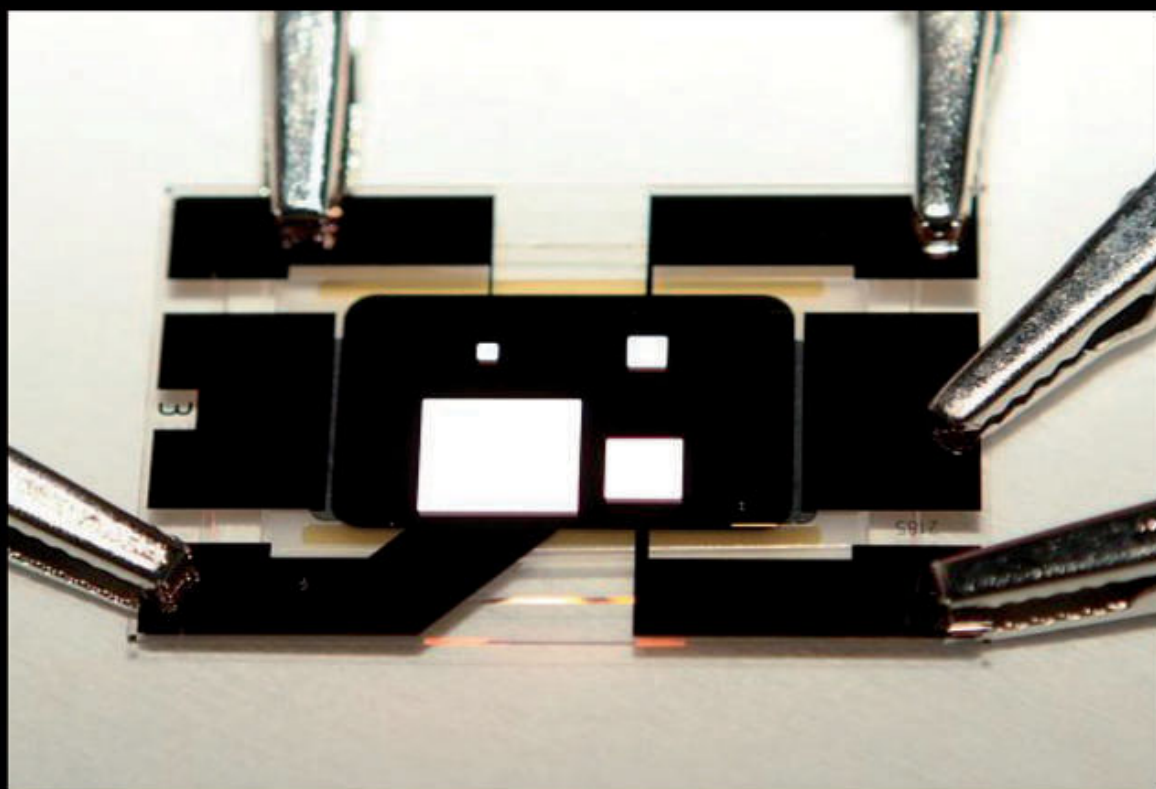


Hassan Gargouri

Carben-Emitter in organischen Leuchtdioden



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Carben-Emitter in organischen Leuchtdioden

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. Hassan Gargouri
aus: Sfax, Tunesien
eingereicht am: 04. November 2009
mündliche Prüfung am: 21. Dezember 2009
Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky
Prof. Dr. Andreas Hangleiter

2010

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2010

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

978-3-86955-262-0

© 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

978-3-86955-262-0

*Für
meine Oma Yesmina Gargouri
meine liebe Frau Katharina
meinen Vater Moncef
meine Mutter Nadra
meine Schwester Dr. Faten
meine Schwester Hana*

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Hochfrequenztechnik (IHF) der Technischen Universität Braunschweig. Die hervorragenden Arbeitsbedingungen und die freundschaftliche Atmosphäre innerhalb des Instituts waren die Grundlage zum Gelingen dieser Arbeit. Für die vielfältige Unterstützung von Menschen innerhalb und außerhalb der Universität möchte ich mich auch bei den nachfolgend nicht namentlich erwähnten Personen ganz herzlich bedanken.

Mein außerordentlicher Dank gilt zuerst Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky, der mir die Möglichkeit gegeben hat, auf dem spannenden Gebiet der organischen Leuchtdioden zu arbeiten. Des Weiteren danke ich ihm für seine Unterstützung und sein unermüdliches Engagement zur Schaffung interdisziplinärer Kontakte. Ein großer Dank gilt genauso meinem Gruppenleiter Herrn Dr. rer. nat. Hans-Hermann Johannes, der mich im Labor für Elektrooptik (LEO) stets unterstützt und motiviert hat. Ebenso möchte ich mich bei ihm für das in mich gesetzte Vertrauen und die großen Freiheiten bedanken, die er mir in der Umsetzung der eigenen Ideen innerhalb verschiedener Forschungsprojekte gegeben hat. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. Andreas Hangleiter für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Dr. rer. nat. Achim Anders für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission.

Das Gelingen dieser Arbeit hing in großem Maße von der Zusammenarbeit zwischen den Arbeitsgruppen des Instituts ab. So wissen alle Beteiligten selbst nur allzu gut, in welcher Art und Weise sie dazu beigetragen haben. Bedanken möchte ich mich deshalb bei allen Mitarbeitern für die kollegiale Arbeitsatmosphäre.

Für die wechselseitige Diskussions- und Hilfsbereitschaft, sowie die Korrektur der Arbeit, als auch die freundschaftliche Verbundenheit, die sowohl die Arbeit als auch die Freizeit sehr angenehm bereichert haben, möchte ich besonders Herrn Dr.-Ing. Christian Schildknecht und Herrn Dr.-Ing. Anis Kammoun danken. Ein großer Dank gilt ebenfalls den studentischen Hilfskräften Dipl.-Ing. Mohamed Zouari, Jean Thierry und Felix Klein.

Für das Gelingen dieser Arbeit hat maßgeblich die kollegiale Zusammenarbeit und das freundliche Miteinander innerhalb des Instituts beigetragen. Hierfür bedanke ich mich bei meinen Projektkollegen und Anlagenmitstreitern Dr. rer. nat. Ute Weinaug, Dr. rer. nat. Sven Ammermann, Dipl.-Ing. Markus Tilgner, Dipl.-Chem. Björn Wiegmann, Dipl.-Chem. Daniel Schneidenbach und Dr.-Ing. Matthias Hopping. Genauso möchte ich mich bei meinen Arbeitskollegen Dipl.-Chem. Andreas Freund, Dipl.-Chem. Marc Debeaux, Dipl.-Chem. Stefan Schaumburg, Dipl.-Chem. Matthias Böttger und Dipl.-Chem. Johannes Flachsbart für ihre offenen Diskussionen über chemische Fragestellungen bedanken, sowie bei Dr. rer. nat. Mike Zöllner für die professionellen OLED-Aufnahmen. Mein Dank gilt auch den Arbeitskol-

legen Dipl.-Ing. Stephan Farbig, Dipl.-Phys. Hendrik Blei, Dipl.-Phys. Steffen Mozer, Dipl.-Ing. Thomas Winkler, Dipl.-Wirtsch.-Ing. Sami Hamwi, Dipl.-Wirtsch.-Ing. Lars Beckmann, Dipl.-Ing. Hans Schmidt, Dipl.-Ing. Markus Lehnhardt, Dipl.-Ing. Stephan Schmale, Dipl.-Phys. Harald Flügge, Dipl.-Phys. Holger Spahr, Dipl.-Ing. Torsten Rabe, Dr.-Ing. Patrick Görrn und Dr.-Ing. Jens Meyer.

Für die gute außerfachliche Betreuung war auf Ursula Heydecke, Kathleen Möhring, Justina Rodziewicz, Kornelia Nowack, Christa Vogel, und Dr. Phil. Manuela Christina Hahn immer Verlass, vielen Dank dafür. Insbesondere gilt mein Dank auch allen Mitarbeitern der Institutswerkstatt, im Speziellen Nils Peikert und Olaf Flechtner.

Während meiner Tätigkeit stand ich im engen Kontakt zu unseren Projektpartnern. Für den regen wissenschaftlichen Austausch danke ich der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Peter Strohriegl an der Universität Bayreuth, sowie allen Mitarbeitern des BASF OLED-Teams für die anregenden und offenen Diskussionen und für die Bereitstellung der neuesten Materialien. Den Ausgleich zur Arbeit und Wissenschaft und eine wunderbare Zeit in Braunschweig verdanke ich der „tunesischen Fraktion“. Besonders hervorheben möchte ich hierbei meine Freunde die Brüder Ahmed und Iheb Neifer, Dipl.-Ing. Imed und Aff Siala, Oussama Abdelkefi, Mohamed ben Chehida, Sabeur Dridi, Baha Elloumi, Dipl. Päd. Alexandrous Alexandrou, Dipl.-Ing. Ali Gargouri, sowie Familie Drira: Hatem, Elisabeth und ihre kleine Mariem, Familie Kammoun: Anis, Majdoulin und ihr kleiner Laith, Familie Trabelsi: Mehdi, Bianca und ihre kleinen Yessin und Feris, Familie Rekik: Iskender, Minire und ihren kleinen Youssif und Ali, Familie Daoud: Khaled, Nada und ihre kleine Sirine und Familie Marzougui: Walid und Chema bedanken.

Der größte Dank gilt aber meiner Familie in Sfax in Tunesien und der Familie meiner Frau in Braunschweig. Ihre Unterstützung und der Glaube an mich waren ausschlaggebend dafür, dass mein Studium und die Dissertation überhaupt möglich wurden. Besonders bedanke ich mich bei meinen Eltern Moncef und Nadra, meiner schwer erkrankten Oma Yesmina und meinen Schwestern Dr. Faten und Prinzessin Hana, die mich immer motiviert haben, um mein Bestes zu geben und zu erreichen. Zuletzt und doch zuallererst danke ich meiner geliebten Frau Katharina, die mich über die gesamte Promotionszeit mit Ruhe, Geduld und Verständnis unterstützt hat. Außerdem hat sie mir durch unsere harmonische Partnerschaft viel Glück und Energie geschenkt, wofür ich ihr gar nicht genug danken kann.

Braunschweig, im Februar 2010

Hassan Gargouri

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Organische Elektrolumineszenz	1
1.2. Motivation und Zielsetzung	3
1.3. Gliederung der Arbeit	4
2. Grundlagen organischer Halbleiter	6
2.1. Aufbau organischer Moleküle	6
2.2. Elektrische Eigenschaften	7
2.2.1. Energiezustände in organischen Festkörpern	8
2.2.2. Ladungstransport in ungeordneten Schichten	11
2.2.3. Exzitonen in organischen Materialien	13
2.3. Haftstellen und Dotierung	14
2.3.1. Haftstellen	14
2.3.2. Dotierung	15
2.4. Photophysikalische Prozesse	15
2.4.1. Das Franck-Condon-Prinzip	17
2.4.2. Molekularer Energietransfer	19
3. Theorie organischer Leuchtdioden	22
3.1. Ladungsträgerinjektion	23
3.1.1. Anorganische Elektroden	24
3.1.2. Injektionsmechanismen	24
3.1.3. Lithiumfluorid/Aluminium-Kathode	27
3.2. Ladungsträgertransport	28
3.2.1. Raumladungsbegrenzte Ströme	28
3.2.2. Elektrisch dotierte Transportschichten	31
3.3. Rekombination und Elektrolumineszenz	32
3.3.1. Exzitonischer Zustand	32
3.3.2. Exzitonendiffusion	33
3.3.3. Zerfall	34
3.3.4. Elektrophosphoreszenz	35

3.4.	Effizienz und Farbe	36
3.4.1.	OLED-Kenngrößen	37
3.4.2.	Farbtafel	40
4.	Herstellung und Charakterisierung von OLEDs	42
4.1.	Technologie	42
4.1.1.	Probenpräparation	42
4.1.2.	Organische Molekularstrahldeposition	42
4.1.3.	Verkapselung	45
4.2.	Charakterisierung von organischen Schichten	45
4.2.1.	Schichtdicke und Morphologie	46
4.2.2.	Photolumineszenz	47
4.3.	Bauteilcharakterisierung	47
4.3.1.	Elektro-optische Charakterisierung von OLEDs	47
4.3.2.	Stabilitätsuntersuchungen von einfachen Bauelementen	48
4.3.3.	Lebensdaueruntersuchungen	49
5.	Orange-rote und blaue Carben-Emitter	50
5.1.	Orange-rote Emission	51
5.1.1.	Photolumineszenz Untersuchungen	52
5.1.2.	Optimierung des einfachen OLED-Aufbaus	55
5.1.3.	Duales Emissionssystem	65
5.1.4.	Exzitonen-Diffusion und Rekombination	69
5.1.5.	Untersuchung der Lebensdauer	72
5.2.	Blaue Emission	75
5.2.1.	Degradation des blauen OLED-Aufbaus	76
5.2.2.	Triazine als Matrizen für EB2	79
5.2.3.	Der Farbstoff EB3	82
5.2.4.	Das Gast-Wirt-System EB3:TAPC	87
6.	Weiß OLEDs auf der Basis von Carben-Emittern	93
6.1.	Zweifarbweiß-OLED	93
6.1.1.	Ansatz	94
6.1.2.	Farbeinstellung und Stabilität	99
6.1.3.	Substitution von MA3	106
6.2.	Dreifarbweiß-OLED	109
6.2.1.	Untersuchung der Aufbaustrukturen	110

6.2.2. Optimierung der weißen Emission	113
6.2.3. Untersuchung des Degradationsmechanismus	121
7. Zusammenfassung	132
A. Verzeichnis der Molekülstrukturen	135
B. Liste der verwendeten Abkürzungen	138
Literaturverzeichnis	139

1. Einleitung

Organische Leuchtdioden (engl.: organic light emitting diode, OLED) sind in den letzten Jahren Gegenstand intensiver wissenschaftlicher Forschung. Das große Interesse, auch in der Industrie, an diesen innovativen Lichtquellen beruht auf ihrer einfachen und kostengünstigen Herstellung, ihrer Selbstemissionsfähigkeit und insbesondere ihrem niedrigen Energieverbrauch. Darüber hinaus ermöglichen die geringe Dicke der funktionellen organischen Schichten und die mechanische Flexibilität die Herstellung von transparenten und flexiblen OLEDs.

1.1. Organische Elektrolumineszenz

Die organische Elektrolumineszenz wurde 1963 erstmals von Pope et al. an Anthracenkristallen beobachtet [1]. Dabei wurde mit Hilfe von flüssigen Kontakten durch Anlegen einer hohen elektrischen Spannung ein Strom in die Kristalle injiziert, der zu einer Lichtemission geführt hat. Zwei Jahre später gelang es Helfrich et al., durch die Untersuchung von unterschiedlichen flüssigen Kontakten, den Stromfluss sowie die Intensität des emittierten Lichts erheblich zu steigern [2]. Allerdings erforderten die großen Anthracenkristallite Betriebsspannungen von mehreren hundert Volt, was eine kommerzielle Anwendung erheblich einschränkte.

Erst zwanzig Jahre später, konnten Tang und Van Slyke 1987 durch die Verwendung dünner amorpher Schichten aus thermisch verdampfbaren Materialien die Betriebsspannung unter 10 V senken [3]. Es gelang ihnen mit dieser Dampftechnik geschlossene und defektfreie Filme bei Schichtdicken von nur wenigen zehn Nanometern herzustellen.

Abbildung 1.1 zeigt den Aufbau der von Tang und Van Slyke vorgestellten OLED. Auf ein mit einem leitfähigen und transparenten Indium-Zinn-Oxid (engl.: indium tin oxide, ITO) beschichtetes Glassubstrat werden nacheinander eine etwa 20 bis 100 nm TAPC-Schicht und eine 30 bis 100 nm Alq₃-Schicht im Vakuum abgeschieden. Anschließend wird ein Metallkontakt bestehend aus Magnesium-Silber aufgedampft. Dieser Kontakt diente für die Injektion der Elektronen, die von Alq₃ bis zur Grenzfläche mit TAPC transportiert werden. Die TAPC-Schicht ermöglicht den Transport von Löchern aus der TCO-Elektrode in die Alq₃-Schicht.

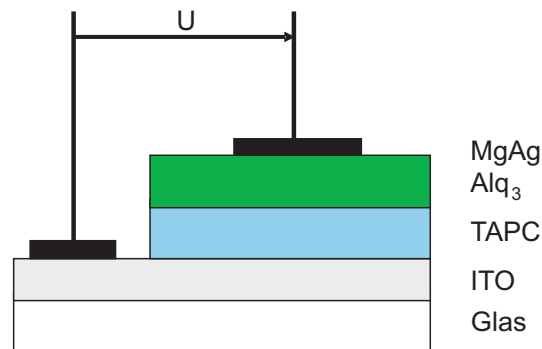


Abbildung 1.1.: Aufbau der von Tang et al. im Jahr 1987 hergestellten OLED.

Die in der Alq₃-Schicht vorhandenen Löcher und Elektronen rekombinieren und zerfallen strahlend. Dabei wird aus dem Glassubstrat Licht im grünen Spektralbereich ausgekoppelt. Eine weitere wichtige Entwicklung auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz erfolgte 1990 von Burroughes et al., die elektrolumineszierende Eigenschaften an polymeren Bauteilen publiziert haben [4]. Das unlösliche Poly-*p*-phenylenvinylen wurde mit Hilfe eines Precursors direkt auf dem Substrat aufgebracht. Ein Jahr später (1991) gelang Braun und Heeger die Herstellung einer effizienten OLED auf der Basis eines löslichen Polymers [5]. Die Abscheidung dieser Materialien durch nasschemische Verfahren wie Aufscheudern, Rakeln oder Drucken erschwert die Herstellung mehrlagiger Strukturen im Vergleich zu der von Tang und Van Slyke verwendeten Dampftechnik. Die einfachen und kostengünstigen Prozesstechnologien lassen aber die Polymere mit den thermisch verdampfbaren Materialien weiterhin konkurrieren.

Mit der Einführung von sogenannten Triplettemitern als Farbstoffe in OLEDs im Jahr 1998 durch Forrest et al. wurden vielversprechende Perspektiven in Richtung Kommerzialisierung organischer Leuchtdioden eröffnet [6]. Verglichen mit den bislang verwendeten fluoreszenten Farbstoffen liegt der Vorteil dieser Triplettemitern in der Vervierfachung der internen Quanteneffizienz. Die damit erzielten Effizienzen und Leuchtdichten zeigten das große Potential der organischen Leuchtdioden. In den folgenden Jahren fokussierte sich die Materialforschung auf die Synthese neuer organischer Verbindungen, die den Wellenlängenbereich von der Ultraviolett- bis zur Infrarotstrahlung abdecken [7].

Weltweit forschen mittlerweile über 80 Institute und Unternehmen in der OLED-Branche. Dabei wird zwischen zwei Einsatzbereichen der organischen Leuchtdioden unterschieden. Derzeit sind die OLED-Displays bereits als Anzeigen von Kleingeräten wie Autoradios, Digitalkameras, Mobiltelefonen und MP3-Playern auf dem Markt erhältlich. Auch OLED-Bildschirme wurden von Sony Ende 2007 in begrenzter Stückzahl auf den Markt gebracht.

Ferner können OLEDs als Lichtquellen eingesetzt werden. Momentan sind noch keine Produkte kommerziell erhältlich, doch viele Firmen wie Philips und Osram arbeiten mit Hochdruck daran, energiesparende und großflächige Strahler auf organischer Halbleiterbasis anzubieten.

1.2. Motivation und Zielsetzung

Die Synthese von neuen organischen Materialien ist dank der Vielzahl von möglichen Verbindungen keine Grenzen gesetzt. So werden täglich neue Substanzen mit unterschiedlichen Eigenschaften synthetisiert. Der Einsatz solcher Materialien in OLEDs macht zahlreiche Untersuchungen notwendig um hohe Effizienzen und Leuchtdichten zu garantieren und eine gute Stabilität im OLED-Aufbau zu realisieren. Die rasante Entwicklung in den letzten Jahren, sowohl der chemischen Synthese als auch der Bauteiloptimierung, lässt Visionen wie leuchtende Tapeten und Fensterscheiben oder aufrollbare Displays und elektronische Zeitungen in greifbare Nähe rücken.

Die Zielsetzung dieser Arbeit bestand in der Entwicklung und Untersuchung einer neuen Materialklasse, der Carben-Farbstoffe. Aus dieser Materialklasse lassen sich durch gezielte Modifikation der Struktur Triplettemitter mit unterschiedlichen Emissionsfarben herstellen, die den gesamten Farbraum abdecken. Der größte Vorteil dieser Materialklasse liegt darin, phosphoreszente Farbstoffe mit einer tief-blauen effizienten Emission herzustellen. Blau leuchtende phosphoreszente Emitter sind zwar kommerziell erhältlich, doch ist entweder deren Farbreinheit oder ihre Effizienz nicht akzeptabel für eine Verwendung im Displaybereich.

Die Mischung der Lichtemission spektral unterschiedlicher Dotierstoffe ermöglicht die Realisierung breitbandiger weißer OLEDs. Diese gewinnen aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in der Industrie immer mehr Interesse. Dabei ist der Einsatz von weißen OLEDs in der Display-Technologie als Hintergrundbeleuchtung oder als Flächenstrahler bzw. Beleuchtungsquelle denkbar. Die Realisierung einer weiß emittierenden OLED auf der Basis der Carben-Farbstoffe ist deshalb ein weiteres Ziel dieser Arbeit.

Im Vordergrund der Arbeiten stand dabei die Untersuchung von tiefblauen Triplettemittern aus der Materialklasse der Carbene. Aufgrund der großen Photonenenergie und energetisch hohen Lage des Triplettzustands dieser Farbstoffe sind zusätzliche Anforderungen an die Auswahl der Materialien notwendig. Dafür wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Bayreuth neue Triazinverbindungen entwickelt und zur Verfügung gestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von Experimenten

zur Identifikation des Potentials dieser Materialien in Kombination mit den Carben-Emittern durchgeführt.

In einem interdisziplinären Forschungsgebiet, wie dem der organischen Leuchtdioden, ist eine enge Zusammenarbeit zwischen den Material- und Bauteilentwicklern erforderlich. Nur durch einen regelmäßigen Informationsaustausch kann die Weiterentwicklung der organischen Materialien und daraus hergestellter Bauelemente geleistet werden. Die Entwicklungen der Carben-Materialklasse werden in Zusammenarbeit mit dem Industriepartner BASF SE durchgeführt. Für die Synthese und Reinigung der Materialien war der Projektpartner verantwortlich, während die Untersuchung und die Bauteilentwicklung im Labor für Elektrooptik am Institut für Hochfrequenztechnik der TU Braunschweig stattfand.

1.3. Gliederung der Arbeit

Für ein besseres Verständnis des Funktionsprinzips einer OLED werden im zweiten Kapitel dieser Arbeit die wichtigsten Eigenschaften organischer Halbleiter vorgestellt. Dabei wird auf die Energiezustände im organischen Molekül und ihr Einfluss auf den Ladungstransport sowie auf die Lumineszenzmechanismen im Festkörper eingegangen.

Im dritten Kapitel werden die theoretischen und konzeptionellen Grundlagen der organischen Leuchtdioden erläutert. Hierzu werden zuerst die Einzelprozesse von der Ladungsträgerinjektion bis zum strahlenden Zerfall detailliert erklärt. Anschließend werden die lichttechnischen Messgrößen und eine kurze Farblehre für die Charakterisierung von OLEDs präsentiert.

Das vierte Kapitel beschäftigt sich mit den in dieser Arbeit verwendeten Technologien. Neben der Herstellungstechnologie der organischen Dünnschichten und der Reinigung der Substrate wird die Verkapselung der Bauelemente beschrieben. Eine kurze Darstellung der wichtigsten messtechnischen Systeme schließt dieses Kapitel ab.

Im fünften Kapitel werden die Ergebnisse aus den Untersuchungen von neuen Carben-Farbstoffen vorgestellt. Dabei werden die Möglichkeiten einer Effizienzsteigerung durch die Optimierung des OLED-Aufbaus und den Einsatz von neuen funktionellen Materialien erläutert. Neben der elektro-optische Charakterisierung stellt die Untersuchung der Stabilität der einzelnen verwendeten Materialien und des gesamten OLED-Aufbaus einen zentralen Punkt dieses Kapitels dar.

Kapitel sechs beschäftigt sich mit der Optimierung von Weiß emittierenden OLEDs auf der Basis der in Kapitel fünf untersuchten Carben-Farbstoffe. Dabei wird zwischen Zweifarbweiß und Dreifarbweiß unterschieden. Der Farbeindruck des emittierten Lichts und die Analyse der Degradationsmechanismen stehen im Vordergrund dieses Kapitels.

In einer abschließenden Zusammenfassung werden die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit in einer kurzen Form erfasst.

2. Grundlagen organischer Halbleiter

2.1. Aufbau organischer Moleküle

Organische Moleküle setzen sich vorwiegend aus Kohlenwasserstoffverbindungen zusammen, wobei Heteroatome, wie z.B. Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel vorhanden sein können. Das atomare Hauptgerüst besteht jedoch primär aus Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Aufgrund der besonderen Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffes, besitzt er die Fähigkeit zur Bildung von komplexen Molekülen und weist damit von allen chemischen Elementen die größte Vielfalt an chemischen Verbindungen auf. Die in dieser Arbeit betrachteten Substanzen gehören zur Klasse der π -konjugierten kleinen Moleküle. Anhand der räumlichen Orbitalverteilung in einem Benzolring soll die Bedeutung dieses Strukturprinzips für die energetische Lage der Molekülorbitale (MO) dargestellt werden (Abbildung 2.1) [8,9].

Um ein tieferes Verständnis der unterschiedlichen Eigenschaften des Kohlenstoffes zu erlangen, muss die atomare Bindungsstruktur betrachtet werden. Beim Kohlenstoff sind die vier Valenzelektronen, welche die 2s- und 2p-Orbitale besetzen, für die Bindung der Atome verantwortlich. Durch Überlappung der Grundorbitale entstehen sogenannte Hybridorbitale [10]. Im Fall der Kohlenstoffe des Benzols entstehen durch die sp^2 -Hybridisierung drei in einer Ebene liegende sp^2 -Hybrid-Orbitale mit einem Bindungswinkel von 120° . Durch die Überlappung der sp^2 -Hybrid-Orbitale bilden sich auf der Kernverbindungsachse zylindersymmetrische σ -Bindungen aus, die in Abbildung 2.1 durch die roten Bindungslinien dargestellt sind. Die σ -Elektronen sind hauptsächlich entlang der Verbindungslinie zweier Atomkerne konzentriert und sind somit stark lokalisiert. Das vierte Valenzelektron befindet sich im senkrecht zur sp^2 -Ebene stehenden p_z -Orbital, welches nun ebenfalls mit den p_z -Orbitalen der benachbarten Moleküle überlappen kann. Die Bereiche, in denen diese Orbitale zusammentreffen, werden durch je zwei Elektronen besetzt. Man spricht in diesem Fall von einem π -Elektronenpaar bzw. von einer π -Bindung [11]. Im Gegensatz zu der σ -Bindung existiert hier keine rotationssymmetrische Verteilung der Elektronenladung. Dies hat zur Folge, dass die Rotation um die C-C-Achse blockiert wird [12,13]. Die Elektronen, die die π -bindenden Molekülorbitale besetzen, sind oberhalb und unterhalb der Molekülebene über den gesamten Kohlenstoffring delokalisiert und sind damit innerhalb des Moleküls frei beweglich. Elektrische und chemische Störungen können sich sehr leicht durch solche π -Elektronen über

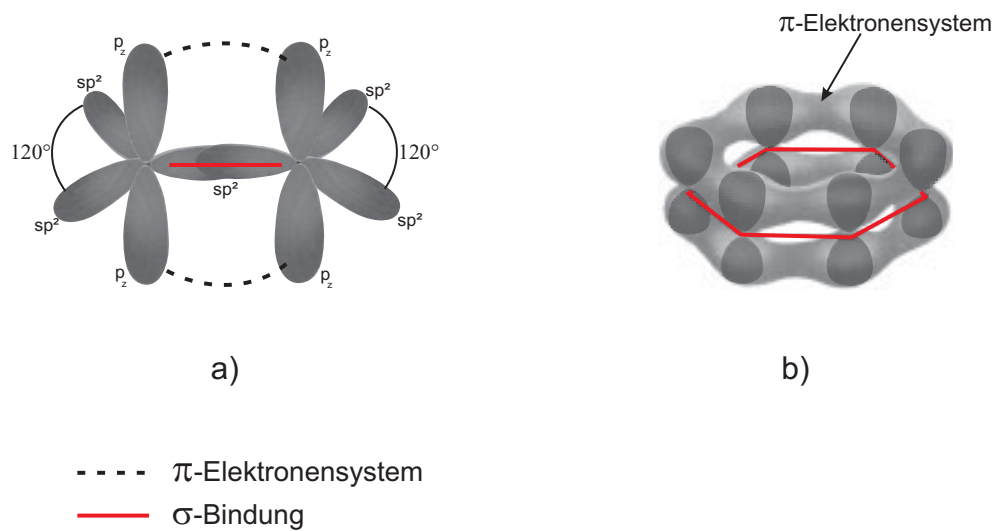


Abbildung 2.1.: a) Schematische Darstellung der sp^2 -Hybridisierung und b) Bindungen der Kohlenstoffatome eines Benzolrings: Ausbildung des delokalisierten π -Elektronensystems aus den p_z -Orbitalen und lokalisierte σ -Bindungen in der Molekülebene.

die ganze Ausdehnung des konjugierten Systems delokalisieren und ermöglichen somit einen effizienten intramolekularen Ladungstransport [14, 15].

Bei n konjugierten gebundenen Kohlenstoffatomen in einem organischen Molekül ergeben sich n π -Molekülorbitale, die mit jeweils zwei Elektronen besetzt werden können. Mit den zur Verfügung stehenden n Elektronen werden die energetisch am tiefsten liegenden und bindenden π -Orbitale aufgefüllt. Die energetisch am höchsten liegenden antibindenden Orbitale, sogenannte π^* -Orbitale, bleiben unbesetzt. Das energetisch höchste besetzte π -Orbital wird als HOMO (engl.: highest occupied molecular orbital) bezeichnet, während das niedrigste unbesetzte π^* -Orbital als LUMO (engl.: lowest unoccupied molecular orbital) bezeichnet wird (Abbildung 2.2). Diese Orbitale sind über eine Energielücke (auch als Bandlücke bekannt) voneinander getrennt. Die π und π^* Zustände sind entscheidend für die physikalischen und elektrischen Eigenschaften des Halbleiters [8, 16].

2.2. Elektrische Eigenschaften

Organische Halbleiter werden oft mit den Modellen und Grundgrößen der anorganischen Halbleiterphysik beschrieben. Diese Betrachtung ist nur bedingt richtig, da sich einige prin-

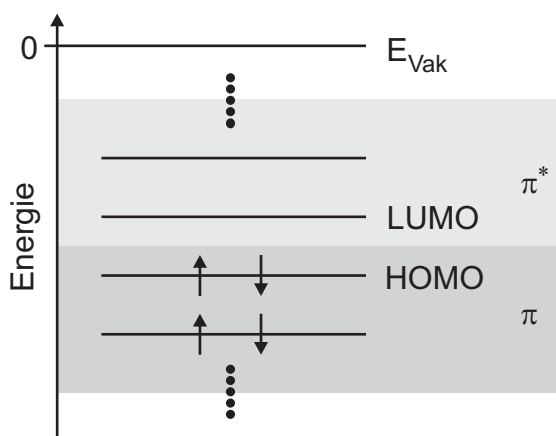


Abbildung 2.2.: Energieschema der Molekül-Orbitale des π -Elektronensystems für organische Halbleitern.

zielle elektrische Eigenschaften der organischen von den anorganischen Halbleitern unterscheiden.

Im Fall der organischen Halbleiter gehen benachbarte π -Elektronensysteme keine kovalente Bindung ein, sondern wechselwirken über schwache Van-der-Waals-Kräfte miteinander. Somit können sich keine Bänder, bzw. im Fall hoher Translationssymmetrie in Einkristallen kleiner Moleküle, nur extrem schmale Bänder (<100 meV) ausbilden [8]. Es wird daher angenommen, dass der Ladungstransport bei den organischen Halbleitern nicht in einem delokalisierten Leitungs- (E_L) und Valenzband (E_V) stattfindet, sondern in den stark lokalisierten LUMO- und HOMO-Orbitalen. Darüber hinaus zeigen organische Halbleiter eine niedrige Dielektrizitätskonstante ϵ_r im Bereich von drei bis vier [17]. Im Gegensatz dazu weisen anorganische Materialien, wie z.B. Silizium, aufgrund der niedrigen effektiven Masse, eine hohe Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_r = 11$ auf.

2.2.1. Energiezustände in organischen Festkörpern

Aufgrund der geringen Überlappung der π -Orbitale benachbarter Moleküle, bleiben die besetzten und niedrigsten unbesetzten Orbitale auf dem Molekül lokalisiert. Die intermolekulare Wechselwirkung im Van-der-Waals-gebundenen organischen Festkörper führt lediglich zu einer kleinen energetischen Aufspaltung. Die Ladungsträgerbeweglichkeit als makroskopische Beschreibung des intermolekularen Ladungstransfers ist niedrig [8].

Durch Ionisation eines Moleküls wird die umgebende Materie polarisiert. Es wird zwischen zwei Arten von Ionisation unterschiedet: Unter Zufuhr der Ionisierungsenergie I kann ein

Elektron aus dem neutralen Molekülverbund herausgelöst werden. Dadurch entsteht ein Kation M_0^+



Eine negative Ionisation, bei der ein Anion entsteht, erfolgt durch Injektion eines Elektrons in ein unbesetztes Orbital des neutralen Moleküls M_0 gemäß



Die dabei frei werdende Energie wird als Elektronenaffinität A bezeichnet.

Die Polarisierbarkeit des umgebenden Molekülverbundes führt dazu, dass sich die Energien der Molekülzustände im Festkörper verschieben. Hierbei sind mehrere intra- und intermolekulare Mechanismen zu berücksichtigen, die sich in ihren Zeitkonstanten sowie ihrer energetischen Lage unterscheiden. Den größten Anteil nimmt hierbei die elektronische Polarisierung der angrenzenden Moleküle ein. Diese ergibt sich aus einer Verschiebung der Elektronendichte innerhalb des Moleküls und der Ausbildung eines Dipols. Die typischen Werte für die elektronischen Polarisierungsenergien liegen in der Größenordnung von 1 eV [18]. Weitere Anteile kommen durch die Umordnung der Kerne der ionisierten Moleküle (intramolekulare Polarisierung) oder durch die Verschiebung der Molekülmittelpunkte der neutralen Nachbarmoleküle in Richtung des ionisierten Moleküls (intermolekulare Polarisierung). Die Polarisierungsenergien beider Prozesse sind recht gering und liegen unter 100 meV [18].

Wie schnell sich die Änderung der Systemenergie im Rahmen der drei beschriebenen Wechselwirkungsprozesse vollzieht, wird durch die jeweiligen Zeitkonstanten beschrieben. Für diese Zeitkonstanten gilt

$$\tau_e < \tau_v < \tau_l \quad . \quad (2.3)$$

Wobei τ_e die Zeitkonstante der elektrischen Polarisierung, τ_v die der intramolekularen Polarisierung und τ_l die der intermolekularen Polarisierung entspricht [8].

Die Polarisierungsenergie führt zu einer energetischen Stabilisierung der Kationen bzw. Anionen im Molekülverbund im Vergleich zum Einzelmolekül. Das Gesamtsystem, bestehend aus Ladungsträger und Polarisierung, lässt sich als ein Quasiteilchen beschreiben. Diese werden als Polaronen und ihre energetischen Positionen mit E_p^- für ein Elektron-Polaron und E_p^+ für ein Loch-Polaron bezeichnet. Die Ionisierungsenergie I_{FK} und Elektronenaffinität A_{FK} im Festkörper ergeben sich aus den entsprechenden Energien des Einzelmoleküls I_M und A_M (Abbildung 2.3) gemäß [8]

$$I_{FK} = I_M - P_+ \quad \text{bzw.} \quad A_{FK} = A_M + P_- \quad . \quad (2.4)$$

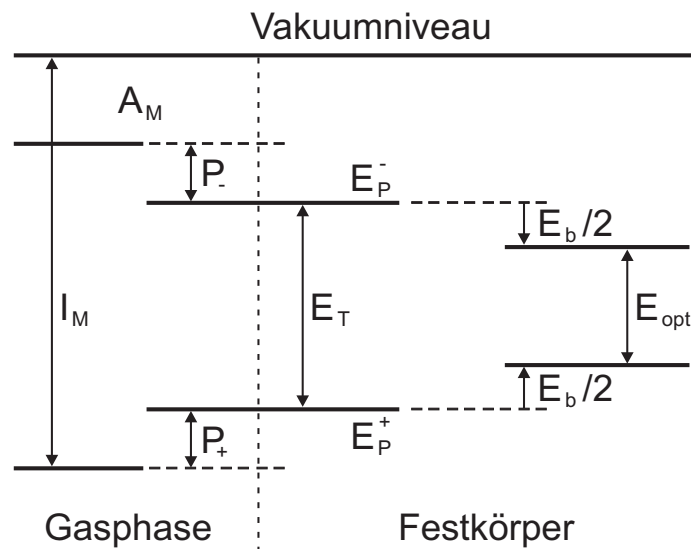


Abbildung 2.3.: Energieniveaus eines Moleküls in der Gasphase und deren Verschiebung im organischen Festkörper.

Die Polarisationsenergien P_+ für ein positives und P_- für ein negatives Ion können dabei als etwa gleich groß angenommen werden: $P = P_+ = P_-$. Diese Symmetrie ($P_+ = P_-$) ergibt sich in erster Näherung aus der Annahme, dass die Polarisationsenergie wesentlich durch die Wechselwirkung der Ladung mit der von ihr induzierten Dipolmomenten bestimmt ist. Diese Wechselwirkung ist unabhängig vom Vorzeichen der Ladung [11, 19]. Insgesamt ergibt sich damit die zum ungestörten Molekül um $P_+ + P_- = 2P$ verkleinerte Transportbandlücke. Diese lässt sich auch aus dem Abstand zwischen den relaxierten, ionisierten Niveaus E_p^- und E_p^+ ermitteln.

Wenn zwei Polaronen mit unterschiedlichen Vorzeichen ein Exziton bilden, wird dabei die Bindungsenergie E_b frei. Aufgrund der gegenseitigen Coulombanziehung beider Polaronen besitzt das Exziton eine kleinere Energie als der energetische Unterschied zweier weit voneinander entfernter Polaronen. Die Exzitonbindungsenergie ist definiert als die Differenz aus der Energie E_T und der optischen Bandlücke E_{opt} , die die Grenzwellenlänge der spinerlaubten Absorption beschreibt. E_b kann Werte bis 1,0 eV annehmen [20].

Im amorphen bzw. polykristallinen organischen Festkörper weisen die einzelnen Moleküle keine exakte Anordnung zueinander auf. Demzufolge ist die Stärke der Polarisation, die ein Überschussladungsträger in seiner Umgebung erzeugt, nicht konstant. Die sich durch die Polarisation ergebende Absenkung der Energie von geladenen Zuständen unterliegt folglich einer Verteilung. Mit Hilfe der Site-Selective-Spektroskopie konnte eine gaußförmige

Zustandsdichteverteilung für amorphe organische Halbleiter nachgewiesen werden [21]. Ein typischer Wert für die Breite der Energieniveaus ist 0,1 eV [22, 23].

Die jeweilige energetische Lage der HOMO- und LUMO-Niveaus eines organischen Materials ist von großer Bedeutung, da die Ladungsträger auf diesen Niveaus am Transport teilnehmen. Die Bestimmung der HOMO-Energie am realen Festkörper erfolgt experimentell durch die ultraviolette Photoelektronenspektroskopie (UPS). Die Messung des Transportniveaus der Elektronen bzw. des LUMO-Niveaus kann experimentell durch die inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES) bestimmt werden [24]. Ein in der Literatur weit verbreiteter Ansatz besteht darin, die optische Bandlücke von der bestimmten HOMO-Energie zu addieren, um daraus die LUMO-Energie zu erhalten [25]. Die Zustandsenergien der in dieser Arbeit verwendeten Materialien sind durch quantenmechanische Berechnungen bestimmt¹. Die Berechnung berücksichtigt die dielektrische Umgebung im Festkörper und erfolgt für den Fall eines geladenen Moleküls [19]. Aufgrund der zusätzlichen existierenden Grenzflächen zwischen den verschiedenen organischen Schichten, sind die ermittelten Werte für die HOMO- und LUMO-Niveaus nicht deckungsgleich mit den eigentlichen Werten in den Bauteilen. Allerdings dienen die bestimmten Zustandsenergien der qualitativen Beschreibung jener elektrischer Prozesse in der OLED.

Zur Vereinfachung der Diskussion im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird nicht mehr zwischen Polaronen und freien Ladungsträgern unterschieden. Die Begriffe Loch und Elektron stehen für die polaronischen Zustände im organischen Halbleiter.

2.2.2. Ladungstransport in ungeordneten Schichten

Bässlers Transportmodell für ungeordnete (amorphe) organische Schichten beruht im Wesentlichen auf zwei Annahmen [26]. An erster Stelle besitzen die Transportzustände eine gaußförmige Zustandsdichte $Z(E)$ der Breite σ

$$Z(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right), \quad (2.5)$$

wobei die Energie E relativ zum Zentrum der Zustandsdichte gemessen wird.

Die zweite wichtige Annahme betrifft die Sprungrate ν_{ij} für das Hüpfen eines Ladungsträgers von einem lokalisierten Zustand i mit der Energie E_i auf den nächsten lokalisierten Zustand j mit der Energie E_j . Diese Rate kann nach dem Miller-Abrahams-Formalismus als

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp(-2\gamma\Delta R_{ij}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{E_j - E_i - qF(x_j - x_i)}{k_B T}\right) & \text{für } E_j > E_i \\ 1 & \text{für } E_j \leq E_i \end{cases} \quad (2.6)$$

¹Die quantenmechanische Berechnungen wurden bei der BASF SE durchgeführt.

angegeben werden. Hierbei bezeichnet ν_0 die *attempt-to-escape*-Frequenz, d.h. die Frequenz mit der der Ladungsträger versucht, sich aus dem lokalisierten Zustand zu befreien. Diese liegt im Bereich der Phononen-Frequenz von 10^{11} Hz bis 10^{13} Hz. Die Konstante γ steht für den Überlappungsparameter der Wellenfunktionen und ΔR_{ij} ist der räumliche Abstand der beiden Zustände. $k_B T$ ist der temperaturabhängige Term in der Gleichung. Das angelegte Feld F erniedrigt den energetischen Unterschied zwischen beiden Stellen [26, 27]. Der erste Exponentialterm in Gleichung 2.6 umfasst die Kopplung zwischen den Zuständen, die sich aus der Orbitalüberlappung ergibt. Der Boltzmann-Term beschreibt den Einfluss des Energieunterschieds für den thermisch aktivierten Aufwärtssprung zu höheren Energieniveaus. Für Sprünge zu tieferen Energien wird angenommen, dass aufgrund der starken Phononenwechselwirkung keine Energieanpassung notwendig ist [8].

Die Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit μ von der Temperatur und dem elektrischen Feld für ungeordnete organische Schichten kann durch den Poole-Frenkel-Effekt beschrieben werden. Ein Elektron wird in diesem Modell von einer positiv geladenen Haftstelle² eingefangen. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron durch thermionische Emission wieder freigegeben wird, ist abhängig von der Energie des Haftstellen-Niveaus. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes F verringert die Coulomb-Anziehung zwischen Elektron und Loch die Bandlücke um die Energie

$$\Delta E = \sqrt{\frac{q^3 F}{\pi \varepsilon}} = \beta \sqrt{F} \quad , \quad (2.7)$$

wobei $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ die Dielektrizitätszahl des Mediums angibt [28].

In formaler Anlehnung an die Poole-Frenkel-Theorie entwickelte Gill für die Ladungsträgerbeweglichkeit μ eine empirische Formel [29, 30]

$$\mu(E, T) = \mu_o \cdot \exp\left(-\frac{E_a - \beta \sqrt{E}}{k_B T_{eff}}\right) \quad (2.8)$$

mit der Aktivierungsenergie E_a , die sich trotz der nicht erfüllten formalen physikalischen Voraussetzungen für zahlreiche Materialien als brauchbar erwies. Mit der effektiven Temperatur $1/T_{eff} = 1/T - 1/T_0$ wird ein Schnittpunkt der Beweglichkeitskurven berücksichtigt, der für unterschiedliche Feldstärken in der Arrheniusdarstellung bei der Temperatur T_0 zu beobachten ist [16].

Die Ladungsträgerbeweglichkeiten von amorphen organischen Halbleitern liegen im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-4} cm²/Vs. Teilkristalline bzw. polykristalline organische Halbleiter weisen höhere Beweglichkeiten auf, die auf Werte bis 0,1 cm²/Vs steigen können [16]. Für Einkristalle wurde über die größten Beweglichkeiten berichtet, die organische Halbleiter erreichen

²Der Begriff „Haftstellen“ wird im Abschnitt 2.3.1 erläutert.

können. Diese liegen im Bereich von 1 bis $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur und bei mehr als $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei tiefen Temperaturen [31]. Im Vergleich dazu zeigten kristallines und amorphes Silizium Ladungsträgerbeweglichkeiten von $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bzw. etwa $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

2.2.3. Exzitonen in organischen Materialien

Bei einer optischen oder elektrischen Anregung von anorganischen und organischen Halbleitern wird ein elektrisch neutrales Elektron-Loch-Paar bzw. ein sogenanntes Exziton (engl.: exciton) gebildet. Diese lassen sich in Abhängigkeit vom Abstand der beiden Ladungsträger (Bindungsradius) unter Frenkel-, Wannier-Mott-Exziton oder Charge-Transfer-Komplex einordnen (Abbildung 2.4) [32]. Zwischen den gebundenen Ladungsträgern eines Exzitons wirkt die anziehende Coulomb-Kraft, die stark von der Größe der relativen Dielektrizitätskonstante abhängt.

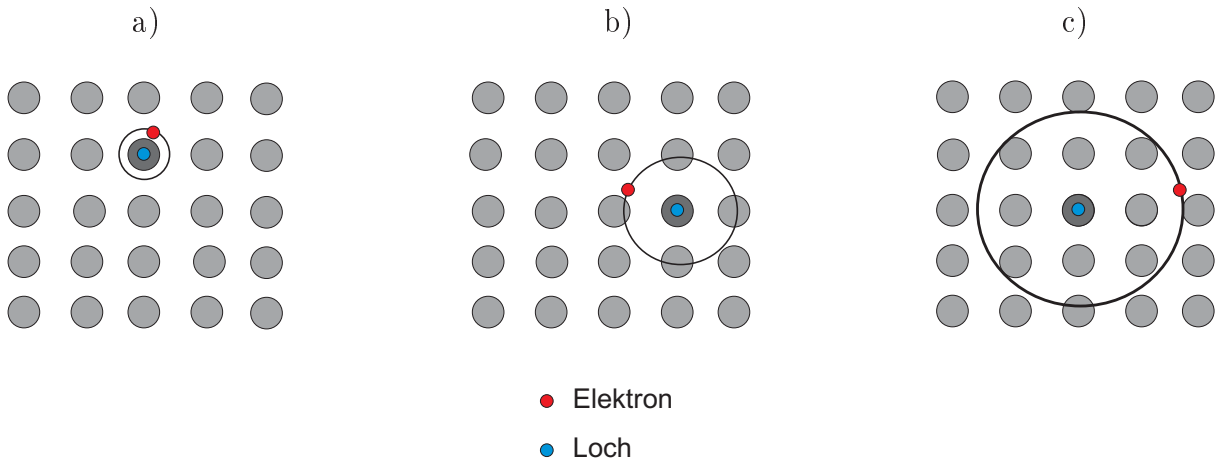


Abbildung 2.4.: Die verschiedenen Typen von Exzitonen in organischen und anorganischen Halbleitern. a) Frenkel-Exziton, b) Charge-Transfer-Komplex und c) Wannier-Mott-Exziton.

In organischen Halbleitern ist die Dielektrizitätskonstante mit $\epsilon_r \approx 3$ relativ klein. Aus diesem Grund ist im Elektron-Loch-Paar die Coulomb-Wechselwirkung sehr stark, wodurch das Exziton auf ein Molekül lokalisiert ist. Das Exziton wird hier als Frenkel-Exziton bezeichnet, welches einen kleinen Exzitonradius R_{exz} (in der Größenordnung der Molekülabmessungen) besitzt. Die Bindungsenergie eines solchen Exzitons liegt bei 1 eV und lässt sich gemäß

$$E_b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R_{exz}} \quad (2.9)$$

beschreiben [18,33].

In anorganischen Halbleitern ist die Coulomb-Wechselwirkung, aufgrund der hohen Dielektrizitätskonstante recht schwach. Mit einer Größenordnung von 10 nm ist der Exzitonenradius viel größer als die Gitterkonstante des Festkörpers. Exzitonen in anorganischen Halbleitern werden als Wannier-Mott-Exzitonen bezeichnet [34].

Bei den Charge-Transfer-Komplex-Exzitonen befinden sich die Ladungsträger auf benachbarten Molekülen oder haben nur wenige Moleküle Abstand zueinander. Die CT-Zustände transportieren die Ladung in Hüpfprozessen durch den Festkörper, bis das Elektron-Loch-Paar auf einem Molekül lokalisiert wird. So entsteht ein Frenkel-Exziton. Diese Art von Komplexen ist in organischen Leuchtdioden von großer Bedeutung und spielt eine entscheidende Rolle bei verschiedenen elektrischen Prozessen [16].

2.3. Haftstellen und Dotierung

Die physikalische Beschreibung der organischen Halbleiter wird erschwert, wenn Haftstellen (engl.: traps) oder Dotierungen berücksichtigt werden müssen. Diese führen zur Ausbildung einer hohen Dichte von Energiezuständen innerhalb der Transportbandlücke, die entweder unbeabsichtigt (Haftstellen) oder definiert (Dotierungen) im Halbleiter vorhanden sind.

2.3.1. Haftstellen

Haftstellen - auch Ladungsträgerfallen genannt - sind chemische Verunreinigungen und strukturelle Defekte in organischen Halbleiterschichten. Unter Haftstellen sind für den Ladungsträger energetisch günstige Niveaus zu verstehen, die diesen aufgrund z.B. Coulombscher Anziehung während des Transports einfangen und so den Ladungsträgertransport behindern. Erst nach einer ausreichenden thermischen Aktivierung oder unter dem Einfluss einer sehr hohen Feldstärke kann der Ladungsträger befreit werden und wieder am Ladungstransport teilnehmen. Haftstellen haben damit einen beträchtlichen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften und den Ladungstransport in organischen Materialien [17].

In der Literatur wird über Elektronen- und Löcherfallen berichtet, die unabhängig von einander existieren können [35]. Des Weiteren wird zwischen tiefen und flachen Haftstellen unterschieden. Dies ist abhängig vom Abstand des Haftstellenniveaus des jeweiligen Transportniveaus. Eine Elektronen-Haftstelle mit der Energie E_T wird als tief bezeichnet, wenn sie um $k_B T$ kleiner als die Fermi-Energie E_F des organischen Halbleiters ist. Die meisten dieser tiefen Haftstellen sind besetzt. Eine Haftstelle wird als flach bezeichnet, wenn E_T um $k_B T$ größer als E_F ist. Diese sind dann zum größten Teil unbesetzt. Im Fall von Löcher-Haftstellen müssen die Ungleichungen vertauscht werden [36].

2.3.2. Dotierung

In der organischen Halbleiterphysik wird mit Dotierung das „Einfügen“ von Fremdmolekülen oder Atomen (Li, Cs) in eine Schicht bezeichnet. Dabei wird zwischen elektrischer Dotierung für eine Veränderung der Leitfähigkeit von Halbleitern und einer Vermischung eines Farbstoffs mit einem organischen Material zur Steuerung der Emissionsfarbe unterschieden. Die Injektion von Ladungsträgern ist aufgrund der niedrigen Leitfähigkeiten der amorphen organischen Schichten und deren nicht angepassten Energieniveaus zur Elektrode begrenzt. Insofern erscheint die elektrische Dotierung der Transportschichten in organischen Halbleiterbauelementen sinnvoll³.

Bei der Farbstoffdotierung werden Gast-Moleküle (engl.: guest), die sich meist durch eine hohe Lumineszenzquantenausbeute auszeichnen, in eine Wirts-Matrix (engl.: host) eingebracht, um die Lumineszenzfarbe einzustellen und die Lumineszenzquantenausbeute zu verbessern. Die Farbstoffdotierung verringert die Wechselwirkung mehrerer Farbstoffmoleküle untereinander, wodurch das gegenseitige Löschen der Exzitonen (engl.: concentration quenching [37,38]) vermindert wird und die Effizienz des Bauteils sich verbessern lässt. Die Wechselwirkung des Wirts mit dem Gast kann sowohl durch einen Ladungstransfer als auch durch einen Energietransfer erfolgen.

2.4. Photophysikalische Prozesse

Zur Beschreibung der meisten elektronischen und optischen Anregungsprozesse in organischen Halbleitern genügt es, sich auf die Betrachtung der π -Elektronen zu beschränken. Die Anregung der Moleküle kann optisch durch die Absorption von Licht oder elektrisch durch die Injektion von Ladungsträgern erfolgen. In beiden Fällen werden Exzitonen auf diesen Molekülen gebildet. Der angeregte Zustand wird durch die elektronischen, vibronischen, rotatorischen und translatorischen Freiheitsgrade der betroffenen Moleküle beschrieben. Der Übergang zum Grundzustand erfolgt strahlend durch Emission eines Photons oder strahlungslos durch Schwingungsrelaxation. Die wichtigsten elektronischen Zustände und die zwischen ihnen stattfindenden Übergänge sind nach Jablonski in Abbildung 2.5 eingezeichnet. Dargestellt sind der Singulett-Grundzustand S_0 , die angeregten Singulettzustände S_n sowie die Triplett-niveaus T_1 und T_2 . Jedes elektronische Niveau setzt sich aus einer Vielzahl von vibronischen Zuständen mit Energieabständen von etwa 0,1 eV zusammen. Diese Schwingungszustände werden in Abbildung 2.5 durch dünne horizontale Linien repräsentiert. Jede

³Die elektrische Dotierung wird im Abschnitt 3.2.2 detailliert erklärt.

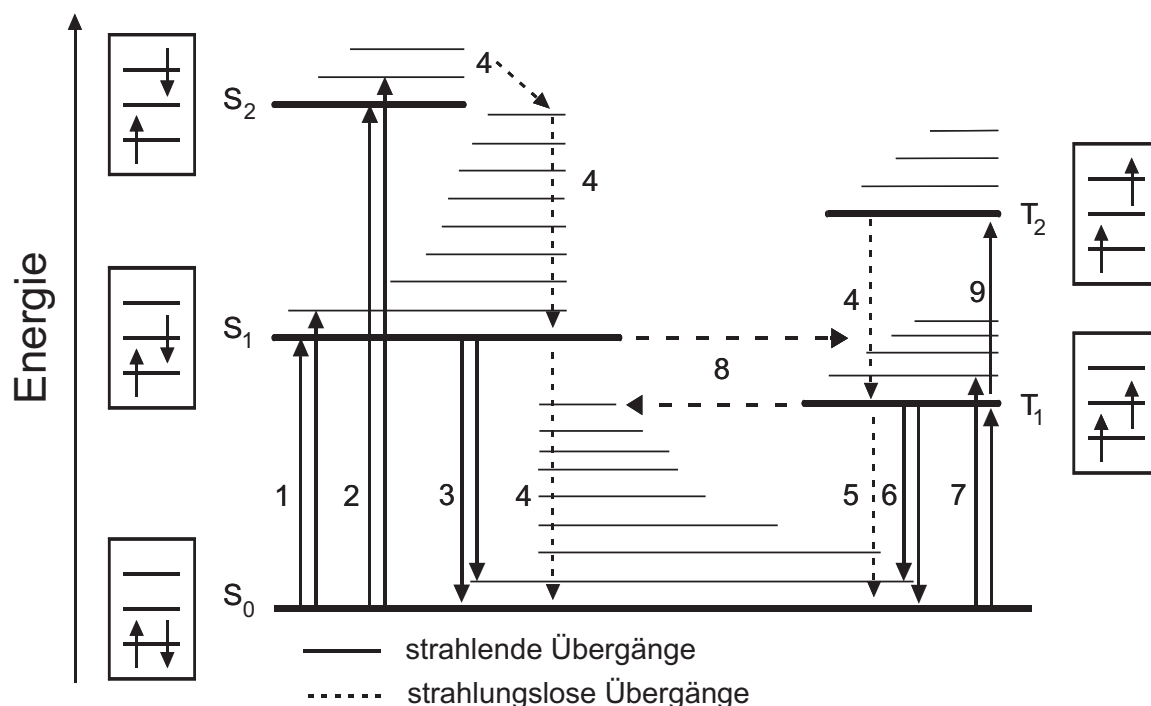


Abbildung 2.5.: Jablonski-Diagramm zur Darstellung der Energieniveaus und der Übergänge innerhalb eines Moleküls.

dieser vibronischen Aufspaltungen teilt sich weiterhin in unzählige rotatorische und translatorische molekulare Energieniveaus mit Abständen von ungefähr 0,01 eV auf [39–41].

Im schwingungsfreien Grundzustand ist das letzte Orbital des organischen Moleküls, gemäß dem Pauli-Prinzip, paarweise mit zwei Elektronen antiparalleler Ausrichtung der Spins besetzt. Bei den Übergangsprozessen zwischen den verschiedenen elektronischen Zuständen muss zwischen „spinerlaubten“ und „spinverbotenen“ Übergängen unterschieden werden. Spinerlaubte Übergänge fordern die Aufrechterhaltung des Gesamtspins und damit sind sie nur zwischen Zuständen gleicher Multiplizität möglich. Bei spinverbotenen Übergängen muss sich die Multiplizität während eines Übergangs ändern. Dies kann durch eine verstärkte Wechselwirkung des Eigendrehimpulses des Elektrons mit dem Bahndrehimpuls seiner Bahnbewegung ermöglicht werden. Dieser Effekt wird als Spin-Bahn-Kopplung bezeichnet (engl.: spin orbit coupling) und wird bei schweren Atomen beobachtet [41, 42].

Die in Abbildung 2.5 mit Pfeilen visualisierten intramolekularen Prozesse lassen sich beschreiben durch [32, 41]:

- (1,2) Singulett-Singulett Absorption vom Grundzustand in das niedrigste ($S_0 \rightarrow S_1$) oder in höhere Singulett-niveaus ($S_0 \rightarrow S_n$). \rightarrow erlaubt.

- (3) Strahlender $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang aus dem relaxierten S_1 -Niveau in den Grundzustand oder dessen höhere Schwingungszustände: Fluoreszenz. \rightarrow *erlaubt*.
- (4) Strahlungslose Übergänge zwischen Zuständen gleicher Spinmultiplizität: Innere Umwandlung (engl.: internal conversion). \rightarrow *erlaubt*.
- (5) Strahlungslose Übergänge zwischen Triplett-Niveaus und dem Singulett-Grundzustand: Interkombination. \rightarrow *verboten*.
- (6) Strahlender $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang aus dem relaxierten T_1 -Niveau in den Singulett-Grundzustand oder dessen höhere Schwingungszustände: Phosphoreszenz. \rightarrow *verboten*.
- (7) Absorption vom Singulett-Grundzustand in Triplett-Niveaus ($S_0 \rightarrow T_n$) oder die zugehörigen Schwingungszustände. \rightarrow *verboten*.
- (8) Strahlungslose Übergänge zwischen angeregten Zuständen unterschiedlicher Spin-Multiplizität: Interkombination (engl.: intersystem crossing, ISC). \rightarrow *verboten*.
- (9) Absorption ($T_1 \rightarrow T_n$) vom T_1 -Zustand in höhere Triplett-Niveaus. \rightarrow *erlaubt*.

Die Fluoreszenz ist ein spinerlaubter Übergang und weist damit eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit und eine geringe Lebensdauer der angeregten Zustände auf. Die Lebensdauern dieser Zustände liegen zwischen 10^{-6} und 10^{-12} s [16]. Die Phosphoreszenz hingegen ist ein spinverbotener Prozess, wird jedoch aufgrund der bereits erwähnten Spin-Bahn-Kopplung mit einer geringen Wahrscheinlichkeit ermöglicht. Die Prozesswahrscheinlichkeiten sind daher wesentlich kleiner und die Lebensdauern der angeregten Zustände mit Werten zwischen 10^{-3} und 10^2 s erheblich größer [40, 41].

2.4.1. Das Franck-Condon-Prinzip

Während die elektrischen Eigenschaften durch die intermolekularen π -Bindungen bestimmt werden, sind im Wesentlichen die σ -Bindungen für die vibronische Schwingungsstruktur innerhalb des Moleküls verantwortlich. Diese bestimmen das Absorptions- und Emissionsverhalten des organischen Materials. Wird ein Molekül durch Absorption eines Photons vom Grundzustand S_0 in den angeregten Zustand S_1 gebracht, kommt es zu einer Änderung der Kerngeometrie. In diesem Fall kommt das anschauliche Franck-Condon-Prinzip zum Tragen, welches Wahrscheinlichkeitsaussagen über die einzelnen Schwingungsübergänge macht. In Abbildung 2.6 sind die beiden elektronischen Zustände (S_0 und S_1) sowie einige Vibrationsniveaus mit den dazugehörigen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten und Lebensdauern, die von diesem Prinzip kontrolliert werden, in Form von gestrichelten horizontalen Linien dargestellt. Gelangt das Molekül durch Absorption vom S_0 -Zustand in den angeregten S_1 -Zustand, besagt das Franck-Condon-Prinzip, dass die Änderung der Elektronenverteilungen während des

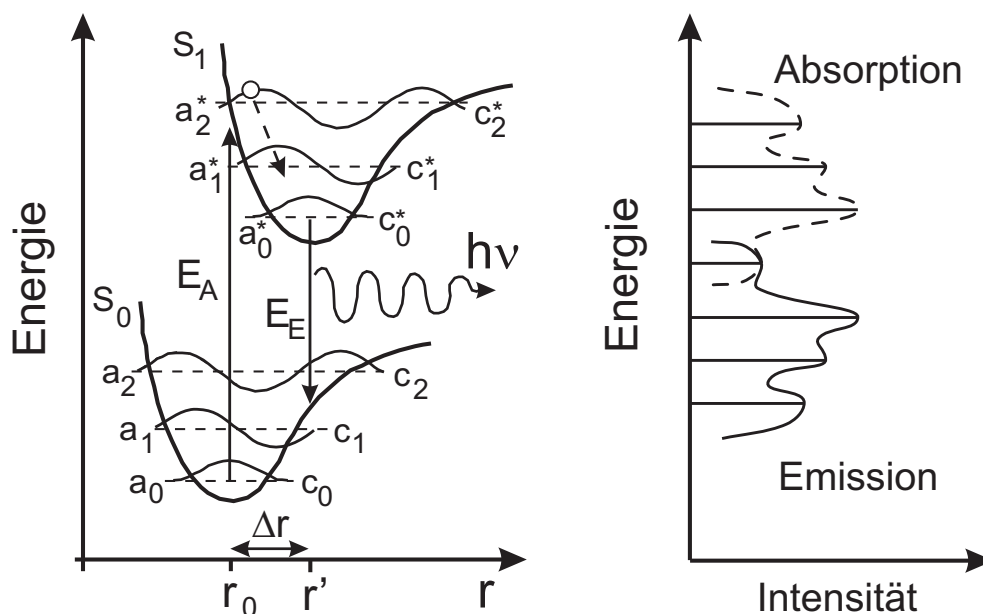


Abbildung 2.6.: Elektronische Zustände S_0 und S_1 und ihren zugehörigen Schwingungsniveaus nach dem Franck-Condon-Prinzip.

Übergang so schnell erfolgt, dass die Konfigurationskoordinate für die Zeitdauer ($\sim 10^{-15}$ s) als konstant angesehen werden kann. Grund dafür ist die höhere Zeitkonstante für die Kernbewegung ($\sim 10^{-13}$ s) [32]. Nach dem Franck-Condon-Prinzip erfolgen also energetische Übergänge ausschließlich in vertikaler Richtung (durchgezogener Pfeil).

Durch Stoßrelaxation (Prozess (4) in Abbildung 2.5) verlässt das Elektron unter Bildung von Phononen das hohe vibronische Niveau ($a_2^* - c_2^*$) von S_1 sehr schnell und relaxiert in das untere Niveau ($a_0^* - c_0^*$). Eine Emission aus höheren vibronischen Niveaus eines elektronischen Zustands ist selten [16]. Nach der Regel von KASHA findet die Fluoreszenz aufgrund der höheren Rate für die strahlungslosen Übergänge im Vergleich zu den strahlenden Übergängen meistens aus dem niedrigsten angeregten Singulettzustand heraus statt [32, 39, 43].

Außerdem erkennt man in Abbildung 2.6, dass die absorbierte Energie (E_A) größer ist, als die Energie des emittierten Photons (E_E). Daraus ergibt sich eine Verschiebung des Emissionsspektrums bezüglich des Absorptionsspektrums zu längeren Wellenlängen hin, was auch im allgemeinen als Stokes-Verschiebung bezeichnet wird. Diese Verschiebung ist umso größer, je größer die Änderungen in der Kerngeometrie (Δr) ist. Die Stokes-Verschiebung bewirkt, dass das Material in der Regel für sein eigenes emittiertes Licht transparent wird [19].

2.4.2. Molekularer Energietransfer

Im Fall eines Ladungstransfers wirkt die Farbstoffdotierung wie eine kontrolliert eingebrachte elektronische Haftstelle. Dazu muss sich das HOMO- oder/und LUMO-Niveau des Gast-Moleküls (Akzeptormolekül A) in der Energielücke der Wirts-Matrix (Donator D) befinden. Ein Ladungsträger wird in dieser Haftstelle eingefangen und zieht den gegenpoligen Ladungsträger durch eine Coulombsche Wechselwirkung an und bilden zusammen ein Exziton. Aufgrund der schwachen Van-der-Waals-Bindungen findet eine Diffusion der gebildeten Exzitonen im Festkörper statt. Die Diffusion basiert auf dem Transport der Anregungsenergie zwischen den Molekülen. Neben einem sogenannten trivialen Energieaustausch, der auf Emissions- und Reabsorptionsprozessen beruht, wird zwischen zwei verschiedenen Mechanismen unterschieden.

Coulombmechanismus nach Förster

Nach Förster basiert die Energieübertragung auf der klassischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung, in der das angeregte Donatormolekül D^* eine Schwingung im Akzeptor A induziert. Die Transferrate k_{FET} schreibt sich mit der Abhängigkeit vom Donator-Akzeptor-Molekülabstand r in folgender Form

$$k_{\text{FET}} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 . \quad (2.10)$$

τ_D steht für die mittlere Exzitonenlebensdauer des angeregten Donator-Niveaus, gemessen in Abwesenheit des Akzeptors. R_0 wird Förster-Radius genannt und definiert den kritischen Abstand zwischen Donator- und Akzeptor-Molekül. Die Effektivität dieses Mechanismus wird durch die spektrale Überlappung J des Emissionsspektrums des Donators und des Absorptionsspektrums des Akzeptors bestimmt, der in die Berechnung von R_0 gemäß

$$R_0 = \left(8,82 \times 10^{-5} \cdot \frac{\kappa^2 \eta_D J(\nu)}{n^4} \right)^{1/6} \quad (2.11)$$

einght [44]. Dabei ist ν die Photonenfrequenz, κ der Orientierungsfaktor, welcher $2/3$ beträgt, η_D die Quantenausbeute für die Donatoremission und n der Brechungsindex des Wirtsmaterials. Die spektrale Überlappung J rechnet sich in der Form

$$J = \int_0^\infty I_D \varepsilon_A d\nu \quad , \quad (2.12)$$

wobei I_D für das normierte Emissionsspektrum des Donators und ε_A für die Absorptionseffizienz des Akzeptors steht.

Der Förster-Radius ist gekennzeichnet durch große Reichweiten, die im Bereich von 4 bis 10 nm liegen [43, 45]. Auf molekularer Ebene geschieht demzufolge der Energietransfer über große Entfernungen, so dass schon geringe Dotierkonzentrationen für einen effizienten Transfer ausreichen und Auslöschungseffekte (engl.: quenching) vermieden werden.

Die Bedingung für einen Energieübertrag nach dem Förstermechanismus ist, dass die Spinorientierungen in beiden Komponenten (S = Singulett, T = Triplett) erhalten bleiben. Es ergeben sich



und



als Transfermöglichkeiten [46–48]. Der Stern kennzeichnet den angeregten Zustand.

Der Singulett-Singulett-Übertrag (Gleichung 2.13) ist damit erlaubt. Formal ist auch der Übergang eines angeregten Singulettzustands in einen Triplettzustand erlaubt, wenn sich der Akzeptor vorher in einem Triplettzustand befindet (Gleichung 2.14). Der Grundzustand der organischen Moleküle ist jedoch meistens ein Singulettzustand, was die Anwendbarkeit von Gleichung 2.14 stark begrenzt.

Der Triplett-Singulett-Energietransfer gemäß



ist zwar spinverboten, weil der Donator seine Multiplizität ändern muss, wird aber unter den richtigen experimentellen Bedingungen doch messbar [19]. Ist die Lebensdauer vom Donatortriplett sehr lang, so wächst mit der Lebensdauer des Zustands die Wahrscheinlichkeit eines Energietransfers. Eine hinreichend große Spin-Bahn-Kopplung lockert zusätzlich dieses Verbot. Stark phosphoreszierende Moleküle können so einen erheblichen Teil ihrer Energie an ein fluoreszierendes Molekül abgeben. Dieser Vorgang ist auch als Sensibilisierung bzw. sensibilisierte Fluoreszenz bekannt [49, 50].

Austauschmechanismus nach Dexter

Die Reichweite dieses Energietransfertyps liegt im Bereich von 0,5 bis 1 nm [51, 52]. Dabei ist auch der Transfer zwischen Triplett-Triplett-Zuständen erlaubt.

Der Austauschmechanismus nach Dexter ist eine erweiterte Förster-Theorie, die den Singulett-Singulett-Transfer und den Triplett-Triplett-Übertrag erlaubt. Es gilt folglich:



Die Bedingung für den Dexter-Transfer ist, dass der Gesamtspin erhalten bleiben muss. Kommt es zu einer Orbitalüberlappung von zwei Molekülen, ist ein Transfer von Elektron und Loch zwischen Donator und Akzeptor möglich. Aufgrund der exponentiell abfallenden Abstandsabhängigkeit ist die Reichweite dieser Energieübertragung mit 0,5 bis 1 nm [51, 52] um eine Größenordnung kleiner als beim Coulomb-Mechanismus. Diese Abhängigkeit zeigt die Transferrate in der Form [41]

$$k_{\text{DET}} \sim J' \cdot \exp(-2r/L) \quad . \quad (2.18)$$

Dabei ist J' die spektrale Überlappung nach Gleichung 2.12 berechnet mit dem normierten Absorptionsspektrum des Akzeptors und L die Van-der-Waals-Radien von Donator und Akzeptor.

Neben den Spinorientierungen sind bei beiden Transfermechanismen die Energielagen des angeregten Donators im Vergleich mit denen des Akzeptors von großer Bedeutung. Eine detaillierte Diskussion der dabei auftretenden Prozesse ist [53, S. 20] zu entnehmen.

3. Theorie organischer Leuchtdioden

Eine Organische Leuchtdiode, kurz OLED ist ein lumineszierendes Bauelement, das aus organischen Halbleiter-Materialien hergestellt wird. Im einfachsten Fall besteht eine OLED aus einer organischen Schicht zwischen zwei Elektroden auf einem Trägersubstrat, das mit einem transparenten leitfähigen Oxid (engl.: transparent conductive oxide, TCO) beschichtet ist. In der Regel stellt diese transparente Schicht, bestehend aus Indium-Zinn-Oxid (ITO), die Anode dar, die sich auf einer Glasscheibe befindet [54]. Die unterschiedlichen Beweglichkeiten μ_h der Löcher und μ_e der Elektronen der organischen Schicht sowie die Unterschiede in der Höhe der Injektionsbarriere haben zur Folge, dass sich die Rekombinationszone in der Nähe einer der Elektroden ausbildet. Aus diesem Grund wird ein großer Teil der erzeugten Exzitonen gelöscht (engl.: quenching) und die Quantenausbeute sinkt. Darüber hinaus führen die nicht ausgeglichenen (unbalancierten) injizierten Ladungsträger in dieser Schicht zu niedrigen Effizienzen des Bauelements.

Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Ladungsträgerbalance, und damit der Effizienzen der OLEDs, ist die Verwendung von mehreren funktionalen organischen Schichten im Bauteil. Dabei werden der emittierenden Schicht Ladungsträger über Transportschichten für Elektronen (ETL) und Löcher (HTL) zugeführt [3]. Zweckmäßig können auch Blockerschichten an den Grenzschichten zu den Transportmaterialien verwendet werden.

Die Erzeugung von Licht durch Rekombination von elektrischen Ladungsträgern in organischen Materialien stellt eine Abfolge elementarer physikalischer Vorgänge dar. Das Funktionsprinzip ist in Abbildung 3.1 dargestellt und unterteilt sich im wesentlichen in die fünf folgenden sukzessiven Einzelprozesse:

- (1) **Injektion** von Elektronen und Löchern in die angrenzenden organischen Transportschichten. Organische Leuchtdioden mit effizienter Elektrolumineszenz benötigen eine möglichst hohe und ausgeglichene Ladungsträgerinjektion. Optimal injizierende Kontakte verfügen über an die HOMO- und LUMO-Niveaus der organischen Materialien angepasste Austrittsarbeit, hohe Leitfähigkeit und geringe Rauheit der Kontaktflächen.
- (2) **Transport** der Ladungsträger innerhalb der organischen Schichten HTL und ETL zur Verringerung der Kontaktauslöschung. Durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes erhält der Ladungsträgertransport eine Vorzugsrichtung.

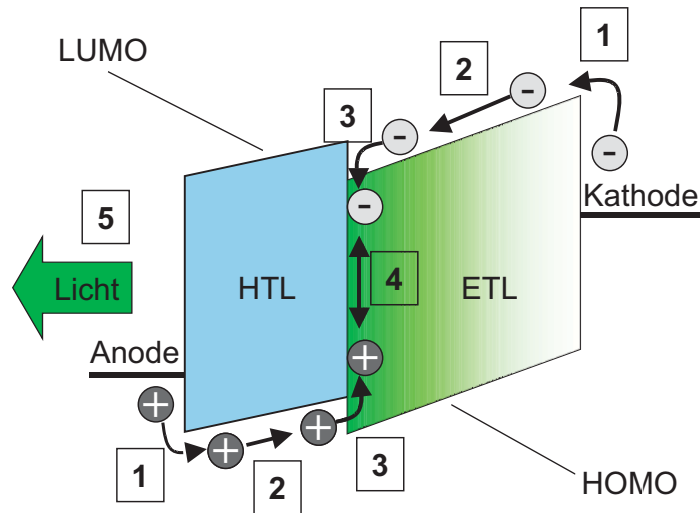


Abbildung 3.1.: Funktionsprinzip einer OLED.

- (3) **Ladungsträgerereinfang (Rekombination)** durch das Aufeinandertreffen der Elektronen und Löcher in einer Rekombinationszone unter Bildung von Exzitonen.
- (4) **Migration** der erzeugten Exzitonen, die sich durch intermolekularen Energietransfer in der organischen Schicht bewegen. Dabei spielen die Lebensdauer des exzitonischen Zustands des Moleküls und die nichtstrahlenden Transferprozesse eine entscheidende Rolle.
- (5) **Zerfall** oder strahlende Rekombination der Exzitonen unter Ausstrahlung eines Photons.

3.1. Ladungsträgerinjektion

Um den Mechanismus der Ladungsträgerinjektion in organischen Leuchtdioden behandeln zu können, ist es sinnvoll, zunächst die Natur des Metall-Halbleiterkontakts zu erklären. Bei der klassischen Schottky-Mott-Kontaktbeschreibung ging Schottky davon aus, dass es an der Grenzfläche nicht zur Ausbildung eines Grenzflächendipols kommt, sondern dass die Position der molekularen Energieniveaus in Bezug auf das Fermi-Niveau durch die Ausrichtung der Vakuumniveaus des Elektrodenmaterials und des organischen Halbleiters bestimmt wird [55]. Die Gültigkeit dieser Annahme ist in realen Systemen nicht gegeben, weil Grenzflächendipole durch die Anwesenheit von elektrischen Ladungen in Oberflächen- bzw. Haftstellenniveaus

oder als Resultat eines direkten Ladungstransfers zwischen den Materialien die Höhe der Energiebarrieren beeinflussen. Dabei wird deutlich, dass sich der Kontakt zwischen einem Metall und einem organischen Material gravierend von der Grenzfläche eines Schottky- oder ohmschen Kontakts mit einem anorganischen Halbleiter unterscheidet.

3.1.1. Anorganische Elektroden

Die Höhe der Energiebarrieren für die Injektion von Elektronen $\Phi_{B,e}$ und Löchern $\Phi_{B,h}$ von einer Elektrode in ein organisches Material wird durch dessen Lage von LUMO und HOMO relativ zum Fermi-niveau E_F der Elektrode bestimmt [56]. Bei Vernachlässigung von Wechselwirkungen zwischen den beiden Materialien kann das Vakuumniveau als über die Grenzfläche hinweg konstant angenommen werden. Das Energieniveauschema für diesen Fall ist in Abbildung 3.2 a) dargestellt. Obwohl die Berechnung der Barrierenhöhe aus den Volumeneigenschaften der Materialien nicht möglich ist, liefert die Mott-Schottky-Relation eine qualitative Beschreibung eines Kontakts. Sie lautet

$$\Phi_{B,e} = \Phi_M - E_A \quad \text{bzw.} \quad \Phi_{B,h} = I_P - \Phi_M \quad (3.1)$$

und stellt einen Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit Φ_M des Metalls und der Elektronenaffinität E_A bzw. dem Ionisierungspotential I_P des Halbleiters her [57, 58].

Entgegen der aufgrund der schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen der organischen Moleküle zunächst oft angenommenen Gültigkeit der Mott-Schottky-Relation zeigen UPS-Messungen an organischen-anorganischen Grenzflächen die Ausbildung einer Dipolschicht, die zu einer Verschiebung im Verlauf der Vakuumniveaus (Δ) führt (Abbildung 3.2 b). Die Gründe dafür sind im Allgemeinen chemische Reaktionen, Oberflächenzustände und Haftstellen sowie jede andere Form des Ladungstransfers zwischen den beiden Materialien [58, 59].

3.1.2. Injektionsmechanismen

Aufgrund der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Natur des Kontaktes zwischen einer anorganischen Elektrode und einem organischen Material müssen die Ladungsträger bei Injektion eine Energiebarriere überwinden. Die Höhe der Barriere und des angelegten Feldes entscheiden in der Regel über die Art des Injektionsmechanismus.

Thermionische Injektion

Für kleine Energiebarrieren wird der Injektionsprozess durch thermionische Injektion auf der Basis der Richardson-Schottky-Beziehung (RS) beschrieben. Die Barriere Φ_B am Elektro-

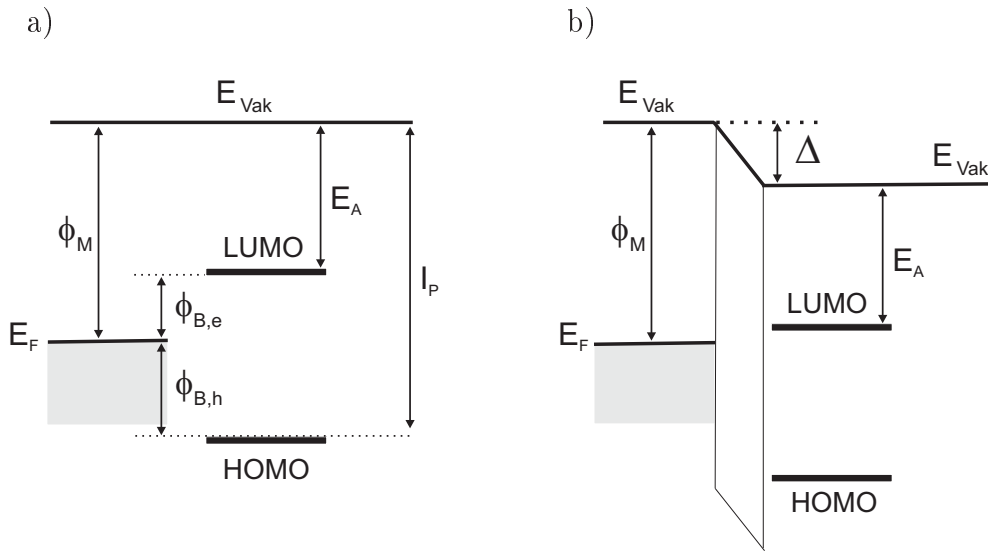


Abbildung 3.2.: Energiediagramm der organischen Metall-Halbleiter-Grenzfläche a) nach der Mott-Schottky-Relation und b) in Gegenwart eines Grenzflächendipols.

denkontakt wird durch die Aufnahme von thermischer Energie überwunden. Diese Barriere ist zusammengesetzt aus der Überlagerung des extern eingepprägten homogenen elektrischen Feldes E und des Coulombfelds einer Bildladung am Ort $-x$, die die Influenzladungen eines Elektrons am Ort x beschreibt. In Abbildung 3.3 zeigt das Energieniveauschema im Bereich einer Kathode im feldfreien Fall ($E = 0$) und beim Anlegen eines elektrischen Feldes in negativer x -Richtung ($E > 0$). Die Barriererniedrigung, die sich aus der Überlagerung der resultierenden Potentiale ergibt, schreibt sich wie folgt

$$W(x) = \Phi_B - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0 x} - eEx \quad . \quad (3.2)$$

Dabei ist e die elektrische Ladung, ϵ_r die relative Dielektrizitätskonstante des Halbleiters und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Am Ort x_M , der gemäß

$$x_M = \left(\frac{e}{16\pi\epsilon E} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

definiert ist, ist die Energiebarriere maximal und liegt um

$$\Delta\Phi_B = \left(\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right)^{1/2} = \beta_{SC} E^{1/2} \quad (3.4)$$

unterhalb des Transportniveaus im feldfreien Zustand.

Unter experimentellen Bedingungen wird die Barriere bei typischen Feldstärken von 10^6 V/cm

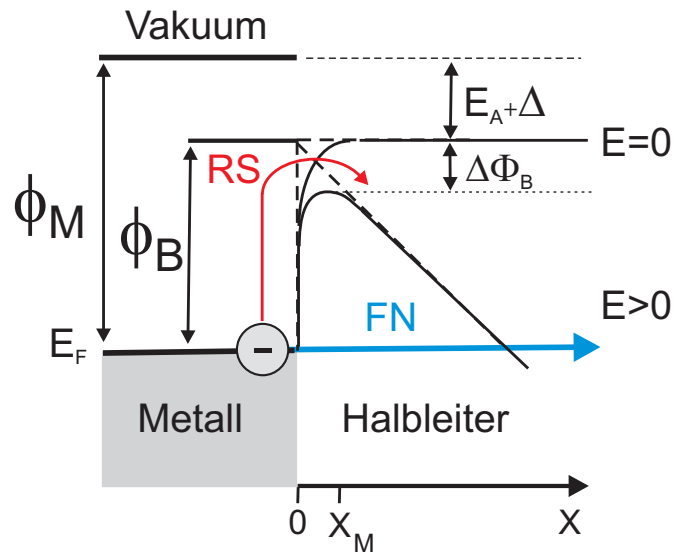


Abbildung 3.3.: Veranschaulichung der thermionischen Injektion und der Tunnelinjektion.

um etwa 0,2eV durch das Bildladungspotential herabgesetzt, was zu einem Wert von 1 nm für x_M führt [17]. Dieses Phänomen wird als Schottky-Effekt bezeichnet.

Nach Berücksichtigung der Energieabsenkung der Barriere lässt sich der feldabhängige Injektionsstrom gemäß der Richardson-Schottky-Beziehung (RS)

$$j_{RS} = -A_r T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B - \beta_{SC} E^{1/2}}{kT}\right) = j_0 \exp\left(\frac{\beta_{SC} E^{1/2}}{kT}\right) \quad (3.5)$$

berechnen, mit

$$A_r = \frac{e m_{eff} k^2}{2\pi^2 \hbar^3} \quad (3.6)$$

A_r ist die so genannte Richardson-Konstante und m_{eff} ist die effektive Elektronenmasse im organischen Halbleiter. Die nach Gleichung 3.5 berechneten Stromdichten sind deutlich höher als die in Experimenten an organischen Halbleiterbauelementen beobachteten Größen [60]. Ein modifizierter Zusammenhang für die Stromdichte unter Berücksichtigung der Rückdiffusion von Ladungsträgern aus dem Halbleiter zum Kontakt ist in [8, S.45] zu finden.

Tunnelinjektion

Bei tiefen Temperaturen oder hohen Kontaktbarrieren ist die thermionische Injektion nach dem zuvor beschriebenen Modell sehr gering. In der Literatur [61] wird ein Injektionsprozess

beschrieben, der auf dem Durchtunneln der Energiebarriere beruht. Das Modell der Tunnelinjektion wurde von Fowler und Nordheim (FN) beschrieben und geht von dem Potentialverlauf einer Dreieckbarriere aus, die von den Ladungsträgern quantenmechanisch durchtunnelt wird (Abbildung 3.3). Der Tunnelstrom wird durch die genäherte Beziehung [62]

$$j_{FN}(E) = \frac{e^3}{16\hbar\pi^2} \frac{E^2}{\Phi_B} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m_{eff}}\Phi_B^{3/2}}{3\hbar e E}\right) \quad (3.7)$$

unter der Temperaturannahme ($T \rightarrow 0$) beschrieben [16].

Die beiden beschriebenen Injektionsmechanismen, die thermionische Injektion und die Tunnelinjektion wurden bereits im Bereich der organischen Halbleiter geprüft [63,64]. Die Analyse experimenteller Daten auf der Basis dieser Modelle führt häufig zu nicht zufriedenstellenden Ergebnissen. Die Gründe hierfür sind, dass die Hopping-Natur des Ladungsträgertransports und die energetische Unordnung des Halbleiters ignoriert werden. Arkhipov et. al. entwickelten ein analytisches Modell, das beide Aspekte berücksichtigt und die Abhängigkeit der Injektion von der Temperatur, dem elektrischen Feld und der Kopplung der Zustände zusammenstellt [65]. Ein Überblick über den aktuellen Stand der Untersuchungen von metallischen Kontakten auf organischen Halbleitern ist in [22,66] zu finden.

3.1.3. Lithiumfluorid/Aluminium-Kathode

Ein Konzept zur Verbesserung der Elektroneninjektion, und damit der Effizienz der organischen Leuchtdioden, ist das Einfügen einer Zwischenschicht an der Kathode. Park et. al. [67] brachten zwischen der Aluminium-Kathode und dem organischen Halbleiter Alq₃ eine LiF-Schicht, die zur Verbesserung der externen Quanteneffizienz und der Leuchtdichte im Vergleich zu einer reinen Aluminium-Kathode geführt hat.

Da es sich bei LiF um einen Isolator mit einer Bandlücke von etwa 14,2 eV handelt, ist eine Betrachtung über ein Energieniveauschema nicht einfach. In der Literatur wurden verschiedene Modelle vorgestellt, um diesen Effekt zu verstehen [8,16]:

- Tunneln durch eine geschlossene Isolatorschicht [68]
- Bandverbiegung in der Halbleiterschicht [69]
- Verringerung des Auftretens einer Reaktion zwischen dem Aluminium und dem organischen Material [59,70]
- Absenkung der Austrittsarbeit gegenüber einer reinen Aluminiumschicht konnte nachgewiesen werden [70,71]
- Dotierung des organischen Halbleiters [72,73]

3.2. Ladungsträgertransport

Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben wurde, beruht der Ladungstransport in den organischen Schichten auf dem Hopping-Mechanismus. Dabei sind die Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher temperatur- und feldabhängig und im Vergleich zu anorganischen Materialien sehr klein. Im Folgenden sollen die Auswirkungen dieser eingeschränkten Fähigkeit erklärt werden.

3.2.1. Raumladungsbegrenzte Ströme

Die über eine Elektrode injizierten Ladungsträger in einem Halbleitermaterial bilden am Kontakt einen Überschuss der Ladungsträgerart und das Material ist nicht länger elektrisch neutral. Diese Überschussladung wird durch eine Ladungsumverteilung ausgeglichen, so dass der Halbleiter wieder in den Gleichgewichtszustand gelangt. Dieser Effekt wird auch dielektrische Relaxation genannt, die durch eine Zeitkonstante τ_{dR} beschrieben wird. τ_{dR} gibt die Dauer für das Abklingen der Gleichgewichtsstörung an und wird durch

$$\tau_{dR} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\sigma} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\mu_n n_0 e} \quad (3.8)$$

bestimmt. Diese Zeitkonstante ist von der dielektrischen Konstante ε_r , der Beweglichkeit μ_n und der Dichte der freien Ladungsträger n_0 abhängig. Im Gleichgewichtszustand in undotierten organischen Halbleitern sind μ_n und n_0 sehr klein und τ_{dR} sehr groß. Es kommt daher zur Ausbildung einer Raumladungszone, die das elektrische Feld im Kontaktbereich abschirmt, wodurch der Stromfluss begrenzt wird. Der Ladungstransport wird zusätzlich durch die im Festkörper vorhandenen Haftstellen eingeschränkt. Die in diesen Haftstellen gefangenen Ladungsträger tragen zur Ausbildung der Raumladungszone bei, jedoch nicht zum Stromtransport [74].

Unter den Annahmen, dass nur eine Ladungsträgersorte (Elektronen), der injizierende Kontakt ohmsch ($E(x=0) = 0$) und die Ladungsträgerbeweglichkeit feldunabhängig ist, wird die Ortsabhängigkeit des elektrischen Feldes im konkreten Fall durch die Poisson-Gleichung beschrieben:

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{e}{\varepsilon_r \varepsilon_0} [(n - n_0) + n_t - n_{t,0}]. \quad (3.9)$$

Dabei ist n die Dichte der freien Elektronen, n_t die Dichte der in Haftstellen gebundenen Elektronen und n_0 bzw. $n_{t,0}$ die Dichte der freien bzw. gebundenen Elektronen im Gleichgewichtszustand. Bei ausreichend hohen Feldstärken kann der Diffusionsstrom gegenüber dem Feldstrom vernachlässigt werden und die Kontinuitätsgleichung lautet [8]

$$J(x) = -e\mu_n n(x)E(x) = \text{const.} \quad (3.10)$$

Bei der ortsunabhängigen Stromdichte $J(x)$ wird angenommen, dass keine Ladungsträgergeneration durch z. B. optische Anregung stattfindet.

Für den haftstellenfreien raumbegrenzten Strom (engl.: trap-free space charge limited current, TF-SCLC) ergibt sich folgender Zusammenhang mit der Spannung [74]

$$J_{TF-SCLC} = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu_n \frac{U^2}{d^3} \quad . \quad (3.11)$$

Die Gleichung 3.11, auch als die Mott-Gurney-Beziehung bekannt, hängt stark von der Dicke d der Halbleiterschicht ab. Bei konstanter Feldstärke U/d nimmt der Strom mit zunehmender Dicke d ab.

In organischen Halbleitern ist eine geringe Dichte intrinsischer Ladungsträger n_0 vorhanden, die zu einem zusätzlichen ohmschen Strom der Dichte $J_\Omega = e\mu_n n_0 U/d$ führt. Besonders bei kleinen Spannungen muss der ohmsche Strom berücksichtigt werden. Oberhalb der Schwellenspannung

$$U_\Omega = \frac{8}{9} \frac{en_0 d^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (3.12)$$

findet der Übergang vom ohmschen linearen zum raumladungsbegrenzten Transport statt. Wie bereits im Abschnitt 2.3.1 erläutert wurde, müssen beim Ladungstransport die Haftstellen berücksichtigt werden. Bei einer räumlich homogenen Verteilung von diskreten monoenergetischen Haftstellen bleibt Gleichung 3.11 gültig, wobei die Beweglichkeit μ_n durch eine effektive Beweglichkeit $\mu_{eff,n} = \theta\mu_n$ ersetzt werden muss. Der Faktor θ ergibt sich aus dem Verhältnis der Zahl der freien Ladungsträger zu der Zahl sämtlicher freier und in Haftstellen gebundener Überschussladungsträger ($\theta < 1$). Der Übergang vom ohmschen zum raumladungsbegrenzten Transport tritt in diesem Fall bei der Spannung

$$U_\Omega = \frac{8}{9} \frac{en_0 d^2}{\theta \varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (3.13)$$

auf. Verglichen mit dem haftstellenfreien Fall verschiebt sich U_Ω zu größeren Spannungen und zwar um so weiter, je größer die Konzentration der Haftstellen ist [16].

In Abbildung 3.4 ist der Verlauf des Gesamtstroms für den Fall einer monoenergetischen Haftstelle im Material in einer doppelt logarithmischen Auftragung gezeigt. Bei kleinen Spannungen $U < U_\Omega$ dominiert der ohmsche Anteil und wechselt darüber hinaus für $U > U_\Omega$ in einem quadratischen Verlauf nach Gleichung 3.11 mit der effektiven Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu_{eff,n}$. Sind alle Haftstellen besetzt, so kommt es zu einem sprunghaften Anstieg des Stroms, der bei der Spannung U_{TF-L} (engl.: trap filled limit) stattfindet. Der letzte Teil der Kennlinie wird dann durch die Mott-Gurney-Beziehung nach Gleichung 3.11 beschrieben (TF-SCLC-Strom) [42].

Für die meisten kontinuierlichen Haftstellenverteilungen kann die Stromdichte nur noch

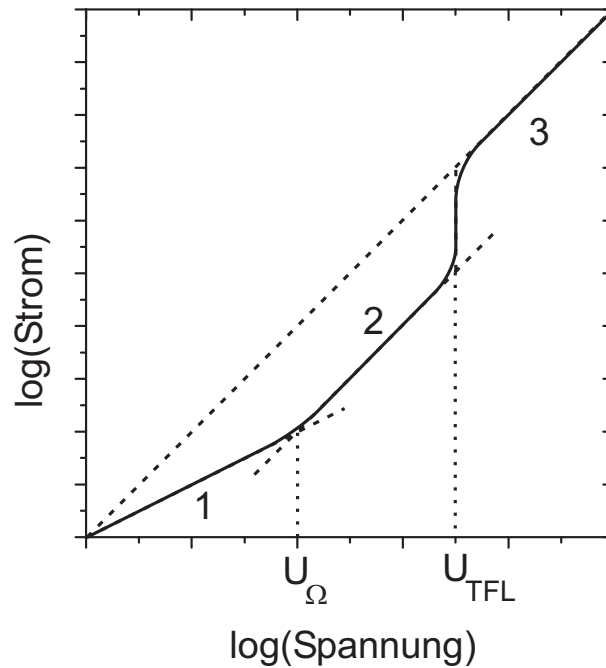


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung des raumladungsbegrenzten Stroms für ein Material mit einer flachen diskreten Haftstelle: 1) Ohmscher Bereich durch intrinsische Leitung, 2) Haftstellenbegrenzung des Stroms und 3) SCLC bei gefüllten Haftstellen.

durch eine Näherungsgleichung angegeben werden. Bei der am leichtesten analytisch zu handhabenden exponentiellen Haftstellenverteilung hat im Bereich der Haftstellenbegrenzung die Kennlinie die Form [8]

$$J = e^{1-l} \mu_n N_C \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \left(\frac{l}{l+1} \frac{\varepsilon}{N_t} \right)^l \frac{U^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad (3.14)$$

Dabei ist der Formfaktor l ein Maß für die Exponentialverteilung der Haftstellen. Näherungslösungen für einige andere Haftstellenverteilungen sind in der Literatur [74] beschrieben.

Da die Annahme ohmscher Kontakte in organischen Halbleiterbauelementen meistens nicht zutreffend ist, ergibt sich der tatsächliche Spannungsverlauf aus einer Überlagerung von Raumladungs- bzw. Haftstellenbegrenzungen im Volumenmaterial sowie einer Injektionsbegrenzung am Kontakt. Eine ausführliche Diskussion ist in [8] zu finden.

3.2.2. Elektrisch dotierte Transportschichten

In den letzten Jahren haben sich einige Möglichkeiten etabliert, organische Halbleiter im Sinne einer p- bzw. n-Dotierung zu realisieren. Während dies bei anorganischen Stoffen durch den Einbau von Fremdatomen mit Elektronenüberschuss bzw. -mangel in ein Kristallgitter realisiert werden kann, werden im Falle organischer Halbleiter starke Elektronen-Donatoren oder -Akzeptoren in die amorphe Schicht eingebracht.

p-Dotierung

Diese Art der Dotierung nutzt den hohen elektronenakzeptierenden Charakter eines Materials aus. Dieses Material, auch Akzeptor genannt, wird in ein Donator-Material dotiert. In Abbildung 3.5 wird der Dotierprozess schematisch dargestellt. Die p-Dotierung beruht auf dem Ladungstransfer eines Elektrons aus dem HOMO-Niveau des Donators in das unbesetzte LUMO-Niveau des Akzeptors [75, 76]. Es ist ersichtlich, dass die energetische Differenz zwischen diesen Niveaus die entscheidende Einflussgröße in der Dotiereffizienz darstellt. Eine möglichst gute Anpassung der Energieniveaus ist daher bei der Auswahl der Materialien stets anzustreben.

Die in dieser Arbeit verwendeten p-Dotierungen basieren auf α -NPD oder HT1¹ als Donator-Materialien und WO₃ oder MoO₃ als Akzeptor-Materialien. Die Vorteile der p-Dotierung liegen in der Erhöhung der intrinsischen Leitfähigkeit der organischen Schicht und in der Ausbildung einer Verarmungszone im Bereich des Lochinjektionskontaktes, welche für Tunnelprozesse transparent ist und damit den Kontaktwiderstand verringert.

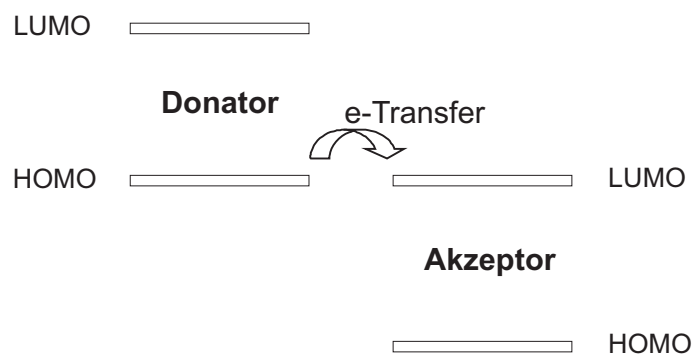


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung der p-Dotierung.

¹HT1 ist ein löchertransportierendes Material, das von dem Projektpartner BASF SE zur Verfügung gestellt wurde.

n-Dotierung

Damit ein effizienter Elektronentransfer analog zum dargestellten Fall in Abbildung 3.5 möglich wird, muss das HOMO-Niveau des organischen Donatormoleküls im Bereich des LUMO-Niveaus des akzeptierenden Materials liegen, was die Problematik dieses Ansatzes bereits darstellt. Das Donator-Material muss ein energetisch sehr niedrig liegendes HOMO-Niveau besitzen, welches ein oxidatives Verhalten der Materialien zur Folge hat und somit die Synthese und die Handhabung entsprechender Substanzen deutlich erschwert [42]. Die Kombination aus Cs_2CO_3 als Donator- und BCP als Akzeptormolekül erwies sich als eine effiziente n-Dotierung, die in dieser Arbeit verwendet wird.

3.3. Rekombination und Elektrolumineszenz

Die über die Elektroden injizierten Ladungsträger werden von dem angelegten elektrischen Feld durch die organische Schicht getrieben. Treffen ein Elektron und ein Loch in der organischen Schicht aufeinander, dann kommt es zur Rekombination unter Ausbildung eines Exzitons. Die erzeugten Exzitonen können innerhalb der Halbleiterschichten diffundieren. Diese Diffusion ist die Ursache für eine Trennung zwischen der Rekombinationszone und der Stelle, an der der Zerfall stattfindet. Ein bedingter strahlender Zerfall des angeregten Zustands beendet diese Folge von Mechanismen zur Erzeugung einer Elektrolumineszenz.

3.3.1. Exzitonischer Zustand

Unter Exziton versteht man ein gebundenes Elektron-Loch-Paar. Die Beschreibung der Rekombination zwischen zwei Ladungsträgern entgegengesetzter Vorzeichen in einem Bauteil ist von der mittleren freien Weglänge dieser Ladungsträger verglichen mit dem durch die Coulomb-Wechselwirkungsenergie entstehenden Einfangradius

$$r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0kT} \quad (3.15)$$

abhängig. Ist die thermische Energie kT gerade gleich der Energie im Coulomb-Feld, so wird der Abstand Onsager Radius genannt [77, 78]. Bei Raumtemperatur und bei $\epsilon_r = 4$ beträgt r etwa 15 nm [16].

Die mittlere freie Weglänge bei einem Frenkel-Exziton² ist kleiner 1 nm und somit ist die

²Siehe Abschnitt 2.2.3.

Voraussetzung für eine Langevin-Rekombination erfüllt [79]. Diese Rekombination ist durch die niedrigen Ladungsträgerbeweglichkeiten (μ_h der Löcher und μ_e der Elektronen) limitiert. Dies spiegelt sich durch die Konstante [80]

$$\gamma = (\mu_h + \mu_e) \frac{e}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (3.16)$$

wider.

Zur Überprüfung dieser Gleichung führten Bäessler et al. Monte-Carlo-Simulationen durch und konnten dabei diese Gleichung verifizieren [26]. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass es sich bei dem Einfang und Rekombination von Elektronen und Löchern um einen bimolekularen Prozess mit der Rekombinationsrate

$$R(x) = \gamma \cdot n(x) \cdot p(x) \quad (3.17)$$

handelt. In dieser Gleichung stehen $n(x)$ und $p(x)$ für die Ladungsträgerdichten in der betrachteten Zone. Die Rekombinationsbedingungen sind dann optimal, wenn beide Ladungsträgerdichten gleich sind ($n = p$), also bei einer optimalen Ladungsträger-Balance im Bauteil [7].

3.3.2. Exzitonendiffusion

Die Wanderung der Exzitonen aus der Rekombinationszone heraus wird generell als Diffusion oder Migration bezeichnet. Sie basiert auf einem nichtstrahlenden Energietransfer, wie in Abschnitt 2.4.2 vorgestellt wurde, der entweder durch eine lange Reichweite (4-10 nm) [43, 45] für Singulettexzitonen oder eine kurze Reichweite (0,5-1 nm) [42] für die Triplettexzitonen erfasst werden kann. Die unterschiedliche Lebensdauer der exzitonischen Zustände spiegelt sich in Diffusionslängen von etwa 20 nm [80, 81] für Singulett- und etwa 140 nm [82] für Triplettexzitonen wieder.

Die Diffusion der Exzitonen führt bei organischen Leuchtdioden zu einer geometrischen Trennung zwischen der Rekombinationszone und dem Ort des strahlenden Zerfalls, der so genannten Emissionszone. In einfachen OLED-Aufbauten kann die Exzitonendiffusion einen maßgeblichen Verlustfaktor ausmachen. Nähern sich die Exzitonen einem metallischen Kontakt, so kommt es zur sogenannten Kontaktlöschung (engl.: contact quenching). Dieser Effekt ist auch unter dem Begriff Kontakt-Quenching bekannt und umfasst die nicht-strahlende Energieübertragung der Exzitonenergie zu den Metallatomen und die Einflüsse der Coulomb-Wechselwirkung des Exzitons mit den leitenden Elektroden [19]. Durch Einfügen von Blockerschichten zwischen Rekombinationszone und den Elektroden kann dieser Effekt verringert werden [83–85].

3.3.3. Zerfall

Nach der Rekombination und der Diffusion der Exzitonen folgt ihr Zerfall, der strahlend oder strahlungslos sein kann. Die Wahrscheinlichkeit für einen strahlenden Zerfall wird durch die Quantenausbeute Φ_F ausgedrückt. Sie wird durch die Geschwindigkeit der strahlenden Zerfallereignisse in Relation zu der Kinetik der strahlungslosen Desaktivierungsmechanismen bestimmt. Die Fluoreszenz-Quantenausbeute [32] ist durch die Gleichung

$$\Phi_F = \frac{k_s}{k_s + k_{ns}} \quad (3.18)$$

definiert, wobei $\tau^{-1} = k_s + k_{ns}$ die experimentell zugängliche Abklingzeit des Singulettzustands darstellt und k_s bzw. k_{ns} die Übergangsrate der strahlungslosen Zerfallereignisse bzw. die Übergangsraten des nichtstrahlenden Zerfalls angeben [86]. Diese umfassen die phononische Relaxation sowie die Interkombinationsübergänge zu den Triplett-Niveaus.

Viele Materialien zeigen nur eine geringe Fluoreszenz-Quantenausbeute³. Diese kann durch die Dotierung eines anderen Materials in kleinen Mengen in einer leitfähigen Matrix verbessert werden. Beim Alq_3 z. B. kann das phenylsubstituierte Quinachridon als sehr effektiver Akzeptor wirken und führt zu einer erheblichen Verbesserung der Quantenausbeute Φ_F sowie der Effizienzen [88]. Außerdem können durch Bauteiloptimierungen die Verlustmechanismen⁴ in einer OLED verringert werden.

Die interne Quanteneffizienz einer OLED η_{int} ist als das Verhältnis von erzeugten Photonen zur Gesamtanzahl injizierter Ladungsträger definiert. Für die interne Quanteneffizienz gilt die Form

$$\eta_{int} = \chi \cdot \Phi \cdot \gamma \quad (3.19)$$

In dieser Gleichung ist χ eine materialspezifische Größe, die die Bildungsstatistik der spin-erlaubt strahlend zerfallenden Exzitonen angibt. Der Faktor γ , der aus dem Verhältnis der injizierten Elektronen und Löchern berechnet wird, berücksichtigt auch die dissoziierten Exzitonen und die nicht rekombinierten Ladungsträger.

Im Hinblick auf OLED-Anwendungen, wie z. B. Beleuchtungsanzeigen, ist das durch die Anode⁵ ausgekoppelte Licht in Richtung des Betrachters viel wichtiger als die interne Quanteneffizienz. Die sogenannte externe Quanteneffizienz ergibt sich aus dem Verhältnis der von der OLED ausgekoppelten Photonen zur Zahl der injizierten Ladungsträger und stellt sich

³Die Quantenausbeute von Alq_3 als Singulettmitter liegt bei 0,3 [87].

⁴Zu den Verlustmechanismen zählen auch die Bildung von Exzimeren (engl.: excited dimer) und Exzipleken (engl.: excited complex). Eine detaillierte Erklärung ist [42, S. 20] zu entnehmen.

⁵Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit Bottom-Emission.

gemäß

$$\eta_{ext} = \eta_c \cdot \eta_{int} \quad (3.20)$$

in Abhängigkeit von der internen Quanteneffizienz dar [16].

Das Brechzahlprofil in einer OLED führt zu der Anregung von Filmwellen innerhalb der hochbrechenden Organik/ITO-Schichten und im Glassubstrat, die zu einer Verringerung des abgestrahlten Lichts in Blickrichtung führen. Bei einer herkömmlichen Struktur der OLED ergibt sich aus einem einfachen strahlenoptischen Modell für η_c in Abhängigkeit vom Brechungsindex n_{org} der organischen Schichten folgende Abschätzung [89]

$$\eta_c = \frac{1}{2n_{org}^2} \quad (3.21)$$

Bei einem typischen Brechungsindex der organischen Schichten von 1,7 werden lediglich 17% der erzeugten Photonen in den Halbraum hinter dem Substrat abgestrahlt [16]. Das restliche generierte Licht geht durch Absorption der Materialien oder durch seitliche Auskopplung verloren. Darüber hinaus führt die hoch-reflektierende Kathode (Al) zu optischen Interferenzen innerhalb der OLED. Diese optischen Effekte werden als Verlustfaktoren betrachtet, können aber durch Designoptimierung der Diode nutzbar gemacht werden [90–92]. Es wurden bereits verschiedene Experimente und optische Modellierungen unter Berücksichtigung dieser mikroresonanten Effekte durchgeführt [93–96]. Eine ausführliche und detaillierte Diskussion der optischen Effekte ist in [53] zu finden.

3.3.4. Elektrophosphoreszenz

Mit der Einführung von Triplettemitern als Farbstoff konnten die Effizienzwerte von organischen Leuchtdioden stark verbessert werden [6]. Diese Verbesserung ist hauptsächlich auf die Aufteilung der erzeugten Exzitonen in Singulett- und Triplettzustände zurückzuführen, wodurch eine Vervierfachung des Wirkungsgrades erzielt werden kann [97]. Bei der elektrischen Anregung werden 25% Singulettexzitonen und 75% Triplettexzitonen gebildet [98, 99]. Die Triplettexzitonen werden in einem fluoreszierenden Farbstoff in Phononen umgesetzt, während die Singulettexzitonen im Fall der Phosphoreszenz über die Interkombination zu Triplettexzitonen konvertiert werden können, deren Energie in Photonen umgewandelt wird. Bei phosphoreszierenden Farbstoffen wird durch die Anhebung des Interkombinationsverbotes k_{ns} in Gleichung 3.18 sehr groß, was zu einer vollständigen Entleerung des Singulett-Niveaus und zur Unterdrückung der Fluoreszenz führt.

Um die Verlustprozesse (Singulett-Singulett- und Triplett-Triplett-Annihilation) zu unterdrücken, werden die phosphoreszierenden Systeme in Matrixmaterialien eindotiert. Dabei

spielt die Dotierkonzentration eine entscheidende Rolle. Eine zu geringe Dotierung verhindert einen effizienten Energietransfer zwischen Matrix und Farbstoff, eine zu hohe Dotierung führt meistens zur Triplett-Triplett-Annihilation [100, 101]. Die optimale Dotierkonzentration ist von den chemischen, physikalischen und elektrischen Eigenschaften der verwendeten Farbstoffe abhängig.

Ein weiterer wichtiger Aspekt um die Effizienz von OLEDs mit phosphoreszierenden Farbstoffen zu verbessern, ist die Verwendung von Blockerschichten zur Verhinderung der Diffusion von Ladungsträgern. Im Fall einer löchertransportierenden Matrix (engl.: hole transporting matrix, HTM) muss eine Löcherblockerschicht (engl.: hole blocking layer, HBL) eingesetzt werden. Hat die Matrix eine elektronentransportierende Eigenschaft (engl.: electron transporting matrix, ETM) dann muss eine Elektronenblockerschicht (engl.: electron blocking layer, EBL) eingesetzt werden. Idealerweise weist die Löchertransportschicht (engl.: hole transporting layer, HTL) bzw. Elektronentransportschicht (engl.: electron transporting layer, ETL) diese Eigenschaft auf, und auf eine zusätzliche Schicht (ETL bzw. HTL) kann verzichtet werden [102]. In Abbildung 3.6 a,b) sind beide Aufbaustrukturen schematisch dargestellt. Ein exponentiell abklingender Zusammenhang der Emissionszentren mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche ist in [103] vorgestellt.

Um eine bessere Effizienz zu erzielen, wird das einfache Emissionssystem (engl.: single emitting layer, SEL) durch ein zweifaches System erweitert (engl.: dual emitting layer, DEL). Der phosphoreszierende Farbstoff wird in zwei aufeinander folgenden HTM und ETM eindotiert (Abbildung 3.6 c)). Die Emissionszone ist in der Mitte des Systems lokalisiert. Im Vergleich zur einfachen Struktur sind hier keine abrupten Energiesprünge vorhanden. Dazu driften Löcher und Elektronen mit hoher Beweglichkeit aus den jeweiligen Zonen (HTL und ETL) und sind im Emissionssystem DEL von geringer Beweglichkeit, da sie gebremst werden [16]. Der Ladungsträgereinfang und die Rekombination sind dadurch optimal unterstützt [104, 105].

Die Dreifachverdampfung einer HTM, einer ETM und eines Farbstoffs in einer Schicht (engl.: mixed host, MH) ist eine geschickte Methode um das Emissionssystem zu vereinfachen, ohne die Effizienz der OLED zu beeinträchtigen. Abbildung 3.6 d) zeigt die Aufbaustruktur des MH-Systems. Aufgrund der fehlenden Grenzfläche in der Emitterzone ist von einer besseren Stabilität und längeren Lebensdauer der Dioden auszugehen [106–108],

3.4. Effizienz und Farbe

Zur Beschreibung der Performance von organischen Leuchtdioden muss auf photometrische Größen zurückgegriffen werden. Diese gewichten die strahlungsphysikalischen Größen mit der

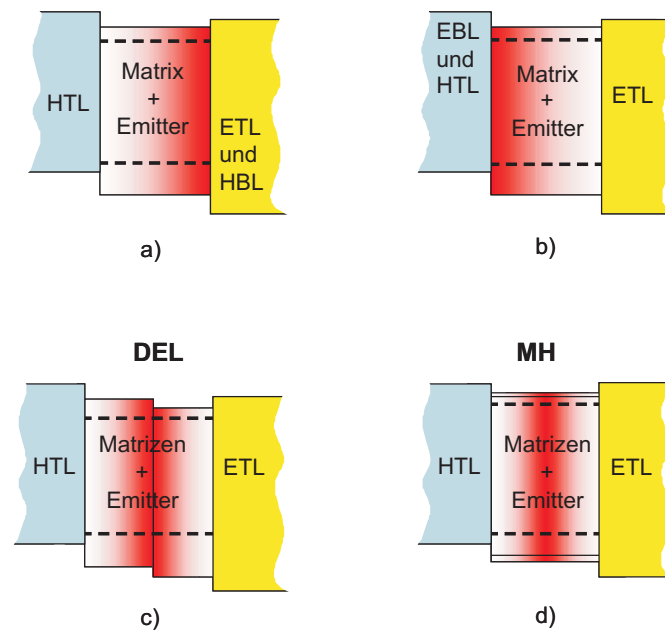


Abbildung 3.6.: Aufbaustruktur von phosphoreszierendem Farbstoff in a) löchertransportierende Matrix (HTL), b) elektronentransportierende Matrix (ETL), c) aufeinander folgende HTL und ETL (engl.: dual emitting layer) und d) gemischte HTL und ETL (engl.: mixed host).

Empfindlichkeitskurve des menschlichen Auges. Der menschlichen Netzhaut (Retina) stehen dabei zwei Typen lichtempfindlicher Rezeptoren, die sogenannten Stäbchen und Zäpfchen, zur Verfügung. Nur die Zäpfchen sind für das Farbsehen verantwortlich. Es gibt drei verschiedene Zäpfchentypen, die jeweils ein Empfindlichkeitsmaximum im blauen, grünen und roten Spektralbereich besitzen. Die Überlagerung der Sinneswahrnehmung der verschiedenen Zäpfchen ergibt eine Augenempfindlichkeitskurve $V(\lambda)$, die bei Taglicht ein Maximum im grünen Spektralbereich um 555 nm aufweist (Abbildung 3.7). Bei Nachtsicht kommt es zu einer Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximums aufgrund der Aktivierung der Stäbchen bei niedrigen Lichtintensitäten [109].

3.4.1. OLED-Kenngrößen

Das Auge nimmt emittiertes Licht in Abhängigkeit seiner Wellenlänge in unterschiedlicher Intensität wahr. Mit Hilfe der Augenempfindlichkeitskurve lassen sich unter Berücksichtigung der maximalen Strahlungsäquivalents, mit $K_m = 683 \text{ lm/W}$, strahlungsphysikalische Größen

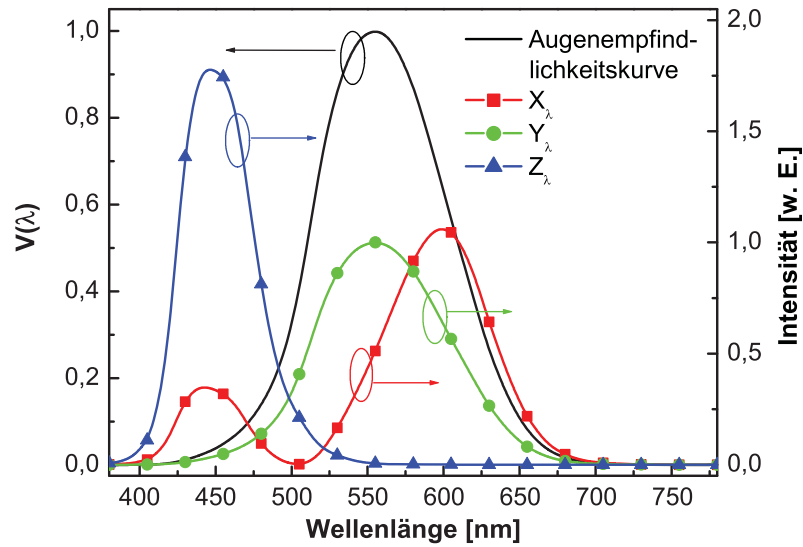


Abbildung 3.7.: Spektrale Empfindlichkeit des helladaptierten menschlichen Auges und Normspektralwertfunktionen (X_λ , Y_λ und Z_λ).

(X_e) in photometrische Größen (X_V) im sichtbaren Spektralbereich gemäß

$$X_V = K_m \int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} X_e(\lambda) V(\lambda) d\lambda \quad (3.22)$$

umrechnen. Unter der Annahme, dass die Strahlungsdichte einer OLED in alle Richtungen identisch ist (Lambert-Strahler) [89], lässt sich die Lichtstärke I des emittierten Lichts nach dem Gesetz

$$I = I_o \cos(\Theta) \quad (3.23)$$

berechnen. Die Lichtstärke, die in der Basiseinheit Candela (cd) angegeben wird, ist damit kosinusförmig vom Betrachtungswinkel Θ abhängig.

Der Lichtstrom Φ mit der Einheit Lumen (lm) wird durch die Integration der Lichtstärke über den durchstrahlten Raumwinkel Ω

$$\Phi = \int I d\Omega \quad (3.24)$$

berechnet. Der Raumwinkel Ω ist definiert als die quantitative Größe eines konischen Raumausschnittes, mit der Spitze im Zentrum einer Kugel. Dabei wird die Lichtquelle als Zentrum dieser Kugel angenommen [110]. Der Raumwinkel lässt sich durch die Integration der

Umkehrfunktion des Quadrats des Radius R der Kugel über die Fläche eines Kugelschalen-ausschnitts berechnen

$$\Omega = \int \frac{1}{R^2} dA \quad . \quad (3.25)$$

Ω wird üblicherweise in Steradian (sr) angegeben und beträgt für die vollständige Kugeloberfläche 4π sr.

Die Leuchtdichte L , auch Helligkeit genannt, ist eine wichtige Größe für die Charakterisierung von OLEDs. Sie beschreibt das Verhältnis von Lichtstärke I zur beleuchteten Fläche. Meistens wird die Leuchtdichte in cd/m^2 angegeben. Leuchtdichten von mehr als $150.000 \text{ cd}/\text{m}^2$ können erreicht werden [16]. Zum Vergleich beträgt die Helligkeit eines Computerbildschirms ca. 100 bis $300 \text{ cd}/\text{m}^2$.

Die Beleuchtungsstärke E mit der Einheit Lux (lx) ist bei einem senkrechten Lichteinfall maximal. Sie steht mit der Lichtstärke I und dem Abstand der beleuchteten Fläche zur Lichtquelle R in folgendem Zusammenhang

$$E = \frac{I}{R^2} \quad . \quad (3.26)$$

Die wichtigsten Kenngrößen für eine organische Leuchtdiode sind der Luminanzwirkungsgrad η_{lum} und der photometrische Wirkungsgrad η_{ph} . Sie beschreiben die Leistungsfähigkeit einer OLED und werden in den Einheiten lm/W für η_{lum} und cd/A für η_{ph} bei einer Bezugsleuchtdichte angegeben. Mit $\Phi = \pi \cdot L$ ergibt sich für die beiden Effizienzen

$$\eta_{\text{lum}} = \frac{\Phi}{P_{\text{el}}} = \pi \frac{L}{UJ} \quad \text{und} \quad \eta_{\text{ph}} = \frac{L}{J} \quad , \quad (3.27)$$

wobei U die an der Diode angelegte Spannung und J die Stromdichte ist.

Bei dem externen Quantenwirkungsgrad η_{ext} aus Gleichung 3.20 handelt es sich um eine ausschließlich physikalisch motivierte Größe, die das Verhältnis der von der OLED emittierten Photonen zur Zahl der injizierten Elektronen beschreibt. Mit den messbaren Werten der optischen Leistung P_{opt} und des Betriebsstroms lässt sich η_{ext} in der Form

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{P_{\text{opt}} q}{h\nu I} \quad (3.28)$$

schreiben, wobei $h\nu$ die Energie des abgestrahlten Lichts ist. Aus den Elektrolumineszenzspektren und den Strom-Spannungs-Messungen kann der externe Quantenwirkungsgrad numerisch aus

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{\pi \cdot e \cdot L}{K_m \cdot h \cdot c \cdot J} \cdot \frac{\int S_\lambda(\lambda) d\lambda}{\int S_\lambda(\lambda) V(\lambda) \lambda^{-1} d\lambda} \quad (3.29)$$

ermittelt werden [111,112]. Dabei ist h die Planck'sche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, $S_\lambda(\lambda)$ das normierte Elektrolumineszenzspektrum der Diode und $V(\lambda)$ die Augenempfindlichkeitskurve aus Abbildung 3.7.

3.4.2. Farbtafel

Neben den photometrischen Größen ist der Farbeindruck, den das menschliche Auge wahrnimmt wichtig für die Entwicklung von OLEDs für Display- oder Beleuchtungsanwendungen. Da es sich beim Farbton und bei der Farbsättigung von Leuchtdioden um subjektive Größen des menschlichen Farbempfindens handelt, wurde 1931 von der Commission Internationale d'Eclairage (CIE) eine Normfarbtafel bestimmt [113,114]. Da das subjektive Farbsehen aus der Reizung von drei verschiedenen Zäpfchentypen des menschlichen Auges mit Empfindlichkeiten im blauen, grünen und roten Spektralbereich ergibt, sind die sogenannten Normspektralwertfunktionen X_λ , Y_λ und Z_λ entstanden (Abbildung 3.7) [109].

Die Werte X , Y und Z , die den Farbeindruck eines Spektrums eindeutig beschreiben, können nun für ein beliebiges Spektrum $S_\lambda(\lambda)$ durch die Verwendung der Spektralwertkurven über

$$X = \int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} S_\lambda(\lambda) \cdot X_\lambda d\lambda \quad , \quad (3.30)$$

$$Y = \int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} S_\lambda(\lambda) \cdot Y_\lambda d\lambda \quad \text{und} \quad (3.31)$$

$$Z = \int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} S_\lambda(\lambda) \cdot Z_\lambda d\lambda \quad (3.32)$$

berechnet werden. Zur Vereinfachung der Darstellung werden die Werte noch normiert, indem sie durch die Summe $X + Y + Z$ dividiert werden:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad , \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad \text{und} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad . \quad (3.33)$$

Da die Summe dieser normierten Farbkoordinaten Eins ergibt ($x + y + z = 1$), reduziert sich die Zahl der unabhängigen Variablen von drei auf zwei. Dadurch wird die Farbdarstellung in einem zweidimensionalen Diagramm möglich. Im Allgemeinen werden hierfür die CIE-x und CIE-y Werte herangezogen. Abbildung 3.8 zeigt das CIE-Diagramm, dessen Farbraum aus den durch Farbmischung möglichen Farbkombinationen entsteht. Die Farbsättigung oder spektrale Reinheit ist umso höher, je näher man sich an den äußeren Begrenzungslinien befindet. Die niedrigste Sättigung weist der mittlere Bereich um die Farbkoordinaten CIE-x = 0,33 und CIE-y = 0,33 des optimalen Weißpunkts auf. Im CIE-Diagramm sind auch die

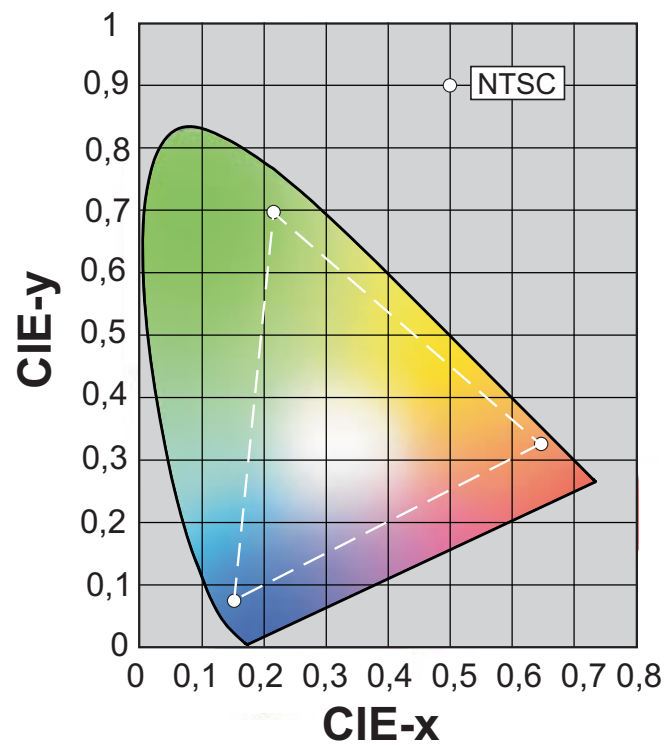


Abbildung 3.8.: CIE-Farbtafel zur Charakterisierung des emittierten Lichts mit den CIE-Koordinaten x und y . Die Farbdreieck-Koordinaten des NTSC-Standards für Rot (0,67;0,33), Grün (0,21;0,71) und Blau (0,14;0,08) sind eingetragen.

Farbdreieck-Koordinaten des NTSC-Standards (engl.: national television Standards committee, NTSC) aufgetragen [40].

4. Herstellung und Charakterisierung von OLEDs

4.1. Technologie

Die Herstellung einer organischen Leuchtdiode erfordert das Aufbringen von Schichten im Bereich von etwa 1 bis 100 nm Dicke. Dementsprechend hoch sind die technologischen Ansprüche bei der Schichtdickenkontrolle und der Sauberkeit der verwendeten Substrate. Kleinste Rückstände können zu Kurzschlüssen oder einer Veränderung der Bauteileigenschaften führen, deshalb wurden die Substrate gründlich gesäubert und anschließend direkt in die Vakuumanlage für die Beschichtung eingeschleust.

4.1.1. Probenpräparation

Da die Sauberkeit der Substrate von elementarer Bedeutung ist, wird dafür ein großer Aufwand betrieben. Für eine Befreiung der ITO-Oberfläche von Verunreinigungen werden die Substrate drei bis fünf mal fünf Minuten lang in Isopropanol gekocht. Nach jedem Kochvorgang werden sie durch einen Stickstoffstrom getrocknet und das Isopropanol gegen neues getauscht. Die Begutachtung unter dem Lichtmikroskop stellte die weitere Prozessierung von ausschließlich sauberen Substraten sicher [115]. Abschließend wird die ITO-Oberfläche mit UV-Ozon (UVON300, 0,8 mbar, 50 mW/cm²) für 25 Minuten behandelt [116,117]. Diese Behandlung verbessert die Austrittsarbeit von ITO und bildet den letzten Schritt in der Reinigungsfolge von OLED-Substraten [16].

4.1.2. Organische Molekularstrahldeposition

Die Herstellung von organischen Schichten aus niedermolekularen Verbindungen erfolgt meistens im Ultrahochvakuum (engl.: ultra high vacuum, UHV). Mit der organischen Molekularstrahldeposition (engl.: organic molecular beam deposition, OMBD) kann eine reproduzierbare Herstellung von organischen Dünnschichten gewährleistet werden [118]. Das Molekulargewicht und die thermische Stabilität eines Materials sind dabei zwei entscheidende Kriterien. Da die thermische Belastung einer Substanz mit kleiner werdendem Molekulargewicht sinkt [11], können kleine organische Moleküle (engl.: small molecules), oft gut thermisch abgeschieden werden. Ihre Sublimationstemperaturen liegen meist zwischen 70 und

350 °C [119,120]. Bei den Materialien mit großem Molekulargewicht liegt die Verdampfungstemperatur zu hoch, wodurch sich die Moleküle thermisch zersetzen [19]. Die in dieser Arbeit verwendeten Materialien gehören zur Klasse der kleinen Moleküle.

Die Molekularstrahldeposition ist ein an die anorganische Halbleitertechnologie angelehntes Verfahren, wobei die Materialien aus thermisch beheizten Effusionszellen verdampft werden [118]. Basierend auf der großen mittleren freien Weglänge von über einem Kilometer, bei Drücken niedriger als 10^{-8} mbar, gelangen die Moleküle ohne Streuung auf direktem Weg zum Substrat. Abhängig von der Größe des Substrats und der zu erreichenden Schichtdicken-Homogenität beträgt der Quelle-Substrat-Abstand bei dieser Technologie zwischen einigen 10 cm und einem Meter [19].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die am Institut vorhandene OMBD-Anlage erweitert¹ und den Bedingungen des Forschungsprojekts angepasst. In Abbildung 4.1 ist das fertig gebaute Anlagensystem abgebildet. Vor der Erweiterung bestand die Anlage aus zwei Depositionskammern für organische Materialien mit je acht Zellen, einer vierzelligen Metallisierungskammer, zwei Ladeschleusen und einer Kassette, in der bis zu zehn Proben unter Hochvakuumbedingungen gelagert werden konnten. Die verschiedenen Kammern sind über das Transfersystem untereinander verbunden und die Proben können durch die Rotation des Transferarms ohne Vakuumunterbrechung umgeschleust werden.

Durch die Erweiterung des Anlagensystems ist zum Einen die Anzahl der Effusionszellen in den Organikkammern auf 11 Stück erhöht worden und zum Zweiten wurden zum Zweck der p- und n-Dotierung zwei neue Kammern aufgebaut. Darüber hinaus ist nun ein Zugriff auf die Schleuse sowohl über die N₂-Box als auch aus der Umgebungsluft möglich. Ebenfalls wurde die Kassette mit einer Schleuse versehen, um das Einschleusen von mehreren Probenhaltern zu ermöglichen. Neben Aufbau und Inbetriebnahme der neuen Komponenten des Anlagensystems wurden die verschiedenen Steuerungsprogramme bearbeitet bzw. angepasst.

Nach dem Einschleusen des Probenhalters wird über das Transfersystem die gewünschte Kammer angefahren und der Halter konnte dort in ausreichendem Abstand von der Effusionszelle positioniert werden. Der Zellaufbau ist in [121, S. 43] ausführlich beschrieben. Jede Zelle ist mit einem Shutter zur Vermeidung von Kreuzkontamination und zur Temperaturregung mit einem Thermoelement versehen. Das Thermoelement ist in direktem Kontakt mit dem Quarztiegel, in dem sich das organische Material befindet. Die Stabilität der Temperatur wird über Eurotherm-Regler auf 0,1 °C genau ermöglicht. Eine genaue Kontrolle der Depositionstemperaturen ist durch eine Computersteuerung gewährleistet. Die Schichtdickenerfassung erfolgt *in situ* durch kalibrierte Schwingquarzmeßgeräte, die an einen Rechner zur Verwertung des Messsignals angeschlossen sind. Für eine genaue Kontrolle der Schichtdicke

¹Die Anlage wurde in Zusammenarbeit mit Dipl.-Ing. M. Hoping erweitert.

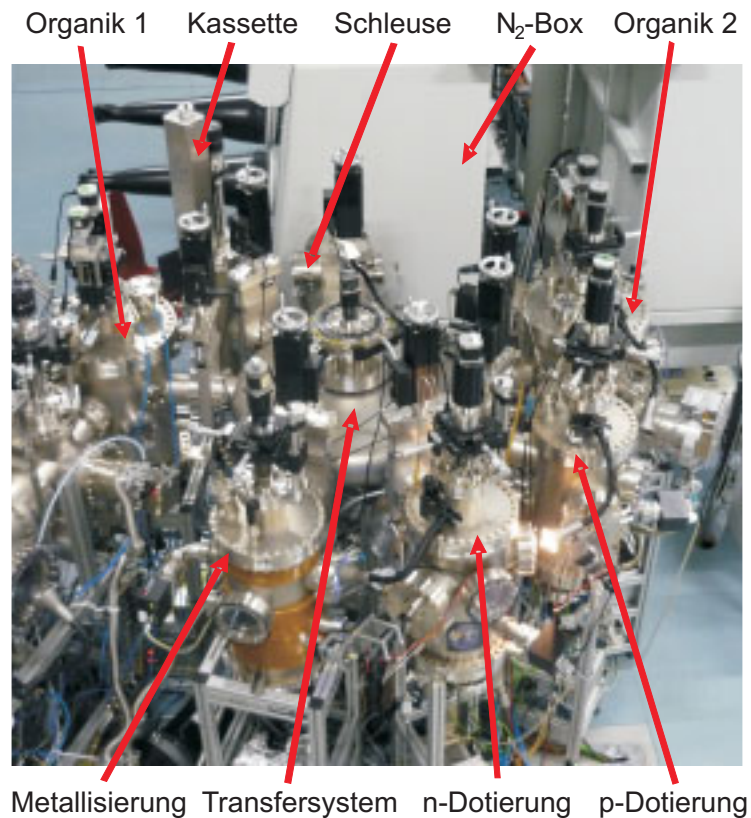


Abbildung 4.1.: Anlagensystem für die organische Molekularstrahldeposition.

während der Dotierung sind die Depositionskammern mit mehreren Schwingquarzen versehen. Im gesamten Anlagensystem herrscht ein Basisdruck von etwa 2×10^{-8} mbar, der von ölfreien Membran- und Turbomolekularpumpen gewährleistet wird [16].

Während der Beschichtung werden Wachstumsraten zwischen 1 und 4 nm/min für organische Materialien und zwischen 20 und 30 nm/min für Aluminium verwendet. Der Probenhalter ist mit einer mechanisch gesteuerten Blende (engl.: shutter) bestückt. Durch eine inkrementelle, translatorische Fortbewegung der Blende konnte ein Stufenprofil und damit eine Variation der Schichtdicke erzielt werden. Diese kombinatorische Methode² ist ein sehr effektiver Ansatz zur gezielten Optimierung der optischen und elektrischen Eigenschaften einer Multischicht-OLED [122–124]. Dieser Ansatz gestattet folglich die Prozessierung verschiedener Bauteile bei einem Vakuumprozess, womit ein aussagekräftiger Vergleich des Strukturaufbaus oder der Dickenabhängigkeit erzielt werden kann. Nach der Bedampfung werden

²Eine detaillierte Erklärung der kombinatorischen Methode bezogen auf das hier verwendete Anlagensystem ist in [53, S. 47-49] zu finden.

die Substrate durch eine Schleuse zur Verkapselung, Lagerung oder Vermessung in eine N₂-Box eingebracht.

4.1.3. Verkapselung

Da die Lebensdauer der Bauelemente einen entscheidenden Aspekt in dieser Arbeit darstellt, übernimmt die Verkapselung, also der Schutz der OLED vor externen Einflüssen wie Feuchtigkeit und Sauerstoff, eine entscheidende Rolle. Deshalb werden die zu untersuchenden Dioden direkt aus der Vakuumanlage in die N₂-Box geschleust, in der sie dann verkapselt werden. Zur Verkapselung wird ein thermisch aushärtender Kleber (Firma Threebond) verwendet, mit dem ein Deckel aus Kalknatronglas auf das OLED-Substrat³ aufgeklebt wird. Nach dem Aufsetzen des Glasdeckels auf das Substrat wird für den Aushärtungsprozess des Klebers zunächst mit UV-Lampe (Leistungsdichte $P = 200 \text{ mW/cm}^2$, Panacol-Elosol UV-F 1000) bestrahlt und anschließend für eine Stunde in der N₂-Box bei erhöhter Temperatur (ca. 120 °C) auf eine Heizplatte gelegt. Die verwendeten Deckel weisen eine geätzte Kavität zum Schutz der Bauteile vor einem Kontakt mit der Glaskappe auf. In dieser Kavität wird ein so genannter Getter eingeklebt, der im Wesentlichen aus Calcium-Oxid (CaO) besteht und eine große Absorptionsgeschwindigkeit und -kapazität für Feuchtigkeit aufweist. Der prinzipielle Aufbau der Verkapselung ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Zur Kontaktierung der verkapselten Dioden sind Zuleitungen unterhalb des Klebers durchgeführt.

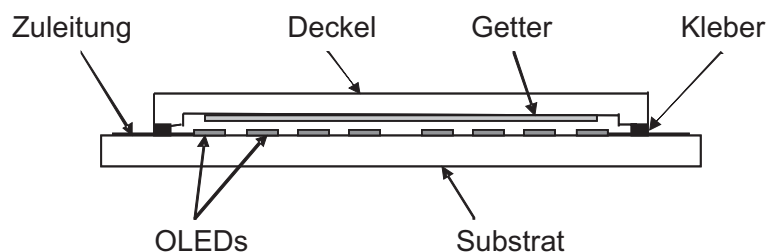


Abbildung 4.2.: Prinzipieller Aufbau der Glasdeckel-Verkapselung von organischen Leuchtdioden.

4.2. Charakterisierung von organischen Schichten

Die technologischen Ansprüche an die Herstellung einer OLED sind sehr hoch. In dieser Arbeit variieren die Dicken der verwendeten Schichten von 0,7 nm für LiF, über einige 10 nm für

³Die verwendeten Substrate wurden von einem Projektpartner zur Verfügung gestellt.

die organischen Schichten, bis zu 100 nm für die metallische Elektrode. Für eine erfolgreiche Optimierung der Dioden ist damit eine gute Kalibrierung der Schwingquarze anhand von hergestellten Testschichten eine wichtige technologische Anforderung. Auch die Morphologie der organischen Dünnschichten hat einen großen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Bauelemente.

4.2.1. Schichtdicke und Morphologie

Profilometer

Mit einem Profilometer (Veeco DekTak 8) kann sowohl die Dicke einer Schicht als auch die Rauheit ihrer Oberfläche untersucht werden. Das Messprinzip beruht darauf, dass eine Diamantspitze elektromechanisch über die zu vermessende Probe bewegt wird. Dabei bewegt sich die Messspitze gemäß der vom Nutzer vorgegebenen Messstrecke, Geschwindigkeit und Andruckkraft. Für die Bestimmung einer Schichtdicke wird eine Kante gemessen, die während der Beschichtung einer Testschicht durch die Maskierung eines Teils vom Substrat definiert wird.

Ellipsometrie

Zur Messung von extrem dünnen Schichten hat sich die Ellipsometrie als berührungsloses und zerstörungsfreies Messsystem sehr gut bewährt. Dieses optische Meßverfahren beruht auf der Messung der Änderung der Polarisation einer elektromagnetischen Welle, die an der Oberfläche einer Probe reflektiert wird. Dadurch lassen sich Brechungsindex, Absorptionskoeffizient des organischen Materials und die Dicke der Schicht bestimmen. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Ellipsometer der Firma SOPRA hat die Bezeichnung GE-SP (Gonio-Ellipso-Spectro-Photometer) und hat eine Präzision bei der Dickenbestimmung n der Größenordnung von wenigen Å^4 [125].

Raster-Kraft-Mikroskopie

Die Atomkraftmikroskopie (engl.: atomic force microscopy, AFM) ist eine hochauflösende Spektroskopietechnik, welche die Untersuchung von Festkörperoberflächen ermöglicht. Die Oberfläche der Probe wird dabei mit einer Spitze gescannt. Die AFM-Spitze scannt zeilenweise mit konstanter Geschwindigkeit innerhalb eines zuvor festgelegten Ausschnitts der

⁴Å steht für die Einheit Ångström mit $1 \text{ Å} = 0,1 \text{ nm}$.

Probenoberfläche. Für die Steuerung des AFM mit der Bezeichnung DS45-40 von der Firma DME (Danisch Micro Engineering) ist eine Software zu verwenden, die die Daten sammelt und interpretiert, bevor die Morphologiebilder der festgelegten Fläche dargestellt werden [126].

4.2.2. Photolumineszenz

Die optische Untersuchung eines organischen Materials erfolgt vorzugsweise durch stationäre oder dynamische Photolumineszenzmessung. Diese Untersuchung liefert das Photolumineszenzspektrum bzw. die Lebensdauer des strahlenden Übergangs. Für die Erfassung der stationären Photolumineszenz wird ein Helium-Cadmium-Laser der Firma KIMMON mit der Wellenlänge $\lambda = 325$ nm verwendet. Die optische Anregung erfolgte unter Vakuumbedingungen bei einer Leistungsdichte von 120 mW/cm². Die dynamische Photolumineszenzmessung erfolgt durch die Anregung mit einem Femtosekunden-Lasersystem, das aus einem Titan-Saphir (TiSa) Laser besteht und ultrakurze Pulse erzeugt [127]. Die spektrale und zeitaufgelöste Charakterisierung der organischen Schicht erfolgt über ein Streak-Kamera-System, das aus einem Polychromator (Chromex) und einer Kameraeinheit (Hamamatsu 4334) besteht. Der Aufbau und die ausführliche Funktionsweise des Messplatzes sind in [40, S. 63] beschrieben.

4.3. Bauteilcharakterisierung

Zur Untersuchung der hergestellten Bauteile wurden unterschiedliche Messplätze verwendet. Die elektro-optische Charakterisierung stand im Vordergrund der Untersuchungen. Des Weiteren wurden auch Elementaranalysen und Lebensdauermessungen durchgeführt.

4.3.1. Elektro-optische Charakterisierung von OLEDs

Zur Charakterisierung der Diodeneigenschaften werden Strom-Spannung-Lumineszenz-Kennlinien (I-U-L) aufgenommen. Diese werden bei verkapselten Bauteilen unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Bei nicht verkapselten Bauteilen findet die Messung jedoch in einer mit Stickstoff gespülten Handschuhbox statt. In Abbildung 4.3 ist der Kennlinienmessplatz schematisch dargestellt.

Die OLED wird im Messplatz eingebracht und durch Federkontaktstifte kontaktiert. Für die Ermittlung der U-I-Kennlinien wird eine Source-Measure-Unit (Keithley 2400) zur Spannungsversorgung und Strommessung verwendet. Die emittierte Lichtleistung der Diode wird

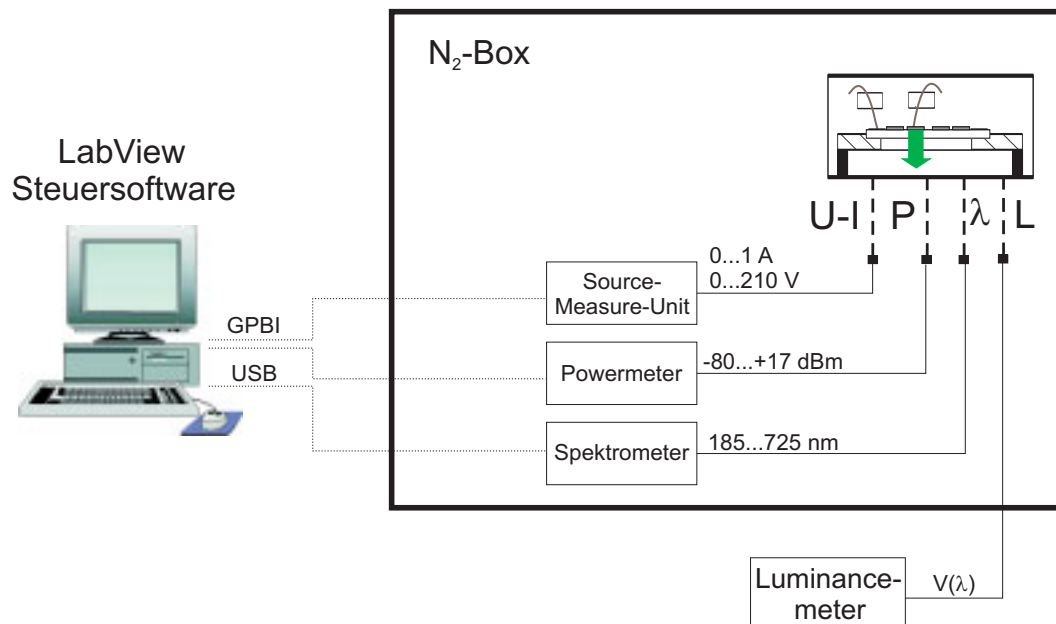


Abbildung 4.3.: Schematische Darstellung des Kennlinienmessplatzes zur Charakterisierung der OLEDs.

durch eine kalibrierte Silizium-Photodiode (Advantest TQ82214) detektiert. Die Konvertierung der Lichtleistung in photometrische Größen geschieht über ein Luminanzmeter (Minolta LS-110). Die Erfassung des Elektrolumineszenzspektrums erfolgt durch ein Zeilenspektrometer der Firma Tec 5 (MMS UV-VIS I) mit einer Lichtleitfaser. Die Steuerung der Messgeräte und die Bearbeitung der aufgenommenen Daten sind über ein LabView-Programm gewährleistet.

4.3.2. Stabilitätsuntersuchungen von einfachen Bauelementen

Trägt ein Material zum Stromtransport bei, so werden die beteiligten Moleküle kontinuierlich mit Elektronen oder Löchern belastet. Um die Stabilität von organischen Materialien gegenüber der Belastung mit Ladungsträgern zu untersuchen, wurden Bauteilarchitekturen entwickelt, die nach Anlegen einer Spannung ausschließlich Löcher- (hole-only) bzw. Elektronenströme (electron-only) erlauben.

Popovic et al. haben über hole-only-Bauteile berichtet, die durch den Einsatz vom Löchertransporter α -NPD realisiert sind [128]. Dieses Material hat sich aufgrund seiner hohen Stabilität gegenüber der Belastung mit Löchern durchgesetzt [108]. Das zu untersuchende Material wird zwischen die α -NPD-Schichten platziert. Um eine bessere Injektion der Löcher aus der Anode zu erzielen, werden in dieser Arbeit die hole-only-Bauteile mit den sym-

metrischen Einsatz von p-dotierten α -NPD:MoO₃- bzw. HT1:MoO₃-Schichten hergestellt. Bei einer konstanten Stromdichte von 100 mA/cm² zeigen die Bauteile mit diesen Schichten bei einer Messzeit von 100 Stunden keinen Anstieg der Spannung [129]. Der Anstieg der Spannung ist ein charakteristisches Merkmal für die Instabilität der Moleküle in einem Bauteil [115].

Electron-only-Bauteile sind, aufgrund der geringen Stabilität der elektronentransportierenden Materialien, in der Literatur weniger bekannt. Die Kombination aus Cs₂CO₃ als Donator- und BCP als Akzeptormolekül erwies sich im Institut als eine effiziente n-Dotierung, die als Injektionsschicht für die Stabilitätsuntersuchungen eingesetzt werden kann. Die Belastung dieser Schicht mit einer konstanten Stromdichte von 100 mA/cm² über 100 Stunden führte lediglich zu einem Spannungsanstieg von weniger als 0,5 V und somit kann auch beim electron-only-Bauteil von stabilen Injektionsschichten ausgegangen werden [129].

4.3.3. Lebensdaueruntersuchungen

Zur Evaluierung der Stabilität der hergestellten Bauteile werden Langzeitmessungen bei konstanter Stromdichte durchgeführt und dabei der kontinuierliche Anstieg der Spannung und die Abnahme der Leuchtdichte mit der Zeit aufgezeichnet. Als Lebensdauer einer OLED wird in dieser Arbeit die Zeit definiert, nach der die anfängliche Leuchtdichte auf die Hälfte abgefallen ist. Die Starthelligkeit bzw. die Größe des eingepprägten Stroms haben, ebenso wie die Temperatur [130], einen wesentlichen Einfluss auf die Lebensdauer. Mit zunehmender Stromdichte bzw. Leuchtdichte oder Temperatur degradiert eine OLED schneller [19]. Besonders externe Einflüsse wie Feuchtigkeit und Sauerstoff haben einen negativen Einfluss auf die Lebensdauer der organischen Leuchtdioden, deshalb werden diese Langzeitmessungen in der N₂-Box oder bei verkapselten Substraten auch unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt.

5. Orange-rote und blaue Carben-Emitter

Die Limitierung der Effizienzwerte von organischen fluoreszenten Leuchtdioden ist hauptsächlich auf die Aufteilung der erzeugten Exzitonen in Singulett- und Triplettzustände zurückzuführen. Mit der Einführung von Triplettemitern als Farbstoff in OLEDs wurden große Perspektiven eröffnet, um effiziente und anwendungsfähige Bauelemente zu ermöglichen [6]. Die Ausnutzung aller Exzitonen und nicht nur des Singulett-Anteils führt theoretisch zu einer Vervierfachung des Wirkungsgrades [97]. Im roten Spektralbereich sind bereits große Erfolge mit dem Emitter Ir(MDQ)₂(acac) erzielt worden, mit dem bereits eine externe Quanteneffizienz von 18 % bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² erreicht werden konnte [131]. Auch im grünen Spektralbereich wurde die theoretisch mögliche externe Quanteneffizienz von 20 % mit dem Iridiumkomplex Ir(ppy)₃ annähernd erlangt [132]. Blaue phosphoreszente Emitter mit ausreichender Farbsättigung bei guter Quanteneffizienz sind zwar in der Literatur beschrieben [19], doch die Langzeitstabilität der verwendeten Leuchtstoffe ist noch nicht zufriedenstellend. Zur Lösung dieses Problems wurden am Institut für Hochfrequenztechnik in Zusammenarbeit mit der BASF SE die metall-organischen Carben-Emitter eingeführt [19]. Die ersten Generationen der blauen Carben-Emitter wurden von Herrn Dr.-Ing. Christian Schildknecht im Rahmen seiner Promotion im oben genannten Institut charakterisiert. Abbildung 5.1 zeigt die chemischen Strukturen der kommerziell erhältlichen Materialien und die ersten Generationen dieser Carben-Emitter.

Durch quantenmechanische Berechnungen und molekulardynamische Simulationen können erste Informationen über ein organisches Molekül (wie Energieniveaus, Emissionswellenlänge, usw.) gewonnen werden. Weiterhin können zuverlässige Aussagen über geometrische Veränderungen eines Molekülgerüsts in Bezug auf den Grundzustand und den angeregten Zustand getroffen werden, die wiederum Rückschlüsse auf strahlungslose Rekombinationsprozesse erlauben. Dadurch lässt sich die PL-Quanteneffizienz der Materialien tendenziell abschätzen und die Suche nach effizienten phosphoreszierenden organischen bzw. Metallorganischen Molekülen ohne langwierige chemische Synthesen kann erfolgen [19]. Die quantenmechanischen Berechnungen und die Synthese der in dieser Arbeit verwendeten organischen Metallkomplexe wurden vom Industriepartner (BASF SE) durchgeführt. Dabei war es das Ziel, neuartige orange-rot und blau emittierende Carben-Farbstoffe herzustellen und sie im Hinblick auf Prozessierbarkeit, Funktion und Stabilität im Bauelement zu untersuchen.

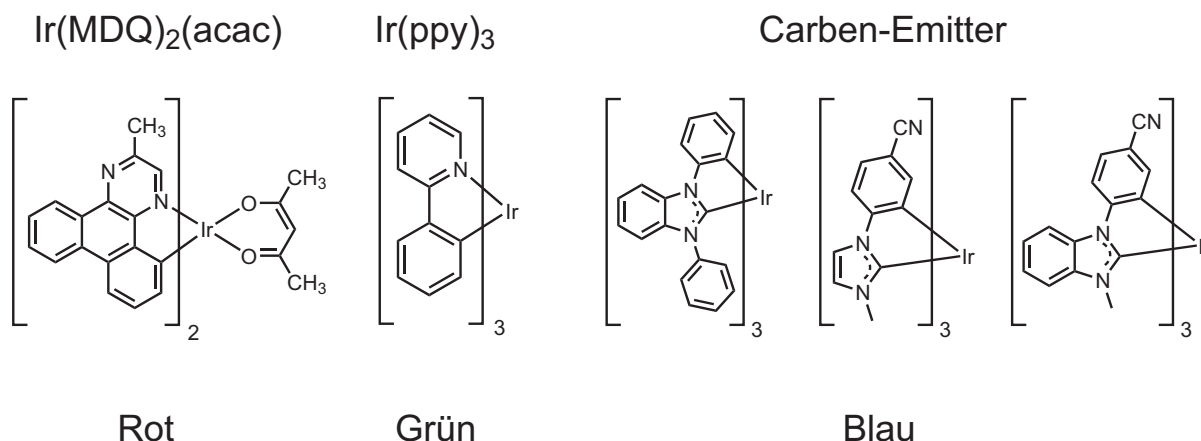


Abbildung 5.1.: Chemische Strukturen der kommerziell erhältlichen roten und grünen Iridiumkomplexe und der ersten Generationen der blauen Iridium-Carben-Emitter.

Basierend auf den resultierenden Ergebnissen wurde aus der Carben-Materialklasse eine weiß emittierende OLED aufgebaut und optimiert. Im Folgenden werden die durchgeführten Untersuchungen zur Optimierung von neuartigen orange-roten und blauen emittierenden Iridium-Carben-Komplexen vorgestellt.

5.1. Orange-rote Emission

Rote phosphoreszierende Farbstoffe mit hoher Effizienz und Quantenausbeute sind in der Literatur ausreichend beschrieben [16, 53, 131]. Einer der weit verbreiteten Emitter im roten Spektralbereich ist der Iridium-Komplex Ir(MDQ)₂(acac). Mit diesem Triplett-emitter sind bereits Bauteile mit sehr guten Effizienzen und Lebensdauern veröffentlicht worden [131]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde vom Industriepartner ein neuartiger Iridium-Komplex mit Carbenligand synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Dieser Emitter, dessen Strukturformel in Abbildung 5.2 dargestellt ist, wurde mit EO2 bezeichnet. Mit Hilfe quantenmechanischer Berechnungen konnten eine Energielücke von 3,13 eV und eine Emissionswellenlänge von 600 nm abgeschätzt werden. Eine Reihe von Experimenten wurden zur Untersuchung des Potenzials dieses Materials durchgeführt.

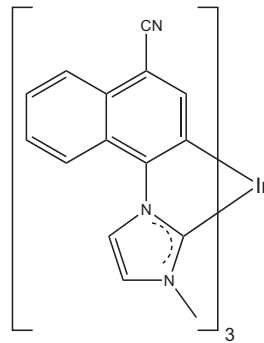


Abbildung 5.2.: Strukturformel von EO2.

5.1.1. Photolumineszenz Untersuchungen

Für die orange-rote und die rote Emission wurden in der Literatur effiziente und langlebige Diodenstrukturen veröffentlicht. Dabei wurden die Matrixmaterialien Alq_3 , $\alpha\text{-NPD}$, TCTA und TPBI verwendet [53,131,133]. Um erste Erkenntnisse über die optischen und spektralen Eigenschaften von EO2 zu gewinnen, wurden Photolumineszenzspektren, kurz PL-Spektren, von einfachen Schichten aufgenommen. Dabei wurde der Farbstoff mit 8% in den bereits erwähnten literaturbekannten Matrixmaterialien dotiert. Diese Wirtsmaterialien besitzen eine ausreichende Energielücke für den Emitter EO2, wodurch ein effektiver Energietransfer von den Matrixmolekülen auf die Emittermoleküle gewährleistet ist. Die Dicke der dotierten

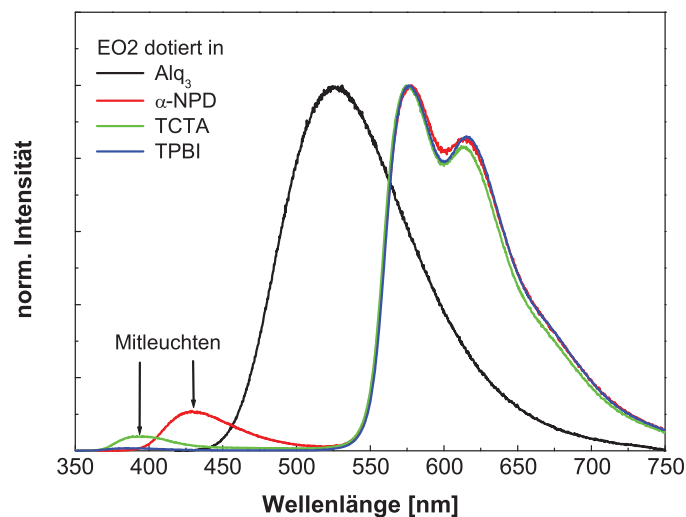


Abbildung 5.3.: Photolumineszenzspektren von EO2 in unterschiedlichen Wirtsmaterialien.

Schicht lag bei 60 nm. Die vorbereiteten Schichten wurden mit dem Helium-Cadmium-Laser ($\lambda = 325$ nm) unter Vakuum angeregt (Vergleich Abschnitt 4.2.2).

In Abbildung 5.3 sind die aufgenommenen Spektren der vier dotierten Schichten dargestellt. Bei dem Matrix-Emitter-System $\text{Alq}_3:\text{EO}_2$ ist ausschließlich das Emissionsspektrum des Wirtsmaterials Alq_3 zu sehen. Der Farbstoff kommt in diesem System nicht zum Leuchten. Obwohl die berechneten HOMO- und LUMO-Energieniveaus von EO_2 in der Energielücke von Alq_3 liegen, findet kein Energietransfer von der Matrix auf den Emitter statt. Bei den anderen drei Systemen ist das Emissionsspektrum des Farbstoffs zu sehen. Das Spektrum zeigt zwei Peaks bei 578 nm und 615 nm, wobei der Peak bei 578 nm überwiegt. Es handelt sich dabei um zwei verschiedene Schwingungsniveaus des Emitterstriplettzustands. Bei den Systemen $\alpha\text{-NPD}:\text{EO}_2$ bzw. $\text{TCTA}:\text{EO}_2$ ist ein leichtes Mitleuchten des Wirtsmaterials erkennbar. Mit TPBI dagegen ist kein Mitleuchten zu sehen. Der Energietransfer von TPBI auf EO_2 ist optimal.

Zur Untersuchung des Zerfallsprozesses der angeregten Exzitonen in den mit EO_2 dotierten Schichten wurden Streak-Kamera-Aufnahmen zeitlich und spektral aufgelöst durchgeführt. Die organische Schicht wurde dabei mit einem kurzen optischen Puls angeregt. Zur Messung der Pulsantwort sollte die zeitliche Dauer der Anregung wesentlich kleiner als die Zeitkonstante der zu analysierenden Prozesse sein. Eine zu kurze Dauer der Anregung würde allerdings eine zu geringe Intensität der Pulsantwort bewirken. Die Dauer des optischen Pulses wurde hier auf 200 ns festgelegt. Das von der dotierten Schicht emittierte Licht wird in eine

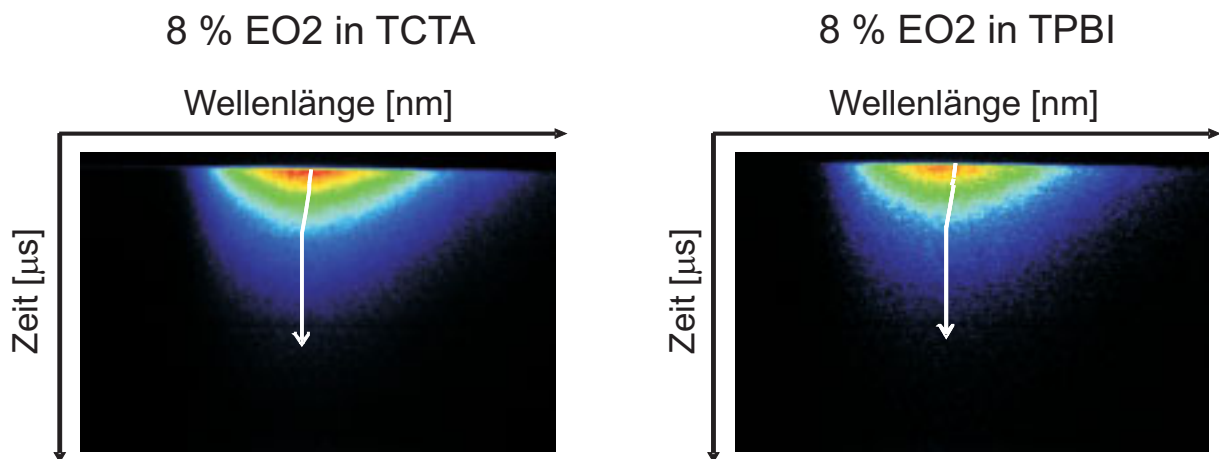


Abbildung 5.4.: Streak-Kamera-Aufnahmen der Systeme $\text{TCTA}:\text{EO}_2$ und $\text{TPBI}:\text{EO}_2$. Die horizontale Achse entspricht der spektralen Verteilung der Intensität, während die zeitliche Dynamik vertikal aufgetragen ist.

Glasfaser eingekoppelt und zum Detektor der Streak-Kamera geführt. In Abbildung 5.4 sind die Streak-Aufnahmen der Systeme TCTA:EO2 und TPBI:EO2 dargestellt. In horizontaler Richtung ist die Wellenlänge von 450 bis 720 nm aufgetragen, in vertikaler Richtung der zeitliche Verlauf von 0 bis 200 μs dargestellt. Die jeweilige Lichtintensität eines Bildpunkts ist farblich kodiert. Die weißen Markierungen in den Bildern zeigen den zeitlichen Verlauf der maximalen Intensität des emittierten Lichts. Beide Systeme weisen einen ähnlichen Verlauf auf. Mit fortschreitendem Zerfallsprozess wird eine hypsochrome Verschiebung der Intensität von 615 auf 578 nm beobachtet. Diese Verschiebung beruht auf den zwei Emissionsbanden, die bei den PL-Untersuchungen beobachtet wurden.

In einem Streak-Kamera-Bild werden mehrere Informationen über die optischen und spektralen Eigenschaften des Materials wiedergegeben. Bei einer Auswertung der Daten entlang kleiner Wellenlängenbereiche wird die zeitliche Dynamik des Abklingvorgangs bei diesen Wellenlängen bestimmt. Alternativ dazu können die Daten entlang kleiner Zeitbereiche gemittelt werden, um die Photolumineszenzspektren bei diesen Zeitpunkten zu registrieren. Somit können Aggregationsprozesse eines Farbstoffs erforscht werden [19].

Um die Abklingzeit des angeregten Emitters zu definieren, werden die Daten über den gesamten Wellenlängenbereich gemittelt. Die zeitlichen Verläufe der Zerfallsprozesse der angeregten Exzitonen in den Matrix-Emitter-Systemen TCTA:EO2 und TPBI:EO2 sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Beide Systeme weisen einen ähnlichen Verlauf auf. Die Abklingzeit von EO2 ist unabhängig vom Wirtsmaterial und beträgt etwa 80 μs .

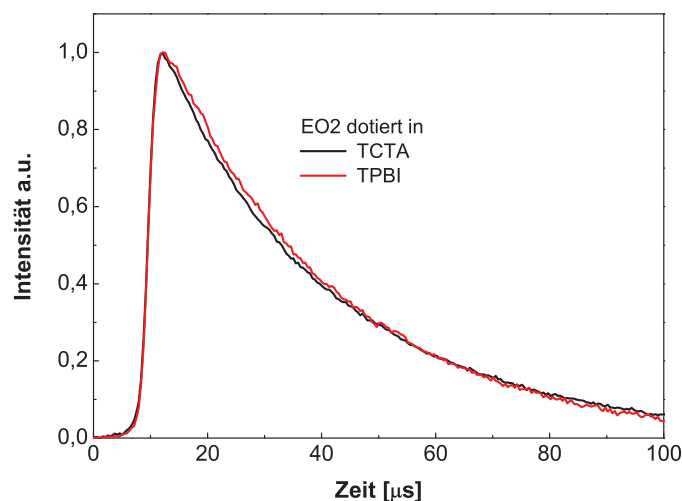


Abbildung 5.5.: Zeitliche Verläufe der Zerfallsprozesse der angeregten Exzitonen in den Matrix-Emitter-Systemen TCTA:EO2 und TPBI:EO2.

Zum Vergleich wird eine Streak-Kamera-Aufnahme von dem kommerziell erhältlichen Emittter $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ dotiert mit 8 % in TPBI untersucht. Dieses Bild wird links in Abbildung 5.6 dargestellt. Mit fortschreitendem Zerfallsprozess wird bei diesem System eine leicht bathochrome Verschiebung der maximalen Intensität des emittierten Lichts beobachtet. Der zeitliche Verlauf in vertikaler Richtung hat eine Breite von $5 \mu\text{s}$ und ist somit Faktor 40 kleiner als der Intervall bei den Streak-Aufnahmen von EO2. Rechts in Abbildung 5.6 ist der zeitliche Verlauf des Zerfallsprozesses der angeregten Exzitonen in dem System TPBI: $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ dargestellt. Vergleicht man die Abklingzeit dieses Emitters ($2 \mu\text{s}$) mit der von EO2 ($80 \mu\text{s}$) dann wird der auffällig lange Zerfallsprozess des letzteren deutlich. Dies spiegelt die große Belastung der Emitttermoleküle in dem angeregten Zustand wieder und kann die Farbstoffstabilität im OLED-Aufbau negativ beeinflussen.

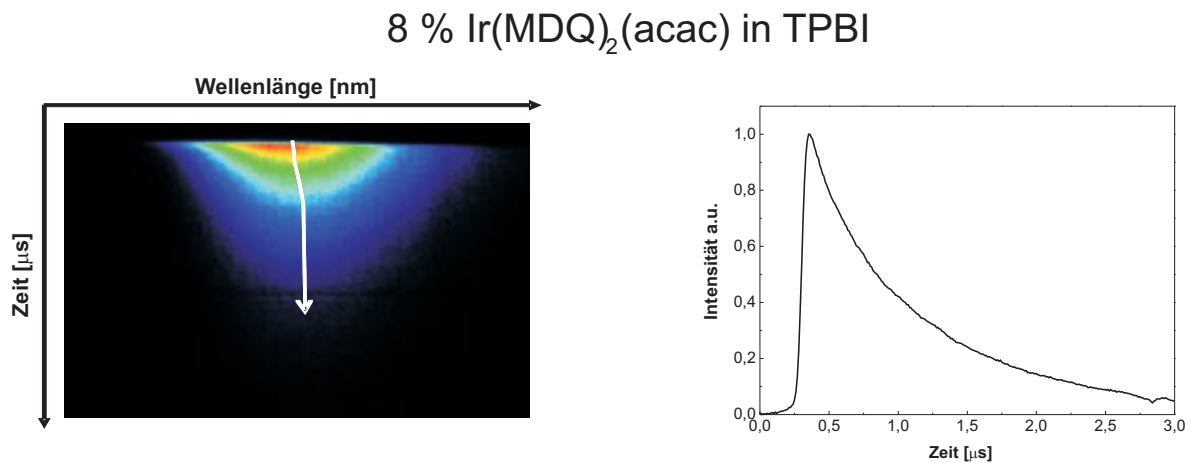


Abbildung 5.6.: Links: Streak-Kamera-Bild des Systems TPBI: $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$. Rechts: zeitlicher Verlauf des Zerfallsprozesses der angeregten Exzitonen.

5.1.2. Optimierung des einfachen OLED-Aufbaus

Durch die Herstellung und Charakterisierung von EO2 basierten Bauteilen konnte die Effizienz dieses orange-roten Farbstoffs untersucht werden. Dabei wurde das Verhalten des Bauelements bei Variation der Strukturen und Schichtdicken auf das Bauelement-Verhalten erforscht. Bei der Herstellung der phosphoreszierenden Leuchtdioden wurden die am Institut bisher gesammelten Erfahrungen und die literaturbekannten Strukturen berücksichtigt. Mit dem Lochtransporter α -NPD stand ein Material zur Verfügung, das in vielen Veröffentlichungen von phosphoreszierenden Bauelementen bereits verwendet wurde. Die Literaturwerte der

α -NPD Schichtdicke liegen zwischen 20 und 40 nm [53]. Da nur eine maximale Verbesserung von 5 % bei der Variation der Schichtdicke zwischen Emitterzone und Anode nachgewiesen worden ist, wurde in diesen Untersuchungen die Dicke von α -NPD auf 20 nm festgelegt [16]. Bei einer konstanten Schichtdicke von 20 nm der Emitterzone wurden drei Bauelemente mit den Matrix-Emitter-Systemen aufgebaut, die das Emissionsspektrum von EO2 bei der PL-Untersuchungen gezeigt haben. Die Dicke der Elektronentransportschicht (TPBI) betrug bei allen Bauelementen 50 nm. Abschließend wurde die Standardkathode, bestehend aus 0,7 nm LiF und 100 nm Aluminium, aufgebracht. Die OLEDs wurden auf ITO beschichteten Glassubstraten aufgedampft. In Abbildung 5.7 sind die Elektrolumineszenzspektren, kurz EL-Spektren, bei einer Stromdichte von 32 mA/cm^2 dargestellt.

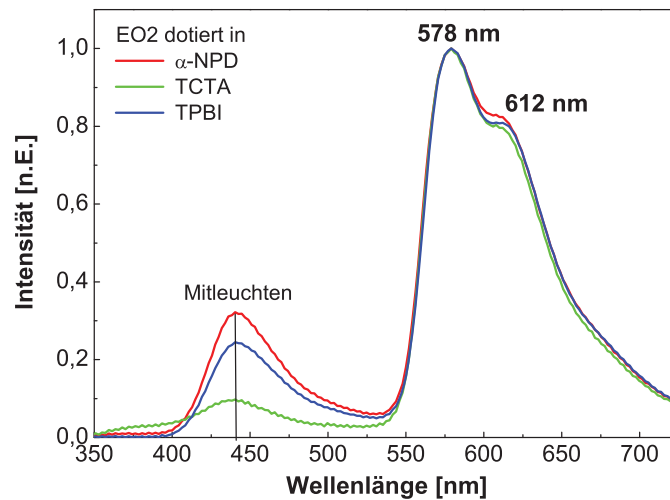


Abbildung 5.7.: Elektrolumineszenzspektren der Bauelemente mit den drei Matrix-Emitter-Systemen.

Die EL-Spektren der Bauelemente haben einen vergleichbaren Verlauf zu den PL-Spektren mit zwei Emissionsbanden, dessen Maxima bei 578 nm und 612 nm liegen. Der Peak bei 578 nm überwiegt den Emissionsprozess des Emitters. Die hypsochrome Verschiebung des zweiten Peaks (612 nm) verglichen mit den PL-Spektren (Abbildung 5.3) kann durch das an der Kathode reflektierte Licht erklärt werden. Bei allen drei Devices wird ein Mitleuchten bei 440 nm beobachtet. Diese Wellenlänge entspricht der Emission von α -NPD [134]. Um dieses Phänomen besser erklären zu können, werden die energetischen Lagen der Materialien in den OLED-Aufbauten, sowie der Elektronentransport über die LUMO-Niveaus der Materialien in Abbildung 5.8 schematisch dargestellt. Das LUMO-Niveau von α -NPD liegt mit 1,93 eV sehr nahe bei den Niveaus von TCTA und TPBI. Die über die Matrix transportierten Elektronen gelangen ungehindert zum LUMO-Niveau des Löchertransporters und

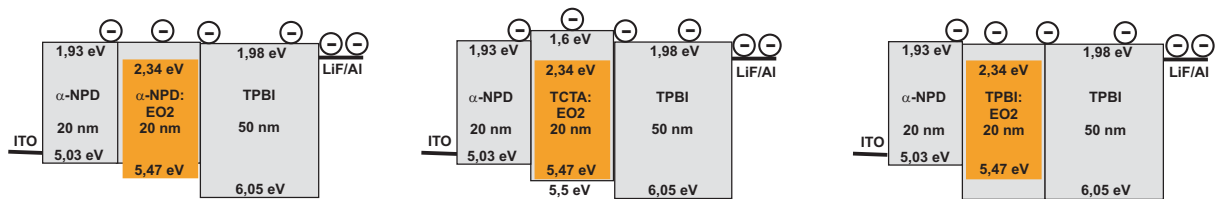
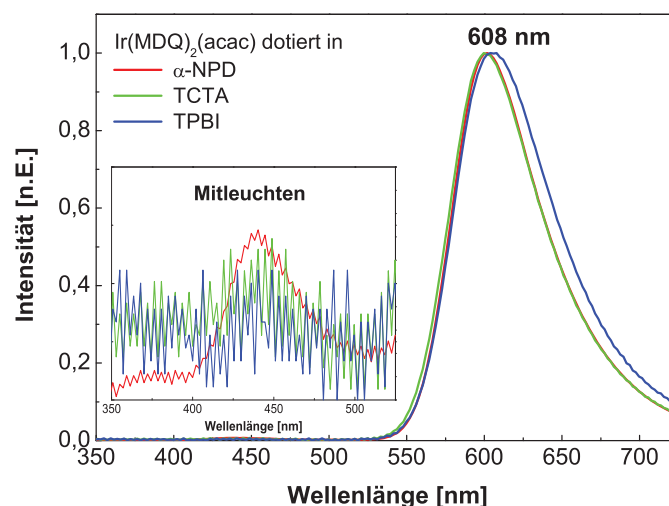


Abbildung 5.8.: Energiediagramm und Aufbau der untersuchten OLEDs.

bilden mit den Löchern Exzitonen, die dort rekombinieren. Weiterhin werden die Exzitonen, die auf der Matrix gebildet sind, durch α -NPD nicht effektiv geblockt. Im Zusammenhang mit der langen Abklingzeit ($80 \mu\text{s}$) des Emitters EO2 führt dies zum Mitleuchten von α -NPD. Um diese Aussage zu bestätigen, wurde EO2 bei den Strukturen aus Abbildung 5.8 durch den kommerziell erhältlichen Emmitter $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ mit geringer Abklingzeit ($2 \mu\text{s}$) substituiert.

Die EL-Spektren der Bauelemente sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Die höhere Auflösung im Wellenlängenbereich 350 bis 525 nm zeigt ein schwaches Mitleuchten von α -NPD, das im Vergleich zu den Ergebnissen mit dem Carben-Emitter EO2 vernachlässigt werden kann. Die kurze Abklingzeit der angeregten Exzitonen ermöglicht einen schnellen und effektiven Energietransfer von den Matrixmolekülen auf die Emittermoleküle. Dadurch ist eine nicht

Abbildung 5.9.: Elektrolumineszenzspektren der Bauelemente mit $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ bei der Stromdichte $32 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

strahlende Diffusion eines Exzitons bis zum Löchertransporter α -NPD unwahrscheinlich. Das gleiche betrifft die freien Elektronen auf dem LUMO-Niveau des Matrixmaterials, die schnell mit den Löchern rekombinieren, ohne bis in die α -NPD-Schicht zu gelangen.

Mit den erzielten Ergebnissen bestätigt sich die Vermutung, dass die lange Abklingzeit des Emitters EO2 eine große Rolle für das Mitleuchten von α -NPD spielt, das nicht nur die optischen Eigenschaften der Bauelemente sondern auch ihre Effizienzen beeinträchtigt. In Abbildung 5.10 werden der photometrische Wirkungsgrad und der Luminanzwirkungsgrad der untersuchten Dioden dargestellt. Bei einer Leuchtdichte von 300 cd/m^2 zeigen die Bauteile mit den Systemen TCTA:EO2 und TPBI:EO2 einen Stromwirkungsgrad von $1,8 \text{ cd/A}$. Die Luminanzeffizienz bei Verwendung von TPBI als Matrix beträgt $1,3 \text{ lm/W}$ und ist geringfügig besser als die mit TCTA als Matrix. Die maximale externe Quanteneffizienz liegt für beide Systeme unter 1% . Die Effizienzen des Bauelements mit dem System α -NPD:EO2 sind etwa um den Faktor zwei schlechter. Aus diesem Grund werden die nächsten Untersuchungen mit den Wirtsmaterialien TCTA und TPBI durchgeführt. Die besten Ergebnisse mit dem Emmitter $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ sind mit TPBI als Matrix erzielt worden. Bei einer Leuchtdichte von 300 cd/m^2 lagen die Effizienzen bei 7 cd/A und 4 lm/W . Die maximale externe Quanteneffizienz lag bei 6% .

Um den neuartigen orange-roten Carben-Emitter EO2 weiter zu optimieren, wurde nach einer Alternative für α -NPD gesucht. Mit dem Iridiumkomplex HT1 stand ein Material zur Verfügung, das in der Arbeit von Herrn Dr.-Ing. Christian Schildknecht für die Herstellung

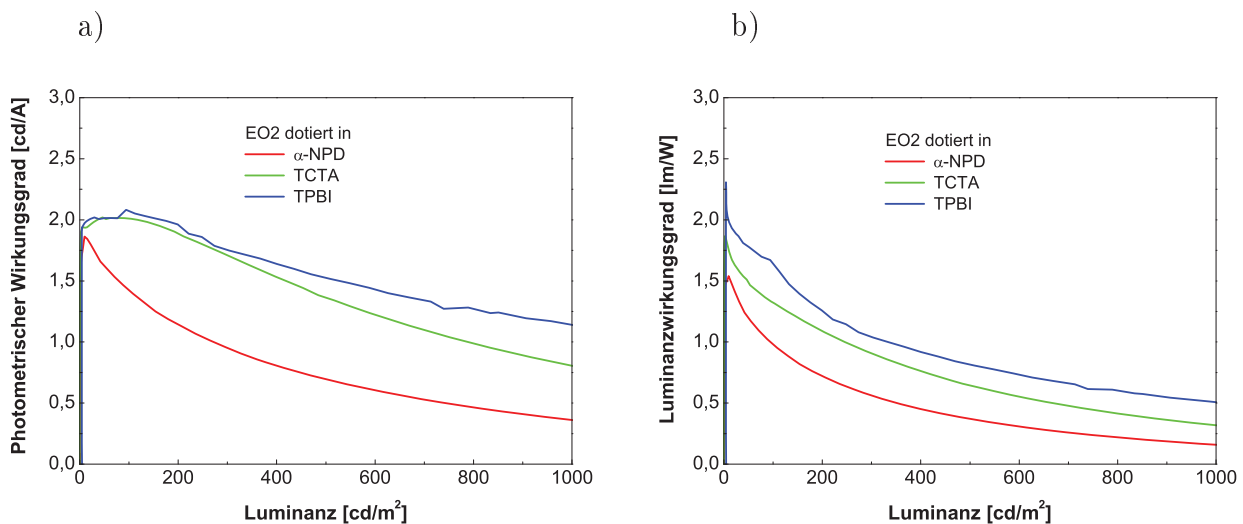


Abbildung 5.10.: a) Photometrischer Wirkungsgrad und b) Luminanzwirkungsgrad der Bauelemente mit dem Emmitter EO2 und α -NPD als Lochtransporter.

von blauen phosphoreszierenden Leuchtdioden verwendet wurde [135]. Die Strukturformel von HT1 ist in Abbildung 5.11 zu sehen. Dieses Material gehört zu der ersten Generation der Materialklasse der tiefblauen Carben-Emitter und kann aufgrund seiner großen Bandlücke (3,89 eV) als Exzitonen- und Ladungsträgerblocker eingesetzt werden. Das HOMO-Niveau von HT1 liegt bei 5,28 eV und ist damit für den Transport von Löchern gut geeignet. Das LUMO-Niveau wurde mit 1,39 eV durch quantenmechanische Berechnungen bestimmt. Dies liegt im Vergleich zu TCTA und TPBI energetisch höher, wodurch HT1 für das Blocken von Elektronen gut geeignet sein sollte.

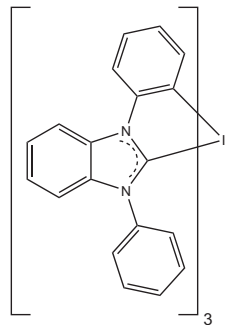


Abbildung 5.11.: Strukturformel von HT1.

Im nächsten Optimierungsschritt wurde überprüft, ob der Einsatz von HT1 als Löchertransporter die optischen und elektrischen Eigenschaften der Bauelemente verbessert. Dazu wurden Leuchtdioden mit den Matrix-Emitter-Systemen TCTA:EO2 bzw. TPBI:EO2 untersucht. Der Aufbau der gesamten Diode gestaltet sich wie folgt: Als Löchertransporter, Elektronen- und Exzitonenblocker wurde eine 20 nm HT1-Schicht aufgebracht. Die Dicke der Emissionsschicht mit einer Dotierkonzentration des Emitters im Wirtsmaterial von 8% betrug 20 nm. Abschließend wurden 50 nm TPBI als Elektronentransporter und Löcherblocker abgeschieden. Als Kathode wurde hier die Standardkathode aus LiF und Aluminium verwendet.

In Abbildung 5.12 sind die EL-Spektren und die Farbkoordinaten der aufgebauten Dioden bei einer Stromdichte von 32 mA/cm^2 dargestellt. Ein Mitleuchten von HT1 wird nicht beobachtet. Die Verbreiterung des Spektrums bei dem System TPBI:EO2 wird durch die Verschiebung der Rekombinationszone hervorgerufen. Um diesen Effekt genauer zu erklären, werden die Diodenstrukturen und die Rekombinationszonen in Abbildung 5.13 dargestellt.

Die durch die ITO-Anode injizierten Löcher werden durch HT1 bis zur Grenzfläche mit der dotierten Schicht transportiert. Die Matrix TCTA ist ein löchertransportierendes Material,

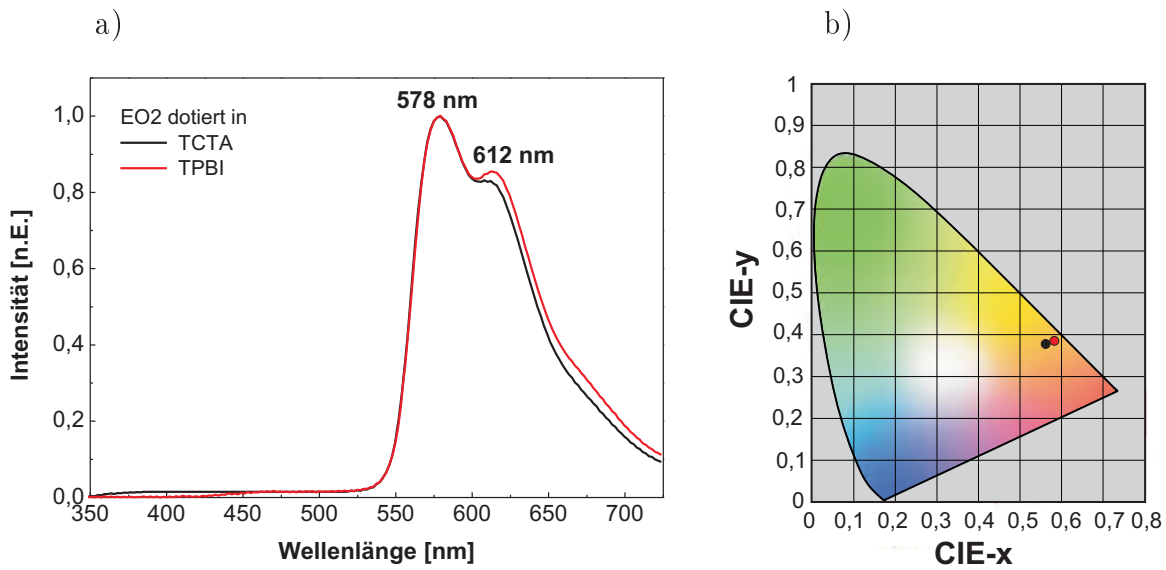


Abbildung 5.12.: a) Elektrolumineszenzspektren der Bauelemente mit HT1 als Lochtransporter. b) Farbkoordinaten des emittierten Lichts im CIE-Diagramm.

wodurch die vorhandenen Löcher weiter bis zum nächsten Interface transportiert werden. Dort werden sie durch TPBI geblockt und bilden mit den Elektronen Exzitonen, die dann strahlend zerfallen. Dagegen sorgt bei dem System TPBI:EO2 das löcherblockierende Material TPBI für das Bremsen der Löcher in der Emitterzone, sowie für einen guten Transport der Elektronen. Dadurch werden die Exzitonen an der Grenzfläche zu HT1 gebildet und zerfallen dort strahlend. Diese Verschiebung der Rekombinationszone von der Grenzschicht TCTA-TPBI zu der Grenzschicht HT1-TPBI entspricht einer Änderung des Abstands zur

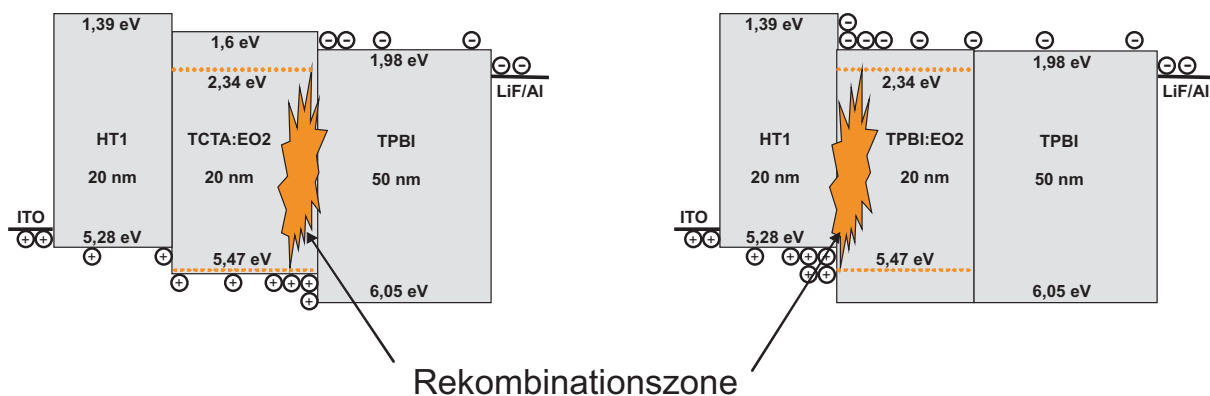


Abbildung 5.13.: Energiediagramm und Aufbau der untersuchten OLEDs.

Kathode. Die beobachtete Verbreiterung des Spektrums in Abbildung 5.12 lässt sich durch einen optischen Effekt (engl.: micro cavity effect) erklären [136]. Dafür wird die OLED wie ein Halbresonator betrachtet. Die Kathodenseite ist dabei hochreflektierend, die ITO-Seite hingegen reflektiert das Licht nur zu einem geringen Prozentsatz. Bei einer Änderung des Abstands zwischen der Rekombinationszone und der reflektierenden Kathode entstehen unterschiedliche Oszillationen. Dies ist auf die Interferenz der ursprünglich ausgesendeten und an der Kathode reflektierten Strahlung zurückzuführen [137]. Dieser optische Effekt verursacht eine Veränderung des Spektrums und somit eine Veränderung der Farbkoordinaten, wie in Abbildung 5.12 b) zu sehen ist.

Die Einsatzspannung der Diode mit TCTA als Matrix liegt bei 4,5 V. Diese ist für eine orange-rote Emission deutlich zu hoch. Das Bauteil mit dem Wirtsmaterial TPBI zeigt eine zu den Literaturwerten vergleichbare Einsatzspannung von 2,8 V. Beide OLEDs wiesen eine maximale Leuchtdichte von etwa 2500 cd/m^2 auf. Die erzielten Effizienzen sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Das System TPBI:EO2 zeigt bessere Effizienzen als die Diode mit dem System TCTA:EO2. Bei einer Leuchtdichte von 300 cd/m^2 beträgt der photometrische Wirkungsgrad der Diode mit dem Wirtsmaterial TPBI 4 cd/A und ist somit 25% besser als das Bauelement mit TCTA. Bei der gleichen Leuchtdichte ist der Luminanzwirkungsgrad mit 3 lm/W um einen Faktor zwei besser als beim TCTA:EO2-System.

Um die Verbesserung der Charakteristika beim Bauelement mit TPBI als Wirtsmaterial für den Carben-Emitter EO2 zu verstehen, ist die Leuchtdichte über der Stromdichte beider

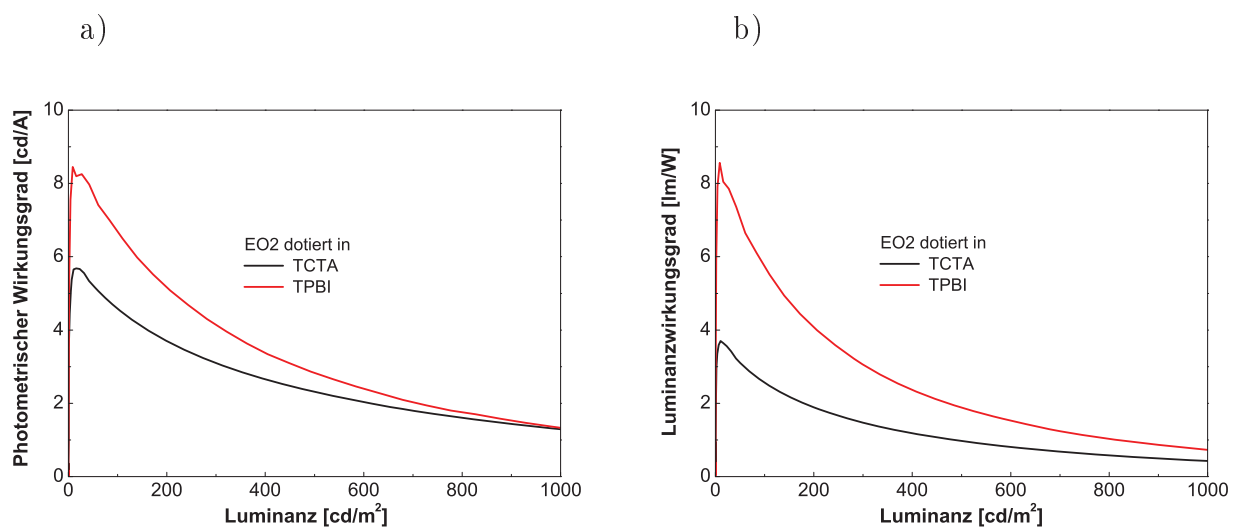


Abbildung 5.14.: a) Photometrischer Wirkungsgrad und b) Luminanzwirkungsgrad der Bauelemente mit dem Emitter EO2 und HT1 als Löchertransporter.

Strukturen in Abbildung 5.15 a) dargestellt. Mit zunehmenden Strömen wird eine bessere Leuchtdichte bei Verwendung der TPBI-Matrix beobachtet. Dies ist auf die höhere Anzahl der gebildeten Exzitonen zurückzuführen. Die injizierten Löcher werden an der Grenzfläche HT1-TCTA auf Grund der unterschiedlichen HOMO-Niveaus (HT1: 5,28 eV und TCTA: 5,5 eV) leicht gebremst. Dazu beeinflusst die Grenzschicht TPBI-TPBI im Vergleich zur Grenzschicht TPBI-TCTA den Elektrontransport viel weniger. Außerdem ist der Transport der Elektronen in TPBI deutlich effizienter als in TCTA. Aus diesen Gründen wird bei dem System TPBI:EO2 eine bessere Balance der Ladungsträger gewährleistet. Die maximale externe Quanteneffizienz (Abbildung 5.15 b)) ist deshalb höher beim System mit der Matrix TPBI (4,5 %).

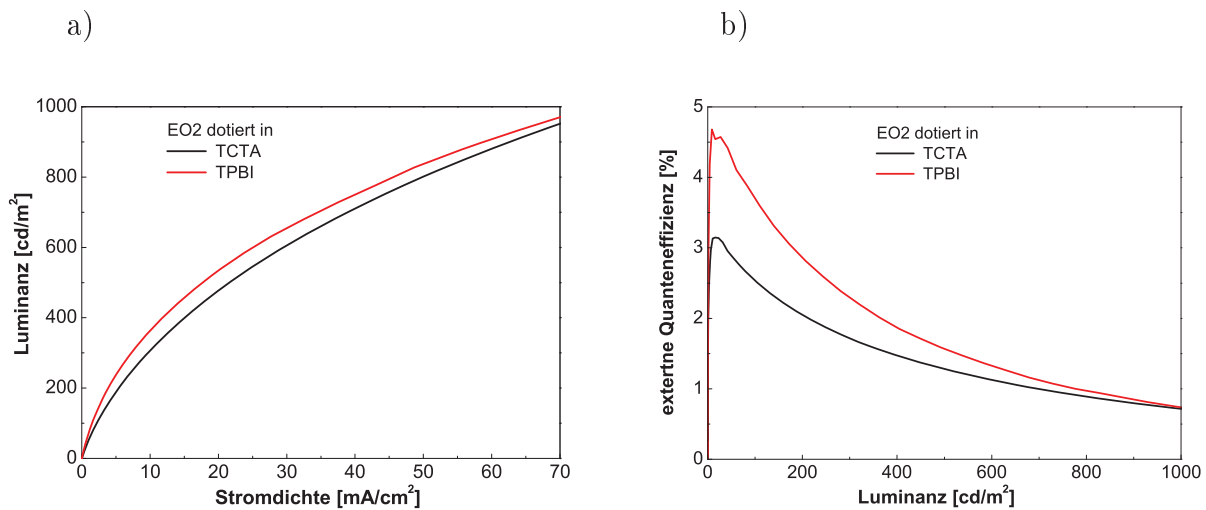


Abbildung 5.15.: a) Stromdichte-Leuchtdichte-Kennlinien und b) externe Quanteneffizienzen der Bauelemente mit den Systemen TCTA:EO2 und TPBI:EO2, sowie HT1 als Löchertransporter.

Mit dem Einsatz von HT1 als Löchertransporter haben sich die OLED-Charakteristika stark verbessert. Das Bauteil mit dem System TPBI:EO2 hat höhere Effizienzen gezeigt. Bei einer Leuchtdichte von 300 cd/m^2 hat sich der Stromwirkungsgrad verdoppelt und die Leistungseffizienz sogar verdreifacht im Vergleich zu den erzielten Effizienzen mit α -NPD als Löchertransporter.

Im Hinblick auf eine kostengünstige, einfache und schnelle Herstellung von organischen Leuchtdioden wird eine Reduzierung der technologischen Schritte und eine Vereinfachung der Produktionskette angestrebt. Deshalb wird oft versucht, die Anzahl der organischen Schichten, sowie der benötigten Materialien gering zu halten [16, 138]. Da mit TPBI als Matrix für den Carben-Emitter EO2 bessere Effizienzen im Vergleich zum System mit TC-

TA erzielt worden sind, werden die nächsten Untersuchungen mit dem System TPBI:EO2 durchgeführt. Dabei können zwei Vorteile genutzt werden. Erstens wird auf ein zusätzliches Material (TCTA) verzichtet und somit die Herstellungsdauer reduziert. Zweitens werden die auftretenden Grenzflächenzustände zwischen TCTA und TPBI vermieden.

In folgenden Untersuchungen werden die Dicken der Transportschichten optimiert. Zuerst wird mit Hilfe der kombinatorischen Methode die Dicke des Elektrontransporters TPBI von 30 bis 100 nm in 10 nm Schritte variiert. Als Löchertransporter wird HT1 mit einer Schichtdicke von 20 nm verwendet. Die Dicke der Emissionsschicht beträgt 20 nm und besteht aus 8 % EO2 und 92 % TPBI. Die Dicken der Löchertransportschicht und der Emissionsschicht werden in dieser Untersuchung nicht verändert. In Abbildung 5.16 a) sind vier Spektren der aufgebauten OLEDs bei unterschiedlichen TPBI Dicken dargestellt. Mit der Vergrößerung der Schichtdicke werden zwei Veränderungen des spektralen Verlaufs beobachtet. Eine leichte bathochrome Verschiebung des Spektrums findet statt, wobei der zweite Peak (bei 612 nm) an Intensität zunimmt. Der zweite Effekt ist die Verbreiterung des Spektrums mit zunehmender Dicke der TPBI-Schicht. Diese Verbreiterung wird durch die Verschiebung der Resonanzwellenlänge der Diodenstruktur hervorgerufen, wodurch die längeren Wellenlängen verstärkt hervortreten. Beide Effekte beruhen auf dem bereits erklärten Interferenzeffekt (engl.: micro cavity effect). Bei größeren Dicken wird ein Mitleuchten von TPBI beobachtet.

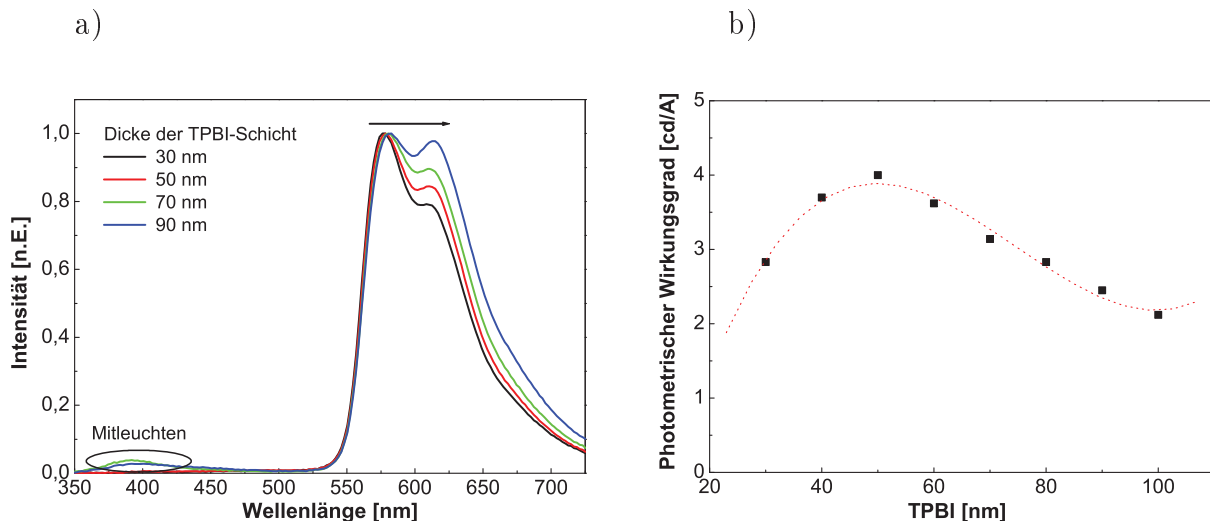


Abbildung 5.16.: a) Elektrolumineszenzspektren bei einer Stromdichte von 25 mA/cm^2 und b) photometrische Wirkungsgrade bei 300 cd/m^2 der Bauelemente mit unterschiedlichen TPBI-Schichtdicken.

Dies deutet darauf hin, dass sich die Rekombinationszone in Richtung des Elektronentransporters und Löcherblockers verschiebt.

Die Auswertung der Stromeffizienzen der Bauteile bei 300 cd/m^2 über die TPBI-Schichtdicke ist in Abbildung 5.16 b) dargestellt. Nach einem Anstieg des photometrischen Wirkungsgrades bis zu 4 cd/A fällt die Effizienz bei noch größeren Dicken wieder ab. Die berechnete Fitkurve (Rot gestrichelte Linie) zeigt bei höheren Schichtdicken (ab 100 nm) einen Wiederanstieg, der auf die Interferenz der ursprünglichen und an der Kathode reflektierten Welle beruht. Die hier durchgeführten Optimierungen der Elektronentransportschicht sind in dem Bereich um das erste Effizienzmaximum ausgeführt. Für die in dieser Arbeit untersuchten Bauelemente ist nur dieser Bereich von Bedeutung, obwohl das nächste Effizienzmaximum bei dickerer TPBI-Schicht eine bessere Effizienz zeigen könnte. Dies gilt aber nur für auf den Strom bezogene Effizienzcharakteristika, wie der photometrische Wirkungsgrad oder die externe Quanteneffizienz. Bezieht man sich auf die verbrauchte elektrische Leistung, wie beim Luminanzwirkungsgrad, so bewirkt die stark ansteigende Spannung bei großen Schichtdicken eine erhebliche Verminderung der Effizienz. Deshalb wird nach dieser Untersuchung die TPBI-Schichtdicke auf 50 nm festgelegt. Bei dieser Dicke wird die beste Stromeffizienz erreicht.

Um die Balance der Ladungsträger zu verbessern, wurde die Dicke der Löchertransporterschicht optimiert. Dazu wurden zehn verschiedene OLEDs hergestellt, bei denen die HT1-

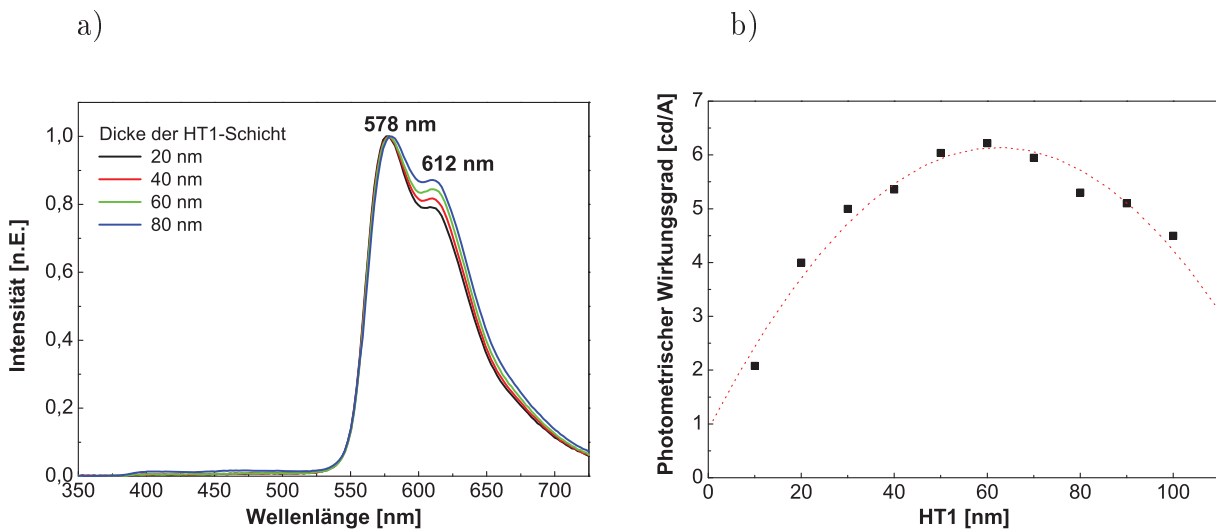


Abbildung 5.17.: a) Elektrolumineszenzspektren bei einer Stromdichte von 25 mA/cm^2 der Bauelemente mit unterschiedlichen HT1-Schichtdicken. b) HT1-Abhängigkeit des photometrischen Wirkungsgrades bei 300 cd/m^2 .

Schichtdicke von 10 bis 100 nm in 10 nm Schritten variiert wurde. In der Emissionsschicht wird der Farbstoff EO2 mit 8 % in TPBI dotiert. Die gesamte Dicke dieser Schicht betrug 20 nm. Für den Transport der Elektronen wurde TPBI mit der optimierten Schichtdicke von 50 nm eingesetzt. Abschließend wurde die Standardkathode aufgebracht. Die Testdevices wurden mit Hilfe der kombinatorischen Methode hergestellt. Abbildung 5.17 a) zeigt vier Spektren bei unterschiedlichen HT1 Dicken. Hier sind die bathochrome Verschiebung und die Verbreiterung der Spektren im Vergleich zu den Spektren bei der Variation der TPBI-Schichtdicke (Abbildung 5.16 a)) deutlich weniger ausgeprägt. Dies liegt daran, dass bei dieser Untersuchung der Abstand der Rekombinationszone zu der hochreflektierenden Kathode nicht verändert wurde. Auffallend bei den Spektren ist aber die Zunahme an Intensität des Peaks bei 612 nm mit zunehmender HT1-Schichtdicke, dies kann durch die Resonatoreigenschaften der Diode erklärt werden. In Abbildung 5.17 b) wird die Variation des photometrischen Wirkungsgrades bei 300 cd/m^2 in Abhängigkeit der HT1-Dicke beschrieben. Eine maximale Effizienz von 6 cd/A wird bei einer Dicke von 60 nm erreicht. Diese Dicke der Löchertransportschicht ist im Vergleich zu den Literaturwerten relativ groß. Dies kann aber durch die unterschiedlichen Ladungsträgerbeweglichkeiten der Materialien begründet werden.

5.1.3. Duales Emissionssystem

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass die optischen und elektrischen Eigenschaften des orange-roten Carben-Farbstoff EO2 verbessert werden können, wenn eine elektrontransportierende Matrix (TPBI) verwendet wird. Durch die Optimierung der Dicken der Löcher- und der Elektronentransportschicht konnte eine gute Balance der Ladungsträger erzielt werden. Allerdings bleiben die Auslöschungseffekte groß genug, um die OLED-Effizienz zu beeinträchtigen und niedrig zu halten. Wie bereits im Abschnitt 3.3.2 vorgestellt, kann die Einführung von effizienten Emissionssystemen die Ergebnisse verbessern. Das duale Emissionssystem (engl.: dual emitting layer, DEL) [104,105] ist eine geschickte Methode zur Verbesserung der OLED-Eigenschaften, bei der sich die Emitterzone aus zwei Schichten zusammensetzt. In der ersten Schicht wird der Emitter im Löchertransportmaterial (hier HT1) dotiert. Bei der zweiten Schicht wird der Farbstoff im Elektronentransportmaterial (hier TPBI) dotiert. Der Aufbau einer OLED mit der DEL-Struktur ist in Abbildung 5.18 zu sehen.

Bei dem bisher optimierten OLED-Aufbau mit dem Emitter EO2 bestand die Löchertransportschicht aus 60 nm HT1. Im nächsten Schritt der Untersuchungen wurde der Farbstoff mit 8 % in dieser Schicht dotiert. Hierfür wurde ein Diodensatz hergestellt, bei dem die gesamte HT1-Dicke, die zum Teil mit dem EO2 dotiert ist, konstant blieb. Die Dicke der

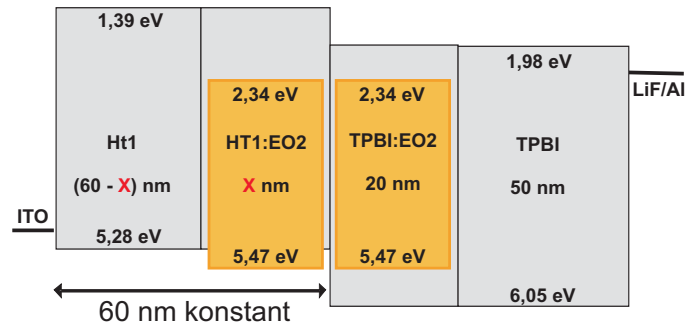


Abbildung 5.18.: Aufbau der untersuchten Leuchtdioden mit dem dualen Emissionssystem.

HT1:EO2-Schicht wurde schrittweise um 10 nm vergrößert. Die Zusammensetzung der zweiten dotierten Emitterschicht (TPBI:EO2) und Elektronentransportschicht (TPBI) wurde in dieser Untersuchung konstant gehalten. Der Aufbau der Bauteile und die Energieniveaus der Materialien sind in Abbildung 5.18 dargestellt.

Die EL-Spektren der Teststrukturen sind in Abbildung 5.19 a) dargestellt. Die Spektren wurden bei einer Stromdichte von 25 mA/cm^2 aufgenommen. Eine Veränderung des Spektrums-

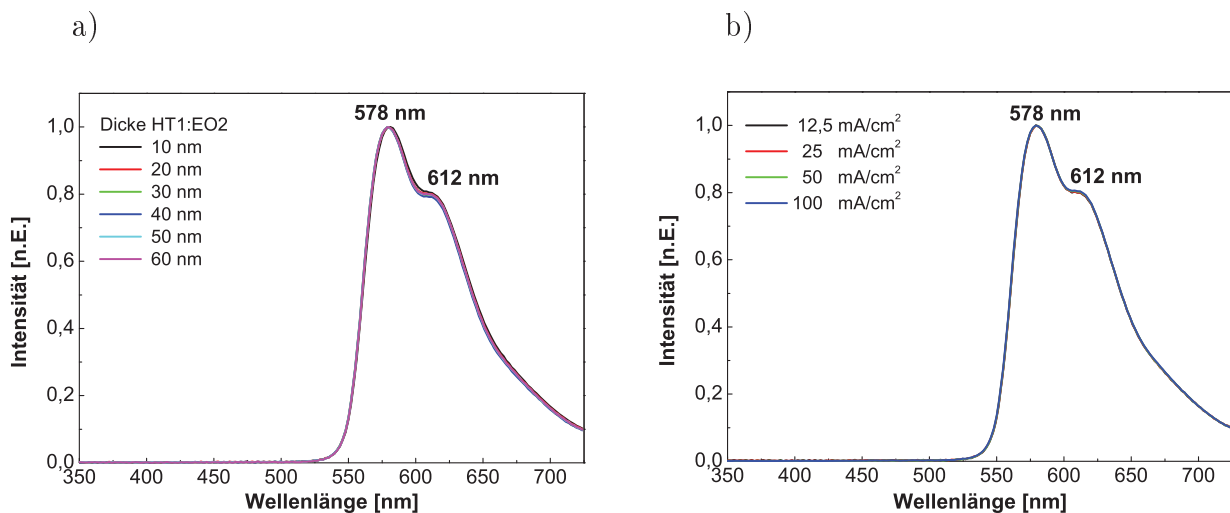


Abbildung 5.19.: a) Elektrolumineszenzspektren der Bauelemente mit der DEL-Struktur bei der Stromdichte 25 mA/cm^2 . b) Elektrolumineszenzspektren des Bauelementes mit 20 nm dotierten HT1-Schicht bei verschiedenen Stromdichten.

verlaufs der unterschiedlichen Leuchtdioden kann ausgeschlossen werden. Dies liegt daran, dass die gesamte Dicke der Bauelemente nicht verändert wurde und die Rekombinationszone bei allen Dioden konstant bleibt. In Abbildung 5.19 b) sind die normierten EL-Spektren der OLED mit 20 nm dotierten HT1:EO2-Schicht bei vier verschiedenen Stromdichten dargestellt. Auch bei einer hohen Stromdichte von 100 mA/cm^2 werden keine Veränderung des Spektrums und kein Mitleuchten von anderen Materialien im Aufbau beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass sich keine Degradationszustände innerhalb des Bauelements mit zunehmendem Strom ausbilden und dass sich die Rekombinationszone nicht mit zunehmendem Strom verschiebt.

In Abbildung 5.20 sind Leuchtdichte-Spannung- und Stromdichte-Spannung-Kennlinien der Bauteile mit der DEL-Struktur dargestellt. Die Testdevices weisen eine vergleichbare Einsatzspannung von etwa 2,5 V auf. Diese Spannung ist kleiner als die Einsatzspannung bei dem einfachen Emissionssystem (2,8 V). Die Dioden erreichen eine maximale Leuchtdichte von 6000 cd/m^2 , was eine Steigerung der Leuchtdichte um Faktor zwei durch den Einsatz der DEL-Struktur bedeutet. Der Stromdichte-Spannungsverlauf wird in Abbildung 5.20 b) gezeigt. Es wird eine Abnahme der Stromdichte mit zunehmender Dicke der dotierten HT1-Schicht bei gleicher Spannung beobachtet. Dieser Effekt kann durch die kleinere Löcherbeweglichkeit des Emitters EO2 im Vergleich zu HT1 begründet werden.

Bei einer konstanten Leuchtdichte von 300 cd/m^2 wird nun die Effizienz der Teststrukturen

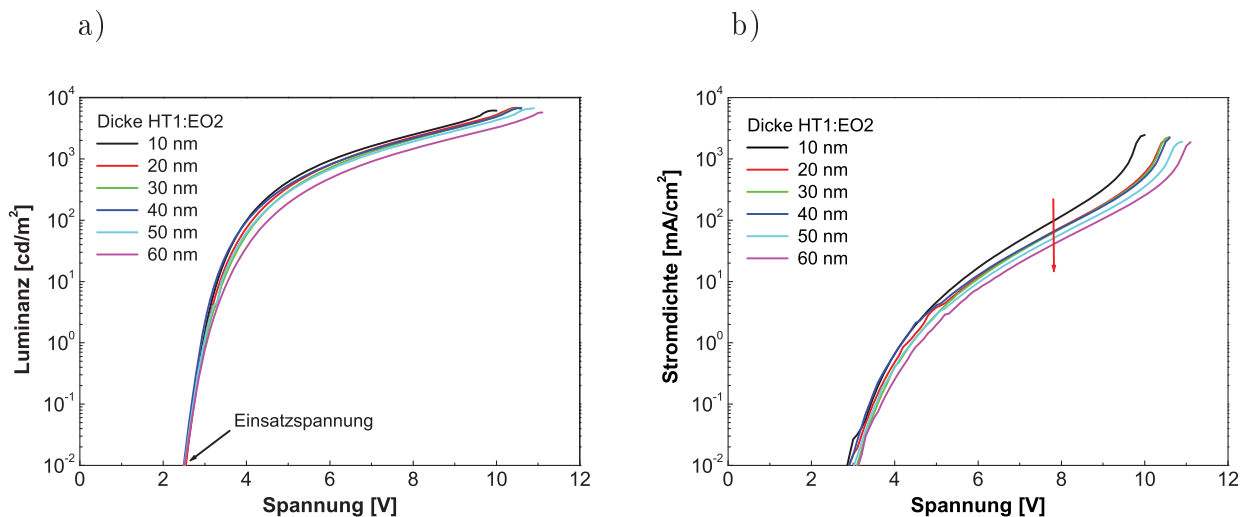


Abbildung 5.20.: a) Leuchtdichte-Spannungs- und b) Stromdichte-Spannungsverlauf der Bauteile mit dem dualen Emissionssystem für sechs unterschiedliche HT1:EO2-Schichtdicken.

ermittelt. In Abbildung 5.21 a) ist die Variation des photometrischen Wirkungsgrades und des Luminanzwirkungsgrades in Abhängigkeit der HT1:EO2-Schichtdicke dargestellt. Beide Verläufe zeigen, dass die Effizienzen sich im Vergleich zu dem einfachen Emissionssystem verdoppelt haben. Die besten Effizienzen werden bei den Schichtdicken 10 bis 30 nm erreicht. Die Effizienzen fallen bei größeren Schichtdicken leicht ab, wobei die Verkleinerung des Luminanzwirkungsgrades aufgrund der steigenden Spannung bei hohen Leuchtdichten stärker ausgeprägt ist. In Abbildung 5.21 b) sind die Quanteneffizienzen der Bauteile in Abhängigkeit von der dotierten HT1-Schichtdicke aufgetragen, wobei die maximale externe Quanteneffizienz und die Quanteneffizienz bei einer Leuchtdichte von 300 cd/m^2 dargestellt sind. Auch hier wird eine Verdopplung der Effizienz mit der DEL-Struktur im Vergleich zum einfachen Emissionssystem beobachtet. Mit wachsender Dicke der HT1:EO2-Schicht bleibt die maximale externe Quanteneffizienz bei etwa 10 % konstant. Die Werte bei 300 cd/m^2 fallen mit zunehmender Schichtdicke leicht ab.

Die Dotierung des orange-roten Emitters in zwei Wirtsmaterialien führt zu einer Effizienzsteigerung im Vergleich zu dem einfachen Emissionssystem. Die Begründung liegt bei der Diffusion der gebildeten Exzitonen. Wird ein Emitter in ein Matrixmaterial eindotiert, so werden die Exzitonen an einer der Grenzflächen gebildet. Von dort aus können sie nur in eine Richtung diffundieren. Bei der DEL-Struktur wird der Farbstoff in zwei benachbarten Schichten dotiert, die aus unterschiedlichen Materialien bestehen. Dadurch kann die gleiche Menge an Exzitonen in zwei Richtungen diffundieren. Somit ist die lokale Exzitonendichte an der Grenzfläche niedriger als beim einfachen Emissionssystem. Dies führt zu einer Reduzie-

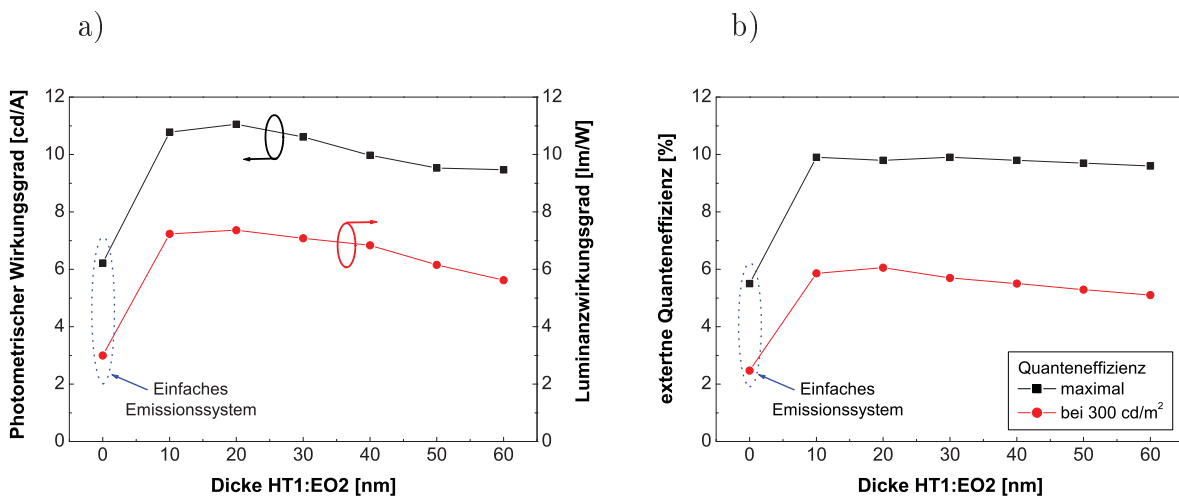


Abbildung 5.21.: Effizienzen in Abhängigkeit von der HT1:EO2-Schichtdicke der Bauteile mit der DEL-Struktur.

rung der Triplett-Triplett-Löschungen [19]. Ein weiterer positiver Effekt der Verwendung der DEL-Struktur ist das bessere Abfangen (engl.: trapping) der Ladungsträger auf die Emittermoleküle. Mit diesem Emissionssystem können die Ladungsträger, die ihre Transportschicht überschritten haben, Exzitonen bilden und strahlend rekombinieren, da sie sich immer noch in der dotierten Emissionsschicht befinden. Somit wird die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination vergrößert und es können nichtstrahlende Übergänge an den Grenzflächen verringert werden [16, 42].

Die durchgeführten Untersuchungen für den orange-roten Emitter EO2 ergaben eine Verbesserung der Effizienzen von 6 cd/A und 2,5 lm/W beim einfachen Emissionssystem auf 11 cd/A und 7 lm/W bei der DEL-Struktur bei einer Leuchtdichte von 300 cd/m². Diese Verbesserung lässt sich durch die bessere Ladungsträgerbalance im Bauelement und die Verringerung der Auslöschungseffekte von exzitonischen Zuständen erklären. Die externe Quanteneffizienz und die maximale Leuchtdichte haben sich bei dem dualen Emissionssystem verdoppelt. Dies spiegelt das Potential wider, das in diesem Ansatz steckt. Die erzielten Ergebnisse sind für die erste Generation des orange-roten Carben-Komplexes zufriedenstellend. Im folgenden wird die Exzitonen-Diffusionslänge bei diesem OLED-Aufbau ermittelt.

5.1.4. Exzitonen-Diffusion und Rekombination

Die in der Emitterschicht gebildeten Exzitonen bewegen sich während ihrer Lebensdauer zum Ort des Zerfalls. Zwischen Bildungsort und Rekombinationsort liegt im Mittel der Abstand einer Exzitonen-Diffusionslänge. Die von einem Exziton zurückgelegte Strecke ist Materialabhängig und ist der Literatur nach nur wenige Nanometer lang [28]. Sind die Transportschichten zu dünn, dann kann die Exzitonenergie nicht-strahlend an die Oberflächen der Elektroden abgegeben werden (siehe Abschnitt 3.3.1). Dieser Effekt ist ein maßgeblicher Verlustfaktor in organischen Leuchtdioden und ist unter dem Begriff Kontakt-Quenching (engl.: contact quenching) bekannt [83, 84]. Hierbei wirken die HT1- und TPBI-Schichten in dem optimierten Aufbau mit dem Emitter EO2 also als Puffer zwischen den erzeugten Exzitonen und den metallischen Elektroden.

Um die Bildung von Exzitonen und ihre Diffusionslänge im optimierten Diodenaufbau zu detektieren, wurden zwei Testreihen hergestellt. Die Exzitonen-Diffusionslänge wurde bei der ersten Reihe in der dotierten HT1-Schicht ermittelt, während sie bei der zweiten in der dotierten TPBI-Schicht definiert wurde. Dafür wurde der literaturbekannte fluoreszente rote Emitter DCM [37] an unterschiedlichen Positionen im OLED-Aufbau mit 8 % eindotiert. Der Diodenaufbau beider Testreihen ist in Abbildung 5.22 zu sehen. Die Dotierte DCM-Schicht wird in sechs Abstände von 0 bis 50 nm zum Interface HT1-TPBI eingesetzt, wobei

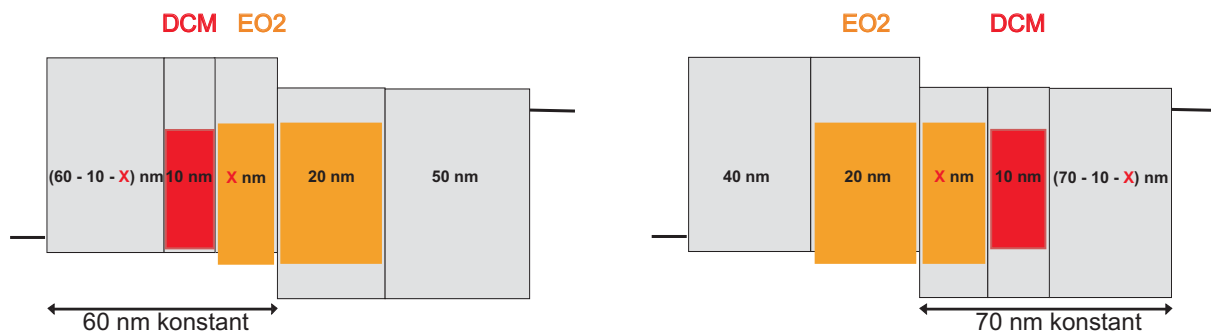


Abbildung 5.22.: Diodenaufbau der Testreihen für die Ermittlung der Exzitonendiffusionslänge.

diese Abstände durch die Dicke X der Matrix:EO2-Schicht in der Anodenseite wie in der Kathodenseite definiert sind.

Die Elektrolumineszenzspektren der Bauelemente bei einer Stromdichte von 25 mA/cm^2 sind in Abbildung 5.23 dargestellt. Bei $X = 0 \text{ nm}$ wird beobachtet, dass hauptsächlich die Emission von DCM auffällig ist. Dies deutet darauf hin, dass die Exziton an der Grenzfläche HT1-TPBI gebildet werden. Aufgrund des kurzlebigen exzitonischen Zustands des Singulett-Emitters können die Exziton nicht bis zur mit EO2 dotierten Schicht diffundieren. Der Zerfallsprozess eines fluoreszenten Emitters (wie DCM) dauert wenige Nanosekunden [139].

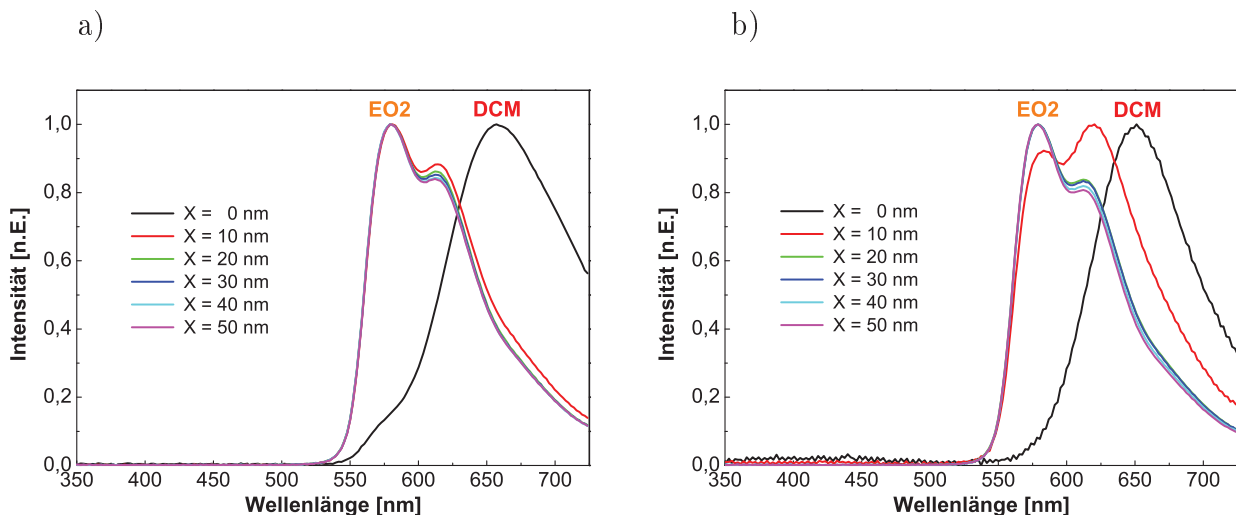


Abbildung 5.23.: Elektrolumineszenzspektren bei der Stromdichte 25 mA/cm^2 der Bauelemente mit DCM dotiert in verschiedenen Stellen in a) HT1 und b) TPBI.

Die Abklingzeit des exzitonischen Zustands von EO2 liegt dagegen bei $80 \mu\text{s}$. Die in diesen Aufbauten entstandenen Exzitonen werden vom Emitter DCM sehr schnell aufgefangen und rekombinieren strahlend. Bei $X = 10 \text{ nm}$ ist das Emissionsspektrum von EO2 zu sehen. Bei diesem Abstand wird eine Verbreiterung des Spektrums beobachtet, die aus der Überlagerung der Emissionsspektren von EO2 und DCM resultiert. Somit wird nachgewiesen, dass die Exzitonen bis zur mit DCM dotierten Schicht diffundieren können. Ab einem Abstand von 20 nm zur Grenzfläche HT1-TPBI kann die Emission von DCM ausgeschlossen werden. Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass die Exzitonen bis zu 20 nm in den Transportschichten diffundieren können¹. Die zunehmende Verbreiterung des Spektrums ($X = 10 \text{ nm}$) mit DCM auf der Kathodenseite verdeutlicht, dass die Exzitonen-Diffusion in Richtung Kathode überwiegt. Ein Vergleich der Spektren der Bauelemente mit $X = 0 \text{ nm}$ bei verschiedenen Stromdichten, dargestellt in Abbildung 5.24, zeigt ebenfalls eine überwiegende Rekombination der Exzitonen in TPBI. Bei kleinen Stromdichten dominiert die strahlende Rekombination der Exzitonen am Interface HT1-TPBI, während sich bei höheren Leuchtdichten die Rekombination in Richtung Kathode verlagert.

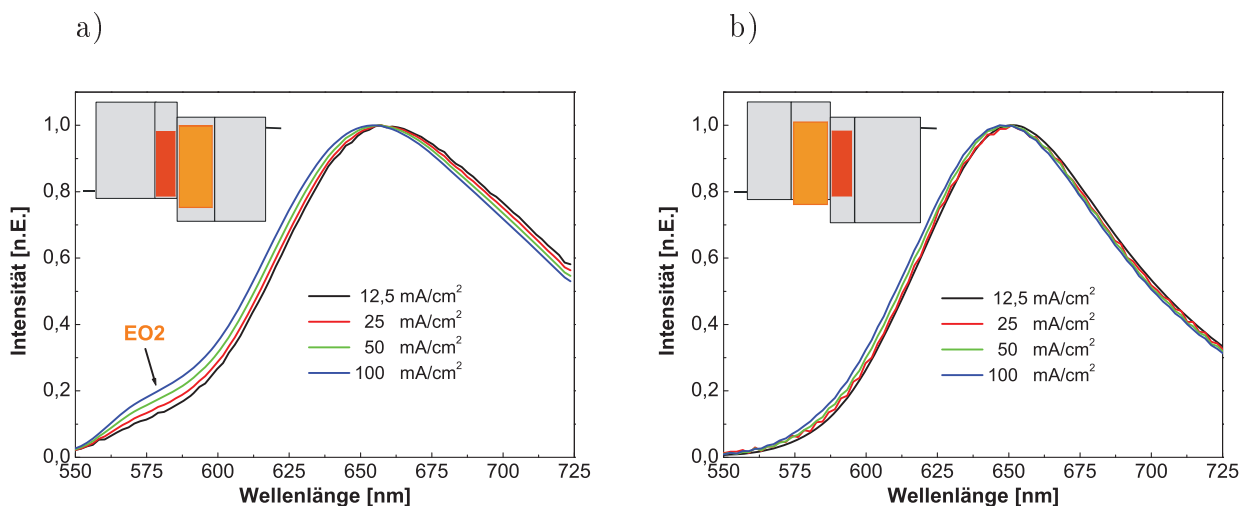


Abbildung 5.24.: Elektrolumineszenzspektren bei verschiedenen Stromdichten bei ($X = 0 \text{ nm}$). DCM ist im a) Löchertransporter HT1 und b) Elektronentransporter TPBI dotiert.

Es ist also festzuhalten, dass die Exzitonen an der Grenzfläche HT1-TPBI entstehen und dann in Richtung Kathode oder in Richtung Anode diffundieren können. Die Rekombinati-

¹Es ist anzumerken, dass die Emission im roten Spektralbereich nicht ausschließlich aus der Diffusion der gebildeten Exzitonen herrühren muss. Ein direkter Einfang der Ladungsträger auf den DCM-Molekülen ist ebenfalls denkbar [42].

onszone des optimierten Aufbaus mit dem Emitter EO2 ist nicht diskret, sie erstreckt sich über etwa 40 nm. Hierfür spielt die lange Abklingzeit des exzitonischen Zustands von EO2 ($80 \mu\text{s}$) eine große Rolle.

5.1.5. Untersuchung der Lebensdauer

In den folgenden Untersuchungen soll nun gezeigt werden, welche Einflüsse die Wahl des Wirtsmaterials und des Aufbaus auf die Lebensdauer der Bauteile haben. Hierfür wurden drei verschiedene Dioden mit dem kombinatorischen Ansatz hergestellt. Der orange-rote Emitter EO2 wurde im Aufbau A in HT1, B in TPBI und C in HT1 und TPBI als duales Emissionssystem eindotiert. Die Dicke der dotierten Emitterschicht wurde bei allen Aufbauten auf 40 nm konstant gehalten. Die Dotierkonzentration betrug 8% und war ebenso konstant. Bei dem Device mit dem dualen Emissionssystem setzte sich diese Schicht aus 20 nm HT1 und 20 nm TPBI zusammen. Die Diodenaufbauten und die Dicken der einzelnen Schichten sind in Abbildung 5.25 dargestellt. Die zu untersuchenden Dioden wurden direkt aus der Vakuumanlage und ohne Kontakt mit Luft in die kontrollierte Umgebung einer Handschuhbox geschleust. Dort wurden die beschichteten Substrate mit Hilfe eines Glasdeckels und eines thermisch aushärtenden Klebers verkapselt².

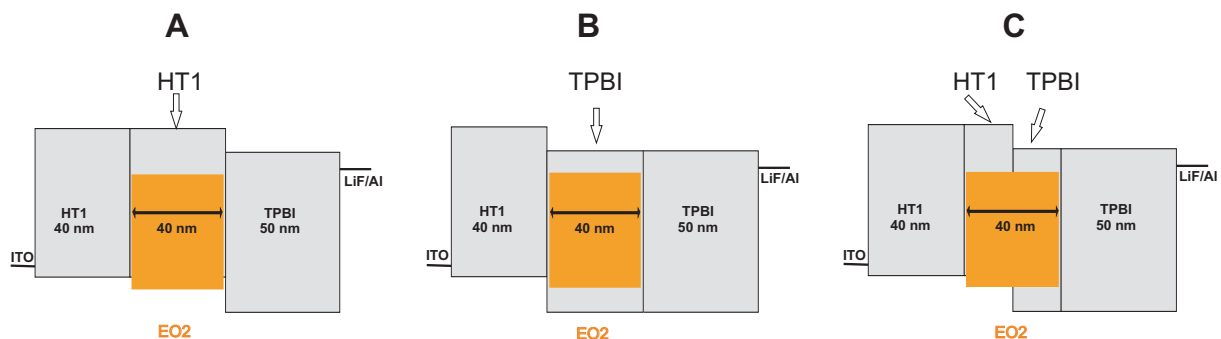


Abbildung 5.25.: Energiediagramm und Aufbau der Leuchtdioden mit unterschiedlichen Matrix-Emitter-Systemen.

Die Lebensdauern der hergestellten Devices wurden bei einer konstanten Stromdichte von 15 mA/cm^2 gemessen. Dabei wurde der kontinuierliche Anstieg der Spannung und die Abnahme der Leuchtdichte mit der Zeit aufgezeichnet. Bei dieser Stromdichte zeigten die Dioden unterschiedliche Starthelligkeiten. Wichtig war dabei die Bauteile mit der gleichen Stromdichte zu betreiben, um die Einflüsse der Matrizen und der unterschiedlichen Aufbauten zu

²Siehe Abschnitt 4.3.3.

analysieren. Der Verlauf der Leuchtdichte und der Spannung über die Zeit sind in Abbildung 5.26 dargestellt. Der Aufbau A zeigt eine schnelle Degradation, wobei die Lebensdauer bei 1,5 Stunden liegt. In diesem Zeitintervall wird ein Spannungsanstieg von 40 % gemessen. Der Aufbau B zeigt eine bessere Lebensdauer von etwa 5 Stunden, sowie einen Anstieg der Betriebsspannung um 40 % (bedingt durch die Materialdegradation im Device). Die beste Lebensdauer wird mit dem Aufbau C gemessen und beträgt etwa 75 Stunden. Diese Lebensdauer wird bei einer Startleuchtdichte von etwa 800 cd/m^2 gemessen und entspricht einer Verbesserung um den Faktor 50 im Vergleich zum Aufbau A und Faktor 15 im Vergleich zum Aufbau B. Der Spannungsanstieg beim Aufbau C liegt bei 18 % und ist damit deutlich niedriger verglichen mit den anderen Aufbauten. Dies zeigt, dass die Degradationsmechanismen im dualen Emissionssystem weniger als in einfachen Systemen sind. Die aus dieser Untersuchung erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Um ein besseres Bauteilverständnis zu erlangen, wurden die Elektrolumineszenzspektren der

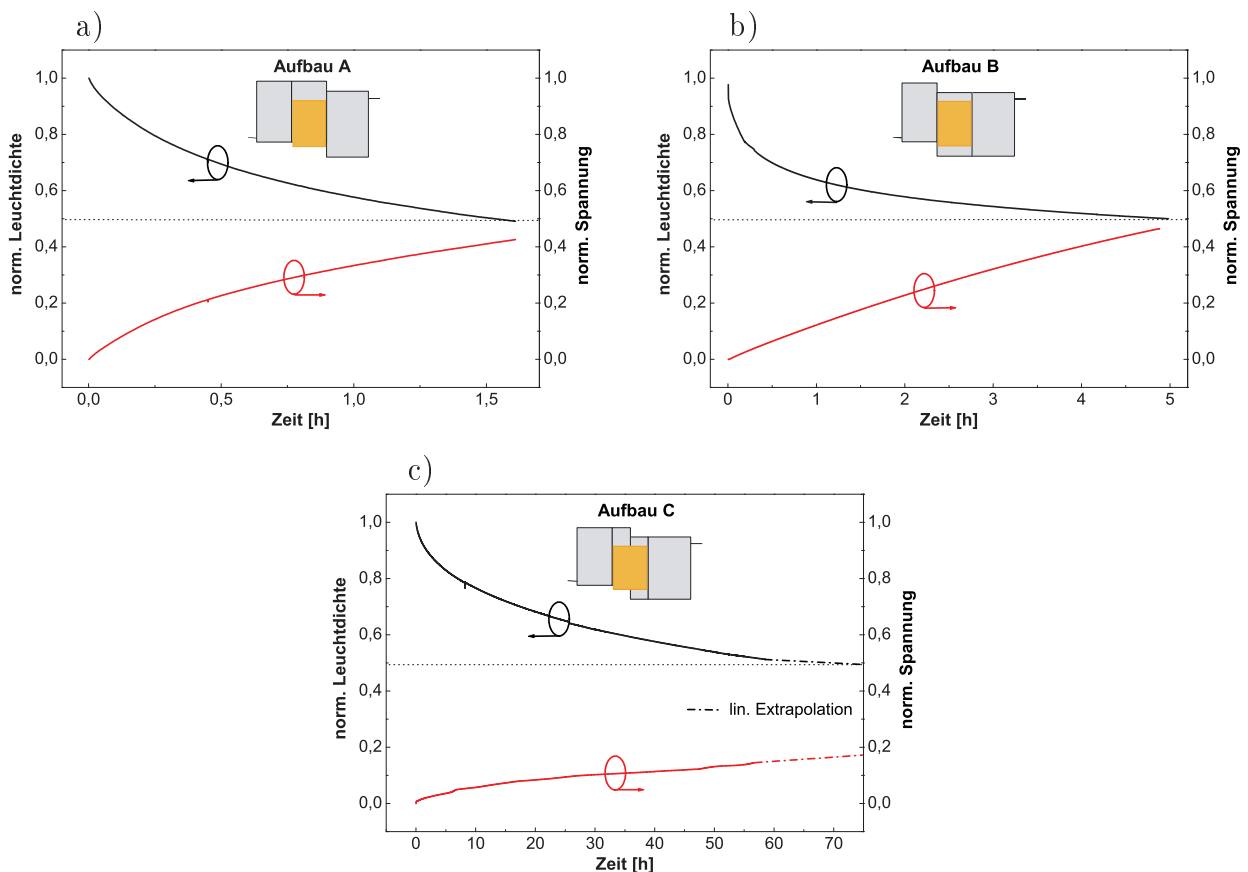
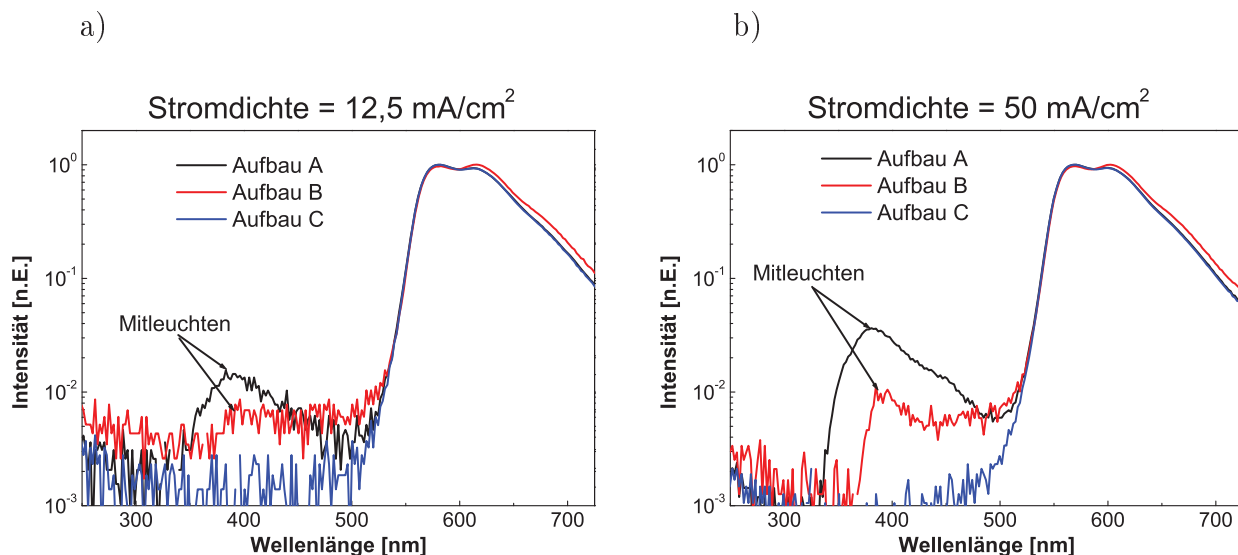


Abbildung 5.26.: Verlauf der Leuchtdichte und der Spannung über die Zeit von a) Aufbau A, b) Aufbau B und c) Aufbau C aus Abbildung 5.25.

Tabelle 5.1.: Spannungsanstieg und Lebensdauer der Testdiode aus Abbildung 5.25.

	Aufbau A	Aufbau B	Aufbau C
ΔU [%]	40	40	18
$t_{1/2}$ [h]	1,5	5	75

drei Aufbauten bei zwei unterschiedlichen Stromdichten $12,5 \text{ mA/cm}^2$ bzw. 50 mA/cm^2 aufgenommen. Dabei wurde der Wellenlängenbereich von 300 bis 450 nm genauer untersucht. Dafür eignet sich eine logarithmische Darstellung der Intensitäten der Spektren über die Wellenlänge (Abbildung 5.27). Bei beiden Graphen ist ein Spektralanteil im Bereich 400 nm bei den Aufbauten A und B auffällig, wobei dieser Anteil nicht dem Emitterspektrum zuzuordnen ist. Zur Klärung des Ursprungs dieses Anteils sind in Abbildung 5.28 die Photolumineszenzspektren von HT1 und TPBI zusammengestellt. Das Emissionsmaximum beider Materialien liegt bei etwa 400 nm. Eine eindeutige Aussage, welches Material für das Mitleuchten im EL-Spektrum verantwortlich ist, kann in dem Fall nicht getroffen werden. Der Resonatoreffekt an der Kathode (engl.: micro cavity effect) erschwert die Zuordnung dieses Mitleuchten zu einem der zwei Materialien. Im Aufbau C ist, auch bei einer hohen Stromdichte von 50 mA/cm^2 (Abbildung 5.27 b)), kein Mitleuchten im EL-Spektrum zu sehen.

Abbildung 5.27.: Elektrolumineszenzspektren der Aufbauten aus Abbildung 5.25 bei einer Stromdichte von a) $12,5 \text{ mA/cm}^2$ und b) 50 mA/cm^2 .

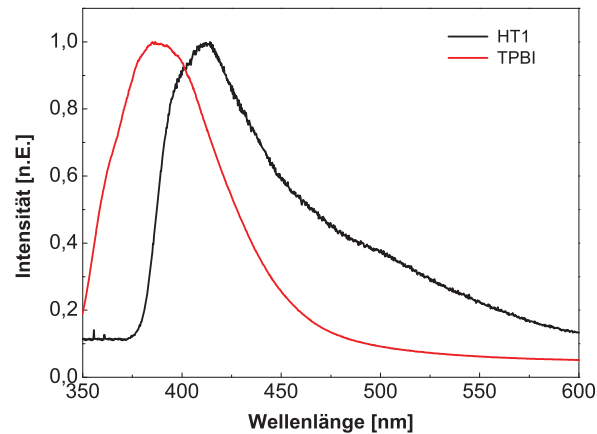


Abbildung 5.28.: Photolumineszenzspektren von HT1 und TPBI.

Die aufgenommenen Spektren bei 50 mA/cm^2 zeigen ein stärkeres Mitleuchten beim Aufbau A. Dies zeigt, dass das mitleuchtende Material in diesem Diodenaufbau mehr belastet ist als im Diodenaufbau B. Als Resultat wird eine niedrigere Lebensdauer von 1,5 Stunden im Vergleich zu 5 Stunden beim Testdevice B gemessen. Aufbau C mit einer deutlich längere Lebensdauer und besseren Ladungsträgerbalance zeigt in den EL-Spektren ausschließlich die spektralen Anteile von EO2 womit gezeigt wird, dass keine Rekombination der Exzitonen in den Transportschichten zur Degradation bzw. Zersetzung der Materialien führen kann. Nach einer solchen Zersetzung wie im Aufbau B oder noch mehr im Aufbau A verliert das Material seine Eigenschaften und bildet sogenannte Ladungsträgerfallen oder nichtstrahlende Rekombinationszentren [140,141]. Dadurch verschlechtert sich die Ladungsträgerbalance weiter und die Leuchtdichte nimmt an Intensität ab. Demzufolge dominiert eine Sorte der Ladungsträger (Löcher oder Elektronen) im Aufbau, was den Degradationsprozess beschleunigt [142]. Die Zersetzung von Molekülen in anderen Degradationsprodukten wurde am Beispiel CBP von Kondakov et al. vorgestellt [143].

5.2. Blaue Emission

Organische Leuchtdioden aus phosphoreszenten Emittern für den blauen Spektralbereich stellen aufgrund der großen Photonenenergie und energetisch hohen Lage des Triplett-Zustands im Emittermaterial zusätzliche Anforderungen an die Auswahl der Materialien und an die Schichtenfolge. Nach Lage der HOMO- und LUMO-Niveaus des Farbstoffs bereitet die Injektion von Elektronen oder Löchern in die jeweiligen Energieniveaus bedingt durch den

großen Abstand der beiden Niveaus voneinander weitere Schwierigkeiten. Zusätzliche Löcher- oder Elektronen-Blockerschichten, die Energiebarrieren an der Grenze zur Emitterschicht ausbilden und somit die Rekombinationszone örtlich innerhalb des Bauelements beschränken, haben eine Schlüsselfunktion in blau emittierenden Leuchtdioden.

5.2.1. Degradation des blauen OLED-Aufbaus

Im Rahmen seiner Doktorarbeit hat M. Hoping [115] eine blaue Leuchtdiode auf der Basis des neuartigen phosphoreszenten Iridium-Carben-Komplex EB2 auf Effizienz optimiert. Die Strukturformel des Emitters ist in Abbildung 5.29 a) dargestellt. Die Farbreinheit und die erzielten Effizienzen bei typischen Displayhelligkeiten von 300 cd/m^2 waren zwar zufriedenstellend, doch die Lebensdauer war mit wenigen Minuten nicht ausreichend. Der Diodenaufbau und die Lage der Energieniveaus der Materialien des optimierten Bauteils sind in Abbildung 5.29 b) dargestellt. Für den Transport der Löcher wurde HT1 eingesetzt. Der blaue Emitter EB2 wurde mit 30 % in der Matrix MA2 (4,4',4''-(Ethan-1,1,1-triyl)tris(benzoesäurephenylester)) dotiert. Als Löcher- und Exzitonenblocker wurde eine dünne MA1-Schicht (1,3-Phenylen-10,10'-bis(phenothiazin-5,5-dioxid)) zwischen TPBI und Emitterschicht eingesetzt. Bis auf den Elektronentransporter TPBI sind alle Materialien, die hier verwendet wurden, von der BASF SE entwickelt und hergestellt worden.

In den folgenden Untersuchungen soll herausgefunden werden, welche der beteiligten organischen Schichten am schnellsten degradiert und somit die Lebensdauer des optimierten blauen Device begrenzt. Hierzu wurden die Materialien in einem voruntersuchten stabilen OLED-

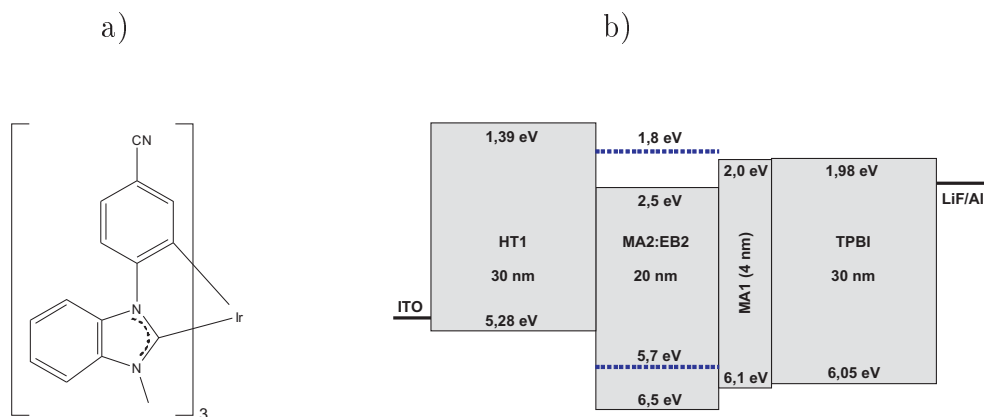


Abbildung 5.29.: a) Strukturformel von EB2 und b) Aufbau und Energiediagramm nach M. Hoping [115] optimierten blauen Diode.

Aufbau eingesetzt, um ihre Einflüsse auf die Lebensdauer zu untersuchen. Der Aufbau des stabilen Devices gestaltet sich wie folgt: 20 nm 1-TNATA, 20 nm aus 8 % Ir(ppy)₃ in TCTA und 45 nm TPBI. Die Abnahme der Leuchtdichte über die Zeit wurde in einer mit Stickstoff gefüllten Handschuhbox gemessen. Bei einer Startleuchtdichte von etwa 2000 cd/m² und einer konstanten Stromdichte von 32 mA/cm² lag die Lebensdauer des stabilen Aufbaus bei etwa 55 Stunden.

Die im blauen Aufbau verwendeten Materialien wurden nacheinander im stabilen grünen Device eingebaut. Zuerst wurde das Löchertransportmaterial 1-TNATA durch HT1 ersetzt. Im nächsten Schritt wurde die Matrix MA2 für TCTA verwendet. Die Lebensdauern der hergestellten Leuchtdioden wurden bei der konstanten Stromdichte 32 mA/cm² unter Stickstoffatmosphäre aufgenommen. Die Diodenaufbauten und die damit erzielten Ergebnisse sind in Abbildung 5.30 dargestellt. Die Lebensdauer des HT1-Aufbaus lag bei 10 Stunden, was einer Verschlechterung um Faktor fünf im Vergleich zum Referenzaufbau entspricht. Bei dem Aufbau mit MA2 als Matrix ist die Abnahme der Lebensdauer noch größer. Das Bauteil degradiert nach etwa 5 Stunden auf die Hälfte der Startleuchtdichte und entspricht somit einer Verkleinerung um Faktor zehn im Vergleich zum Referenzaufbau.

Die aus dieser Untersuchung erzielten Ergebnisse zeigen, dass der Einsatz von HT1 und MA2 in dem grünen OLED-Aufbau die Stabilität negativ beeinflusst. Die Lebensdauerwerte der leicht modifizierten Aufbauten mit dem Emitter Ir(ppy)₃ liegen deutlich unter den Werten des Referenzaufbaus, bleiben aber wesentlich größer im Vergleich zur blauen phosphoreszenten Carben-OLED mit nur wenigen Minuten.

In einer weiteren Untersuchung wurde der Einfluss der Kombination von HT1 als Löcher-

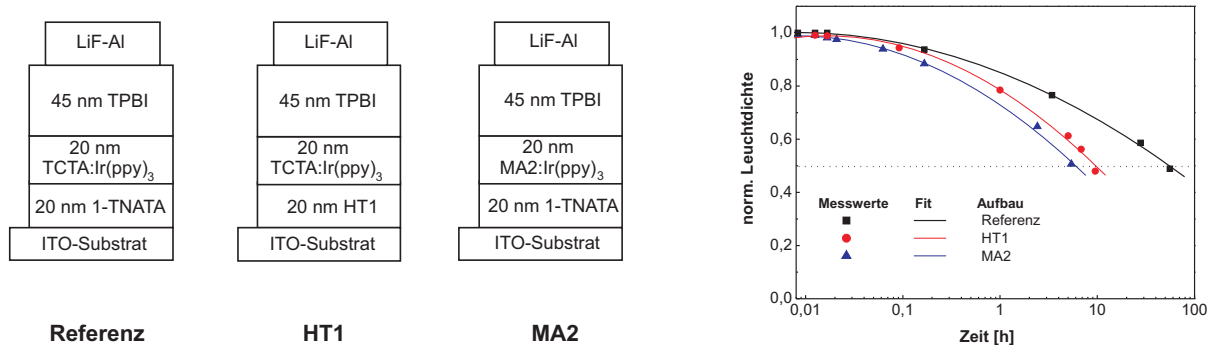


Abbildung 5.30.: Diodenaufbauten mit den entsprechenden Schichtdicken und Lebensdauern bei der Stromdichte 32 mA/cm².

transportschicht und MA2 als Matrix für $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ auf die Stabilität der Leuchtdiode evaluiert. Bei einem zweiten Diodenaufbau wurde der Löcherblocker MA1 zwischen Emitterschicht und TPBI neu eingeführt (Abbildung 5.31). Beide Bauteile wurden bei einer konstanten Stromdichte von 32 mA/cm^2 unter Stickstoffatmosphäre gemessen. Die Diode ohne MA1-Schicht degradierte in etwa einer Stunde und die Diode mit Blocker in wenigen Minuten auf die Hälfte der anfänglichen Intensität. Die kurze gemessene Lebensdauer der Diode mit MA1 ist reproduzierbar (Abbildung 5.31), was darauf hinweist, dass die dünne Löcherblockerschicht eine geringe Stabilität aufweist. Diese Schicht verliert, wahrscheinlich aufgrund von Diffusion der MA1-Moleküle, ihre Funktion während des Diodenbetriebs. Weiterhin zeigt diese Untersuchung, dass die Materialkombination einen großen Einfluss auf die Stabilität der Leuchtdiode hat. Die Lebensdauer des Aufbaus mit HT1 als Löchertransporter und MA2 als Matrix, die bei einer Stunde liegt, ist um Faktor fünf kleiner als die des MA2-Aufbaus und Faktor zehn schlechter als die des HT1-Aufbaus. Verglichen mit der gemessenen Lebensdauer des stabilen Aufbaus (55 Stunden) degradiert diese Leuchtdiode sehr schnell, weil die im blauen Aufbau verwendeten Materialien nicht die gleichen Stabilitätseigenschaften der kommerziell erhältlichen Materialien 1-TNATA und TCTA aufweisen. Aufgrund der großen Photonen- und der hohen Triplettenenergie des blauen Emitters EB2 können die kommerziellen Materialien nicht verwendet werden.

Um die Lebensdauer des blauen Carben-Aufbaus zu verbessern, müssen die verwendeten Materialien durch stabilere Substanzen ersetzt werden. In Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Ing. M. Hoping wurden neue Matrizen für den blauen Emitter EB2 und neue Blockermaterialien

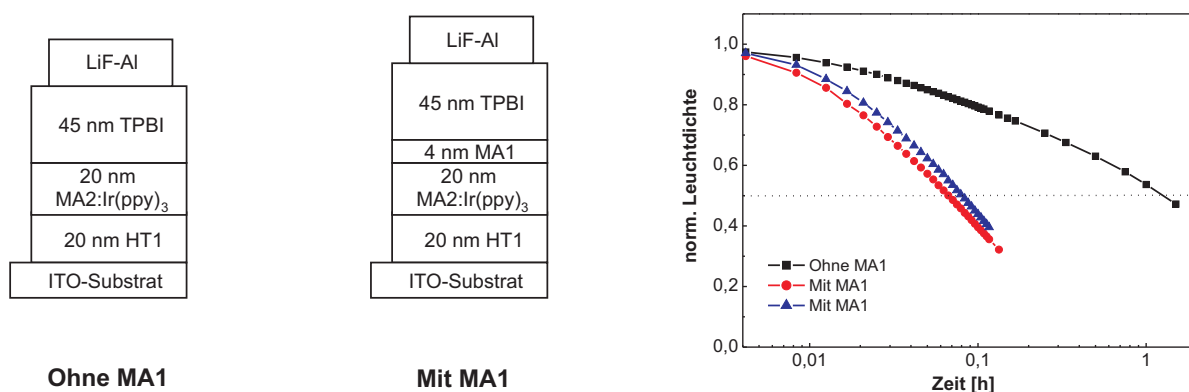


Abbildung 5.31.: Aufbau der Teststrukturen und Lebensdauern bei einer Stromdichte von 32 mA/cm^2 .

untersucht. Der Löchertransporter HT1 wurde aufgrund des hohen Triplett-Zustands und der angemessenen Stabilität nicht ersetzt.

5.2.2. Triazine als Matrizen für EB2

1,3,5-Triphenyltriazine, zur Vereinfachung im Folgenden als Triazine bezeichnet, sind eine Verbindungsklasse, die aus einem sechsgliedrigen Heterozyclus mit drei Stickstoffatomen besteht. Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden neue Triazinverbindungen vom Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Bayreuth entwickelt und zur Verfügung gestellt. Die Substanzen MA10 und MA11 (Abbildung 5.32) haben eine ausreichende Bandlücke für den blauen Carben-Emitter EB2.

Mit den Matrizen MA10 und MA11 wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt. Bei einer gesamten Schichtdicke von 20 nm wurde die Dotierkonzentration des Emitters EB2 von 10 bis 40 Massenprozent in diesen Matrizen in 10% Schritten variiert. Als Löchertransporterschicht wurden 30 nm HT1 auf die ITO-Substrate aufgebracht. Für den Transport der Elektronen wurden 35 nm TPBI verwendet. Aufgrund seines schlechten Einflusses auf die Stabilität der Bauteile wurde in dieser Untersuchung auf den Löcherblocker MA1 verzichtet. Da MA10 und MA11 vergleichbare HOMO-Niveaus haben, wurde die MA1-Schicht durch 5 nm TPBI ersetzt. Der Diodenaufbau und die Lage der Energieniveaus der Materialien sind in Abbildung 5.33 dargestellt. Auffallend bei beiden Teststrukturen ist, dass die Energieniveaus des Farbstoffs nicht in der Bandlücke der Matrix liegen. Allerdings liegt der Unterschied in den LUMO- bzw HOMO-Niveaus beider Materialien innerhalb der Fehlertoleranz der Berechnungsmethode.

Die Elektrolumineszenzspektren der blau emittierenden Leuchtdioden sind in Abbildung 5.34 dargestellt. Die Bandenform der Emissionsspektren bei den MA10-Bauteilen ist breiter als

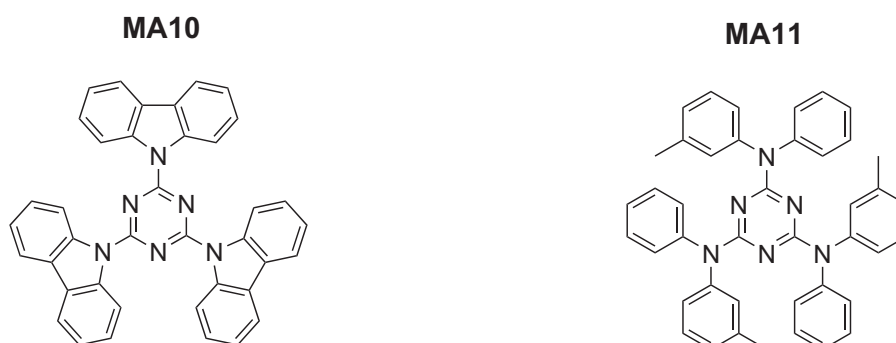


Abbildung 5.32.: Strukturformeln von MA10 und MA11.

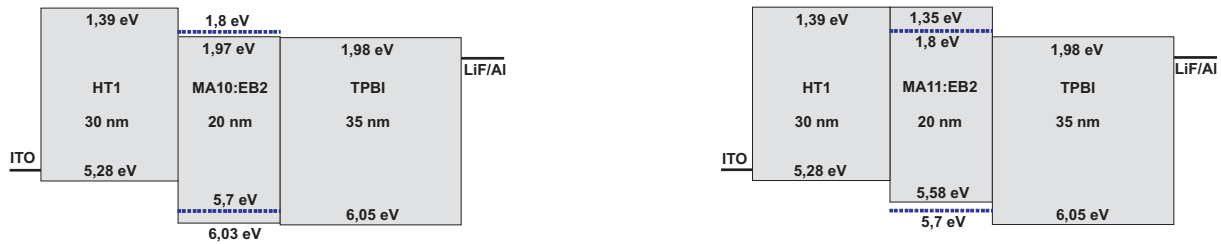


Abbildung 5.33.: Diodenaufbau und Energieniveaus der OLEDs mit den Matrizen MA10 und MA11.

die MA11-OLEDs, wobei ihr Maximum bei größeren Wellenlängen liegt. So verschieben sich die Maxima von 460 nm bei MA11 auf 470 nm bei MA10. Aus diesem Grund verschlechtern sich die Farbkoordinaten der OLEDs im Bezug auf Bildschirm Anwendungen. Aufgrund des sehr breiten Spektrums liefern die Leuchtdioden mit MA10 einen weißen Farbeindruck. Bei niedrigen Dotierkonzentrationen (10 % und 20 %) wird ein zweites Maximum bei 560 nm beobachtet. Die Veränderung des Emissionsspektrums eines Farbstoffs in unterschiedlichen Wirtsmaterialien oder mit unterschiedlichen Dotierkonzentrationen kann verschiedene Ursachen haben. Neben einem suboptimalen Energietransfer zwischen Matrix und Emitter, welcher zum Mitleuchten von anderen Materialien im Bauteil führt, können die Aggregation

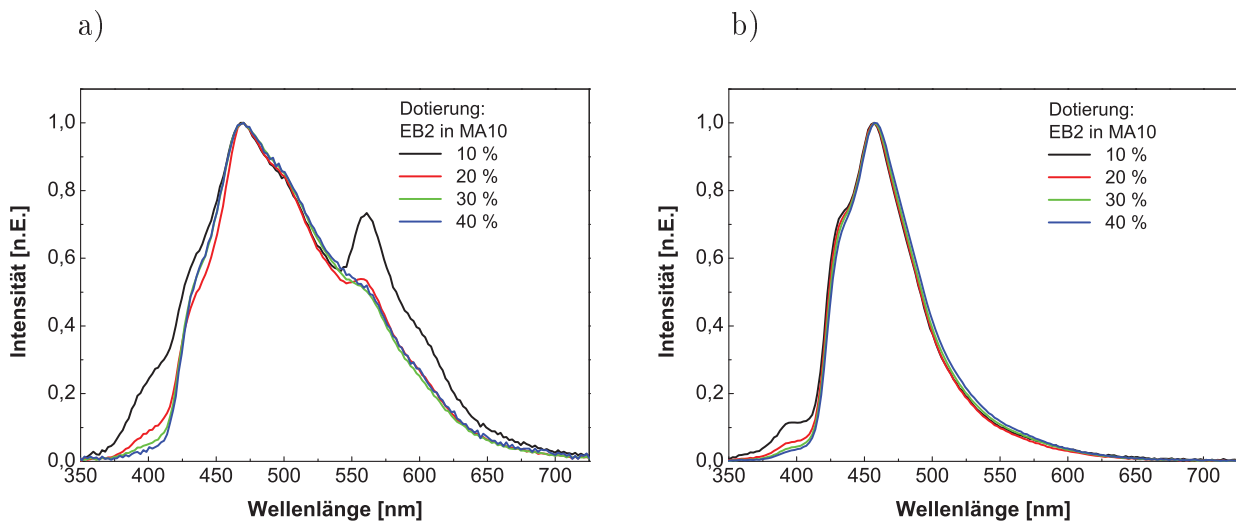


Abbildung 5.34.: Elektrolumineszenzspektren der Leuchtdioden mit unterschiedlichen Dotierkonzentrationen von EB2 in a) MA10 und b) MA11.

des Emitters oder die unterschiedlichen Polaritäten der Wirtsmaterialien zu einer solchen Veränderung führen [144, 145].

Der Energietransfer zwischen MA10 und EB2 wurde durch Photolumineszenz untersucht. Hierfür wurden auf Siliziumsubstrate vier dotierte MA10:EB2-Schichten abgeschieden. Dabei wurde die Dotierkonzentration von 10 bis 40 % in 10 % Schritten variiert. Die PL-Spektren (Abbildung 5.35) zeigen, wie auch die EL-Spektren der Bauteile mit MA10 als Matrix, eine breite Emission. Die Emission ist nicht nur dem Emitter zuzuordnen und zeigt, dass kein Energietransfer von der Matrix auf den Emitter stattfindet. Dies erklärt die niedrigen erzielten Effizienzen und die kurze Lebensdauer (wenigen Sekunden) der Bauteile mit diesem Emissionssystem.

Die EL-Spektren der Bauteile mit MA11 als Matrix (Abbildung 5.34 b)) zeigen zum größten Teil das Emissionsspektrum von EB2. Es wird bei einer Wellenlänge von 400 nm ein leichtes Mitleuchten eines anderen Materials im Bauteil beobachtet. Dieses Mitleuchten nimmt mit zunehmender Dotierkonzentration ab, wodurch sich die Effizienzen der Leuchtdioden verbessern. Die besten Effizienzen wurden mit 40 % Dotierung erzielt und lagen bei 4 cd/A und 2,5 lm/W. Somit sind sie mit den Effizienzen des optimierten Aufbaus mit MA2 als Matrix und MA1 als Löcherblocker vergleichbar. Die Effizienzen der Bauteile mit dem Emissionssystem MA11:EB2 sind in Abbildung 5.36 dargestellt. Die maximale erreichte Leuchtdichte betrug 300 cd/m², die Lebensdauer lag unter einer Minute.

Die Untersuchung weiterer Matrizen und Löcherblocker haben keine Verbesserung der Lebensdauer erbracht. Diese blieb immer im Bereich weniger Minuten. In [115] wurde gezeigt,

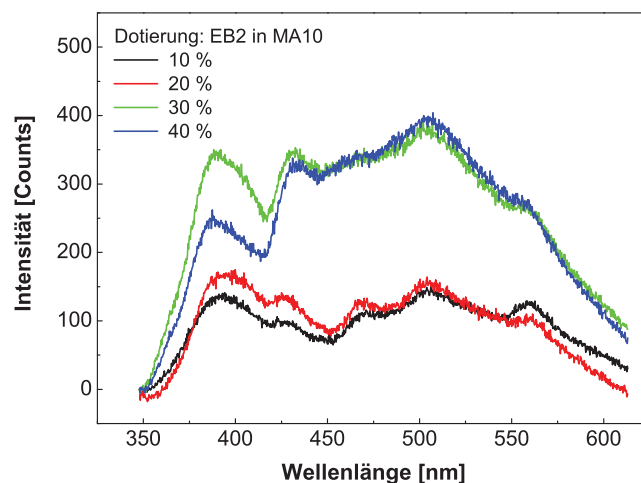


Abbildung 5.35.: Photolumineszenzspektren der MA10:EB2 dotierten Schichten.

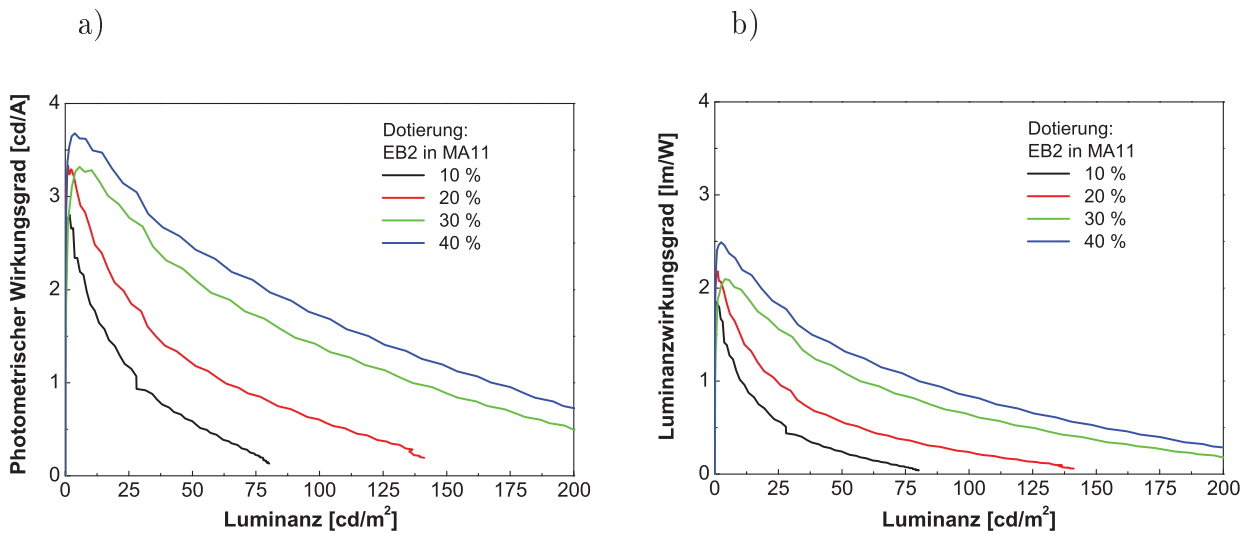


Abbildung 5.36.: a) Photometrischer Wirkungsgrad und b) Luminanzwirkungsgrad der Bauteile mit dem Emissionssystem MA11:EB2.

dass der Emitter EB2 den größten Anteil zur Instabilität der Diode beiträgt. Weiterhin zeigen baugleiche Ir(ppy)₃-Dioden deutlich höhere Lebensdauern als EB2-Dioden, was zusätzlich darauf schließen lässt, dass der blaue Emitter zum größten Teil für die Instabilität des Aufbaus verantwortlich ist. Außerdem konnte bei einer Belastung mit ausschließlich Elektronen eine schnelle Degradation des Emitters festgestellt werden³. Um bessere Lebensdauer von tiefblauen Leuchtdioden zu erzielen, muß folglich EB2 durch einen stabileren Emitter ersetzt werden.

5.2.3. Der Farbstoff EB3

Die Entwicklung eines neuen phosphoreszenten blauen Carben-Emitters wurde von der BASF SE durchgeführt. Für diesen Emitter wurde die Bezeichnung EB3 festgelegt. Mit Hilfe quantenmechanischer Berechnungen wurde eine Energielücke von 3,72 eV und eine maximale Emissionswellenlänge von 449 nm bestimmt. EB3 besitzt im Vergleich zum EB2 ein höheres HOMO-Niveau von 5,08 eV und ein höheres LUMO-Niveau von 1,36 eV. Die gemessene PL-Quanteneffizienz des Farbstoffs lag bei 90 %. Die Strukturformel des Emitters EB3 zeigt Abbildung 5.37.

Unabhängig von ihrer Stabilität sind Materialien, die ein hohes LUMO-Niveau besitzen und

³Es wird ein extremer Anstieg der Spannung einer Elektron-only Messung mit dem Farbstoff beobachtet. Diese Untersuchung ist von einem Projektpartner durchgeführt worden.

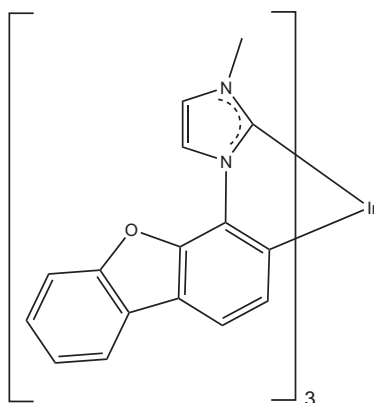


Abbildung 5.37.: Strukturformel von EB3.

als Matrix für den Emitter EB3 verwendet werden können, in der Literatur nicht bekannt. Daher wurde für die Untersuchung des neuen Farbstoffs auf das bereits vorgestellte Triazin MA11 zurückgegriffen. MA11 besitzt ein LUMO-Niveau von 1,35 eV und eine ausreichende Bandlücke von 4,23 eV für den neuen blauen Carben-Emitter EB3.

Im ersten Schritt der Untersuchungen mit dem Emissionssystem MA11:EB3 wurde die Dopingkonzentration von 10 bis 40 % in 10 % Schritten variiert. Dabei wurde auf dem aus der Arbeit von M.Hoping bekannten Löcherblocker MA3 zurückgegriffen [115]. Das Material wies eine sehr gute Stabilität im Diodenaufbau auf und konnte mit einer 10 nm dicken Schicht die Löcher gut blocken [115]. Die Strukturformel dieses Materials, sowie der Aufbau und das Energiediagramm der untersuchten OLED-Reihe sind in Abbildung 5.38 dargestellt.

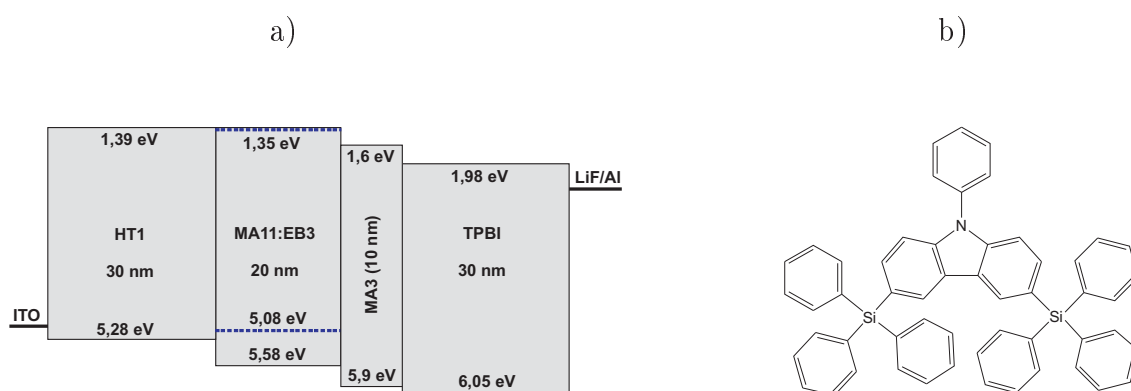


Abbildung 5.38.: a) Energiediagramm der untersuchten OLEDs mit dem Emissionssystem MA11:EB3 und b) Strukturformel des Löcherblockers MA3.

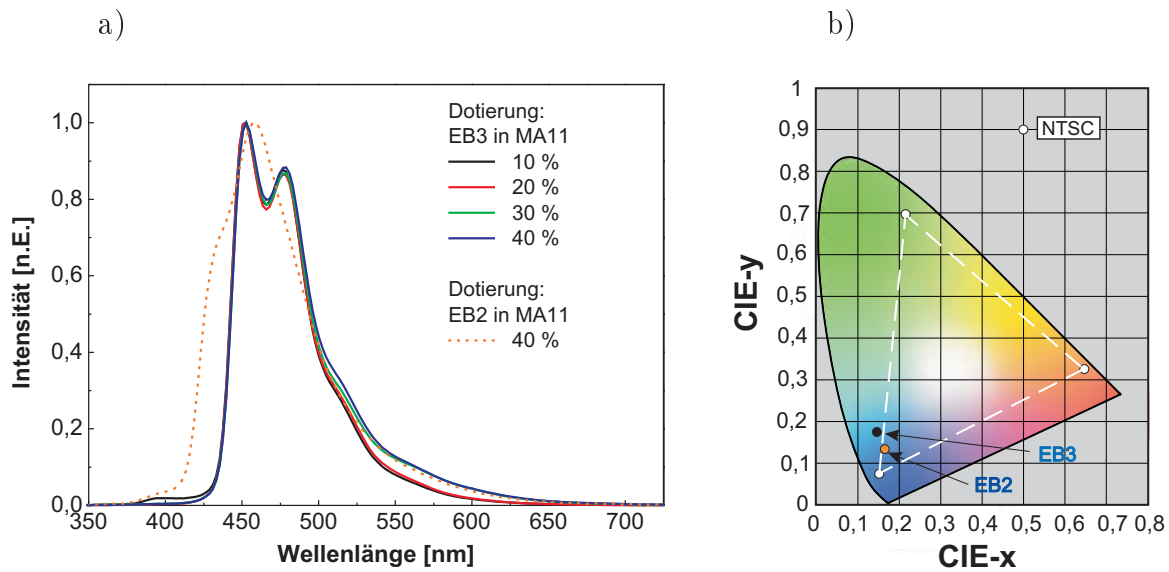


Abbildung 5.39.: a) EL-Spektren der Bauteile mit den unterschiedlichen Dotierkonzentrationen von EB3 in MA11 und von EB2 in MA11. b) CIE-Koordinaten der beiden Emittermaterialien.

Das EL-Spektrum von EB2 wird in Abbildung 5.39 a) mit den EL-Spektren der Bauteile mit unterschiedlichen Dotierkonzentrationen von EB3 verglichen. Letztere zeigen einen überwiegenden Peak bei 450 nm und einen zweiten bei 480 nm. Das Spektrum von EB3 ist schmalbandiger als das von EB2, dessen Breite im tiefblauen Spektralbereich ausgeprägt ist. Dies erklärt die leichte Verschlechterung der CIE-Werte für EB3 (Abbildung 5.39 b)). Die Farbwerte von EB3 liegen dennoch in der Nähe der blauen NTSC-Koordinate (NTSC: engl.: national television system committee).

Der photometrische Wirkungsgrad und der Luminanzwirkungsgrad in Abhängigkeit von der Leuchtdichte sind für die untersuchten Bauteile in Abbildung 5.40 aufgetragen. Die Aufbauten mit 20 und 30 % Dotierung zeigen die besseren Effizienzen. Die maximalen Werte liegen bei 9,2 cd/A und 6,5 lm/W und zeigen somit eine Verbesserung um Faktor zwei im Vergleich zum besten Aufbau mit dem Emitter EB2. Die externe Quanteneffizienz hat sich auch verdoppelt und beträgt maximal 6 %. Die Leuchtdichte mit dem neuen blauen Emitter hat sich auch deutlich verbessert. Während mit den EB2-Bauteilen eine maximale Leuchtdichte von 300 cd/m² erzielt wurde, steigt dieser Wert bei den EB3-Dioden bis auf 800 cd/m² an. Dennoch bleiben die erzielten Leuchtdichten relativ niedrig für einen phosphoreszenten Farbstoff. Ein Grund dafür kann die Dicke der Emitterschicht sein, weshalb Untersuchungen zur Variation dieser Schichtdicke durchgeführt wurde.

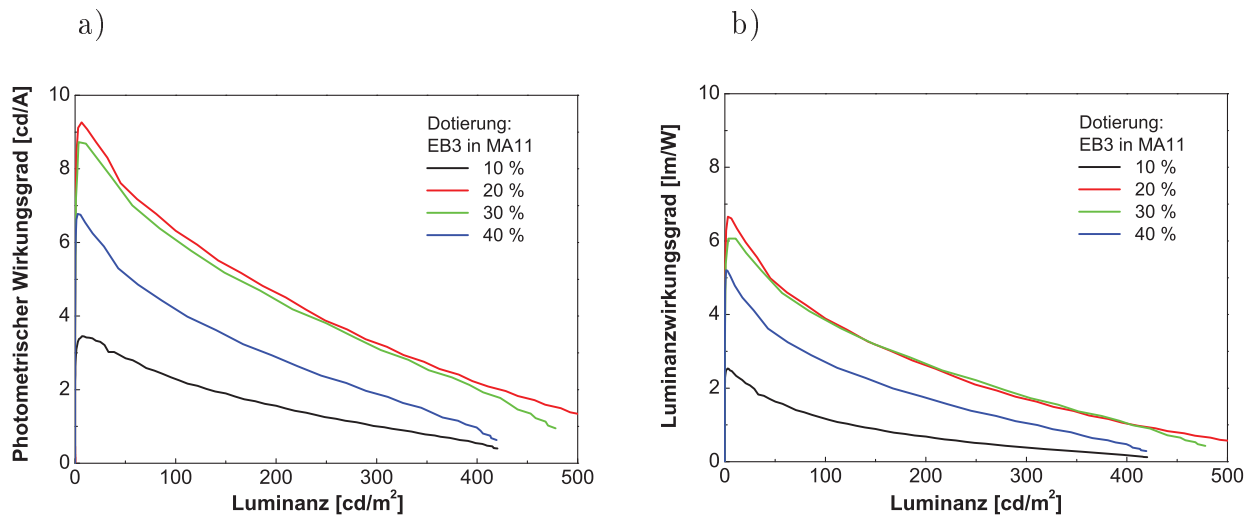


Abbildung 5.40.: Abhängigkeit des a) photometrischen Wirkungsgrades und b) des Luminanzwirkungsgrades der Bauteile mit dem Emissionssystem MA11:EB3 von der Dotierkonzentration.

Teststrukturen mit unterschiedlichen Dicken der MA11:EB3-Schicht wurden mit dem kombinatorischen Ansatz hergestellt. Die Dicke dieser Schicht wurde von 20 bis 55 nm in 5 nm Schritten vergrößert, wobei der Emittor mit 20% in der Matrix eindotiert wurde. Die Lö-

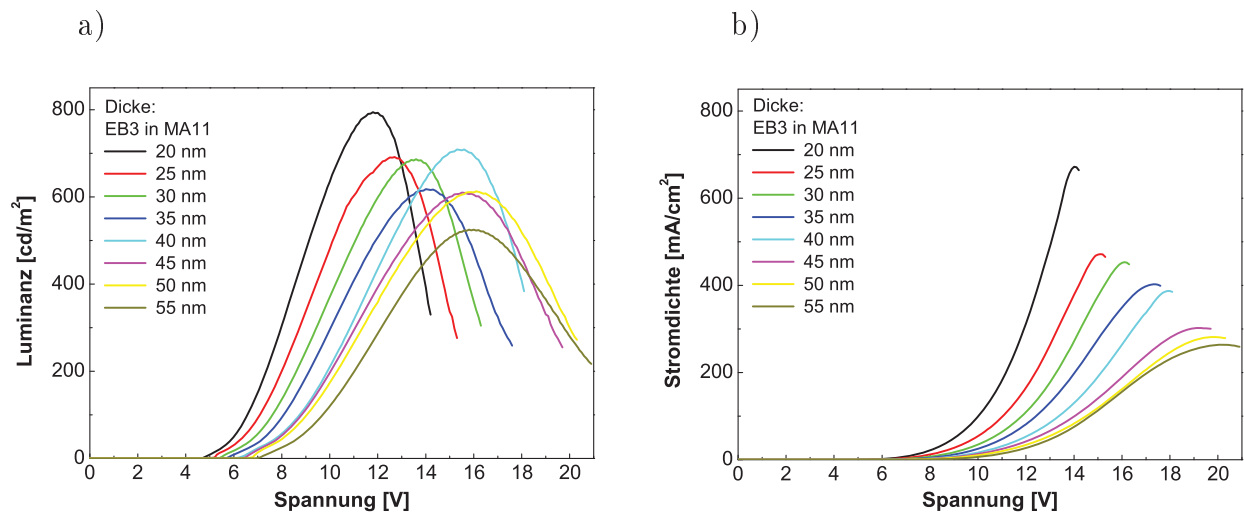


Abbildung 5.41.: a) Leuchtdichte-Spannung-Kennlinien und b) Stromdichte-Spannung-Kennlinien der Bauelemente mit den unterschiedlichen Dicken der Emittorzone.

chertransportschicht, die Elektronentransportschicht und die Blockerschicht blieben wie im Aufbau in Abbildung 5.38 a) unverändert. Die Leuchtdichte-Spannung- und die Stromdichte-Spannung-Kennlinien der Bauelemente sind in Abbildung 5.41 dargestellt. Es wird eine Abnahme der Leuchtdichte mit zunehmender Dicke der Emitterschicht beobachtet. Alle Bauteile zeigen einen früheren Abbruch der Luminanz im Vergleich zu der Stromdichte. Dieser Effekt wird bei den herkömmlichen stabilen OLEDs nicht beobachtet und deutet auf eine schnelle Degradation eines Materials im Aufbau. Die beste Lebensdauer der Testdevices wurde mit der 20 nm dicken Emitterschicht erzielt und lag bei 300 cd/m² Startleuchtdichte bei 5 Minuten. Die Lebensdauer der Bauteile nimmt mit zunehmender Dicke schnell ab. In [115] wurde gezeigt, dass die Lebensdauer eines Aufbaus mit dem Farbstoff EB3 sich bei der Vergrößerung der Dicke der Emitterschicht verbessern lässt. Aus diesem Grund wird hier von einer Instabilität von MA11 ausgegangen.

Die Stabilität von MA11 wurde als nächstes untersucht. Dafür wurde das Material, wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, in hole- und electron-only-Bauteile integriert. Als Transportmaterialien wurden α -NPD für das hole-only Device und TPBI für das electron-only Device verwendet. Die Bauteilarchitekturen sind in Abbildung 5.42 schematisch dargestellt. Die Stromdichte wurde für beide Strukturen konstant auf einem realistischen Wert im OLED-Betrieb von 10 mA/cm². Die Spannungsänderung wurde kontinuierlich über die Zeit aufge-

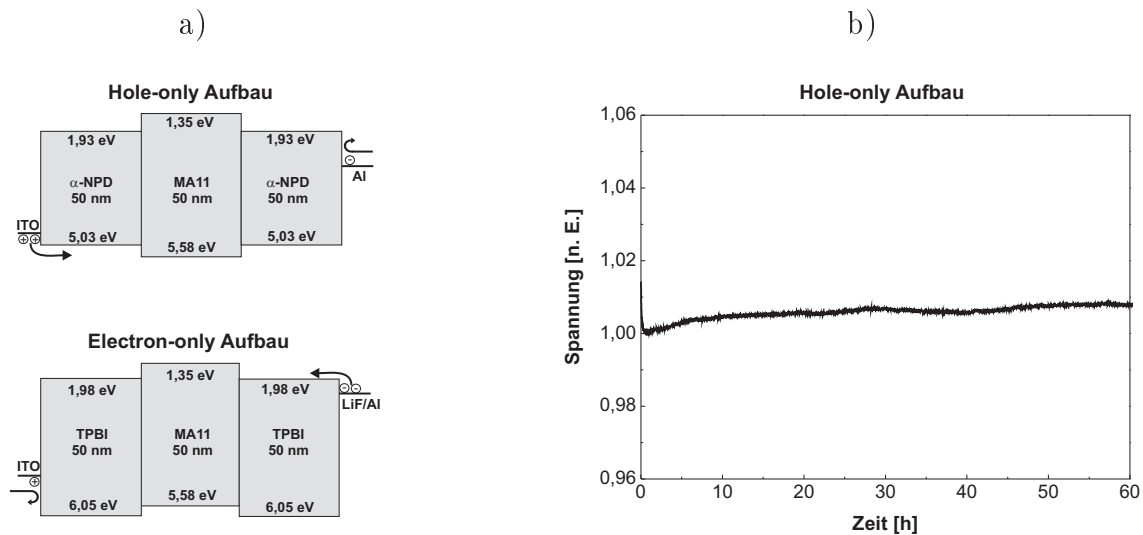


Abbildung 5.42.: a) Aufbau der hole- und electron-only-Bauteile mit dem MA11 als Testmaterial. b) Spannungsverlauf über die Zeit bei einer konstanten Stromdichte von 10 mA/cm² des hole-only-Aufbaus.

nommen. Basierend auf der Tatsache, dass ein großer Anstieg der Spannung ein charakteristisches Merkmal für die Instabilität des Testmaterials ist, konnte die Stabilität von MA11 nach einer Belastung mit Löchern nachgewiesen werden. Der Spannungsanstieg blieb nach 60 Stunden unter 2% (Abbildung 5.42). Mit dem electron-only Device konnte keine Messung durchgeführt werden. Um Elektronen in das Bauteil zu injizieren, mussten hohe Spannungen angelegt werden und nach wenige Sekunden brach die Messung ab und das Bauteil konnte nicht mehr angesteuert werden. Damit konnte keine Aussage über die Stabilität von MA11 gegenüber der Belastung mit Elektronen gewonnen werden.

Um die Stabilität der Matrix MA11 weiter zu untersuchen, wurde das Material in einem relativ stabilen und effizienten blauen OLED-Aufbau eingesetzt. Als Emmitter wurde das kommerziell erhältliche FIrpic verwendet. Das Bauteil mit dem Emissionssystem MA11:FIrpic hat das gleiche Verhalten wie mit dem Emmitter EB3 gezeigt. Die Leuchtdiode hat eine niedrige Luminanz und eine kurze Lebensdauer. Damit wurde die Instabilität von MA11 bestätigt⁴.

5.2.4. Das Gast-Wirt-System EB3:TAPC

Im Hinblick auf die Leuchtdichte- und Lebensdauersteigerung des Bauteils mit dem tiefblauen Emmitter EB3 wurde das kommerziell erhältliche Wirtsmaterial TAPC untersucht. Das TAPC hat eine große Bandlücke von 3,78 eV und besitzt ein energetisch hoch liegendes LUMO-Niveau von 1,22 eV. Es besteht zu denn prinzipiell die Möglichkeit TAPC aufgrund seines HOMO-Niveaus von 5 eV als Löchertransportmaterial einzusetzen und damit HT1 im OLED-Aufbau zu ersetzen.

Um die Stabilität bei einer Belastung mit Löchern zu beurteilen wurde das TAPC in einem h-only-Aufbau untersucht (Abbildung 5.43 a)). Als Transportschicht wurde die von meinem Arbeitskollegen Dipl. -Ing. M. Tilgner optimierte p-Dotierung⁵ HT1:MoO₃ eingesetzt. Diese Schicht setzte sich aus 90 % HT1 und 10 % MoO₃ zusammen. Mit Hilfe der kombinatorischen Methode wurden im gleichen Versuch h-only-Bauteile mit HT1, sowie mit dem kommerziell erhältlichen Material α -NPD hergestellt. Der Spannungsverlauf über die Zeit wurde für die drei Teststrukturen bei einer konstanten Stromdichte von 100 mA/cm² aufgenommen. Betrachtet man den Spannungsanstieg der Materialien TAPC und α -NPD, so kann man von absolut stabilen Molekülen gegenüber der Belastung mit Löchern ausgehen. Die Spannung bei den Bauteilen mit diesen Materialien ist lediglich um 4% des ursprünglichen Startwerts nach 40 Stunden angestiegen. Das h-only Device mit HT1 zeigt einen Spannungsanstieg von

⁴Diese Untersuchung wurde im Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Bayreuth durchgeführt.

⁵Siehe Abschnitt 3.2.2

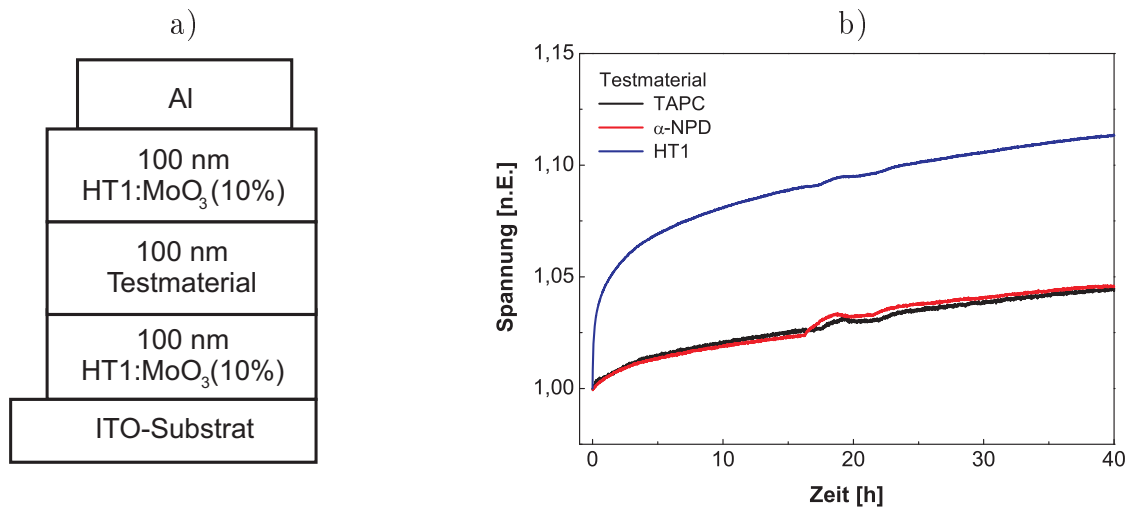


Abbildung 5.43.: a) Bauteilarchitektur für einen hole-only-Aufbau. b) Spannungsanstieg bei konstanter Stromdichte von 100 mA/cm² der hole-only Devices mit den Testmaterialien TAPC, α-NPD und HT1.

etwa 12%. Damit weist HT1 eine geringere Stabilität im Vergleich zu den kommerziell erhältlichen Materialien. Die Spannungsverläufe der h-only-Bauteile normiert auf den Anfangswert sind in Abbildung 5.43 b) dargestellt.

Um TAPC als Löchertransporter und Matrix zu untersuchen wurde auf den bisherigen EB3-Referenzaufbau zurückgegriffen. Die Diodenstruktur mit TAPC als Matrix gestaltet sich wie folgt: Zur Verbesserung der Löcherinjektion und des Löchertransports wurde eine 120 nm dicke p-dotierte HT1:MoO₃-Schicht aufgebracht. Zum weiteren Löchertransport folgte eine 10 nm dicke TAPC-Schicht. Die Emitterzone setzte sich aus zwei Schichten zusammen (duals Emissionssystem). In der ersten Schicht wurde EB3 mit 8% in TAPC dotiert. Die Dicke dieser Schicht wurde von 10 bis 40 nm in 10 nm Schritten variiert. In der zweiten Schicht wurde der Farbstoff mit der gleichen Dotierkonzentration in MA15 dotiert. MA15 ist ein MA3-Derivat, das ein HOMO-Niveau von 6,45 eV und ein LUMO-Niveau bei 1,68 eV besitzt. Die gesamte Dicke der Emitterzone wurde konstant auf 50 nm gehalten. Als Löcherblocker wurden 10 nm MA15 aufgedampft und abschließend wurden 40 nm TPBI für den Transport der Elektronen eingesetzt. Der Strukturaufbau und die Energieniveaus der Materialien des Referenzaufbaus und des modifizierten TAPC-Aufbaus sind in Abbildung 5.44 dargestellt.

Die Leuchtdichte-Spannung- und die Stromdichte-Spannung-Kennlinien der Bauelemente sind in Abbildung 5.45 dargestellt. Alle Bauteile erreichen eine maximale Leuchtdichte von über 3000 cd/m², was einer Verdreifachung im Vergleich zum Emissionssystem MA11:EB3

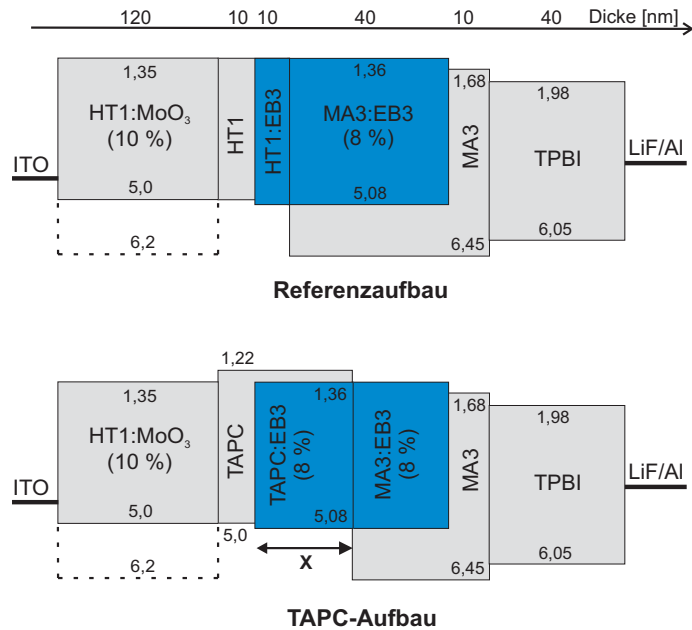


Abbildung 5.44.: Schichtenfolge des Referenzbaus und des TAPC-Aufbaus mit dem Emittor EB3. X wird von 10 bis 40 nm in 10 nm Schritten variiert.

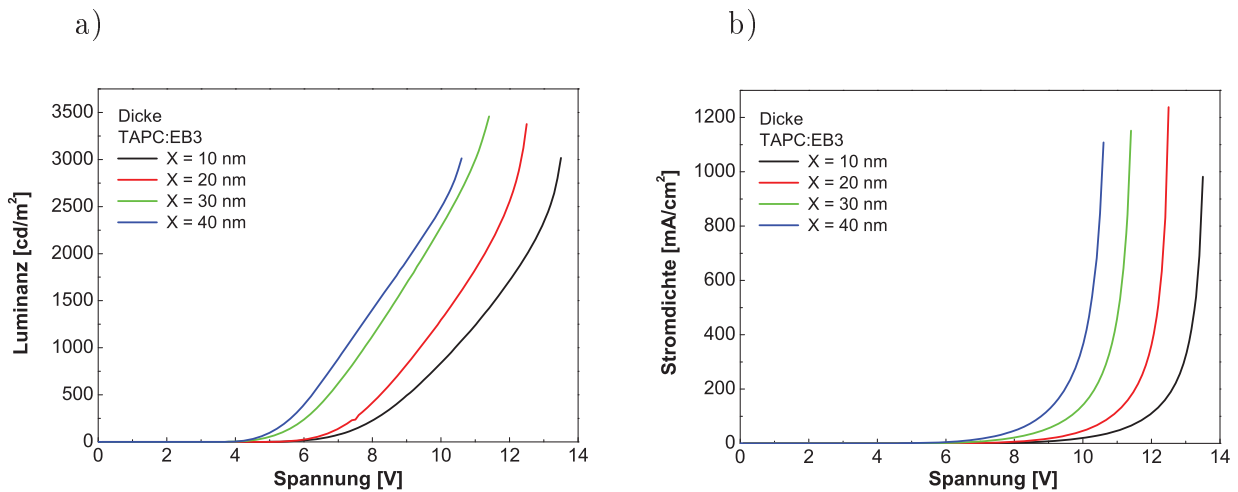


Abbildung 5.45.: a) Leuchtdichte-Spannung-Kennlinien und b) Stromdichte-Spannung-Kennlinien der Bauelemente mit TAPC als Löchertransporter und Matrix für den Emittor EB3.

entspricht. Der frühzeitige Abbruch der Luminanz wie im System mit MA11 wurde hier nicht beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die Matrix TAPC stabiler ist als MA11. Mit zunehmender Dicke der TAPC:EB3-Schicht bzw. abnehmender MA15:EB3-Schicht nimmt die Stromdichte bei konstanter Spannung zu. Der Grund hierfür ist die begrenzte Löchertransportfähigkeit der dotierten MA15-Schicht. Aufgrund des tiefen HOMO-Niveaus von MA15 werden die Löcher in dieser Schicht ausschließlich von Emittermolekülen transportiert. Der direkt auf dem Emitter stattfindende Löchertransport wird durch die niedrige Dotierkonzentration von 8 % gebremst.

Der photometrische Wirkungsgrad und der Luminanzwirkungsgrad der untersuchten Bauteile sind in Abhängigkeit von der Leuchtdichte in Abbildung 5.46 aufgetragen. Die Leuchtdiode mit der 30 nm dicken TAPC:EB3- und 20 nm dicken MA15:EB3-Schicht zeigt die besten Effizienzen. Diese erreichen maximale Werte von 17 cd/A und 13 lm/W und sind damit etwa Faktor zwei besser als die erzielten Effizienzen mit dem Emissionssystem MA11:EB3. Die externe Quanteneffizienz hat sich auch von 6 % auf 10 % verbessert. Die Verbesserung des photometrischen Wirkungsgrades und des Luminanzwirkungsgrades bei der Verwendung von TAPC resultiert aus der Verdreifachung der Leuchtdichte. Bei typischen Displayhelligkeiten von 300 cd/m^2 liegen die Effizienzen bei zufriedenstellenden Werten von 12 cd/A, 6 lm/W und eine externe Quanteneffizienz von 7 %.

Die Abnahme der Leuchtdichte der Bauelemente mit der Zeit ist in Abbildung 5.47 darge-

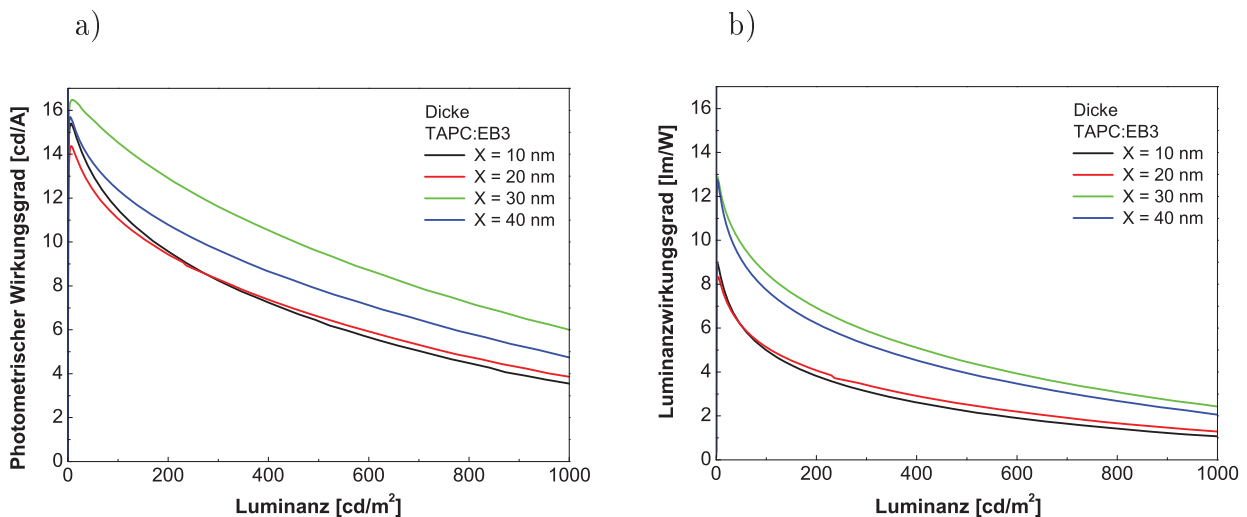


Abbildung 5.46.: a) Photometrischer Wirkungsgrad und b) Luminanzwirkungsgrad der untersuchten Bauteile mit dem dualen Emissionssystem TAPC:EB3 und MA15:EB3.

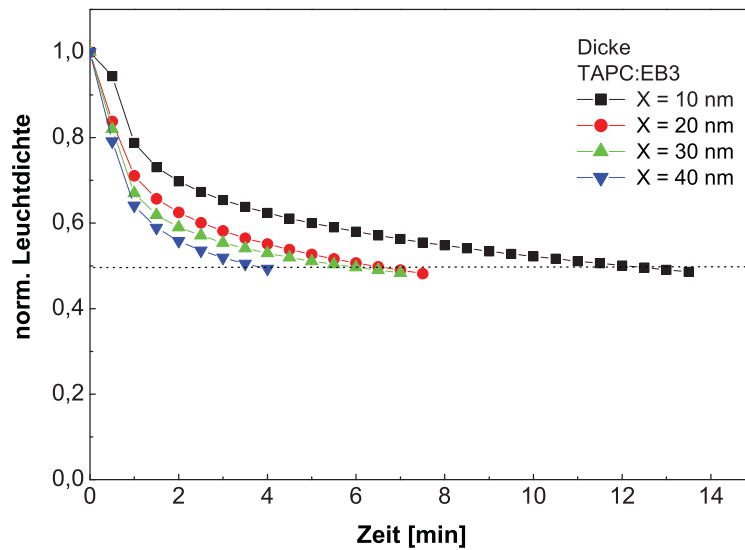


Abbildung 5.47.: Lebensdauer der untersuchten TAPC-Bauteile.

stellt. Entgegen der Erwartungen zeigen die Aufbauten eine kurze Lebensdauer von wenigen Minuten bei einer Starthelligkeit von 1000 cd/m^2 . Die beste Lebensdauer von 13 Minuten wurde mit der 10 nm dotierten TAPC-Schicht erzielt. Der effizienteste Aufbau zeigt eine kürzere Lebensdauer von 6 Minuten. Die beobachtete Abnahme der Lebensdauer mit zunehmender Dicke der TAPC:EB3-Schicht deutet auf eine Instabilität gegenüber der Belastung mit Elektronen von TAPC oder auf eine Photoinstabilität dieses Emissionssystems im Aufbau und wird im folgenden untersucht.

Eine Aussage über die Stabilität von TAPC gegenüber der Belastung mit Elektronen in einem electron-only Aufbau konnte nicht getroffen werden. Eine Injektion von Elektronen und die Messung des Spannungsanstiegs war aufgrund des hohen LUMO-Niveaus von TAPC nicht möglich. Auch bei niedrigen Stromdichten waren die Spannungen sehr hoch, so dass sie einen stabilen Betrieb verhindert haben. In einem weiteren Versuch wurde die Photostabilität des Systems TAPC:EB3 untersucht. Dafür wurde auf ein Siliziumsubstrat der Farbstoff mit 8% in TAPC dotiert. Die 80 nm dotierte Schicht wurde mit einem UV-Laser ($\lambda = 325 \text{ nm}$, Leistungsdichte $P = 120 \text{ mW/cm}^2$) unter Vakuumbedingungen bestrahlt. Das Photolumineszenzspektrum wurde in konstanten Zeitintervallen aufgenommen. Die auf die maximale Intensität normierten PL-Spektren sind in Abbildung 5.48 dargestellt. Es wurde ein Abfall der Photolumineszenz um 50% nach 3 Minuten beobachtet. Dies ist im Vergleich zu anderen untersuchten Emissionssystemen sehr kurz [115]. Diese Systeme zeigten einen

Abfall der Anfangsintensität um 5 bis 13 % nach 15 Minuten Bestrahlung. Damit wird das Gast-Wirt-System EB3:TAPC als photoinstabil beurteilt.

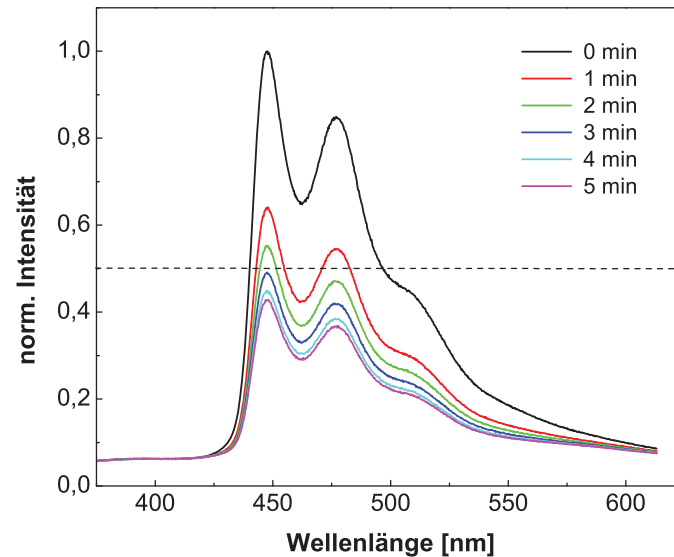


Abbildung 5.48.: Abnahme der Intensität der Photolumineszenzspektren der TAPC:EB3-Schicht bei UV-Bestrahlung.

Mit dem Einsatz von TAPC als Löchertransporter und Matrix für den blauen Carben-Emitter EB3 konnten die Leuchtdichte und die Effizienzen im Vergleich zu MA11 verbessert werden. Auch die Lebensdauer hat sich leicht verbessert, sie bleibt aber mit 15 Minuten bei einer Starthelligkeit von 1000 cd/m^2 unbefriedigend. Der Grund hierfür liegt an der geringen Photostabilität des TAPC-Materials.

6. Weiße OLEDs auf der Basis von Carben-Emittern

Weißer organische Leuchtdioden, kurz WOLEDs (engl.: white organic light-emitting devices), gewinnen aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in der Industrie immer mehr Interesse. Der Einsatz der weißen OLEDs ist in der Display-Technologie als Hintergrundbeleuchtung bei LC-Displays denkbar. Besonders effektiv und energiesparend ist die Verwendung von WOLEDs als Flächenstrahler bzw. Beleuchtungsquelle. Hierfür ist ein sehr guter Farbwiedergabeindex (engl.: color rendering index, CRI) gefordert.

Zur Realisierung einer weiß emittierenden OLED wurden zahlreiche Forschungsarbeiten absolviert. Die Mischung der Lichtemission spektral unterschiedlicher Dotierstoffe ermöglicht die Realisierung breitbandiger weißer OLEDs. Ob durch das Stapeln von drei Schichten mit verschiedenen Emittern (blau, grün und rot) oder durch die Dotierung eines blau emittierenden Farbstoffs mit einem orangen Dotand konnte die weiße Emission bislang nachgewiesen werden [146–149].

In diesem Kapitel wird auf der Basis der bereits untersuchten Iridium-Carben-Komplexe eine weiß emittierende OLED optimiert. Dabei wird zwischen Zweifarbweiß und Dreifarbweiß unterschieden.

6.1. Zweifarbweiß-OLED

Neben der Verwendung von WOLEDs in Displays stellen weiße Lichtquellen zur Raumbeleuchtung ein weiteres interessantes Einsatzfeld für organische Leuchtdioden dar. Im Hinblick auf eine kostengünstige, einfache und schnelle Herstellung der Bauteile wird in der Industrie eine Reduzierung der technologischen Schritte und eine Vereinfachung der Produktionskette angestrebt. Für bestimmten Anwendungen wird deshalb hauptsächlich Zweifarbweiß verwendet. Mit diesem Verfahren kann eine weiße Emission erzielt werden und gleichzeitig die Anzahl der organischen Schichten und der benötigten Materialien reduziert werden. Denn dafür sind nur zwei komplementär emittierenden Farbstoffe notwendig.

Um Weiß aus zwei Farben zu generieren, werden entweder ein orange emittierendes und ein hellblau emittierendes Material oder ein gelber und ein tiefblauer Emitter verwendet. In Abbildung 6.1 ist die Auswahl der Materialkombination schematisch dargestellt. Um den optimalen Weißpunkt mit den Koordinaten $\text{CIE-x} = 0,33$ und $\text{CIE-y} = 0,33$ zu treffen muss die

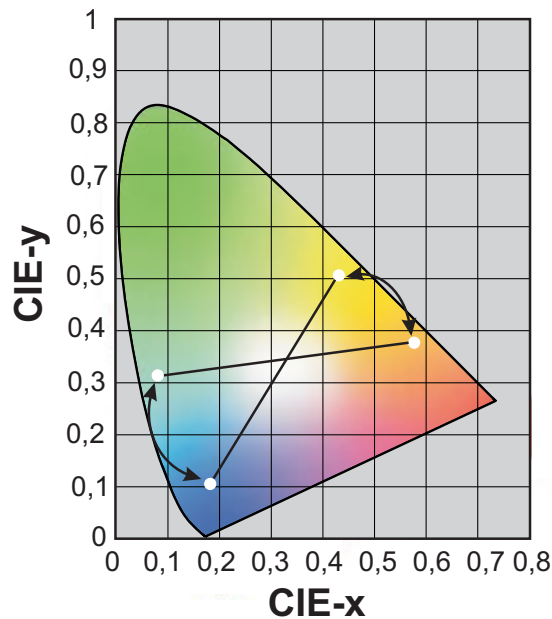


Abbildung 6.1.: CIE-Diagramm zur Veranschaulichung der Auswahl der Materialkombination für Zweifarbweiß-OLED.

Verbindungsline der Farbkoordinaten beider Emitter im CIE-Diagramm durch diesen Punkt durchlaufen. Eine Abweichung zum blauen Farbraum ergibt ein kalt-weiß. Eine Verschiebung zum roten Farbraum hin wird als warm-weiß bezeichnet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf der Basis des blauen Iridium-Carben-Komplexes EB3 eine Zweifarbweiß-Leuchtdiode optimiert. Als komplementäre Farbe bot sich, aufgrund seines breiten Emissionsspektrums, der orange-rote Carben-Komplex EO2 an.

6.1.1. Ansatz

In der Literatur wurden verschiedene Ansätze zur Herstellung einer Zweifarbweiß-OLED beschrieben. Diese Ansätze sind in Abbildung 6.2 schematisch dargestellt. Die Dreifachverdampfung von einer Matrix, einem blauen und einem orangen Emitter ist ein einfacher Aufbau. Allerdings ist die Materialauswahl entscheidend, um eine Verringerung der OLED-Effizienzen durch Exzitonenverlustmechanismen zu vermeiden [149]. Eine gestapelte Bauweise von einzelnen OLEDs garantiert hohe Effizienzen und gute Lebensdauern, ist aber mit einem hohen Materialverbrauch und einer langen Herstellungszeit, aufgrund der größeren Anzahl an organischen Schichten, verbunden [150]. Der einfachste und effizienteste Ansatz

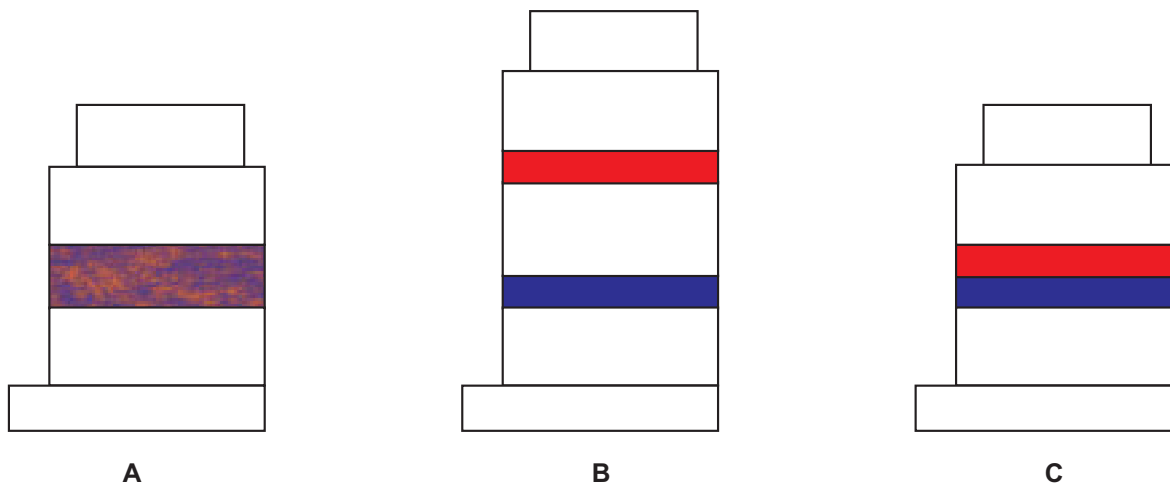


Abbildung 6.2.: Ansätze zur Herstellung einer Zweifarbweiß-OLED. A: Dreifachverdampfung, B: Gestapelte Bauform mit einzelnen OLEDs und C: gestapelte Emitterschichten.

ist das Stapeln von einer blauen und einer orangen Emitterschicht zwischen zwei Transportschichten. Dieser Ansatz wird hier für die Optimierung von Zweifarbweiß verwendet.

Es bieten sich zwei Möglichkeiten beim Stapeln der Emitterschichten. Nach dem Aufbringen der Löchertransportschicht kann entweder die orange oder die blau emittierende Schicht folgen [151, 152]. Im ersten Optimierungsschritt der Zweifarbweiß-OLED auf der Basis von EO2 und EB3 wurden beide gestapelten Bauweisen untersucht. Im ersten Aufbau wurde der orange-rote Emittor mit 8 % im Löchertransportmaterial HT1 dotiert. Im zweiten Aufbau wurde der Farbstoff in MA3 mit der gleichen Konzentration dotiert. Der blaue Emittor EB3 wurde in beiden Aufbauten mit 8 % in MA3 dotiert. Die Arbeiten von M. Hopping haben zufriedenstellende Ergebnisse mit diesem Emissionssystem gezeigt, wobei die Lebensdauer der blauen Leuchtdiode von 15 Minuten auf zwei Stunden bei einer Startleuchtdichte von 1000 cd/m^2 verbessert werden konnte [115]. Allerdings verschlechterten sich die Effizienzen des Bauteils aufgrund der niedrigen Ladungsträgerbeweglichkeiten von MA3 [115]. Die Aufbaustrukturen für die weißen Bauteile sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Als Transportmaterialien wurden HT1 für die Löcher und TPBI für die Elektronen eingesetzt. Im ersten Aufbau wurde eine MA3-Schicht als Löcherblocker verwendet.

Die Elektrolumineszenzspektren der Bauteile bei drei verschiedenen Stromdichten sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Aufbau A weist ein breites Spektrum auf, das aus der Emission des blauen, sowie des orange-roten Emittors resultiert, wobei der orange-rote Spektralanteil

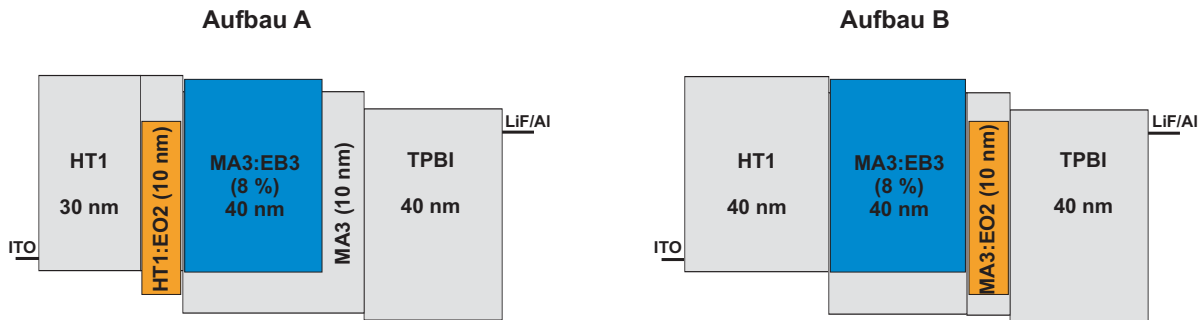


Abbildung 6.3.: Aufbaustrukturen der untersuchten Zweifarbweiß-OLEDs auf der Basis von EO2 und EB3.

wesentlich kleiner als der blaue ist. Dies ist mit den unterschiedlichen Dicken der Emitterschichten (10 nm und 40 nm) zu begründen. Auffällig bei diesem Aufbau ist auch die Unabhängigkeit des EL-Spektrums von der Stromdichte bzw. Leuchtdichte. Mit zunehmender Stromdichte gewinnen beide Spektralanteile an Intensität. Das gesamte Spektrum und somit auch die CIE-Koordinaten bleiben dabei konstant. Dieser Effekt kann verschiedene Gründe haben. Zum Einen können mit zunehmender Stromdichte mehr freie Elektronen die orange-rote dotierte Schicht erreichen, wo sich die Exzitonen bilden. Gleichzeitig entste-

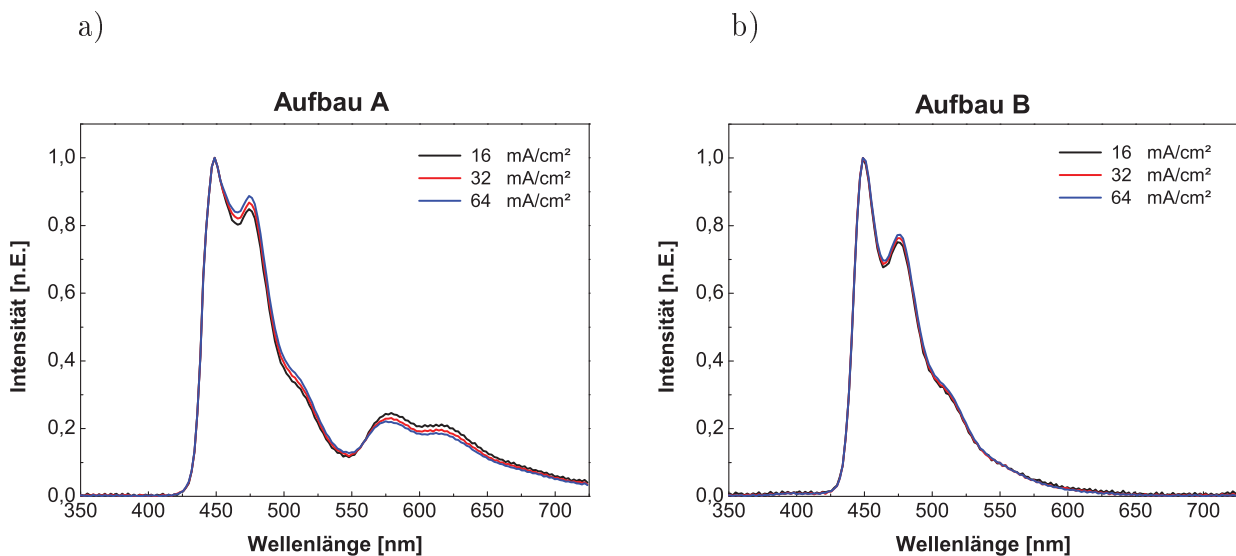


Abbildung 6.4.: Elektrolumineszenzspektren der in Abbildung 6.3 gezeigten Aufbauten.

hen mehr Exzitonen auf dem blauen Emitter aufgrund der größeren Anzahl an verfügbaren Elektronen. Zum Zweiten können sich die Exzitonen ausschließlich auf den blauen Emittermolekülen bilden, die dann durch einen Förster- oder Dexter-Transfer ihre Energie auf die EO2-Moleküle übertragen.

Die EL-Spektren von Aufbau B in Abbildung 6.4 b) zeigen ausschließlich einen blauen Spektralanteil. Der orange-rote Emitter EO2 kommt in diesem Aufbau bei den untersuchten Stromdichten nicht zum Leuchten, denn für die Elektronen ist eine kleinere Injektionsbarriere ins MA3 als direkt in den Emitter. Ein großer Teil des Elektronenstroms sollte daher vom MA3 getragen werden. Für die Löcher ist die Injektionsbarriere vom HT1 ins MA3 mit 0,8 eV recht groß. Im Gegensatz dazu haben HT1 und EB3 vergleichbare HOMO-Niveaus. Der Löcherstrom wird also von EB3 getragen. Dennoch befinden sich aufgrund der niedrigen Dotierkonzentration wenige Emittermoleküle in der Emissionsschicht, weshalb sich die Löcher am HT1-MA3-Interface stauen und können die mit dem Emitter EO2 dotierte MA3-Schicht nicht erreichen.

Die ausschließlich im Aufbau A entstandene Emission des orange-roten Emitters zeigt, dass sich die Rekombinationszone am Interface HT1-MA3 befindet. Die Optimierung der Zweifarbweiß-OLED orientiert sich deshalb an dieser Bauweise. Die Farbkoordinaten aus dem

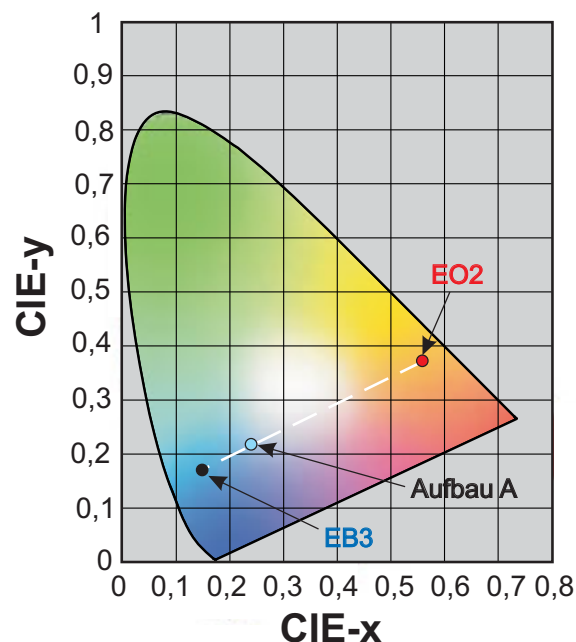


Abbildung 6.5.: Farbkoordinaten von Aufbau A und den Emittern EB3 bzw EO2 im CIE-Diagramm.

Aufbau A liegen bei $\text{CIE-x} = 0,24$ und $\text{CIE-y} = 0,22$ und befinden sich aufgrund des geringen orange-roten Anteils noch im blauen Bereich des CIE-Diagramms. Die Farbkoordinaten vom Aufbau B entsprechen den Farbkoordinaten des blauen Emitters EB3 und betragen $\text{CIE-x} = 0,15$ und $\text{CIE-y} = 0,18$ (Abbildung 6.5). Die Verbindungslinie der Farbkoordinaten von EB3 und EO2 läuft nicht über den Weißpunkt mit den Koordinaten $\text{CIE-x} = 0,33$ und $\text{CIE-y} = 0,33$, was die Herstellung einer optimalen weißen Leuchtdiode mit dieser Materialkombination erschwert¹. Dennoch kann durch die Mischung der Lichtemission beider Emitters eine Leuchtdiode mit einem kalt-weißen oder warm-weißen Farbeindruck erzielt werden. Dies wird im Abschnitt 6.1.2 genauer untersucht.

Die maximal erreichte Leuchtdichte liegt bei 6000 cd/m^2 für Aufbau A und 4500 cd/m^2 für Aufbau B. Die Einsatzspannung der Bauelemente lag bei etwa $8,5 \text{ V}$. Diese erhöhte Spannung beruht auf den niedrigen Ladungsträgerbeweglichkeiten der Matrix MA3, sowie auf der 40 nm dicken MA3:EB3-Schicht [115]. Dies erklärt auch die mäßigen Effizienzen der Bauteile (Abbildung 6.6). Die besseren Effizienzen von Aufbau A lassen sich durch das Mitleuchten des orange-roten Emitters EO2 erklären. Zum Vergleich sind die Effizienzen beider Aufbauten bei einer Leuchtdichte von 300 cd/m^2 in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Bei dieser Leuchtdichte sind die Effizienzen von Aufbau A um den Faktor zwei größer als die von Aufbau B. Während Aufbau A einen akzeptablen photometrischen Wirkungsgrad von $13,5 \text{ cd/A}$ aufweist, erreicht der Luminanzwirkungsgrad nur $3,5 \text{ lm/W}$. Die niedrige Leistungseffizienz

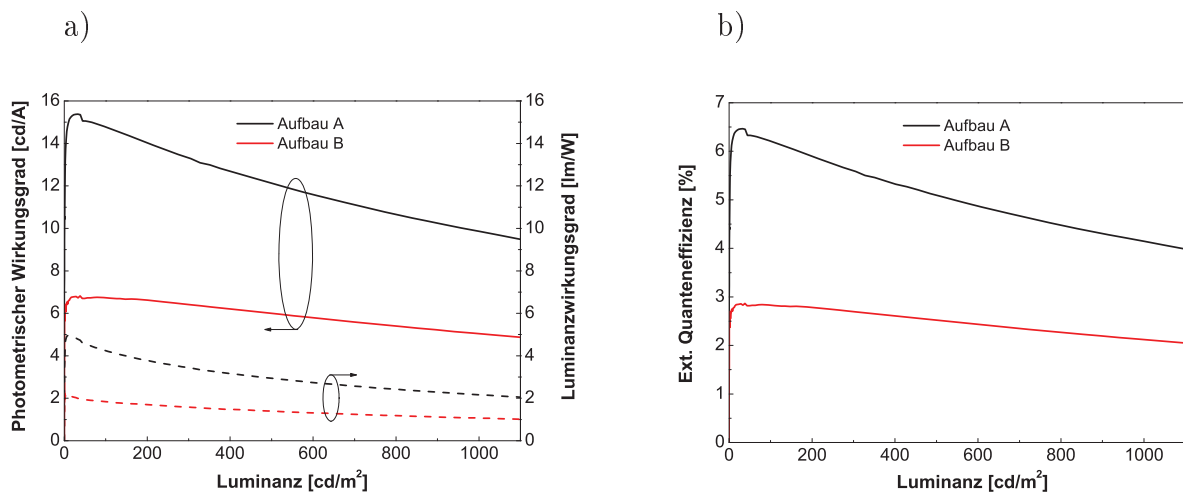


Abbildung 6.6.: a) Photometrischer Wirkungsgrad und Luminanzwirkungsgrad, sowie b) externe Quanteneffizienz der Aufbauten aus Abbildung 6.3.

¹Durch gezielte Variation des Abstands der Rekombinationszone zur reflektierenden Aluminium-Kathode lassen sich die Emissionsspektren und damit die CIE-Koordinaten der Emitters verändern.

Tabelle 6.1.: Effizienzen der Aufbauten A und B bei einer Leuchtdichte von 300 cd/m^2 .

	Aufbau A	Aufbau B
Photometrischer Wirkungsgrad [cd/A]	13,5	6,5
Luminanzwirkungsgrad [lm/W]	3,5	1,5
Externe Quanteneffizienz [%]	5,7	2,8

erklärt sich durch die hohe an das Bauteil angelegte Spannung. Durch eine Reduzierung der MA3:EB3-Schichtdicke und ein stärkeres Mitleuchten des orange-roten Farbstoffs im Aufbau können höhere Effizienzen, sowie ein besserer Farbeindruck erzielt werden.

6.1.2. Farbeinstellung und Stabilität

Die Emitterschichten der im letzten Abschnitt untersuchten Aufbauten setzten sich aus 10 nm HT1 dotiert mit dem orange-roten Emitter und 40 nm MA3 dotiert mit dem blauen Farbstoff zusammen. Um einen besseren weißen Farbeindruck zu erzielen, wird eine Vergrößerung des spektralen Anteils von EO2 angestrebt. Dazu wurde im ersten Versuch die Dicke der HT1:EO2-Schicht vergrößert. Mit Hilfe des kombinatorischen Ansatz wurden vier Teststrukturen hergestellt, wobei die HT1:EO2-Schichtdicke von 10 auf 40 nm in 10 nm Schritten erhöht wurde. Die gesamte Emitterschichtdicken wurde auf 50 nm konstant gehalten (Abbildung 6.7).

Entgegen aller Erwartungen zeigen die Elektrolumineszenzspektren der Bauteile (Abbildung 6.8 a)) bei steigender Dicke der HT1:EO2-Schicht keine Zunahme des orange-roten

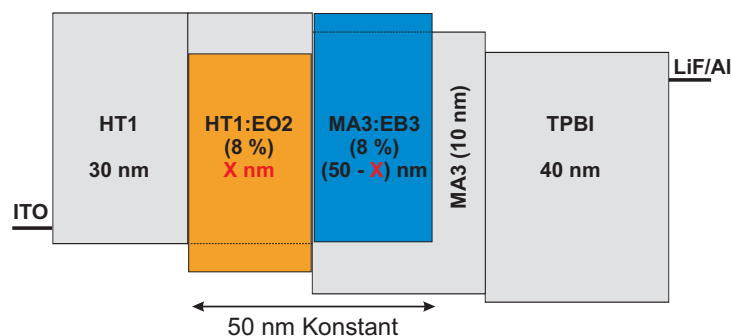


Abbildung 6.7.: Aufbau der Teststrukturen bei Variation der Emitterschichtdicken.

Spektralanteils. Das Emissionsverhältnis des blauen und des orange-roten Farbstoffs bleiben in allen vier Teststrukturen gleich, wobei der blaue Spektralanteil stärker ausgeprägt ist. Die durch die ITO-Anode injizierten Löcher werden durch HT1 bis zur Grenzfläche mit der HT1:EO2 dotierten Schicht transportiert. Da in dieser Schicht die Matrixmoleküle mit der Löchertransporteigenschaft überwiegen (92 %) können die ankommenden Löcher ungehindert zum MA3-Interface transportiert werden. Dort wird der Löchertransport aufgrund der niedrigen Beweglichkeit der dotierten MA3:EB3-Schicht erschwert. Unabhängig von der Dicke dieser Schicht werden die Löcher immer an diesem Interface gestaut. An der Kathodenseite werden die injizierten Elektronen von TPBI bis zur Grenzfläche mit MA3 transportiert. Dort werden sie durch das angelegte elektrische Feld auf das LUMO-Niveau von MA3 angehoben. Beim Durchqueren der MA3:EB3-Schicht wird ein Teil der Elektronen von den sich auf dem HOMO-Niveau befindenden Löchern unter Entstehung von Exzitonen eingefangen. Aufgrund der langen Abklingzeit des blauen Emitters EB3 ($25 \mu\text{s}$) wird der größte Teil der Elektronen bis zum MA3-HT1-Interface transportiert, wo sich dann die Exzitonen auf dem orange-roten Emitter EO2 bilden können. Dieser Farbstoff besitzt eine noch längere Abklingzeit von $80 \mu\text{s}$, wodurch die meisten Exzitonen auf dem Emitter EB3 entstehen und der blaue Spektralanteil dominant bleibt.

Auffallend bei den EL-Spektren ist auch die kontinuierliche Abnahme des zweiten lokalen

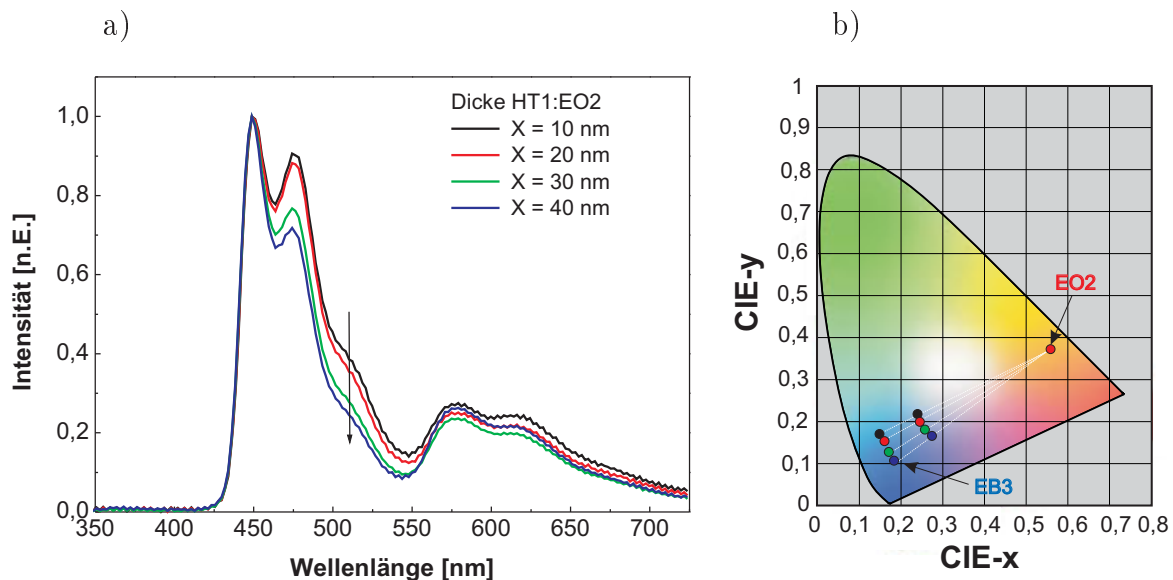


Abbildung 6.8.: a) EL-Spektren der Teststrukturen mit unterschiedlichen HT1:EO2-Schichtdicken bei einer Stromdichte von 32 mA/cm^2 und b) die entsprechenden Farbkoordinaten im CIE-Diagramm.

Maximums und der darauf folgenden Bande des blauen Emitters bei zunehmender Dicke der orange-roten Schicht. Dadurch verändern sich die Farbkoordinaten des reinen blauen Farbstoffs. Dieser Effekt wird durch die Verschiebung der Resonanzwellenlänge der Diodenstruktur hervorgerufen. Mit der Veränderung des blauen Spektralanteils wandern die Farbkoordinaten des Zweifarbweiß-Aufbaus zu tiefblauen Farben, wie im CIE-Diagramm der Abbildung 6.8 b) zu sehen ist. Mit dem Referenzaufbau (10 nm HT1:EO2 und 40 nm MA3:EB3) sind die CIE-Koordinaten mit $\text{CIE-x} = 0,24$ und $\text{CIE-y} = 0,22$ am nächsten zum weißen Bereich.

Basierend auf den erzielten Ergebnissen aus der letzten Untersuchung wurde im nächsten Schritt der Optimierungsarbeiten der orange-rote Emitter in HT1, sowie in MA3 dotiert. Da sich die CIE-Koordinaten der blauen Emission ab einer Dicke von 20 nm der orange-roten dotierten Schicht stark verändern wurden ausschließlich zwei Dicken (5 und 10 nm) der MA3:EO2-Schicht untersucht. Beide Emitter wurden mit 8 % in den Matrixmaterialien dotiert. Dabei wurde die Dicke der Emitterzone auf 50 nm konstant gehalten (Abbildung 6.9).

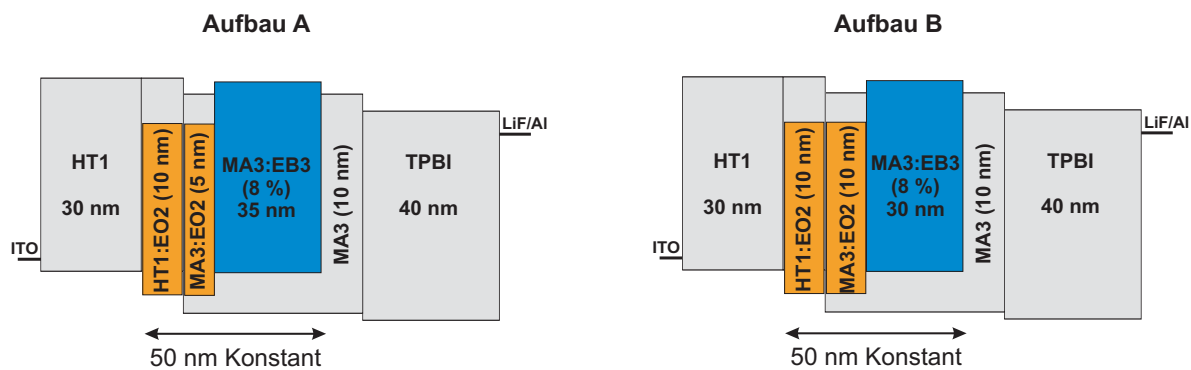


Abbildung 6.9.: Diodenaufbau der Bauelemente mit 5 und 10 nm MA3:EO2-Schichtdicke.

In Abbildung 6.10 a) sind die EL-Spektren der Bauteile bei einer Stromdichte von 32 mA/cm^2 dargestellt. Zum Vergleich ist das EL-Spektrum vom Referenzaufbau mit 10 nm dotierten HT1:EO2- und 40 nm dotierten MA3:EB3-Schicht abgebildet. Verglichen mit dem Referenzspektrum ist die stärkere Ausprägung des orange-roten Anteils auffällig. Durch die Dotierung des MA3 mit EO2 an der HT1-MA3-Grenzfläche bilden sich nun auf dem orange-roten Emitter mehr Exzitonen, die strahlend zerfallen. Der mäßige Anstieg des orange-roten Spektralanteils im Verhältnis zum blauen Anteil im gesamten Aufbau lässt sich durch die lange Abklingzeit von EO2 begründen. An den EL-Spektren fällt weiterhin auf, dass das zweite Maximum des blauen Emitters im Aufbau B stark abnimmt. Dadurch verschieben sich die Farbkoordinaten leicht zum blauen Bereich des CIE-Diagramms, die trotzdem mit

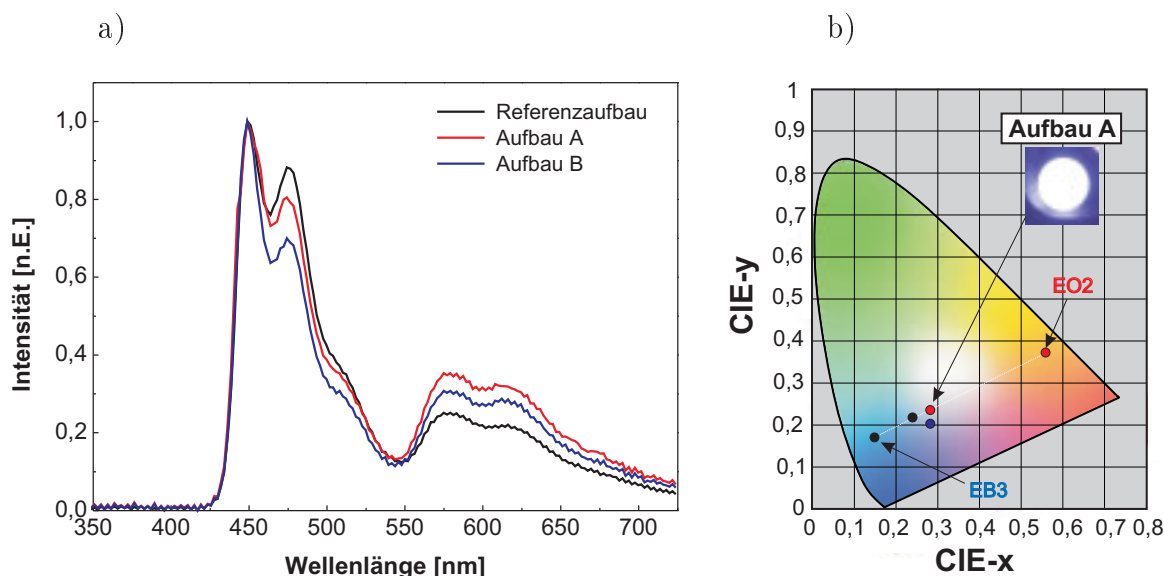


Abbildung 6.10.: a) EL-Spektren des Referenzaufbaus, sowie der Aufbauten A und B aus Abbildung 6.9 bei einer Stromdichte von 32 mA/cm^2 . b) Farbkoordinaten im CIE-Diagramm und WOLED-Aufnahme mit dem Aufbau A.

CIE-x = 0,29 und CIE-y = 0,20 näher zum weißen Bereich als der Referenzaufbau liegen. Die CIE-Koordinaten der Aufbauten A, B und des Referenzaufbaus, sowie die Aufnahme einer Leuchtdiode mit dem Aufbau A sind in Abbildung 6.10 b) dargestellt. Mit den CIE-Koordinaten CIE-x = 0,29 und CIE-y = 0,24 (Aufbau A) nähern sich die Farbwerte dem weißen Bereich. Für den Beobachter wird das emittierte Licht als kalt-weiß wahrgenommen. Ein intensiveres Mitleuchten des orange-roten Emitters im Aufbau kann die Farbkoordinaten noch näher zum weißen Bereich verschieben. Wie aber experimentell gezeigt wurde, ist es mit diesem Ansatz und dieser Materialkombination nicht möglich.

Der Leuchtdichte-Spannungs- und der Stromdichte-Spannungsverlauf der Bauelemente sind in Abbildung 6.11 dargestellt. Alle Strukturen wiesen eine Einsatzspannung von etwa 8,5 V auf. Aufgrund des stärkeren Mitleuchtens des orange-roten Anteils wurden höhere Leuchtdichten mit den Aufbauten A und B im Vergleich zum Referenzaufbau erzielt. Aufbau A zeigte die maximale Leuchtdichte, die mit 8000 cd/m^2 etwa 25 % besser als der Referenzaufbau war. Es ist aber zu beachten, dass durch das Dotieren von EO2 in MA3 die Stromdichte sich erhöht hat. Denn zum Einen können die Farbstoffe EO2 und EB3 unterschiedliche Beweglichkeiten haben. Zum Zweiten werden die Elektronen vom HT1, aufgrund des mit dem orange-roten Emitter dotierten HT1-MA3-Interface, nicht mehr effektiv geblockt.

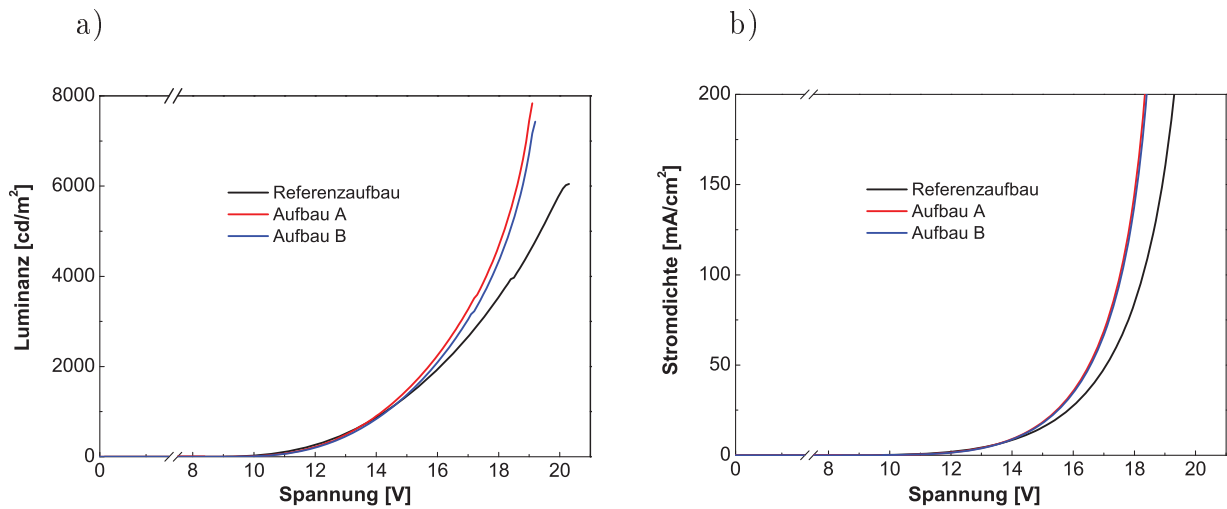


Abbildung 6.11.: a) Leuchtdichte-Spannungs- und b) Stromdichte-Spannungsverlauf des Referenzaufbaus und der Aufbauten aus Abbildung 6.9.

Trotz der Verbesserung der Leuchtdichte bei den Aufbauten A und B im Vergleich zum Referenzaufbau führt die Zunahme der Stromdichte dazu, dass die photometrischen und die Luminanzeffizienzen bei allen drei Strukturen ähnlich bleiben (Abbildung 6.12). Bei einer Leuchtdichte von 300 cd/m^2 erreicht der photometrische Wirkungsgrad $13,5 \text{ cd/A}$. Der Luminanzwirkungsgrad liegt bei $3,5 \text{ lm/W}$ und die externe Quanteneffizienz beträgt $5,7 \%$. Die so erzielten Effizienzen des Zweifarbweiß-OLED auf der Basis der phosphoreszenten

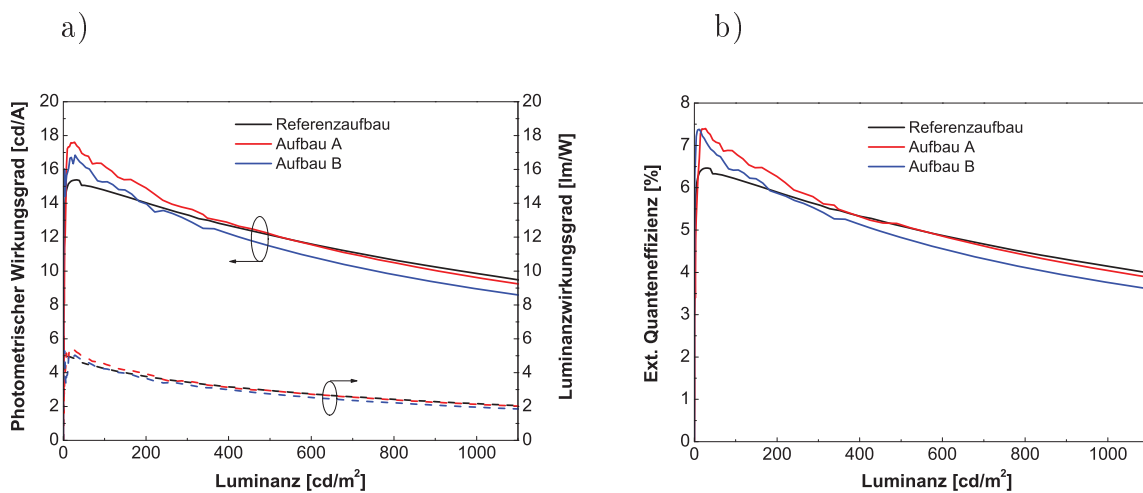


Abbildung 6.12.: a) Photometrische Wirkungsgrad und Luminanzwirkungsgrad, sowie b) externe Quanteneffizienz der untersuchten Strukturen.

Emitter EB3 und EO2 sind verbesserungswürdig. Diese Effizienzen sind stark von der MA3-Schichtdicke und ihrer Beweglichkeitseigenschaften beeinflusst. Aufgrund seiner Stabilität im Aufbau ist die Substitution von MA3 nicht trivial.

Stabilität

Neben den Farbkoordinaten und der Effizienz einer Zweifarbweiß-OLED stellt die Lebensdauer ein weiteres wichtiges Kriterium für den Einsatz der organischen Leuchtdioden in der Raumbeleuchtung dar. Um die Stabilität des Referenzaufbaus und der Aufbauten A und B zu untersuchen, wird bei einer konstanten Stromdichte die Abnahme der Leuchtdichte mit der Zeit aufgenommen. Die normierten Verläufe sind in Abbildung 6.13 a) dargestellt. Alle drei Messungen wurden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m^2 gestartet. Eine schnellere Degradation mit zunehmender Dicke der MA3-EO2-Schicht in den Bauelementen wurde beobachtet. Der Referenzaufbau degradiert in etwa 25 Stunden auf die Hälfte der anfänglichen Leuchtdichte und zeigt damit die beste Lebensdauer, während die Aufbauten A und B nach 21 bzw. 18 Stunden degradieren.

Durch die Dotierung von MA3 mit dem orange-roten Emmitter nimmt die blau dotierte Schicht an Dicke ab, was die Stabilität des blauen Emitters negativ beeinflusst [115]. Darüber hinaus hat die Größe des eingepprägten Stroms einen wesentlichen Einfluss auf die Lebensdauer einer OLED. Bei größeren Strömen degradiert die Leuchtdiode schneller. Dies ist der Fall

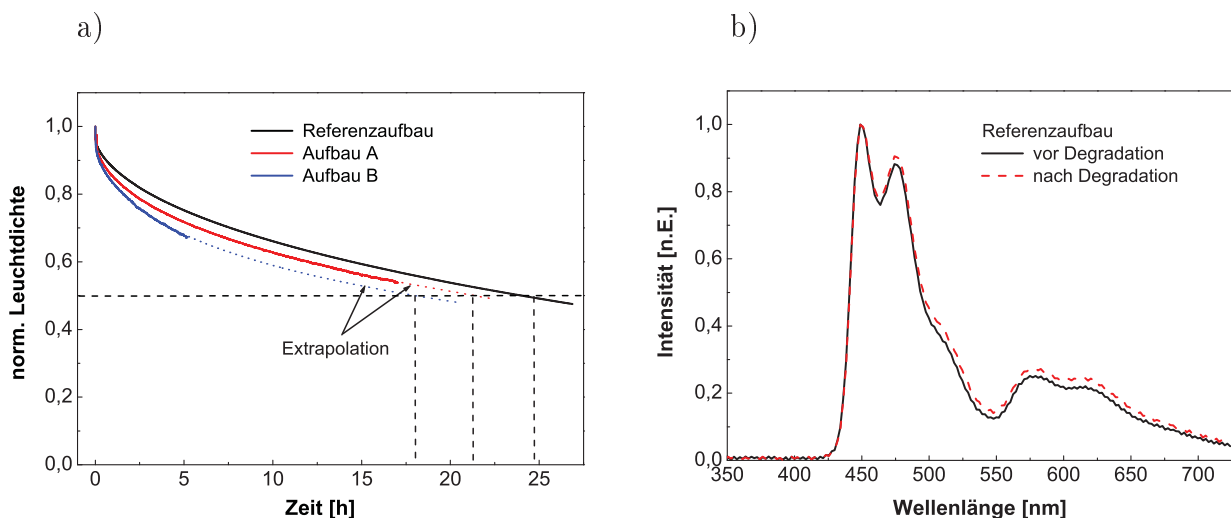


Abbildung 6.13.: a) Lebensdauer des Referenzaufbaus und der Aufbauten A und B bei 1000 cd/m^2 Startleuchtdichte. b) Spektrale Veränderung des Referenzaufbaus vor und nach der Degradation.

bei den Aufbauten A und B, die eine größere Stromdichte als der Referenzaufbau aufweisen (Abbildung 6.11 b)).

Die Spektren der untersuchten Zweifarbweiß-Aufbauten in Abbildung 6.10 a) zeigen einen überwiegend blauen Spektralanteil. Im Vergleich teilt sich die gesamte Lichtintensität beim Referenzaufbau in 75 % blaue Emission und 25 % orange-rote Emission. Dies entspricht in etwa 750 cd/m^2 blaue und 250 cd/m^2 orange-rote Leuchtdichte. Die erzielte Lebensdauer des Zweifarbweiß-Aufbaus ist daher stark von der Stabilität des blauen Emitters abhängig.

Nach Degradation des Bauteils auf die Hälfte der anfänglichen Intensität bleibt die Aufteilung der Lichtleistung erhalten (Abbildung 6.13 b)). Nach [115] zeigt eine blaue OLED mit dem Emissionssystem MA3:EB3 eine Lebensdauer von etwa 3 Stunden bei einer Startleuchtdichte von 750 cd/m^2 . Im Zweifarbweiß-Referenzaufbau liegt die Lebensdauer des blauen Anteils bei dieser Leuchtdichte bei 25 Stunden. Diese Verbesserung um Faktor 8 ist durch die Dotierung vom Löchertransporter HT1 mit dem orange-roten Emitter EO2 erzielt worden, was auf eine Instabilität von HT1 gegenüber der Belastung mit Elektronen deutet.

Um die große Verbesserung der Lebensdauer besser zu verstehen, wurde die Stabilität von HT1 und EO2 gegenüber Elektronen untersucht. Hierfür wurden beide Materialien in electron-

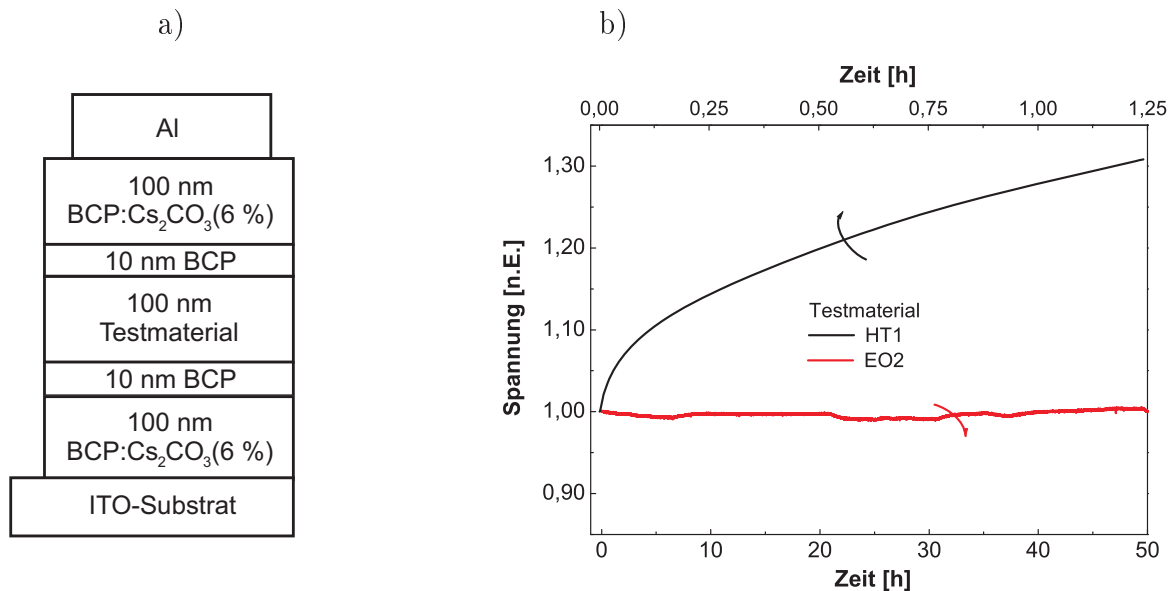


Abbildung 6.14.: a) Bauteilarchitektur für den electron-only Aufbau. b) Spannungsanstieg bei konstanter Stromdichte von 100 mA/cm^2 für die Testmaterialien HT1 bzw. EO2.

only Bauteile gemäß Abbildung 6.14 a) integriert. Als Transportschicht wurde die n-Dotierung² (BCP:Cs₂CO₃) eingesetzt. Die undotierte BCP-Schicht schützt vor einer möglichen Diffusion der Cs-Moleküle in das zu untersuchende Material. Der Spannungsverlauf über die Zeit wurde für die zwei Teststrukturen bei einer konstanten Stromdichte von 100 mA/cm² aufgenommen. Die auf den Anfangswert normierten Verläufe sind in Abbildung 6.14 b) zu sehen. Während die Spannung beim HT1-Aufbau um 30 % von ihrem ursprünglichen Startwert bereits in der ersten Stunde ansteigt, wird kein Spannungsanstieg beim EO2-Aufbau nach 50 Stunden Messzeit verzeichnet. Eine fundamentale Instabilität von HT1 gegenüber Elektronen ist somit nachgewiesen. EO2 weist dagegen eine sehr hohe Stabilität gegenüber der Belastung mit Elektronen auf. Die bessere erzielte Lebensdauer des Zweifarbweiß-Aufbaus kann auf die Überbrückung der Elektroneninstabilität von HT1 zurückgeführt werden, welches nun durch das energetisch tiefer liegende LUMO-Niveau von EO2 von Elektronen entlastet wird. Darüber hinaus werden die Exzitonen auf beiden Farbstoffen gebildet, was eine Abnahme der Exzitonendichte an der HT1-MA3-Grenzfläche bewirkt und zu einer Verbesserung der Lebensdauer führt [141].

Die Lebensdauerverbesserung des Zweifarbweiß-Aufbaus im Vergleich zum blauen Device wird, wie oben beschrieben, durch die Dotierung vom Löchertransporter mit dem orange-roten Emitter EO2 erzielt. Durch die Dotierung der ersten 5 nm der MA3-Schicht mit dem orange-roten Emitter EO2 können kalt-weiße Farbkoordinaten erzielt werden, dennoch verschlechtert sich dabei die Lebensdauer des Bauteils.

6.1.3. Substitution von MA3

Mit MA3 als Matrix für den Emitter EB3 konnte die Lebensdauer des blauen Devices bei einer Startleuchtdichte von 1000 cd/m² von wenigen Minuten auf etwa 2 Stunden verbessert werden. Basierend auf der Molekülstruktur dieses Materials wurde die neue Matrix MA15 für den blauen Farbstoff entwickelt. Mit Hilfe quantenmechanischer Berechnungen konnten 1,68 eV für das LUMO-Niveau und 6,45 eV für das HOMO-Niveau abgeschätzt werden. Mit MA15 als Wirtsmaterial für EB3 und eine 120 nm dicke p-dotierte HT1:WO₃-Schicht an der Anodenseite konnte die Lebensdauer des blauen Aufbaus bei einer Starthelligkeit von 1000 cd/m² auf 8,5 Stunden erhöht werden. Die neue Matrix zeichnet sich sowohl durch ihre bessere Stabilität gegenüber der Belastung mit Elektronen als auch durch ihre höhere Ladungsträgerbeweglichkeit im Vergleich zu MA3 aus. Aufgrund des tiefen HOMO-Niveaus von MA15 ist auch hier bei einer Dotierung mit EB3 im Diodenaufbau von einem Löchertransport über den energetisch günstiger liegenden Emitter auszugehen. Die Untersuchungen

²Siehe Abschnitt 3.1.3.

von MA3 und MA15 als Wirtsmaterialien für den blauen Carben-Farbstoff EB3 sind in [115] ausführlich diskutiert worden.

Basierend auf den erzielten Ergebnissen von M. Hoping [115] mit der Matrix MA15 im blauen Aufbau wurde eine Zweifarbweiß-Leuchtdiode hergestellt. Für eine bessere Injektion der Löcher und eine Glättung der ITO-Oberfläche wurde eine 120 nm dicke p-dotierte HT1:WO₃-Schicht auf das Substrat abgeschieden. Da Exzitonen in direkter Nachbarschaft der WO₃-Moleküle ausgelöscht werden [153], wurde eine 10 nm reine HT1-Pufferschicht zwischen p-Dotierung und Emitterschicht eingesetzt. Die restlichen Schichten wurden aus dem Referenzaufbau mit der Matrix MA3 übernommen. Die Dotierkonzentration der Emitter in den Wirtsmaterialien betrug 8%. MA15 diente als Matrix für EB3 und als Löcherblocker. Aufgrund der im vorherigen Abschnitt festgestellten Verschlechterung der Lebensdauer bzw. Farbkoordinaten im CIE-Diagramm des Zweifarbweiß-Devices wurde hier keine Veränderung der Emitterschichtdicken durchgeführt. Der Aufbau der Diode und die Energieniveaus der Materialien sind Abbildung 6.15 zu entnehmen.

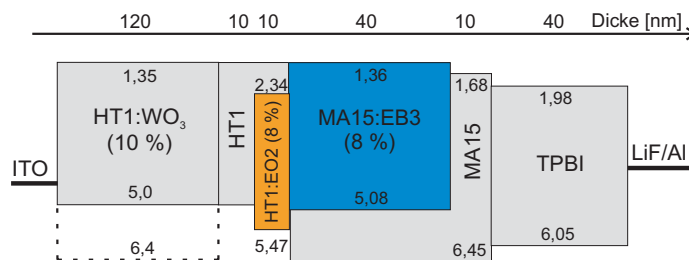


Abbildung 6.15.: Energieniveaus der verwendeten Materialien und Schichtenfolge des Zweifarbweiß-Aufbaus mit der Matrix MA15.

Das Elektrolumineszenzspektrum der aufgebauten Zweifarbweiß-Leuchtdiode bei einer Stromdichte von 32 mA/cm² ist in Abbildung 6.16 a) dargestellt. Zum Vergleich wird auch das EL-Spektrum des Referenzaufbaus mit der Matrix MA3 abgebildet. Durch den besseren Elektronentransport der Matrix MA15 im Vergleich zu MA3 fällt der orange-rote Spektralanteil stärker auf. Der Einsatz von MA15, sowie der p-Dotierung verursacht weiterhin eine Verkleinerung des zweiten Peaks im blauen Anteil. Diese Veränderungen im EL-Spektrum werden durch den Interferenzeffekt im Bauteil hervorgerufen und bewirken Abweichungen der CIE-Koordinaten. Aus diesem Grund liegen die Farbkoordinaten des Zweifarbweiß-Aufbaus mit der Matrix MA15 nicht auf der Verbindungslinie der in Abbildung 6.16 b) gezeigten CIE-Koordinaten von EB3 und EO2. Mit CIE-x = 0,27 und CIE-y = 0,29 liegen die Farb-

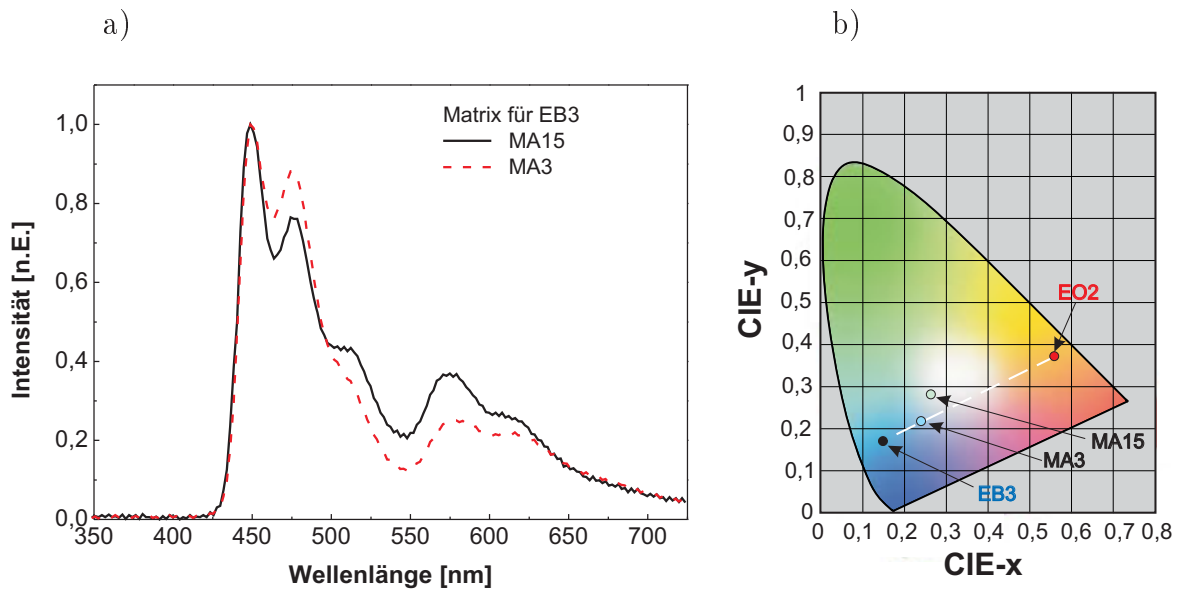


Abbildung 6.16.: a) EL-Spektren der Zweifarbweiß-Aufbauten mit MA15 bzw. MA3 als Matrix für EB3. b) Farbkoordinaten im CIE-Diagramm.

koordinaten sehr nah zum weißen Bereich. Für den Beobachter wird das emittierte Licht als kalt-weiß wahrgenommen.

Die Einsatzspannung des hergestellten Zweifarbweiß-Aufbaus mit der Matrix MA15 lag bei etwa 6 V. Diese Spannung ist wesentlich kleiner im Vergleich zum Referenzaufbau mit der Matrix MA3 (8,5 V). Dies lässt sich durch die Verwendung einer hoch leitenden p-dotierten Schicht (HT1:WO₃), sowie durch den besseren Elektronentransport der Matrix MA15 begründen. Die erzielten Effizienzen bei einer Leuchtdichte von 300 cd/m² lagen bei 11 cd/A und 3,8 lm/W. Die maximale externe Quanteneffizienz erreichte einen Wert von 7%.

Die Abnahme der Leuchtdichte des Zweifarbweiß-Aufbaus mit der Zeit ist in Abbildung 6.17 dargestellt. Die Diode wurde bei einer konstanten Stromdichte von 10 mA/cm² und einer Starthelligkeit von 1000 cd/m² vermessen. Mit der Gleichung

$$L = L_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \quad (6.1)$$

lässt sich die Lebensdauer der Diode extrapolieren, wobei τ und β als Fitparameter bezeichnet werden [154]. Nach Extrapolation degradiert die Diode nach 40 Stunden auf die Hälfte der anfänglichen Intensität. Dies entspricht im Verhältnis zu dem Zweifarbweiß-Aufbau mit

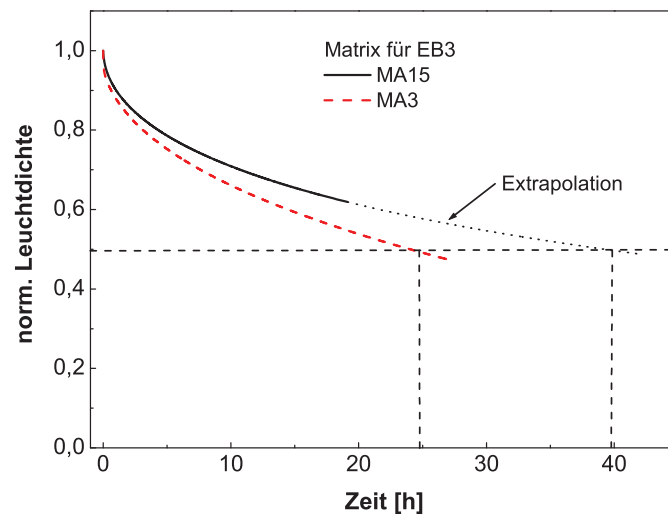


Abbildung 6.17.: Lebensdauer der Zweifarbweiß-Aufbauten mit MA15 bzw. MA3 als Matrix für EB3 bei 1000 cd/m^2 Startleuchtdichte.

der Matrix MA3 eine Verbesserung um Faktor 1,6, die auf die größere Stabilität der Matrix MA15 gegenüber der Belastung mit Elektronen zurückzuführen ist [115].

Mit dem Einsatz von MA15 als Matrix und Löcherblocker im Zweifarbweiß-Aufbau konnten gute kalt-weiße Farbkoordinaten erzielt werden. Darüber hinaus konnte die Lebensdauer des Aufbaus auf 40 Stunden verbessert werden. Der optimale Weißpunkt kann dennoch mit der Vermischung der Emission von EO2 und EB3 nicht getroffen werden. Hierfür ist eine zusätzliche grün-gelbe Emission notwendig. Der nächste Abschnitt beschreibt daher die Optimierung einer Dreifarbweiß-OLED.

6.2. Dreifarbweiß-OLED

Weiß organische Leuchtdioden, die das gesamte Farbspektrum abdecken, werden wegen ihrer Zusammensetzung aus den drei Grundfarben (rot, grün und blau) Dreifarbweiß-OLED genannt. Sie nehmen aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten immer mehr an Bedeutung zu. Sowohl für vollfarbige OLED-Display, als auch für Hintergrundbeleuchtung bei LCD-Displays ist das Dreifarbweißlicht gut geeignet.

Um den optimalen Weißpunkt anzustreben wurde ein dritter grün-gelb emittierender Farbstoff im bereits optimierten Zweifarbweiß-Aufbau mit der Matrix MA15 eingebaut (siehe Abschnitt 6.1.3). Als Emittor für diesen Spektralbereich wurde hier das kommerziell erhältliche $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ eingesetzt. Mit diesem Material sind bereits hohe Effizienzen und lange

Lebensdauern in Bauelementen veröffentlicht worden [16, 142].

Voruntersuchungen mit dem OLED-Aufbau bestehend aus 30 nm HT1 für den Löchertransport, 20 nm TPBI dotiert mit 8 % Ir(ppy)₃ als Emitterschicht und 50 nm TPBI für den Elektronentransport haben Farbkoordinaten von CIE-x = 0,36 und CIE-y = 0,60 ergeben, welche mit den Farbkoordinaten von EO2, sowie EB3 im CIE-Diagramm aus Abbildung 6.18 dargestellt sind. Daraus wird deutlich, dass eine Vermischung der drei Farben zur weißen Emission führen kann. Aufgrund der niedrigen Intensität des roten Spektralanteils durch den Emitter EO2 kann dieses Dreifarbweiß die Bedingungen für einen möglichen Einsatz in der Displaytechnologie nicht erfüllen. Dennoch kann das zu erwartende Weißlicht für Raumbeleuchtungsanwendungen oder für OLED-Anzeigen gut geeignet sein.

6.2.1. Untersuchung der Aufbaustrukturen

Für die Herstellung einer Dreifarbweiß-OLED auf der Basis von EB3, Ir(ppy)₃ und EO2 wurden zwei Aufbaustrukturen untersucht. In der ersten Struktur wurden die Emitter in separaten Schichten eindotiert. Dafür wurde im optimierten Zweifarbweiß-Aufbau eine 10 nm dicke TCTA-Schicht, die mit 8 % Ir(ppy)₃ dotiert wurde, zwischen den dotierten HT1 und

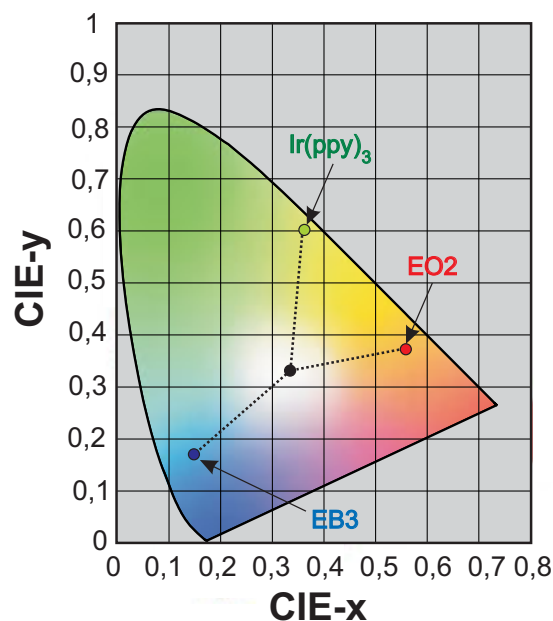


Abbildung 6.18.: Farbkoordinaten im CIE-Diagramm von EB3, Ir(ppy)₃ und EO2 zur Veranschaulichung der möglichen Emission im weißen Bereich.

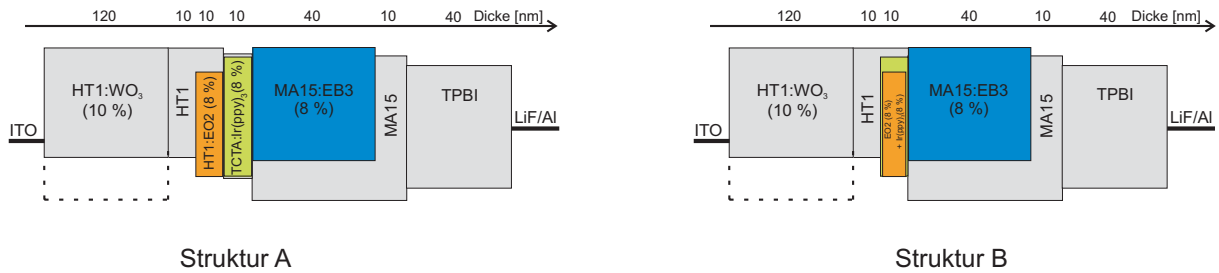


Abbildung 6.19.: Schichtenfolge der untersuchten Strukturen für die Herstellung einer Dreifarbweiß-OLED. Struktur A mit gestapelten Emitterschichten und Struktur B mit Dreifachverdampfung von HT1, EO2 und Ir(ppy)₃.

MA15 Schichten eingefügt. In der zweiten Struktur wurden die Farbstoffe EO2 und Ir(ppy)₃ in die Matrix HT1 jeweils mit einer Dotierkonzentration von 8 % durch eine Dreifachverdampfung aufgebracht. Die untersuchten Strukturen sind in Abbildung 6.19 schematisch dargestellt.

Zur Charakterisierung des emittierten Lichts der hergestellten Strukturen A und B wurden die Elektrolumineszenzspektren bei einer Stromdichte von 25 mA/cm² aufgenommen (Abbildung 6.20). Das EL-Spektrum der Struktur A zeigt im blauen und im grünen Bereich zwei Maxima. Ein Mitleuchten des orange-roten Emitters wird bei dieser Struktur nicht beobachtet. Dies lässt sich durch die Lage der Rekombinationszone im Aufbau und die kurze Exzitonabklingzeit des grünen Emitters begründen. Aus dem letzten Abschnitt wurde festgestellt, dass die Rekombinationszone im Zweifarbweiß-Aufbau an der HT1-MA15-Grenzfläche stattfindet. Aufgrund der löchertransportierenden Eigenschaft von TCTA wird keine starke Veränderung der Ladungsträgerverteilung in der Struktur A erwartet. Die Rekombinationszone dieser Struktur ist analog zum Zweifarbweiß-Aufbau an der TCTA-MA15-Grenzfläche lokalisiert. In der HT1:EO2-Schicht werden dennoch keine Exzitonen gebildet.

Anhand des EL-Spektrums ist ein Mitleuchten bei ca. 390 nm in der Struktur A klar zu erkennen. Dieses Mitleuchten ist der Matrix-TCTA zuzuordnen, was ein weiterer Hinweis für eine erhöhte Exzitonendichte an der TCTA-MA15-Grenzfläche darstellt. Der zweite Grund für das Fehlen des orange-roten Anteils liegt bei der geringen Abklingzeit von Ir(ppy)₃ (1,5 μs [155]), wodurch eine schnelle Rekombination der gebildeten Exzitonen erfolgt. Somit kann keine Diffusion der Exzitonen bis zur mit dem orange-roten Farbstoff dotierten HT1-Schicht stattfinden. Ein Eindringen der freien Elektronen bis zu dieser Schicht ist ebenso nicht denkbar. Das EL-Spektrum der Struktur B zeigt, dass die drei Emitter im Aufbau zum Leuchten kommen. Dabei dominiert die blaue Emission. Grünes und orange-rotes Licht sind mit klei-

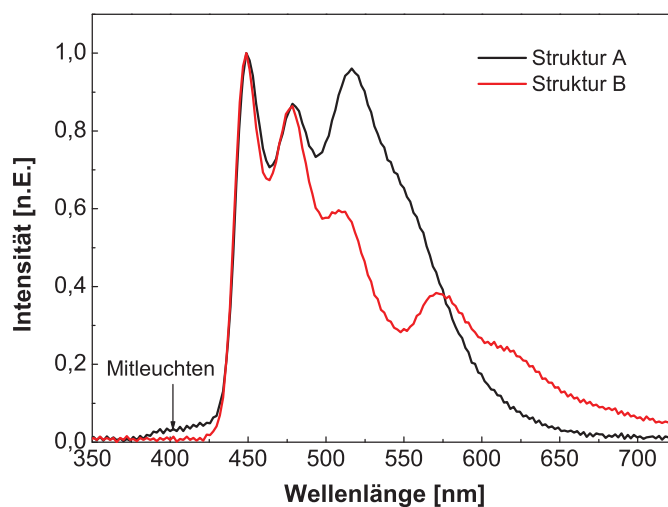


Abbildung 6.20.: EL-Spektren der in Abbildung 6.19 gezeigten Dreifarbwweiß-Strukturen.

neren Anteilen vertreten. Das Prinzip der dreifach dotierten Schicht (MA15 als Matrix und Ir(ppy)_3 , sowie EO2 als phosphoreszente Farbstoffe) ist mit der sogenannten Sensibilisierung vergleichbar. Dieser Begriff beschreibt den Exzitonenergie transfer von einem Farbstoffmolekül auf einen anderen, dabei werden ein Triplett- und ein Singulettmitter verwendet [49, 50]. Phosphoreszierende Moleküle können so einen großen Teil ihrer Energie an ein fluoreszierendes Molekül abgeben. Generell wird von Löschung oder Quenching gesprochen, wenn der angeregte Zustand seine Energie an einen nicht gewollten Zustand abgibt. Wird aber durch diese Energieübergabe ein Zustand erreicht, der angeregt werden soll, so spricht man von der Sensibilisierung dieses Zustands [19]. Dieser Effekt wird zwischen den phosphoreszenten Farbstoffen Ir(ppy)_3 und EO2 bei Struktur B beobachtet. Das Mitleuchten des grünen Emitters trotz der hohen Dotierkonzentration von EO2 im Aufbau lässt sich durch die Exzitonabklingzeiten beider Materialien erklären. Mit $80 \mu\text{s}$ ist die Abklingzeit vom orange-roten Emitter wesentlich länger als die von Ir(ppy)_3 ($1,5 \mu\text{s}$), wodurch alle EO2-Moleküle schnell angeregt werden. In diesem Fall können die auf dem grünen Emitter gebildeten Exzitonen nicht mehr relaxieren und müssen ihre Energie durch Rekombination verlieren. Daraus resultiert im EL-Spektrum von Struktur B das lokale Maximum bei 518 nm.

Die mit den Strukturen A und B erzielten Farbkoordinaten sind im CIE-Diagramm in Abbildung 6.21 dargestellt. Aufgrund der starken Intensität der grünen Emission in Struktur A liegen die Farbwerte mit $\text{CIE-x} = 0,25$ und $\text{CIE-y} = 0,40$ im grünen Bereich des CIE-Diagramms. Ein weiteres Maximum der Emission im orangen Bereich kann das Spektrum verbreitern und eine eventuelle Annäherung der weißen Zone erzeugen. Dies ist ausschließ-

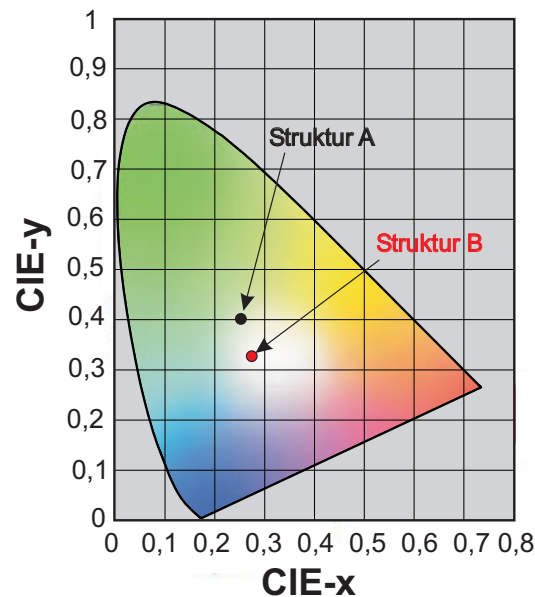


Abbildung 6.21.: Farbkoordinaten der Strukturen A und B im CIE-Diagramm.

lich durch eine gestapelte Bauform aus Struktur A und einer orange emittierenden OLED zu erzielen. Im Hinblick auf eine kostengünstige, einfache und schnelle Herstellung von organischen Leuchtdioden stellt Struktur B eine effizientere Bauform für die weiße Emission dar. Da alle Farbstoffe in diesem Aufbau zum Leuchten kommen können durch weitere Optimierungen der Dotierkonzentrationen vom grünen und vom orange-roten Farbstoff die Farbwerte des emittierten Lichts verbessert werden.

6.2.2. Optimierung der weißen Emission

Für die Optimierung der weißen Emission auf der Basis einer Dreifachdotierung von HT1 und der beiden phosphoreszenten Emitter $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, sowie EO2 wurde zunächst die Dotierkonzentration des grünen Farbstoffs eingestellt. Dazu wurden mit Hilfe der kombinatorischen Methode fünf verschiedene Dioden hergestellt. Der Aufbau bestand aus 120 nm p-dotierter HT1:WO_3 -Schicht für eine bessere Injektion der Löcher und eine Glättung der ITO-Oberfläche, 10 nm HT1 als Pufferschicht, 10 nm $\text{HT1:Ir}(\text{ppy})_3\text{:EO2}$ -Schicht mit einer konstanten Dotierung von 8 % des orange-roten Emitters und einer Variation von 6 bis 22 % in 4 % Schritten der Dotierkonzentration des grünen Farbstoffs, 40 nm MA15:EB3 -Schicht

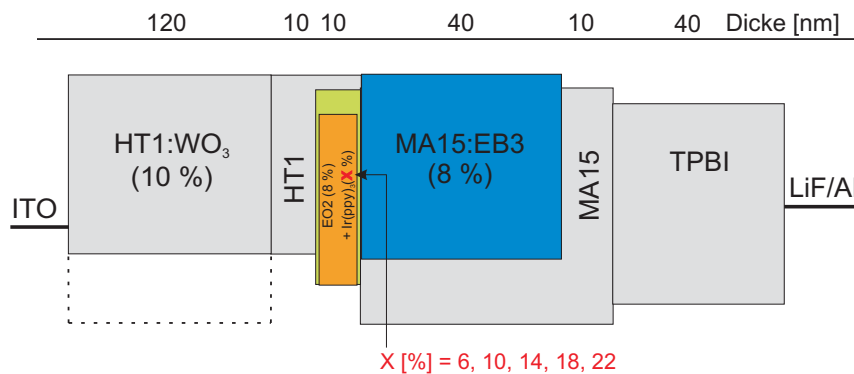


Abbildung 6.22.: Aufbau der hergestellten Dreifarbweiß-Dioden bei einer Variation der Dotierkonzentration von Ir(ppy)₃.

mit einer konstanten Dotierung von 8 %, 10 nm MA15 als Löcherblockerschicht und 40 nm TPBI für den Elektronentransport (Abbildung 6.22).

Die aufgenommenen EL-Spektren bei einer Stromdichte von 25 mA/cm² sind in Abbildung 6.23 a) zu sehen. Bei einer Erhöhung der Dotierkonzentration von Ir(ppy)₃ von 6 bis

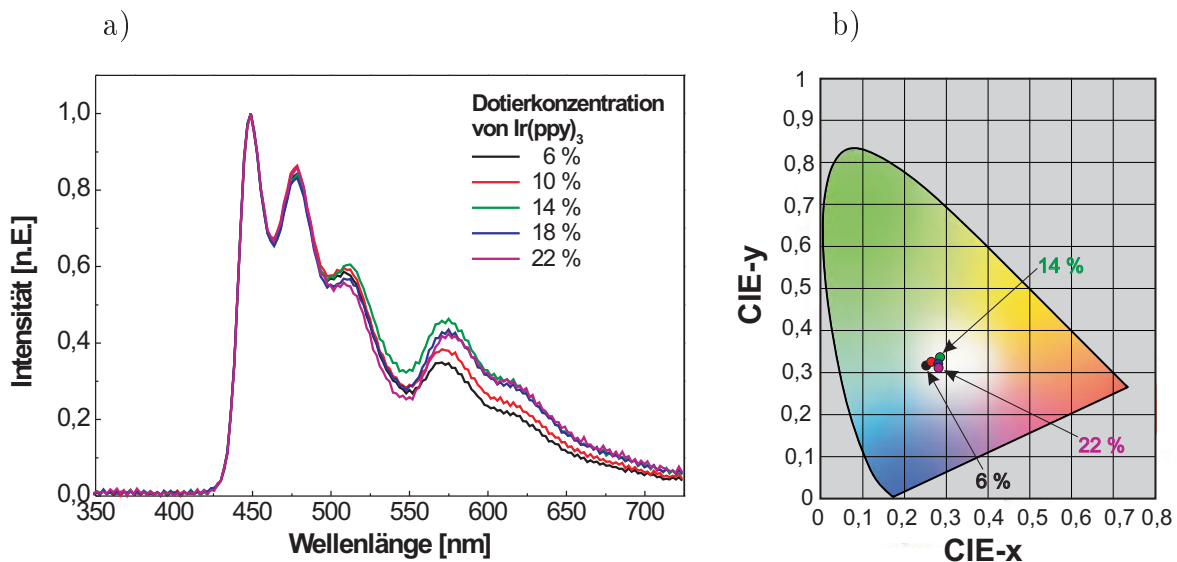


Abbildung 6.23.: a) EL-Spektren der Dreifarbweiß-Aufbauten nach Abbildung 6.22 bei einer Variation der Dotierkonzentration von Ir(ppy)₃. b) Farbkoordinaten der hergestellten Bauteile im CIE-Diagramm.

14 % nehmen die grünen und orange-roten Spektralanteile im Vergleich zum blauen Anteil an Intensität zu, weil mit zunehmender Dotierkonzentration von Ir(ppy)_3 mehr Exzitonen auf diesem Emitter gebildet werden, die dann einen großen Teil ihrer Energie an EO2 abgeben. Bei höheren Konzentrationen (18 % und 22 %) wird aufgrund zunehmender Konzentrationslöschung (engl.: concentration quenching [37,38]) eine Abnahme der grünen und orange-roten Spektralanteile beobachtet. Die berechneten Farbkoordinaten der hergestellten Dreifarbweiß-Leuchtdioden sind in Abbildung 6.23 b) gezeigt. Bei einer Dotierkonzentration von 14 % des Farbstoffs Ir(ppy)_3 wird eine maximale Annäherung der Farbkoordinaten zum optimalen Weißpunkt beobachtet. Bei noch größeren Dotierkonzentrationen wandern die Koordinaten dann zum blauen Bereich des CIE-Diagramms.

Zur detaillierten Analyse dieses Farbeffektes werden die CIE-Koordinaten über die Dotierkonzentration aufgetragen (Abbildung 6.24). Aufgrund der gleichen Intensität des grünen Spektralanteils bei den Bauteilen verlaufen die CIE-y-Koordinaten nahezu linear bei etwa 0,33. Von 6 bis 14 % Dotierung ergibt sich eine Annäherung der CIE-x-Koordinaten zum optimalen Wert 0,33. Dies resultiert aus der zunehmenden Intensität der orange-roten Emission. Ab 18 % Dotierung nimmt die Intensität wieder ab, was eine Verschlechterung des CIE-x-Wertes verursacht. Mit $\text{CIE-x} = 0,29$ und $\text{CIE-y} = 0,33$ liegen die Farbkoordinaten des Aufbaus mit 14 % Ir(ppy)_3 -Dotierung am nächsten zum optimalen Weißpunkt.

Eines der wichtigsten Kriterien für den Einsatz der weißen organischen Leuchtdioden in der Raumbeleuchtung ist die Lebensdauer im Betrieb. Die in dieser Untersuchung hergestellten Dreifarbweiß-Aufbauten wurden direkt aus dem Vakuum in die kontrollierte Umgebung einer Handschuhbox zur Verkapselung³ eingeschleust. Die Lebensdauer der Bauteile wurde dann unter atmosphärischen Bedingungen untersucht. Bei einer konstanten Stromdichte von etwa 10 mA/cm^2 und 1000 cd/m^2 Starthelligkeit wurde die Abnahme der Leuchtdichte der Dreifarbweiß-Dioden mit der Zeit aufgenommen (Abbildung 6.25). Mit zunehmender Dotierkonzentration bis 14 % wurde eine Verbesserung der Lebensdauer von 65 auf 80 Stunden festgestellt. Im Vergleich zum optimierten Zweifarbweiß-Aufbau wird eine Verdoppelung der Lebensdauer mit dem Einsatz vom grünen Emitter Ir(ppy)_3 (14 % Dotierung) erzielt. Der Grund hierfür ist die Entlastung von HT1 gegenüber Elektronen, denn mit 1,88 eV liegt das LUMO-Niveau von Ir(ppy)_3 tiefer als das von HT1 mit 1,35 eV und ist damit energetisch günstiger für die Elektronen. Bei den übrigen Dotierkonzentrationen von 18 bzw. 22 % wurde eine Abnahme der Lebensdauer beobachtet. Dabei erhöht sich die Wechselwirkung mehrerer Farbstoffmoleküle untereinander, wodurch das gegenseitige Löschen der gebildeten Exzitonen größer wird [37,38]. Basierend auf diesen Ergebnissen wird die Dotierkonzentration des grünen Emitters für die weiteren Untersuchungen auf 14 % konstant gehalten.

³Siehe Abschnitt 4.1.1.

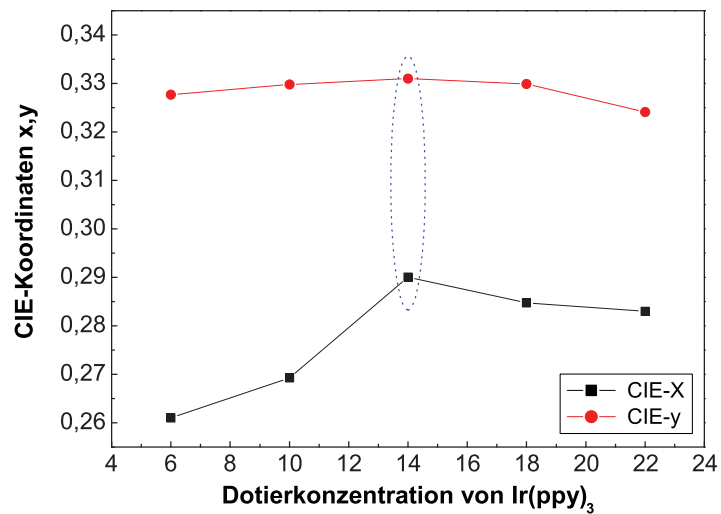


Abbildung 6.24.: Verlauf der CIE-Koordinaten über der Dotierkonzentration des grünen Emitters Ir(ppy)₃.

Um die Konzentrationslöschungseffekte zu minimieren und die Lebensdauer des Dreifarbweiß-Aufbaus zu verbessern wurde als nächstes die Dotierkonzentration des orange-roten Farbstoffs EO2 optimiert. Mit dem gleichen Schichtaufbau, der in Abbildung 6.22 dargestellt

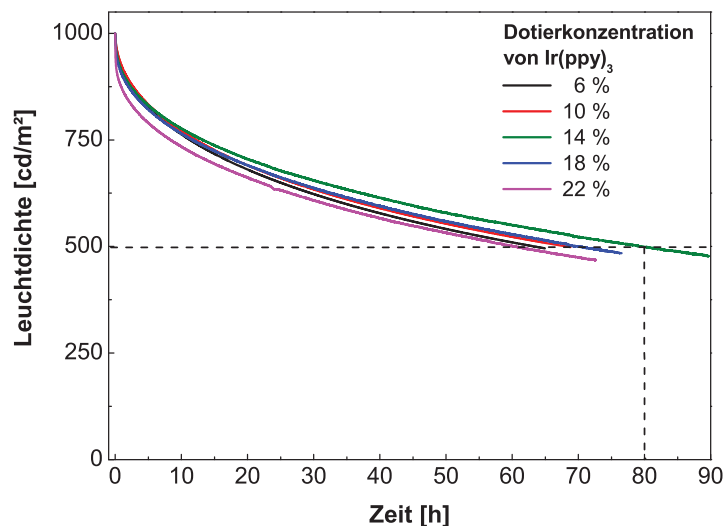


Abbildung 6.25.: Verlauf der Leuchtdichteabnahme der hergestellten Dreifarbweiß-Aufbauten nach Abbildung 6.22 bei einer Startleuchtdichte von 1000 cd/m².

wurde, wurden fünf unterschiedliche Dreifarbweiß-Dioden hergestellt. Dabei wurde die Dotierkonzentration des orange-roten Emitters EO2 von 2 bis 10 % in 2 % Schritten erhöht. Nach der Herstellung wurden die Dioden unter Schutzatmosphäre verkapselt.

Zuerst wurde das Emissionsverhalten der hergestellten Dioden untersucht. Dafür wurden die Elektrolumineszenzspektren bei einer Stromdichte von 25 mA/cm^2 aufgenommen (Abbildung 6.26 a)). Im EL-Spektrum des Aufbaus mit 2 % Dotierung ist der orange-rote Spektralanteil mit geringer Intensität vertreten. Dagegen zeigt dieser Aufbau einen größeren grünen Anteil im Vergleich zu den anderen Bauteilen. Dies lässt sich durch die Exzitonenverteilung in dieser Schicht erklären. Aufgrund der niedrigen Dotierkonzentration und der langen Abklingzeit des orange-roten Emitters ist die Relaxation der auf dem grünen Farbstoff gebildeten Exzitonen begrenzt. An den Spektren fällt weiterhin auf, dass die Intensität des orange-roten Spektralanteils ihr Maximum bei einer Dotierung von 4 % erreicht. Mit zunehmender Dotierkonzentration nehmen grüne und orange-rote Anteile relativ zum blauen Anteil an Intensität ab. Dies resultiert aus der Konzentrationslöschung der beiden Emitter EO2 bzw. Ir(ppy)_3 . Durch die Veränderung des Emissionsspektrums verändern sich auch die Farbkoordinaten (Abbildung 6.26 b)). Mit $\text{CIE-x} = 0,30$ und $\text{CIE-y} = 0,33$ liegen die Farbkoordinaten des Aufbaus mit 4 % Dotierkonzentration des orange-roten Emitters am nächsten

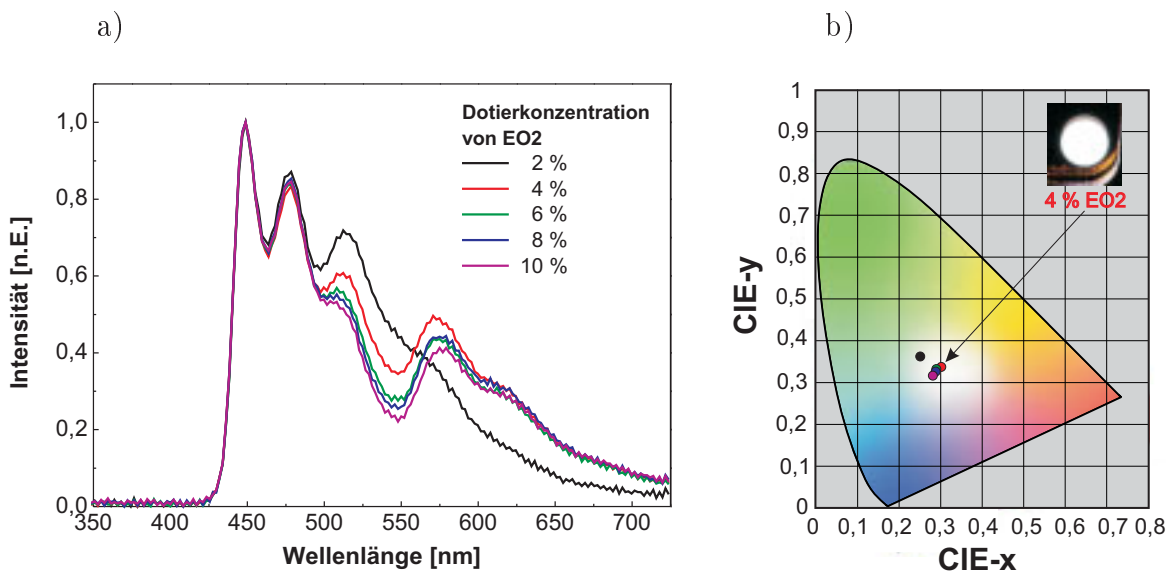


Abbildung 6.26.: a) EL-Spektren der Dreifarbweiß-Aufbauten bei einer Variation der Dotierkonzentration von EO2. b) Farbkoordinaten im CIE-Diagramm der hergestellten Bauteile und Foto der leuchtenden Diode mit 4 % Dotierkonzentration.

Tabelle 6.2.: Lebensdauer der Dreifarbweiß-Aufbauten bei einer Variation der Dotierkonzentration des orange-roten Emitters EO2.

EO2-Dotierung [%]	2	4	6	8	10
$t_{1/2}$ [h]	70	90	80	80	65

zum optimalen Weißpunkt. Für den Beobachter hinterlässt diese Leuchtdiode einen weißen Farbeindruck. Ein Foto dieser Diode ist in Abbildung 6.26 b) gezeigt. Mit zunehmender Dotierung verschieben sich die CIE-Koordinaten zum blauen Bereich. Aufgrund des niedrigen Leuchtens des orange-roten Farbstoffs bei einer Dotierung von 2% und des stark ausgeprägten grünen Spektralanteils liegen die Farbkoordinaten bei dieser Dotierung im grünen Bereich des CIE-Diagramms.

Im nächsten Schritt wurde überprüft, ob die Optimierung der Dotierkonzentration des orange-roten Emitters EO2 auch einen positiven Einfluss auf die Lebensdauer des Dreifarbweiß-Aufbaus hat. Dafür wurden die Abnahmen der Leuchtdichten der hergestellten WOLEDs mit der Zeit bei einer konstanten Stromdichte von 10 mA/cm^2 und einer Starthelligkeit von 1000 cd/m^2 gemessen. Die erzielten Lebensdauern sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Die beste Lebensdauer von 90 Stunden wird mit einer Dotierkonzentration von 4% des orange-roten Emitters erzielt. Mit zunehmender Dotierung wird eine Abnahme der Lebensdauer der Bauteile beobachtet. Somit werden durch die Optimierung der Dotierkonzentration von EO2 unter die Minimierung der Löschungseffekte die Farbkoordinaten, sowie die Lebensdauer des Dreifarbweiß-Aufbaus verbessert.

Die Abnahme der Leuchtdichte mit der Zeit bei zwei Starthelligkeiten (1000 und 300 cd/m^2) des optimierten Aufbaus mit 4% EO2 und 14% Ir(ppy)₃ sind in Abbildung 6.27 a) dargestellt. Bei 300 cd/m^2 Startleuchtdichte degradiert die Diode in etwa 800 Stunden. Dabei lag die konstante Stromdichte bei 2 mA/cm^2 . Zur Untersuchung der spektralen Veränderung des emittierten Lichts wurden die Elektrolumineszenzspektren vor und nach Degradation der Diode auf die Hälfte der anfänglichen Leuchtdichte (1000 cd/m^2) aufgenommen. Wie in Abbildung 6.27 b) zu sehen ist, wurde keine Veränderung des Spektrums festgestellt. Somit bleibt der Farbeindruck des optimierten Aufbaus im Betrieb und während der Degradationszeit gleich. Eine große Variation des Spektrums mit der Zeit ist bei den anderen untersuchten Devices nicht zu erkennen. Diese Eigenschaft ist eine der wichtigsten Kriterien, die die organische Leuchtdiode beim Einsatz als Beleuchtungsquelle erfüllen muss.

Zur Untersuchung der Farbemission bei unterschiedlichen Leuchtdichten des optimierten

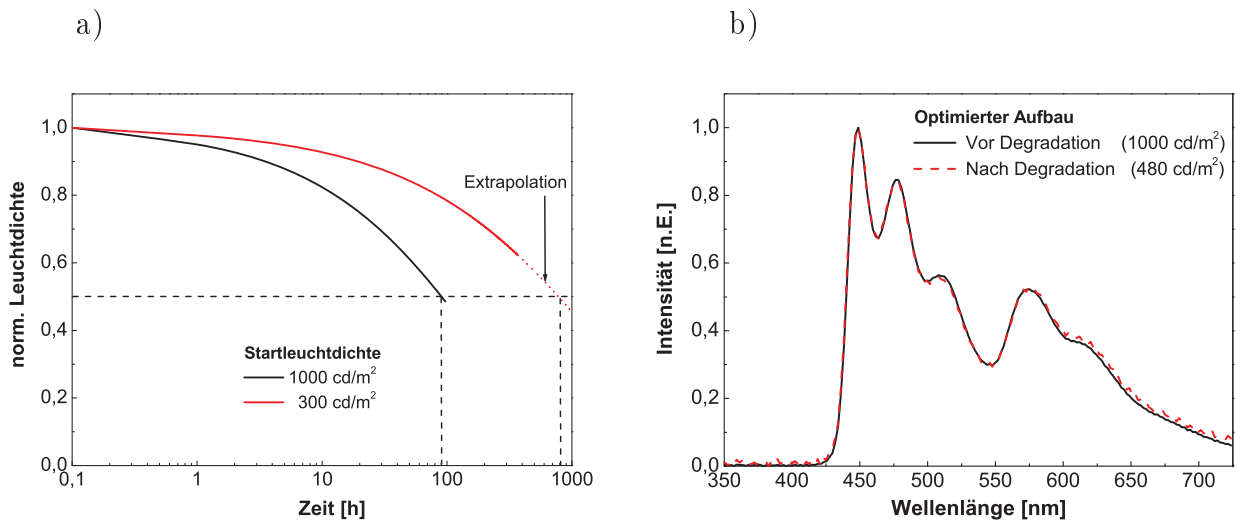


Abbildung 6.27.: a) Normierter Verlauf der Lebensdauer des optimierten Dreifarbweiß-Aufbaus bei zwei Startleuchtdichten. b) Spektrale Veränderung des optimierten Aufbaus vor und nach der Degradation.

Dreifarbweiß-Aufbaus wurden die Elektrolumineszenzspektren bei drei Stromdichten aufgenommen. In Abbildung 6.28 sind diese Spektren, normiert auf die maximale Intensität, dargestellt. Es wird keine große Veränderung des Spektrums bei den untersuchten Leuchtdichten beobachtet. Die erzielten Farbkoordinaten befinden sich bei diesen Leuchtdichten

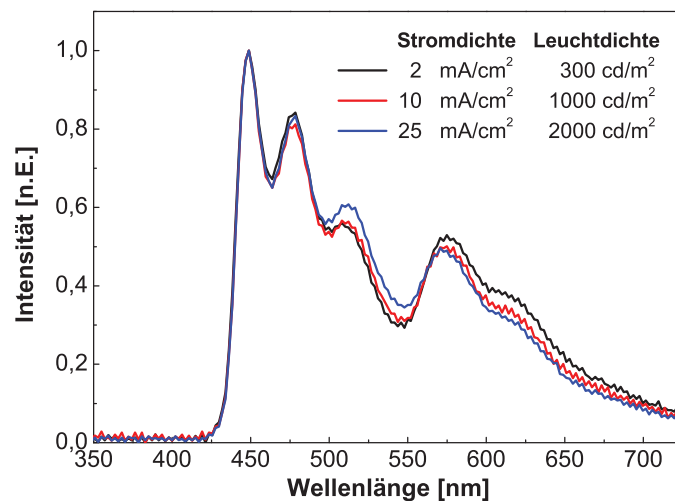


Abbildung 6.28.: Elektrolumineszenzspektrum bei verschiedenen Stromdichten bzw. Leuchtdichten des optimierten Dreifarbweiß-Aufbaus.

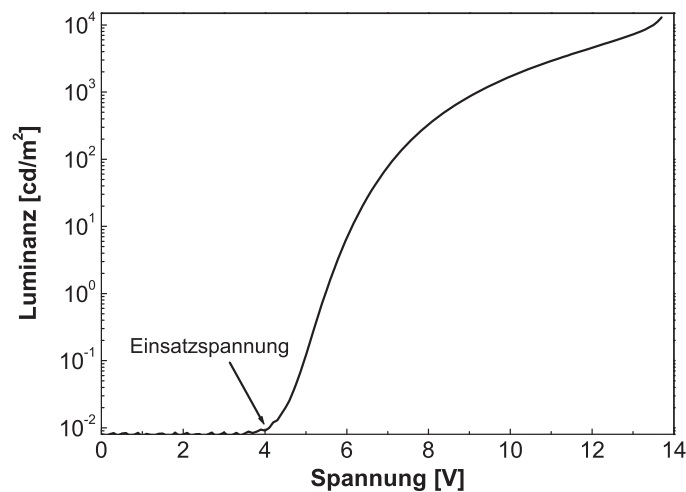


Abbildung 6.29.: Leuchtdichte-Spannungsverlauf des optimierten Dreifarbweiß-Aufbaus.

im weißen Bereich des CIE-Diagramms. Für den Beobachter wird keine Veränderung des emittierten Lichts wahrgenommen. Somit garantiert dieser optimierte Aufbau eine stabile weiße Emission auch bei unterschiedlichen Betriebsleuchtdichten.

Der Leuchtdichte-Spannungsverlauf der optimierten Dreifarbweiß-Leuchtdiode ist in Abbildung 6.29 gezeigt. Die Einsatzspannung liegt bei etwa 4 V. Diese leicht erhöhte Spannung resultiert aus den niedrigen Ladungsträgerbeweglichkeiten und der 40 nm dicken MA15-EB3-Schicht [115]. Das Bauteil erreichte eine maximale Leuchtdichte von etwa 13000 cd/m², was einer Verbesserung um Faktor 2 im Vergleich zum Zweifarbweiß-Aufbau entspricht. Die Gründe hierfür sind der Einsatz des effizienten phosphoreszenten grünen Emitters Ir(ppy)₃ und das stärkere Mitleuchten des orange-roten Farbstoffs EO2. Dadurch haben sich ebenfalls die Effizienzen des Aufbaus verbessert (Abbildung 6.30). Bei einer Leuchtdichte von 300 cd/m² liegen die Effizienzen bei 15 cd/A und 6 lm/W. Die externe Quanteneffizienz beträgt 7%.

Durch die bisherigen Optimierungsarbeiten an der Aufbaustruktur und an den Dotierkonzentrationen konnte eine weiße Emission auf der Basis der Carben-Emitter EB3 und EO2 und des kommerziell erhältlichen Farbstoffs Ir(ppy)₃ erzielt werden. Mit CIE-x = 0,30 und CIE-y = 0,33 nähern sich die Farbkoordinaten im großen Umfang dem optimalen Weißpunkt. Die Effizienzen des optimierten Aufbaus sind durch die dicke blaue Emitterschicht beeinträchtigt. Die Lebensdauer der WOLED lag bei einer Startleuchtdichte von 1000 cd/m² bei 90 Stunden. Dabei wurde keine Veränderung des Emissionsspektrums festgestellt. Der Grund hierfür wird im nächsten Abschnitt untersucht.

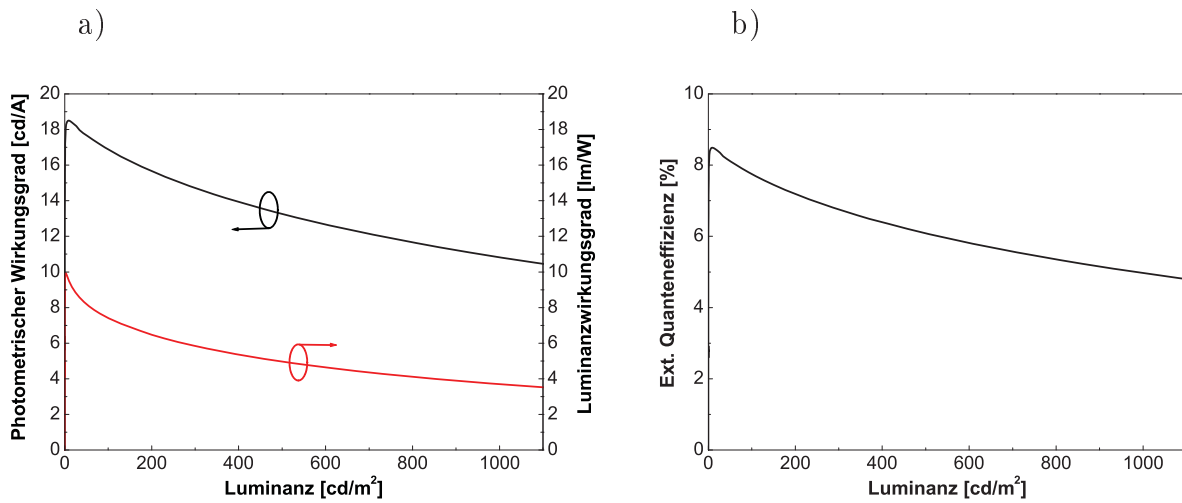


Abbildung 6.30.: a) Photometrischer Wirkungsgrad und Luminanzwirkungsgrad und b) externe Quanteneffizienz des optimierten Dreifarbweiß-Aufbaus.

6.2.3. Untersuchung des Degradationsmechanismus

Um die gleich schnelle Degradation der drei Spektralanteile in der optimierten weißen Leuchtdiode und damit den Degradationsmechanismus im Aufbau besser zu verstehen, wurde zuerst untersucht, ob die Emitter Ir(ppy)_3 und EO2 durch Diffusion der auf EB3 gebildeten Exzitonen oder durch den direkten Ladungsträgereinfang emittieren. Hierfür wurden die ersten 20 nm des Systems MA15:EB3 an der HT1-MA15-Grenzfläche durch das System MA15:HT1 ausgetauscht (Abbildung 6.31). Das Triplettenergieniveau von HT1 wurde durch PL-Untersuchungen zu 390 nm bestimmt und lag höher im Vergleich zu EB3 (449 nm). Somit

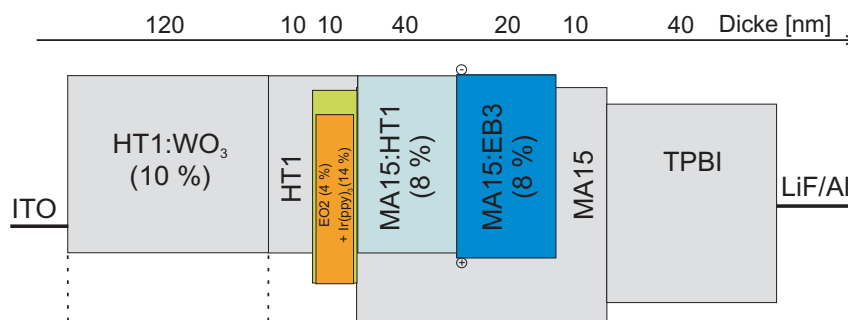


Abbildung 6.31.: Aufbau der Teststruktur mit HT1 als Exzitonenblocker.

spielt HT1 in dieser Teststruktur für die auf dem blauen Farbstoff gebildeten Exzitonen die Rolle eines Blockers. Darüber hinaus besitzt HT1 den Vorteil, dass seine Energieniveaus mit denen von EB3 vergleichbar sind und die Löcherbeweglichkeiten sich nur geringfügig unterscheiden [115]. Diese Substitution sollte sich somit kaum auf die Ladungsträgerverteilung im Aufbau auswirken.

Die Elektrolumineszenzspektren der Teststruktur sind in Abbildung 6.32 für vier verschiedenen Stromdichten zu sehen. Diese zeigen dominierende grüne und orange-rote Spektralan-teile, während die blaue Emission nur mit geringem Anteil vertreten ist. Mit zunehmender Stromdichte nimmt der blaue Anteil an Intensität im Vergleich zur grünen bzw. orange-roten Emissionen ab. Dies bestätigt die bisherigen Erkenntnisse, dass die Rekombinationszone sich an der HT1-MA15-Grenzfläche befindet. Durch das Ersetzen von EB3 durch HT1 als Dotant in 20 nm der blauen dotierten Schicht kann eine Exzitonendiffusion von EB3-Molekülen auf Ir(ppy)₃- bzw. EO2-Molekülen ausgeschlossen werden. Die dominierte grün-orange Emission kann zweiseitig erklärt werden. Zum Einen können freie Elektronen über das energetisch günstigere LUMO-Niveau der Matrix MA15 transportiert werden. Zum Anderen können die auf dem HT1 gebildeten Exzitonen in der dotierten MA15-Schicht ihre Energien an die grüne und orange-rote Farbstoffmoleküle abgeben.

Die Untersuchungen der Ladungsträgerbeweglichkeiten von MA15 zeigten sehr niedrige Werte für beide Ladungsträgerarten [115]. Um zu überprüfen, ob der Transport der freien Elektronen durch die 50 nm dicke MA15-Schicht gewährleistet werden kann, wurde eine weitere

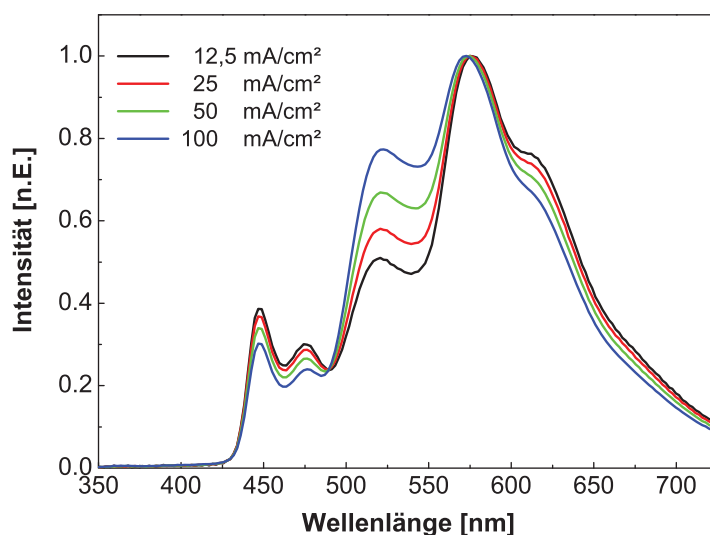


Abbildung 6.32.: Elektrolumineszenzspektren der Teststruktur aus Abbildung 6.31.

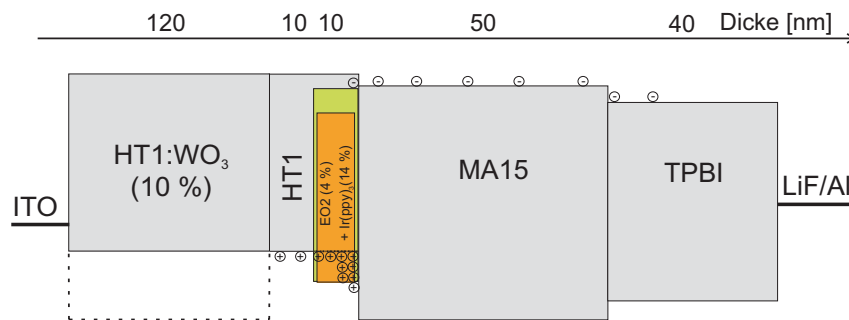


Abbildung 6.33.: Aufbau der Teststruktur zur Untersuchung des Elektronentransports durch die Matrix MA15.

Teststruktur hergestellt. Dabei wurde die 40 nm dotierte blaue Schicht durch eine reine MA15-Schicht ersetzt (Abbildung 6.33). Aufgrund des tiefen HOMO-Niveaus von MA15 (6,45 eV) und des fehlenden Dotanden in dieser Schicht, werden die Löcher an der HT1-MA15-Grenzfläche geblockt. Damit können keine Exzitonen auf den MA15-Molekülen gebildet werden.

In Abbildung 6.34 sind die normierten Elektrolumineszenzspektren der Teststruktur bei vier verschiedenen Stromdichten dargestellt, bei der eine Emission des grünen und des orange-

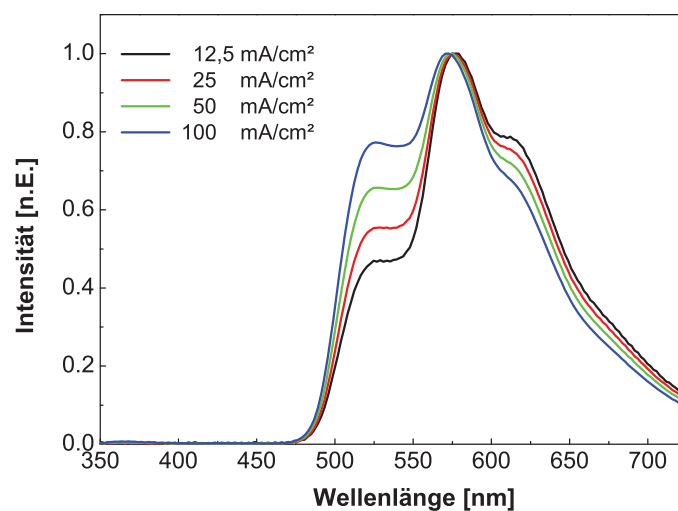


Abbildung 6.34.: Elektrolumineszenzspektren der Teststruktur (Abbildung 6.33) zur Untersuchung des Elektronentransports durch die Matrix MA15.

roten Emitters festgestellt wird. Mit zunehmender Stromdichte nimmt der grüne Spektralanteil an Intensität zu. Dies spricht für eine hohe Exzitonendichte und damit einer großen Anzahl an freien Elektronen, die die 50 nm dicke MA15-Schicht durchqueren können. Damit ist ein Transport der Elektronen durch diese Schicht nachgewiesen.

Stabilität gegenüber Ladungsträgern

Handelt es sich bei dem Degradationsvorgang des optimierten Dreifarbwweiß-Aufbaus um einen strombetriebenen Mechanismus, so kann dies durch gezielte Experimente nachgewiesen werden. Mit Hilfe von hole-only- und electron-only-Aufbauten kann die Stabilität der WOLED gegenüber Löchern und Elektronen untersucht werden. Hierfür wurden gemäß Abbildung 6.35 zwischen zwei 100 nm dicke p- bzw. n-dotierte Schichten die einzelnen

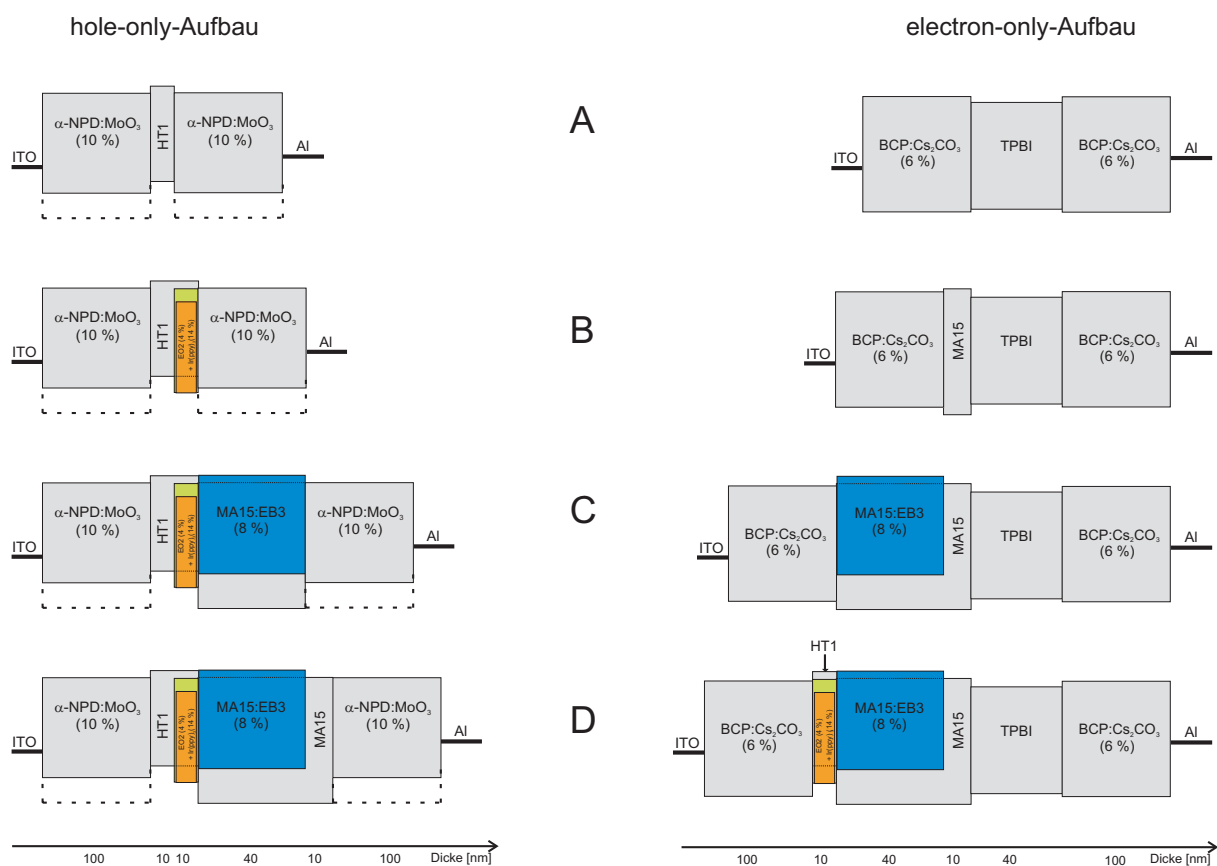


Abbildung 6.35.: Hole-only- und electron-only-Aufbauten zur Untersuchung der Stabilität der organischen Schichten im Dreifarbwweiß-Aufbau gegenüber Löchern und Elektronen.

organischen Schichten des Dreifarbweiß-Aufbaus sukzessiv eingefügt. Bei einer konstanten Stromdichte wurde der Spannungsanstieg der Aufbauten über die Zeit aufgenommen. Um einen stabilen Betrieb zu erzielen, wurden die hole-only-Aufbauten bei einer Stromdichte von $12,5 \text{ mA/cm}^2$ gemessen. Aufgrund der sehr hohen Spannungen bei höheren Stromdichten, folgte nach wenigen Minuten ein Ausfall der Messungen der Aufbauten C und D. Die electron-only-Bauteile wurden bei 100 mA/cm^2 gemessen.

Der Spannungsverlauf der hergestellten Aufbauten ist in Abbildung 6.36 dargestellt. Aufgrund der niedrigeren Stromdichte wurde der Spannungsanstieg der hole-only-Aufbauten für 100 Stunden aufgenommen. Die electron-only-Bauteile wurden 50 Stunden lang gemessen. Die Aufbauten A und B zeigen einen leichten Anstieg der Spannung über die Messzeit. So kann man bei einer Belastung von HT1, EO2, sowie Ir(ppy)_3 mit Löchern bzw bei einer Belastung von TPBI und MA15 mit Elektronen von einer vorgegebenen Stabilität der Schichten ausgehen. Bei den Aufbauten C und D wird ein höherer Spannungsanstieg festgestellt. Dieser kann entweder auf die Entstehung von Ladungsträgerfallen im Material oder auf die Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit nach Zersetzung der Moleküle zurückgeführt werden. In einer weiteren Untersuchung aus [115] wurde nachgewiesen, dass bei einem electron-only-Aufbau mit einer EB3-Schicht die Spannung auffällig ansteigt. Somit ist von einer Instabilität des Farbstoffs bei Belastung mit Elektronen auszugehen.

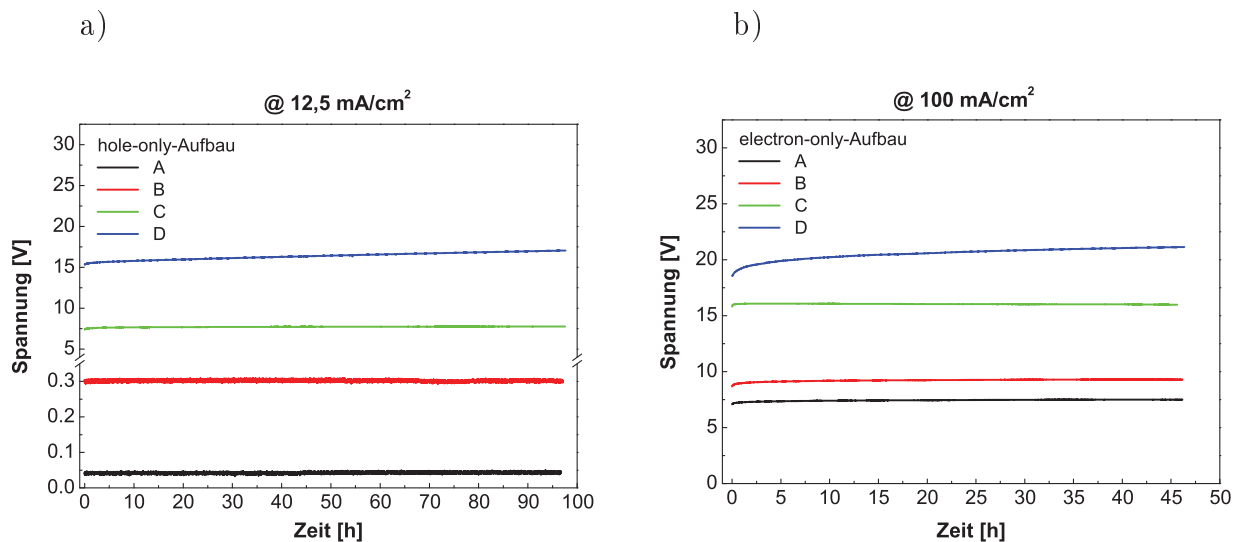


Abbildung 6.36.: Verlauf der Spannung über die Zeit der Bauteile aus Abbildung 6.35. Die konstante Stromdichte beträgt bei den a) hole-only-Aufbauten $12,5 \text{ mA/cm}^2$ und b) electron-only-Aufbauten 100 mA/cm^2 .

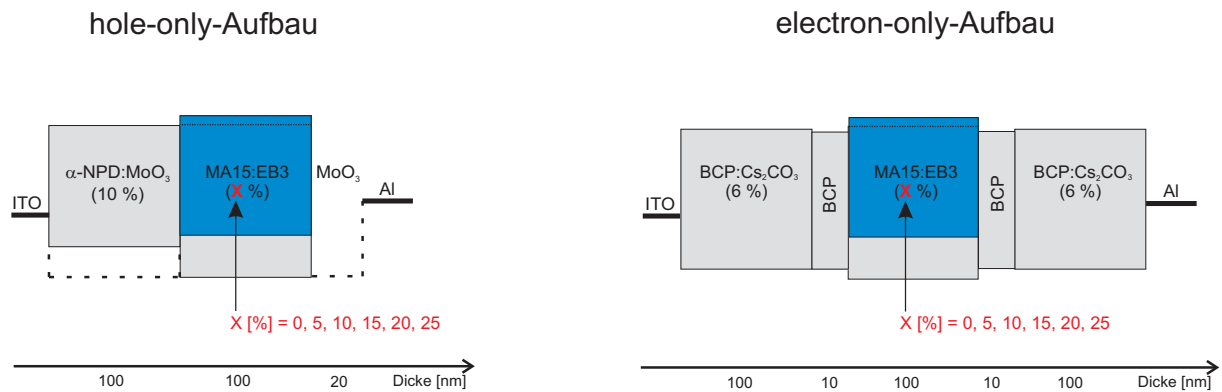


Abbildung 6.37.: Hole-only- und electron-only-Aufbauten zur Untersuchung der Stabilität der MA15:EB3-Schicht bei verschiedenen Dotierkonzentrationen gegenüber der Belastung mit Löchern und Elektronen.

Um die Stabilität der dotierten MA15:EB3-Schicht nach Belastung mit Löchern bzw. Elektronen zu beurteilen, wurde der blaue Carben-Emitter mit verschiedenen Konzentrationen in der Matrix MA15 dotiert und anschließend in hole-only- bzw. electron-only-Aufbauten untersucht. Die Dotierkonzentration wurde von 0 bis 25 % in 5 % Schritten variiert. Dabei wurde die Dicke der dotierten Schicht auf 100 nm konstant gehalten. Als Injektionsschicht wurde bei den hole-only-Aufbauten 100 nm α -NPD dotiert mit 10 % MoO₃ verwendet. Um die Injektion von Elektronen zu unterbinden, wurde vor der 100 nm Al-Kathode eine 20 nm MoO₃-Schicht aufgetragen. Bei den electron-only-Aufbauten wurde eine 100 nm dicke BCP-Schicht dotiert mit 6 % Cs₂CO₃ an den Elektroden eingesetzt, um eine gute Injektion der Elektronen, sowie das Blocken der Löcher zu gewährleisten. Eine undotierte BCP-Schicht schützt vor einer möglichen Diffusion der Cs-Moleküle in die zu untersuchende Schicht. Die verwendeten hole-only- und electron-only-Aufbauten sind in Abbildung 6.37 schematisch dargestellt.

In Abbildung 6.38 sind die zeitlichen Verläufe der Spannungsanstiege der hole-only- und electron-only-Bauteile abgebildet. Die Messungen erfolgten bei einer konstanten Stromdichte von 100 mA/cm². Aufgrund des energetisch tief liegenden HOMO-Niveaus der Matrix und der niedrigen Löchernbeweglichkeit der mit maximal 5 % dotierten MA15-Schicht war eine Injektion von Löchern und eine Messung des Spannungsanstiegs nicht möglich. Die hole-only-Aufbauten mit diesen Schichten (0 % bzw. 5 %) zeigen bei der eingestellten Stromdichte hohe Spannungen, die einen stabilen Betrieb verhindern. Die Bauteile mit höheren Dotierkonzentration zeigen keinen Anstieg der Spannung über die Messzeit. Damit ist von einer

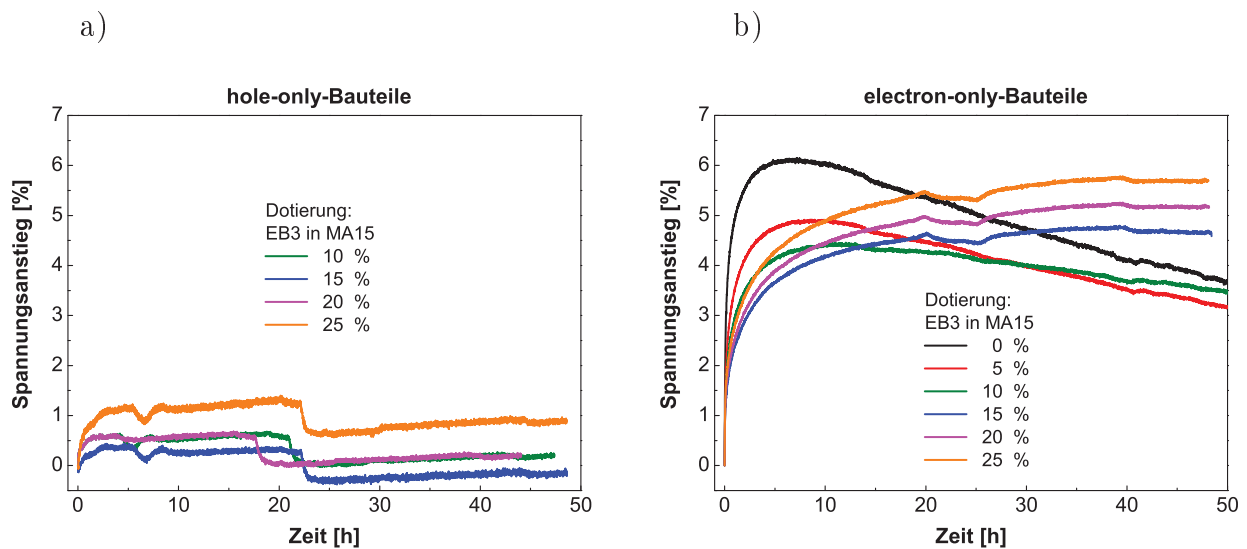


Abbildung 6.38.: Spannungsverlauf über die Zeit der in Abbildung 6.37 gezeigten Aufbauten bei 100 mA/cm^2 konstanter Stromdichte.

absolut stabilen MA15:EB3-Schicht bei einer Belastung mit Löchern auszugehen. Anhand der erzielten Ergebnisse mit den electron-only-Aufbauten mit einer Dotierkonzentration von 0 bis 10 % sind zwei Bereiche zu unterscheiden. Innerhalb der ersten sechs Stunden steigt die Spannung bei 0 % bis zu 6 % Dotierung über den anfänglichen Wert an. Bei 5 und 10 % Dotierung ist dieser Anstieg niedriger. Mit zunehmender Messzeit wird eine Abnahme der Spannung beobachtet. Diese Abnahme lässt sich mit einer Diffusion der Cs-Moleküle in die undotierte BCP- und in die MA15:EB3-Schicht erklären. Ab einer Dotierkonzentration von 15 % zeigen die electron-only-Bauteile einen kontinuierlichen Anstieg der Spannung über die Zeit. Dieser Anstieg nimmt mit zunehmender Dotierung zu, bleibt jedoch unter 6 % des anfänglichen Werts. Dies resultiert aus der Instabilität des blauen Carben-Emitters gegenüber der Belastung mit Elektronen [115]. Bei der eingestellten Stromdichte (100 mA/cm^2) ist der beobachtete Spannungsanstieg der untersuchten electron-only-Aufbauten niedrig. Die MA15:EB3-Schicht kann somit als relativ stabil nach Belastung mit Elektronen eingeordnet werden.

Stabilität des MA15:EB3-Systems gegenüber optischer Anregung

Für die Entstehung von Licht muss auf dem Emitter ein Exziton gebildet werden, welches dann strahlend zerfällt. Um eine lange Lebensdauer zu erreichen, muss somit der Farbstoff eine gute Stabilität im exzitonischen Zustand aufweisen. Mit Hilfe von Photolumineszenz-

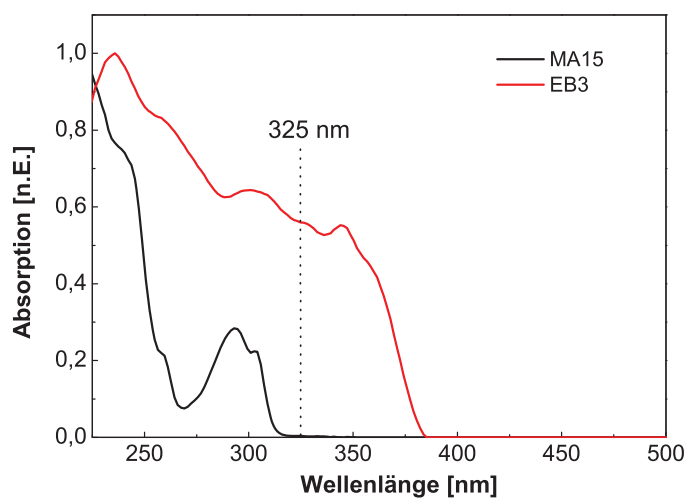


Abbildung 6.39.: Spektrale Absorptionsverläufe der Matrix MA15 und des blauen Carben-Emitters EB3.

Experimenten lassen sich wesentliche Aussagen zur Stabilität eines Emitters im angeregten Zustand ableiten. In einer dotierten Schicht kann durch die Wahl der optischen Wellenlänge eine Anregung der Farbstoffmoleküle gewährleistet werden. Dazu muss die Anregungswellenlänge außerhalb des Absorptionsbereiches der Matrix liegen.

In Abbildung 6.39 sind die normierten spektralen Absorptionsverläufe der reinen MA15- und EB3-Schicht abgebildet. Sie wurden an 80 nm dicken Schichten auf Siliziumsubstrate spektroskopisch bestimmt⁴. Die Absorption von MA15 hört bei einer Wellenlänge von 310 nm auf, während EB3 bis 380 nm absorbieren kann. Damit können durch eine Laserwellenlänge im Bereich 310 nm bis 380 nm nur die Farbstoffmoleküle angeregt werden. Basierend auf diesen Ergebnissen wird der Farbstoff mit 8 % in der Matrix dotiert und mit einem Helium-Cadmium-Laser der Wellenlänge 325 nm bestrahlt. Die optische Anregung erfolgte unter Vakuumbedingungen bei einer Leistungsdichte von 120 mW/cm². Zum Vergleich wird mit der gleichen Dotierkonzentration der kommerziell erhältliche Emitter Ir(MDQ)₂(acac) in der Matrix MA15 dotiert und unter der gleichen Bedingungen untersucht.

Bei einer kontinuierlichen Bestrahlung wurden die Photolumineszenzspektren der dotierten Schichten in konstanten Zeitintervallen aufgenommen. Die PL-Spektren zeigen bei beiden dotierten Schichten eine Abnahme der Intensität von etwa 30 % nach 30 minutiger Bestrahlung (Abbildung 6.40).

Mit dem Emitter Ir(MDQ)₂(acac) sind bereits Lebensdauern im Bereich mehrerer Tausend

⁴Diese Untersuchung wurde von einem Projektpartner durchgeführt.

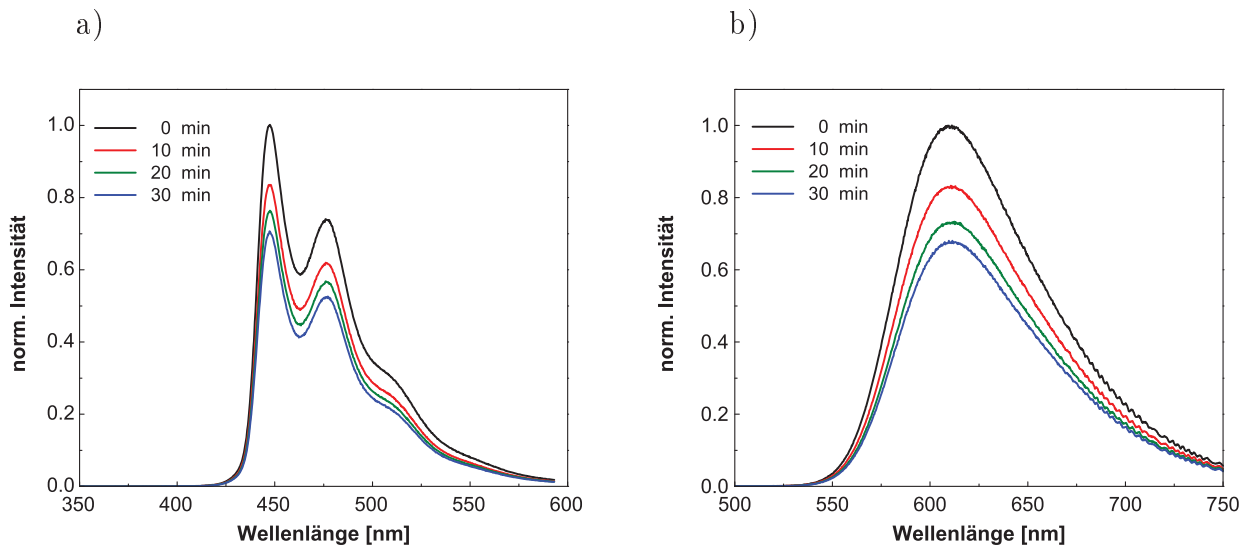


Abbildung 6.40.: Abnahme der PL-Spektren-Intensität einer a) MA15:EB3- und b) MA15:Ir(MDQ)₂(acac)-Schicht.

Stunden veröffentlicht worden [131], somit ist dieser Farbstoff zu den stabilen organischen phosphoreszenten Emittern zuzuordnen. Die erzielten Ergebnisse aus der Bestrahlung mit dem UV-Laser der dotierten MA15:Ir(MDQ)₂(acac)- bzw. MA15:EB3-Schicht zeigen, dass beide Emitter ähnliche Stabilität im exzitonischen Zustand aufweisen.

Kombinierte Belastung: Exzitonen und Ladungsträger

Die Instabilität der MA15:EB3-Schicht kann durch die Belastung mit Ladungsträgern der sich im exzitonischen Zustand befindenden Farbstoffmoleküle verursacht werden. Durch eine optische Anregung des Emitters in hole-only- und electron-only-Aufbauten kann die kombinierte Belastung (mit Exzitonen und Ladungsträgern) untersucht werden. Als optische Quelle wurde hierfür eine UV-Lampe ($\lambda = 355 \text{ nm}$, Leistungsdichte $P = 40 \text{ mW/cm}^2$) verwendet.

Zuerst wurde die Stabilität der Injektionsschichten der hole-only- und electron-only-Aufbauten (Abbildung 6.41 a)) bei Bestrahlung untersucht. Bei einer Stromdichte von 100 mA/cm^2 wurde der Spannungsverlauf 4 Stunden lang aufgenommen. Um den Einfluss der UV-Bestrahlung auf die Bauteile besser analysieren zu können, wurde die UV-Lampe erst nach 2 Stunden Messzeit angeschaltet. Der zeitliche Verlauf der Spannung beider Teststrukturen ist in Abbildung 6.41 b) abgebildet. Nach dem Anschalten der UV-Lampe wird eine sofortige Abnahme der Spannung beobachtet. Diese Abnahme ist durch den exzitonischen Zustand der im Diodenaufbau vorhandenen Moleküle bedingt. Während der Messzeit wurde kein großer

Anstieg der Spannung bei beiden Aufbauten beobachtet. Die verwendeten p- und n-dotierten Injektionsschichten zeigen also eine gute Stabilität gegenüber Ladungsträgern⁵, sowie UV-Bestrahlung und Ladungsträgern.

Im nächsten Schritt, wurde die Stabilität der dotierten MA15:EB3-Schicht gegenüber der kombinierten Belastung mit Exzitonen und Ladungsträgern erforscht. Dafür wurde die Spannung von hole-only- und elektron-only-Aufbauten einer mit 15 % EB3 dotierten MA15-Schicht bei einer konstanten Stromdichte von 100 mA/cm^2 über die Zeit aufgenommen. Nach zwei stündiger Belastung mit Löchern bzw. Elektronen wurde die UV-Lampe angeschaltet, um den blauen Emitter EB3 optisch anzuregen und folglich den Farbstoff zusätzlich mit Exzitonen zu belasten. Während die Spannung beim electron-only-Aufbau nach zwei Stunden UV-Bestrahlung um 1,8 V angestiegen ist, zeigt der hole-only-Aufbau einen größeren Spannungsanstieg von 3,5 V. Die erzielten Spannungsverläufe dieser Untersuchung, sowie die normierten Anstiege sind in Abbildung 6.42 dargestellt. Beide Aufbauten zeigen eine Instabilität nach einer kombinierten Belastung mit Exzitonen und Ladungsträgern. Der Spannungsanstieg von

⁵Siehe Abschnitt 4.3.2.

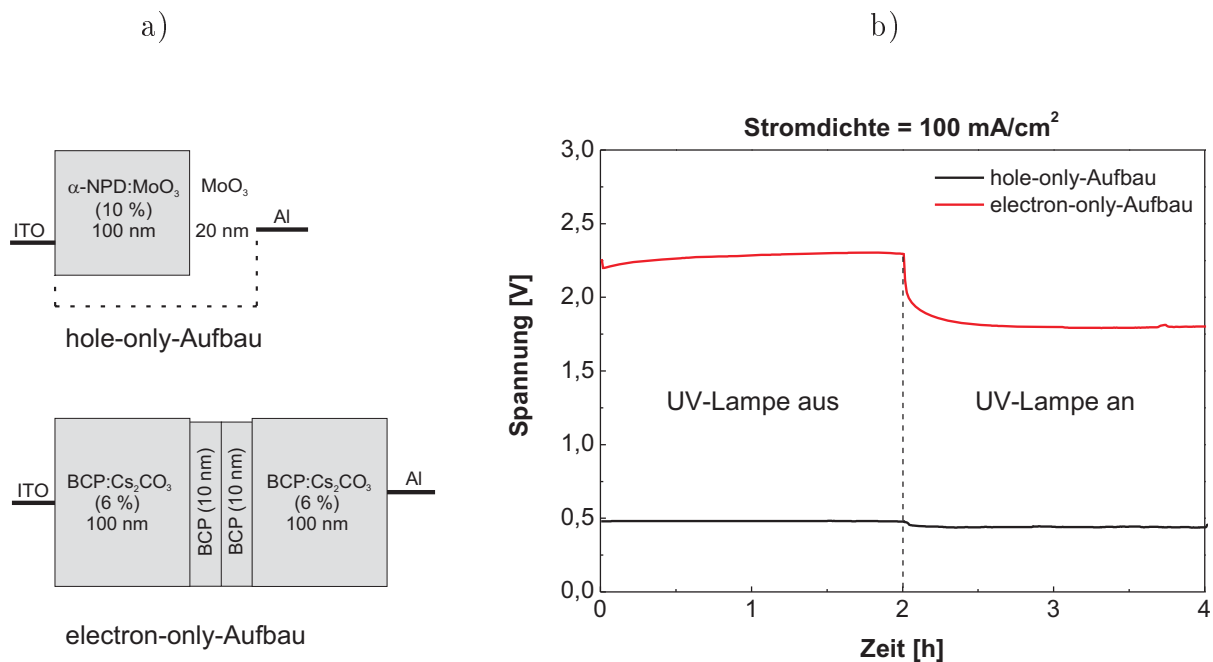


Abbildung 6.41.: Stabilitätsuntersuchung der p- und n-dotierten Schichten gegenüber Ladungsträger bzw. UV-Strahlung und Ladungsträger. a) Aufbau der Teststrukturen und b) zeitlicher Verlauf der Spannung.

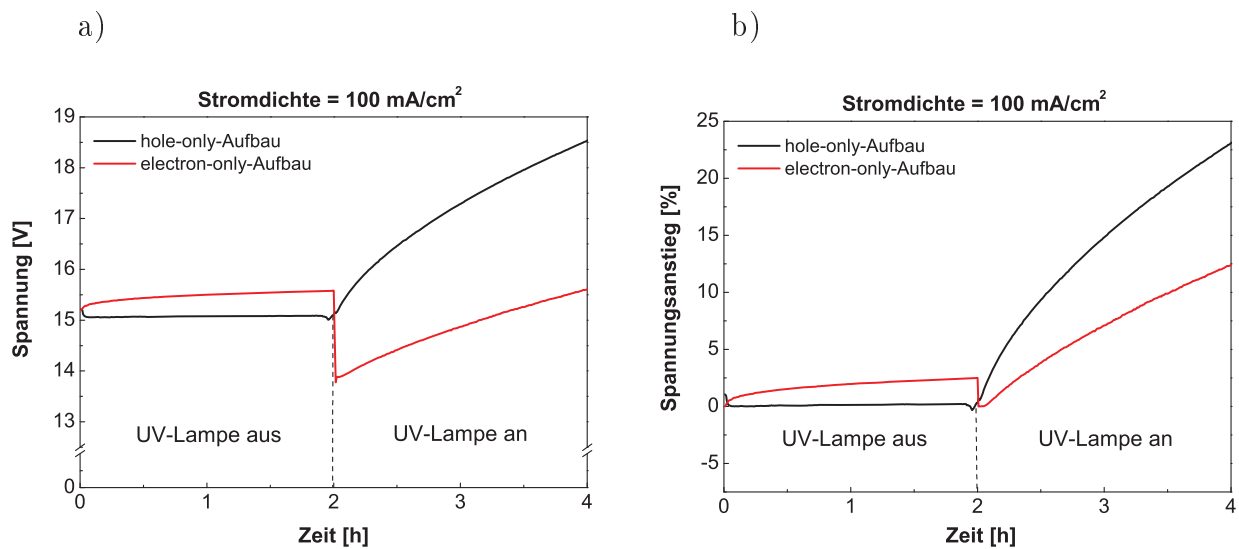


Abbildung 6.42.: Stabilitätsuntersuchung der dotierten MA15:EB3-Schicht gegenüber Ladungsträger bzw. UV-Strahlung und Ladungsträger. a) Gemessene Spannungswerte und b) normierter Spannungsanstieg.

23 % über den anfänglichen Wert des hole-only-Aufbaus zeigt, dass die MA15:EB3-Schicht mit einem exzitonischen Zustand der Farbstoffmoleküle eine höhere Instabilität gegenüber Löchern als gegenüber Elektronen (Spannungsanstieg = 12 %) aufweist.

7. Zusammenfassung

Das Forschungsgebiet der organischen Leuchtdioden ist aufgrund der unendlichen Anzahl an verfügbaren und realisierbaren Materialien sehr umfangreich. Je nach Aufbau des Moleküls lassen sich diese Materialien in unterschiedliche Klassen einordnen. Zu den innovativen und viel versprechenden Materialklassen gehören die Metall-Carben-Farbstoffe, die neben der Realisierung von roten und grünen auch tiefblaue phosphoreszente Emitter ermöglichen. Zur Untersuchung des Potenzials dieser Materialklasse wurden von einem Industriepartner Carben-Emitter synthetisiert und zur Verfügung gestellt. In der vorliegenden Arbeit wurden die Optimierungsschritte und die daraus resultierenden Ergebnisse vorgestellt. Dabei stellte neben der Erhöhung der Effizienz und der Lebensdauer die Identifikation der Degradationsmechanismen der Bauteile ein wesentliches Ziel dieser Arbeit dar.

Eine effiziente Injektion der Ladungsträger in die organischen Schichten spielt eine entscheidende Rolle für die Lebensdauer und die Leistungseffizienz einer organischen Leuchtdiode. Hierzu wurde im Rahmen dieser Arbeit die Cluster-OMBD durch zwei Kammern für die elektrische Dotierungen der organischen Schichten erweitert. Zusätzlich wurden Umbauarbeiten der Schleus- und Lagermöglichkeiten der Substrathalter, um die Prozesszeit zu verkürzen, durchgeführt. Neben dem Aufbau und Inbetriebnahme der neuen Komponenten des Anlagensystems wurde die Steuerungssoftware bearbeitet bzw. angepasst.

Der erste untersuchte Carben-Farbstoff EO2 zeigt ein breites Spektrum mit zwei Maxima bei den Wellenlängen 578 und 612 nm, wodurch er einen orange-roten Farbeindruck bei der Emission hinterlässt. Mit Hilfe dynamischer Photolumineszenzmessungen konnte für diesen Emitter eine Abklingzeit des exzitonischen Zustands von etwa 80 μs ermittelt werden. Für die Effizienzoptimierung dieses Emitters wurden unterschiedliche Matrizen und Transportmaterialien untersucht. Mit dem Einsatz des dualen Emissionssystems (engl.: dual emitting layer) konnten die optischen und elektrischen Eigenschaften von EO2 verbessert werden. Bei einer Leuchtdichte von 300 cd/m^2 erreichten der photometrische Wirkungsgrad und der Luminanzwirkungsgrad jeweils Werte von 11 cd/A und 7 lm/W , während die maximale externe Quanteneffizienz bei 10 % lag. Aufgrund der verbesserten Ladungsträgerbalance durch den Einsatz des dualen Emissionssystems konnte eine Steigerung der Bauteillebensdauer um Faktor 15 erzielt werden. Die Lebensdauer des optimierten Aufbaus mit dem orange-roten Emitter EO2 lag bei einer Startleuchtdichte von 800 cd/m^2 bei etwa 75 Stunden.

Aufgrund der großen Photonenenergie und energetisch hohen Lage der Triplet-Zustände stellen Carben-Komplexe, die in den blauen Spektralbereich emittieren, zusätzliche Anforderungen an die Auswahl der Materialien und an die Schichtenfolge. Dafür wurden vom Industriepartner Materialien entwickelt, die diese Anforderungen erfüllen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte durch den Einsatz dieser Materialien in einem voruntersuchten OLED-Aufbau ihre Stabilität untersucht werden. Neben der festgestellten geringen Stabilität der Matrix (MA2) und des Löcherblockers (MA1) spielte der Farbstoff (EB2) eine große Rolle für die kurze Lebensdauer des blauen OLED-Aufbaus. Um dieses Problem zu lösen, wurde von der BASF SE ein neuer phosphoreszenter Emitter (EB3), sowie ein neuer Löcherblocker (MA3) synthetisiert. Außerdem wurden vom Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Bayreuth neue Triazinverbindungen, die als Matrix für tiefblaue Farbstoffe verwendet werden können, hergestellt und zur Verfügung gestellt. Die mit den neuen Materialien aufgebauten Devices zeigten niedrige Effizienzen und kurze Lebensdauern, die auf dem Einsatz der Matrixmaterialien beruhten. Lediglich durch die Untersuchung des kommerziell erhältlichen Materials TAPC konnten gute Effizienzen von 12 cd/A, 6 lm/W und 7% bei einer Leuchtdichte von 300 cd/m² erzielt werden. Aufgrund der geringen Photostabilität des Matrix-Emitter-Systems TAPC-EB3 zeigte der Aufbau eine Lebensdauer von 14 Minuten bei einer Startleuchtdichte von 1000 cd/m².

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Zweifarbweiß- und Dreifarbweiß-OLEDs auf der Basis der bereits untersuchten Carben-Farbstoffe EO2 und EB3 optimiert. Dabei wurden verschiedene Bauteilarchitekturen untersucht. Die besten erzielten CIE-Koordinaten (Commission Internationale d'Eclairage, CIE) mit dem Zweifarbweiß-Aufbau lagen mit CIE-x = 0,27 und CIE-y = 0,29 nahe am weißen Bereich. Für den Beobachter wurde das emittierte Licht als kalt-weiß wahrgenommen. Bei einer Leuchtdichte von 300 cd/m² lagen die Effizienzen dieses Aufbaus bei 11 cd/A, 3,8 lm/W und 7%. Diese Effizienzen werden stark von den Beweglichkeitseigenschaften einer neuen stabileren, für den blauen Emitter eingesetzten, Matrix (MA15) beeinflusst. Neben der relativ langen Lebensdauer von 40 Stunden bei einer Startleuchtdichte von 1000 cd/m² zeigte der optimierte Zweifarbweiß-Aufbau keine Veränderung des Emissionsspektrums während der Degradation.

Um den optimalen Weißpunkt zu treffen wurde der kommerziell erhältliche grün-gelbe Farbstoff Ir(ppy)₃ im bereits optimierten Zweifarbweiß-Aufbau eingebaut. Im Hinblick auf das Erzielen einer weißen Emission wurden in einer dreifachdotierten Schicht (Matrix, EO2 und Ir(ppy)₃) die Dotierkonzentrationen der Farbstoffe optimiert. Die besten erzielten CIE-Koordinaten, die bei CIE-x = 0,30 und CIE-y = 0,33 lagen, wurden mit Konzentrationen von 4% für EO2 und 14% für Ir(ppy)₃. Mit diesem Aufbau wurden Lebensdauern von 90 und 800 Stunden bei den jeweiligen Startleuchtdichten von 1000 bzw. 300 cd/m² erreicht.

Darüber hinaus garantierte der optimierte Dreifarbweiß-Aufbau eine stabile Emissionsfarbe bei unterschiedlichen Betriebsleuchtdichten und während der Degradation bei einer konstanten Stromdichte.

Abschließend wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um den Degradationsmechanismus der Dreifarbweiß-OLED zu identifizieren. Nach der Untersuchung des gesamten Aufbaus gegenüber der Belastung mit Löchern und Elektronen mit Hilfe sogenannter hole-only- und elektron-only-Aufbauten konnte keine Instabilität durch Ladungsträger festgestellt werden. Erst nach einer kombinierten Belastung mit Exzitonen und Ladungsträgern konnte eine geringe Stabilität der mit dem tiefblauen Emitter EB3 dotierten Schicht nachgewiesen werden.

Zusammenfassend kann somit gesagt werden, dass aus der Carben-Materialklasse effiziente Farbstoffe mit unterschiedlichen Emissionswellenlängen von blau bis orange-rot hergestellt werden können. Durch die Mischung der Lichtemission dieser Farbstoffe kann eine weiße Emission erzielt werden. Außerdem lassen sich durch Optimierung des Diodenaufbaus die Effizienzen und Lebensdauern verbessern, die für diese Materialklasse noch nicht für kommerzielle Anwendungen ausreichend sind. Hierzu sind weitergehende tief greifende Untersuchungen nötig, die den genauen Degradationsmechanismus der Carben-Moleküle aufklären. Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Vorschritte zeigen jedoch das große Potential dieser Materialklasse.

A. Verzeichnis der Molekülstrukturen

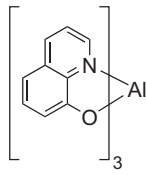
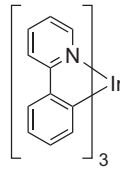
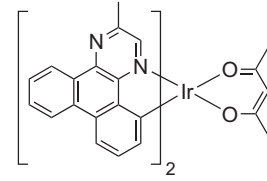
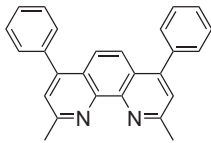
In der folgenden Übersicht sind die chemischen Strukturen und vollständigen chemischen Bezeichnungen der in dieser Arbeit verwendeten organischen Materialien zusammengefasst.

Kommerziell erhältliche Materialien:

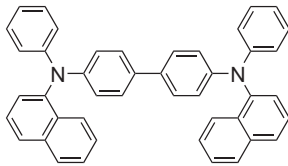
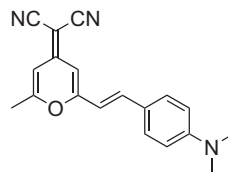
Alq ₃	Tris(8-hydroxychinolin)aluminium(III)
Ir(ppy) ₃	Tris(2-phenylpyridin)iridium(III)
Ir(MDQ) ₂ (acac)	Bis(2-methyldibenz[<i>f,h</i>]chinoxalin)iridium(III)acetylacetonat
BCP	2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin
MoO ₃	Molybdän(VI)oxid
WO ₃	Wolfram(VI)oxid
α-NPD	<i>N,N'</i> -Di(naphth-1-yl)- <i>N,N'</i> -diphenyl-benzidin
DCM	4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(<i>p</i> -dimethylaminostyryl)-4 <i>H</i> -pyran
TAPC	1,1-Bis-(4-bis(4-methyl-phenyl)-amino-phenyl)cyclohexan
1-TNATA	4,4',4''-Tris(<i>N</i> -(naphth-1-yl)- <i>N</i> -phenylamino)triphenylamin
TPBI	1,3,5-Tris(<i>N</i> -phenyl-2-benzimidazol)benzol
TCTA	4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)triphenylamin

Von Projektpartnern entwickelte Materialien:

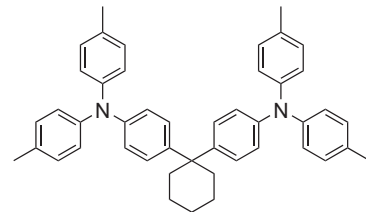
EO2	<i>mer</i> -Tris[1-(1-cyanonaphth-4-yl)-3-methylimidazol-2-yliden- <i>C</i> ¹ , <i>C</i> ^{3'}]iridium(III)
EB2	<i>mer</i> -Tris[<i>N</i> -(4'-cyanophenyl)- <i>N'</i> -methylbenzimidazol-2-yliden- <i>C</i> ² , <i>C</i> ^{2'}]iridium(III)
EB3	<i>mer</i> -Tris[1-(dibenzfuran-4-yl)-3-methylimidazol-2-yliden- <i>C</i> ² , <i>C</i> ^{3'}]iridium(III)
HT1	<i>fac</i> -Tris[<i>N,N'</i> -diphenylbenzimidazol-2-yliden- <i>C</i> ² , <i>C</i> ^{2'}]iridium(III)
MA1	1,3-Phenylen-10,10'-bis(phenothiazin-5,5-dioxid)
MA2	4,4',4''-(Ethan-1,1,1-triyl)tris(benzoesäurephenylester)
MA3	3,6-Bis(triphenylsilyl)-9-phenyl-9 <i>H</i> -carbazol
MA10	2,4,6-Tris(9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)-1,3,5-triazin
MA11	2,4,6-Tris(phenyl- <i>m</i> -tolylamin)-1,3,5-triazin

Alq₃Ir(ppy)₃Ir(MDQ)₂(acac)

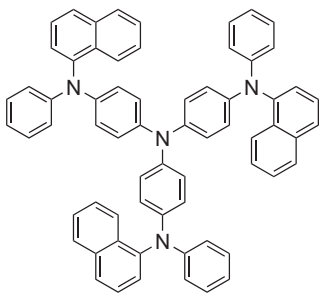
BCP

MoO₃WO₃ α -NPD

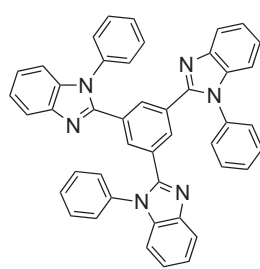
DCM



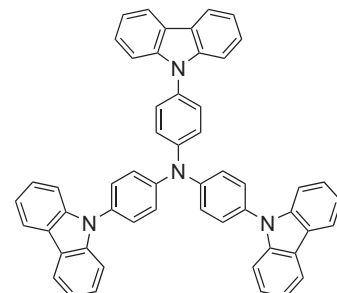
TAPC



1-TNATA

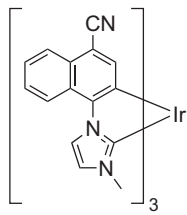


TPBI

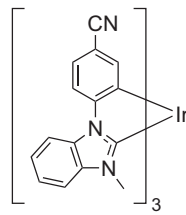


TCTA

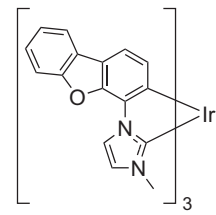
Abbildung A.1.: Strukturformeln der verwendeten kommerziell erhältlichen organischen Materialien.



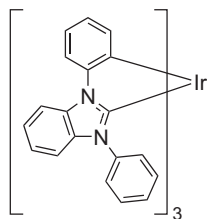
EO2



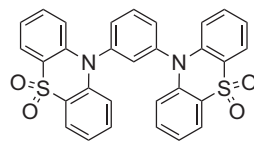
EB2



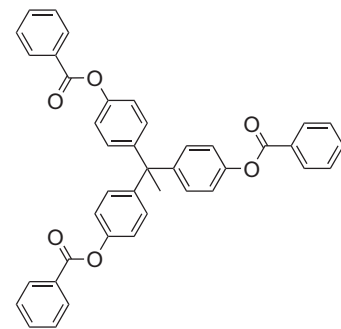
EB3



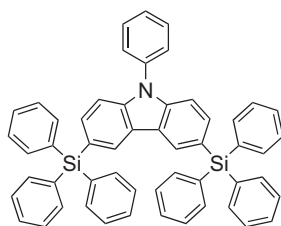
HT1



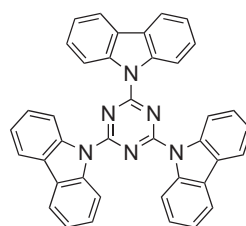
MA1



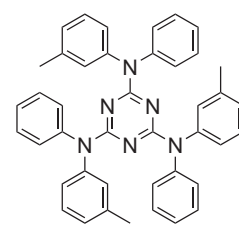
MA2



MA3



MA10



MA11

Abbildung A.2.: Strukturformeln der von den Projektpartnern zur Verfügung gestellten organischen Materialien.

B. Liste der verwendeten Abkürzungen

AFM	atomic force microscope, Rasterkraftmikroskop
Al	Aluminium
CIE	Commission internationale de l'éclairage, internationale Beleuchtungskommission
DEL	dual emitting layer, zweifaches Emissionssystem
EBL	electron blocking layer, Elektronenblocker
EL	Elektrolumineszenz
ETL	electron transporting layer, elektronentransportierende Schicht
ETM	electron transporting matrix, elektronentransportierendes Wirtsmaterial
HBL	hole blocking layer, Lochblocker
HOMO	highest occupied molecular orbital, höchstes besetztes Molekülorbital
HTL	hole transporting layer, löchertransportierende Schicht
HTM	hole transporting matrix, löchertransportierendes Wirtsmaterial
ITO	indium tin oxide, Indium-Zinn-Oxid
LiF	Lithiumfluorid
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MH	mixed host, gemischtes Emissionssystem
NTSC	National Television Standards Committee
OLED	organic light-emitting diode, organische Leuchtdiode
OMBD	organic molecular beam deposition, organische Molekularstrahldeposition
PL	Photolumineszenz
SEL	single emitting layer, einfache Emissionsschicht
TCO	transparent conductive oxide, transparentes leitfähiges Oxid
UHV	ultra high vacuum, Ultrahochvakuum
WOLED	white organic light-emitting diode, weiße organische Leuchtdiode

Literaturverzeichnis

- [1] M. Pope, H. Kallmann, P. Magnante: *Electrolumineszenz in organic crystals*. J. Chem. Phys. **38** (1963), 2042–2043.
- [2] W. Helfrich, W. G. Schneider: *Recombination radiation in anthracene crystals*. Phys. Rev. Lett. **14** (1965) 7, 229–231.
- [3] C. W. Tang, S. A. VanSlyke: *Organic electroluminescent diodes*. Appl. Phys. Lett. **51** (1987) 12, 913–915.
- [4] J. H. Burroughes, D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Homes: *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*. Nature **347** (1990), 539–541.
- [5] D. Braun, A. J. Heeger: *Visible light emission from semiconducting polymer diodes*. Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 18, 1982.
- [6] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest: *Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices*. Nature **395** (1998), 151–154.
- [7] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest: *Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device*. J. Appl. Phys. **90** (2001) 10, 5048–5051.
- [8] H. Neuner: Untersuchung zum Ladungsträgertransport in organischen Halbleiterbauelemente. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau und Elektrotechnik, Technische Universität Braunschweig, 2002.
- [9] A. Böhler: Organische Elektrolumineszenz-Displays. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau und Elektrotechnik, Technische Universität Braunschweig, 1998.
- [10] J. Reinhold: Quantentheorie der Moleküle. Stuttgart: Teubner 1994.
- [11] M. Schwörer, H. C. Wolf: Organic Molecular Solids. Wiley-VCH 2007.
- [12] A. Streitwieser, C. Heathcock: Organische Chemie. Verlag Chemie 1980.
- [13] H. Beyer, W. Walter, S. Hirzel: Lehrbuch der organischen Chemie. Stuttgart 1988.

-
- [14] C. Hamman, J. Heim, H. Burghardt: *Organische Leiter, Halbleiter und Photoleiter*. Braunschweig: Vieweg 1981.
- [15] C. Rompf: *Optoelektronische Bauelemente aus organischen Halbleitern*. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau und Elektrotechnik, Technische Universität Braunschweig, 1996.
- [16] A. Kammoun: *Organische Leuchtdioden aus Polymeren und niedermolekularen Verbindungen für großflächige OLED-Anzeigen*. Dissertation, Institut für Hochfrequenztechnik, Technische Universität Braunschweig, 2008.
- [17] H. Heil: *Injektion, Transport und Elektrolumineszenz in organischen Halbleiterbauelementen*. Dissertation, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt, 2004.
- [18] E. A. Silinsh, V. Čápek: *Organic molecular crystals: interaction, localization, and transport phenomena*, Kap. 6, 256 ff. AIP Press, 1994.
- [19] C. Schildknecht: *Iridium-Carben-Komplexe als Farbstoffe für tiefblaue organische Leuchtdioden*. Dissertation, Institut für Hochfrequenztechnik, Technische Universität Braunschweig, 2006.
- [20] S. F. Alvarado, P. F. Seidler, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley: *Direct determination of the exciton binding energy of conjugated polymers using a scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. Lett. **81** (1998), 1082–1085.
- [21] S. Heun, H. Bässler, P. Borsenberger: *The spectral assessment of the origin of the polaronic contribution to charge transport in a highly conjugated triarylamine donor molecule*. Chem. Phys. **200** (1995) 1, 265–270.
- [22] J. C. Scott: *Metal-organic interface and charge injection in organic electronic devices*. Journal of Vacuum Science and Technology A **21** (2003) 3, 521–531.
- [23] R. Schmeche: *Hopping transport in doped organic semiconductors: A theoretical approach and its application to p-doped zinc-phthalocyanine*. J. Appl. Phys. **93** (2003), 4653.
- [24] K. Goodman, V. Henrich: *Contribution of nonradiative electron energy losses to the structure of inverse-photoemission spectra*. Phys. Rev. B **49** (1994) 7, 4827–4833.
- [25] A. Kahn, N. Koch, W. Gao: *Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and π -conjugated molecular films*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics **41** (2003), 2529–2548.

-
- [26] H. Bässler: *Charge transport in disordered organic photoconductors - a monte-carlo simulation study*. phys. stat. sol. **175** (1993), 15–56.
- [27] P. M. Borsenberger, L. Pautmeier, H. Bässler: *Charge transport in disordered molecular solids*. J. of Chem. Phys. **94** (1991) 8, 5447–5454.
- [28] D. Ammermann: *Organische Leuchtdioden*. Dissertation, Institut für Hochfrequenztechnik, Technische Universität Braunschweig, 1997.
- [29] W. D. Gill: *Drift mobility in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly-n-vinylcarbazole*. J. of Appl. Phys. **43** (1972) 12, 5033–5040.
- [30] A. B. Walker, A. Kambili, S. J. Martin: *Electrical transport modelling in organic electroluminescent devices*. Journal of Physics: Condensed Matter **14** (2002), 9825–9876.
- [31] N. Karl, K.-H. Kraft, J. Marktanner, M. Münch, F. Schatz, R. Stehle, H.-M. Uhde: *Fast electronic transport in organic molecular solids?* Journal of Vacuum Science and Technology A **17** (1999), 2318–2328.
- [32] M. Pope, C. E. Swenberg: *Electronic processes in organic crystals*. New York: Oxford University Press 1982.
- [33] I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, R. A. Pascal Jr.: *Charge-separation energy in films of π -conjugated organic molecules*. Chem. Phys. Lett. **327** (September 2000), 181–188.
- [34] J. Simon, J.-J. Andre, J. M. Lehn, C. W. Rees: *Molecular Semiconductors. Photoelectrical Properties and Solar Cells*. Berlin: Springer-Verlag 1985.
- [35] J. Steiger, S. Karg, H. von Seggern: *Electronic traps in OLED transport layers: Influence of doping and accelerated aging*. Proc. of SPIE **4105** (2001), 256–264.
- [36] M. A. Lampert, P. Mark: *Current injection in solids*. New York: Academic Press 1970.
- [37] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen: *Electroluminescence of doped organic thin films*. J. Appl. Phys. **65** (1989) 9, 3610–3616.
- [38] T. Tsuzuki, N. Shirasawa, T. Suzuki, S. Tokito: *Organic light-emitting diodes using multifunctional phosphorescent dendrimers with iridium-complex core and charge transporting dendrons*. J. J. Appl. Phys. **44** (2005) 6a, 4151–4154.
- [39] V. Bulović, M. A. Baldo, S. R. Forrest: *Excitons and energy transfer in doped luminescent molecular organic materials*. Organic Electronic Materials Springer **41** (2001), 391–441.
- [40] T. Benstem: *Lumineszenz-Dynamik und stimulierte Emission von organischen Dünnschichten*. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau und Elektrotechnik, Technische Universität Braunschweig, 2002.

- [41] N. J. Turro: Modern molecular photochemistry. University Science Books 1991.
- [42] T. Dobbertin: Invertierte organische Leuchtdioden für Aktiv-matrix OLED-Anzeigen. Dissertation, Institut für Hochfrequenztechnik, Technische Universität Braunschweig, 2005.
- [43] R. Farchioni, G. Grosso: Organic Electronic Materials. Springer-Verlag 2001.
- [44] J. R. Lakowicz: Principles of fluorescence spectroscopy. Plenum Publisher 1999.
- [45] V. G. Kozlov, V. Bulovic, P. E. Burrows, M. Baldo, V. B. Khalfin, G. Parthasarathy, S. R. Forrest: *Study of lasing action based on förster energy transfer in optically pumped organicsemiconductor thin films*. Journal of Applied Physics **84** (1999) 8, 4096–4108.
- [46] T. Förster: *Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz*. Ann. Phys. **2** (1948), 55–75.
- [47] T. Förster: *Experimentelle und theoretische untersuchungen des zwischenmolekularen Übergangs von elektronenanregungsenergie*. Z. Naturforsch. **49** (1949), 321–327.
- [48] V. Bulović, V. B. Khalfin, G. Gu, P. E. Burrows, D. Z. Garbuzov, S. R. Forrest, M. E. Thompson: *Weak microcavity effects in organic light emitting devices*. Physical Review B **58** (1998), 3730–3740.
- [49] B. D’Andrade, M. Baldo, C. Adachi, J. Brooks, M. Thompson, S. Forrest: *High-efficiency yellow double-doped organic light-emitting devices based on phosphor-sensitized fluorescence*. Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 7, 1045–1047.
- [50] Y. Zhang, G. Cheng, Y. Zhao, J. Hou, S. Liu: *White organic light-emitting devices based on 4,4’-bis(2,2’-diphenyl vinyl)-1,1’-biphenyl and phosphorescence sensitized 5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene*. Appl. Phys. Lett. **86** (2005), 011112.
- [51] S. Levy, M. Rubin, S. Speiser: *Orientalional effects in intramolecular electronic energy transfer in bichromophoric molecules*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **66** (1953), 836–850.
- [52] M. Baldo: The electronic and optical properties of amorphous organic semiconductors. Dissertation, Princeton, 2001.
- [53] G. I. Ginev: Optical Properties of Thin Organic Films and Structures for Display Applications. Dissertation, Institut für Hochfrequenztechnik, Technische Universität Braunschweig, 2005.
- [54] J. E. A. M. van den Meeracker, E. A. Meulenkaamp, M. Scholten: *(Photo)electrochemical characterization of ti-doped indium oxide*. J. Appl. Phys. **74** (1993) 5, 3282–3287.

-
- [55] W. Schottky: *Theory of blocking layer and point rectifiers*. Zeitschrift für Physik **113** (1939), 367–414.
- [56] M. Klessinger, J. Michl: *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, Bd. 3. VCH-Verlag August 1989.
- [57] S. M. Sze: *Physics of semiconductor devices*. New York: John Wiley & Sons 1981.
- [58] I. G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, Y. Hu: *Molecular level alignment at organic semiconductor-metal interfaces*. Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 5, 662–664.
- [59] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki: *Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces*. Advanced Materials **11** (1999) 8, 605–625.
- [60] M. Matsamura, Y. Jinde: *Analysis of current-voltage characteristics of organic light emitting diodes having a LiF/Al cathode and an Al-hydroxyquinoline/diamine junction*. Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 20, 2872–2874.
- [61] I. D. Parker: *Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes*. J. Appl. Phys. **75** (1993) 3, 1656–1666.
- [62] M. A. Lampert, P. Mark: *Current injection in solids*. New York: Academic Press 1970.
- [63] S. Barth, U. Wolf, H. Bässler: *Current injection from a metal to a disordered hopping system. iii. comparison between experiment and monte carlo simulation*. Phys. Rev. B **16** (1999) 12, 8791–8797.
- [64] W. Silveira, J. Marohn: *Microscopic view of charge injection in an organic semiconductor*. Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 11, 116104.
- [65] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak, H. Bässler: *Charge injection into light-emitting diodes: theory and experiment*. J. Appl. Phys. **84** (July 1998) 2, 848–856.
- [66] R. P. Mikalo: *Elektronische Eigenschaften von leitfähigen konjugierten Polymeren und deren Grenzflächenreaktionen im elektrischen Kontakt mit Metallen*. Dissertation, Technische Universität Cottbus, 2003.
- [67] S. Y. Park, C. H. Lee, W. J. Song, , C. Seoul: *Enhanced electron injection in organic light-emitting devices using al/lif electrodes*. Current Applied Physics **1** (2001), 116–120.
- [68] G. E. Jabbour, Y. Kawabe, S. E. Shaheen, J. F. Wang, M. M. Morrell, B. Kippelen, N. Peyghambarian: *Highly efficient and bright organic electroluminescent devices with an aluminum cathode*. Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 13, 1762–1764.

- [69] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason: *Enhanced electron injection in organic electroluminescent devices using an Al/LiF electrode*. Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 2, 152–154.
- [70] R. Schlaf, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, G. Jabbour, B. Kippelen, N. Peyghambarian: *Photoemission spectroscopy of LiF coated Al and Pt electrodes*. J. Appl. Phys. **84** (1998) 12, 6729–6736.
- [71] M. Stössel: *Elektroneninjizierende Kontakte für organische Leuchtdioden*. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1999.
- [72] J. Kido, T. Matsumoto: *Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer*. Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 20, 2866–2868.
- [73] V. E. Choong, S. Shi, J. Curless: *Bipolar transport organic light emitting diodes with enhanced reliability by lif doping*. Applied Physics Letters **76** (2000), 958–960.
- [74] K. C. Kao, W. Hwang: *Electrical transport in solids*. Pergamon press 1981.
- [75] W. Gao, A. Kahn: *Controlled p doping of the hole-transport molecular material n,n8-diphenyl-n,n8-bis(1-naphthyl)-1,18-biphenyl-4,48-diamine with tetrafluorotetracyanoquinodimethane*. J. Appl. Phys. **94** (2003), 359–366.
- [76] W. Gao, A. Kahn: *Controlled p-doping of zinc phthalocyanine by coevaporation with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: A direct and inverse photoemission study*. Appl. Phys. Lett. **79** (2001), 4040–4042.
- [77] L. Onsager: *Initial recombination of ions*. Phys. Rev. **54** (1938), 554–557.
- [78] D. M. Pai, R. C. Enck: *Onsager mechanism of photogeneration in amorphous selenium*. Phys. Rev. B **11** (1975) 12, 5163–5174.
- [79] U. Albrecht, H. Bässler: *Efficiency of charge recombination in organic light emitting diodes*. Chem. Phys. **199** (1995), 207–214.
- [80] J. Kalinowski: *Organic Light-Emitting Diodes. Principles, Characteristics, and Processes*. New York: Marcel Dekker 2005.
- [81] D. Ammermann: *Organische Leuchtdioden*. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1996.
- [82] D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest: *Improved energy transfer in electrophosphorescent devices*. Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 3, 442–444.
- [83] V.-E. Choong, Y. Park, N. Shivaparan, C. W. Tang, Y. Gao: *Deposition-induced photoluminescence quenching of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum*. Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 8, 1005–1007.

-
- [84] V.-E. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Müllen, B. R. Hsieh, C. W. Tang: *Effects of al, ag, and ca on luminescence of organic materials*. J. Vac. Sci. Technol. A **15** (1997) 3, 1745–1749.
- [85] M. Stössel, G. Wittmann, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blässing, W. Roth, W. R. H. Klausmann, J. Simmerer, A. Winnaker, M. Inbasekaran, E. P. Woo: *Cathode-induced luminescence quenching in polyfluorenes*. J. Appl. Phys. **87** (200), 4467–4475.
- [86] M. Klessinger, M. Michl: *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*. VCH-Verlag 1989.
- [87] D. Z. Garbuzov, S. R. Forrest, A. G. Tsekoun, P. E. Burrows, V. Bulovic, M. E. Thompson: *Organic films deposited on si p-n junctions: Accurate measurements of fluorescence internal efficiency, and application to luminescent antireflection coatings*. J. Appl Phys. **80** (1996) 8, 4644–4648.
- [88] W. Kowalsky, T. Benstem, A. Böehler, S. Dirr, H.-H. Johannes, D. Metzdorf, H. Neuner, J. Schöbel, P. Urbach: *Organic molecular beam deposition: technology and applications in electronics and photonics*. Phys. Chem. Chem. Phys. **1** (1999), 1719–1725.
- [89] N. C. Greenham, R. H. Friend, D. D. C. Bradley: *Angular dependence of the emission from a conjugated polymer light-emitting diode: Implications for efficiency calculations*. Adv. Mater. **6** (1994) 6, 491–494.
- [90] H. Riel, S. Karg, T. Beierlein, W. Riefl: *Tuning the emission characteristics of top-emitting organic light-emitting devices by means of a dielectric capping layer: An experimental and theoretical study*. Journal of Applied Physics **94** (2003) 8, 5290–5296.
- [91] C.-C. Wu, C.-L. Lin, P.-Y. Hsieh, H.-H. Chiang: *Methodology for optimizing viewing characteristics of top-emitting organic light-emitting devices*. Appl. Phy. Lett. **84** (2004) 20, 3966–3968.
- [92] P. K. Raychaudhuri, J. K. Madathil, J. D. Shore, S. A. V. Slyke: *Angular dependence of the emission from a conjugated polymer light-emitting diode: Implications for efficiency calculations*. Journal of the SID **12** (2004), 315–321.
- [93] B. Y. Jung, N. Y. Kim, C. Lee, C. K. Hwangbo, C. Seoul: *Control of resonant wavelength from organic light-emitting materials by use of a fabry-perot microcavity structure*. Applied Optics **41** (2002) 16, 3312–3318.
- [94] J.-S. Kim, P. K. H. Ho, N. C. Greenham, R. H. Friend: *Electroluminescence emission pattern of organic light-emitting diodes: Implications for device efficiency calculations*. Journal of Applied Physics **88** (2000) 2, 1073–1081.

- [95] A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, R. H. Jordan, T. M. Miller, R. E. Slusher, J. M. Phillips: *Physics and applications of organic microcavity light emitting diodes*. Journal of Applied Physics **80** (1996) 12, 6954–6964.
- [96] J. Grüner, F. Cacialli, R. H. Friend: *Emission enhancement in single-layer conjugated polymer microcavities*. Journal of Applied Physics **80** (1996) 1, 207–215.
- [97] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, S. R. Forrest: *Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film*. Phys. Rev. B **60** (1999) 20, 14422–14428.
- [98] M. Segal, M. Baldo: *Excitonic singlet-triplet ratios in molecular and polymeric organic materials*. Phys. Rev. B **68** (2003), 075211.
- [99] M. Wohlgenannt, Z. Vardeny: *Spin-dependent exciton formation rates in pi-conjugated materials*. J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003), R83–R107.
- [100] M. A. Baldo, S. R. Forrest: *Transient analysis of organic electrophosphorescence. I. transient analysis of triplet energy transfer*. Phys. Rev. B **62** (2000), 10958–10966.
- [101] M. A. Baldo, c. Adachi S. R. Forrest: *Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. transient analysis of triplet triplet annihilation*. Phys. Rev. B **62** (2000), 10967–10977.
- [102] M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest: Organic Electrophosphorescence. In: Organic Elektroluminescence. Edited by Zakya H. Kafafi. Florida: CRC Press 2005.
- [103] B. Ruhstallera, S. A. Carter, S. Barth, H. Riel, W. Riess, J. C. Scott: *Transient and steady-state behavior of space charges in multilayer organic light-emitting diodes*. Journal of applied Physics **89** (2001) 8, 4575–4586.
- [104] X. Zhou, D. S. Qin, M. Pfeiffer, J. Blochwitz-Nimoth, A. W. J. Drechsel, B. Maennig, K. Leo, M. Bold, P. Erk, H. Hartmann: *High-efficiency electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double light-emitting layers*. Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 21, 4070–4072.
- [105] G. He, M. Pfeiffer, K. Leo, M. Hofmann, J. Birnstock, R. Pudzich, J. Salbeck: *High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double-emission layers*. Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 17, 3911–3913.
- [106] R. C. Kwong, M. G. Hack, T. Zhou, J. J. Brown, T. D. Ngo: *Highly stable and efficient phosphorescent-doped mixed layer architecture*. US patent 6803720 B2 (2004, Oct. 12).
- [107] S.-W. Wen, T. H. Liu: *Highly efficient red co-host emitter with a new fluorescent dopant in organic electroluminescent devices*. SID Symposium Digest **35** (2004), 784–787.

-
- [108] V.-E. Choong, S. Shi, J. Curless, C.-L. Shieh, H.-C. Lee, F. So, J. Shen, J. Yang: *Organic light-emitting diodes with a bipolar transport layer*. Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 2, 172–174.
- [109] Bergmann, Schaefer: *Optik - Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. 3. Walter de Gruyter 9. Aufl., 1993.
- [110] K. Mütze, L. Foitzik, W. Krug, G. Schreiber: *ABC der Optik*. Hanau/Main: Verlag Werner Dausien 1972.
- [111] S. Okamoto, K. Tanaka, Y. Izumi, H. Adachi, T. Yamaji, T. Suzuki: *Simple measurement of quantum efficiency organic electroluminescent devices*. Japanese Journal of Applied Physics **40** (2001) 7B, L783–L784.
- [112] M. Uchida, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi: *Charge carrier trapping effect by luminescent dopant molecules in single-layer organic light emitting diodes*. Journal of Applied Physics **86** (1999) 3, 1680–1687.
- [113] Central Bureau of the CIE: *Publication no. 15.2: Colorimetry*. Techn. Ber., Commission Internationale de l'Éclairage, Wien, 1986.
- [114] E. Schäfer: *Technische Optik*. Vieweg Verlag 1997.
- [115] M. Hopping: *Tiefblaue phosphoreszente organische Leuchtdioden basierend auf Iridium-Carben-Komplexen*. Dissertation, Institut für Hochfrequenztechnik, Technische Universität Braunschweig, 2009.
- [116] H.-N. Lin, S.-H. Chen, G.-Y. Perng, S.-A. Chen: *Nanoscale surface electrical properties of indium-tin-oxide films for organic light emitting diodes investigated by conducting atomic force microscopy*. Journal of Applied Physics **89** (2001) 7, 3976–3979.
- [117] W. song, S. K. So, D. Wang, Y. Qui, L. Cao: *Angle dependent x-ray photoemission study on uv-ozone treatments of indium tin oxide*. Applied Surface Science **177** (2001), 158–164.
- [118] S. R. Forrest, P. E. Burrows, E. I. Haskal, F. F. So: *Ultrahigh-vacuum quasi-epitaxial growth of model model van der Waals thin films*. Phy. Rev. B **49** (1994) 16, 11309–11321.
- [119] Y. Takahashi, K. Matsuzaki, M. Iijima, E. Fukada, S. Tsukahara, Y. Murakami, A. Maesono: *Determination of evaporation rate and vapor pressure of organic monomers used for vapor deposition polymerization*. Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993), 875–878.
- [120] K. Yase, Y. Takahashi, N. Ara-Kato, A. Kawazu: *Evaporation rate and saturated vapor pressure of functional organic materials*. Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995), 636–637.

- [121] D. Metzdorf: Organische Passiv-Matrix-displays. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau und Elektrotechnik, Technische Universität Braunschweig, 2003.
- [122] T. A. Beierlein: Combinatorial Methods for organic light-emitting materials and devices. Dissertation, Universität Bayreuth, 2003.
- [123] T. A. Beierlein, B. Ruhstaller, D. J. Gundlach, H. Riel, S. Karg, C. Rost, W. Rieá: *Investigation of internal processes in organic light-emitting devices using thin sensing layers*. Synth. Met. **38** (2003), 213–221.
- [124] M. Thelakkat, C. Schmitz, C. Neuber, H.-W. Schmidt: *Materials screening and combinatorial development of thin film multilayer electro-optical devices*. Macromolecular Rapid Communication **25** (2004), 204–223.
- [125] R. W. Collins, D. L. Allara, Y.-T. Kim, Y. Lu, J. Shi: Spectroscopic Ellipsometry. In: Characterisation of organic thin films, hrsg. von A. Ulman. Greenwich: Manning Publications 2004.
- [126] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber: *Atomic force microscope*. Physical Review Letters **56** (1986) 9, 930–933.
- [127] D. Schneider: Organischen Halbleiterlaser. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau und Elektrotechnik, Technische Universität Braunschweig, 2005.
- [128] Z. D. Popovic, H. Aziz: *Reliability and degradation of small molecule-based organic light-emitting devices (oleds)*. IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics **8** (2002), 362.
- [129] Dipl.-Ing. M. Tilgner: *persönliche Mitteilung*.
- [130] M. Ishii, Y. Taga: *Influence of temperature and drive current on degradation mechanisms in organic light-emitting diodes*. Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 18, 3430–3432.
- [131] R. Meerheim, S. Scholz, S. Olthof, G. Schwartz, S. Reineke, K. Walzer, K. Leo: *Influence of charge balance and exciton distribution on efficiency and lifetime of phosphorescent organic light-emitting devices*. J. Appl. Phys. **104** (2008), 014510.
- [132] M. Ikai, S. Tokitob, Y. Sakamoto, T. Suzuki, Y. Taga: *Highly efficient phosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer*. Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 2, 156–158.
- [133] J.-P. Duan, P.-P. Sun, C.-H. Cheng: *New iridium complexes as highly efficient orange-red emitters in organic light-emitting diodes*. Adv. Mater. **3** (2003), 15.
- [134] K. A. Osipov, V. N. Pavlovskii, E. V. Lutsenko, A. L. Gurskii, G. P. Yablonskii, S. Hartmann, A. Janssen, H.-H. Johannes, R. Caspary, W. Kowalsky, N. Meyer, M. Gersdorff,

- M. Heuken, P. van Gemmern, C. Zimmermann, F. Jessen, H. Kalisch, R. H. Jansen: *Influence of thermal annealing on photoluminescence and structural properties of N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthylphenyl)-1, 1'-biphenyl-4,4'-diamine (α -npd) organic thin films*. ScienceDirect (2006) 515, 4834–4837.
- [135] C. Schildknecht, G. Ginev, A. Kammoun, T. Riedl, W. Kowalsky, H.-H. Johannes, C. Lennartz, K. Kahle, M. Egen, T. Gessner, M. Bold, S. Nord, P. Erk: *Novel deep-blue emitting phosphorescent emitter*. SPIE Annual Meeting, San Diego (2005).
- [136] V. Bulovic, V. B. Khalfin, G. Gu, P. E. Burrows, D. Z. Garbuzov, S. R. Forrest: *Weak microcavity effects in organic light-emitting devices*. Phys. Rev. B **58** (1998) 7, 3730–3740.
- [137] W. Z.-Xin, W. L.-Duo, Q. Yong: *Optical interference effects by metal cathode in organic light-emitting diodes*. Chin. Phys. Lett. **21** (2004) 7, 1370–1373.
- [138] J. Meyer, S. Hamwi, T. Bülow, H.-H. Johannes, T. Riedl, W. Kowalsky: *Highly efficient simplified organic light emitting diodes*. Appl. Phys. Lett. **91** (2007), 113506.
- [139] K. Read, H. S. Karlsson, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, R. Haight: *Excitation dynamics of dye doped tris.8-hydroxy quinoline. aluminum films studied using time-resolved photoelectron spectroscopy*. J. Appl. Phys. **90** (2001) 1, 294–300.
- [140] N. von Malm: *Ladungsträgerfallen in amorphen organischen Halbleitern*. Dissertation, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt, 2003.
- [141] N. C. Giebink, B. W. D'Andrade, M. S. Weaver, P. B. Mackenzie, J. J. Brown, M. E. Thompson, S. R. Forrest: *Intrinsic luminance loss in phosphorescent small-molecule organic light emitting devices due to bimolecular annihilation reactions*. J. Appl. Phys. **103** (2008) 044509.
- [142] R. C. Kwong, M. R. Nugent, L. Michalski, T. Ngo, K. Rajan, Y.-J. Tung, M. S. Weaver, T. X. Zhou, M. Hack, M. E. Thompson, S. R. Forrest, J. J. Brown: *High operational stability of electrophosphorescent devices*. Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 1, 162–164.
- [143] D. Y. Kondakov, W. C. Lenhart, W. F. Nichols: *Operational degradation of organic light-emitting diodes: Mechanism and identification of chemical products*. J. Appl. Phys. **101** (2007) 024512.
- [144] V. Bulovic, R. Deshpande, M. Thompson, S. Forrest: *Tuning the color emission of thin film molecular organic light emitting devices by the solid state solvation effect*. Chem. Phys. Lett. **308** (1999), 317–322.

- [145] C. Madigan, V. Bulovic: *Solid state solvation in amorphous organic thin films*. Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 24, 247403.
- [146] Y. Sun, S. R. Forrest: *High-efficiency white organic light emitting devices with three separate phosphorescent emission layers*. Appl. Phys. Lett. **91** (2007), 263503.
- [147] B. W. D'Andrade, R. J. Holmes, S. R. Forrest: *Efficient organic electrophosphorescent white-light-emitting device with a triple doped emissive layer*. Advanced Materials **16** (2004) 7, 624–628.
- [148] S. Tokitoa, T. Iijima, T. Tsuzuki, F. Sato: *High-efficiency white phosphorescent organic light-emitting devices with greenish-blue and red-emitting layers*. Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 12, 2459–2461.
- [149] G. Lei, L. Wang, Y. Qiu: *Blue phosphorescent dye as sensitizer and emitter for white organic light-emitting diodes*. Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 22, 5403–5405.
- [150] P. Chen, Q. Xue, W. Xie, Y. Duan, G. Xie, Y. Zhao, J. Hou, S. Liu, L. Zhang, B. Li: *Color-stable and efficient stacked white organic light-emitting devices comprising blue fluorescent and orange phosphorescent emissive units*. Appl. Phys. Lett. **93** (2008), 153508.
- [151] H. Beak, C. Lee: *Simple white organic light emitting diodes with improved color stability and efficiency using phosphorescent and fluorescent emitters*. Appl. Phys. Lett. **103** (2008), 124504.
- [152] S. Seidel, R. Krause, A. Hunze, G. Schmid, F. Kozlowski, T. Dobbertin, A. Winnacker: *High efficient two color white phosphorescent organic light emitting diode*. Appl. Phys. Lett. **104** (2008), 064505.
- [153] J. Meyer: *Transparent organic light emitting diodes for active-matrix Displays*. Dissertation, Institut für Hochfrequenztechnik, Technische Universität Braunschweig, 2009.
- [154] C. F'ry, B. Racine, D. Vaufrey, H. Doyeux, S. Cin.: *Physical mechanism responsible for the stretched exponential decay behavior of aging organic light-emitting diodes*. Appl. Phys. Lett. **87** (2005), 213502.
- [155] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, K. Leo: *White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency*. Nature **459** (2009), 234–238.

