



Matthias Hoping



Tiefblaue phosphoreszente
organische Leuchtdioden basierend
auf Iridium-Carben-Komplexen



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Tiefblaue phosphoreszente organische Leuchtdioden basierend auf Iridium-Carben-Komplexen

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

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

Dissertation

von
Dipl.-Ing. Matthias Hopping
aus Lohne (i. O.)

Eingereicht am: 12. Juni 2009
Mündliche Prüfung am: 24. September 2009

Referenten: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky
Prof. Dr. Andreas Waag

2009

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2009

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss, 2009

978-3-86955-145-6

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2009

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, 2009

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-145-6

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner vierjährigen Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Hochfrequenztechnik (IHF) der Technischen Universität Braunschweig. Sie wäre ohne die hervorragenden Arbeitsbedingungen, die intensive Zusammenarbeit und freundschaftliche Atmosphäre innerhalb der Arbeitsgruppe, aber auch im gesamten Institut, in dieser Form niemals möglich gewesen.

Mein Dank gilt daher an erster Stelle dem Institutsleiter Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky und meinem Arbeitsgruppenleiter Dr. rer. nat. Hans-Herrmann Johannes für ihr in mich gesetztes Vertrauen, das es mir ermöglichte, durch viele gewährte Freiheiten eigene Ideen und Vorstellungen umzusetzen und mich in dieser Zeit nicht nur fachlich, sondern auch persönlich weiter zu entwickeln. Zudem gaben sie mir die Gelegenheit gemeinsam in einem Projekt mit namhaften Industriepartnern direkt an der Speerspitze der anwendungsnahen Forschung mitzuwirken. In diesem Zusammenhang sei besonders Dr.-Ing. Christian Schildknecht erwähnt, der mich viele Male mit wertvollen Tipps versorgte und dem ich eine gewissenhafte Korrektur meiner Arbeit zu verdanken habe. Weiter möchte ich mich bei Prof. Dr. Andreas Waag für die rasche Erstellung des Zweitgutachtens und dem damit verbundenen fachlichen Interesse an meiner Arbeit bedanken sowie bei Prof. Dr. Achim Enders für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission und den damit verbundenen Mühen.

Für die gemeinsame Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima innerhalb der Arbeitsgruppe gilt mein Dank Dipl.-Ing. Hassan Gargouri und Dipl.-Ing. Markus Tilgner, meinen Anlagenmitstreitern und Projektkollegen, Dipl.-Chem. Ute Jana Weinaug, Dipl.-Chem. Daniel Schneidenbach und Dipl.-Chem. Sven Ammermann für ihre offene Diskussion einer Vielzahl chemischer Fragestellungen und die Bereitstellung neuer Materialien sowie Dr. rer. nat. Thomas Riedl für seine fachliche Unterstützung. Darüber hinaus bin ich Dipl.-Phys. Stefan Mozer für die gemeinsame Weiterentwicklung diverser Messplätze, insbesondere an der „Verkapselungsfront“ zu großem Dank verpflichtet sowie Dr.-Ing. Jens Meyer, Dipl.-Wirtsch.-Ing. Sami Hamwi, Dipl.-Phys. Hendrik Blei, Dr.-Ing. Michael Kröger und Dr.-Ing. Sören Hartmann für ihre stetige und ertragreiche Diskussionsbereitschaft und die ausgleichenden Momente außerhalb des Instituts. Ebenso möchte ich mich bei Dipl.-Chem. Mike Zöllner bedanken, der diese Arbeit mit professionellen OLED Aufnahmen bereichert hat.

Viele der untersuchten Bauteile wären ohne die Mithilfe von studentischer Seite nicht reali-

sierbar gewesen. An dieser Stelle sei daher meinen HiWis Ling Wu und Johannes Ostermann für ihr großes Engagement gedankt. Bei Betrachtung des hohen technologischen Aufwands, unter dem die Ergebnisse dieser Arbeit entstanden sind, sei in diesem Zusammenhang zudem die Unterstützung von Kathleen Möhring, Ursula Heydecke und Diane Lack in der Lithographie und bei diversen technischen Problemen hervorgehoben. Für die außerfachliche Betreuung bin ich Kornelia Nowack und Christa Vogel dankbar dafür, dass sie die bürokratischen Hürden immer möglichst niedrig gehalten haben. Aber auch allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt gilt mein Dank für die hochwertige Arbeit und die schnelle Erledigung so mancher Eilaufträge.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern. Sie sind meinem Wunsch zu studieren nachgekommen und haben mir ein sorgenfreies Studium und somit diese Dissertation überhaupt erst ermöglicht. Zuletzt und doch zuallererst möchte ich mich schließlich bei meiner Frau Anne bedanken, die in den vier Jahren auf viel gemeinsame Zeit verzichtete, mich bei meinen Entscheidungen stets unterstützt und bestärkt hat und der ich viele schöne, ausgleichende Stunden verdanke.

Matthias Hopping

Kurzfassung

OLEDs (engl.: Organic Light Emitting Diode) haben in den letzten Jahren einen rasanten Entwicklungsfortschritt durchlaufen und sind mittlerweile als Beleuchtungs- und Anzeigeelemente kommerziell erhältlich. Neben ihrer extrem flachen Bauweise und hohen erreichbaren Transparenz zeichnen sie sich gegenüber anderen etablierten Technologien, wie z. B. Flüssigkristall-Displays (LCD), vor allem durch einen geringen Energieverbrauch aus. Letzterer konnte durch die Entwicklung phosphoreszenter Emitterfarbstoffe weiter gesenkt werden. Während für den roten und grünen Spektralbereich bereits langzeitstabile, phosphoreszente OLEDs mit einer geeigneten Farbsättigung realisiert wurden, so fällt die Lebensdauer bei effizienten, tiefblau emittierenden Bauteilen noch zu niedrig aus. Sowohl für Bildschirmwendungen als auch für die Erzeugung eines als angenehm empfundenen Weißlichts ist die Miteinbeziehung der dritten Komplementärfarbe jedoch unabdingbar.

In dieser Arbeit steht die Untersuchung tiefblauer OLEDs in Bezug auf eine hohe Effizienz, Farbreinheit und insbesondere Lebensdauer im Vordergrund. Vom Projektpartner wurden diesbezüglich die Emitterfarbstoffe, basierend auf der Materialklasse der Iridium-Carben-Komplexe, sowie geeignete Wirtsmaterialien entwickelt und hergestellt.

Um kommerziell erhältliche Verbindungen und neu entwickelte Substanzen zunächst im Hinblick auf ihre Ladungstransporteigenschaften zu charakterisieren werden Methoden zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit eingeführt. Bezüglich der Lochbeweglichkeit ermöglicht der Einsatz von Übergangsmetalloxiden dabei die Bildung eines für alle Methoden erforderlichen ohmschen Injektionskontakts, selbst für Materialien mit tiefem Ionisationspotential. Für die Bestimmung der Elektronenbeweglichkeit hat sich der Injektionskontakt $\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{-Ca-Al}$ als günstig erwiesen.

Potentielle Emitter- und Wirtsmaterialien werden im Folgenden dahingehend untersucht, gegenüber welcher Belastung sie Degradationstendenzen aufweisen. Basierend auf den Ergebnissen des Ladungstransports und durch weiterführende Experimente an realisierten OLEDs wird ein besseres Bauteilverständnis bezüglich der Ladungsträgerverhältnisse sowie der Rekombinations- und Emissionszonenverteilung gewonnen, woraufhin eine gezielte Anpassung der Bauteilarchitektur im Hinblick auf eine lange Lebensdauer vorgenommen werden kann. Auf diese Weise wird eine externe Quanteneffizienz von 9,5 % und eine Lebensdauer von 75 Stunden erreicht, jeweils gemessen bei einer Leuchtdichte von 300 cd/m^2 . Letztere entspricht einer Steigerung um den Faktor 13 500, verglichen mit dem anfänglichen Aufbau.

Abstract

OLEDs (Organic Light Emitting Diode) ran through a rapid development process in the last years and have already proven their readiness for commercialization in lighting and display applications. Beside their extreme flat design and their high attainable transparency they especially emerge in terms of their low power consumption, compared with well-established technologies like e. g. liquid crystal displays (LCDs). The latter could be even reduced by the development of phosphorescent emitter dyes. While for the red and green spectral range long-term stable, phosphorescent OLEDs with an adequate color saturation could already be realized, the lifetime of efficient, deep blue devices turns out to be too low. However, both for display applications and for the creation of a convenient white light emission the inclusion of the third complementary color is indispensable.

In this work, the investigation of deep blue OLEDs in matters of a high efficiency, color saturation and in particular lifetime is considered. In this regard, emitter dyes, based on the material class of iridium-carbene complexes, and suitable matrix materials were developed and synthesized by the project partner.

To characterize these materials as well as commercially available compounds concerning their carrier transport properties three methods to measure the carrier mobility are introduced. An ohmic injection contact is essential for all methods and can be achieved for hole injection by the employment of the transition metal oxides WO_3 and MoO_3 for a multitude of materials, especially wide band gap materials. Accordingly the electron injecting contact $\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{-Ca-Al}$ has been proven adequate for the determination of electron mobilities.

In the following, potential emitter and matrix materials are investigated to that effect, against which stress they show degradation tendencies. Based on the results from the carrier transport experiments and experiments performed on the complete OLED stack, a better device understanding concerning the carrier relation between the holes and electrons as well as the recombination and emission zone distribution is attained. This is followed by a well-directed alignment of the device architecture with regard to a long lifetime. By this means an external quantum efficiency of 9,5 % and a lifetime of 75 hours is achieved, in both cases measured at 300 cd/m^2 . The latter complies with an increase by a factor of 13 500, compared with the initial setup.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Organische Elektrolumineszenz: Eine kurze Historie	1
1.2	Motivation und Zielsetzung	3
1.3	Gliederung der Arbeit	4
2	Grundlagen	6
2.1	Ladungstransport in organischen Halbleitern	6
2.1.1	Struktur und elektronische Eigenschaften	6
2.1.2	Molekülberechnungen: Vergleich zwischen Modell und Experiment . .	9
2.1.3	Stromtransport in ungeordneten Schichten	11
2.1.4	Elektrisch dotierte Transportfilme	13
2.2	Methoden zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit	14
2.2.1	Raumladungsbegrenzte Strom-Spannungs-Messungen	15
2.2.2	Admittanzspektroskopie	19
2.2.3	DI-SCLC - Methode	25
2.3	Lumineszenz in organischen Halbleitern	27
2.3.1	Das Franck-Condon-Prinzip	28
2.3.2	Mono- und bimolekularer Energietransfer	29
3	Bauelementtechnologie und Messtechnik	33
3.1	Bauteilpräparation	33
3.2	Messtechnik	38
4	Mobilitätsmessungen an organischen Dünnschichten	43
4.1	ITO als Lochinjektionskontakt	43
4.2	PEDOT:PSS als Lochinjektionskontakt	47
4.3	Lochinjektion über WO_3 und MoO_3	51
4.3.1	Voruntersuchungen	52
4.3.2	Nachweis des ohmschen Kontakts für CBP und TCTA	54
4.3.3	Ladungstransporteigenschaften von EB3	60

4.4	Elektroneninjektion über Cs_2CO_3	63
4.4.1	Elektronenbeweglichkeit von TPBi	65
4.4.2	Injektionsbegrenzter Strom in MA15	67
4.5	Zusammenfassung	69
5	Phosphoreszentes Tiefblau	72
5.1	Der Carbenemitter $\text{Ir}(\text{cn-pmbic})_3$	72
5.1.1	Identifikation des Degradationsmechanismus	73
5.1.2	Substitution von SO_2MCP und MA2	77
5.2	Optimierung der Lebensdauer durch EB3	80
5.2.1	Hole- und electron-only Bauteile	80
5.2.2	Lebensdauer und Bauteileffizienz	84
5.2.3	Farbkoordinaten	86
5.3	Die p-Dotierung	88
5.4	Lokalisierung der Emissionszone bei Verwendung von SiCz	90
5.5	SiCz-Derivate als alternative Matrixmaterialien	98
5.5.1	Beweglichkeiten	98
5.5.2	Stabilität gegenüber Ladungsträgern	100
5.5.3	Bauteilleistung	101
5.6	Lokalisierung der Emissionszone bei Verwendung von MA15	105
5.7	Verbreiterung der Emissionszone und „Mixed Host“ Konzept	107
5.8	Entlastung von $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ gegenüber Elektronen	110
5.9	Zusammenfassung	113
6	Zusammenfassung und Ausblick	115
Anhang		
A	Namen und Strukturformeln ausgesuchter Moleküle	119
B	Programmcode zur Simulation der Admittanz	122
Literaturverzeichnis		126

1 Einleitung

1.1 Organische Elektrolumineszenz: Eine kurze Historie

Organische Materialien zeichnen sich durch zwei faszinierende Eigenschaften aus: Sie emittieren nach einer geeigneten Anregung Licht in effizienter Weise und können Ladungsträger entlang des Molekülverbands transportieren. Aufgrund des geringen Überlapps der Moleküle fällt die Beweglichkeit mit $\mu < 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ jedoch deutlich geringer aus als in anorganischen Verbindungen [1]. Aus diesem Grund wurde sich zu Beginn auf molekular geordnete Kristallstrukturen konzentriert, da diese die besten Transporteigenschaften besitzen. Der erste Nachweis der Elektrolumineszenz wurde 1965 von Helfrich *et al.* am Beispiel von 1 bis 5 mm dicken Anthracenkristallen erbracht [50]. Allerdings lag die angelegte Spannung bei über 100 V, was den praktischen Nutzen dieses Phänomens noch erheblich einschränkte. Im Jahre 1987 gelang Tang und van Slyke ein entscheidender Durchbruch, indem sie das Problem der hohen Betriebsspannung durch die Abscheidung dünner amorpher Schichten im Bereich von $\sim 100 \text{ nm}$ lösten [3]. Darüber hinaus konnten sie die erste organische niedermolekulare *Heterostruktur* realisieren, die aus einer Löcher transportierenden Diaminstruktur und dem Elektronen transportierenden und gleichzeitig lumineszierenden Material Alq_3 (Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium) bestand. Sie bot den Vorteil, die Elektron/Loch-Rekombination von den Injektionskontakten zur organischen Grenzfläche zu verlagern und damit die Quanteneffizienz auf zum damaligen Zeitpunkt beachtliche 1 % zu steigern bei gleichzeitigen Betriebsspannungen unter 10 V. Eine weitere Steigerung auf 2 % gelang ihnen zwei Jahre später durch den Einsatz eines Gast-Wirt-Systems, bestehend aus einer ladungstransportierenden Matrix und einem effizienten fluoreszenten Emitterfarbstoff [4]. Die zugrunde liegende Bauteilarchitektur hat im Wesentlichen bis heute Bestand. Sie ist in Bild 1.1 dargestellt, erweitert um eine Elektronentransportschicht (engl.: Electron Transport Layer, ETL). Ein lichtauskoppelnder Kontakt wird durch das transparente, leitfähige Oxid ITO (engl.: Indium Tin Oxide) hergestellt, das Löcher in das HOMO (engl.: Highest Occupied Molecular Orbital) der Lochtransportschicht (engl.: Hole Transport Layer, HTL) injiziert. Analog dazu werden die Elektronen über einen Kontakt mit niedriger Austrittsarbeit (Li, Mg, Ca, Cs) in das LUMO (engl.: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) der ETL injiziert. Die hohe Reaktionsfreudigkeit von Substanzen mit niedriger Austrittsar-

beit erfordert das Aufbringen eines Deckkontakts (Ag, Al). Die beiden Transportschichten sind für eine Begrenzung der Rekombination in der Emissionszone (engl.: Emitting Layer, EML) verantwortlich. Sie verhindern folglich ein Löschen der angeregten Zustände durch die Kontakte [5]. In der EML führt der gegenseitige Einfang von Löchern und Elektronen zur Bildung von Exzitonen und zum strahlenden Zerfall auf den Emittiermolekülen. Die Dotierung verringert die Wechselwirkung mit anderen Emittiermolekülen und vermindert so eine mögliche Konzentrationslöschung (engl.: concentration quenching [3]).

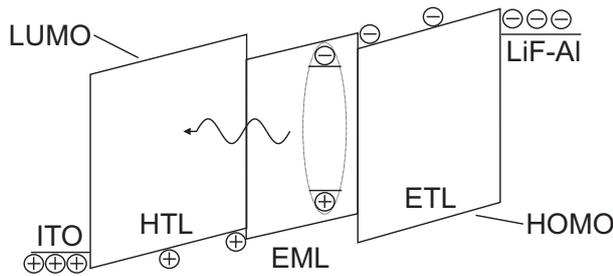


Bild 1.1: Funktionsprinzip einer OLED.

Das zu diesem Zeitpunkt bereits stark vorhandene anwendungsorientierte Interesse an organischen Halbleiterbauelementen, insbesondere an OLEDs, nahm im Jahr 1990 weiter zu, als neben den niedermolekularen Verbindungen auch die ersten Bauelemente auf Polymerbasis vorgestellt wurden [6]. Nicht zuletzt die Industrie hat die vielfältigen Vorteile organischer Bauelemente erkannt und in den letzten Jahren einen Entwicklungswettbewerb entfacht. OLEDs sind zum einen sehr energieeffizient. Sie übertreffen die Effizienz einer herkömmlichen Glühlampe (12 bis 15 lm/W) um das Vielfache. 2008 wurden unter Laborbedingungen Spitzeneffizienzen von über 100 lm/W erzielt [7]. Zum zweiten sind OLEDs relativ leicht, was ihren Einsatz in transportablen Geräten, wie Handys, MP3-Spielern oder Kameras, attraktiv erscheinen lässt. Darüber hinaus können sie durch Verwendung verschiedener Emittier in einem Bauteil verschiedene Farben erzeugen und dabei gleichzeitig effizient bleiben. Um hingegen mit einer Glühlampe farbiges Licht zu erzeugen, müssen die Farben auf Kosten der Effizienz ausgefiltert werden. Ihre selbstleuchtende Eigenschaft und die Lambert'sche Abstrahlcharakteristik machen OLEDs zu diffusen Lichtquellen, die das ausgestrahlte Licht für das menschliche Auge angenehmer erscheinen lassen. Aus diesem Grund sind OLEDs mittlerweile auch in den Beleuchtungssektor vorgeedrungen. Die nahezu uneingeschränkte Wahl des Substrats und die Möglichkeit einer komplett transparenten Herstellung lässt schließlich Visionen wie leuchtende Tapeten, die auf Wunsch ihre Farbe ändern und gleichzeitig als Bildschirm dienen oder Fensterscheiben, die tagsüber transparent sind und abends Licht spenden, in greifbare Nähe rücken.

Mittlerweile haben OLEDs bereits in einigen Produktparten Marktreife erreicht, wie z. B. bei Displays in Handys oder Kameras. Auch großflächige OLED-Bildschirme sind seit kurzer Zeit im Handel erhältlich. Der Umsatz an Aktiv-Matrix-OLED-Displays lag für das Jahr 2008 bei 293 Millionen US Dollar. Das enorme Wachstumspotential verdeutlicht ein erwarteter exponentieller Anstieg auf 4,6 Milliarden US Dollar bis zum Jahr 2014 [8].

1.2 Motivation und Zielsetzung

Diese Arbeit befasst sich mit dem Thema der organischen Elektrophosphoreszenz. Ein in Abschnitt 1.1 unerwähnter Meilenstein in der Entwicklung organischer LEDs ist die Entdeckung von Triplett emittierenden im Jahr 2000 von Thompson und Forrest *et al.* [9]. Sie ermöglichen einen strahlenden Zerfall sowohl der Singulett(Fluoreszenz)- als auch der Triplettexzitonen (Phosphoreszenz) und sind damit theoretisch in der Lage die Quanteneffizienz eines Bauteils zu vervierfachen. Für den roten und grünen Spektralbereich existieren bereits sehr effiziente und auch langlebige Triplett emittierende. Mit dem im Grünen emittierenden Material Ir(ppy)₃ (Ir(III)*fac*-Tris(2-phenylpyridin)) konnten auf diese Weise schon 20 % externe Quanteneffizienz [10] und mehr als 100 000 h Lebensdauer [11] erzielt werden. Bauteile mit dem roten Emitter Ir(MDQ)₂ (Ir(III)Bi(2-methyl-dibenzo-[f,h] quinoxalin) (Acetylacetonat)) besitzen externe Quantenausbeuten von 15 % und zugleich 1 000 000 Stunden Lebensdauer [43]. Blaue phosphoreszente Farbstoffe, wie FIrpic, sind zwar schon in der Literatur beschrieben, ihre Effizienz, Farbreinheit und vor allem Lebensdauer lässt jedoch noch stark zu wünschen übrig [13–15].

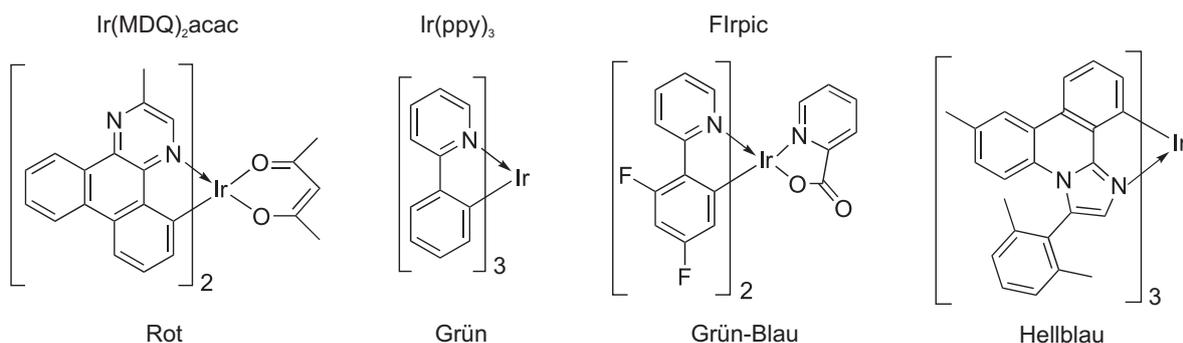


Bild 1.2: Chemische Strukturen phosphoreszenter Emitterfarbstoffe.

Im Vordergrund dieser Arbeit steht dabei die Entwicklung und Untersuchung einer neuen Materialklasse, der Carbenfarbstoffe. Mit ihr ist es prinzipiell möglich, hocheffizientes tiefblaues Licht zu erzeugen. Gemeinsam mit den Komplementärfarben Rot und Grün kann

damit durch entsprechende Kombination der gesamte Farbraum abgedeckt werden, was einen wesentlichen Impuls auf die Herstellung vollfarbiger organischer Displays ausüben sollte. Ein breiterer Farbraum wirkt sich darüber hinaus auch vorteilhaft auf Beleuchtungsanwendungen aus, bei denen die Qualität der Farbe „Weiß“ eine übergeordnete Rolle spielt.

Die Entwicklung einer neuen Materialklasse ist stark interdisziplinär geprägt. Für den chemischen Teil, die Entwicklung und Herstellung der neuen Materialien, war der Projektpartner verantwortlich, während die Untersuchung der Materialien und die Bauteilentwicklung im Labor für Elektrooptik am Institut für Hochfrequenztechnik der TU Braunschweig sowie beim Projektpartner stattfand. Nur durch einen regelmäßigen Informationsaustausch und ständige Rückkopplung konnte eine solche Zusammenarbeit funktionieren.

1.3 Gliederung der Arbeit

Im Laufe dieser Arbeit stellte sich heraus, dass neben der Entwicklung der Emitterfarbstoffe ebenfalls der Suche nach geeigneten Matrixmaterialien eine erhöhte Bedeutung zukommen muss. Vor allem das Zusammenspiel zwischen Matrix und Emitter und eine Anpassung der Bauteilarchitektur auf das entsprechende Gast-Wirt-System rückte dabei in den Fokus der Entwicklungsarbeiten.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt:

Im zweiten Kapitel werden die Grundlagen des Ladungstransports in organischen Halbleitern diskutiert. Weiter wird ein Kalibrierverfahren vorgestellt, mit dem vom Kooperationspartner berechnete HOMO- und LUMO-Transportniveaus mit experimentell ermittelten Daten in Einklang gebracht werden können. Im Hinblick auf Kapitel 4 wird die Theorie der SCLC (Space Charge Limited Current)-, Admittanzspektroskopie- und DI-SCLC (Dark Injection-SCLC)- Methoden vorgestellt, die die Bestimmung von Ladungsträgerbeweglichkeiten ermöglichen. Das Kapitel schließt mit einer Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie.

Das dritte Kapitel beschäftigt sich mit der Herstellungstechnologie der organischen Dünnschichtbauelemente. Neben der Erweiterung der Vakuumanlage zur organischen Molekularstrahlepitaxie¹ wird die Substratsäuberung, die Entwicklung eines *in situ* Maskenwechsels und die Verkapselung der Bauelemente genauer beschrieben. Schließlich erfolgt eine kurze Darstellung der wichtigsten messtechnischen Systeme.

In Kapitel 4 folgt die Bestimmung der Ladungsträgermobilität von literaturbekannten Mate-

¹Die Anlage wurde in Zusammenarbeit mit Dipl.-Ing. H. Gargouri erweitert.

rialien und vom Kooperationspartner entwickelten Substanzen, wobei die Untersuchung der Lochbeweglichkeiten im Vordergrund steht. Die Ergebnisse der SCLC-, Admittanzspektroskopie- und DI-SCLC-Methode werden an literaturbekannten Beweglichkeiten auf ihre Gültigkeit überprüft und untereinander verglichen. Der Verifizierung eines ohmschen Injektionskontakts kommt hier eine besondere Bedeutung zu, da er für alle drei Methoden die wichtigste Randbedingung bildet. Neben der Lage der Energiebarrieren in einer OLED stellt die Beweglichkeit die zweite entscheidende Einflussgröße in Bezug auf den Ladungstransport dar und bestimmt somit die Effizienz des Bauteils. Ebenso kann ein balancierter Transport von Löchern und Elektronen zu einer Verbesserung der Lebensdauer führen [16]. Die hier vorgenommenen Untersuchungen sind somit als Baustein anzusehen, um zu einer Optimierung und einem tieferen Verständnis der im nächsten Kapitel vorgestellten Bauteilarchitekturen beizutragen.

Im fünften Kapitel steht die Optimierung von tiefblauen OLEDs im Vordergrund. Neben der Effizienz und Farbreinheit stellt die Erhöhung der Lebensdauer einen zentralen Punkt dieses Kapitels dar. Dazu werden neue Emitter- und Wirtsmaterialien vorgestellt, und es wird gezeigt, welche Verbindungen gegenüber welcher Belastung Degradationstendenzen aufweisen. Durch verschiedene Experimente und mit Hilfe der in Kapitel 4 bestimmten Ladungsträgerbeweglichkeiten wird ein besseres Bauteilverständnis bezüglich der Ladungsträgerverhältnisse sowie der Rekombinations- und Emissionszonenverteilung gewonnen, woraufhin eine gezielte Anpassung der Bauteilarchitektur im Hinblick auf eine lange Lebensdauer vorgenommen werden kann.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick.

2 Grundlagen

In diesem Grundlagenkapitel sollen die atomare Struktur und die elektronischen Eigenschaften eines zunächst einzelnen isolierten organischen Moleküls und weiter die Wechselwirkung im Molekülverbund untersucht werden. Dabei steht zunächst der Ladungstransport im Mittelpunkt der Betrachtungen. Im Anschluss werden die theoretischen Grundlagen vorgestellt, denen die in Kapitel 4 verwendeten Methoden zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit zugrunde liegen. Im Hinblick auf effiziente OLEDs werden schließlich die Vorgänge der Lichtabsorption und -emission und des nicht-strahlenden Energietransfers in dünnen Filmen betrachtet.

2.1 Ladungstransport in organischen Halbleitern

2.1.1 Struktur und elektronische Eigenschaften

Organische Substanzen bestehen im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffverbindungen. Bedenkt man die relativ geringe Anzahl an chemischen Elementen, die an solchen Verbindungen beteiligt sind (Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor, Schwefel und Halogene), so ist es doch erstaunlich, dass die Zahl organischer Verbindungen bereits heute um ein Vielfaches größer ist als die Zahl der übrigen, anorganischen Verbindungen [17]. Kohlenstoffatome besitzen die Eigenschaft, sich durch ihre Bindungsvielfalt zu nahezu beliebig großen räumlichen Strukturen zu verbinden. Darüber hinaus können solche Verbindungen praktisch beliebig modifiziert werden, worin die nahezu unerschöpfliche Vielfalt organischer Strukturen begründet liegt.

Die in dieser Arbeit betrachteten Substanzen gehören zur Klasse der π -konjugierten kleinen Moleküle. Um ein tieferes Verständnis der elektrischen Leitung zu erlangen, muss die atomare Bindungsstruktur betrachtet werden. Im Kohlenstoffatom besetzen die vier Valenzelektronen die 2s- und 2p-Orbitale. Im Fall der Kohlenstoffe des Benzols entstehen durch sp^2 -Hybridisierung drei in einer Ebene liegende Orbitale mit einem Winkelabstand von 120° . Durch den Überlapp der Orbitale mit den Valenzorbitalen der Nachbarmoleküle bilden sich die kovalenten σ -Bindungen aus, deren Elektronen stark lokalisiert sind. Das vierte Valenzelektron befindet sich im senkrecht zur sp^2 -Ebene stehenden p_z -Orbital. Die Elektronen

im p_z -Orbital nehmen nicht an der kovalenten Bindung teil und bilden mit benachbarten Orbitalen eine π -Bindung, die nur auf schwachen van der Waals-Kräften beruht [18]. Die Elektronen, die diese π -bindenden Molekülorbitale besetzen, sind oberhalb und unterhalb der Molekülebene über den gesamten Kohlenstoffring delokalisiert und ermöglichen so den Ladungstransport entlang angrenzender Moleküle. Das höchste mit Elektronen besetzte (bindende) π -Orbital wird HOMO genannt, während das niedrigste unbesetzte (nicht bindende) π^* -Orbital als LUMO bezeichnet wird.

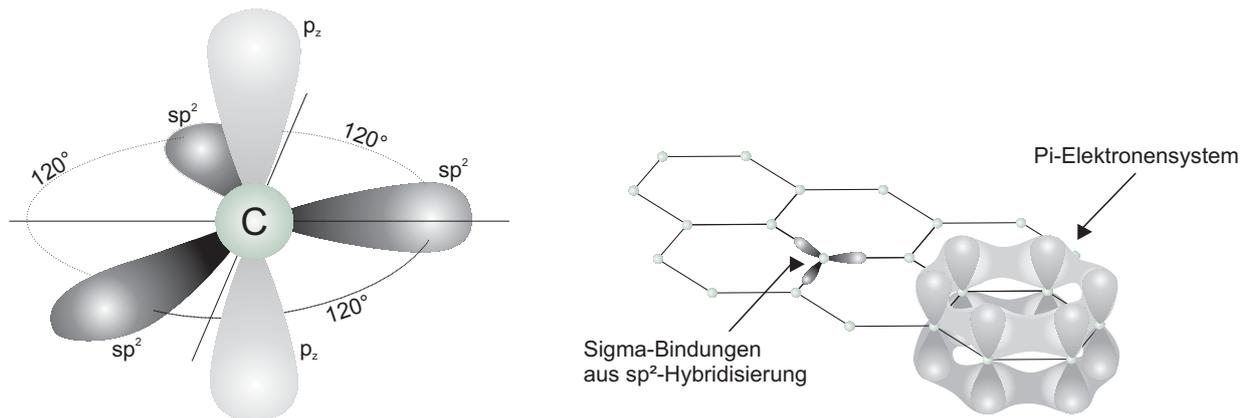


Bild 2.1: Links: sp^2 -Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms. Rechts: Ausbildung des π -Elektronensystems am Beispiel eines Benzolrings und der σ -Bindungen längs der Ebene zwischen den Kohlenstoffatomen.

Während die *intramolekulare* Wechselwirkung durch die Anzahl delocalisierter Elektronen aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen erhöht werden kann, stellt der *intermolekulare* Überlapp der Moleküle den limitierenden Faktor bezüglich der Leitung im Film dar. Beispielsweise liegt die Beweglichkeit von Naphthalenkristallen bei Raumtemperatur unter Anlegung eines elektrischen Feldes von 10^4 V/cm nur bei 1 cm^2/Vs [19]. Aufgrund des geringen Molekülüberlapps der in dieser Arbeit eingesetzten amorphen Schichten reduzieren sich die Beweglichkeiten auf $\leq 10^{-3}$ cm^2/Vs . Dafür bieten amorphe Filme den Vorteil, dass sie sehr dünn abgeschieden werden können und eine bei Kristallen erforderliche Gitteranpassung fällt bei Mehrschichtbauelementen weg.

Transportzustände im organischen Festkörper

Während in anorganischen Halbleitern die starke Kopplung der Wellenfunktionen zu einer Bildung von elektronischen Bändern mit einer starken Delocalisierung der Löcher und Elektronen führt, haben wir im vorangegangenen Abschnitt gesehen, dass in organischen Verbindungen die Kopplung der π -Systeme untereinander relativ schwach ist. Daraus resul-

tiert eine Polarisation der Umgebung bei Injektion eines Ladungsträgers. Den größten Anteil (bis 1,0 eV [20]) nimmt hierbei die elektronische Polarisation der angrenzenden Moleküle ein, deren Ladungsträgerdichten sich durch die Coulombsche Anziehungskraft verschieben. Weitere, geringere und langsamere Anteile kommen durch die Veränderung der Molekülgeometrie (intramolekulare Polarisation, ~ 100 meV [20]) oder der Molekülposition (intermolekulare Polarisation, < 100 meV [20]) zustande. Ein das die Umgebung polarisierendes Elektron oder Loch kann dabei als ein Quasiteilchen, das Polaron, beschrieben werden. Man erhält so die in Bild 2.2 dargestellte Transportbandlücke W_T , die im Vergleich zum ungestörten Molekül um die Energie $P_e + P_h = 2P$ geringer ausfällt [18].

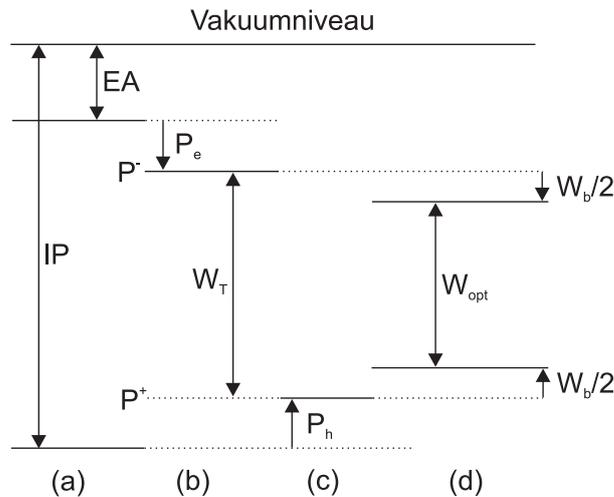


Bild 2.2: Energiezustände eines Moleküls (a) im neutralen Zustand, (b) unter Einfluss eines Elektronpolarons, (c) unter Einfluss eines Lochpolarons und (d) nach Bildung eines Exzitons.

Zwischen einem Lochpolaron und Elektronpolaron besteht eine attraktive Wechselwirkung aufgrund der coulombschen Anziehungskraft. Der gebundene Zustand eines Elektron-Loch-Paares wird als Exziton bezeichnet. In diesem Zusammenhang können drei Arten von Exzitonen unterschieden werden. Wannier-Mott-Exzitonen besitzen nur eine schwache Bindung und sind in leitfähigen anorganischen Materialien anzutreffen. Charge-Transfer-Exzitonen besitzen einen Bindungsradius von mehreren Moleküleinheiten. Die Einordnung als Frenkel-Exziton ist gerechtfertigt, wenn das Elektronen-Loch-Paar auf einer molekularen Einheit begrenzt und damit am stärksten lokalisiert ist. Diese Art von Exzitonen ist in organischen Verbindungen vorzufinden, da die Molekülkopplung hier nur schwach ausgeprägt ist. Bei der Bildung eines Exzitons wird die Bindungsenergie W_b frei. Diese bezeichnet die Energie, die benötigt wird, um ein Exziton zu erzeugen und ist definiert als die Differenz aus der Energie W_T

und der optischen Bandlücke W_{opt} [21]. W_T entspricht der Differenz zwischen dem Polarisationsniveau P^- des Elektrons und dem Polarisationsniveau P^+ des Lochs und W_{opt} kann über das optische Absorptionsspektrum, gemessen an der Absorptionskante, oder dem Schnittpunkt zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum, gewonnen werden. Die Bindungsenergie wurde in [22] beispielsweise für Poly[(2-methoxy-5-dodecyloxy)-1,4-phenylvinyl-co-1,4-phenylvinyl] (MEH-PPV) zu 0,36 eV und für Poly(9,9'-dioctylfluoren) (PFO) zu 0,30 eV bestimmt. Sie kann jedoch für andere Materialien auch größere Werte bis 1,0 eV annehmen [22].

2.1.2 Molekülberechnungen: Vergleich zwischen Modell und Experiment

Die Größe der HOMO- und LUMO-Energie spielt in einem organischen Film eine entscheidende Rolle, da die Ladungsträger auf diesen Niveaus am Transport teilnehmen. Im Hinblick auf eine optimale Bauteilarchitektur mit einem balancierten Ladungstransport in der OLED müssen beide Energien für die verwendeten Materialien bekannt sein. Die HOMO-Energie kann mit Hilfe der ultravioletten Photoelektronenspektroskopie (UPS) durch Messung des Ionisationspotentials IP zugänglich gemacht werden. Da bei der Photoemission eines Elektrons das übrig gebliebene Loch schnell genug relaxieren kann, wird direkt das Transportenergieniveau des Lochs gemessen [23]. Das HOMO-Niveau kann somit im Falle von literaturbekannten Molekülstrukturen aus veröffentlichten UPS-Messungen entnommen werden. Für die von dem Projektpartner neu entwickelten Materialien sind quantenmechanische Rechnungen der Zustandsenergien durchgeführt worden [24], mit deren Hilfe im Vorfeld bereits ohne langwierige Synthesen geeignete Strukturen identifiziert werden können¹. Die Berechnung berücksichtigt die dielektrische Umgebung im Festkörper und erfolgt für den Fall eines geladenen Moleküls. Um berechnete Daten mit UPS-Messungen zu vergleichen wurden nicht nur neu entwickelte Materialien, sondern auch literaturbekannte Moleküle bezüglich ihrer Energieeigenwerte berechnet. Ebenso sind UPS-Messungen an den Neuentwicklungen durchgeführt worden [26]. Bei der Zusammenstellung der experimentellen Daten wurde darauf geachtet, dass diese aus möglichst wenig Referenzen stammen, um Streuungen untereinander möglichst zu minimieren. Trägt man die gemessenen Werte über die experimentellen Daten auf, wie in Bild 2.3 (a) dargestellt, so lässt sich näherungsweise eine lineare Abhängigkeit ablesen. In der Tat ist eine Stauchung und Verschiebung um einen konstanten Faktor in vorherigen Veröffentlichungen bereits zur Anwendung gekommen [27, 28], um UPS-Spektren mit berechneten Energieeigenwerten in Einklang zu bringen. Die Standardabweichung des linearen Fits liegt bei den HOMO-Energien bei $\pm 0,2$ eV und ist durchaus akzeptabel, da

¹Eine detaillierte Beschreibung der Methode ist [25] zu entnehmen.

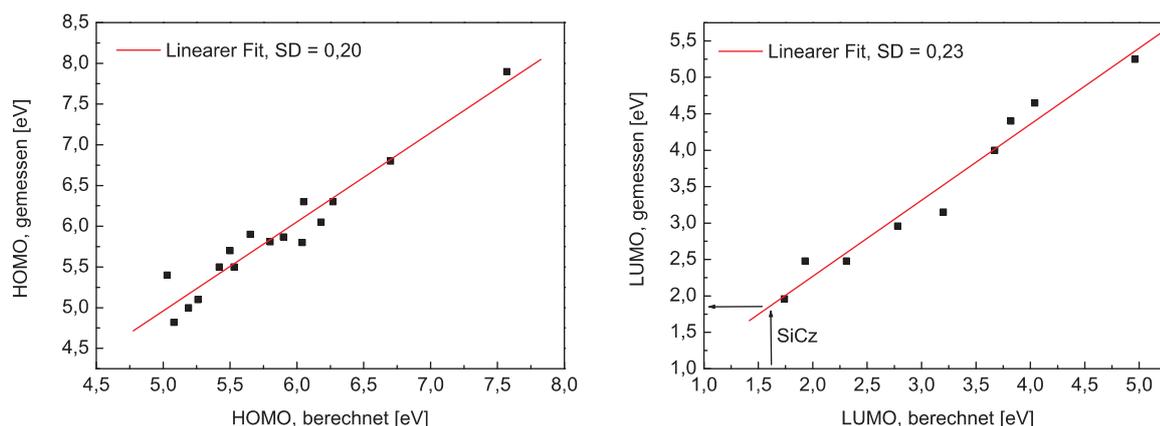


Bild 2.3: Gegenüberstellung der per UPS (links) [26,29,30] bzw. IPES (rechts) [29] gemessenen und berechneten HOMO- und LUMO-Energien. Über einen linearen Fit können die berechneten Werte mit den Messwerten in Beziehung gesetzt werden, wie am Beispiel des Matrixmaterials SiCz gezeigt.

selbst die Literaturdaten um $\pm 0,2$ eV schwanken.

Die Bestimmung der LUMO-Energie erweist sich vom messtechnischen Standpunkt als deutlich schwieriger [25]. Ein in der Literatur weit verbreiteter Ansatz besteht darin, die optische Bandlücke von der bestimmten HOMO-Energie zu subtrahieren, um daraus die LUMO-Energie zu erhalten. Dabei wird jedoch die nicht unerhebliche Exzitonenbindungsenergie unterschlagen, die bis zu 1,0 eV betragen kann. Außerdem existiert kein konsistentes Vorgehen bei der messtechnischen Erfassung der optischen Bandlücke. So wird diese entweder als der Schnittpunkt des normierten Absorptionsspektrums mit dem Emissionsspektrum definiert oder durch den Einsatzpunkt der Absorption. Ein deutlich verlässlicheres Ergebnis bietet die inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES) [28, 31]. Die nach dieser Methode ermittelten LUMO-Werte sind für eine Reihe von Materialien in Bild 2.3 (b) aufgetragen. Auch hier ist eine lineare Regression das Mittel der Wahl, um die berechneten Daten mit den Messwerten in Einklang zu bringen. Die Standardabweichung ist mit $\pm 0,23$ eV immer noch akzeptabel. Für die in dieser Arbeit verwendeten Moleküle werden die berechneten Energieniveaus entsprechend dieser Korrelation angepasst, insofern keine UPS- bzw. IPES-Daten zur Verfügung stehen. So ergibt sich beispielsweise für das Matrixmaterial SiCz ein berechneter LUMO-Wert von 1,6 eV, der nach einer Kalibrierung auf $1,85 \pm 0,23$ eV angepasst wird. Die HOMO-Energie wurde in diesem Fall bereits durch UPS-Messungen von Philips zu 5,87 eV experimentell bestimmt, so dass hier keine Kalibrierung erforderlich ist.

Abschließend sei darauf hingewiesen, dass die beschriebene Methode der Berechnung und anschließenden Kalibrierung nur einen Richtwert für die Molekülenergien liefert. Für eine

genauere Bestimmung sind daher weitere Experimente notwendig, wie z. B. die direkte UPS- und IPES-Messung an Molekülen mit berechneten HOMO- und LUMO-Werten.

2.1.3 Stromtransport in ungeordneten Schichten

Nach der qualitativen Beschreibung des Stromtransports soll nun dessen quantitative Analyse auf Basis des Transportmodells nach Bässler folgen.

Die in dieser Arbeit betrachteten Materialien besitzen eine ungeordnete Morphologie. Diese führt dazu, dass alle Transportzustände stark lokalisiert sind. Ihre Verteilung wird durch eine Gaußfunktion mit der Breite σ , verteilt um das HOMO- bzw. LUMO-Niveau, beschrieben:

$$Z(W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{W^2}{2\sigma^2}\right). \quad (2.1)$$

Hier bezeichnet W die Energie, gemessen relativ zum Zentrum der Zustandsdichte. Der Ursprung dieser energetischen Unordnung ist auf die variierenden Abstände und Orientierungen der Moleküle zu ihren Nachbarmolekülen zurückzuführen. Die angenommene Gauß-Verteilung resultiert zum einen aus den ebenfalls gaußförmig auftretenden Absorptionsbanden in ungeordneten Filmen [32]. Zum zweiten wurde in [33] gezeigt, dass die Kopplung zwischen einem Ladungsträger und einer beliebigen Verteilung von Dipolen ebenso mit einer gaußförmigen Zustandsdichte korreliert.

In dem von Bässler aufgestellten Transportmodell [32] wird angenommen, dass

- sowohl die energetische Verteilung der Transportzustände (diagonale Unordnung) als auch die räumliche Kopplung der Moleküle (nicht-diagonale Unordnung) gemäß Gl. 2.1 gaußförmig ist,
- der Transport über den Miller-Abrahams-Ausdruck (vgl. Gl. 2.2) beschrieben werden kann,
- die Hüpfprozesse der Ladungen in Übereinstimmung mit dem Scher-Montroll-Formalismus inkohärent sind.

Die Hüpftrate ν zwischen zwei Transportzuständen i und j entspricht demnach einem Vorfaktor ν_0 (attempt-to-escape Frequenz), der exponentiell abfallenden Wellenfunktion und einer Boltzmann-Verteilung für Aufwärtssprünge:

$$\nu_{i \rightarrow j} = \nu_0 \cdot \exp(-2\gamma\Delta R_{ij}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{W_j - W_i - qE(x_j - x_i)}{k_B T}\right) & \text{für } W_j > W_i. \\ 1 & \text{für } W_j \leq W_i. \end{cases} \quad (2.2)$$

k_b bezeichnet dabei die Boltzmann-Konstante, γ den inversen Lokalisierungsradius, ΔR_{ij} den Abstand zwischen den Zuständen i und j und W_i und W_j ihre Energieniveaus. Das angelegte Feld E erniedrigt den energetischen Unterschied zwischen beiden Stellen in Richtung des Feldes (siehe Bild 2.4). Im Gegensatz zum Bändermodell nimmt die Hüpftrate und damit die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur T zu.

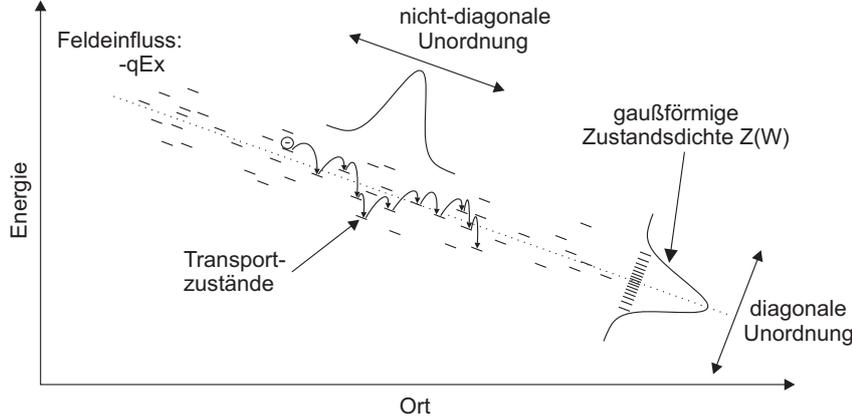


Bild 2.4: Hüpftransport in ungeordneten Schichten nach Bäessler.

Eine geschlossene analytische Lösung für das von Bäessler entwickelte Modell ist nicht möglich. Von Bäessler *et al.* durchgeführte Monte-Carlo-Simulationen konnten jedoch übereinstimmende Ergebnisse mit experimentellen Beobachtungen nachweisen [32]. Die Abhängigkeiten zwischen der Ladungsträgerbeweglichkeit und dem E-Feld sowie der Temperatur werden für $\Sigma \geq 1,5$ in Gl. 2.3 beschrieben:

$$\mu(\sigma, \Sigma, E, T) = \underbrace{\mu_0^* \exp \left[- \left(\frac{2\sigma}{3k_b T} \right)^2 \right]}_{\mu_0} \exp \left[\underbrace{C \left(\left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - \Sigma^2 \right)}_{\beta} \sqrt{E} \right]. \quad (2.3)$$

Hier beschreibt Σ den Parameter der nicht-diagonalen Unordnung und wird für $\Sigma < 1,5$ durch den konstanten Faktor 1,5 ersetzt. C ist eine empirische Konstante mit dem Wert $2,9 \cdot 10^{-4} (\text{cm/V})^{1/2}$. Es sei darauf hingewiesen, dass Gl. 2.3 vollständig äquivalent ist mit der im folgenden Kapitel im Zusammenhang mit Beweglichkeiten häufig verwendeten Gl.

$$\mu(E) = \mu_0 \exp(\beta \sqrt{E}), \quad (2.4)$$

welche die nach Poole und Frenkel wurzelförmige Abhängigkeit des E-Feldes wiedergibt. In dieser Gleichung bezeichnet μ_0 die Nullfeldbeweglichkeit und β den Feldaktivierungsfaktor.

2.1.4 Elektrisch dotierte Transportfilme

Die bisherige Diskussion hat die stark reduzierte intrinsische Leitfähigkeit amorpher organischer Schichten bereits wiederholt aufgezeigt. Darüber hinaus ergibt sich in der Praxis aufgrund nicht vollständig angepasster Energieniveaus häufig nur eine limitierte Injektionseffizienz. Insofern erscheint der Ansatz, die Transportschichten einer OLED elektrisch zu dotieren, sinnvoll. In der Vergangenheit sind bereits Versuche unternommen worden, organische Moleküle mit Hilfe von oxidierenden Gasen, wie z.B. I_2 [34], oder anorganischen Verbindungen, wie $SbCl_5$ [35], mit Elektronenfehlstellen zu dotieren (p-Dotierung) [36]. Problematisch erwies sich bei ersteren die flüchtige Natur der Dotierstoffe an Luft oder Vakuum, die den Dotierprozess reversibel machte [36]. Ein Anstieg der Leitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen wurde mit einem organischen Akzeptormolekül, dem mit Fluor substituierten Tetracyano-Quinodimethan (F_4 -TCNQ), realisiert [37–40]. Um eine n-Dotierung organischer Moleküle zu erreichen wurde auf Alkalimetalle mit niedrigen Austrittsarbeiten, wie Li oder Cs, zurückgegriffen [41–43]. Ebenso haben sich organometallische Moleküle, wie Cobaltocen, als günstige n-Dotanten erwiesen [44].

p-Dotierung: Anschaulich kann die p-Dotierung an Bild 2.5 erklärt werden. Der hohe Elektronen akzeptierende Charakter von TCNQ wird durch die Einführung der Fluor-Atome noch verstärkt. Daraus resultiert ein für organische Verbindungen extrem tiefes LUMO-Niveau von 5,24 eV [39], welches energetisch sogar unterhalb dem von N,N' -Di-(1-naphthyl)- N,N' -diphenylbenzidin (α -NPD) liegt. Die Abgabe eines Elektrons von α -NPD an das elektronenziehende F_4 -TCNQ-Molekül und damit die Besetzung eines energetisch günstigeren Zustandes ist somit wahrscheinlich. Dadurch entsteht ein Loch auf dem α -NPD-Molekül, das nun zum Ladungstransport beiträgt. Die Dotierung bietet zwei entscheidende Vorteile: Sie erhöht zunächst die intrinsische Leitfähigkeit der Schicht. Außerdem ermöglicht sie die Ausbildung einer Verarmungszone im Bereich des Lochinjektionskontakts, welche für Tunnelprozesse transparent ist und damit den Kontaktwiderstand verringert. Daraus ergab sich für das hier vorgestellte System α -NPD: F_4 -TCNQ eine bis zu sieben Größenordnungen höhere Leitfähigkeit [39].

n-Dotierung: Technologisch anspruchsvoller ist die n-Dotierung organischer Moleküle zu bewerten. Dieser Umstand wird dadurch begründet, dass eine effiziente Dotierung vor allem durch eine günstige, möglichst tiefere LUMO-Niveaulage der Matrix relativ zur HOMO-Niveaulage des Donators bestimmt wird. Entsprechend fallen n-Dotierstoffe durch ihr ausgeprägtes oxidatives Verhalten auf. Am Beispiel von Li, das in 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-

1,10-phenanthrolin (Bathocuproin) (BCP) dotiert wurde, konnte eine um den Faktor 10^{10} höhere Leitfähigkeit gegenüber einer undotierten BCP-Schicht erzielt werden [41]. Das Li-Atom gibt in diesem Fall sein Valenzelektron ab, um die Edelgaskonfiguration zu erreichen. Mit zunehmender Dotierkonzentration verschiebt sich das Fermi-niveau im Falle von BCP:Li um 0,6 eV zu höheren Energien [41], was auf eine effiziente Dotierung hindeutet.

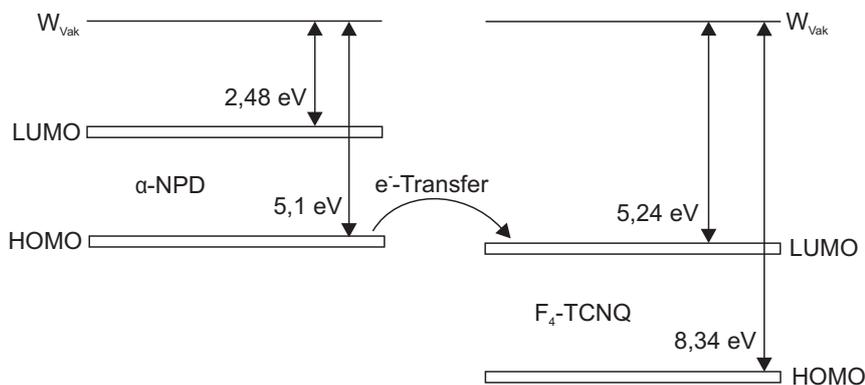


Bild 2.5: Akzeptordotierung für das System α -NPD und F_4 -TCNQ. Die Energieniveaus stammen aus [39] und [29].

p- und n-dotierte OLEDs zeigen starke Verbesserungen in ihrer Effizienz, wohingegen die Lebensdauer in den meisten Fällen stark sinkt. Sowohl F_4 -TCNQ als auch Li oder Cs diffundieren über weite Strecken (70 ± 10 nm für BCP:Li [41]) in undotierte Regionen und haben in OLEDs damit eine Löschung der Lumineszenz zur Folge. Abhilfe können geeignete Blockerschichten darstellen, wie z. B. Bis-(2-methyl-8-quinolinolato)-4-(phenyl-phenolato)aluminum-(III) (BAIq_3), welches die Diffusion von Cs unterbindet und die Lebensdauer um einen Faktor ~ 6000 (gemessen bei 100 cd/m^2 Startleuchtdichte) verlängert [43]. In dieser Arbeit werden für die p-Dotierung Übergangsmetalloxide eingesetzt (siehe Kapitel 5.3), die aufgrund ihrer hohen Temperaturstabilität nicht zur Diffusion neigen [45,46], was sich im Gegenzug in einer höheren Lebensdauer auswirken sollte.

2.2 Methoden zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit

Wie sich im vorangegangenen Unterkapitel bereits herausstellte sind organische Halbleiter im Wesentlichen Isolatoren. Um die Ladungstransporteigenschaften zu studieren, müssen Ladungen im organischen Film erzeugt werden. Dies kann zum Beispiel durch die Absorption

eines Photons geschehen, dass unter Anlegung einer hohen Spannung in ein Loch- und Elektronpolaron separiert werden kann. Ebenso ist die Injektion durch einen geeigneten Kontakt von außen denkbar. Letzteres findet Anwendung für die im Folgenden vorgestellten Methoden zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit, welche in Kapitel 4 zum Einsatz kommen.

2.2.1 Raumladungsbegrenzte Strom-Spannungs-Messungen

Ein Zusammenhang zwischen Stromdichte, Spannung und Beweglichkeit einer organischen Schicht lässt sich bei eindimensionaler Betrachtung aus dem allgemeingültigen Gleichungssystem gemäß [23, 49] herleiten:

$$\text{Transportgleichung} \quad J = qp\mu_p E \quad (2.5)$$

$$\text{Poisson-Gleichung} \quad \frac{\varepsilon}{q} \frac{\partial E}{\partial x} = p + p_t \quad (2.6)$$

$$\text{Kontinuitätsgleichung} \quad \frac{\partial J}{\partial x} = 0 \quad (2.7)$$

$$\text{Anzahl besetzter Fallen} \quad p_t = \int \frac{Z_t(W,x)}{1 + \exp((W_F - W)/k_b T)} dW \quad (2.8)$$

$$\text{Injizierte Ladungsträger} \quad p = N_v \exp(-W/k_b T) \quad (2.9)$$

$$\text{Spannung} \quad U = U_{ext} - U_{bi} = \int_0^d E(x) dx \quad (2.10)$$

In diesen Gleichungen wird die Betrachtung auf nur eine Ladungsträgersorte beschränkt, nämlich die Löcher mit der Ladungsträgerdichte p und der Ladung q , die am Kontakt „ohmsch“ injiziert werden. Idealerweise stellt ein ohmscher Kontakt ein unendlich großes Reservoir an Ladungsträgern zur Verfügung, in der Realität reicht bereits ein großes Reservoir aus. In diesem Fall wird der nun raumladungsbegrenzte (engl.: space charge limited, SCL) Strom J über die Eigenschaften der organischen Schicht limitiert im Gegensatz zum injektionsbegrenzten Strom. Im Bauteil kann ein ohmscher Kontakt beispielsweise durch ein Metall oder leitfähiges Oxid realisiert werden, das nur eine geringe Energiebarriere für die Injektion der entsprechenden Ladungsträgerspezies bildet. Man spricht in diesem Zusammenhang dann von einem ohmschen Kontakt, wenn die Energiedifferenz 0,3 eV nicht überschreitet [47, 48]. Aufgrund der sowohl hohen angelegten Feldstärken E und niedrigen Diffusionskonstanten als auch der geringen Leitfähigkeit in organischen Substanzen wurde der Diffusionsterm und der Anteil durch thermisch generierte Ladungsträger in der Transportgleichung vernachlässigt. Ebenfalls wird hier vereinfachend von einer feldunabhängigen Beweglichkeit μ ausgegangen, um das Gleichungssystem analytisch lösen zu können [49]. Für die besetzten Ladungsträgerfallen p_t entspricht $Z_t(W,x)$ einer beliebigen energetischen und

räumlichen Fallenverteilung, die darüber hinaus noch mit der Beweglichkeit und dem E-Feld funktional verknüpft werden darf. ε bezeichnet die Permittivität der Organik, die sich aus der relativen Dielektrizitätszahl ε_r und der Permittivität des Vakuums ε_0 zu $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ ergibt. W_F bezeichnet das Fermi-Niveau, T die Temperatur, N_v die Anzahl der Moleküle pro Volumen, U_{bi} die äußere Built-In-Spannung und d die Dicke der Schicht.

Im Fall einer vernachlässigbaren Dichte an Fallenzuständen wird $Z_t \approx 0$. Durch Substitution von Gl. 2.6 in Gl. 2.5 und Multiplikation beider Seiten mit $2E(x)$ erhält man

$$2E(x) \frac{\partial E(x)}{\partial x} = \frac{\partial (E(x)^2)}{\partial x} = \frac{2J}{\varepsilon \mu_p}. \quad (2.11)$$

Mit Hilfe der Randbedingung $U(x) = 0$, die der ohmsche Kontakt impliziert, gewinnt man die ortsabhängige Feldstärke

$$E(x) = \sqrt{\frac{2J}{\varepsilon \mu_p} x}. \quad (2.12)$$

Die Integration des Feldes nach Gl. 2.10 liefert die *Mott-Gurney-Gleichung*

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu_p \frac{U^2}{d^3}. \quad (2.13)$$

Durch das Fehlen einer intrinsischen Ladungsträgerdichte kommt es zu einem Strom, der nur unzureichend abgeführt werden kann und damit zu einer Raumladungszone beiträgt, dessen Feld weitere Ladungsträger daran hindert injiziert zu werden [50]. Entsprechend nimmt der Strom invers kubisch zur Dicke ab. Gl. 2.12 gibt die wurzelförmige Abhängigkeit des E-Feldes über die Dicke wieder, die typisch für einen SCL Strom ist.

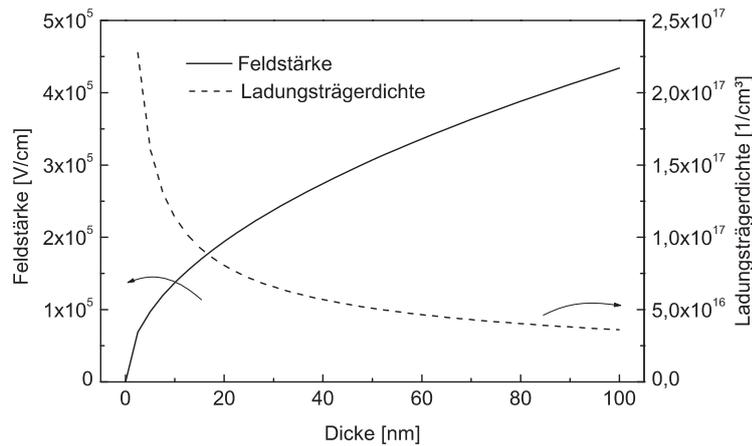


Bild 2.6: Darstellung der Feldstärke und Ladungsträgerdichte über die Dicke einer organischen Schicht.

Der Ladungsträgerdichte- und Feldverlauf sind für ein Material mit einer typischen Lochbeweglichkeit von $\mu_p = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, einer Dicke von 100 nm und einer Stromdichte von $25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ in Bild 2.6 dargestellt.

Wäre der Strom durch einen nicht ohmschen Kontakt stark injektionsbegrenzt, so wäre das elektrische Feld konstant über der Schicht, ebenso wie die Ladungsträgerdichte.

Die zu Null vereinfachte intrinsische Ladungsträgerdichte p_0 existiert in der Realität im Material immer zu einem geringen Anteil (thermische Anregung, Unreinheiten/Defekte [51]). Entsprechend wird bei geringen Spannungen, wenn die Anzahl der injizierten Ladungsträger n noch deutlich niedriger ist als n_0 , das ohmsche Gesetz den Stromverlauf bestimmen:

$$J = qp_0\mu_p \frac{U}{d}. \quad (2.14)$$

Bei der Übergangsspannung U_{tr} (engl.: transition voltage) gilt $p \approx p_0$ und der lineare ohmsche Verlauf wird fortschreitend in den quadratischen Verlauf von Gl. 2.13 übergehen.

Die obige Betrachtung gilt nur für den Fall eines idealen fallenfreien Isolators. Das Vorhandensein von Fallen führt zu einem stark reduzierten Strom, da die anfangs leeren Fallen Ladungsträger einfangen. Diese bauen zwar gleichermaßen wie die nicht gefangenen injizierten Ladungsträger eine Raumladungszone auf, können jedoch nicht mehr zum Stromtransport beitragen. Betrachtet wird der Fall von flachen (= niederenergetischen) Fallen eines Energieniveaus.

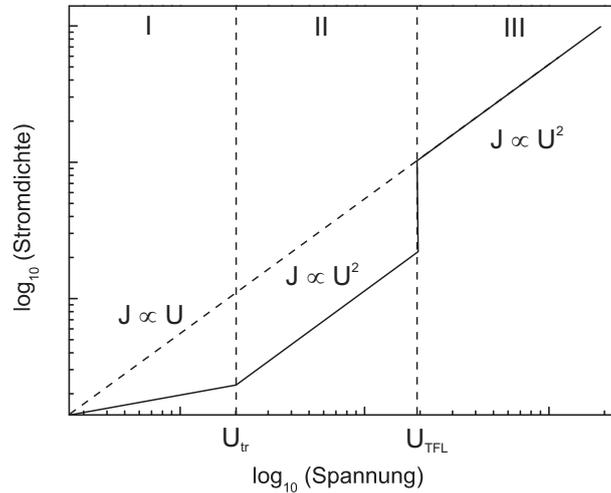


Bild 2.7: Schematischer Verlauf der Stromdichte gegenüber der Spannung für einen Isolator mit einer monoenergetischen Fallenverteilung; (I) - ohmscher Bereich, (II) - fallenlimitierter Bereich, (III) - fallenfreier Bereich.

Der Faktor $\theta = \frac{p}{p+p_t}$ gibt das Verhältnis an zwischen der Anzahl der injizierten Ladungsträger p , die zum Transport beitragen können, und der Summe aus p und der durch Fallen gefangenen Ladungsträger p_t . Der Strom wird damit um den Faktor θ reduziert. Dies ist in Bild 2.7 im zweiten Bereich dargestellt. Wenn das Quasi-Ferminiveau bei steigender Spannung die energetische Lage der Haftstelle passiert, nehmen die hier gespeicherten Ladungen am Transport teil und es kommt zu einem sprunghaften Anstieg des Stromes. Die Spannung U_{TFL} kennzeichnet dieses „trap-filled-limit“. Ab diesem Punkt wird $\theta = 1$ und die Kennlinie wird wieder nach Gl. 2.13 charakterisiert (Bereich III).

In der Regel haben reale Materialien eine Fallenverteilung, die sich nicht auf ein einzelnes energetisches Niveau beschränkt. Oft wird eine exponentielle Fallenverteilung mit einer Fallendichte gemäß

$$N_t = N_0 \cdot \exp[(W - W_c)/k_B T_c] \quad (2.15)$$

angenommen [51]. Hier bezeichnet N_0 die Dichte der Fallen am HOMO- bzw. LUMO-Niveau oder einem Transportniveau W_c und T_c die Konstante der Verteilung. Diese Fallenverteilung führt zu folgender J-U-Charakteristik:

$$J \propto \mu_p \frac{U^{l+1}}{d^{2l+1}}, \quad l = T_c/T. \quad (2.16)$$

Ein weiterer Ansatz in amorphen Filmen den Ladungstransport zu charakterisieren ist die Annahme eines fallenfreien Transports, dessen Beweglichkeit jedoch *nicht* feldunabhängig ist. Organische Materialien weisen in der Tat häufig eine hohe feldabhängige Beweglichkeit auf [52, 53], die über die Poole-Frenkel-Gleichung 2.4 beschrieben werden kann. Da eine Lösung des obigen Gleichungssystems in diesem Fall nicht mehr geschlossen möglich ist, ist von Murgatroyd eine numerische Lösung vorgeschlagen worden [54]. Unter Berücksichtigung von Gl. 2.4 lässt sich die Stromdichte näherungsweise beschreiben durch

$$J(U) = \frac{9}{8} \varepsilon \mu_0 \cdot \exp(0,89 \cdot \beta \sqrt{U/d}) \frac{U^2}{d^3}. \quad (2.17)$$

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Beweglichkeit von der Größe des E-Feldes abhängt, der SCL-Strom jedoch in Abhängigkeit der Spannung U angegeben wird. Aus diesem Grund wurde E durch U/d ersetzt. Diese Annahme ist legitim, wenn sich keine Raumladung in der Schicht bildet (z. B. bei Time-Of-Flight(TOF)-Messungen). Im SCLC-Fall jedoch fällt das Feld nach Gl. 2.12 wurzelförmig an der Schicht ab. Der erforderliche

Korrekturfaktor wird im Faktor 0,89 berücksichtigt.

Gl. 2.17 wurde in der Literatur bereits erfolgreich zur Auswertung von J-U-Charakteristiken angewendet [53, 55–61]. Für Materialien mit ausgeprägten Ladungsträgerfallenverteilungen hat die Methode jedoch nur begrenzten Nutzen, da eine quantitative Analyse der entsprechenden J-U-Kennlinie (siehe Gl. 2.16) ohne Kenntnis der Verteilung nicht möglich ist.

2.2.2 Admittanzspektroskopie

Die Methode

Die Admittanzspektroskopie ist eine leistungsstarke Methode, um Ladungsrelaxationsprozesse sowohl in organischen als auch in anorganischen Materialien zu bestimmen. Durch die Messung der frequenzabhängigen Kapazität in einer organischen Schicht kann die Transitzeit der Ladungsträger und damit die Beweglichkeit ermittelt werden. Im Vergleich zur „Standardmethode“ für Mobilitätsmessungen an organischen Substanzen, der TOF-Messung, bietet sie den Vorteil dünne Probenschichten im Bereich weniger hundert Nanometer zu nutzen. Diese Filmdicken kommen typischen OLED-Dicken deutlich näher und reduzieren gleichzeitig den Materialverbrauch.

In einem Admittanzspektroskopieexperiment wird die Stromantwort i_{ac} eines Systems auf eine wechselförmige Spannung geringer Amplitude $u_{ac} = u_0 \cos(\omega t)$ untersucht. Durch die Messung des Betrags $|i_{ac}|$ und der Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ kann die frequenzabhängige komplexe Admittanz bestimmt werden durch

$$Y(\omega) = \frac{i_{ac}}{u_{ac}} = G(\omega) + iB(\omega) = G(\omega) + i\omega C(\omega), \quad (2.18)$$

wobei $\omega = 2\pi f$ die Kreisfrequenz bezeichnet, f die Frequenz, G den Wirkleitwert, B die Suszeptanz und die C die Kapazität. Der Realteil der komplexen Admittanz gibt das Leitvermögen von Prozessen innerhalb eines Systems wieder, wie z. B. die translative Bewegung von Ladungsträgern, wohingegen der Imaginärteil, also die Suszeptanz B , die Verschiebungsprozesse wiedergibt, z. B. die Umorientierung von Dipolen bei Anlegen eines elektrischen Feldes [62]. Die für die Methode verwendeten Proben bestehen aus einer organischen Schicht, die durch zwei Elektroden begrenzt wird, von denen die eine einen ohmschen Injektionskontakt bildet. Wenn die angelegte Spannung unterhalb der Built-In-Spannung U_{bi} liegt, die durch den Unterschied der Austrittsarbeiten der beiden Elektroden entsteht, verhält sich die organische Schicht wie ein Isolator, da keine Ladungsträger injiziert werden. Eine Erhöhung der Spannung über U_{bi} führt zu einer Injektion von Ladungsträgern und dem Aufbau einer Raumladungszone. Dieser Zustand macht sich durch einen negativen (induktiven) Anteil der

Bauteilkapazität bei niedrigen Frequenzen bemerkbar und resultiert aus der finiten Transitzeit t_{tr} , die die Ladungsträger zum Durchqueren der Schicht benötigen [63,64]. Der durch die Spannungsmodulation injizierte Anteil relaxiert durch die Raumladung und eilt der Wechselfeldanregung hinterher. Für Frequenzen $f > t_{tr}^{-1}$ ist die Zeitperiode des angelegten Wechselfeldes zu kurz für eine Umverteilung der injizierten Ladung. Entsprechend verschwindet der induktive Anteil und die geometrische Bauteilkapazität C_0 ist wiederhergestellt. Für die Verknüpfung zwischen der Transitzeit und dem induktiven Anteil bzw. der Admittanz soll im Folgenden ein quantitativer Zusammenhang gefunden werden.

Quantitative Beschreibung des Transitzeiteffekts

Die Beschreibung der frequenzabhängigen Admittanz $Y(\omega)$ in einer raumladungsbegrenzten Schicht wird in [65] beschrieben. Dabei werden wie im vorherigen Unterkapitel die Poisson-Gleichung 2.6 und die Transportgleichung 2.5 mit dem Zusatz des zeitabhängigen Verschiebestroms angesetzt:

$$J = qp\mu E + \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t}. \quad (2.19)$$

Über die Beziehung $v = \mu E$, wobei v die Geschwindigkeit der Ladungsträger bezeichnet, sowie nach Aufteilung der Stromkomponenten in einen DC- und AC-Anteil und nach Zuhilfenahme von 2.10 mit $U(x=0) = 0$ erhält man

$$Y(\omega) = \frac{\varepsilon A \vartheta^3 (\vartheta - \sin(\vartheta)) + i(\vartheta^2/2 + \cos(\vartheta) - 1)}{2t_{tr}d (\vartheta - \sin(\vartheta))^2 + (\vartheta^2/2 + \cos(\vartheta) - 1)^2}. \quad (2.20)$$

Hier bezeichnet A die Fläche der organischen Schicht und $\vartheta = \omega t_{tr}$. Dabei wurde von einer feldunabhängigen, konstanten Beweglichkeit (d. h. $\mu \neq \mu(E,t)$) ausgegangen. Außerdem berücksichtigt die Gleichung keine Ladungsträgerfallen. Unter raumladungsbegrenzten Bedingungen durchlaufen die Ladungsträger aufgrund des nicht homogenen Feldes die Schicht etwas länger als im raumladungsfreien Fall. Daher muss die Transitzeit durch den Faktor $4/3$ angepasst werden [66] und ergibt sich zu:

$$t_{tr} = \frac{4}{3} \frac{d^2}{(U - U_{bi})\mu}. \quad (2.21)$$

Die Beweglichkeit kann somit bestimmt werden, wenn t_{tr} bekannt ist. Um die Transitzeit zu erhalten kann wiederum der frequenzabhängige Wirkleitwert oder die Suszeptanz gemessen und an Gl. 2.20 gefittet werden mit t_{tr} als Fitparameter.

Im Folgenden wird sich nur auf den Imaginärteil des komplexen Leitwerts $Y(\omega)$ beschränkt,

d. h. die Kapazität $C(\omega)$ ($= \text{Im } Y/\omega$) oder die Suszeptanz $B(\omega)$. Dieselbe Information kann auch über den Realteil von $Y(\omega)$ gewonnen werden, da Real- und Imaginärteil über die Kramers-Kronig-Relation miteinander verknüpft sind [67, 68, 72].

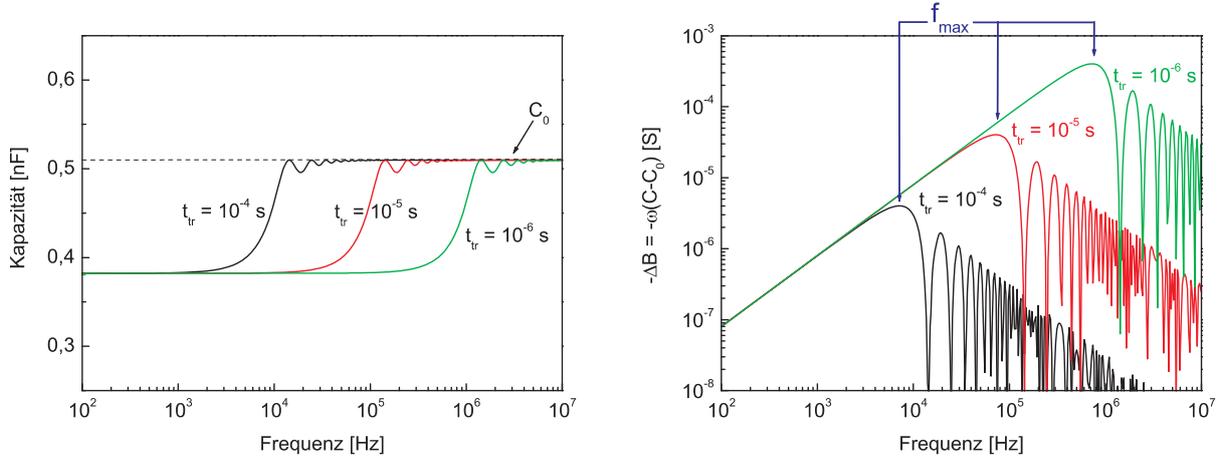


Bild 2.8: (a) Kapazität berechnet nach Gl. 2.20 für unterschiedliche Transitzeiten. C_0 bezeichnet die geometrische Kapazität. (b) Direkte Bestimmung von f_{max} durch Auftragen der negativen Suszeptanzänderung $-\Delta B = -\omega(C - C_0)$ über die Frequenz. Es wurde $d = 250 \text{ nm}$, $\epsilon_r = 3,6$ und $A = 4 \text{ mm}^2$ gewählt.

Bild 2.8 (a) stellt das induktive Verhalten der Kapazität bei niedrigen Frequenzen für drei unterschiedliche Transitzeiten gemäß Gl. 2.20 dar. Für Frequenzen oberhalb t_{tr} wird die geometrische Kapazität $C_0 = \epsilon A/d$ wiederhergestellt. Vom anwendungstechnischen Standpunkt her betrachtet ist eine direkte Bestimmung der Beweglichkeit aus dem Admittanzspektrum deutlich komfortabler als die gemessenen Daten an Gl. 2.20 zu fitten. Daher wurde von Martens *et al.* vorgeschlagen die negative Suszeptanzänderung $-\Delta B = -\omega(C - C_0)$ über die Frequenz aufzutragen (Bild 2.8 (b)) [69]. Das Maximum bei f_{max} ist direkt invers proportional zur Transitzeit der Ladungsträger gemäß $t_{tr} \approx 0,72 f_{max}^{-1}$. Unter Zuhilfenahme von 2.21 kann die feldabhängige Beweglichkeit nun leicht über den Ausdruck

$$\mu \approx \eta \frac{f_{max} d^2}{U - U_{bi}} \quad (2.22)$$

bestimmt werden, wobei $\eta \approx 1,85$ den Proportionalitätsfaktor bezeichnet. Simulationen mit verschiedenen Parameterreihen lieferten nur sehr geringe Abweichungen von dem Wert 1,85, der ebenso in unabhängigen Literaturstellen bestätigt worden ist [68, 70, 71]. Da bei der Herleitung von Gl. 2.20 jedoch die feldabhängige Beweglichkeit und Diffusion vernachlässigt wurden, kann es zu einer geringfügigen Abweichung vom eigentlichen Wert kommen.

Auswirkung von Ladungsträgerfallen

Ein weiterer sich auf die Kapazität auswirkender Anteil resultiert aus dem Einfang und der darauf folgenden Freilassung von Ladungen in Ladungsträgerfallen in der organischen Schicht. Für ein einzelnes Fallenniveau mit einer Relaxationszeit τ ist die Frequenzabhängigkeit der durch Fallen überlagerten Kapazität C_{trap} gegeben durch

$$C_{trap} \propto \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (2.23)$$

Mit zunehmender Frequenz oberhalb τ^{-1} nimmt die Wahrscheinlichkeit ab, dass Ladungsträger in der (verglichen mit der Relaxationszeit) kurzen Modulationsperiode freigelassen werden, und der Anteil wird vernachlässigbar.

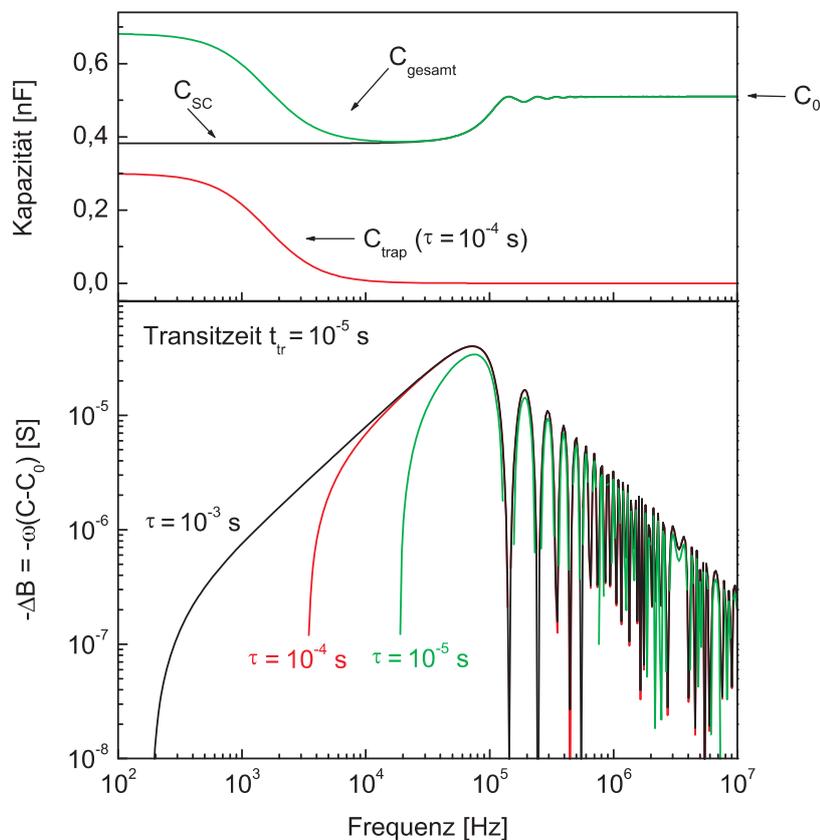


Bild 2.9: Darstellung des induktiven und kapazitiven Anteils C_{SC} und C_{trap} und Überlagerung zu C_{gesamt} . Der untere Graph beschreibt den Effekt von verschiedenen Fallenrelaxationszeiten τ auf die negative Suszeptanzänderung $-\Delta B = -\omega(C - C_0)$, $d = 250 \text{ nm}$, $\varepsilon = 3,6$ und $A = 4 \text{ mm}^2$.

Bild 2.9 zeigt die resultierende Kapazität C_{gesamt} beim Vorhandensein eines einzelnen Fallenniveaus. C_{gesamt} ergibt sich dabei aus der Überlagerung des Raumladungsanteils C_{SC} und des

Fallenanteils C_{trap} . Die Parameter wurden so gewählt, dass zwischen drei Regionen unterschieden werden kann. Bei niedrigen Frequenzen wird die Kapazität durch Fallen beeinflusst, während bei mittleren Frequenzen der Verlauf durch den induktiven Anteil dominiert wird. Bei höheren Frequenzen schließlich sind beide Effekte nicht mehr sichtbar und die geometrische Kapazität C_0 ist wiederhergestellt.

Im unteren Teil von Bild 2.9 ist dargestellt wie sich die Relaxationszeit der Fallen auf $-\Delta B(\omega)$ auswirkt. Für τ größer oder gleich der Transitzeit kann die Frequenz f_{max} noch ermittelt werden. Für den Fall einer Fallenkonzentration mit $\tau < t_{tr}$ jedoch kann der induktive Anteil komplett durch den überlagerten Fallenanteil maskiert werden und entsprechend wäre eine Bestimmung der Beweglichkeit unmöglich.

In realen Materialien existiert in der Regel statt eines Fallenniveaus eine breite Verteilung von Fallenzuständen. Entsprechend muss Gl. 2.23 als eine Summe dieser Zustände betrachtet werden:

$$C_{trap} = \sum_i \frac{(C_{t0})_i}{1 + (\omega\tau_i)^2}. \quad (2.24)$$

Hier kennzeichnet i das entsprechende Fallenniveau. Eine breite Verteilung von Fallen lässt einen geringen Anstieg der Kapazität mit abnehmender Frequenz über ein breites Spektrum erwarten, evtl. sogar ohne eine Sättigung bei niedrigen Frequenzen, wenn sehr tiefe Fallen mit sehr langen Relaxationszeiten existieren.

Einbeziehung von dispersivem Transport

Eine typische Eigenschaft von amorphen Halbleitern ist die Aufweitung der injizierten Ladungsträgerwolke mit fortschreitender Zeit. Sowohl der in organischen Materialien vorherrschende Hüpftransport als auch Ladungsträgerfallen führen zu einer kontinuierlichen Abnahme der Durchschnittsgeschwindigkeit (und damit der Beweglichkeit) der Ladungsträger mit der Zeit. Das Ladungspaket wird gestreut, wenn die Zeit, die zur Herstellung des dynamischen Gleichgewichts benötigt wird, die Transitzeit überschreitet. Beobachtet werden kann dieser Effekt z. B. bei TOF-Messungen. Der detektierte zeitabhängige Strom weist kein Plateau mehr auf, sondern fällt (mono)exponentiell ab. In der Literatur wird dieses dispersive Verhalten durch den so genannten *Scher-Montroll-Formalismus* beschrieben [51, 73].

Um einem dispersiven Transport Rechnung zu tragen wird die Beweglichkeit in Gl. 2.19 zeitabhängig ($\mu = \mu(t)$) angesetzt. Daraus ergibt sich die frequenzabhängige Admittanz nach [63, 70] zu

$$Y(\omega) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{t_{tr} d} \frac{\vartheta^3}{2i\tilde{\mu}(\vartheta)[1 - e^{-i\vartheta/\tilde{\mu}(\vartheta)}] + 2\tilde{\mu}(\vartheta)\vartheta - i\vartheta^2}. \quad (2.25)$$

Hier bezeichnet $\tilde{\mu}(\vartheta) = \mu(\vartheta)/\mu_{DC}$ die normierte Beweglichkeit mit μ_{DC} als DC-Beweglichkeit für den Fall eines nicht angelegten Wechselfeldes. Nach dem Scher-Montroll-Formalismus kann dispersiver Transport über die Funktion $J(t) \propto t^{-(1+\alpha)}$, ($0 < \alpha < 1$) beschrieben werden, d. h. der Strom und damit die Beweglichkeit fallen mit der Zeit ab. Nach langen Zeiten, wenn die Ladungsträger das dynamische Gleichgewicht erreicht haben, wird die Driftgeschwindigkeit schließlich von μ_{DC} bestimmt. Die Abbremsung der Ladungsträger entspricht einer frequenzabhängigen normierten Beweglichkeit der Form

$$\tilde{\mu}(\vartheta) = 1 + M(i\vartheta)^{1-\alpha} \quad (2.26)$$

mit M und α als Dispersionsparameter [70, 74, 76]. Es sei angemerkt, dass Gl. 2.25 vollständig äquivalent ist mit Gl. 2.20, wenn keine Dispersion zugrunde gelegt wird. Demnach wird $\tilde{\mu} = 1$ ($M, \alpha = 0$). Durch Anwenden der Eulerschen Formel $e^{i\varphi} = \cos(\varphi) + i \sin(\varphi)$ auf Gl. 2.25 erhält man direkt Gl. 2.20.

Die nach Gl. 2.25 simulierte Kapazität und der Leitwert sind in Bild 2.10 dargestellt. Mit zunehmender Dispersion überlagert sich ein kapazitiver Anteil bei $U > U_{bi}$ der Kapazität bei niedrigen Frequenzen. Bei extremer Dispersion kommt es zu einer Maskierung der Transitzeit t_{tr} und eine Bestimmung von μ_{DC} ist nicht mehr möglich. Diese Maskierung macht sich auch beim frequenzabhängigen Leitwert bemerkbar.

Um eine korrekte Darstellung von Kapazität und Leitwert bei 0 V zu erhalten wurde auf die empirische Debye-Beziehung zurückgegriffen, die die frequenzabhängige dielektrische Relaxation beschreibt [69, 75]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0(\varepsilon' - i\varepsilon'') = \varepsilon_0 \left(\varepsilon_\infty + (\varepsilon_r - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + i\omega\tau_0} \right). \quad (2.27)$$

ε_∞ bezeichnet die Dielektrizitätskonstante der induzierten Polarisation und τ_0 die charakteristische dielektrische Relaxationszeit. Bei $U_{DC} = 0$ V wird $G = \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) A \omega / d$, d. h. der Leitwert nimmt bei $f \ll 1/\tau_0$ gemäß $G \propto \omega^2$ zu, während $C = \varepsilon_0 \varepsilon'(\omega) A / d$ bei $f \ll 1/\tau_0$ konstant bleibt.

In diesem Ansatz sind noch keine Ladungsträgerfallen berücksichtigt, die entsprechend zum vorher Gesagten einen weiteren Anstieg der Kapazität und einen geringeren Leitwert bei niedrigen Frequenzen bewirken würden. Ein Vergleich zwischen gemessenen Daten und dem hier vorgestellten Modell wird in Kapitel 4 vorgenommen.

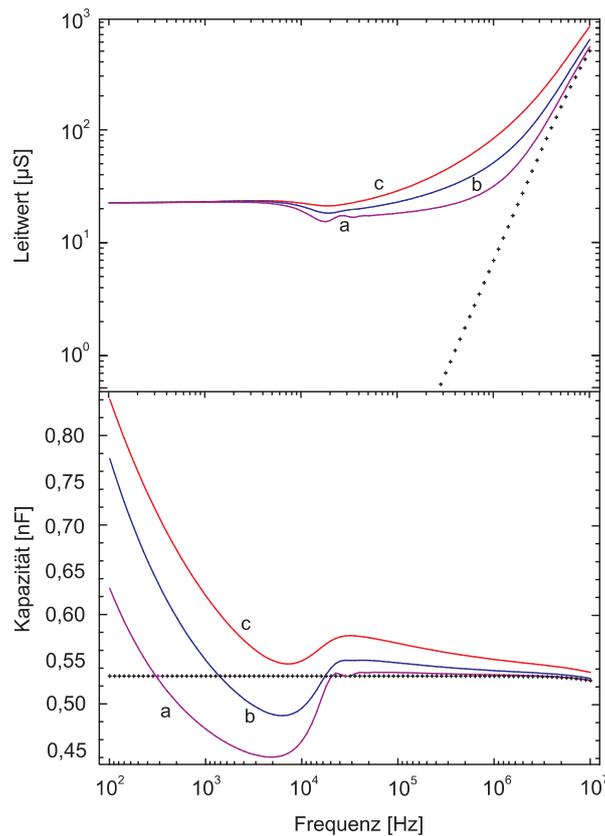


Bild 2.10: Nach Gl. 2.25 simulierter frequenzabhängiger Leitwert und Kapazität für ein organisches Material mit $\epsilon_r = 3$ und $\mu_{DC} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei $U_{DC} = 1 \text{ V}$. Die Fläche beträgt $A = 4 \text{ mm}^2$ und die Dicke $d = 200 \text{ nm}$. Die gepunkteten Linien geben den Fall $U_{DC} = 0 \text{ V}$ wieder. Die drei Kurven veranschaulichen den Verlauf für (a) geringe Dispersion ($M = 0,05$, $\alpha = 0,5$), (b) mittlere Dispersion ($M = 0,1$, $\alpha = 0,4$) und (c) hohe Dispersion ($M = 0,15$, $\alpha = 0,3$).

2.2.3 DI-SCLC - Methode

Bei dieser Methode wird ähnlich zur TOF-Messung der zeitliche Verlauf des Stroms gemessen, um daraus die Transitzeit der Ladungsträger zu extrahieren, die die Schicht durchqueren. Jedoch wird die Ladung nicht wie bei der TOF-Methode über einen Lichtpuls niedriger Intensität erzeugt, sondern pulsformig direkt über einen der beiden Kontakte injiziert, daher auch der Name „dark injection“. Dieser Kontakt muss einen SCL Strom gewährleisten, der entsprechend nur von der organischen Schicht limitiert wird. Im Gegensatz zum injizierenden ohmschen Kontakt dürfen durch den Gegenkontakt analog wie bei der Admittanzspektroskopiemethode keine Minoritätsladungsträger in die Schicht gelangen. Bild 2.11 gibt die Form einer DI-SCLC Antwort auf einen langen Spannungspuls wieder im Falle eines idea-

len Isolators (keine Fallen, keine Diffusion) mit einem idealen ohmschen Kontakt (E-Feld am Kontakt Null). Der Ursprung der zackenhanlichen Form liegt darin begründet, dass der durch die Probe fließende Strom zu jedem Zeitpunkt raumladungsbegrenzt ist. Der Zeitpunkt t_{DI} des Strommaximums korrespondiert mit der Ankunft der ersten Ladungsträger an der Gegenelektrode. Die Zeit ist nach [77] direkt proportional zur raumladungsfreien Transitzeit t_{tr} :

$$t_{DI} = 2(1 - e^{-1/2}) \approx 0,787 \cdot t_{tr}. \quad (2.28)$$

Daraus lässt sich wiederum die Beweglichkeit der organischen Schicht bestimmen zu

$$\mu = 0,787 \frac{d^2}{(U - U_{bi})t_{DI}}. \quad (2.29)$$

Nach Gl. 2.28 erreichen die Ladungsträger in diesem Fall die Gegenelektrode schneller als im raumladungsfreien Fall. Diese Tatsache ist darauf zurückzuführen, dass die Spannung, solange die injizierten Ladungsträger noch nicht das Ende der Schicht erreicht haben, überwiegend entlang der zeitabhängigen Dicke $x(t)$ zwischen der führenden Ladungstragerflanke und der gegenüberliegenden Elektrode abfällt.

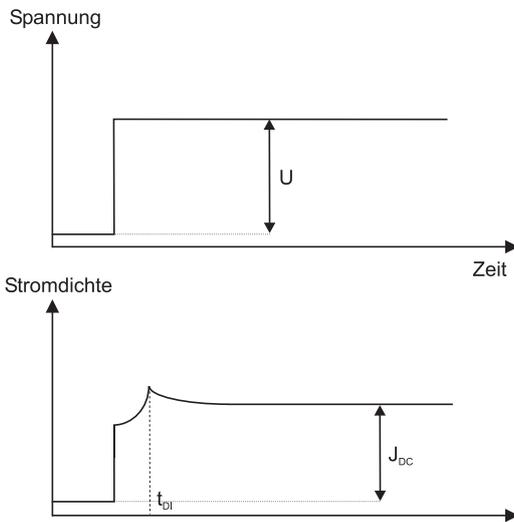


Bild 2.11: Schema einer idealen DI-SCLC Antwort (unten) nach Anlegen einer Stufenspannung (oben) gemäß [77].

Während die Ladungsträger weiter fortschreiten wird dieser Abstand kleiner und das E-Feld $U/x(t)$ entsprechend größer als U/d . Daraus resultiert eine schnellere Transitzeit. Die über-schreitung der Stromdichte über den Wert im Gleichstromfall J_{DC} kann über die Anzahl der injizierten Ladungsträger vor der Zeit t_{DI} erklärt werden. Durch das im Durchschnitt höhere

elektrische Feld bei $t \leq t_{DI}$ ist die Menge an injizierten Ladungsträgern höher als im Gleichstromfall, und entsprechend steigt die Stromdichte auf $J(t_{DI}) \approx 1,2 J_{DC}$ [66]. Schließlich fällt die Stromdichte für Zeiten $t > t_{DI}$ wieder auf den stationären Wert J_{DC} ab.

In realen Systemen wird ein perfekter Verlauf nach Bild 2.11 nur kaum zu beobachten sein. Der typische Stromverlauf ist in der Regel verschmierter und zeigt erst eine Sättigung nach langen Zeiten, wie am Beispiel des kleinen Moleküls *m*-MTDATA in Bild 2.12 zu sehen ist. Diffusion, feldabhängige Beweglichkeit und ein begrenzter Hüpfabstand der Ladungsträger führen zu einer Verschmierung und Verbreiterung des SCL-Maximums, während der Einfang von Ladungsträgern zu einer langsamen Abnahme der Stromdichte für Zeiten $t \gg t_{DI}$ führt. Analog zur Admittanzspektroskopie kann bei Materialien mit ausgeprägter Fallenverteilung das Strommaximum ebenfalls komplett maskiert werden [51].

Alles in allem bietet die DI-SCLC-Methode dennoch eine gute Möglichkeit, um Loch- [78–83] oder Elektronenbeweglichkeiten [84] in organischen Substanzen zu messen. Insbesondere kann sie als Vergleichs- und Verifizierungsmethode zur SCLC- und Admittanzspektroskopiemethode genutzt werden, da der Probenaufbau bei allen Methoden identisch ist.

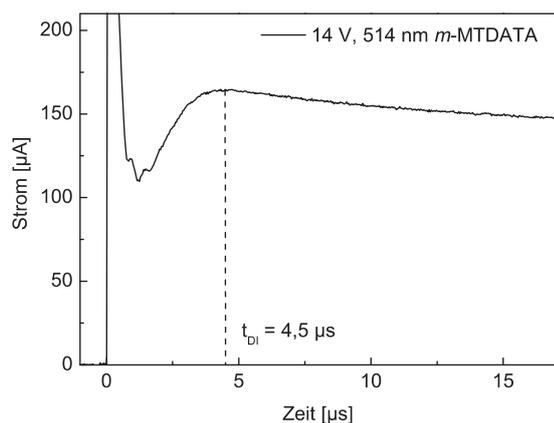


Bild 2.12: Reale DI-SCLC Antwort eines 517 nm *m*-MTDATA-Films. Der anfängliche Anstieg resultiert aus der Kapazitätsentladung des RC-Glieds.

2.3 Lumineszenz in organischen Halbleitern

Die Absorption von Licht oder die Injektion von Ladungsträgern führt zur Bildung von Exzitonen und damit zu einer Anregung der Moleküle. Dieser Anregung folgt entweder ein strahlender Übergang (Emission) oder nicht-strahlender Prozess (Relaxation). Diese Transfermechanismen können sowohl auf einem einzelnen Molekül als auch zwischen zwei Molekülen stattfinden und sollen im Folgenden näher beleuchtet werden.

2.3.1 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. Sie bestimmen das Absorptions- und Emissionsverhalten. Wird ein Molekül durch Absorption eines Photons passender Energie angeregt, kommt es zu einer Umverteilung der kovalenten Bindungslängen und damit zu einer Zunahme des Kernabstands im Vergleich zum relaxierten Grundzustand. Nach dem Franck-Condon-Prinzip erfolgen energetische Übergänge ausschließlich in vertikaler Richtung, weil die Dauer eines elektronischen Übergangs etwa um den Faktor 100 schneller abläuft als die Periode der Kernbewegungen. Eine direkte Umkonfiguration auf den energetisch niedrigsten Zustand S_1^0 ist damit nicht möglich. Darüber hinaus besagt das Prinzip, dass die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs von der Größe des Übergangsmoments zwischen beiden Zuständen und dem Überlapp der Kernwellenfunktionen zwischen Grund- und Endzustand abhängt [19, 49]. Nach Absorption des Photons relaxiert das angeregte Molekül nach Aussendung eines Phonons in den angeregten Grundzustand S_1^0 . Von dort aus kann es ein Photon emittieren und in den S_0^n -Zustand übergehen. Für die Verteilung auf die S_0^n Zustände gelten dieselben Regeln wie bei der Absorption. Das Emissionsspektrum hat sich relativ zum Absorptionsspektrum zu längeren Wellenlängen hin verschoben. Diese Verschiebung wird als *Franck-Condon-* oder *Stokes-Verschiebung* bezeichnet und führt dazu, dass das Material für seine emittierte Strahlung transparent ist.

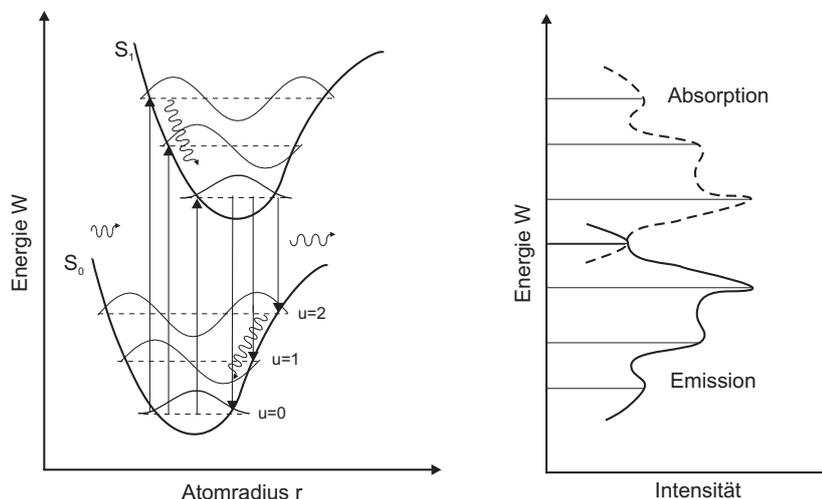


Bild 2.13: (a) Energieübergänge und (b) resultierende Absorptions- und Emissionsspektren nach dem Franck-Condon-Prinzip.

2.3.2 Mono- und bimolekularer Energietransfer

Die vom Molekül absorbierte Energie teilt sich entweder auf strahlende oder strahlungslose Übergänge auf. Aus den quantenmechanisch formulierten Übergangsmomenten zwischen den elektronischen Zuständen ergeben sich spinerlaubte Übergänge gleicher Multiplizität (Fluoreszenz) und spinverbotene Übergänge unterschiedlicher Multiplizität (Phosphoreszenz). Das *Jablonski-Diagramm* in Bild 2.14 fasst alle möglichen auftretenden monomolekularen Prozesse zusammen [85]. Dargestellt ist der S_0 -Grundzustand sowie die angeregten Zustände S_n und T_n inklusive ihrer vibronischen Schwingungsniveaus. Die strahlenden Zerfälle sind durch durchgehende Pfeile, die strahlungslosen durch gestrichelte Pfeile gekennzeichnet. Die Prozesse sind im Einzelnen:

Fluoreszenz: Strahlender Übergang aus dem S_1 -Zustand in den Grundzustand S_0 .

Innere Umwandlung: Strahlungslose Übergänge $S_k^l \rightarrow S_1$ oder $T_k^l \rightarrow T_1$ höher angeregter Singulett-/Triplet-Zustände in den niedrigsten angeregten Singulett-/Triplet-Zustand oder von da aus in den Grundzustand $S_1/T_1 \rightarrow S_0$.

Phosphoreszenz: Strahlender Übergang aus dem T_1 -Zustand in den Grundzustand S_0 .

Interkombination: Strahlungslose Spinumkehrprozesse zwischen Singulett- und Triplet-Zuständen $S \rightleftharpoons T$.

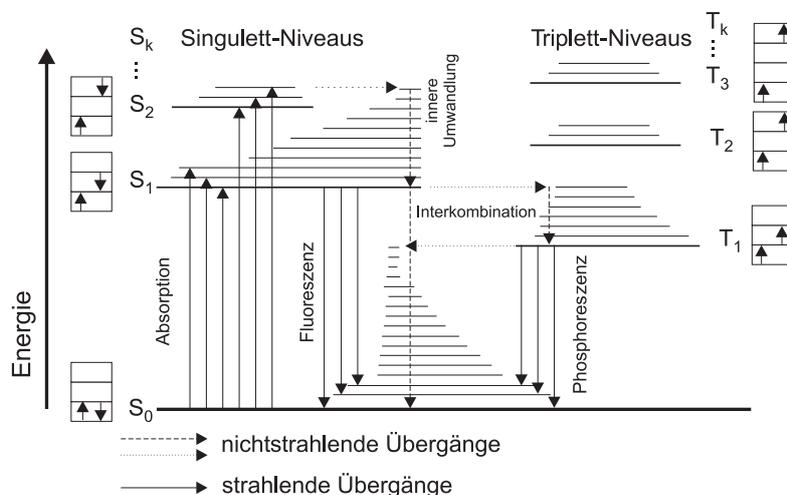


Bild 2.14: Jablonski-Diagramm zur Darstellung der intramolekularen Energieniveaus und Übergänge, nach [85].

Die in nullter Näherung verbotene Spinumkehr kann durch eine hohe Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht werden. Die Wechselwirkung zwischen dem Spindrehimpuls und dem Bahndrehimpuls eines Elektrons ist dabei proportional zur vierten Potenz der Kernladungszahl Z [85],

S. 222, d. h. die Übergangswahrscheinlichkeit nimmt durch die Präsenz von Atomen hoher Ordnungszahl deutlich zu. Darüber hinaus liegt der Triplettzustand T_k energetisch niedriger als der Singulettzustand S_k . Die Rate innerer Umwandlungen erfolgt somit nahezu ausschließlich in $S \rightarrow T$ -Richtung. Wird ein Material elektrisch über die Bildung von Exzitonen angeregt, so entstehen 25 % Singulettexzitonen und 75 % Triplettexzitonen² [19]. In einem fluoreszierenden Molekül können dabei nur die Singulettexzitonen genutzt werden, wohingegen bei phosphoreszenten Molekülen durch Interkombination auch die Triplettexzitonen zur Verfügung stehen. Der Einsatz eines phosphoreszenten Emitters führt dazu, dass im Idealfall nun 100 % der elektrisch zugeführten Energie in Licht umgewandelt werden kann. Eines der ersten und wohl bekanntesten Beispiele eines phosphoreszenten Emitters ist $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ [9]. Daraufhin folgten weitere hocheffiziente, phosphoreszente Emitter auf Basis von Ir [86, 87]. Die in dieser Arbeit verwendeten Farbstoffe besitzen ebenfalls alle ein Iridium-Atom ($Z = 77$) im Zentrum, auf das die ausgeprägte Spin-Bahn-Wechselwirkung zurückzuführen ist, die zu einer effektiven Phosphoreszenz führt.

Unter Berücksichtigung der oben aufgeführten Prozesse ergibt sich nach [85] die Effizienz der Fluoreszenz η_F und Phosphoreszenz η_P über die Beschreibung der Ratenkonstanten, die die Anzahl der Übergänge pro Sekunde angeben, der jeweiligen Einzelprozesse zu

$$\eta_F = \frac{k_F}{k_{IC} + k_{ST} + k_F} \quad \text{und} \quad \eta_P = \frac{k_P}{k_{TS} + k_P} \frac{k_{ST}}{k_{IC} + k_{ST} + k_F}. \quad (2.30)$$

Dabei bezeichnet k_F die Ratenkonstante der Fluoreszenz, k_P die der Phosphoreszenz, k_{IC} die der inneren Umwandlung. Die Rate der Interkombination vom Singulettzustand in den Triplettzustand wird über k_{ST} bzw. umgekehrt k_{TS} formuliert. Die Summe $\eta_F + \eta_P$ entspricht der Gesamteffizienz aller strahlender Übergänge *innerhalb* eines Moleküls. Sie kann weiter beeinflusst werden durch Energietransfermechanismen *zwischen* zwei Molekülen, denen im nächsten Abschnitt Rechnung getragen wird.

Bimolekularer Energietransfer

Im organischen Festkörper sind die Moleküle lokalisiert, so dass Wechselwirkungen der Ladungsträger durch Stoßprozesse ausgeschlossen werden können [88]. Es kann somit zwischen zwei Arten des Energietransfers unterschieden werden, bei dem ein Donatormolekül D^* und ein Akzeptormolekül A involviert ist³. Beim strahlenden Energietransfer wird das zuvor emit-

²Dieses Verhältnis ist auf die Multiplizität S des angeregten Zustands zurückzuführen. Für die Singulettzustände gilt $S = 0$ und für die Triplettzustände $S = 1$. Nach der Gleichung $2S+1$ ergibt sich ein Verhältnis von 1:3.

³Diese Situation tritt bei vielen organischen Elektrolumineszenzbauteilen sowohl an Heterogrenzflächen als auch in der Emissionsschicht auf.

tierte Photon von einem anderen Molekül reabsorbiert. Dieser *triviale* Energieübertrag spielt in den hier untersuchten Dünnschichten (~ 100 nm) nur eine untergeordnete Rolle [23]. Eine dominante Rolle nehmen strahlungslose Energieübertragungen ein, die wiederum in zwei Prozesse unterschieden werden können.

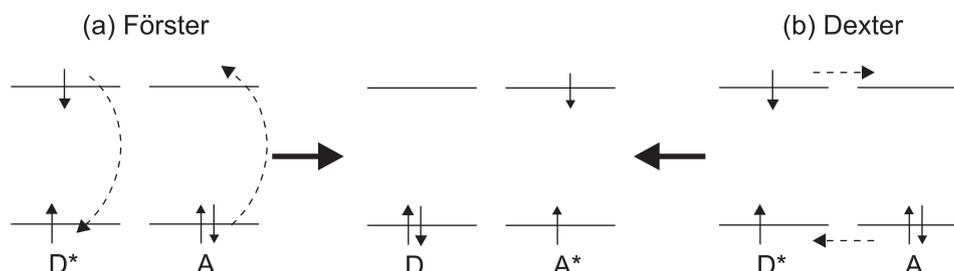


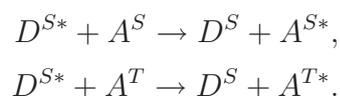
Bild 2.15: Strahlungsloser Energietransfer nach (a) Förster und (b) Dexter.

Der Coulombmechanismus nach Förster [89] basiert auf einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung, bei der eine Schwingung vom Donatormolekül im Akzeptormolekül induziert wird. Beim Dexter-Transfer [90] überlappen sich die Elektronenwolken der beteiligten Zustände angrenzender Moleküle und tauschen gegenseitig jeweils ein Elektron untereinander aus. Daher spricht man auch von einem Austauschmechanismus. Beide Prozesse sind in Bild 2.15 gegenübergestellt. Die Übergangsrates der Prozesse wird über die Schrödinger-Gleichung beschrieben und hängt in beiden Fällen von dem spektralen Überlapp $J_{overlap}$ des Emissionsspektrums des Donators D^* mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors A ab [91]. Für die Ratenkonstanten beim Förster- bzw. beim Dexter-Transfer gilt

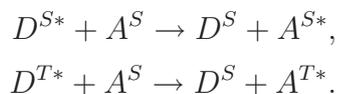
$$k_F \sim \frac{J_{overlap}}{R_{DA}^6} \quad \text{und} \quad k_D \sim \exp\left(-\frac{2R_{DA}}{L}\right) J_{overlap}, \quad (2.31)$$

wobei R_{DA} den Abstand zwischen dem Donator- und Akzeptormolekül und $L \approx 1 - 2 \text{ \AA}$ einen mittleren effektiven orbitalen Atomradius bezeichnet. Der Förster-Transfer hat somit die größere Reichweite, die typischerweise 5 - 10 nm beträgt [19]. Demgegenüber fällt die Rate aufgrund des erforderlichen Molekülüberlapps beim Dexter-Transfer exponentiell ab, was die Reichweite auf 0,5 - 1 nm einschränkt [36].

Um den Spinerhaltungssätzen zu genügen, nach denen beim Förster-Mechanismus der Gesamtspin in jedem beteiligten Molekül erhalten bleiben muss, können folgende Wechselwirkungen auftreten:



Demnach ist der Singulett-Singulett- und der Singulett-Triplett-Übergang erlaubt. Für den Dexter-Transfer gilt die Spinerhaltung im Gesamtsystem ($D^* + A$). Es sind neben dem Singulett-Singulett-Übergang auch der Triplett-Triplett-Übergang erlaubt gemäß



Aufgrund der höheren Reichweite ist in organischen Leuchtdioden der Coulomb-Mechanismus nach Förster häufig dominierend. Geeignete Blockerschichten, die eine Exzitonendiffusion in angrenzende Transportschichten unterdrücken, finden daher häufig Anwendung. Die Bandlücke solcher Materialien darf dabei nicht kleiner sein als die des Donatormoleküls.

3 Bauelementtechnologie und Messtechnik

Dieses Kapitel soll im ersten Teil die einzelnen Prozessschritte der in den Kapiteln 4 und 5 hergestellten Bauteile erläutern. Da die Lebensdauer der Bauelemente einen entscheidenden Aspekt in dieser Arbeit darstellt, wird vor allem die Weiterentwicklung einer verlässlichen Substratreinigungsmethode und Verkapselung näher beleuchtet. Im zweiten Teil werden die am häufigsten eingesetzten Messmethoden erläutert und es wird kurz auf die elektrooptische Charakterisierung einer OLED eingegangen.

3.1 Bauteilpräparation

Substratreinigung

Die Schichtdicken der in dieser Arbeit abgeschiedenen Filme variieren zwischen 1 nm und etwa 1 μm . Dementsprechend hoch sind die technologischen Ansprüche bei der Schichtdickenkontrolle und der Sauberkeit der Prozessumgebung. Kleinste Verunreinigungen können zu Kurzschlüssen oder einer Veränderung der Bauteileigenschaften führen. Aus diesem Grund wurden die Substrate vor der Beschichtung unter Reinraumbedingungen gesäubert und anschließend direkt in die OMBD (engl.: Organic Molecular Beam Deposition) Anlage eingeschleust.

Um vor allem bei OLEDs während der Lebensdauerermessung Kurzschlüsse, resultierend aus Glas- oder anderen Schmutzpartikeln, zu vermeiden, wurden die Substrate einer mechanischen Reinigung unterzogen. Dazu wurde eine verdünnte Reinigungslösung (3 % Deconex 20 NS, Firma Borer Chemie, in destilliertem Wasser) auf das Substrat geträufelt und durch kreisende Bewegungen der Handschuhfingerkuppe eine Ablösung selbst hartnäckiger Partikel gewährleistet. Daraufhin wurden die Substrate mit destilliertem Wasser abgespült. Je nach Verunreinigung wurde diese Prozedur mehrmals wiederholt. Nach der mechanischen Reinigung erfolgte schließlich eine Abspülung des Wassers mit Isopropanol und eine anschließende Trocknung durch Abblasen mit Stickstoff. Die Begutachtung unter dem Lichtmikroskop stellte die weitere Prozessierung von ausschließlich sauberen Substraten sicher.

In Ausnahmefällen (siehe Kapitel 4.2) erfolgte nach der Reinigung eine Aufschleuderung des leitfähigen Polymers PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethyldioxythiophen):Poly(styrolsulfonat),

BAYTRON P VPAI4083) über einen Spincoater (SPS MCD200), woraufhin die Probe 45 Minuten bei 120 °C ausgebacken wurde, um Restfeuchtigkeit in der Schicht zu entfernen. Die in dieser Arbeit verwendeten Substratlayouts sind in Bild 3.1 skizziert. Beide besitzen eine Fläche von 25 x 25 mm². Das MAD-Layout wurde vom Kooperationspartner zur Verfügung gestellt und sowohl für die Herstellung von OLED-Bauteilen als auch für die in Kapitel 4 vorgestellten Einschichtbauelemente verwendet. Dabei wurden durch eine Photolackstrukturierung die aktiven Flächen definiert. Zum Aufbringen der topseitigen Kathode bedarf es einem Wechsel der Schattenmaske. Das IHF-Layout besitzt keine photolithographische Metall- und Photolackstrukturierung und ist damit kostengünstiger in der Herstellung. Zudem bietet es die Möglichkeit den ITO-Grundkontakt mit Hilfe eines weiteren Maskenwechsels durch einen alternativen metallischen Kontakt zu ersetzen. Auch hier muss ein Maskenwechsel nach dem Abscheiden des organischen Schichtstapels vorgenommen werden.

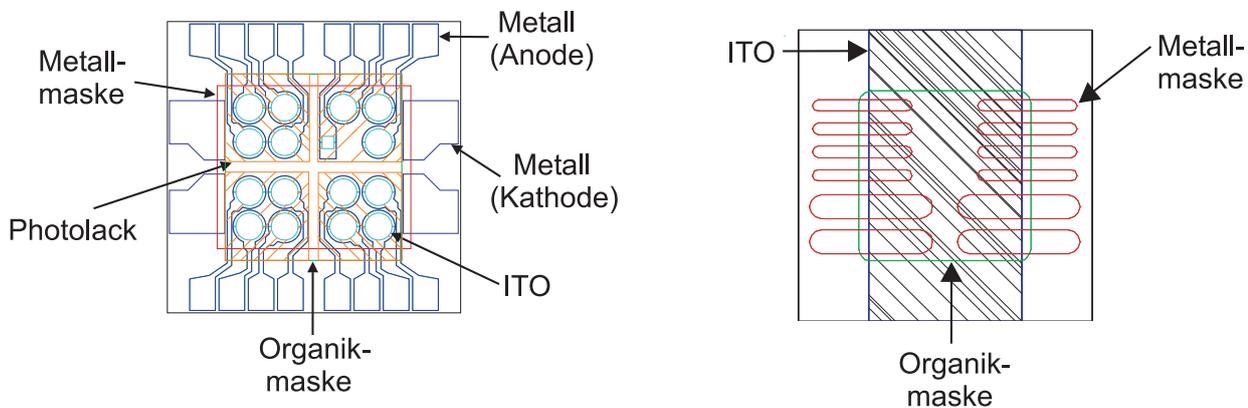


Bild 3.1: Gegenüberstellung des in dieser Arbeit benutzten MAD-Layouts (links) und IHF-Layouts (rechts).

Molekularstrahlepitaxie

Nach dem Reinigungs- bzw. ersten Prozessschritt wurde das Substrat in einen 7,5 x 7,5 cm² großen Halter eingebaut und in die OMBD Anlage eingeschleust. Das OMBD Abscheidungsverfahren basiert darauf, dass das organische Material in einer Effusionszelle thermisch aufgeheizt wird und die Moleküle ohne Streuung auf direktem Weg zum Substrat fliegen [92]. Dafür ist eine ausreichende mittlere freie Weglänge erforderlich, weswegen in dem gesamten Anlagensystem ein Hochvakuum von 10⁻⁸ bis 10⁻⁷ mbar herrscht. Der geringe Druck minimiert außerdem das Risiko, dass es während und zwischen den Prozessschritten zu einer Verunreinigung der Proben mit Restgasmolekülen oder einer Degradation der Quellmaterialien durch Wasser oder Sauerstoff kommt. Das Anlagensystem ist in Bild 3.2 abgebildet. Vor dem Umbau bestand die Anlage aus zwei Kammern mit je acht Zellen, einer vierzel-

ligen Kammer zur Verdampfung von Metallen, einer Kassette, in dem bis zu zehn Proben unter Hochvakuumbedingungen gelagert werden konnten und einem Transfersystem zur Bestückung der einzelnen Kammern. Überdies war das System mit zwei Schleusen ausgestattet, von denen die eine direkt mit der Umgebungsluft verbunden war, während die andere einen Zugang zur Stickstoffbox besaß, um fertig gestellte Proben unter Inertgasatmosphäre zu verkapseln.

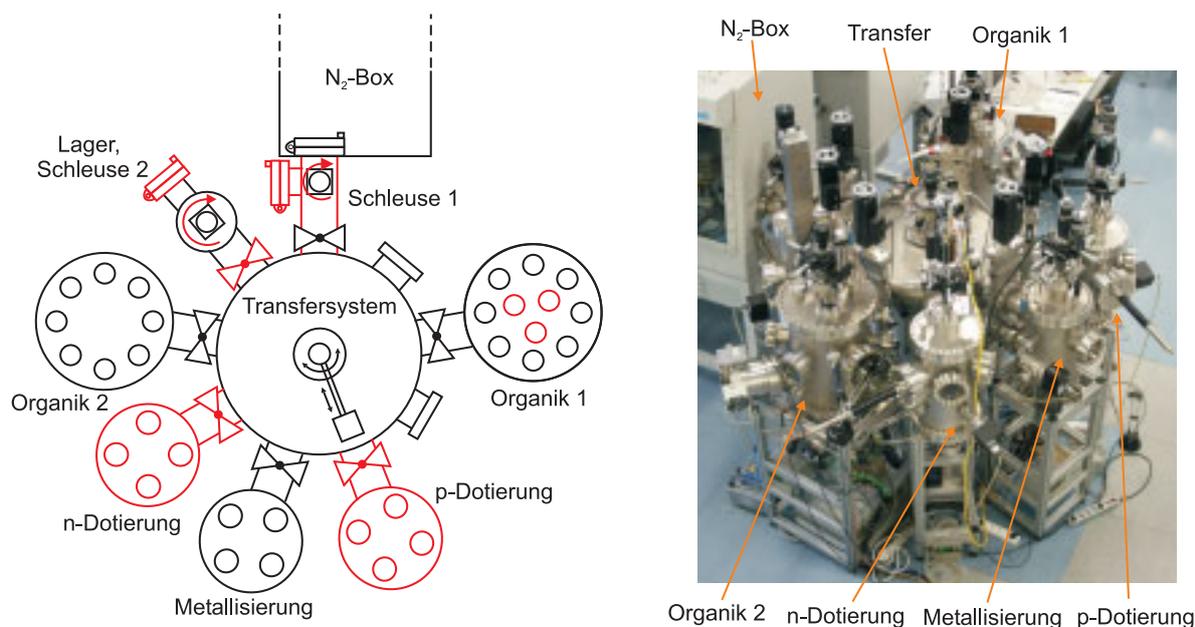


Bild 3.2: Links: Schema der Cluster-OMBD Anlage. Die rot gekennzeichneten Strukturen wurden im Zuge der Erweiterung aufgebaut. Rechts: Foto des umgebauten Systems.

Nach dem Einschleusen der Probe wurde über den Transferarm die gewünschte Kammer angefahren und der Halter konnte dort in ausreichendem Abstand von der Effusionszelle positioniert werden, um eine homogene Beschichtung von bis zu unter 2 % Abweichung zu gewährleisten, insofern der Halter rotiert wurde [23]. Alternativ konnte durch ein inkrementelles, translatorisches Fortbewegen einer Blende (engl.: Shutter) ein Stufenprofil und damit eine Variation der Schichtdicke erzeugt werden. Dieser kombinatorische Ansatz [23, 93] gestattet folglich die Prozessierung verschiedener Bauteile auf einem einzelnen Substrat, und gewährleistet eine hohe Vergleichbarkeit. Darüber hinaus bietet der Ansatz eine verkürzte Fertigungszeit und weniger Materialverbrauch, da die auf dem Substrat nicht variierenden Schichten gemeinsam aufgebracht werden können. Die Bestimmung der Schichtdicken erfolgte dabei über Schwingquarze, von denen einer in unmittelbarer Nähe zum Probenhalter angebracht war und die anderen jeweils über einem Zellenpaar positioniert waren. Letztere

ermöglichten somit die Messung des Dotierverhältnisses bei zwei oder mehr koevaporierten Materialien.

Durch die Erweiterung des Anlagensystems ist zum einen die Anzahl der Effusionszellen in Organikkammer 1 auf 11 Stück erhöht worden, wodurch die bereits vorher hohe Variationsvielfalt der Bauteile weiter gesteigert werden konnte. Zum zweiten wurden zu dem Zweck der p- und n-Dotierung zwei separate Kammern aufgebaut. Die Separation der häufig flüchtigen Dotierstoffe wurde angestrebt, um eine Kontamination von anderen Materialien zu vermeiden. Zum dritten ist ein Zugriff auf Schleuse 1 sowohl über die N₂-Box wie auch von der Umgebungsluft möglich. Darüber hinaus besitzt die Kassette nun ebenfalls eine Schleuse, die sie neben dem gleichzeitigen Einschleusen von mehreren Probenhaltern insbesondere als Ausgangspunkt für einen *in situ* Maskenwechsel prädestiniert.

Dieser Maskenwechsel wird von den beiden oben dargestellten Substratlayouts nach der Abscheidung des organischen Schichtstapels gefordert. Wird er nach Unterbrechung des Vakuums unter Intergasatmosphäre vorgenommen, so kommt es zu einer Kontamination der Grenzfläche Organik-Metall, die sich bei einer OLED durch den Einbruch der Effizienzen und der Lebensdauer bemerkbar macht [94]. Aus diesem Grund wurde ein *in situ* Maskenwechsel entwickelt, bestehend aus einem Satz magnetischer Schattenmasken, dem Probenhalter, der mit zwei Magneten die Maske hält, sowie einem Maskenaufsetzer und -abnehmer.

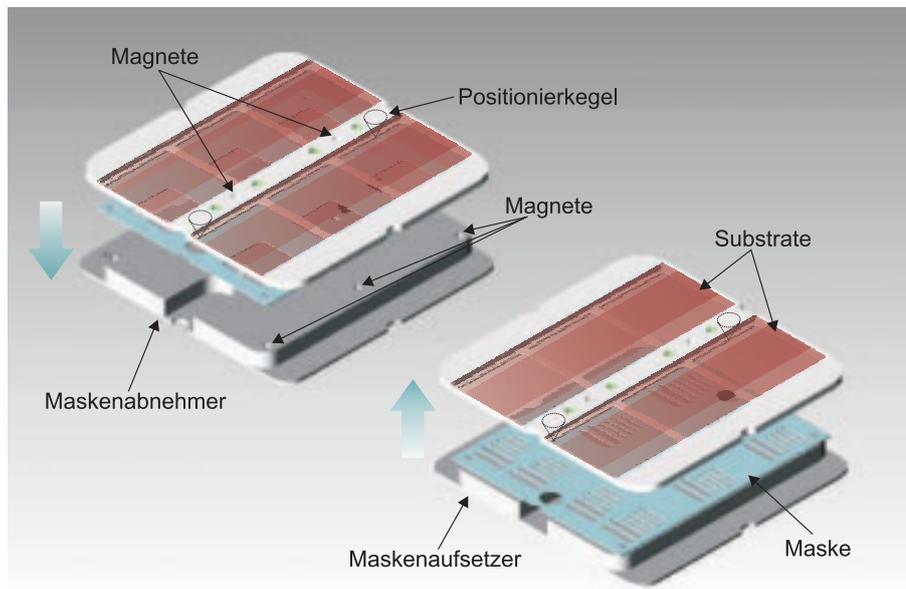


Bild 3.3: Räumliche Darstellung des *in-situ* Maskenwechselprinzips.

Für ein Wechseln der Maske wurde der Abnehmer über den Transferarm in der Vakuumkammer, in der sich der Probenhalter befindet, unterhalb der abzuziehenden Maske positioniert.

Die xyz-Verschiebetische ermöglichen hierbei eine präzise Ausrichtung des Probenhalters. Nach dem Abziehen der Maske fährt der Transferarm wieder zurück in das Lager, legt den Maskenabnehmer ab und nimmt den Maskenaufsetzer mit der neuen Maske auf. Diese wird durch eine Arretierung mit vier Stiften vor einem Verrutschen geschützt. Um das Aufsetzen der Maske auf den Probenhalter zu vereinfachen, ist letzterer mit zwei Positionierkegeln ausgestattet (siehe Bild 3.3).

Nach dem Maskenwechsel wurde die Probe metallisiert. Darauf erfolgte ein Ausschleusen des Probenhalters in die N₂-Box.

Verkapselung

Damit die organischen Schichten der Probe bei den folgenden Messungen unter atmosphärischen Bedingungen keine Degradation durch H₂O oder O₂ erfahren und es zu keiner Reaktion letzteren mit den reaktiven Kathodenmaterialien kommt, mussten die fertig bedampften Substrate in einem finalen Schritt verkapselt werden. Dazu wurde ein 1,1 mm starker Deckel aus Kalknatronglas mit dem Substrat verklebt, der nach dem Einschleusen in die N₂-Box zwei Stunden auf der Heizplatte bei 120 °C belassen worden war, um Restfeuchtigkeit zu entfernen. Eine 600 µm tiefgeätzte Kavität schützt den Schichtstapel vor einem Kontakt mit der Glaskappe. Zudem wurde in die Kavität ein so genannter Getter eingeklebt, der im Wesentlichen aus CaO besteht und eine große Adsorptionsgeschwindigkeit und -kapazität für Feuchtigkeit aufweist.

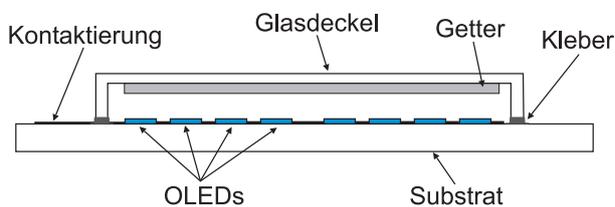
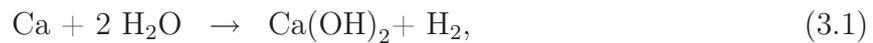


Bild 3.4: Schemazeichnung einer verkapselten OLED.

Ein Dreiachsenroboter geführtes Dispensersystem (GLT Janome JR 2300) war für die Aufbringung der Klebnaht entlang des 2 mm breiten Deckelrands verantwortlich. Durch eine „Pick & Place-Einheit“ wurde der Deckel anschließend auf das Substrat gepresst. Für eine reproduzierbare Verkapselung wurden eine Reihe von einander abhängigen Parametern optimiert. Neben dem Abstand der Spritzennadel vom Substrat und der Vorschubgeschwindigkeit ist vor allem die Breite zweier Lücken in der Klebnaht entscheidend. Würde die Naht ohne Unterbrechung dispensiert, so entstünden beim Aufpressen des Deckels Gasblasen in der Naht. Da die Dicke der Klebnaht entscheidenden Einfluss auf die Qualität der Verkapselung nimmt, wurde auf einen Kleber (Firma Threebond) zurückgegriffen, der mit 10 µm

großen Glaspartikeln (engl.: Spacer) ausgestattet ist. Damit dieser nicht sedimentiert, wurde die Kleberspritze bei Nichtbetrieb planparallel zum Boden der N₂-Box in eine Halterung eingespannt, bei der sie in konstanten Zeitabständen um jeweils 180 ° rotiert wurde. Nach dem Aufsetzen des Glasdeckels auf das Substrat musste der Kleber durch UV-Strahlung ausgehärtet werden. Dazu wurde eine verbesserte UV-Lampe (Leistungsdichte $P = 200 \text{ mW/cm}^2$, Panacol-Elosol UV-F 1000) eingesetzt¹. Zur Untersuchung der optimalen Aushärte- und Ausbackzeiten wurde eine 100 nm dünne Schicht Kalzium auf einem Glassubstrat abgeschieden, welches daraufhin verkapselt wurde. Beim Eindringen von Wasser oder Sauerstoff ergeben sich die folgenden chemischen Reaktionen [95]



Damit wird die vorher im sichtbaren Wellenlängenbereich opake reine Kalziumschicht durch die Bildung von Kalziumoxid und -hydroxid zunehmend transparent. Mit Hilfe eines Transmissionspektrometers (Perkin Elmer, Lambda 9) wurde daraufhin ihre Transparenz gemessen, die direkt mit der Güte der Verkapselung korreliert. Da nach mehreren Wochen Lagerung unter Umgebungsatmosphäre noch keine nennenswerte Zunahme der Transparenz zu verzeichnen war, wurden nachfolgende Proben in einem Becherglas mit Wasser bei einer Temperatur von 60 °C gelagert. Der geringste Anstieg der Transparenz konnte bei einer Aushärtezeit von 90 Sekunden beobachtet werden, was eine Verkürzung der Prozesszeit um den Faktor 10 im Vergleich zur vorher eingesetzten UV-Lampe ermöglichte. Im direkten Vergleich fiel zudem die Transparenz für eine 90 sekündige Prozesszeit mit der neuen Lampe nach 22 Tagen Lagerung um 10 % niedriger aus, was auf die nun effektivere Aushärtung der Klebenaht hinweist.

Nach dem Aushärteschritt erfolgte ein einstündiger finaler Ausbackschrift des Klebers auf einer Heizplatte bei 80 °C.

3.2 Messtechnik

Es soll im folgenden ein Überblick über die wichtigsten in dieser Arbeit angewendeten Messmethoden gegeben werden. Die Messplätze wurden in allen Fällen bei Raumtemperatur betrieben.

¹Der Aufbau der UV-Lampe und die nachfolgenden Versuche bezüglich der Qualität der Klebenaht wurden in Zusammenarbeit mit Dipl.-Phys. S. Mozer durchgeführt.

Admittanzspektroskopiemessungen

Da das Prinzip der Methode bereits im vorherigen Kapitel beschrieben wurde, sollen hier nur die Details des Versuchsaufbaus behandelt werden. Für die Messung der frequenzabhängigen Admittanz wurde der in Bild 3.5 dargestellte Messplatz aufgebaut, bestehend aus einem Admittanzanalysator (Hewlett Packard HP 4192A), einem Sockel zur Kontaktierung der Proben und einem PC mit einer Auswertesoftware, basierend auf LabView. Der Frequenzbereich des Admittanzanalysators reicht von 10 Hz - 13 MHz, die Modulationsspannung wurde, soweit nicht explizit darauf hingewiesen wird, zu 0,1 V gewählt, wobei Messungen zwischen 0,01 V bis 0,1 V zu denselben Ergebnisse führten. Um die Messgenauigkeit bei hohen Frequenzen zu maximieren, wurde eine Vierpol-Konfiguration (engl.: four-terminal pair configuration, 4TP) verwendet. Alle Koaxialkabel besaßen dabei die gleiche Länge von jeweils 1 m bis zur Probe, welche direkt über die Innenleiter der Kabel kontaktiert wurde.

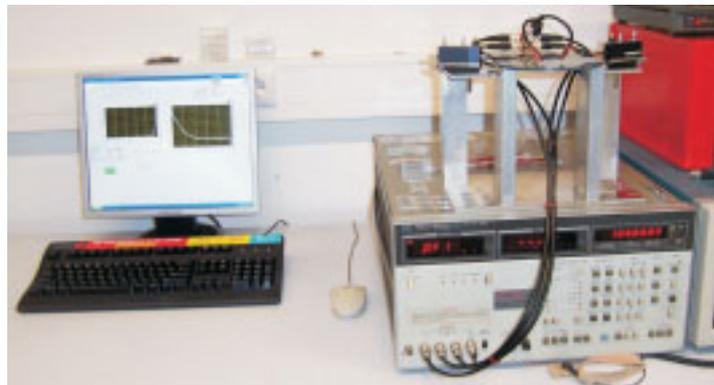
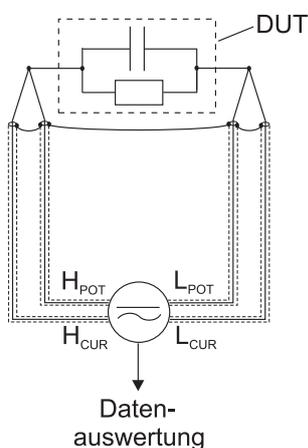


Bild 3.5: Links: Ersatzschaltbild des Aufbaus. Rechts: Foto des Admittanzspektroskopiemessplatzes.

DI-SCLC-Messungen

Der schematische Aufbau für eine DI-SCLC-Messung ist in Bild 3.6 skizziert. Der Pulsgenerator (Tabor 8500, $U_{max} = 24$ V, Anstiegszeit < 10 ns, $R_{PG} = 50$ Ω) erzeugt einen langen Spannungspuls, der an der Probe abfällt. Der durch den Stromkreis fließende zeitabhängige Strom wird am 50 Ω Innenwiderstand R_{Ossi} des Digitaloszilloskops (Tektronix DSA 601A, 600 MHz) abgegriffen. Das Tastverhältnis zwischen Pulslänge und Pulsperiode lag bei unter 1 %, um zu gewährleisten, dass Ladungsträgerfalleneffekte keine Auswirkung auf die Messung haben. Die Kontaktierung der Probe erfolgte analog zum Admittanzspektroskopieaufbau direkt über die Innenleiter der Koaxialkabel.

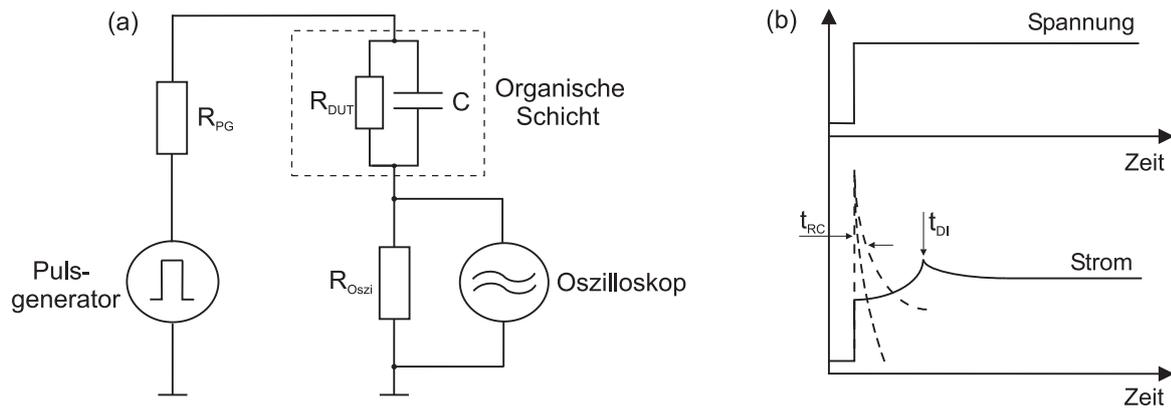


Bild 3.6: (a) Schema des Messaufbaus für die DI-SCLC-Methode. (b) DI-SCLC Stromantwort und RC-Antwort des Stromkreises nach Anlegen eines Spannungspulses.

Die Stromantwort besteht aus zwei Anteilen, dem gewünschten „zackenförmigen“ Stromverlauf, der aus der Ladungsträgerinjektion in die Probe resultiert (Bild 3.6 (b), durchgezogene Linie) und der RC-Antwort des Stromkreises (Bild 3.6 (b), gestrichelte Linie). Letztere ist darauf zurückzuführen, dass die Probenkapazität C eine endliche Zeit braucht, um sich aufzuladen. Nach der Zeit $t_{RC} = (R_{PG} + R_{Oszi})C$ ist dieser Anteil auf den $1/e$ -ten Wert abgefallen [96], S. 511. Eine lange Abklingzeit t_{RC} bzw. kurze Zeit t_{DI} führt dazu, dass letztere maskiert wird. Um dieses Problem möglichst zu vermeiden, sollten zum einen der Messwiderstand und der Innenwiderstand des Pulsgenerators so klein wie möglich gewählt werden. Zum zweiten ist die Dicke der Probe invers proportional zu t_{RC} ($C \propto 1/d$) und proportional zu t_{DI} für ein konstantes E-Feld ($t_{DI} \propto \frac{d}{\mu E}$). Entsprechend darf d insbesondere bei hohen Beweglichkeiten nicht zu niedrig gewählt werden.

LIV-Messplatz

Zur Messung der Strom-Spannungs- und gegebenenfalls der Leuchtdichtekennlinien organischer Einzel- oder Mehrschichtbauelemente wurde der in Bild 3.7 dargestellte Messplatz aufgebaut bzw. weiterentwickelt. Eine SMU (engl.: Source Measure Unit) stellte die Spannungen zur Verfügung und maß den Strom. Die optische Leistung wurde durch eine kalibrierte Si-Diode (Advantest TQ 82214) mit dazugehöriger Steuerelektronik (TQ 8221) aufgenommen. Zur messtechnischen Erfassung des Elektrolumineszenzspektrums diente ein Zeilenspektrometer der Firma Tec 5 (MMS UV-VIS I), welches das Licht über ein Faserbündel detektierte. Die Umrechnung von Strahlungsgrößen in photometrische Größen geschah über ein Luminanzmeter (Minolta LS-110). Mit Hilfe eines LabView-Programms konnten die Daten aufgenommen und elektronisch weiterverarbeitet werden. Neben einem in die Stickstoffbox integrierten Messplatz existiert ebenfalls ein baugleicher Aufbau für Messungen unter atmo-

sphärischen Bedingungen. Letzterer diente für Untersuchungen an verkapselten Proben. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Langzeitmessungen sind entweder an verkapselten Bauteilen oder in der mit Stickstoff gespülten Handschuhbox ($O_2 < 1 \text{ ppm}$, $H_2O < 1 \text{ ppm}$) durchgeführt worden.

Die äußere Built-In-Spannung wurde über photoelektrische Messungen der Kontaktpotentialdifferenz eines Bauteils bestimmt [97]. Dazu wurde die Photodiode im Aufbau durch eine 16 W UV-Lampe ersetzt.

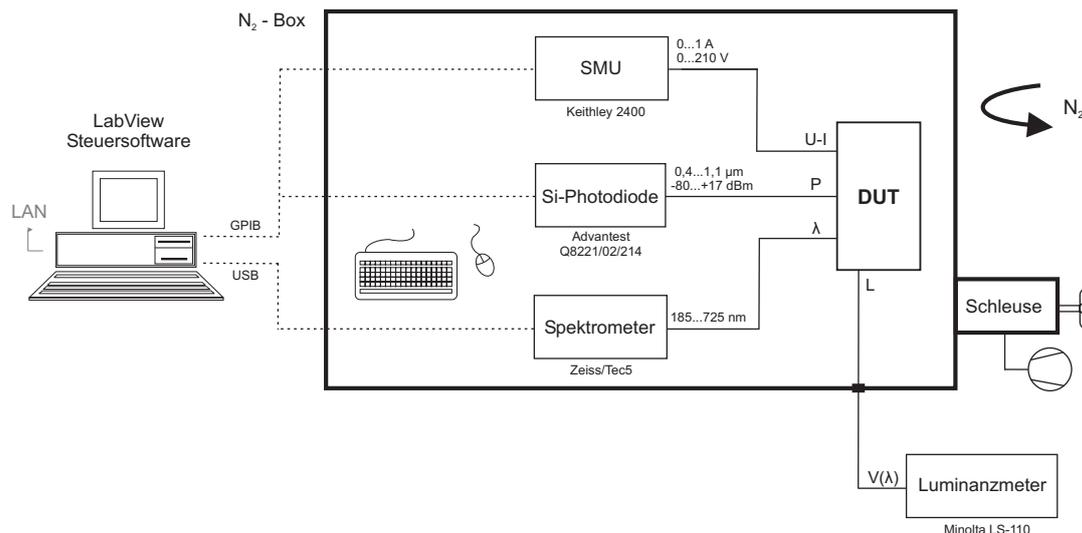


Bild 3.7: Kennlinienmessplatz zur Charakterisierung organischer Bauelemente.

Kenngrößen einer OLED

Für Display- oder Beleuchtungsanwendungen spielen photometrische Größen eine weitaus wichtigere Rolle als Strahlungsgrößen. Erstere sind von den Strahlungsgrößen abgeleitet und beinhalten die Hellempfindlichkeitsfunktion $V(\lambda)$ des menschlichen Auges. Sie wurde empirisch ermittelt und international von der CIE (franz.: Commission Internationale d'Éclairage, 1924) vereinbart. $V(\lambda)$ ist ein auf 1 normiertes Spektrum. Die Umrechnung auf photometrische Größen erfolgt über die Miteinbeziehung eines Gewichtungsfaktors $K_{max} = 683 \text{ lm/W}$ sowie durch Integration des Produkts aus dem aufgenommenen Spektrum $S(\lambda)$ und der Hellempfindlichkeitsfunktion, normiert über die Fläche des gemessenen Spektrums, gemäß

$$K = K_{max} \frac{\int K(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int S(\lambda) d\lambda}. \quad (3.3)$$

Die photometrische Größe Leuchtdichte ergibt sich unter der Annahme einer Lambert'schen Abstrahlcharakteristik [3, 98] aus der optischen Leistung P_{opt} bezogen auf die Leuchtfläche

A durch Integration über den Raumwinkel ζ , den die Fläche der Photodiode erfassen kann (im Idealfall π), und Miteinbeziehung von K zu

$$L = \underbrace{\frac{K}{\zeta A}}_{K^*} P_{opt}. \quad (3.4)$$

Ebenso ist eine messtechnische Erfassung von K^* über das am Messplatz vorhandene Luminanzmeter möglich. Neben der Leuchtdichte können nun zwei weitere charakteristische Größen bestimmt werden. Der photometrische Wirkungsgrad η_P ist definiert als der Quotient aus der Leuchtdichte L und der injizierten Stromdichte J, während der Luminanzwirkungsgrad η_L zusätzlich die Spannung und damit die im Bauteil umgesetzte elektrische Leistung miteinbezieht:

$$\eta_P = \frac{L}{J} \quad [\text{cd/A}] \quad \text{und} \quad \eta_L = \frac{\pi L}{JU} \quad [\text{lm/W}]. \quad (3.5)$$

Die externe Quanteneffizienz einer OLED errechnet sich schließlich aus dem Verhältnis der emittierten Photonen zu den injizierten Ladungsträgern und kann über die oben beschriebenen Größen formuliert werden zu

$$\eta_{ext} = \frac{\pi \cdot q \cdot L}{683 \cdot J \cdot h \cdot c} \frac{\int S(\lambda) \lambda d\lambda}{\int K(\lambda) S(\lambda) d\lambda}. \quad (3.6)$$

Im Falle eines effizienten Triplettemitters beträgt dessen Photolumineszenz (PL) - Quanteneffizienz nahezu 100 %. Geht man weiter von einer optimierten Bauteilarchitektur aus, in der ein nicht zur Rekombination beitragender Leckstrom sowie Exzitonen löschende Mechanismen ausgeschlossen werden können, ist eine maximale interne Quanteneffizienz von 100 % zu erzielen. Der externe Quantenwirkungsgrad wird schließlich bei einer nicht optimierten Lichtauskopplung auf maximal etwa 20 % limitiert [87]. Durch neue Auskopplungskonzepte, wie z. B. Mikrolinsenanordnungen [99] konnte die Auskopplung bisher um bis zu 80 % gesteigert werden [100].

4 Mobilitätsmessungen an organischen Dünnschichten

Im folgenden Kapitel steht die Bestimmung der Loch- und Elektronenbeweglichkeiten diverser Materialien im Vordergrund, die u. a. in den in Kapitel 5 vorgestellten OLED-Bauteilen zum Einsatz kommen. Dabei wird auf die im Grundlagenkapitel eingegangenen Methoden, insbesondere die Admittanzspektroskopie, zurückgegriffen. Der Verwendung geeigneter Injektionsschichten kommt hier eine besondere Beachtung zu, da alle eingesetzten Methoden als wichtigste Randbedingung einen ohmschen Injektionskontakt erfordern. Das Hauptaugenmerk bei der Bestimmung der Lochbeweglichkeiten liegt auf den Übergangsmetalloxiden WO_3 und MoO_3 , die durch ihre extrem hohen Austrittsarbeiten das Spektrum der zu untersuchenden Substanzen, vor allem im Hinblick auf tiefblaue Emittierer und deren Wirtsmaterialien, deutlich vergrößern.

4.1 ITO als Lochinjektionskontakt

Als Injektionskontakt für Lochtransporter bietet sich aus prozesstechnischer Sichtweise das leitfähige Oxid ITO an, da die hier verwendeten Substrate bereits damit strukturiert wurden, so dass kein zusätzlicher Prozessschritt notwendig ist.

Um die Verlässlichkeit der Beweglichkeitsmethoden zu überprüfen und sie untereinander vergleichen zu können wird zunächst ein literaturbekanntes Material untersucht. 4,4',4''-Tris(3-methylphenylphenylamino)-triphenylamin (*m*-MTDATA) gehört zur Klasse der Starburst-Amine [102]. Mit einem HOMO-Niveau von 5,0 eV bildet es einen ohmschen Kontakt mit ITO [83, 103]. Die verwendete Probenstruktur besteht aus der Löcher injizierenden Elektrode ITO, *m*-MTDATA und Gold als elektronensperrender Gegenelektrode. Damit ist neben dem ohmschen Kontakt für die zu untersuchende Ladungsträgerspezies ebenso ein sperrender Kontakt für die Minoritätsladungsträger geschaffen. Zur Bestimmung der externen Built-In-Spannung, die durch Angleichen der Austrittsarbeiten zwischen Metall und ITO nach deren Kurzschließen entsteht, wird der Betrag des Stromes mit und ohne Bestrahlung durch eine UV-Lampe gemessen. Ist die Diode dabei in Sperrichtung vorgespannt fließt bei UV-Bestrahlung nur ein Photostrom. Bei einem Betrieb in Durchlassrichtung wird die durch den Unterschied der Austrittsarbeiten hervorgerufene Bandverkipfung im organischen Material wieder aufgehoben. Die Spannung U_{bi} gibt den Punkt an, an dem die Bandverkipfung

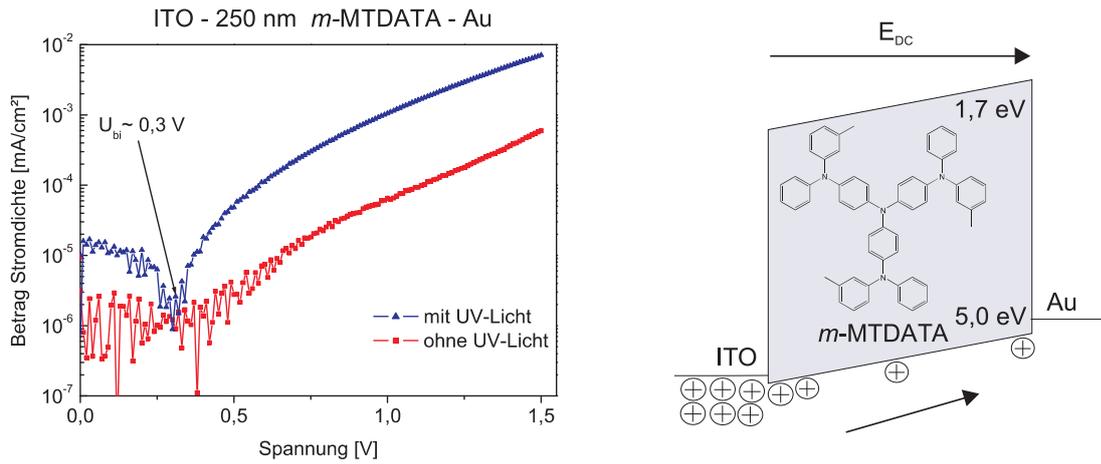


Bild 4.1: Bestimmung der Built-In Spannung durch Messung des spannungsabhängigen Photostroms (links). Die rechte Seite zeigt das Energieschema der verwendeten Struktur bei einer positiven Vorspannung.

gerade aufgehoben ist, d. h. das angelegte E-Feld E_{DC} das Built-In-Feld E_{bi} kompensiert. Nimmt die Spannung weiter zu, überlagern sich der Photostrom und der an den Elektroden injizierte Strom positiv [97]. Dieser Verlauf ist in Bild 4.1 dargestellt. Die ermittelte Built-In-Spannung von 0,3 V für die Probenstruktur ist realistisch, da sie mit der Energiedifferenz der Elektroden $\Delta W = \Phi_{Au} - \Phi_{ITO} \simeq 5,0 \text{ eV} - 4,7 \text{ eV} = 0,3 \text{ eV}$ vergleichbar ist.

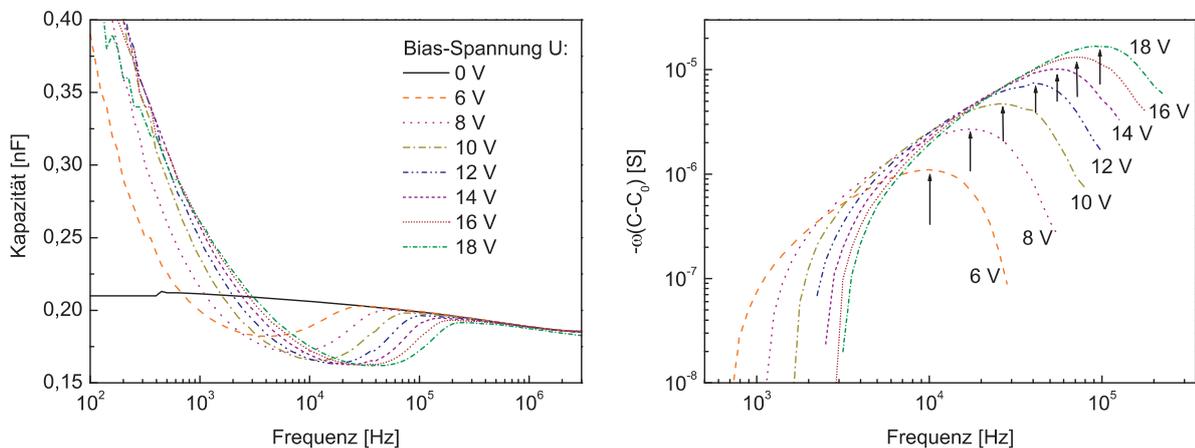


Bild 4.2: (a) Logarithmische Auftragung der Kapazität über die Frequenz für eine 617 nm dicke Schicht *m*-MTDATA bei verschiedenen Spannungen. (b) Die dazugehörige Frequenzabhängigkeit der negativen Suszeptanzänderung. Die jeweiligen Maxima f_{max} sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Abbildung 4.2 gibt die frequenzabhängige Kapazität und Suszeptanz einer 617 nm dicken m -MTDATA-Schicht wieder. Die Kapazität bei 0 V, also unterhalb U_{bi} , verhält sich frequenzunabhängig. Bei $U > U_{bi}$ tritt der in Kapitel 2.2.2 beschriebene Verlauf ein: Bei niedrigen Frequenzen kommt es zu einem Anstieg der Kapazität durch vorhandene Ladungsträgerfallen, wobei in diesem Fall bei 100 Hz noch keine Sättigung erreicht ist. Es war nicht möglich, diesen Anteil gemäß Gl. 2.23 für ein einzelnes Fallenniveau zu fitten, was auf das Vorhandensein einer Fallenverteilung bzw. eines dispersiven Transports hinweist. Bei höheren Frequenzen wird der induktive Anteil sichtbar, der auf die Raumladungszone zurückzuführen ist. Wird die angelegte Spannung und damit das E-Feld erhöht, wandert der induktive Anteil weiter zu höheren Frequenzen, was auf die starke Feldabhängigkeit der Beweglichkeit zurückzuführen ist. Um die Frequenz f_{max} zu ermitteln wurde $-\Delta B$ über die Frequenz aufgetragen und das jeweilige Maximum abgelesen (Bild 4.2 (b)).

Bild 4.3 (a) vergleicht die mit der Admittanzspektroskopie bestimmten Lochbeweglichkeiten mit den Literaturwerten von Staudigel *et al.* (DI-SCLC-Methode).

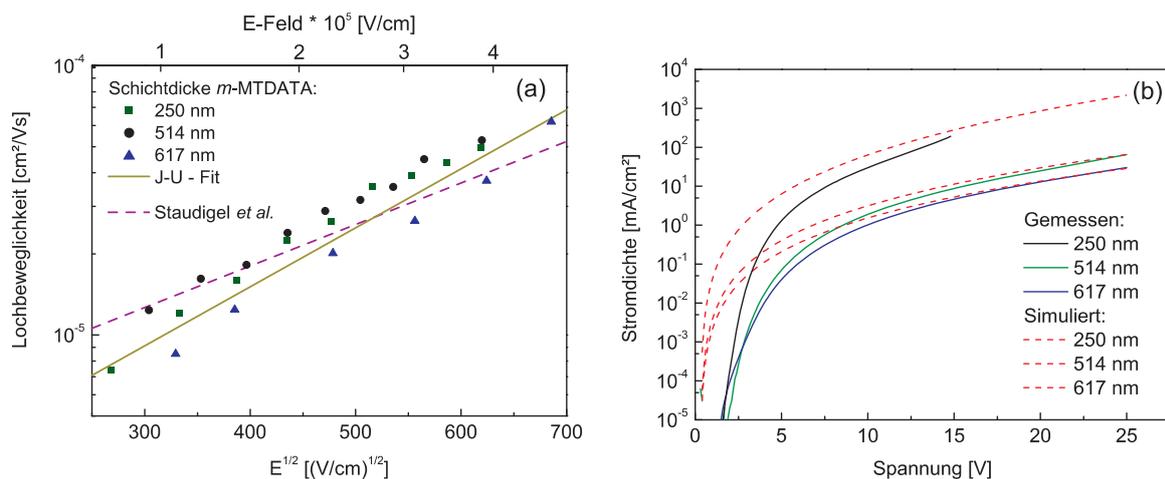


Bild 4.3: (a) Poole-Frenkel Darstellung der Lochbeweglichkeiten von m -MTDATA, bestimmt über die Admittanzspektroskopie und den J-U-Kennlinienfit sowie Vergleich der Daten mit [101] (DI-SCLC-Methode). (b) Fit der J-U-Kennlinien nach dem Mott-Gurney-Gesetz unter Anwendung der Parameter μ_0 und β des μ -E-Fits in (a).

Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten für unterschiedliche Dicken untereinander und im Vergleich zur Literatur. Darüber hinaus folgt die Beweglichkeit einer Poole-Frenkel-Form gemäß Gl. 2.4. Danach ergibt sich die Nullfeldbeweglichkeit μ_0 zu $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und der Feldaktivierungsfaktor β zu $5,1 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{\text{cm}}{\text{V}}}$ (μ -E-Fit). Bild 4.3 (b) zeigt die J-U-Kennlinien für die drei hergestellten m -MTDATA-Schichten unterschiedlicher

Dicke. Unter Miteinbeziehung der Built-In-Spannung und Gl. 2.4 lautet die nach Murgatroyd modifizierte Mott-Gurney-Gleichung

$$J = \varepsilon_0 \varepsilon_r \underbrace{\mu_0 e^{0,89 \cdot \beta \sqrt{(U - U_{bi})/d}}}_{\mu(U)} \frac{(U - U_{bi})^2}{d^3}. \quad (4.1)$$

Die relative Dielektrizitätszahl ε_r wurde aus dem geometrischen Kapazitätswert C_0 bei 0 V zu $\varepsilon_r \approx 3,9$ ermittelt. Setzt man für μ_0 und β die oben bestimmten Werte ein, so ergibt sich eine Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Daten erst bei hohen Spannungen. Dieses Phänomen ist auf die bei niedrigen Spannungen noch nicht erreichte Spannung U_{TFL} zurückzuführen. Mit zunehmender Spannung können jedoch immer mehr Ladungsträger am Stromtransport teilnehmen, und der Verlauf gleicht sich dem durch die Mott-Gurney-Gleichung vorgegebenen Verlauf an.

Zur weiteren Verifizierung der bis jetzt gemessenen Beweglichkeitsdaten wurde die DI-SCLC-Methode angewendet. Die Stromantwort der 617 nm *m*-MTDATA-Schicht ist bei Anlegen einer Spannung von 8 - 16 V in Bild 4.4 dargestellt. Auch hier nimmt die Zeit t_{DI} mit zunehmender Spannung ab, was auf die ansteigende Beweglichkeit nach Erhöhung des E-Feldes zurückzuführen ist.

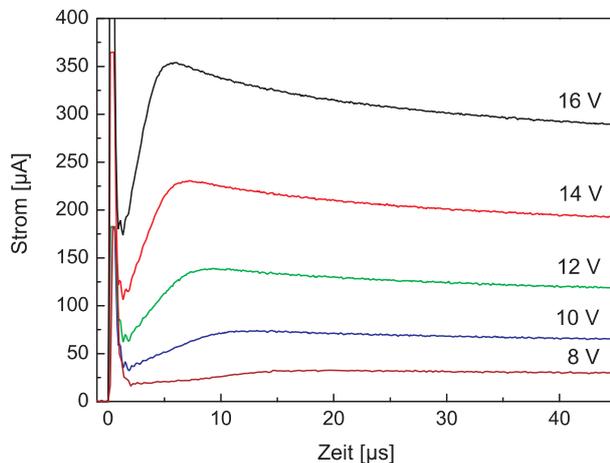


Bild 4.4: Feldabhängige DI-SCLC Antworten der 617 nm *m*-MTDATA-Schicht.

In Bild 4.5 sind die über die DI-SCLC-Methode, Admittanzspektroskopie und den J-U-Kennlinienfit (bei hohen Spannungen) bestimmten Lochbeweglichkeiten zusammengefasst. Die Abweichung der Punkte untereinander beträgt maximal einen Faktor 2, der durchaus

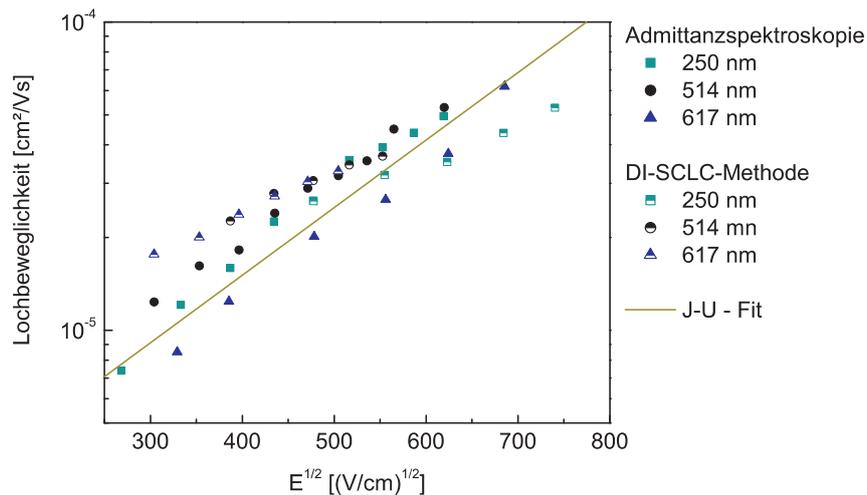


Bild 4.5: Vergleich der Lochbeweglichkeiten von *m*-MTDATA ermittelt über die Admittanzspektroskopie-, DI-SCLC- und SCLC-Methode.

akzeptabel ist, zumal das Beweglichkeitsspektrum der in dieser Arbeit untersuchten Materialien mit $< 10^{-8}$ bis 10^{-3} cm^2/Vs deutlich größer ist.

4.2 PEDOT:PSS als Lochinjektionskontakt

Nachdem am Beispiel von *m*-MTDATA gezeigt werden konnte, dass die angewandten Methoden realistische Ergebnisse liefern, soll im Folgenden die Lochbeweglichkeit des in der Literatur nahezu unbekanntes Materials $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ ($\text{Ir}(\text{III})\text{fac-}[\text{Tris-}[N,N'\text{-diphenylbenzimidazol-2-yliden-C2, C2'}]]$) näher untersucht werden. $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ gehört zur Klasse der *N*-heterozyklischen Iridium-Carben-Komplexe und wurde als einer der ersten potentiellen Carben-Emitter vom Projektpartner für die Farbe Tiefblau entwickelt [23]. Die quantenmechanische Molekülberechnung und darauf folgende Kalibrierung nach Kapitel 2.1.2 ergibt ein HOMO-Niveau von 5,2 eV und ein LUMO-Niveau von 1,6 eV. Bei Photolumineszenzmessungen des Projektpartners stellte sich jedoch heraus, dass die Quantenausbeute des Moleküls im Festkörper nur etwa 20 % betrug und das Emissionsmaximum bei 411 nm liegt, entsprechend also nur ein geringer photometrischer Wirkungsgrad zu erwarten ist. Aus diesem Grund wird $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ in Kapitel 5 wegen seines niedrigen HOMO- und LUMO-Levels in OLEDs als Zuleitungsschicht für Löcher und Exzitonenblocker standardmäßig verwendet. Bild 4.6 (a) zeigt den Probenaufbau. Wegen des im Vergleich zu *m*-MTDATA tiefer liegenden HOMO-Niveaus wurden 40 nm des leitfähigen Polymers PEDOT:PSS als Injektionsschicht auf das ITO-Substrat

aufgeschleudert, um einen ohmschen Kontakt zu gewährleisten. Für alle drei Proben mit den Dicken 210/300/390 nm konnte der induktive Anteil der Kapazität aufgenommen werden und über die Auftragung der negativen Suszeptanz die Frequenz f_{max} bestimmt werden. Dieses Vorgehen ist in Bild 4.6 am Beispiel der 390 nm Schicht $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ dargestellt. Die starke Abnahme der Kapazität bei hohen Frequenzen $> 1,5$ MHz ist auf parasitäre Effekte (Widerstände, Induktivitäten, Kapazitäten der Zuleitungen und Kontakte) zurückzuführen [105] und soll hier nicht weiter betrachtet werden.

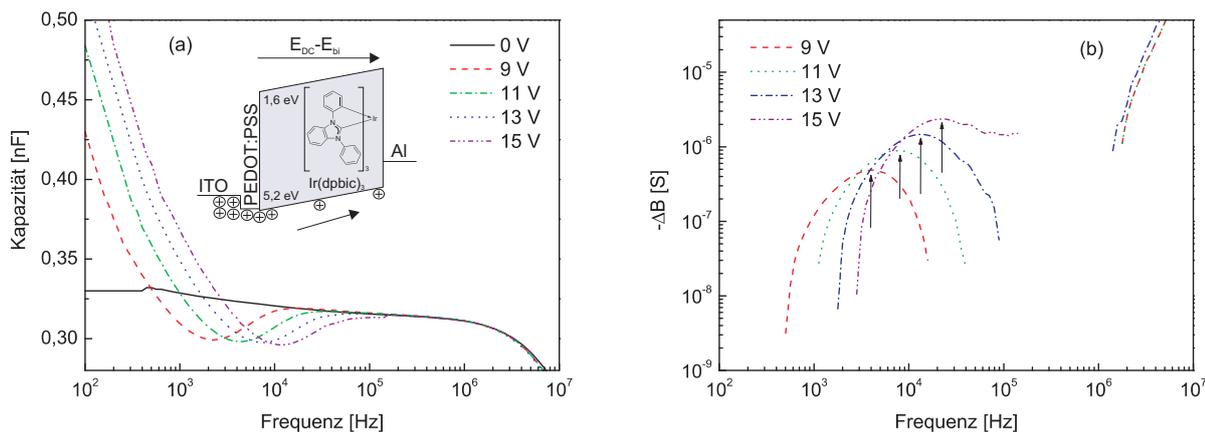


Bild 4.6: (a) Logarithmische Auftragung der Kapazität über die Frequenz für eine 390 nm Schicht $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ bei verschiedenen Spannungen und Energieschema der verwendeten Struktur. (b) Dazugehörige Frequenzabhängigkeit der negativen Suszeptanzänderung. Die jeweiligen Maxima f_{max} sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Die ersten Beweglichkeitsmessungen zu $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ wurden zu Beginn noch während eines Aufenthalts beim Projektpartner durchgeführt. Um eventuelle Variationen der Ergebnisse durch die Verwendung eines anderen Admittanzanalysators (HP 4194A), unterschiedlicher Substrate oder einer anderen $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ -Charge zu erkennen bzw. auszuschließen wurden die an beiden Standorten gemessenen Lochbeweglichkeiten in Bild 4.7 gegenübergestellt. Man erkennt zunächst, dass sich die Beweglichkeit im gemessenen Schichtdickenbereich von 210 - 700 nm dickenunabhängig verhält und damit von einem nicht dispersiven Transport ausgegangen werden kann [71, 106]. Im Falle eines dispersiven Transports würde die Beweglichkeit mit zunehmender Schichtdicke gemäß des Scher-Montroll-Formalismus abnehmen. Weiter liegen die Datenpunkte verschiedener gemessener Probenflächen auf einem Substrat, ermittelt an beiden Messplätzen, sehr gut beieinander. Sie unterscheiden sich dabei maximal um einen Faktor 2. Betrachtet man Gl. 2.22 so kommen als größte Fehlerquellen die Schichtdickenbestimmung und die korrekte Messung der Frequenz f_{max} in Frage. Zwar wurde die

Schichtdicke in der Regel sowohl über das Ellipsometrie- als auch Profilometrieverfahren bestimmt, ein Fehler von ± 10 Prozent ist jedoch durchaus realistisch. Mit abnehmender Schichtdicke wird der Fehler substratbedingt größer, da dessen Grundrauheit durch das aufgebraute ITO zu einer weiteren Verfälschung beiträgt. Dieser Fehler wirkt sich durch die quadratische Abhängigkeit der Dicke in Gl. 2.22 noch stärker aus. Ebenso kann durch die nicht beliebig hohe Anzahl an Kapazitätsmesspunkten ein maximaler Fehler von ± 6 Prozent entstehen (20 Punkte pro Dekade). Schließlich kann die endliche Genauigkeit des Admittanzanalysators bei der Messung der Kapazität für typische Abweichungen zweier Messpunkte in der Größenordnung von wenigen pF (z. B. 1,8 pF bei $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$, 390 nm) in der Nähe des Maximums von $-\Delta B$ zur Verschiebung dessen zum nächsten Messpunkt führen und den Fehler somit verdoppeln [107]. Ein geringer Fehler entsteht durch den Proportionalitätsfaktor η , der bei der Simulation verschiedener Parameterreihen um $\sim 3\%$ variierte. Damit ergibt sich für die obere Fehlerabschätzung ein Wert von $F_{OA} = (1,1)^2 \cdot 1,12 \cdot 1,03 = 1,4$ und für die untere Fehlerabschätzung $F_{UA} = (0,9)^2 \cdot 0,88 \cdot 0,97 = 0,69$. Der maximale absolute Fehler liegt damit bei $F_{gesamt} = 2,03$. Die aufgeführten Messfehler erklären damit bereits die Abweichung der Messwerte um den Faktor 2.

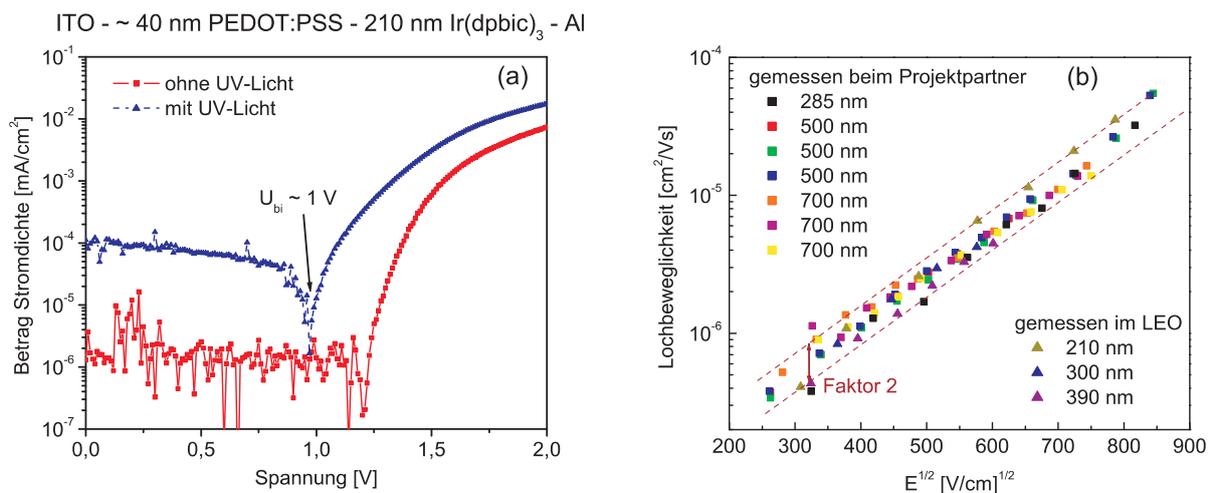


Bild 4.7: (a) Bestimmung der Built-In-Spannung für $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$. (b) Vergleich der Lochbeweglichkeiten unterschiedlicher Proben und Schichtdicken, gemessen beim Projektpartner und im Labor für Elektrooptik.

Zur weiteren Untersuchung von $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ wurden Stromdichte-Spannungs-Kennlinien der im Labor für Elektrooptik hergestellten Proben aufgenommen (siehe Bild 4.8 (a)). In diesem Fall passt der Fit mit dem Mott-Gurney-Gesetz sehr gut. Das zeigt zum einen, dass keine bzw. nur wenige Ladungsträgerfallen im Material existieren. Zum zweiten zeigen die für alle

drei Dicken identischen Fitparameter μ_0 und β , dass PEDOT:PSS einen ohmschen Kontakt für die Lochinjektion in Ir(dpbc)₃ bildet. Bei einem injektionsbegrenzten Kontakt würden die simulierten Parameter mit zunehmender Dicke zunehmen, da bei der dickeren Schicht weniger Strom vom Injektionskontakt geliefert werden muss und somit der Anteil des elektrischen Feldes, das direkt am Injektionskontakt abfällt, kleiner ist. Der sehr geringe Unterschied zwischen der Austrittsarbeit von PEDOT:PSS und dem HOMO von Ir(dpbc)₃ sowie die gemessene Built-In-Spannung bekräftigen außerdem eine ohmsche Injektion.

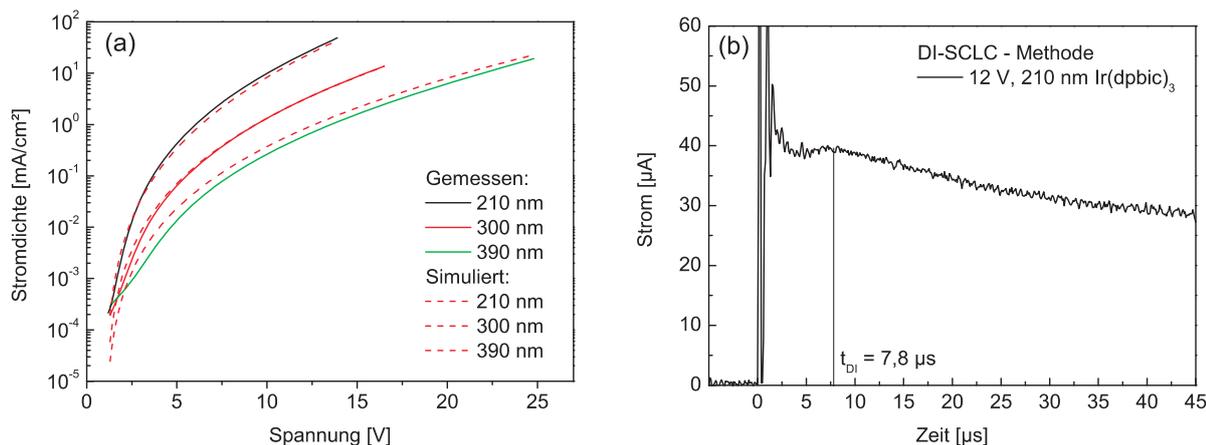


Bild 4.8: (a) Fit der J-U-Kennlinien nach dem Mott-Gurney-Gesetz. Die Fitparameter liegen für alle drei Kurven bei $\mu_0 = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $\beta = 8 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{\text{cm}}{\text{V}}}$, $\epsilon_r \approx 4$. (b) DI-SCLC Antwort einer 300 nm Ir(dpbc)₃-Schicht.

Auch auf Ir(dpbc)₃ wurde die DI-SCLC-Methode angewendet. Der Vergleich aller Methoden untereinander ist in Abbildung 4.9 zusammengefasst. Die Messpunkte für die DI-SCLC- und Admittanzspektroskopiemethode liegen sehr dicht beieinander und unterscheiden sich auch hier nur durch den Faktor 2, der durch die oben aufgeführten Messunsicherheiten entstanden ist. Das Einsetzen der oben bestimmten Fitparameter μ_0 und β in die Poole-Frenkel-Gl. 2.4 liefert eine geringfügig niedrigere Lochbeweglichkeit. Diese kann auf die zwar sehr niedrige, aber vorhandene Anzahl an Fallenzuständen im Material zurückzuführen sein, die die Stromdichte absenken und sich mit zunehmender Schichtdicke stärker auswirken. Das würde auch den im Vergleich zum Fit tendenziell abnehmenden Strom bei zunehmender Schichtdicke erklären. Aus diesem Grund kann die mit der SCLC-Methode bestimmte Beweglichkeit, wie bereits bei *m*-MTDATA, eher als eine untere Abschätzung gesehen werden [71]. Den aus der DI-SCLC- und Admittanzspektroskopiemethode generierten Daten ist hingegen mehr Gewicht beizumessen, da bei ihnen die Beeinflussung der Ergebnisse durch Ladungsträgerfallen geringer ist und sie die Transitzeit direkt messen.

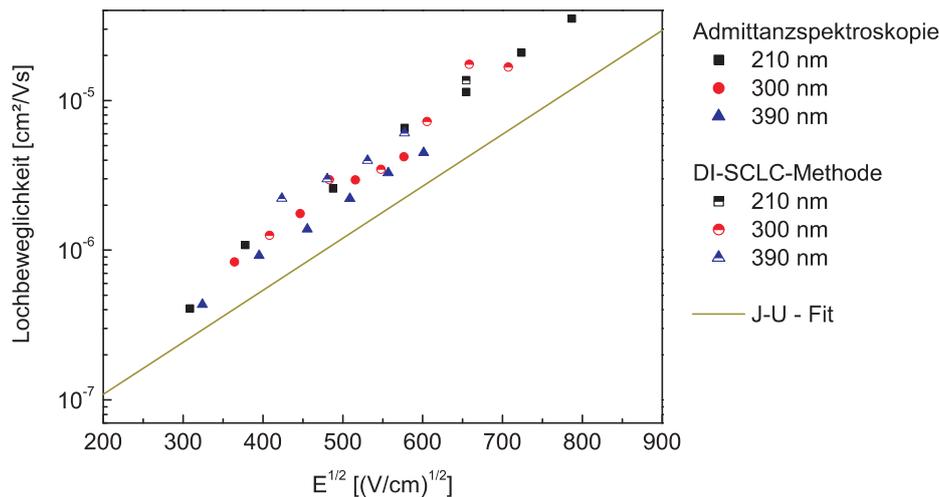


Bild 4.9: Vergleich der Lochbeweglichkeiten von $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ ermittelt über die Admittanzspektroskopie-, DI-SCLC- und SCLC-Methode. In allen Fällen wurde PEDOT:PSS als Injektionskontakt verwendet.

4.3 Lochinjektion über WO_3 und MoO_3

Während der Einsatz von PEDOT:PSS zur Gewährleistung eines ohmschen Kontakts für Materialien mit einem HOMO-Level bis zu 5,4 eV noch gerechtfertigt ist, wurde in [108] gezeigt, dass Substanzen mit einem höheren HOMO-Niveau, wie z. B. TPD (*N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-Bis(3-methylphenyl)(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin (5,5 eV), zu geringe mit Admittanzspektroskopie bestimmte Lochbeweglichkeiten aufweisen. Die in dieser Arbeit im Vordergrund stehenden tiefblauen Emittoren und ihre dazugehörigen Matrixmaterialien haben in der Regel deutlich tiefere HOMO-Niveaus und können mit den bis jetzt vorhandenen Injektionskontakten noch nicht untersucht werden. In der Literatur kommen eine Reihe von Übergangsmetalloxiden (engl.: Transition Metal Oxides, TMOs), wie Rheniumoxid (ReO_3), Vanadiumoxid (V_2O_5), Wolframoxid (WO_3) oder Molybdänoxid (MoO_3) häufig als Lochinjektionsschichten [109–118] oder in CGLs (engl.: Charge Generation Layer) in Tandem-OLEDs [119–122] zum Einsatz. Die Austrittsarbeit von verdampftem WO_3 variiert in der Literatur stark zwischen 5,1 - 6,2 eV [123]. Sie wurde am Institut mit der Kelvin-Probe Technik im Vakuum zu 6,4 eV bestimmt¹. Hier sei darauf hingewiesen, dass bereits wenige Minuten Lagerung im Hochvakuum (10^{-8} mbar) ausreichen, um die Austrittsarbeit um 0,8 eV zu reduzieren [123]. Außerdem wurde eine Abnahme der Austrittsarbeit um mehr als 1,0 eV beobachtet, sobald der ungeschützte Film der Atmosphäre ausgesetzt wurde. WO_3 ist als hervorragender Getter und Sensor z.B für Wasser und Kohlenwasserstoffderivate bekannt. Demnach können sogar

¹Die Kelvin-Probe Messungen wurden dankenswerter Weise von Dipl.-Wirtsch.-Ing. S. Hamwi durchgeführt.

geringe Gasrückstände ausreichen, um zu einer Anhaftung von Adsorbaten zu führen und die Austrittsarbeit abzusenken. Daraus erklärt sich die starke Variation der Austrittsarbeit und der relativ hohe gemessene Wert. Aus diesem Grund wurde die Zeitspanne zwischen der abgeschlossenen Bedampfung mit WO_3 oder des im späteren Verlauf dieser Arbeit verwendeten MoO_3 und der Abscheidung des darauf folgenden organischen Materials so kurz wie möglich gehalten (≤ 5 Minuten). Der Druck in den entsprechenden Kammern betrug dabei 10^{-9} bis 10^{-8} mbar.

4.3.1 Voruntersuchungen

In einem ersten Experiment soll die optimale Dicke der WO_3 -Zwischenschicht bestimmt werden. Dabei wurde die organische Verbindung 4,4'-Bis(9-carbazolyl)-biphenyl (CBP) gewählt, mit der die Injektionseigenschaften des TMOs durch das sehr tief liegende HOMO-Niveau von 6,3 eV gut überprüft werden können. Es wurden kombinatorisch vier Proben mit 0, 5, 10 und 15 nm WO_3 hergestellt. Abbildung 4.10 zeigt den Stromdichte-Spannungsverlauf.

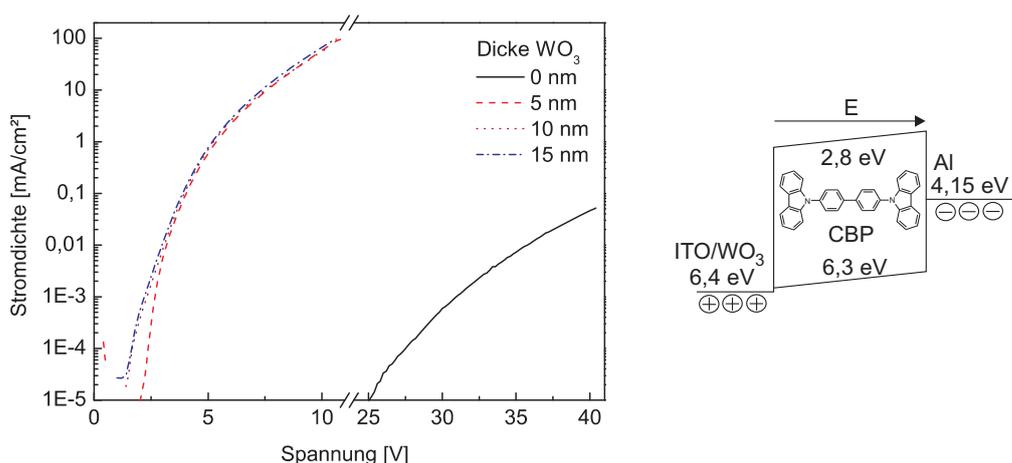


Bild 4.10: Strom-Spannungskennlinien (links) der rechts dargestellten organischen Ein-schichtbauelementstruktur ITO/ WO_3 - 250 nm CBP - Al. Variiert wurde die WO_3 -Dicke.

Bei 0 nm WO_3 wird ausschließlich über ITO injiziert und aufgrund der Fehlanpassung der Energieniveaus ist der Strom stark reduziert. Bei 5 nm WO_3 ist bereits ein bedeutender Anstieg der Stromdichte zu verzeichnen. Dieser ist auf die deutlich höhere Austrittsarbeit zurückzuführen. Eine Erhöhung der WO_3 -Dicke (10, 15 nm) führt nur zu einem minimalen weiteren Anstieg. Trotz der ITO-Rauheit reichen somit bereits 5 nm WO_3 aus, um den Großteil der gesamte Oberfläche zu bedecken. In den folgenden Versuchen wird eine 10 nm

WO_3 -Zwischenschicht verwendet. Diese obere Abschätzung berücksichtigt Variationen im Tooling-Faktor oder zwischen verschiedenen Substratchargen und -typen (IHF- oder MAD-Layout).

Neben den hervorragenden Lochinjektionseigenschaften können TMOs ebenso eingesetzt werden, um die Injektion von Elektronen zu unterdrücken [124, 125], eine weitere Bedingung, die für die Messung von Lochbeweglichkeiten mit den hier verwendeten Beweglichkeitsmethoden gefordert wird. Um diese Eigenschaft zu überprüfen wurde ein 300 nm dicker Film CBP gedampft, der durch die ITO-Anode und eine Al-Kathode (Bauteil A) bzw. WO_3 /Al-Kathode (Bauteil B) begrenzt ist. Bild 4.11 (a) zeigt die Strom-Spannungskennlinien für beide Bauteile. Es ist offensichtlich, dass bei Spannungen kleiner als 23 V der Strom unterhalb des Rauschniveaus vom Messgerät liegt, d. h. beide Ladungsträgersorten sind aufgrund ihrer fehlangepassten Kontakte unterdrückt. Oberhalb von 23 V kann ein Strom detektiert werden, der einen steileren Anstieg für Bauteil A aufweist. Dieser resultiert aus den Löchern *und* Elektronen, die in das Bauteil injiziert werden. Der flachere Anstieg beim Bauteil B ist ausschließlich den Löchern zuzuordnen. Die Detektion von UV-Licht aus der Schicht heraus, die lediglich bei Bauteil A festgestellt werden konnte, bestätigt diese Annahme. In den folgenden hole-only-Bauteilen wird daher WO_3 ebenfalls als dünne Schicht zwischen Organik und Kathode eingesetzt, um die Elektronen zu unterdrücken.

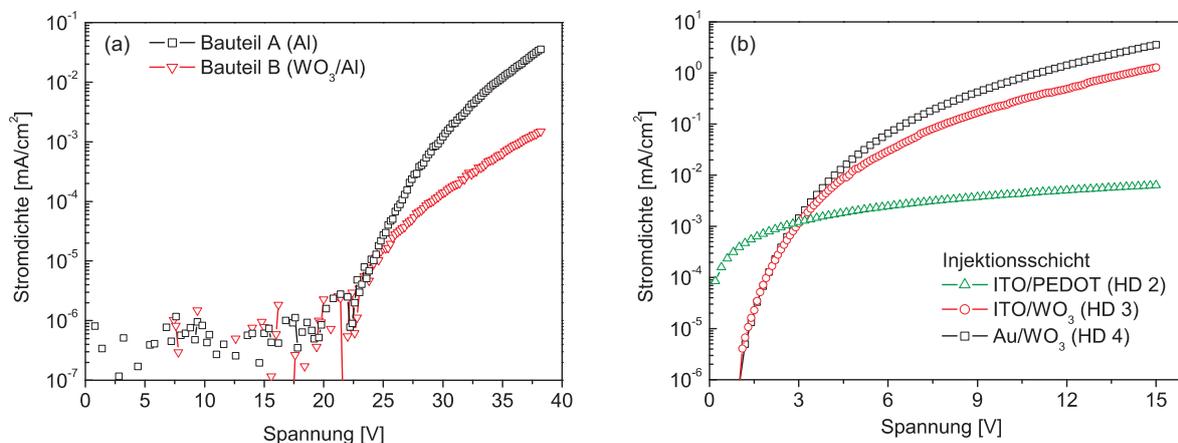


Bild 4.11: (a) Unterdrückung der Elektroneninjektion im 300 nm CBP-Bauteil durch WO_3 /Al (Bauteil B). (b) Vergleich der Stromdichten durch eine 680 nm CBP-Schicht bei Verwendung verschiedener Injektionskontakte.

Abschließend soll WO_3 mit den in den vorangegangenen Unterkapiteln vorgestellten Injektionskontakten verglichen werden. Die dazu verwendeten Bauteilarchitekturen sind in Tabelle

4.1 vorgestellt. Die hohe Barriere zwischen dem LUMO von CBP und der Austrittsarbeit von WO_3/Au gewährleistet, dass der gemessene Strom vorwiegend von den Löchern getragen wird. Wie bereits in Bild 4.11 (a) gezeigt, führt eine direkte Injektion von ITO zu keinem messbaren Strom unter 15 V. In HD (Hole Device) 2 wird PEDOT:PSS als Injektionsschicht benutzt. Auch der Strom oberhalb 3 V ist deutlich niedriger verglichen mit der in HD 3 und HD 4 vorherrschenden Stromdichte. Die relativ hohen Werte unter 3 V kommen dadurch zustande, dass PEDOT:PSS eine in diesem Fall nicht vernachlässigbare Querleitfähigkeit besitzt. Viele mikroskopische Kurzschlüsse zwischen dem Rand der Metallkathode und PEDOT:PSS führen zu einem Leckstrom, der jedoch selbst zusammen mit dem durch das Bauteil fließenden Strom bei zunehmender Spannung nicht an die Stromdichte von HD 3 und HD 4 heranreichen kann. HD 3 und HD 4 weisen schließlich die mit Abstand höchsten Stromdichten auf. Durch das Umpolen der Kontakte wird in HD 4 WO_3/Au zur Anode, wodurch sich eine weitere Stromsteigerung ergibt. Gründe dafür können in der Diffusion von Goldatomen während des Verdampfungsprozesses liegen, die zu einer Dotierung des p-Typs der Organikschicht führen und somit zu einer höheren Injektion beitragen. Ebenso kann in HD 3 der ITO-Kontakt nicht vollständig mit WO_3 bedeckt sein, so dass die effektive Fläche der Anode reduziert ist.

	Anode	HIL	Organische Schicht	EBL	Kathode
HD 1	ITO	-	680 nm CBP	10 nm WO_3	Au
HD 2	ITO	40 nm PEDOT	680 nm CBP	10 nm WO_3	Au
HD 3	ITO	10 nm WO_3	680 nm CBP	10 nm WO_3	Au
HD 4	Au	10 nm WO_3	680 nm CBP	10 nm WO_3	ITO

Tabelle 4.1: Schichtaufbau der hole-only Bauteile. Die Lochinjektionsschicht (HIL) variiert, während die Elektronen unterdrückende Schicht (EBL) bei allen Bauteilen durch WO_3 gebildet wird.

4.3.2 Nachweis des ohmschen Kontakts für CBP und TCTA

Nachdem WO_3 hervorragende Injektionseigenschaften bescheinigt werden konnten, soll nun geprüft werden, ob es auch einen ohmschen Kontakt für CBP bildet und sich somit für die Bestimmung von Lochbeweglichkeiten von Materialien mit großer Bandlücke eignet. Dazu wurde die frequenzabhängige Kapazität an HD 4 aufgenommen. Auch hier sieht man den induktiven Anteil beim Messen der Kapazität, der mit zunehmender Biasspannung zu höheren

Frequenzen wandert (siehe Bild 4.12). Dieser charakteristische Frequenzverlauf war bei den Bauteilen HD 1 und HD 2 nicht zu erkennen. Hier blieb die Kapazität zwischen 10 Hz und 10 MHz konstant. Der durch die Spannung des Admittanzanalysators erzeugte Strom ist in diesen Bauteilen nicht ausreichend gewesen, um eine messbare Änderung der Kapazität zu detektieren. Der Grund für die geringeren Ströme ist der in diesen Bauteilen vorherrschende injektionsbegrenzte Strom. Im Umkehrschluss ist die Ausbildung eines induktiven Anteils allerdings noch kein eindeutiger Beweis für einen ohmschen Kontakt, da ein Teil der angelegten Spannung immer noch am Kontakt abfallen könnte.

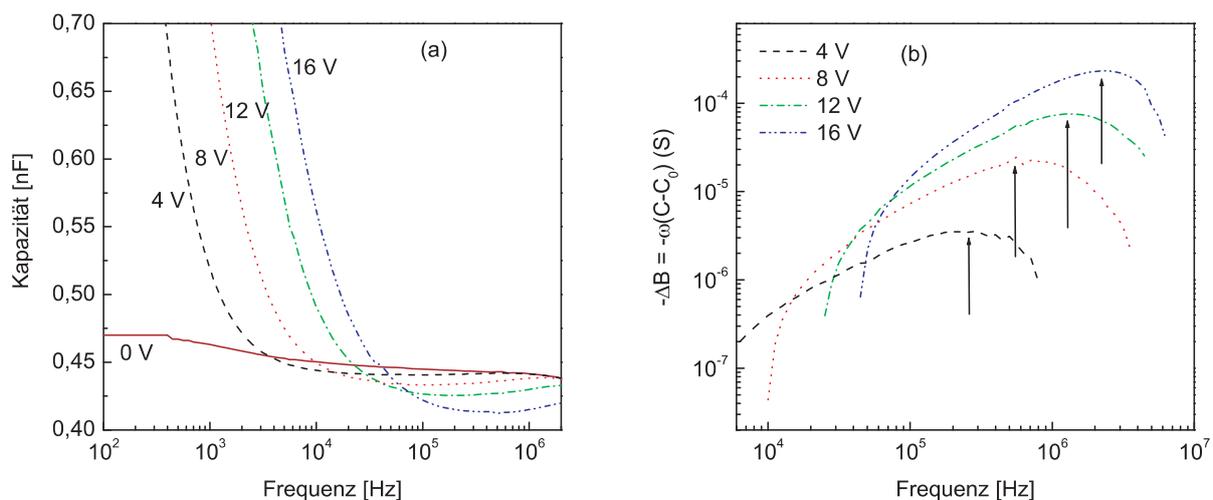


Bild 4.12: (a) Kapazität über die Frequenz aufgetragen für eine 680 nm CBP-Schicht bei verschiedenen Spannungen. (b) Frequenzabhängigkeit der Suszeptanzänderung $-\Delta B$. Die Pfeile geben die jeweilige Position von f_{max} an. Die Built-In Spannung wurde zu 0,2 V bestimmt.

Ob man von einem ohmschen Kontakt sprechen kann und die an HD 4 gemessene Lochbeweglichkeit richtig ist, wird bei Betrachtung von Bild 4.13 (a) klar. Ein Vergleich der gemessenen Punkte mit zwei unabhängigen TOF-Messungen [126, 127] ergibt eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur und bestätigt die Ausbildung eines ohmschen Kontakts. Es sei angemerkt, dass die Messung von HD 3 zu denselben Beweglichkeiten führt. Jedoch ist die induktive Antwort schwächer ausgeprägt, was die Bestimmung von f_{max} vor allem bei niedrigen Spannungen erschwert. Bild 4.13 (b) stellt die gemessene J-U-Kennlinie dem nach Gl. 2.13 simulierten Verlauf gegenüber. μ_0 und β wurden aus dem Fit der Beweglichkeit nach der Poole-Frenkel-Gleichung 2.4 generiert. Entgegen der ursprünglichen Erwartung ergibt sich ein deutlich zu niedrig gemessener Strom. Dieser ist auf die starke Fallenverteilung im Material zurückzuführen, so dass vor allem bei geringen Span-

nungen Ladungsträger in den Fallen gehalten werden, die somit nicht zum Stromtransport beitragen können. Mit zunehmender Spannung passiert das Quasi-Ferminiveau immer mehr Fallenniveaus und der Strom nähert sich langsam dem SCLC-Strom an. Eine Bestimmung der Beweglichkeit über die SCLC-Methode fällt für CBP folglich aus.

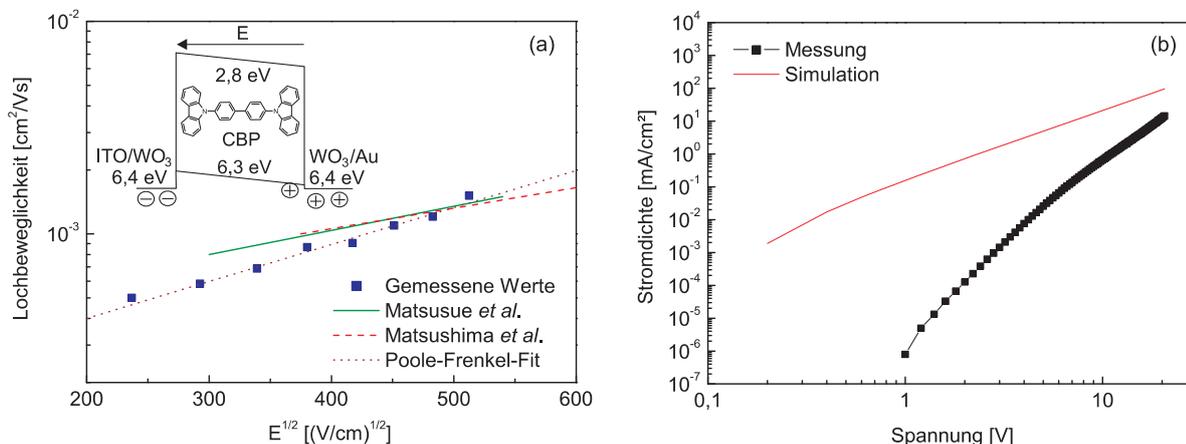


Bild 4.13: (a) Vergleich der mit der Admittanzspektroskopie bestimmten Lochbeweglichkeiten von CBP mit den TOF-Messungen von Matsusue [126] und Matsushima [127]. Der Fit an die Poole-Frenkel-Gleichung liefert $\mu_0 = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $\beta = 4 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{\text{cm}}{\text{V}}}$. (b) Gemessene und nach dem Mott-Gurney Gesetz simulierte Strom-Spannungskennlinie ($d = 680 \text{ nm}$, $\epsilon_r \approx 3,3$).

Neben WO_3 trifft man in der Literatur häufig auf MoO_3 , dem dieselbe Funktion als Lochinjektionsschicht eingeräumt wird. Für den Einsatz von MoO_3 spricht die einfachere Handhabung. Der Schmelzpunkt von MoO_3 liegt mit $795 \text{ }^\circ\text{C}$ deutlich niedriger als der von WO_3 mit $1473 \text{ }^\circ\text{C}$ [128]. Aus diesem Grund wurden für die Verdampfung von WO_3 am IHF spezielle Hochtemperaturzellen verwendet. MoO_3 hingegen konnte ebenso aus einem Metallschiffchen verdampft werden. Die makroskopische Untersuchung mit einem Profilometer ergab für einen 250 nm dicken MoO_3 -Film, abgeschieden auf SiO_2 , kein inhomogenes Wachstum oder Partikelablagerungen wie sie bei WO_3 zuvor beobachtet wurden [129]. Bild 4.14 zeigt zwei AFM (Atomic Force Microscope)-Aufnahmen, die auch im mikroskopischen Maßstab ein polykristallines, homogenes Wachstum bestätigen mit einer maximalen Rauheit von etwa 10 nm . Im späteren Verlauf der Arbeit ist MoO_3 ausschließlich aus einer Hochtemperaturzelle verdampft worden. Ein Vergleich der Schichten aus beiden Verdampfungsquellen führte zu derselben Bauteilperformance.

Die Austrittsarbeit von verdampftem MoO_3 variiert in der Literatur ebenfalls recht stark zwischen $5,3 \text{ eV}$ bis $5,9 \text{ eV}$ [111–113, 117]. Mit der Kelvin-Probe-Technik steigt die Aus-

trittsarbeit von 4,7 eV (ITO) nach Abscheidung von 1 nm MoO_3 auf 5,8 eV an und nimmt mit zunehmender Dicke auf 6,7 eV bei 10 nm zu. Eine Lagerung unter UHV-Bedingungen resultiert auch hier in einer Abnahme von Φ_{MoO_3} um $\sim 0,15$ eV nach 10 Minuten [129]. Zur

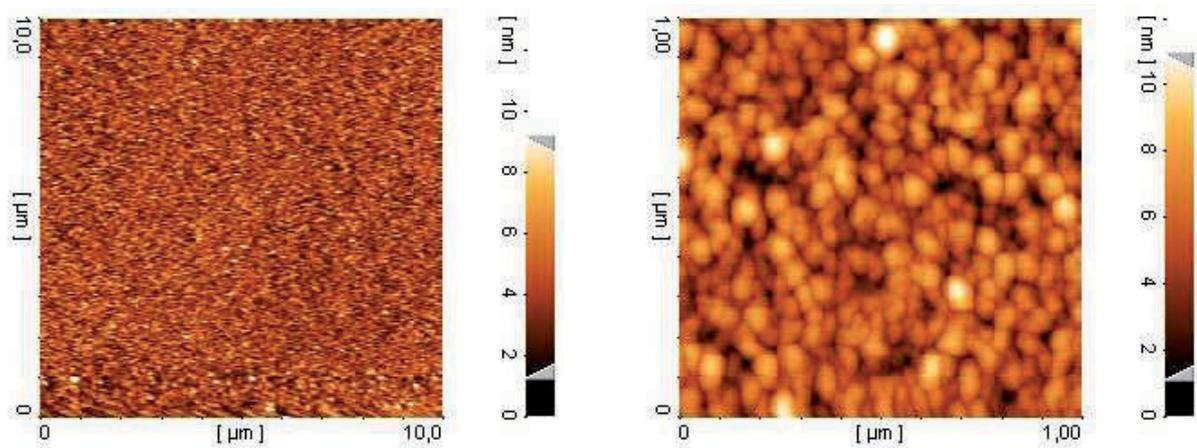


Bild 4.14: AFM-Aufnahme einer 250 nm dicken Schicht MoO_3 , abgeschieden aus einem Metallschiffchen. (a) $10 \times 10 \mu m^2$ Ausschnitt. (b) $1 \times 1 \mu m^2$ Ausschnitt.

Ermittlung der optimalen Schichtdicke wurden auch hier 0, 5, 10 und 15 nm MoO_3 als Injektionsschicht für 4,4',4'-tris(*N*-carbazolyl)-Triphenylamin (TCTA) gedampft. Hierbei ergab sich der gleiche Verlauf wie für WO_3 in Bild 4.10. Aus diesem Grund, und um die erhöhte Austrittsarbeit von MoO_3 bei zunehmender Schichtdicke (bis etwa 10 nm) auszuschöpfen, ist die bereits für WO_3 verwendete Standarddicke der Zwischenschicht von 10 nm beibehalten worden.

Aufgrund der hohen Austrittsarbeit ist auch hier zu erwarten, dass das TMO sich als Injektionsschicht für Materialien mit einem tiefem HOMO-Niveau eignet. Dies soll im Folgenden am Beispiel von TCTA überprüft werden. Die als Lochtransporter und Matrix für grüne und rote Emmitter eingesetzte niedermolekulare Verbindung besitzt eine HOMO-Energie von 5,9 eV [123] und wurde in der Literatur bereits bezüglich seiner Lochbeweglichkeit charakterisiert [130]. Zum Nachweis eines SCL-Stromes und damit ohmschen Kontakts wurden durch kombinatorisches Bedampfen Strukturen unterschiedlicher Dicke von 50 bis 210 nm in jeweils 20 nm-Schritten hergestellt und deren Strom-Spannungskennlinien gemessen (siehe Bild 4.15). Man erkennt vor allem für hohe Dicken, dass kein fallenfreier Strom vorliegt. Insofern war es auch nicht möglich, über Gl. 2.17 eine realistische und für alle Dicken konsistente Beweglichkeit zu ermitteln und damit einen möglichen ohmschen Kontakt zu bestätigen. Zwischen injektionsbegrenztem Strom und SCL-Strom kann jedoch über die Dickenabhängigkeit des Stromes unterschieden werden. Während sich der injektionsbegrenzte Strom gemäß $J \propto E$

verhält, gilt für einen SCL-Strom $J \propto \frac{E^2}{d}$, d. h. dieser Strom nimmt mit steigender Dicke bei gleichem E-Feld weiter ab². Trägt man die Kennlinien über E auf, so stellt man in der Tat eine Abnahme des Stromes bei höheren Schichtdicken fest. Bei einem injektionsbegrenzten Strom würden alle Kennlinien in Bild 4.15 (b) übereinander liegen. Man kann also auch hier von einem SCL-Strom und demnach einem ohmschen Kontakt ausgehen.

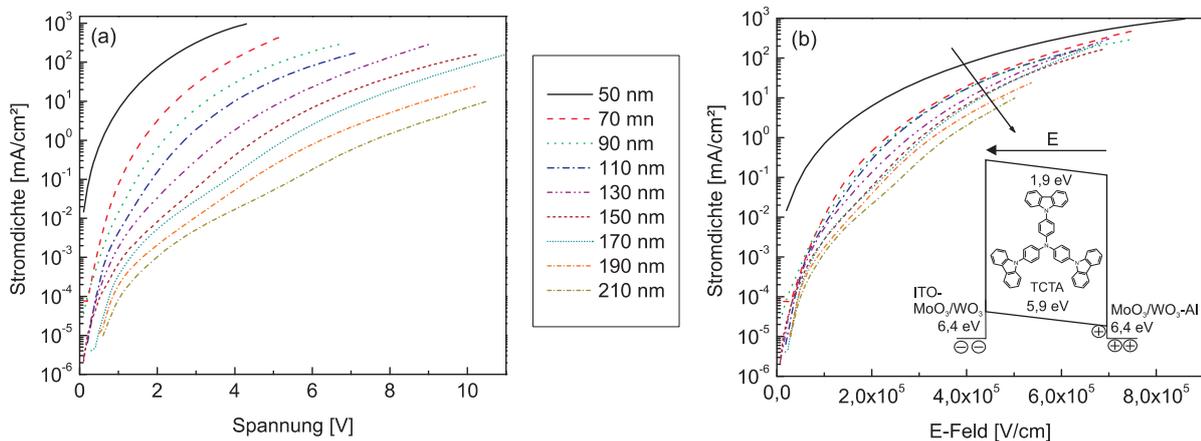


Bild 4.15: (a) Strom-Spannungskennlinien von TCTA-Schichten der Dicke 50 - 210 nm. (b) Doppellogarithmische Auftragung der Stromdichte über das E-Feld und Energieschema der verwendeten Struktur. Der Pfeil weist auf die Dickenabhängigkeit des Stromflusses hin.

Mit dieser Aussage sollte die Bestimmung der Lochbeweglichkeit von TCTA mit der Admittanzspektroskopiemethode möglich sein. Bild 4.16 stellt die Aufnahme der frequenzabhängigen Kapazität dar. Es fällt auf, dass die induktive Antwort analog zur Messung von CBP (Bild 4.12) bei niedrigen Frequenzen nur sehr schwach ausgeprägt ist und mit zunehmender Frequenz weiter zunimmt. Dies ist auf den bereits im Grundlagenkapitel erwähnten kapazitiven Anteil C_{trap} zurückzuführen. Wie auch die Stromdichte-Spannungskennlinien belegen, existiert in beiden Materialien eine hohe Anzahl an Fallenzuständen. Geht man vereinfachend von einer Verteilung von Fallenniveaus nach Gl. 2.24 aus, die gleichmäßig gewichtet ($(C_{t0})_1 = (C_{t0})_2 = \dots$) und über das gemessene Frequenzspektrum gleichmäßig verteilt mit entsprechenden Relaxationszeiten τ sind, so nähme der kapazitive Anteil mit zunehmender Frequenz kontinuierlich ab und der induktive Anteil würde sichtbarer werden, wie es hier qualitativ dem Kapazitätsverlauf zu entnehmen ist.

²Dies gilt auch für den Fall exponentieller Fallerverteilungen gemäß Gl. 2.16. Für $l > 1$ wächst die Abhängigkeit des E-Feldes und der Dicke nur noch weiter entsprechend $J \propto \frac{E^{l+1}}{d}$.

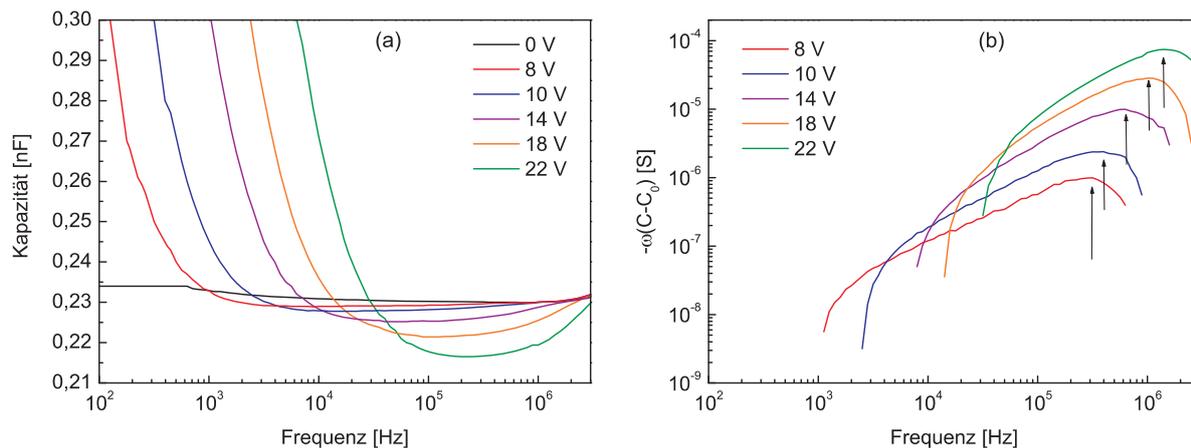


Bild 4.16: (a) Kapazität über Frequenz aufgetragen für eine 476 nm TCTA-Schicht bei Anlegung verschiedener Spannungen. Die Kathode besteht aus ITO/ WO_3 , die Anode aus Al/ WO_3 . (b) Frequenzabhängigkeit der Suszeptanzänderung $-\Delta B$.

Trotz der breiten Fallenverteilung konnte die Frequenz f_{max} in Bild 4.16 (b) abgelesen werden. Die daraus resultierende Lochbeweglichkeit ist in Bild 4.17 über die Wurzel des E-Felds aufgetragen. Der Einsatz von WO_3 wie auch MoO_3 als Injektionsschicht liefert die gleichen Ergebnisse, die darüber hinaus mit TOF-Messungen aus [130] sehr gut übereinstimmen. Dieses Ergebnis ist konsistent mit dem oben Gesagten und bestätigt, dass die vorgestellten Übergangsmetalloxide mit ihren Austrittsarbeiten imstande sind, einen ohmschen Injektionskontakt für Materialien mit HOMO-Energien bis 5,9 eV (TCTA, MoO_3 und WO_3) bzw.

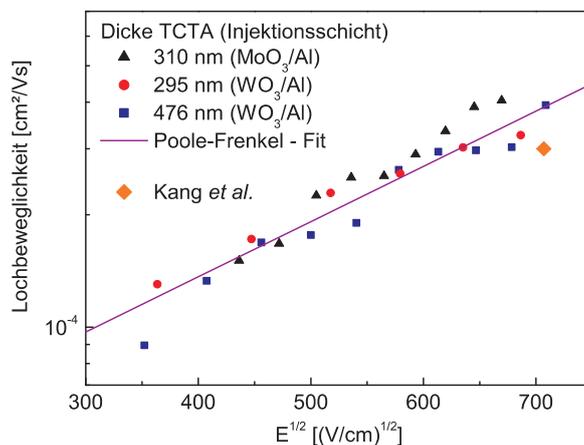


Bild 4.17: Lochbeweglichkeit von TCTA. Die mit der Admittanzspektroskopie gemessenen Daten liefern eine gute Übereinstimmung mit dem Wert aus einer TOF-Messung [130]. Die Parameter für den Poole-Frenkel-Fit betragen $\mu_0 = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $\beta = 3,4 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{\text{cm}}{\text{V}}}$.

sogar bis 6,3 eV (CBP, WO₃) zu gewährleisten. Zugleich sind sie imstande, die Minoritätsladungsträgerinjektion an der Gegenelektrode zu unterdrücken. Im Folgenden sollen mit der erweiterten Einsetzbarkeit der Methoden, vorwiegend mit der Admittanzspektroskopie, die in Kapitel 6 eingesetzten tiefblauen Emitter und Matrizen untersucht werden.

4.3.3 Ladungstransporteigenschaften von EB3

Die Strukturformel des tiefblauen Tripletttemitters EB3 ist in Bild 4.18 gezeigt. Der Iridium-Carben-Komplex weist bei 447 nm und 476 nm zwei lokale Wellenlängenmaxima auf. Während die photophysikalischen Prozesse des Emitters und der Einsatz in OLEDs im folgenden Kapitel näher beleuchtet werden, soll hier vorerst nur auf die Ladungstransporteigenschaften eingegangen werden. EB3 besitzt für einen tiefblauen Emitter ein sehr niedriges HOMO-Niveau von 4,82 eV. Entsprechend klein ist sein LUMO-Niveau mit 1,6 eV.

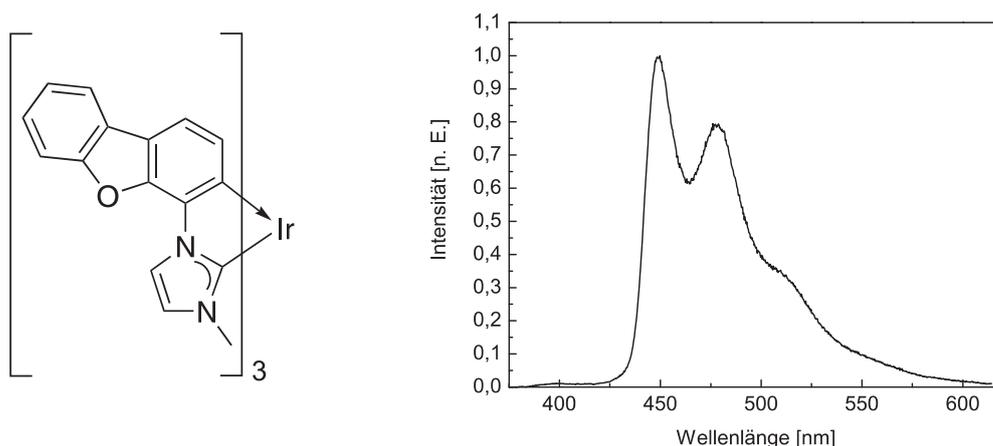


Bild 4.18: Links ist die Strukturformel von EB3 abgebildet und rechts das PL-Spektrum eines 8%igen gedampften EB3-Films dargestellt, dotiert in die Matrix SiCz.

Zur Messung der Lochbeweglichkeit wurde zwischen ITO und EB3 standardmäßig eine 10 nm dicke Zwischenschicht MoO₃ gedampft. Darauf folgten kombinatorisch 199/283/370 nm EB3, die mit 100 nm Al abgeschlossen wurden. Die hohe Energiedifferenz zwischen der LUMO-Energie von EB3 und der Austrittsarbeit von Aluminium (4,15 eV [128]) gewährleistet eine vernachlässigbare Elektroneninjektion. Die Messung der Strom-Spannungskennlinien für die drei Dicken ist in Bild 4.19 wiedergegeben. Fittet man die Messdaten für den fallfreien Fall nach Gl. 2.17 erhält man eine perfekte Übereinstimmung. Die aus der Simulation generierte

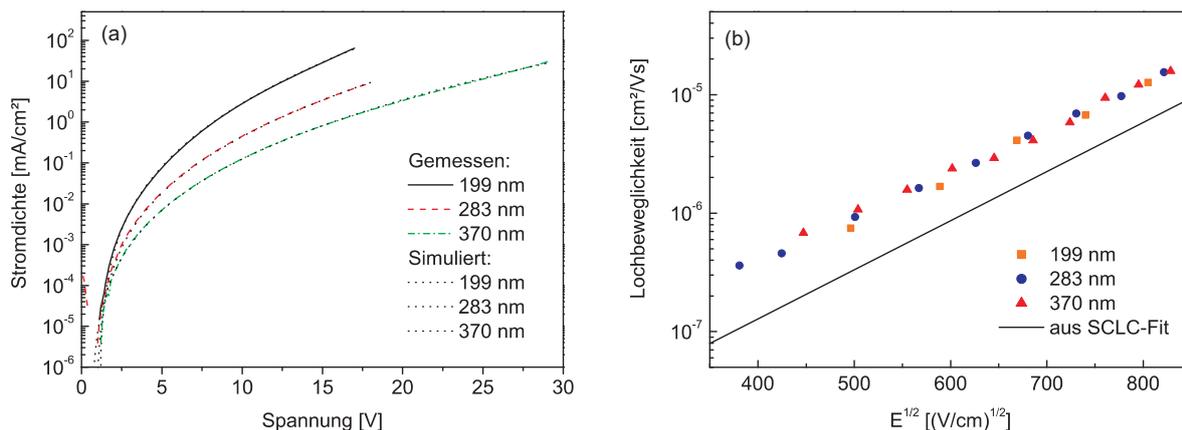


Bild 4.19: (a) Vergleich der gemessenen Strom-Spannungscharakteristiken mit den simulierten SCLC-Kurven für unterschiedliche Dicken EB3 ($\mu_0 = 2,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\beta = 8,5 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{\text{cm}}{\text{V}}}$, $\epsilon_r \approx 3,4$). (b) Lochbeweglichkeit von EB3 gemessen über die Admittanzspektroskopie- und SCLC-Methode.

Beweglichkeit ist auf der rechten Seite von Bild 4.19 der über die Admittanzspektroskopie gemessenen Mobilität gegenübergestellt. Auch hier fallen die Daten aus der SCLC-Simulation systematisch um etwa einen Faktor 2,5 zu niedrig aus. Der Grund dafür ist, analog wie beim strukturverwandten $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$, auf die verhältnismäßig sehr geringe, aber doch vorhandene Anzahl an Ladungsträgerfallen zurückzuführen. Selbst eine geringe Anzahl an Fallenzuständen reduziert die aus der SCLC-Methode generierte Beweglichkeit bereits merklich [71].

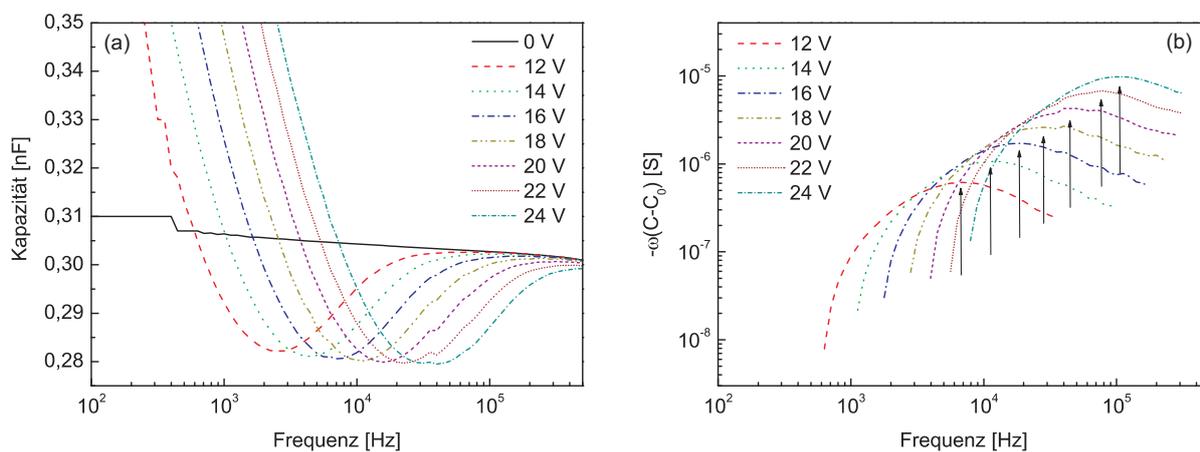


Bild 4.20: (a) Messung der frequenzabhängigen Kapazität einer 370 nm EB3-Schicht bei verschiedenen Spannungen. (b) Bestimmung von f_{max} (Pfeile) durch Auftragen der Suszeptanzänderung $-\Delta B$.

Bei der Analyse der Kapazitätsmessung von EB3 (Bild 4.20 (a)) und Ir(dpbc)₃ (Bild 4.6 (a)) fällt über den gesamten Frequenzbereich eine nahezu gleich starke Ausprägung des induktiven Anteils auf. Dieses Verhalten bestätigt die geringe Anzahl an Ladungsträgerfallen in den beiden Materialien. Geht man bei EB3 von einem quasifallenfreien Transport aus, sollte der hier gemessene kapazitive Anteil ausschließlich auf das dispersive Transportverhalten in EB3 zurückzuführen sein. Um diese Annahme zu überprüfen wird bei der Herleitung der Admittanz von einer zeitabhängigen Beweglichkeit ausgegangen, siehe Gl. 2.25, deren Form gemäß Gl. 2.26 angenommen wird. Durch die Messung der feldabhängigen Beweglichkeit sind μ und damit die Transitzeit bekannt und als unbekannt Parameter in Gl. 2.25 bleiben nur noch M und α übrig. Die Berechnung von Kapazität und Leitwert (siehe Anhang B) und der Fit an die gemessenen Daten ist in Bild 4.21 für die angelegten Spannungen 12, 14, 16, 18 und 20 V dargestellt. Beim Fit des Leitwerts fällt bei allen Kurven auf, dass die nach dem Modell berechneten Leitwerte in ihrer Form zwar sehr gut mit den gemessenen Daten übereinstimmen, jedoch alle einen Versatz bei kleinen und mittleren Frequenzen aufweisen. Die Abweichung für die hier untersuchte 370 nm dicke Schicht EB3 ist bei der kleinsten angelegten Biasspannung von 12 V am höchsten (Faktor 3,5) und nimmt mit zunehmender Spannung ab (Faktor 2,7 bei 20 V). Begründet werden kann der zu niedrig gemessene Leitwert durch die Existenz von (wenigen) Ladungsträgerfallen, die bereits für die zu geringe SCLC-Beweglichkeit verantwortlich waren. Durch Anlegen höherer Spannungen werden mehr Fallenzustände besetzt und die Abweichung von den berechneten Daten fällt geringer aus.

Bei der Auftragung der Kapazität über die Frequenz stimmen die gemessenen Daten bei niedrigen und hohen Frequenzen gut mit den simulierten überein. Lediglich der induktive Anteil bei $\omega \sim t_{tr}$ ist in der Rechnung stärker ausgeprägt. Dieses Phänomen wurde in der Literatur bereits von Martens *et al.* damit erklärt, dass ein dispersiver Transport nicht nur eine zeitabhängige Beweglichkeit hervorruft, sondern außerdem in einer breiten Verteilung von Transitzeiten der einzelnen Ladungsträger resultiert. Diese führen zu einer „Verschmierung“ der induktiven Antwort im Frequenzbereich $\vartheta \sim t_{tr}$ und demzufolge zu einem weniger starken Abfall der Kapazität [63, 76]. Dieser Effekt tritt beim Leitwert ebenfalls auf, ist dort jedoch weniger ausgeprägt.

Der Fit an die Messdaten liefert für die Dispersionsparameter $M = 0,085$ und $\alpha = 0,5$ für alle gemessenen und simulierten Spannungen $U_{DC} = 12$ bis 20 V. Diese vergleichsweise geringen Werte (vgl. Bild 2.10) weisen auf einen im Wesentlichen nicht dispersiven Lochtransport in EB3 hin und sind mit der Beobachtung einer dickenunabhängigen Beweglichkeit konsistent [51, 71].

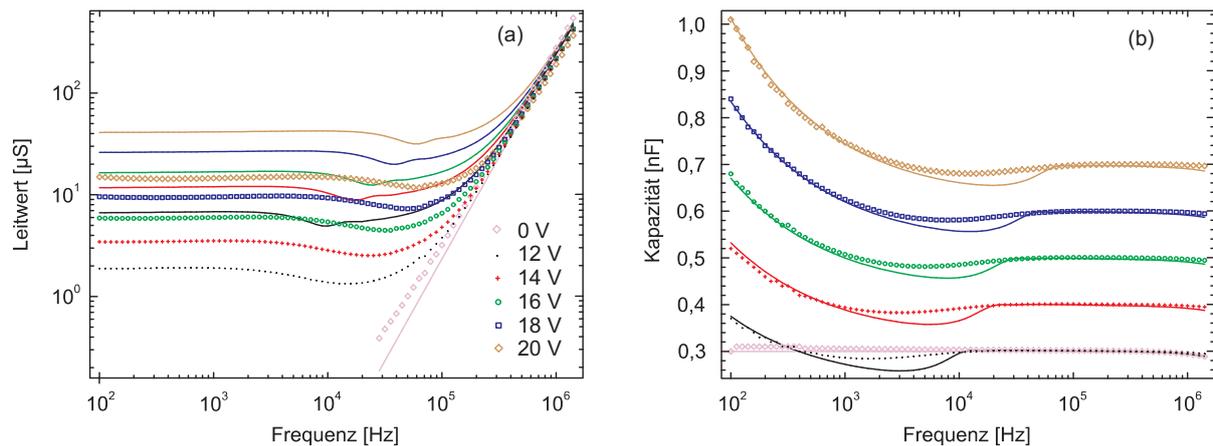


Bild 4.21: (a) Leitwert G und (b) Kapazität C als Funktion der Frequenz bei verschiedenen Biasspannungen U_{DC} für das Bauteil ITO - 10 nm MoO_3 - 370 nm EB3 - Al. Die geschlossenen Linien stellen die simulierten Daten dar. Der Übersichtlichkeit halber sind die Kapazitätskurven um jeweils 0,1 nF versetzt.

4.4 Elektroneninjektion über Cs_2CO_3

Analog zu den Lochbeweglichkeiten gilt auch für die Bestimmung der Elektronenbeweglichkeiten für die hier vorgestellten Methoden, dass ein geeigneter Elektroneninjektionskontakt mit einer ausreichend niedrigen Austrittsarbeit zur Verfügung stehen muss. In bisherigen Ansätzen ist häufig eine Calciumkathode, abgeschlossen mit Aluminium, vorgeschlagen worden [68, 69, 76, 106]. Reines Calcium besitzt eine Austrittsarbeit von 2,9 eV und ist daher als Injektionskontakt für Materialien mit hoher Bandlücke eher ungeeignet, da es keinen ohmschen Kontakt mit ihnen bildet. Seit kurzem wird in der Literatur verdampftes oder aufgeschleudertes Cäsiumcarbonat (Cs_2CO_3) als Elektroneninjektionsschicht (EIL) und als n-Dotant erfolgreich eingesetzt [131–133]. In gebundener Form vorliegendes Cäsium hat den Vorteil, dass es beim Kontakt mit Sauerstoff- oder Wassermolekülen an Atmosphäre zu einer deutlich schwächeren chemischen Reaktion kommt, verglichen mit in reiner Form vorliegendem Cäsium. Bei einer thermischen Verdampfung unter UHV-Bedingungen zersetzt sich Cs_2CO_3 und das auf dem Substrat abgeschiedene Produkt kann dabei als stark dotierter n-Halbleiter mit einer geringen Austrittsarbeit angesehen werden. Während das häufig verwendete Lithiumfluorid nur in Verbindung mit Aluminium eine erhöhte Elektroneninjektion ermöglicht, können für Cs_2CO_3 auch weniger reaktive Metalle wie Silber oder Gold als Deckelektrode zum Einsatz kommen und zu ähnlich guten Resultaten führen [131, 134]. Dieses Verhalten belegt, dass es sich bei der niedrigen Austrittsarbeit von verdampftem Cs_2CO_3 um eine intrinsische Eigenschaft handelt. Die besten Ergebnisse wurden jedoch mit verdampftem

Cs_2CO_3 in Verbindung mit Aluminium erzielt.

Es wurde von Huang *et al.* gezeigt, dass sich Cs_2CO_3 während der Evaporation in CO_2 , CsO_2 und Suboxide (wie z. B. Cs_7O , Cs_4O oder Cs_7O_2) zersetzt. Letztere wirken sich als eine Dotierung des n-Typs auf CsO_2 aus [135]. Die Austrittsarbeit eines 1,6 nm dünnen dotierten CsO_2 -Films wurde über UPS-Messungen zu 2,2 eV bestimmt. Die Deposition einer Monolage Al führt hierbei zu einer Absenkung der Austrittsarbeit um weitere 0,16 eV. Diese Abnahme ist auf die Bildung eines Al-O-Cs-Komplexes zurückgeführt worden. Neben der herausragenden Austrittsarbeit zeichnet sich thermisch verdampftes Cs_2CO_3 durch seine hohe Leitfähigkeit aus. Der Widerstand ist gegenüber dem organischer Schichten vernachlässigbar [135].

In einem ersten Versuch soll die Injektionseigenschaft von Cs_2CO_3 anhand eines Einschichtbauelements verifiziert werden. Dazu wurde ein Bauteil bestehend aus ITO - 120 nm 1,3,5-Tris(*N*-phenyl-2-benzimidazol)-benzen (TPBi) - 0-4 nm Cs_2CO_3 - 100 nm Al in der OMBD prozessiert. Aufgrund des hohen Schmelzpunkts von Cs_2CO_3 (610 °C [128]) wurde das Material analog zu den Übergangsmetalloxiden aus wassergekühlten Hochtemperaturzellen gedampft. Das Elektronen transportierende Molekül TPBi wurde ausgewählt, weil es eine relativ niedrige Elektronenaffinität (EA) von 2,2 eV und zugleich ein tiefes IP besitzt, um einen Lochstrom zu unterbinden. Darüber hinaus existieren für TPBi literaturbekannte Beweglichkeitsdaten, die einen Vergleich mit den im späteren Verlauf gemessenen Mobilitäten ermöglichen. Die Ergebnisse für verschiedene Dicken sind in Bild 4.22 dargestellt.

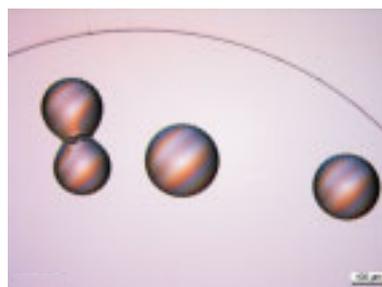
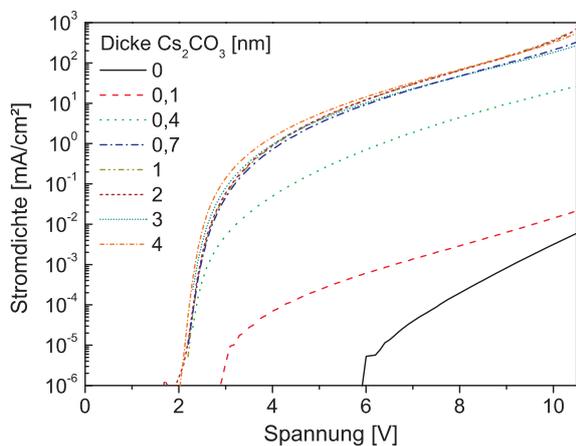


Bild 4.22: Links: J/U-Kennlinien des Electron-only Bauteils bestehend aus ITO - 120 nm TPBi - 0-4 nm Cs_2CO_3 - 100 nm Al. Rechts: Mikroskopaufnahme einer unverpackten Diodenfläche mit 4 nm Cs_2CO_3 nach ca. 1 Stunde Lagerung an Atmosphäre.

Offensichtlich kommt es zu einem tendenziellen Anstieg des Stromes mit zunehmender Cs_2CO_3 -Dicke. Ab einer Dicke von 0,7 - 1 nm geht die Stromdichte in die Sättigung, so dass eine weitere Erhöhung keine Auswirkung mehr hat. Abgeschiedene Schichten unterhalb 1 nm sind möglicherweise noch nicht vollständig geschlossen, was den tendenziellen Anstieg des Stromes und den Übergang in die Sättigung ab 1 nm erklären würde. Dieses Ergebnis ist kompatibel mit den Beobachtungen von Huang *et al.* [135]. Es sei jedoch angemerkt, dass an unverkapselten Proben mit einer Schichtdicke von 4 nm Cs_2CO_3 bereits nach ca. 1 Stunde mikroskopische Wasserbläschen entdeckt worden sind, deren Bildung auf die nach der Zersetzung entstandenen stark reaktiven Molekülverbindungen zurückzuführen ist. Die Zunahme der Stromdichte mit zunehmender Cs_2CO_3 Dicke belegt zudem, dass es sich bei der niedrigen Austrittsarbeit in der Tat um eine intrinsische Eigenschaft des Materials handelt. Als optimale Schichtdicke für folgende Untersuchungen wurde 1 nm Cs_2CO_3 gewählt.

4.4.1 Elektronenbeweglichkeit von TPBi

Hält man die Austrittsarbeit von $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{Al}$ (2,1 eV) der Elektronenaffinität von TPBi (2,2 eV) gegenüber, so sollte sich im Normalfall³ ein ohmscher Kontakt ausbilden. Zur Bestimmung der Elektronenbeweglichkeit wurde der in Bild 4.23 rechts dargestellte Aufbau hergestellt. Beim Aufnehmen der 0 V Kapazität ist interessanterweise eine Frequenzabhängigkeit zu beobachten, die insbesondere bei mittleren Frequenzen relativ stark ist.

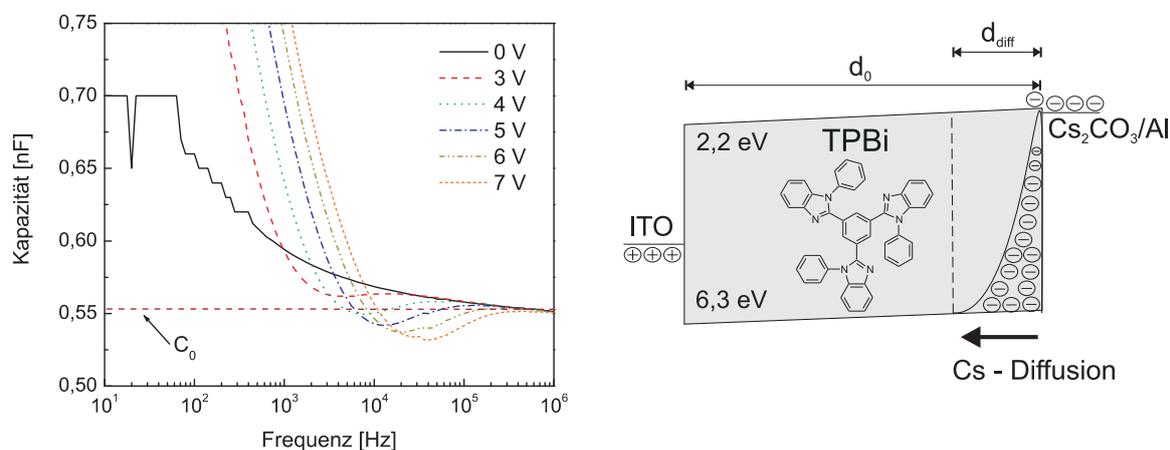


Bild 4.23: Links: Frequenzabhängige Kapazität des rechts gezeigten Bauteils bei verschiedenen Spannungen. Rechts: Energieschema der verwendeten Struktur.

³Hierbei wird davon ausgegangen, dass es in dieser Konstellation zu keiner Dipolbildung an der Grenzschicht kommt, die die Elektronen injizierende Barriere erhöht [135].

Dieses Phänomen ist auf eine Cs-Diffusion in den organischen Film zurückzuführen und wurde bereits von Gommans *et al.* bei der Verdampfung von reinem Cäsium oder Kalium auf das Polymer PPV bemerkt [64, 136] sowie Parthasarathy *et al.* bei einer Bedampfung von Li auf BCP entdeckt [41]. Die Anzahl der diffundierten Cs-Atome nimmt mit zunehmender Eindringtiefe in den organischen Film ab, wie es in Bild 4.23 rechts durch eine exponentielle Abfallkurve angedeutet ist. Entlang dieser Länge besitzt die nun dotierte Schicht eine erheblich höhere Leitfähigkeit. Bei niedrigen Frequenzen (~ 10 Hz) können die Elektronen in der gesamten dotierten Schicht dem alternierenden Feld folgen und die geometrische Kapazität entspricht $C_{NF} = \varepsilon_0 \varepsilon_r A / (d_0 - d_{diff})$. Mit zunehmender Frequenz hingegen wird es für die Ladungsträger immer schwieriger dem Wechselfeld zu folgen. Dieses Verhalten ist vor allem bei den gering dotierten Regionen stark ausgeprägt, die ihre Leitfähigkeit verlieren. Bei hohen Frequenzen ($\sim 10^6$ Hz) können schließlich selbst die hochdotierten Regionen der Spannungsmodulation nicht mehr folgen und die zu erwartende geometrische Kapazität für den undotierten Fall $C_{HF} = C_0 = \varepsilon_0 \varepsilon_r A / d_0$ ist wiederhergestellt. Eine zweite Messung der Kapazität nach 5 Wochen bei verkapselter Lagerung führte zu einem weiteren Anstieg von C_0 um 40 % bei 100 Hz. Dieses Verhalten kann durch eine fortschreitende Diffusion in den organischen Film erklärt werden und bestätigt die oben aufgestellte Hypothese.

Unter der vereinfachenden Annahme, dass bei 10 Hz der gesamte mit Cs dotierte Film ausreichend leitfähig ist und nicht zur Kapazität beiträgt, lässt sich die Diffusionslänge d_{diff} über die Beziehung $\frac{C_{HF}}{C_{NF}} = \frac{d_0 - d_{diff}}{d_0}$ abschätzen. Für die drei gedampften Dicken TPBi ergibt sich damit eine Diffusionslänge von 32 - 46 nm. Berücksichtigt man d_{diff} in Gl. 2.22

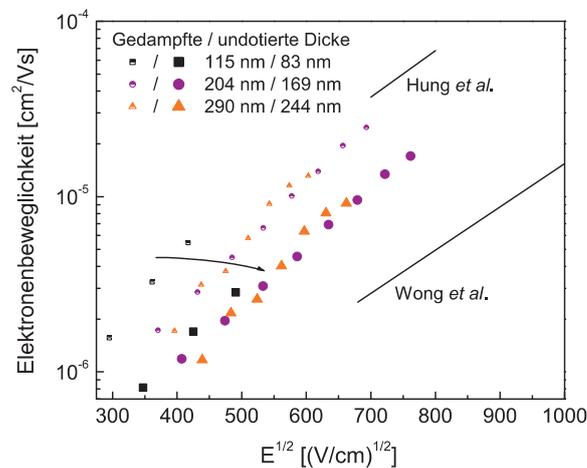


Bild 4.24: Feldabhängige Elektronenbeweglichkeit von TPBi vor und nach Abzug der Diffusionslänge der Cs-Moleküle. Die angegebenen Literaturbeweglichkeiten stammen aus einer TOF-Messung von Hung *et al.* [137] und einer zeitaufgelösten Elektrolumineszenzmessung von Wong *et al.* [138].

so weisen die Beweglichkeiten für drei unterschiedliche Dicken nun eine sehr gute Übereinstimmung auf (vgl. Bild 4.24). Beim Vergleich mit den Literaturdaten fällt auf, dass diese bereits selbst um etwa eine Zehnerpotenz variieren. Gründe dafür können zum einen die unterschiedlichen Messmethoden und damit variierenden Anforderungen an die Dicke sein. Bei der TOF-Messung von Hung *et al.* betrug die TPBi-Dicke $2 \mu\text{m}$, während sie bei der Elektrolumineszenzmessung von Wong *et al.* nur bei 60 nm lag. Zum zweiten hat der Grad der Aufreinigung ebenfalls einen gewissen Einfluss auf die Beweglichkeit [139]. Die mit der Admittanzspektroskopie gemessenen Daten liegen dabei in der gleichen Größenordnung wie die von anderen Gruppen veröffentlichten Daten und besitzen dieselbe Steigung. Es soll abschließend jedoch darauf hingewiesen werden, dass die hier vorgenommene Dickenanpassung eine gewisse Abschätzung darstellt, die sich auf die ermittelten Beweglichkeiten überträgt.

4.4.2 Injektionsbegrenzter Strom in MA15

Ob es mit dem zur Verfügung stehenden Cs_2CO_3 auch möglich ist, in Materialien mit einem niedrigeren LUMO-Niveau als $2,2 \text{ eV}$ ohmsch zu injizieren, soll in diesem Abschnitt geklärt werden. Das im späteren Verlauf der Arbeit häufig eingesetzte Matrixmaterial MA15 besitzt eine Elektronenaffinität von $1,9 \text{ eV}$ und liegt damit deutlich unter dem Wert von TPBi. Um die Injektionseffizienz des Kontakts weiter zu steigern, wurde zwischen Cs_2CO_3 und Aluminium eine 20 nm dünne Schicht Calcium eingefügt. Diese Konfiguration führt zu einem

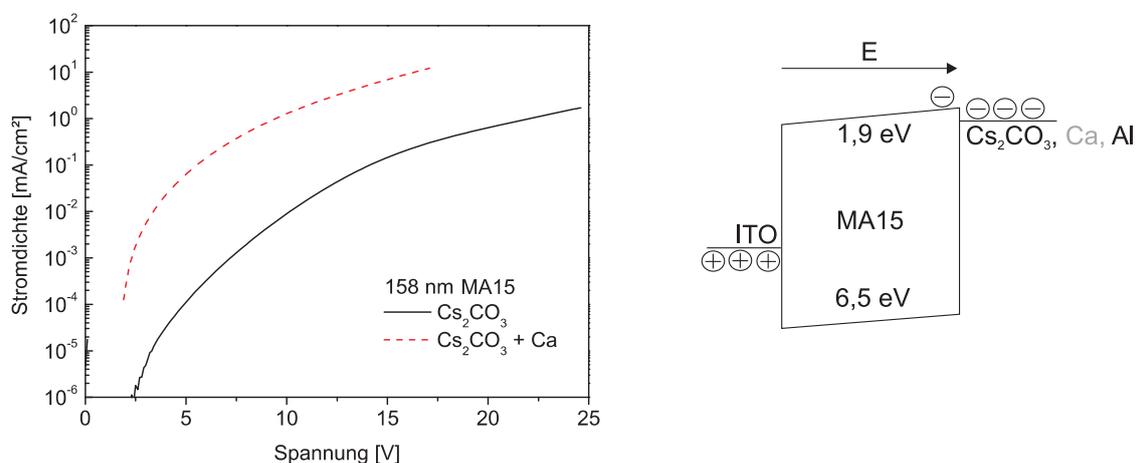


Bild 4.25: Links: Verbesserte Elektroneninjektion in MA15. Rechts: Energieschema des Electron-only-Bauteils.

starken Anstieg der Stromdichte und kann in Anlehnung an [135] durch die Bildung eines die Austrittsarbeit absenkenden Cs-O-Ca - Komplexes begründet werden. Hierbei ist die

erhöhte Injektionseffizienz verglichen mit dem Cs-O-Al - Komplex auf die im Vergleich zum Aluminium höhere Reaktivität des Calciums zurückzuführen. Eine detaillierte Untersuchung dieses Phänomens steht jedoch noch aus.

Wie bereits in Kapitel 4.3.2 am Beispiel von TCTA der Nachweis eines SCL-Stromes durch die Aufnahme der J/U-Kennlinien unterschiedlicher Dicken erbracht werden konnte, soll dieselbe Methode auch hier Anwendung finden. Das extrem tiefe Ionisationspotential von MA15 macht eine zusätzliche Lochblockerschicht nicht erforderlich. Die Dicke wurde von 50 nm in 10 nm Schritten auf 200 nm erhöht. Die Messung der 0 V-Kapazität der 50 nm, 100 nm und 200 nm Schicht führte zu einem frequenzunabhängigen Verlauf. Dieser Befund steht im Gegensatz zur frequenzabhängigen Kapazität von TPBi, d. h. hier ist mit keiner oder nur einer sehr geringen Diffusion von Cs-Atomen in den organischen Film auszugehen. Verantwortlich dafür ist zum einen der ausgelassene Verkapselungsschritt, der durch seinen zusätzlichen Hitzeintrag eine Diffusion begünstigt hätte. Zum zweiten kann ebenso die anders geschaffene Molekülstruktur von MA15 für eine Migration hinderlich sein. Eine Messung der Elektronenbeweglichkeit über die AS-Methode war nicht möglich, da der kapazitive und vor allem der induktive Anteil nur sehr schwach ausgeprägt waren und keine eindeutigen Suszeptanzmaxima aufgenommen werden konnten. Dieses Verhalten ist bereits ein erstes Indiz für eine vergleichsweise sehr niedrige Beweglichkeit und/oder einen injektionsbegrenzten Strom.

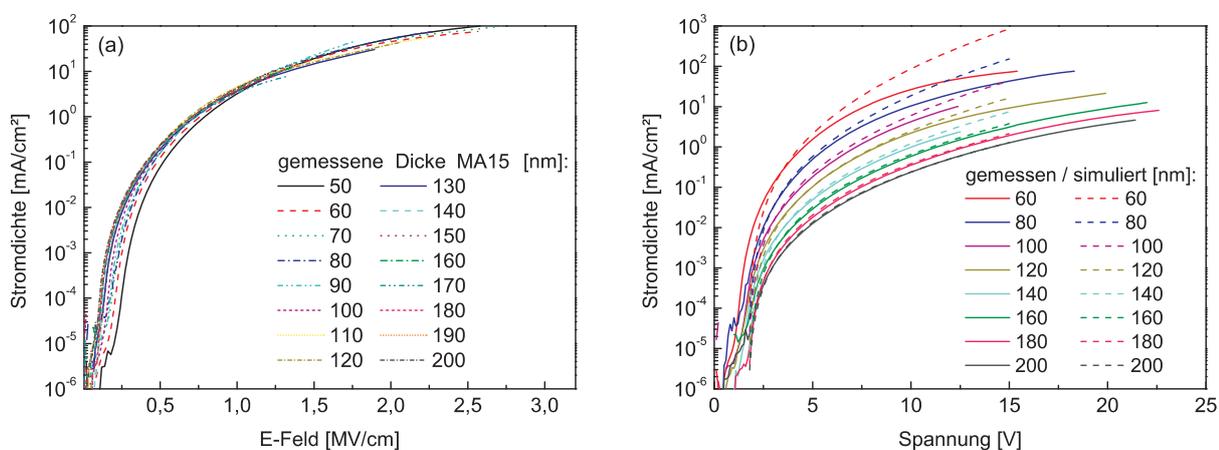


Bild 4.26: (a) Dickenunabhängigkeit der Stromdichte für den Aufbau ITO - 50-200 nm MA15 - 1 nm Cs_2CO_3 - 20 nm Ca - 100 nm Al. (b) Auftragung der gemessenen und simulierten Strom-Spannungscharakteristiken für verschiedene Dicken.

Trägt man in Bild 4.26 (a) den Stromfluss über das E-Feld auf, so fällt sofort auf, dass alle Kurven übereinander liegen. Die Dicke spielt keine Rolle für den Stromfluss, nur das angelegte E-Feld. Dieses Verhalten ist typisch für einen injektionsbegrenzten Strom, da nur

der Kontakt und nicht die Raumladungszone den Betrag der Stromdichte bestimmt [23]. Der injektionsbegrenzte Strom weicht bei dünnen Schichten am stärksten vom SCL-Strom ab aufgrund der zusätzlichen Dickenabhängigkeit $J \propto 1/d$ im SCL-Fall. In diesem Fall erreicht bei zunehmender Spannung der Strom bereits früh die Sättigung ([73] und siehe Bild 4.26 (b)). Fittet man die Kennlinien nach Gl. 2.13 für Spannungen ≤ 15 V, angefangen bei der dicksten Schicht, so nimmt auch die Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung mit abnehmender Dicke ab. Dieses Verhalten ist genau gegensätzlich zu dem Fall starker Ladungsträgerfallen. Hier konnte bei diversen untersuchten Materialien beobachtet werden (z. B. CBP, Bild 4.13), dass die Übereinstimmung mit abnehmender Dicke und höheren Spannungen besser wird. Die Strombegrenzung ist in diesem Fall in erster Linie auf den nicht angepassten Kontakt zurückzuführen. Um eine untere Abschätzung der Elektronenbeweglichkeit vorzunehmen, wurden die Nullfeldbeweglichkeit und der Feldaktivierungsfaktor aus einem Fit für die dickste Schicht bis zu einer Spannung von 15 V, also in einem Bereich, wo sich die Injektionsbegrenzung am wenigsten auswirken sollte, bestimmt zu $\mu_0 = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $\beta = 4,3 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{\text{cm}}{\text{V}}}$.

Trotz des optimierten EIL-Kontakts ist es nicht gelungen, Elektronen ohmsch in ein Material mit einer LUMO-Energie von 1,9 eV zu injizieren. Zur Bestimmung der Elektronenmobilität für Substanzen mit niedrigeren LUMO-Energien werden folglich neue Injektionsmaterialien benötigt. Während Cäsium unter allen Elementen im Periodensystem bereits die niedrigste Austrittsarbeit besitzt, kämen z. B. Cs-Oxide [135] oder dotierte organische EILs [44,140] in Frage. Darüber hinaus bietet sich die Nutzung neuer Methoden zur Bestimmung der Beweglichkeit in organischen Halbleitern an, z. B. die vor kurzem in der Literatur veröffentlichte „Charge Retraction Time-Of-Flight“ (CR-TOF)-Methode, die keinen ohmschen Kontakt erfordert [141].

4.5 Zusammenfassung

Es konnte am Beispiel von *m*-MTDATA gezeigt werden, dass unter Voraussetzung eines ohmschen Injektionskontakts die DI-SCLC- und Admittanzspektroskopiemethode mit den hier verwendeten Messaufbauten realistische Beweglichkeiten liefern, die untereinander vergleichbar sind. Die SCLC-Methode liefert mit zunehmendem Einfluss von Ladungsträgerfallenverteilungen nur noch eine mehr oder weniger starke untere Abschätzung der Mobilität. Für *m*-MTDATA war eine Übereinstimmung der gemessenen Stromdichte mit der Mott-Gurney-Gleichung erst bei hohen Spannungen zu beobachten.

Eine ohmsche Injektion in das Lochtransport- und Exzitonenblockermaterial Ir(dpbic)₃ wurde unter Zuhilfenahme des leitfähigen Polymers PEDOT:PSS als Lochinjektionsschicht realisiert. Auch hier variieren die aus der DI-SCLC- und AS-Methode extrahierten Lochbeweglichkeiten nur maximal um einen Faktor 2, der Messunsicherheiten zuzuordnen ist. Die gute Übereinstimmung der nach der Mott-Gurney-Gleichung simulierten Stromdichte mit den gemessenen Daten weist bei diesem Molekül auf eine nur schwach ausgeprägte Fallenverteilung hin. Entsprechend weicht die aus Gl. 2.13 extrahierte Lochbeweglichkeit (SCLC-Methode) nur um einen relativ geringen Faktor 2 nach unten hin ab.

Um die Anwendbarkeit der vorgestellten Methoden auf eine Vielzahl von Verbindungen zu erweitern, wurden die Übergangsmetalloxide WO₃ und MoO₃ eingeführt, deren Austrittsarbeit am IHF mit der Kelvin-Probe Technik zu 6,4 eV bzw. 6,7 eV bestimmt wurde. Der Einsatz beider TMOs als dünne Schicht zwischen ITO und den organischen Verbindungen CBP und TCTA führt zu einem drastischen Anstieg des Stromes um mehrere Zehnerpotenzen verglichen mit ITO als Injektionskontakt und bestätigt die hervorragenden Injektionseigenschaften. Darüber hinaus sind beide TMOs imstande, Elektronen in einem hole-only Bauteil effektiv zu unterdrücken. Die an TCTA nachgewiesene Form der Dickenabhängigkeit von der Stromdichte bestätigt die Annahme eines ohmschen Injektionskontakts am Beispiel einer Verbindung mit einem hohen Ionisationspotential von 5,9 eV.

Um die Bildung eines ohmschen Injektionskontakts weiter zu verifizieren, wurde die Admittanzspektroskopiemethode auf die organischen Verbindungen TCTA und CBP (IP = 6,3 eV) angewandt. Die extrahierten Lochbeweglichkeiten passen sehr gut mit den unabhängig ermittelten Daten aus der Literatur zusammen, was die Anwendbarkeit der Methode auf eine Vielzahl von Verbindungen mit großer Bandlücke weiter bestätigt [142].

Die Lochbeweglichkeit des tiefblauen Emitters EB3 wurde über die SCLC- und Admittanzspektroskopiemethode bestimmt. Eine sehr gute Übereinstimmung der J/U-Kennlinien mit Gl. 2.13 deutet, wie bereits bei Ir(dpbic)₃ beobachtet, nur auf eine schwache Fallenverteilung hin. Im Vergleich zu Ir(dpbic)₃ ergibt sich eine nur unwesentlich geringere Lochbeweglichkeit. Dieser Befund erscheint aufgrund der ähnlichen chemischen Strukturen nachvollziehbar. Ausgehend von einem quasi fallenfreien Transport in EB3 wurden frequenzabhängiger Leitwert und Kapazität über das dispersive Transportmodell nach Martens *et al.* [63] simuliert und mit den Messdaten verglichen. Der Fit ergab für die Dispersionsparameter $M = 0,085$ und $\alpha = 0,5$ und belegt den kaum dispersiven Charakter des Materials. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der gemessenen dickenunabhängigen Beweglichkeit.

Es wurde weiter gezeigt, dass der Einsatz von Cs₂CO₃ als Elektroneninjektionsschicht eine ohmsche Injektion in das LUMO-Niveau des Elektronentransportmaterials TPBi (EA = 2,2 eV) ermöglicht. Die mit der Admittanzspektroskopiemethode ermittelte Elektronenbeweglich-

keit liegt dabei in der Größenordnung der Lochbeweglichkeiten der beiden Iridium-Carben-Komplexe $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ und EB3. Durch die Diffusion von Cs oder seiner Oxide in die TPBi-Schicht, die über die frequenzabhängige 0 V-Kapazität nachgewiesen werden konnte, war es möglich, die Dicke der undotierten TPBi-Schicht und damit der Beweglichkeit annähernd zu bestimmen [143].

Die Erweiterung des Elektronen injizierenden Kontakts auf Cs_2CO_3 -Ca-Al führte zu einer verbesserten Injektion in das Matrixmaterial MA15. Trotz der optimierten EIL konnte dennoch nur ein injektionsbegrenzter Stromtransport nachgewiesen werden, so dass für dieses Material nur eine untere Abschätzung der Elektronenbeweglichkeit möglich war.

	Material	Injektionsschicht	μ_0 [cm^2/Vs]	β [$\sqrt{\text{cm}/\text{V}}$]
μ_p	<i>m</i> -MTDATA	ITO	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
	$\text{Ir}(\text{dpbic})_3$	PEDOT:PSS	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$
	CBP	WO_3	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
	TCTA	$\text{WO}_3, \text{MoO}_3$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
	EB3	MoO_3	$8,5 \cdot 10^{-9}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$
μ_n	TPBi	Cs_2CO_3	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$
	MA15*	$\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}$	$4,6 \cdot 10^{-9}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4.2: Parameter der feldabhängigen Beweglichkeit (nach Gl. 2.4), ermittelt aus der DI-SCLC- und Admittanzspektroskopiemethode.

* Untere Abschätzung über die SCLC-Methode.

5 Phosphoreszentes Tiefblau

Dieses Kapitel widmet sich der Optimierung von tiefblauen OLED-Bauteilen, basierend auf der Emitterklasse der *N*-heterozyklischen Iridium-Carben-Komplexe. Neben der hohen Farbreinheit und Effizienz stellt vor allem die Erhöhung der Lebensdauer dieser Materialien im Bauteil einen zentralen Punkt dar. Hierbei wird die chronologische Reihenfolge der Entwicklung der Emitter- und Wirtsmaterialien als Grundlage zur Strukturierung des Kapitels verwendet. Zusätzliche Abschnitte, wie beispielsweise die Charakterisierung der Moleküle bezüglich ihres Ladungstransports oder der Stabilität gegenüber einer Ladungsträgerspezies sowie die Lokalisierung der Rekombinations- und Emissionszone im Bauteil, ergänzen den chronologischen Verlauf durch entscheidende Aspekte der Diodenoptimierung.

5.1 Der Carbenemitter Ir(cn-pmbic)₃

Der erste in dieser Arbeit verwendete effiziente Iridium-Carbenfarbstoff ist Ir(cn-pmbic)₃. Seine HOMO- und LUMO-Energie sowie die Emissionswellenlänge und Quanteneffizienz wurden durch quantenmechanische Berechnungen des Kooperationspartners im Vorfeld berechnet. η_{PL} wurde in einem gerakelten Film zu 95 % \pm 5 % bestimmt [144]. Der ausschließlich auf eine hohe Effizienz entwickelte Diodenaufbau ist in Bild 5.1 dargestellt. Bis auf TPBi

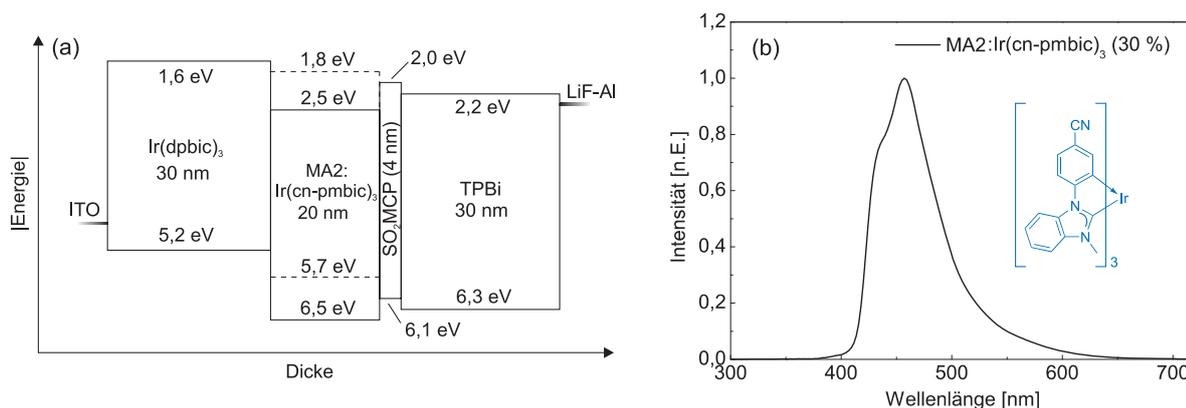


Bild 5.1: (a) Energiediagramm der tiefblauen Diode, basierend auf Ir(cn-pmbic)₃. (b) Elektrolumineszenzspektrum und Strukturformel des Emitterfarbstoffs.

stammen alle eingesetzten Materialien vom Kooperationspartner. Die Triplettenergie von TPBi wurde zu $\sim 2,5$ eV berechnet [24] und ist damit kleiner als die von $\text{Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ mit 2,81 eV. Ein Exziton kann somit durch einen intermolekularen Energietransfer vom Emittermolekül auf das TPBi-Molekül transferiert werden und nicht mehr zum gewünschten Leuchtprozess beitragen. Da die Matrix MA2 (4,4',4''-(Methan-1,1,1-triyl)tris(benzen-4,1-diyl) tribenzoat) in undotierter Form sehr schnell kristallisiert, wurde auf ein weiteres UGH (engl.: Ultra Gap Host)-Molekül, SO_2MCP (1,3-Phenylen-10,10'-bis(phenothiazin-5,5-dioxid)), zurückgegriffen wurde, das in seiner undotierten Form morphologisch stabile Filme bildet. Zwischen TPBi und Al wurde standardmäßig eine 0,7 nm dünne Schicht Lithiumfluorid (LiF) abgeschieden. Die Dissoziation von LiF führt zum einen zu einer Dotierung der ETL und zum zweiten zu einer Legierung des Aluminiumfilms an der Grenzfläche und damit der Senkung seiner Austrittsarbeit. Beides resultiert in einer sehr effizienten Elektroneninjektion [145,146].

Während die Effizienzen bei typischen Displayhelligkeiten von 300 cd/m^2 akzeptable 7 % externe Quanteneffizienz und etwa 4 lm/W erreichen, ist die Lebensdauer mit 21 Sekunden inakzeptabel. Als Lebensdauer einer OLED wird in dieser Arbeit die Zeit definiert, in der die Startleuchtdichte auf die Hälfte abgefallen ist. Dabei wird der Diode ein konstanter Strom eingepreßt und die Abnahme der Leuchtdichte und Zunahme der Spannung gemessen. Eine Extrapolation auf die in der Literatur häufig angegebene Startleuchtdichte von 1000 cd/m^2 liefert eine Halbwertszeit von ca. 6 s.

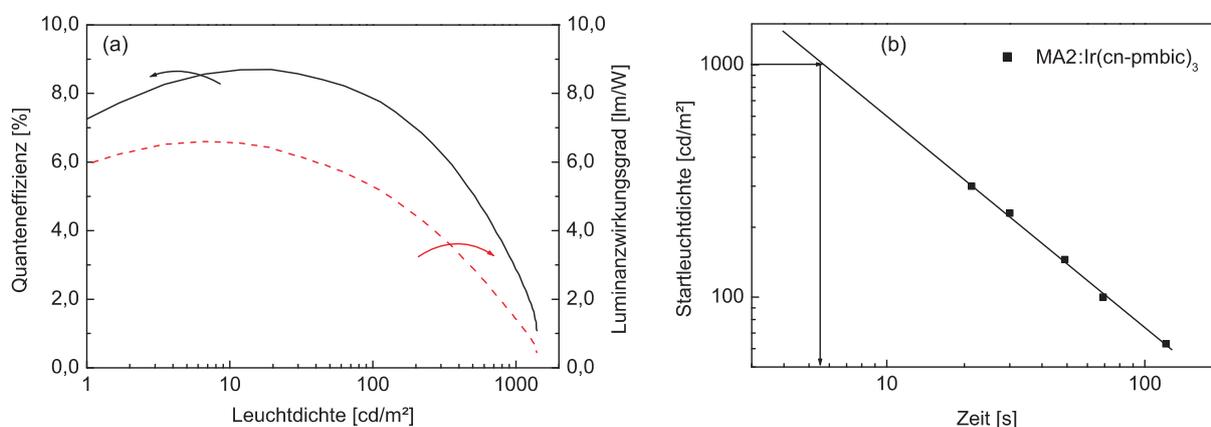


Bild 5.2: (a) Effizienzdaten und (b) Lebensdauer der $\text{Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Diode.

5.1.1 Identifikation des Degradationsmechanismus

Es soll im Folgenden geklärt werden, welche Degradationsmechanismen für die geringe Le-

bensdauer verantwortlich sind. Prinzipiell wird zwischen der strukturellen und der intrinsischen Degradation einer OLED unterschieden. Eine strukturelle Degradation liegt vor, wenn es zur Ausbildung von so genannten dark spots kommt. Diese sind auf eine unzureichende Verkapselung zurückzuführen und entstehen durch die Reaktion von H_2O oder O_2 mit dem reaktiven Kathodenmaterial. Mögliche mikroskopische Löcher (engl.: pinholes) oder Substratunreinheiten stellen Angriffspunkte für derartige Reaktionen dar, bei der Wasser in Wasserstoff umgewandelt wird und es zu einer Bläschenbildung kommt. Sauerstoffmoleküle wiederum führen zu einer Oxidation der reaktiven Moleküle. In beiden Fällen kommt es zu einer Delaminierung der Kathode und somit zu einem ausbleibenden Stromtransport an diesen Stellen [147,148]. In [149] wurde gezeigt, dass H_2O -Moleküle das Wachstum der dark spots im Vergleich zu O_2 -Molekülen um drei Zehnerpotenzen beschleunigen.

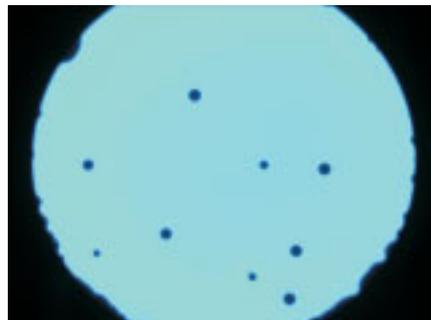


Bild 5.3: Mikroskopaufnahme einer degradierten OLED.

Der abrupte Ausfall einer Leuchtfläche durch einen Kurzschluss zwischen Anode und Kathode ist ebenfalls der strukturellen Degradation zuzuordnen. Durch die Verwendung von Substraten mit einer geringen Rauheit und fehlender Partikelbelastung kann dieses Problem ausgeschlossen werden.

Darüber hinaus kann der Einsatz von Molekülen mit niedriger Glasübergangstemperatur zu einer Diffusion dieser in angrenzende Schichten führen. Die Moleküle wirken dort als Ladungsträgerfallen [150] und im Extremfall verliert die zerlaufene Schicht ihre Funktionalität [151].

Zu der intrinsischen Degradation gehört die Migration von metallischen Bestandteilen von der Kathode [152] oder Anode [153,154] durch die Diode. Diese haben sowohl die Bildung von Ladungsträgerfallen als auch von nichtstrahlenden Rekombinationszentren in die Emissionsschicht zur Folge [154]. Unabhängig von den Kontakten können metallische oder ionische Verunreinigungen auch direkt aus den Verbindungen stammen [156]. Um diesen Degradationskanal auszuschließen wurden alle neu entwickelten Materialien nach ihrer Synthese über eine mehrfache Gradientensublimation aufgereinigt.

Die Zersetzung von Molekülen in eine Reihe von Degradationsprodukten wurde am Beispiel von CBP von Kondakov *et al.* gezeigt [156]. Diese Produkte können als Ladungsträgerfallen oder nichtstrahlende Rekombinationszentren fungieren und für den charakteristischen Spannungsanstieg einer degradierten OLED bei konstanter Stromdichte verantwortlich sein. Darüber hinaus können die bei der Degradation entstandenen Nebenprodukte zu einer Lumineszenzlöschung führen [15, 23]. Die Bindungsspaltung und sukzessive Anhäufung von

radikalen Fragmenten an einem Molekül kann sich über den Wechsel von der neutralen in die anionische oder kationische Spezies sowie über den angeregten exzitonischen Zustand oder einer Kombination dieser drei Zustände vollziehen.

Um die anfangs angesprochenen Degradationsprozesse, die durch Kurzschlüsse und unzureichende Verkapselung hervorgerufen werden, auszuschließen, wurde ein in der Literatur bereits bekannter und hinreichend stabiler OLED-Aufbau gewählt, bestehend aus ITO, 40 nm α -NPD, 60 nm Alq_3 , 0,7 nm LiF und 100 nm Al [157]. Die Lebensdauer bei einer Startleuchtdichte von 1000 cd/m^2 liegt bei etwa 650 h. Dieser Wert belegt, dass die in Kapitel 3 vorgestellte Reinigungsmethode partikelfreie Substrate gewährleistet. Nach einer Lagerungsdauer von 16 Monaten unter atmosphärischen Bedingungen wurde die bei 1000 cd/m^2 degradierte OLED sowie drei weitere vorher nicht betriebene OLEDs auf dem verkapselten Substrat angesteuert. In Bild 5.4 (b) sind weder Anzeichen von dark spots noch sonstiger struktureller Degradation zu beobachten, so dass von einer zumindest für diesen Zeitraum ausreichenden Verkapselung ausgegangen werden kann.

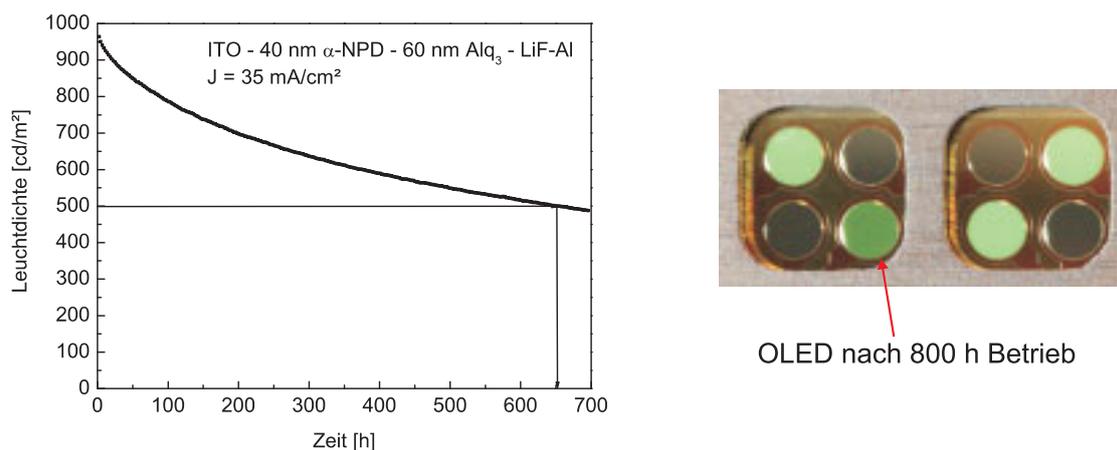


Bild 5.4: Links ist der Leuchtdichteabfall einer grün emittierenden Alq_3 -Diode gezeigt, rechts sind vier angesteuerte, verkapselte OLEDs nach 16 Monaten Lagerung unter atmosphärischen Bedingungen dargestellt.

Folglich ist die Ursache der Degradation bei den Materialien selbst zu suchen. Bei der Analyse des Produkts aus Halbwertszeit und Stromdichte ergibt sich bei der blauen $\text{Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -OLED für alle Startleuchtdichten annähernd derselbe Wert von 85 mC/cm^2 . Dieses Ergebnis zeigt, dass es sich hier um einen stromgetriebenen Degradationsmechanismus handeln muss und bekräftigt die Annahme einer intrinsischen Degradation. Die Lebensdauer $t_{1/2}$ verhält sich in diesem Fall zur Startleuchtdichte L_0 gemäß

$$L_0^n \cdot t_{1/2} = \text{konst.} \quad (5.1)$$

Hierbei bezeichnet n den Beschleunigungskoeffizienten. Er hängt von den verwendeten Materialien und der Bauteilarchitektur ab und bezieht das nichtlineare Verhalten zwischen Stromdichte und Startleuchtdichte mit ein [43, 158]. Trägt man die Startleuchtdichte doppellogarithmisch über die Zeit auf, so ergibt sich eine Gerade, wie in Bild 5.2 (b) skizziert, die die Inter- bzw. Extrapolation der Lebensdauer für eine vorgegebene Startleuchtdichte ermöglicht. n beträgt für diesen Fall 1,12.

Eine Einschätzung, welche Moleküle wie stark zur Degradation beitragen, wurde bereits in [23] vorgenommen. Dort wurde gezeigt, dass Dioden, die $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ als Lochtransporter verwenden, eine Lebensdauer von über 150 h (bei $L_0 = 170 \text{ cd/m}^2$) besitzen. Auch für TPBi sind bereits Lebensdauern von 350 h ($L_0 = 100 \text{ cd/m}^2$) erzielt worden [160]. In [23, 159] wurde der Emitter im oben dargestellten Aufbau (Bild 5.1 (a)) durch den stabilen grünen Emitter $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ausgetauscht. Die Lebensdauer lag in diesem Fall bei 22 h ohne Verwendung von SO_2MCP als Lochblocker (engl.: Hole Blocking Material, HBL) und bei knapp 4 Stunden mit SO_2MCP . In [160] konnten hingegen mit $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 10 000 Stunden Lebensdauer erreicht werden, insofern als Matrix CBP und als Lochblocker BALq_3 eingesetzt wurden. Das lässt den Rückschluss zu, dass sowohl SO_2MCP als auch MA2 die Lebensdauer einschränken und Instabilitäten aufweisen. Für letzteres wurde im Nachhinein gezeigt, dass die Bestrahlung des Moleküls mit UV-Licht eine homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen zur Folge hat, die eine Photo-Fries Umordnung hervorruft. Die Belastung des Materials ausschließlich mit Elektronen resultiert in dem gleichen Effekt [25]. Überdies kann aus den Beobachtungen oben schlussgefolgert werden, dass die Lebensdauer der $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Diode deutlich über der ansonsten baugleichen tiefblauen $\text{Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Diode liegt und damit der Emitter die größte Instabilität aufweisen muss [23]. An dieser Stelle sei jedoch angemerkt, dass die Lebensdauer einer blauen OLED tendenziell kürzer ist als die einer grünen oder roten OLED. Die Exzitonenbindungsenergie ist für Blau am größten und besitzt damit gleichzeitig die größte Wahrscheinlichkeit Molekülbindungen im Emitterfarbstoff oder der Matrix zu spalten. Außerdem wirken sich Löschzentren für Exzitonen mit zunehmender Anregungsenergie in wachsendem Maße aus. Ein weiteres Indiz, welches für die Degradation des Emitterfarbstoffs spricht, findet sich bei der Belastung von $\text{Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ ausschließlich mit Elektronen. Diese resultiert in einem extremen Anstieg der Spannung um 5 % nach 1 h bei einer Stromdichte von 15 mA/cm^2 [161].

Ebenso ergab eine Bestrahlung des 100 nm dünnen $\text{Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Films, dotiert in $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$, mit einem UV-Laser ($\lambda = 325 \text{ nm}$, Leistungsdichte $P = 120 \text{ mW/cm}^2$) unter Vakuumbedingungen einen Abfall der Photolumineszenz (PL) um 13 % nach 15 Minuten. Demgegenüber fiel die Intensität des bestrahlten reinen $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ -Films nur um 5 % ab.

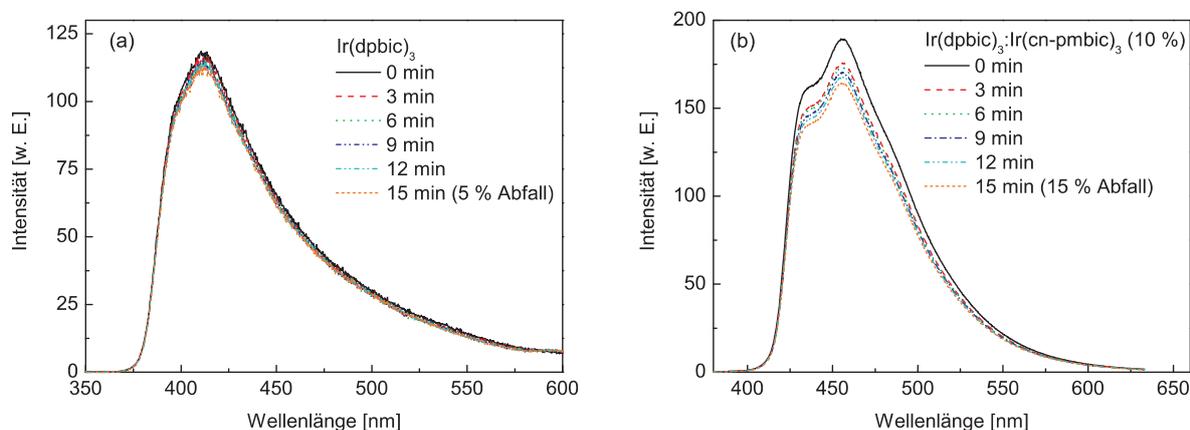


Bild 5.5: Abnahme der PL-Spektren eines (a) reinen und (b) mit $\text{Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ dotierten $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ Films bei UV-Anregung.

Abschließend lässt sich für den tiefblauen Aufbau folgende Abschätzung bezüglich der Stabilität der einzelnen Materialien treffen:



Um die Lebensdauer zu optimieren müssen in einem nächsten Schritt folglich das Matrix- und Lochblockermaterial sowie vor allem der Emitter durch neue, stabilere Moleküle ersetzt werden.

5.1.2 Substitution von SO_2MCP und MA2

Unabhängig von der Materialstabilität ist es in der Tat nicht trivial überhaupt Strukturen zu finden, die in der Konjugation ihrer π -Systeme stark begrenzt sind und somit eine entsprechend hohe Triplettenergie aufweisen [162]. In der Literatur sind Materialien, basierend auf Carbazoleinheiten, die einzigen vorgestellten elektrisch aktiven Systeme, die diese Bedingung erfüllen. Durch Modifizierung des relativ leitfähigen Moleküls CBP wur-

den die Strukturen mCP (1,3-Bis(9-carbazolyl)benzen) oder CDBP (4,4'-Bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethyl-biphenyl) entwickelt, die entsprechend hohe Triplettenergien von 2,9 eV bzw. 3,0 eV besitzen [115,163]. Beide Moleküle haben jedoch gemeinsam, dass die elektrochemisch aktiven Parapositionen (jeweils zum Stickstoff) der Carbazoleinheit ungeschützt sind, was sie gegenüber einer Zersetzung anfälliger macht. Diese Instabilität konnte in Cyclovoltammetriemessungen für mCP nachgewiesen werden [162]. Darüber hinaus liegt die Glasübergangstemperatur von mCP unter 60° [162], was prozessierte Schichten wiederum anfällig gegenüber einer Umordnung in die kristalline Phase macht.

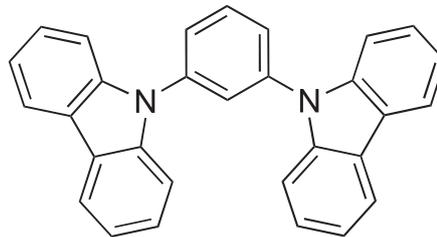


Bild 5.6: Strukturformel von mCP.

Um die morphologische Stabilität zu erhöhen und gleichzeitig eine hohe Triplettenergie beizubehalten wurden die Parapositionen C3 und C6 der Carbazoleinheit in Bild 5.7 mit jeweils einer Triphenylsilylgruppe verbunden. Durch die erhöhte molekulare Masse und die Ent-

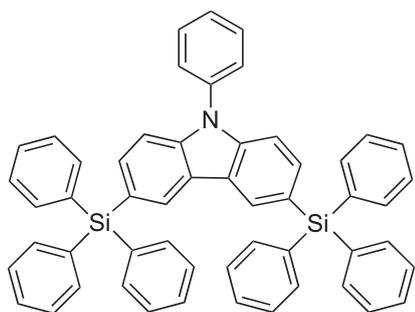


Bild 5.7: Strukturformel von SiCz.

planarisierung des Moleküls wird zum einen die thermische Stabilität erhöht. Zum zweiten vermeidet die elektronische Isolation der Phenylringe weitere konjugierende Substituenten und führt zu keiner Verringerung der Bandlücke. Außerdem konnten die anfälligen Parapositionen blockiert werden, was in einer erhöhten elektrochemischen Stabilität, belegt durch Cyclovoltammetriemessungen, resultierte [162]. Die Energieeigenwerte liegen bei 5,9 eV für das HOMO-Niveau und 1,8 eV für das LUMO-Niveau.

Zur Bestimmung der Lochbeweglichkeit wurden 100 nm SiCz gedampft, begrenzt durch eine ITO/ WO_3 -Anode und WO_3/Al -Kathode. Wie Bild 5.8 (a) zu entnehmen ist, konnte selbst bei einer Biasspannung von 20 V keine Änderung der Kapazität detektiert werden. Diese Beobachtung lässt zwei Folgerungen zu: Entweder ist der durch die Schicht fließende Strom zu gering, um eine messbare Kapazitätsänderung hervorzurufen oder die Aufhebung des induktiven Anteils erfolgt bereits bei Frequenzen < 100 Hz. Beide Aussagen lassen auf eine sehr geringe Lochbeweglichkeit rückschließen. Diese Vermutung wird in Bild 5.8 (b) durch den für die Schichtdicke sehr niedrigen Löcher- und Elektronenstrom bestätigt und ist ursächlich auf die geringe Ausdehnung des π -Elektronensystems zurückzuführen, mit der sich die hohe Bandlücke des Moleküls erkauft worden ist. Bei Betrachtung der HOMO- und LUMO-Energien sowie der geringen Leitfähigkeit eignet sich dieses Material am ehesten als dünner Lochblocker und kann damit das instabile SO_2MCP ersetzen.

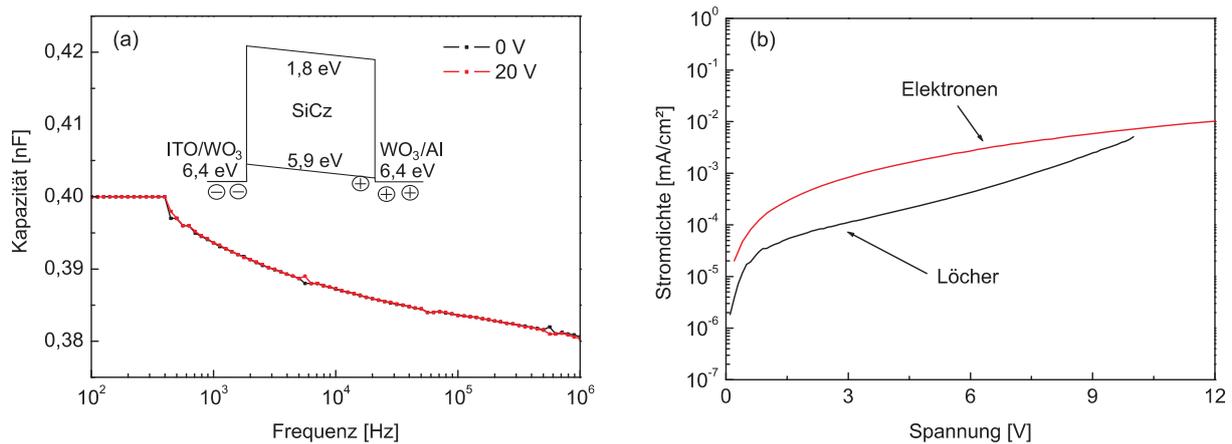


Bild 5.8: (a) Frequenzunabhängige Kapazität des SiCz-Films und (b) Stromdichte-Spannungskennlinien des reinen Löcher- und Elektronenstroms für eine 100 nm dünne Schicht. Als Injektionsschicht für die Löcher diente WO_3/Al und für die Elektronen LiF-Al.

Das instabile Matrixmaterial MA2 wird im Folgenden durch $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ substituiert, welches sich durch eine relativ zu MA2 höhere Photostabilität auszeichnet und darüber hinaus ein moderates Ionisationspotential besitzt, das den Lochtransport in der EML begünstigen sollte. Die externe Quanteneffizienz und der Luminanzwirkungsgrad in Abhängigkeit von der Leuchtdichte sind für den Aufbau ITO - 40 nm $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ - 40 nm $\text{Ir}(\text{dpbic})_3:\text{Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ (10 %) - 10 nm SiCz - 40 nm TPBi - 0,7 nm LiF - 100 nm Al in Bild 5.9 aufgetragen. Sie betragen bei $300 \text{ cd}/\text{m}^2$ nur noch knapp 5 % und $2,2 \text{ lm}/\text{W}$. Der Luminanzwirkungsgrad ist damit um etwa die Hälfte gesunken im Vergleich zum anfänglichen Aufbau in Bild 5.1, was mit der um 46 nm gestiegenen Gesamtdicke der OLED zu begründen ist. Wie in den Kapiteln 1 und 2 zuvor erläutert wurde, spielt die Schichtdicke eine entscheidende Rolle für die Höhe der anzulegenden Spannung bei einem konstant gehaltenen Strom und ist damit entscheidend für die Leistungseffizienz. Das nach den Strom-Spannungskennlinien als kaum leitfähig beurteilte SiCz schmälert den Luminanzwirkungsgrad weiter. Demgegenüber steht eine Lebensdauer von 150 Minuten bei $150 \text{ cd}/\text{m}^2$, was einer interpolierten Lebensdauer von 16 Minuten bei $1000 \text{ cd}/\text{m}^2$ entspricht. Der Austausch des Matrix- und Lochblockermaterials durch stabilere Varianten konnte die Lebensdauer somit um den Faktor 180 steigern. In der Hoffnung auf eine weitere Steigerung soll im nächsten Abschnitt der Emitter selbst durch einen stabileren Farbstoff ersetzt werden.

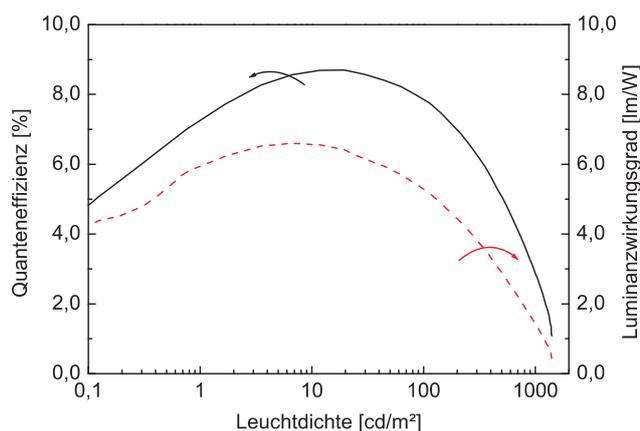


Bild 5.9: Effizienzdaten nach der Substitution von MA2 durch $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ und SO_2MCP durch SiCz.

5.2 Optimierung der Lebensdauer durch EB3

Die Strukturformel und das Spektrum des Carbenfarbstoffs EB3 wurden bereits in Abschnitt 4.3.3 vorgestellt. Seine interne Quanteneffizienz liegt bei $90 \pm 5\%$ [144]. Im Folgenden steht eine differenziertere Betrachtung der Stabilität sowohl des Emitterfarbstoffs als auch der Komplementär- und Transportmaterialien im Vordergrund sowie eine daran orientierte, auf die Verbesserung der Lebensdauer zugeschnittene Bauteilarchitektur.

5.2.1 Hole- und electron-only Bauteile

Im vorangegangenen Unterkapitel konnte gezeigt werden, dass es sich bei dem hier vorliegenden Degradationsmechanismus um einen stromgetriebenen, intrinsischen Mechanismus handelt. Eine detailliertere Stabilitätsanalyse der einzelnen Moleküle blieb bisher aus. Um zu klären, ob die Zersetzung der Moleküle durch den anionischen oder kationischen Zustand hervorgerufen wird, sind Bauteilarchitekturen entwickelt worden, die bei den angelegten Spannungen ausschließlich Löcher- (hole-only) bzw. Elektronenströme (electron-only) erlauben. Hole-only Bauteile wurden von Popovic und Schildknecht *et al.* [25, 164, 165] durch den symmetrischen Einsatz des Lochtransporters $\alpha\text{-NPD}$ realisiert. In dieser Arbeit werden sie durch die Lochinjektionsschicht MoO_3 erweitert. Die Stromdichte wurde für die hole- und electron-only-Bauteile konstant jeweils auf 15 mA/cm^2 gesetzt, was einer typischen Belastung im OLED-Betrieb entspricht. Der Anstieg der Spannung ist ein charakteristisches Merkmal für die Instabilität der Moleküle in einem Bauteil. Dieses Phänomen ist auch beim OLED-Betrieb während des Abfalls der Leuchtdichte zu beobachten. Um die Stabilität von $\alpha\text{-NPD}$ zu testen, wurde ein Bauteil mit ITO - 10 nm MoO_3 - 50 nm $\alpha\text{-NPD}$ - 10 nm MoO_3 - Al hergestellt. Der Spannungsanstieg in Bild 5.10 verläuft sehr linear mit einer Steigung

von 0,35 mV/h und beträgt nach 135 Stunden lediglich 40 mV. Er ist verglichen mit dem Anstieg noch folgender Materialien sehr gering. Die hohe Stabilität von α -NPD gegenüber der Belastung mit Löchern wurde in der Literatur bereits gezeigt [164,166] und kann anhand dieses Aufbaus bestätigt werden.

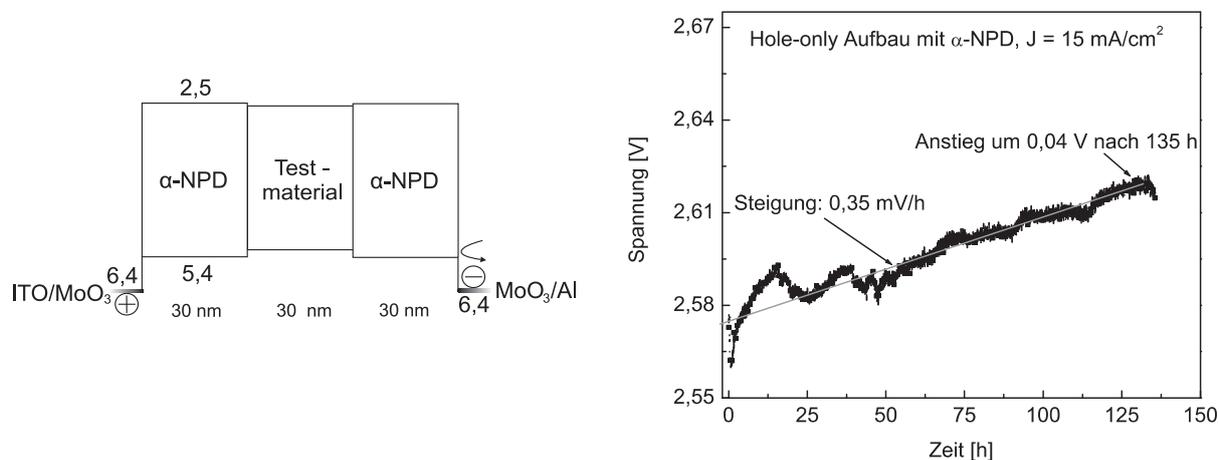


Bild 5.10: Bauteilarchitektur für den hole-only Aufbau (links) und Spannungsanstieg bei Verwendung von α -NPD als Testmaterial (rechts).

Ein geeigneter electron-only-Aufbau ist in Bild 5.11 (a) skizziert. Die Kombination aus Cs₂CO₃ als Donator- und BCP als Akzeptormolekül erwies sich als eine effiziente n-Dotierung und unterdrückt zugleich die Lochinjektion von der ITO-Anode. Wegen der niedrigen LUMO-

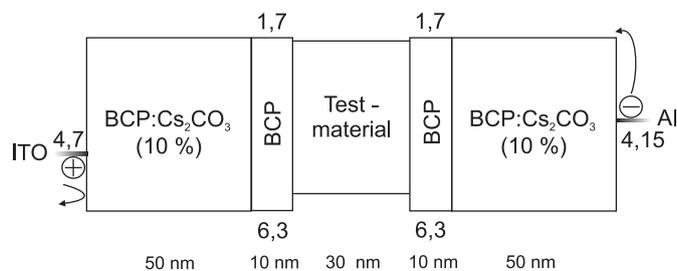


Bild 5.11: Bauteilarchitektur des electron-only Aufbaus.

Energie von BCP kann zugleich eine gute Injektion in die zu charakterisierenden Materialien stattfinden. Die undotierte Schicht BCP schützt vor einer möglichen Diffusion der Cs-Moleküle in das zu untersuchende Material (siehe Kapitel 4.4.1). In [167] wurde gezeigt, dass der Aufbau bei der Benutzung von BCP als Testmaterial nach 350 h lediglich zu einem Spannungsanstieg von weniger als 2 % führte ($J = 400 \text{ mA/cm}^2$). Es kann somit auch beim electron-only Aufbau von stabilen Zuleitungs- und Injektionsschichten ausgegangen werden.

Bild 5.12 zeigt die Spannungsanstiege der hole- und electron-only Bauteile bei der Implementierung von EB3 als Testmaterial. Der Löcherstrom führt zu einem anfänglich stärkeren Anstieg, der nach ca. 15 Stunden in eine geringere Steigung von 0,35 mV/h übergeht. Nach 135 Stunden beträgt der gesamte Anstieg 0,17 V und ist damit zwar etwas höher als bei α -NPD, im Gesamtvergleich mit anderen Materialien aber immer noch niedrig. Ein anderes Bild ergibt sich bei Betrachtung des Spannungsanstiegs vom electron-only Bauteil. In den ersten 5 Stunden ist die Spannung bereits um beachtliche 2,6 V angestiegen. Die Steigung nimmt dabei mit zunehmender Zeit kontinuierlich ab und beträgt zum Ende der Messung nach 85 Stunden 3,3 V. Hier liegt definitiv eine Instabilität vor. Der Spannungsanstieg kann beispielsweise auf die Bildung von Ladungsträgerfallen im Material zurückzuführen sein, welche durch Zersetzungsprodukte des Materials hervorgerufen werden. Ebenso ist es denkbar, dass die nach der Zersetzung zerstörten Moleküle nicht mehr zum Ladungstransport beitragen und die Beweglichkeit abnimmt, was wiederum einen Spannungsanstieg zur Folge hat.

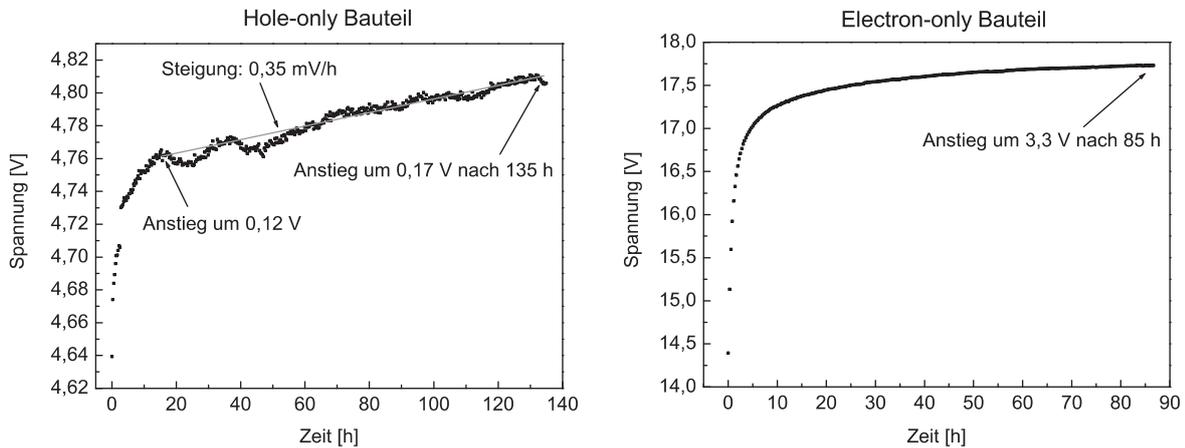


Bild 5.12: Spannungsanstieg bei Belastung des Emitterfarbstoffs EB3 mit Löchern (links) und Elektronen (rechts). Die Stromdichte betrug in beiden Fällen $J = 15 \text{ mA/cm}^2$.

Untersucht man den Einfluss von Löchern und Elektronen für das bisher als Lochtransporter und Matrix eingesetzte $\text{Ir}(\text{dpbc})_3$, so ergibt sich beim reinen Lochtransport nur ein Spannungsanstieg von 0,4 V nach 150 h, der sich wiederum in den ersten Stunden am stärksten vollzieht. Dem steht ein sehr hoher Anstieg von 1,23 V nach bereits 7,5 h gegenüber, wenn das Material ausschließlich mit Elektronen belastet wird. Insbesondere ist der Spannungsanstieg mit 120 mV/h eklatant hoch und verläuft über den gemessenen Zeitraum linear. Auch $\text{Ir}(\text{dpbc})_3$ ist damit bei einer Belastung mit Elektronen als relativ instabil einzuordnen.

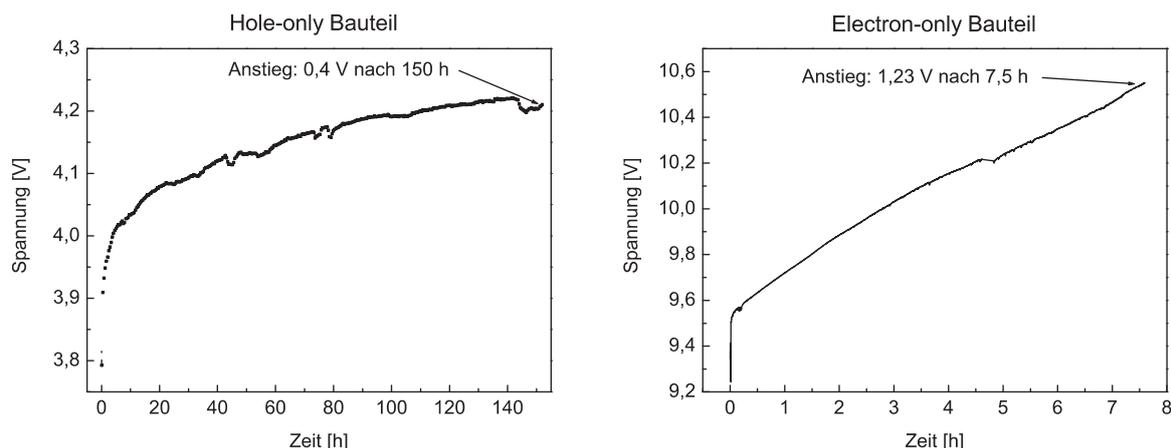


Bild 5.13: Stabilität von $\text{Ir}(\text{dpbc})_3$ gegenüber Löchern (links) und Elektronen (rechts).

Für das bisher als Lochblocker eingesetzte Molekül SiCz kann weder durch die Belastung mit Löchern noch mit Elektronen ein starker Anstieg der Spannung verzeichnet werden. In Bild 5.14 ist abzulesen, dass die Spannung in den ersten 15 Stunden am stärksten ansteigt, sich danach aber kaum verändert. Nach weiteren 700 Stunden ist sie für das hole-only Bauteil um 0,15 V auf insgesamt 0,35 V angestiegen. Beim electron-only Bauteil ist ein Anstieg von 15 h bis 135 h von lediglich 0,02 V zu beobachten. Der gesamte Spannungsanstieg ist mit 0,37 V nach 135 h ebenfalls relativ niedrig.

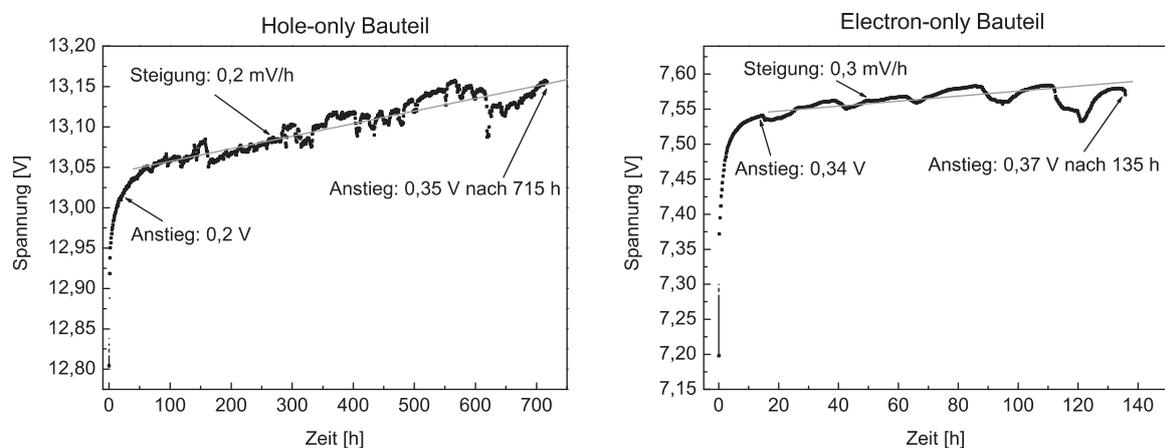


Bild 5.14: Spannungsanstieg bei Belastung von SiCz mit Löchern (links) und Elektronen (rechts).

Schließlich wurde der Elektronentransporter TPBi einer Stabilitätsprüfung bei Elektronenbelastung unterzogen. Nach 250 Stunden stieg die Spannung um 0,4 V an, was zeigt, dass hier von keiner offenkundigen Instabilität gegenüber Elektronen ausgegangen werden kann.

Eine Untersuchung unter Belastung mit Löchern erfolgte nicht, da in den hier verwendeten Bauteilarchitekturen immer ein Loch- und Exzitonblocker zwischen EML und ETL eingefügt wurde. In der Tat deutet der Einbruch der Lebensdauer bei Verwendung von TPBi als Lochblocker in [160] auf eine Instabilität von TPBi gegenüber Löchern hin.

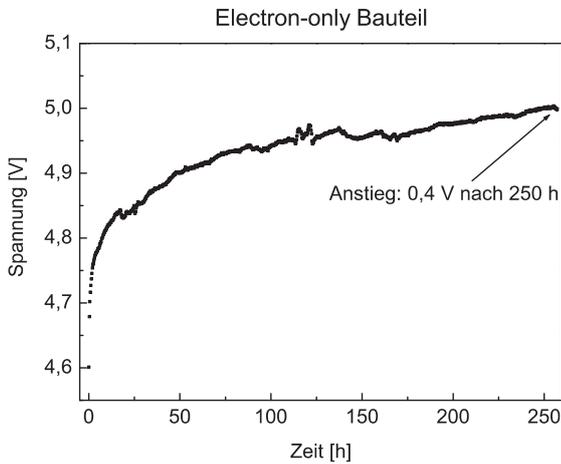


Bild 5.15: Messung des Spannungsanstiegs für ein electron-only Bauteil mit TPBi.

5.2.2 Lebensdauer und Bauteileffizienz

Wie sich der hier vorgestellte Carbenfarbstoff EB3 auf die Bauteilcharakteristik auswirkt wurde in einem Diodenaufbau, bestehend aus ITO - 40 nm Ir(dpbc)₃ - 40 nm Ir(dpbc)₃:EB3 (8 %) - 10 nm SiCz - 50 nm TPBi - 0,7 nm LiF - Al, verifiziert. Dieser Aufbau entspricht der Konfiguration aus dem vorherigen Abschnitt mit der Ausnahme, dass Ir(cn-pmbic)₃ durch EB3 ersetzt wurde. Außerdem wurde in einem zweiten Schritt die Matrix Ir(dpbc)₃ durch SiCz substituiert. Vergleicht man die Stromdichten beider OLEDs, so ist beim SiCz-Bauteil ein deutlich geringerer Strom abzulesen. Davon war auszugehen, da weder die Loch- noch die Elektronenbeweglichkeit von SiCz mit der Admittanzspektroskopiemethode messbar waren und erstere damit in einer direkten Gegenüberstellung mit Ir(dpbc)₃ deutlich geringer ausfällt. Dieser Umstand wirkt sich auf eine um etwa 2 V erhöhte Einsetzspannung der Diode aus und mündet in einem auf die Hälfte reduzierten Luminanzwirkungsgrad. Der starke Abfall der Effizienz mit zunehmender Leuchtdichte konnte bereits bei den vorherigen Diodenkennlinien beobachtet werden. Er ergibt sich durch die Triplett-Triplett-Löschung. Nach [23] verhält sich die Quanteneffizienz gemäß

$$\eta_{PL} \propto \frac{1}{k_{TT}C^2}. \quad (5.2)$$

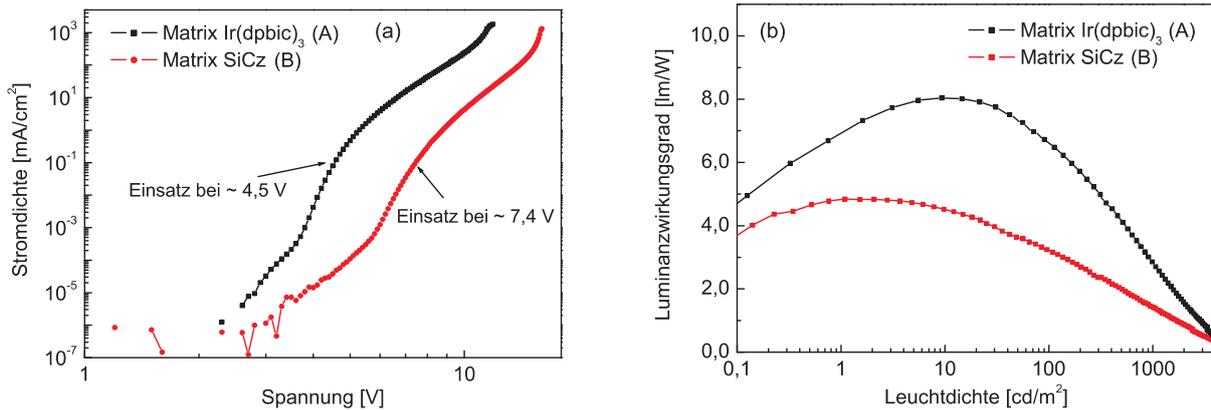


Bild 5.16: Gegenüberstellung der Stromdichte (a) und Leistungseffizienz (b) für Dioden des Aufbaus ITO - 40 nm Ir(dpbc)₃ - 40 nm EML - 10 nm SiCz - 50 nm TPBi - 0,7 nm LiF - Al.

Hierbei bezeichnet k_{TT} die Ratenkonstante der Triplett-Triplett-Löschung und c die Konzentration der Triplettexzitonen. Bei langen Abklingzeiten des Emitterfarbstoffs ist die Exzitonenkonzentration entsprechend hoch und führt zu einem starken Abfall der Effizienzen, insbesondere bei hohen Leuchtdichten. Die Abklingzeit bezeichnet die Lebensdauer des angeregten Molekülzustands und ist definiert als die Zeit, bei der die Intensität auf ein Zehntel des ursprünglichen Werts abgefallen ist. Sie wurde mit Hilfe eines Streak-Kamera Systems für Ir(cn-pmbic)₃ zu 14 μ s und für EB3 zu 29 μ s bestimmt. Beide Abklingzeiten sind für im OLED-Betrieb eingesetzte phosphoreszente Emitter auffallend lang. Darüber hinaus kann ein mit zunehmender Leuchtdichte unbalancierteres Verhältnis zwischen Löchern und Elektronen für den starken Effizienzeinbruch verantwortlich sein (Triplett-Polaron-Löschung).

Betrachtet man die Lebensdauer von Bauteil A, so beträgt diese bei einer Startleuchtdichte von 300 cd/m^2 280 Minuten, was in etwa einer Vervierfachung entspricht, verglichen mit der Lebensdauer des gleichen Bauteils mit Ir(cn-pmbic)₃ als Emitter. Eine weitere Verdopplung lässt sich durch die Substitution des gegenüber Elektronen instabilen Wirtsmaterials Ir(dpbc)₃ durch das weitaus stabilere SiCz erzielen.

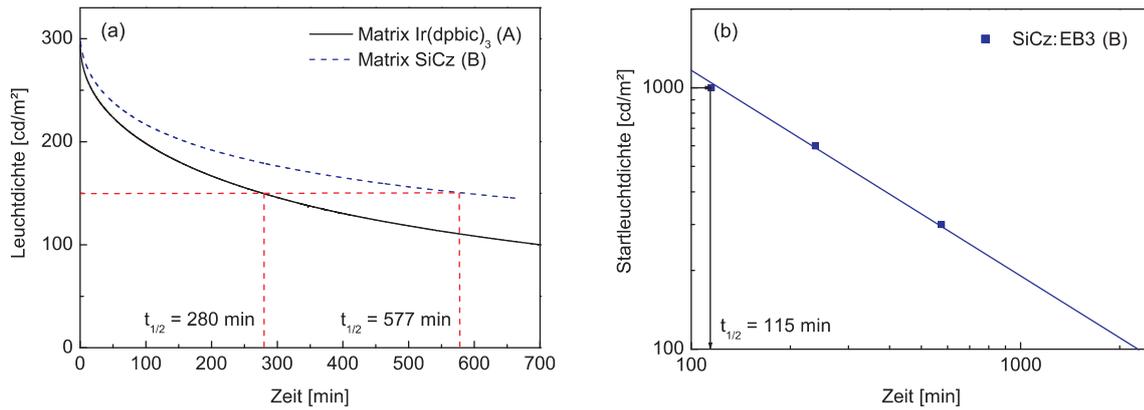


Bild 5.17: (a) Lebensdauern bei Verwendung von Ir(dpbic)₃ und SiCz als Wirtsmaterial. (b) Extrapolierte Lebensdauern für die Kombination SiCz:EB3 (8 %).

5.2.3 Farbkoordinaten

Um das aufgenommene Spektrum der OLED in einen objektiven Farbeindruck umzusetzen wird auf die Normfarbtafel der CIE zurückgegriffen. Für die Umrechnung bedarf es der Spektralwertkurven $\bar{X}(\lambda)$, $\bar{Y}(\lambda)$ und $\bar{Z}(\lambda)$. Diese wurden empirisch durch Befragung einer Vielzahl von Menschen bestimmt, die angaben wie groß der Anteil der drei Grundfarben bei verschiedenen Wellenlängen ist. Die Tristimulus-Werte X, Y und Z beschreiben den Farbeindruck eines Spektrums $S(\lambda)$ eindeutig und werden durch die Integration des Produkts aus dem Spektrum und der jeweiligen Spektralwertkurve berechnet. Die Integration erfolgt über den vom menschlichen Auge wahrgenommenen Wellenlängenbereich von 380 - 780 nm:

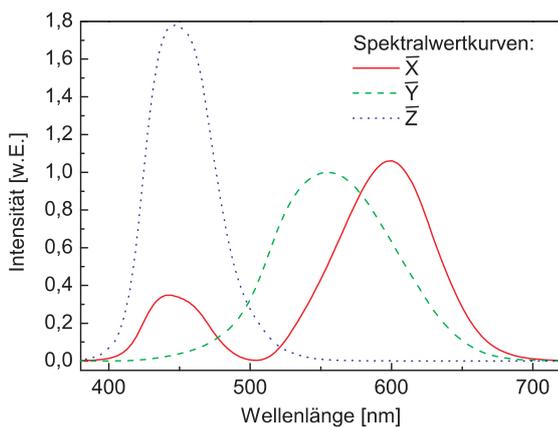


Bild 5.18: Darstellung der Spektralwertkurven, die die Empfindlichkeit des menschlichen Auges für die drei Grundfarben Rot (\bar{X}), Grün (\bar{Y}) und Blau (\bar{Z}) bei einer bestimmten Wellenlänge angeben.

$$X = \int S(\lambda)\bar{X}(\lambda)d\lambda, \quad Y = \int S(\lambda)\bar{Y}(\lambda)d\lambda, \quad Z = \int S(\lambda)\bar{Z}(\lambda)d\lambda. \quad (5.3)$$

Ein hoher X-Wert entspricht demnach beispielsweise einem stark rot empfundenen Spektrum. Zur Vereinfachung der Darstellung erfolgt eine Normierung über die Division der Summe der drei Tristimulus-Werte:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}, \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z}. \quad (5.4)$$

Entsprechend Gl. 5.4 ergibt die Summe der normierten Farbkoordinaten $x+y+z = 1$, so dass bei Kenntnis von x und y z berechnet werden kann. Eine zweidimensionale Darstellung der CIE-Normfarbtafel über die CIE-Koordinaten x und y ist nun möglich.

Für das Spektrum des tiefblauen Emitterfarbstoffs $\text{Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ aus Bild 5.1 (b) ergeben sich somit die Farbkoordinaten $\text{CIE-}x = 0,16$ und $\text{CIE-}y = 0,13$. Die EL-Spektren des Carbenemitters EB3 dotiert in die Wirtsmaterialien $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ oder SiCz sind in Bild 5.19 (links) abgebildet. Die stärkere Ausprägung des zweiten Maximums und der darauf folgenden Bande für den Fall SiCz:EB3 ist auf den Interferenzeffekt zurückzuführen [23, 168]. Da bei beiden Bauteilarchitekturen die Schichtdicken identisch sind, muss der spektrale Unterschied auf eine räumliche Verschiebung der Emissionszone zurückzuführen sein. Durch die Veränderung des Abstands zwischen EML und der reflektierenden Aluminiumkathode ergibt sich eine andere Resonanzwellenlänge in der OLED-Schichtfolge, bei der die spiegelnde Kathode als Halbresonator fungiert. Dieses Phänomen wird in Abschnitt 5.4 näher untersucht. Das im Vergleich zu $\text{Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ leicht bathochrom verschobene EL-Spektrum von EB3 führt zu einer leichten Erhöhung des CIE- y -Werts auf 0,14 ($\text{Ir}(\text{dpbic})_3$:EB3 (8 %)) bzw. 0,17 (SiCz:EB3 (8 %)).

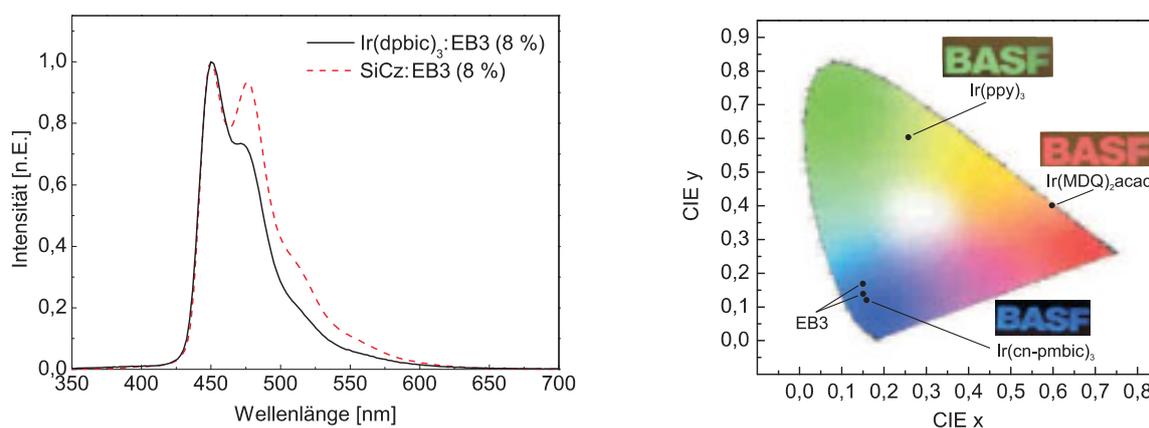


Bild 5.19: Links: EL-Spektren des Carbenfarbstoffs EB3, dotiert in $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ bzw. SiCz. Rechts: Chromatizitätsdiagramm mit eingezeichneten Wertepaaren der EL-Spektren von OLEDs mit verschiedenen phosphoreszenten Farbstoffen.

5.3 Die p-Dotierung

Wie in Kapitel 2.1.4 bereits erwähnt wurde, ermöglicht der Austausch der herkömmlichen Lochtransportschicht, bestehend aus 45 nm $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$, durch eine effiziente Kombination aus Akzeptor- und Donatormolekülen eine höhere Leitfähigkeit der HTL. Dadurch kann ein relativ dicker Film abgeschieden werden, der das raue ITO-Substrat glättet. Auf den MAD-Substraten wurden Höhenunterschiede des ITOs von bis zu 50 nm mit dem AFM beobachtet [159]. Der raue Substratuntergrund führte bei nahezu jeder Lebensdaueremessung zu einem zunächst kurzem temporären Ausbleiben der Elektrolumineszenz, dem nach wenigen Minuten ein kompletter Ausfall folgte. Nach einer erneuten Ansteuerung wiederholte sich der Effekt. Durch eine 120 nm dicke aufgedampfte oder aufgeschleuderte [159] leitfähige Schicht konnte dieses Problem gelöst werden.

In der Literatur wurde kürzlich über effiziente p-Dotierungen berichtet, die temperaturstabile Übergangsmetalloxide als Donatormoleküle nutzten [45, 46]. Insbesondere die Dotierung des technologisch gut beherrschbaren MoO_3 in das gegenüber der Belastung mit Löchern stabile α -NPD stellt eine interessante Kombination dar [169]. Aufgrund seiner niedrigen HOMO-Energie könnte sich ebenfalls $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ als geeigneter Akzeptorkandidat herausstellen. In Bild 5.20 (a) sind die Stromdichten einer mit MoO_3 dotierten α -NPD- und $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ -Schicht, kontaktiert durch eine ITO-Anode und Al-Kathode, aufgetragen.

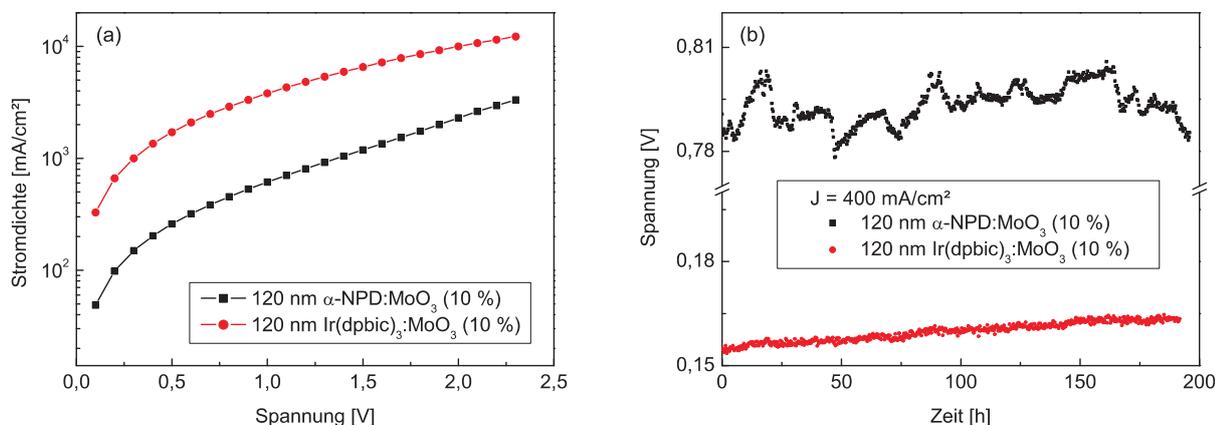


Bild 5.20: (a) Vergleich der Stromdichten zweier p-Dotierungen, basierend auf MoO_3 als Donant. (b) Stabilität der dotierten Schichten gegenüber der Belastung mit Löchern.

Die Ströme fallen im Vergleich zu einem 45 nm dünnen $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ Film um mehr als vier Zehnerpotenzen höher aus. Um die Stabilität der Schichten zu testen wurden beide Aufbauten mit einer Stromdichte von $400 \text{ mA}/\text{cm}^2$ betrieben, welche bereits deutlich über der Betriebsstromdichte der hier untersuchten OLEDs liegt ($\sim 20 \text{ mA}/\text{m}^2$ bei $1000 \text{ cd}/\text{m}^2$). Der

sehr niedrige Spannungsabfall beider Schichten bei 25 mA/cm^2 verhinderte jedoch eine zuverlässige messtechnische Erfassung der Spannung über die Zeit. Ein Spannungsanstieg bei $\alpha\text{-NPD:MoO}_3$ ist selbst für derartig hohe Stromdichten nach 190 Stunden nicht detektierbar und beträgt bei $\text{Ir}(\text{dpbic})_3\text{:MoO}_3$ weniger als 10 mV. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass $\alpha\text{-NPD}$ bzw. $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ Schichten, die mit WO_3 dotiert sind, vergleichbare Ergebnisse bezüglich ihrer Leitfähigkeit und Stabilität zeigen [170]. Für die Bauteilleistung macht es daher keinen Unterschied, welches der beiden TMOs als Donatormolekül fungiert. Zum Ende der Arbeit wurde auf MoO_3 zurückgegriffen, da dieses technologisch einfacher zu handhaben ist.

Da Exzitonen in direkter Nachbarschaft der WO_3 - und MoO_3 - Moleküle gelöscht werden [3, 169], wirkt sich das Einfügen einer reinen $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ -Pufferschicht positiv auf die Effizienz und Lebensdauer der Diode aus. Der Aufbau der Diode ist Bild 5.21 (a) zu entnehmen. Für eine Startleuchtdichte von 1000 cd/m^2 ergibt sich eine Lebensdauer von 315 min, was in etwa einer Verdreifachung im Verhältnis zum nicht p-dotierten Aufbau entspricht. Die Leistungseffizienz ist dabei um $0,7 \text{ lm/W}$ (bei 1000 cd/m^2) auf $2,1 \text{ lm/W}$ gestiegen. Der geringe Anstieg war zu erwarten, da der Großteil der Spannung an der EML abfällt. Der Abfall der Effizienzen mit zunehmender Leuchtdichte ist bei der p-dotierten OLED jedoch weniger ausgeprägt als bei allen bisher vorgestellten Strukturen und weist daher auf den nun balancierteren Ladungstransport hin. Dieser wäre demzufolge weniger durch die Elektronen dominiert.

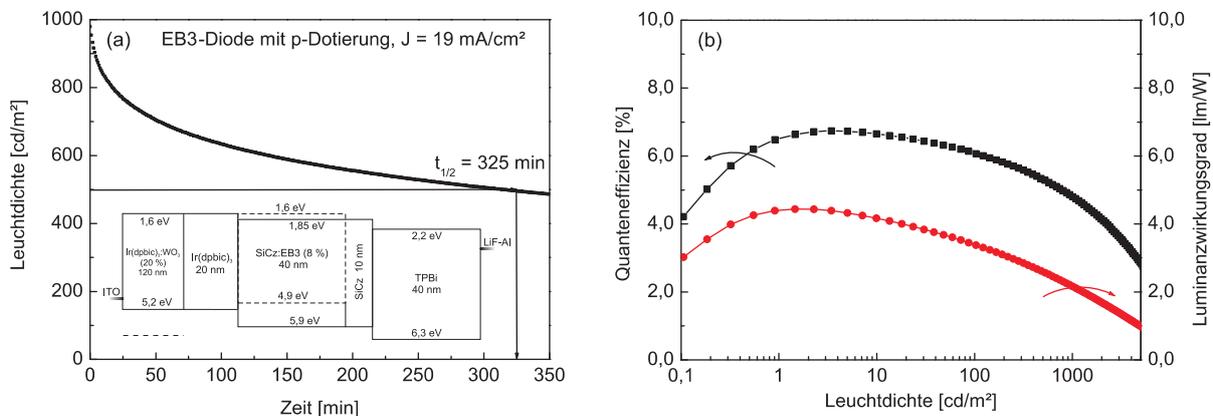


Bild 5.21: (a) Aufnahme der zeitabhängigen Leuchtdichte des im Bild unten skizzierten Diodenaufbaus. (b) Auftragung des Quantenwirkungsgrads und der Leistungseffizienz in Abhängigkeit von der Leuchtdichte.

Um ein besseres Bauteilverständnis zu erlangen wurde in dem Aufbau gemäß Bild 5.21 (a) die Emissionszonendicke zwischen 10 und 40 nm variiert. Daraus resultierten zwar höhere

Effizienzen, jedoch reduzierten sich die Lebensdauern im Fall einer 10 nm dünnen EML um die Hälfte. Betrachtet man die EL-Spektren, so offenbart sich bei einer logarithmischen Darstellung ein Anteil im Bereich von 400 nm, der nicht dem Emitterspektrum zuzuordnen ist. Dieser nimmt mit abnehmender EML-Dicke zu. Zur Klärung des Ursprungs dieses Anteils sind in Bild 5.22 (b) die PL-Spektren aller neben dem Emitter in der OLED involvierten Materialien zusammengestellt. Während der emittierende Wellenlängenbereich für das Maximum von SiCz bereits zu lang ist, besitzen sowohl TPBi als auch Ir(dpbic)₃ dort nahezu ihr Maximum. Eine eindeutige Aussage, welches der beiden Materialien für das Mitleuchten im EL-Spektrum verantwortlich ist, kann jedoch nicht gewonnen werden. Im nächsten Abschnitt wird sich daher eingehender damit beschäftigt werden, wie die Emissionszonenverteilung innerhalb der EML verläuft und auf welcher Seite Ladungsträger in die Blockerschichten eindringen.

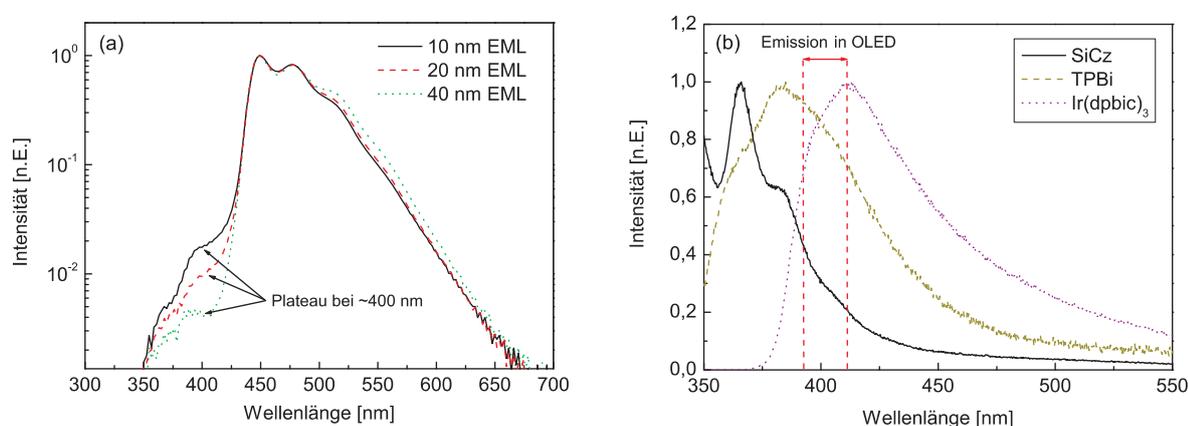


Bild 5.22: (a) Logarithmische Auftragung der EL-Spektren für unterschiedliche Dicken der EML SiCz:EB3 (8 %). (b) PL-Spektren der übrigen in der OLED involvierten Materialien.

5.4 Lokalisierung der Emissionszone bei Verwendung von SiCz

Lochbeweglichkeit der EML

Zur Klärung des Aufenthaltsorts der Emissions- und vor allem der Rekombinationszone in der Diode spielt der Ladungstransport in der EML SiCz:EB3 eine entscheidende Rolle. Eine Bestimmung der Elektronenbeweglichkeit war aufgrund der niedrigen LUMO-Niveaus von SiCz und EB3 nicht möglich. Im Gegensatz zur reinen SiCz-Schicht konnte bei dem 8 % dotierten Film hingegen eine Lochbeweglichkeit mit Hilfe der Admittanzspektroskopiemethode

aufgenommen werden. Bei hohen Feldstärken war eine Messung der Frequenz f_{max} gerade noch möglich ($u_0 = 0,5$ V), während bei niedrigen Spannungen der induktive Anteil nicht mehr detektierbar war. Die Lochbeweglichkeit ist mit weniger als 10^{-8} cm^2/Vs bei 1 MV/cm extrem niedrig, aber immer noch höher als die des reinen SiCz-Films, für den überhaupt keine Bestimmung möglich war. Dieses Ergebnis lässt eine Reihe von Schlussfolgerungen zu: Der Lochtransport findet in der EML vorwiegend über den Emitter statt. Insbesondere im OLED-Aufbau liegt die HOMO-Energiedifferenz zwischen dem angrenzenden Ir(dpbc)₃ und EB3 viel günstiger als zwischen Ir(dpbc)₃ und SiCz, was diese Aussage noch bekräftigt. Auch in der Literatur konnte an einem bezüglich der HOMO-Energieniveaus der EML ähnlichen Aufbau, bei der eine inerte Matrix involviert war, von einem Lochtransport ausgegangen werden, der in erster Linie durch den Emitter getragen wird [171]. Zum zweiten wirkt die reine SiCz-Schicht, die im Anschluss an die EML im OLED-Aufbau folgt, als effizienter Blocker für die wenigen ankommenden Löcher. Und zum dritten belegt die Lochbeweglichkeit einen sehr schwachen Lochtransport in der EML, der mit zunehmender Spannung kaum zunimmt ($\gamma = 2,5 \cdot 10^{-3} \sqrt{\text{cm}/\text{V}}$). Die für dieses Materialsystem gemessene Beweglichkeit von etwa 10^{-8} cm^2/Vs ist außerdem als untere Grenze der Detektierbarkeit für die Methode mit dem hier verwendeten Admittanzanalysator zu verstehen.

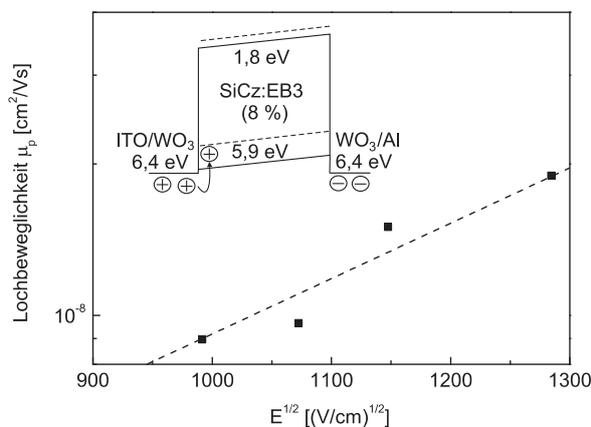


Bild 5.23: Lochbeweglichkeit des Materialsystems SiCz:EB3 (8 %) und Energieschema der verwendeten Struktur. Die Löcher werden über das Transportniveau des Emitters getragen.

Dotierung der Blockerschichten

Es soll nun mit Hilfe des Sondierungsemitters EO2 (Ir(III)*mer*-Tris-[1-(1-cyanonaphth-4-yl)-3-methylimidazol-2-yliden-C¹,C^{3'}]) untersucht werden, ob und inwieweit Ladungsträger in die angrenzenden Schichten der EML eindringen. EO2 emittiert bei einer Maximalwellenlänge von 575 nm [159] und sein Spektrum ist damit gut zwischen dem des blauen Emitters EB3 zu unterscheiden. Der orange Emitter wurde in Struktur A in den Lochblocker SiCz eindotiert. Um unterscheiden zu können, ob EO2 durch Exzitonendiffusion von auf EB3 ge-

Emissionszone und der spiegelnden Aluminiumkathode hin [23,172] und somit auf eine Verschiebung der Emission mit zunehmender Stromdichte zur Anode. Damit konform ist auch die geringe an der EML gemessene Feldstärkeabhängigkeit der Lochmobilität.

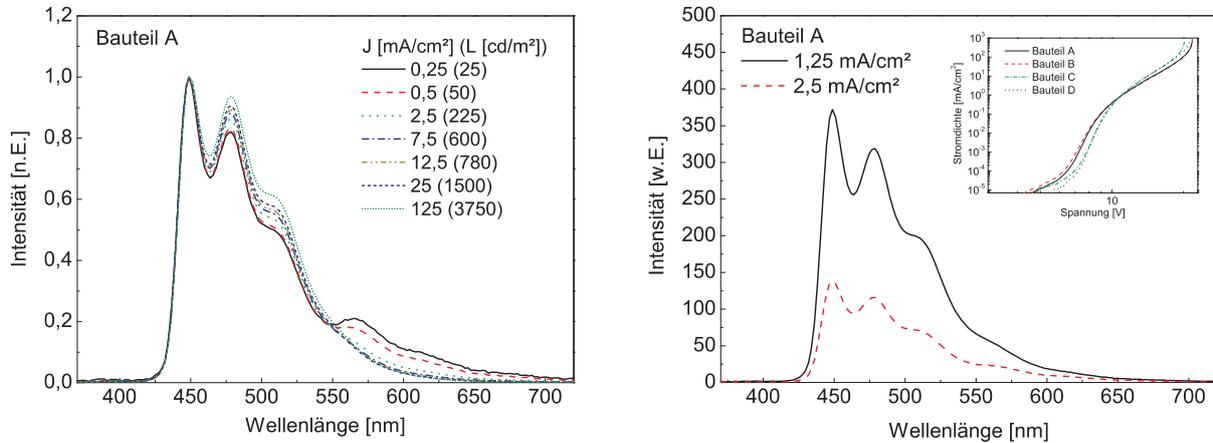


Bild 5.25: Links: Normierte Spektren von Bauteil A bei verschiedenen Strom- und Leuchtdichten J und L . Rechts: Vergleich zweier absoluter Spektren bei unterschiedlichen Stromdichten. Eingefügt sind die J/U -Kennlinien für alle vier Bauteile. Man erkennt, dass der Austausch von EB3 durch $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ keine Auswirkung auf den Stromtransport hat.

Die Betonung des längerwelligen blauen Anteils ist beim Vergleich der normierten Spektren von Struktur B nicht so stark ausgeprägt. Durch den $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ dotierten SiCz Film ver-

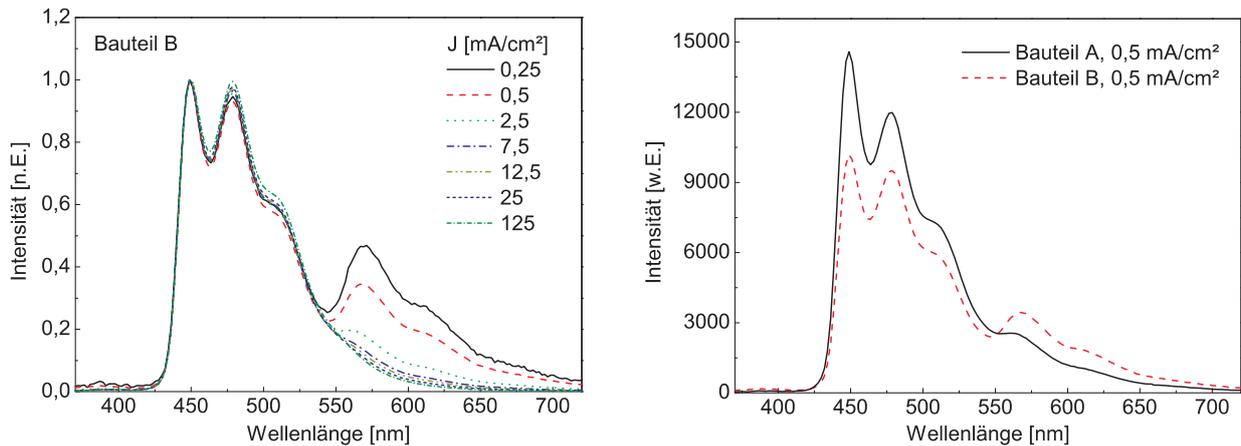


Bild 5.26: Links: Normierte Spektren von Bauteil B bei verschiedenen Stromdichten J . Rechts: Vergleich der absoluten Spektren zwischen Bauteil A und B.

ringert sich die EML und die blaue Emission kann ausschließlich in den 30 nm links davon

entstehen. Das bei niedrigen Stromdichten im Vergleich zu Struktur A stärker ausgebildete orange Spektrum ist auf den nun geringeren blauen Anteil zurückzuführen, was in Bild 5.26 (b) beim Vergleich der absoluten Spektren von Struktur A und B klar wird. Der in Struktur B emittierende orange Anteil zeigt wiederum, dass Löcher bis zur Grenzfläche des Lochblockers gelangen und entweder direkt vom HOMO-Niveau des $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ auf das moderate HOMO-Niveau von EO2 hüpfen und mit einem Elektron ein Exziton direkt auf dem Emitter bilden oder ein sich auf dem $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ bildendes Exziton durch einen Förster- oder Dexter-Transfer seine Energie an das EO2-Molekül abgibt.

Die für die Strukturen C und D aufgenommenen Spektren sind in Bild 5.27 dargestellt. Auffällig ist die hier, verglichen mit den ersten beiden Strukturen, noch stärkere Ausprä-

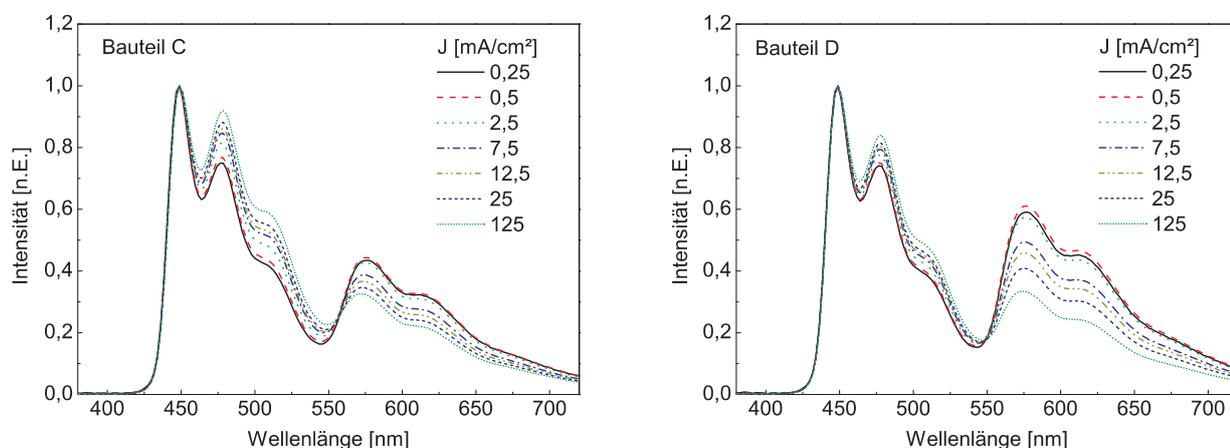


Bild 5.27: Normierte Darstellung der Spektren von Bauteil C (links) und Bauteil D (rechts) bei verschiedenen Stromdichten J .

gung des orangenen Anteils. Durch Substitution von EB3 durch $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ als Dotant in 10 nm der EML kann eine Exzitonendiffusion von EB3 Molekülen zum orangenen Emitter ausgeschlossen werden. Folglich muss der Elektronenstrom über die SiCz Moleküle direkt auf den orangenen Emitter gelangen. Mit zunehmender Stromdichte nimmt der blaue Anteil relativ zur orangenen Intensität zu, jedoch nicht so stark wie in den Bauteilen A und B. Dieser Effekt kann verschiedene Gründe haben. Zum einen können mit zunehmender Stromdichte und damit Spannung mehr Elektronen beim Durchqueren der EML auf das 0,25 eV höher gelegene LUMO-Niveau des blauen Emitters hüpfen, wodurch dieser vermehrt emittiert. Zum zweiten besitzt der Farbstoff EO2 eine extrem lange Abklingzeit von $70 \mu\text{s}$, was zu einem erhöhten Auftreten der oben besprochenen Annihilationsmechanismen führen kann².

²Die Messung der Exzitonendekayzeit wurde dankenswerter Weise von Dipl.-Ing. H. Gargouri durchgeführt.

Die Emission des Sondierungsemitters auf beiden Seiten der EML, selbst bei Exzitonen blockierenden Separationsschichten, lässt sich schließlich nur durch eine über die gesamte EML-Dicke verteilte Rekombinations- und Emissionszone erklären. Die oben beschriebene bathochrome Ausprägung des blauen Spektrums bei zunehmender Stromdichte und gleichzeitige relative Abnahme des orangen Anteils stellen zusätzliche Indizien für die Verschiebung des Emissionsschwerpunkts zur Anode dar³.

Zeitaufgelöste Streak-Kamera Messungen

Die oben gemachte Annahme, dass Elektronen direkt auf das in Ir(dpbc)₃ dotierte EO2 gelangen (Struktur C und D), soll im Folgenden mit Hilfe eines Streak-Kamera Experiments weiter untermauert werden. Das Messsystem besteht aus einem Polychromator (Chromex) und einer Kameraeinheit (Hamamatsu 4334). Mit ihm ist eine zeitlich und spektral aufgelöste Messung des EL-Spektrums der OLED möglich. Das System wurde bereits im Vorfeld für die Ermittlung der Exzitonenabklingzeit der Carbenfarbstoffe Ir(cn-pmbic)₃, EB3 und EO2 eingesetzt. Die Anregung erfolgt dabei mit einem kurzen elektrischen Puls. Ziel dieses Experiments ist es, direkt nach Anlegen des Pulses den zeitlichen Verlauf des blauen und orangen Spektrums aufzunehmen. Um ein Restleuchten des langlebigen orangen Emitters bei erneuter Anregung auszuschließen muss das Tastverhältnis zwischen zeitlicher Dauer der Anregung und Wiederholrate des Pulses entsprechend niedrig gewählt werden. Es beträgt in diesem Fall 2 %. Das von der OLED detektierte Licht wird über eine Polymerfaser direkt in das Streak-Kamerasystem geführt. Die Messdaten werden durch ein zweidimensionales Bild wiedergegeben, in dem die horizontale Achse der Wellenlänge und die vertikale Achse der Zeit entspricht. Die jeweilige Lichtintensität eines Bildpunkts ist farblich kodiert. Legt man einen 15 V hohen Spannungspuls an die Diode mit der Struktur C an so lässt sich in Bild 5.28 (links) das Einsetzen des orangen Anteils früher als das des blauen Anteils beobachten. Integriert man über das spektrale Fenster, bei dem der blaue bzw. orange Anteil emittiert und trägt die Intensität über die Zeit auf, so ergibt sich für den orangen Anteil nach dem Einsatz bei etwa 2 μs eine größere Steigung und eine entsprechend höhere Intensität. Eine ausschließliche Exzitonendiffusion von angeregten EB3 Molekülen, die entlang der EML gebildet werden, zum orangen Emitter kann daher ausgeschlossen werden. Die Anregung bei 20 V liefert im Wesentlichen das gleiche Resultat wie bei 15 V. Kurz nach dem Einsatz der Emission bei etwa 1,5 μs ist auch hier der orange Anteil doppelt so hoch wie der blaue Anteil. Ab 2,6 μs übernimmt die blaue Emission die Überhand und nähert sich sukzessive dem Verhältnis im DC-Fall (vgl. Bild 5.27) an. Denkbar ist hier, dass die Elektronen über das Transportniveau der Matrix den Emitter EO2 erreichen, diesen direkt anregen und mit

³Weitere von Dipl.-Ing. H. Gargouri vorgenommene Untersuchungen bestätigen diese Argumentation.

fortschreitender Zeit erst zunehmend Elektronen auf das energetisch höher gelegene LUMO von EB3 gelangen. Ebenso könnte der zeitlich verzögerte blaue Anteil auf einen langsameren Lochtransport in der EML zurückzuführen sein. Die Kernaussage dieses Experiments lautet jedoch, dass sich wegen der direkten Anregung des orangen Emitters Elektronen im reinen blauen Aufbau ohne Sondieremitter an der Grenzschicht Ir(dpbc)₃-EML akkumulieren. Damit kann auch Ir(dpbc)₃ für das Mitleuchten im EL-Spektrum beim Diodenaufbau des letzten Abschnitts verantwortlich gemacht werden. Eine zusätzliche Dotierung der dünnen angrenzenden Schicht mit EB3 sollte die Elektronenbelastung vom Ir(dpbc)₃ etwas senken und sich in einer verbesserten Lebensdauer und Effizienz niederschlagen.

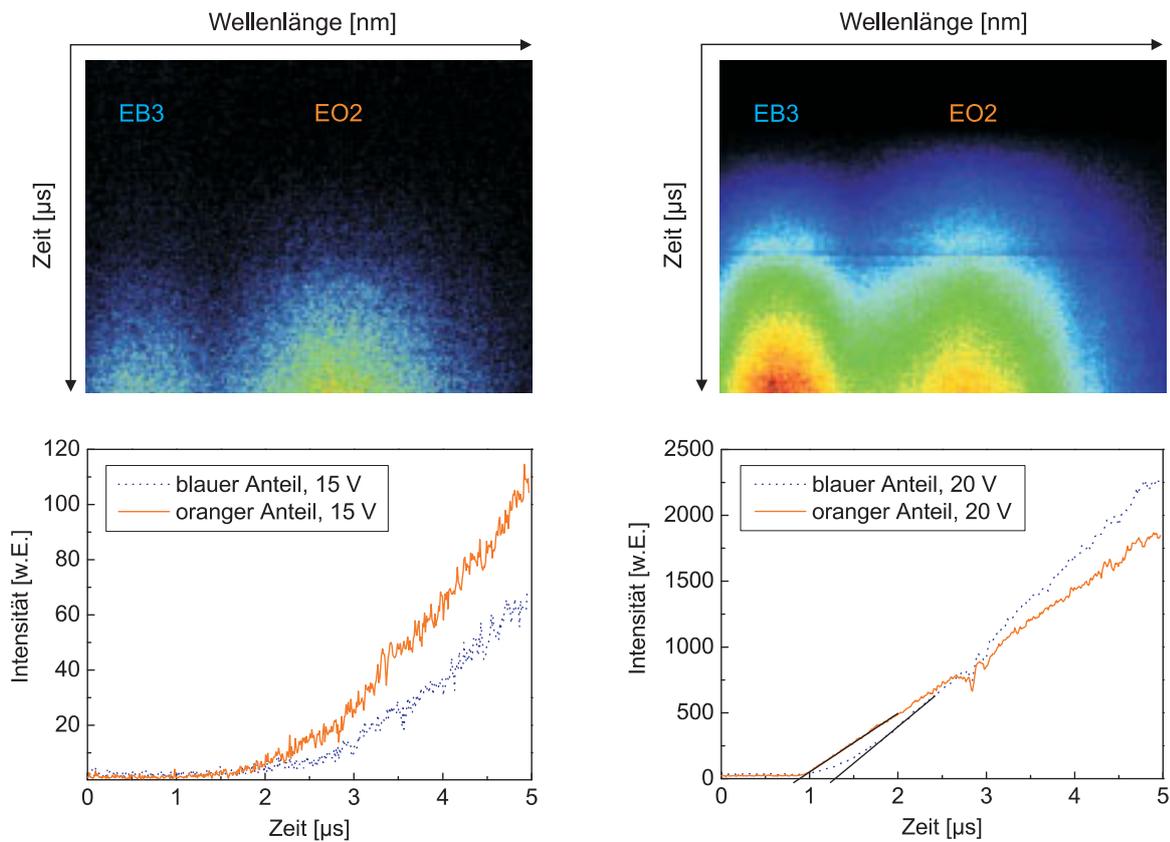


Bild 5.28: Streak-Messungen an Struktur C. Für die Aufnahme des linken Bildes wurde die Probe mit 15 V Spannungspulsen angeregt, während das rechte Bild bei Anregung mit 20 V Pulsen aufgenommen wurde. Die vertikale Achse ist 5 μs lang und die horizontale Achse läuft von 420 nm bis 700 nm.

In Bild 5.29 sind Lebensdauer, Spannungsanstieg und Leistungseffizienz noch einmal für den in Bild 5.21 skizzierten Aufbau aufgetragen. Hier fungieren die 20 nm Ir(dpbc)₃ ausschließlich als Pufferschicht und Elektronenblocker. Parallel dazu wurden im selben Prozessierungs-

lauf über die kombinatorische Methode statt 20 nm nur 10 nm reines $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ abgeschieden und darauf folgend 10 nm $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$, dotiert mit 8 % EB3. Die Quanten- und Leistungseffizienz stiegen im maximalen Wert im Falle der dotierten Blockerschicht um 0,7 % bzw. 0,7 lm/W, was mit der effizienteren Lichtumwandlung von EB3 im Vergleich zu $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ zu begründen ist. Die Lebensdauer ist nur kaum von 315 Minuten auf 345 Minuten gestiegen. Trotz des geringen Unterschieds kann ein Messfehler in dieser Größenordnung ausgeschlossen werden, da die Messung von zwei weiteren Dioden reproduzierbare Ergebnisse lieferte. Durch die Prozessierung beider Strukturen im selben Durchlauf können ebenso Unsicherheiten bezüglich der Konzentrationen und Schichtdicken ausgeschlossen werden. Abschließend

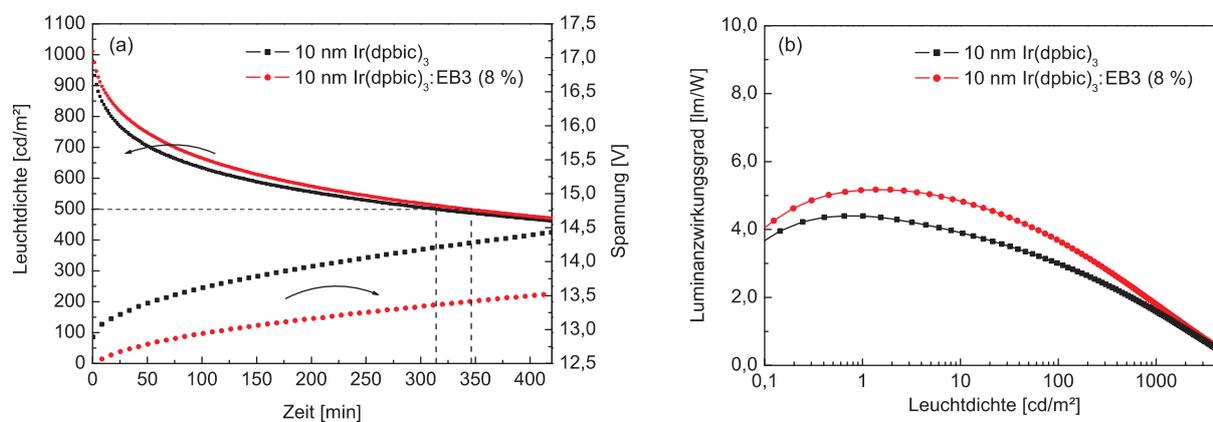


Bild 5.29: Lebensdauer, Spannungsanstieg (a) und Leistungseffizienz (b) für den in Bild 5.21 (a) skizzierten OLED-Aufbau (Quadrate). Die Kreise bezeichnen die Messwerte für die Dotierung der an die EML angrenzenden $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ -Schicht.

sei angemerkt, dass durch die Dotierung immer noch etwa 92 % der $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ Moleküle mit Elektronen belastet werden und die restlichen 8 % Emittiermoleküle ebenfalls bei Elektronenbelastung einen hohen Spannungsanstieg hervorrufen, was die nur geringe Verbesserung der Lebensdauer begründet. Für eine Erhöhung der Lebensdauer sollte somit entweder ein Elektronenblocker mit niedrigerer LUMO-Energie verwendet werden oder eine Löcher transportierende Matrix, die die Rekombinationszone weiter zur Kathode hin verschiebt. Da ein Material, das der ersten Anforderung genügt und gleichzeitig noch eine Stabilität gegenüber der Belastung mit Löchern aufweist, nur schwer zu realisieren ist [144], wurde der zweite Weg einer alternativen Matrix bestritten. Auf die Ergebnisse wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

5.5 SiCz-Derivate als alternative Matrixmaterialien

Da sich das Molekül SiCz sowohl durch seine hohe Bandlücke als auch durch seine thermische wie auch elektrochemische Stabilität gegenüber Löchern und Elektronen auszeichnet, wurde die Struktur als Ausgangspunkt für weitere Entwicklungen von Wirtssystemen herangezogen. Der Austausch der Carbazoleinheit durch einen Elektronen transportierenden Kern wurde in allen SiCz-Derivaten vorgenommen. In einem weiteren Schritt wurden ebenso die Triphenylsilylgruppen durch jeweils ein (MA17) bzw. zwei (MA16) Löcher transportierende Einheiten substituiert. Aufgrund der Tatsache, dass das Molekül MA16 nun zwei dieser Einheiten besitzt, müsste die Lochbeweglichkeit noch weiter ansteigen.

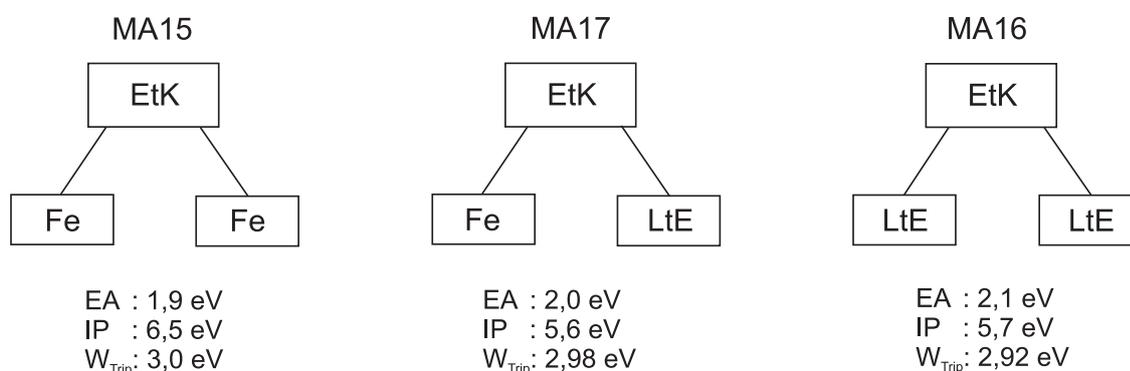


Bild 5.30: Aufbau der im Folgenden untersuchten SiCz-Derivate mit ihren einzelnen funktionellen Gruppen EtK (Elektronen transportierender Kern), LtE (Löcher transportierende Einheit) und Fe (Fülleinheit) sowie den Transportbandniveaus und Triplettenergien W_{Trip} .

Darüber hinaus besitzen MA17 und MA16 ein moderateres HOMO-Niveau von 5,6 eV bzw. 5,7 eV verglichen mit dem von MA15 (6,5 eV). Durch die Erhöhung der Konjugation zwischen den einzelnen π -Systemen sinkt die Bandlücke der letzten beiden Substanzen etwas, sie sollte laut den Berechnungen vom Projektpartner jedoch noch ausreichend für den eingesetzten Emitter EB3 mit einer Triplettenergie von 2,74 eV sein.

5.5.1 Beweglichkeiten

Um die oben gemachten Annahmen bezüglich der Ladungstransporteigenschaften zu verifizieren wurde für alle Strukturen versucht ihre Beweglichkeiten zu bestimmen. Für MA15 war keine Bestimmung der Lochbeweglichkeit mit der Admittanzspektroskopiemethode möglich,

da sich analog wie bei SiCz keine Änderung der Kapazität aufnehmen ließ. Bedenkt man das relativ zum SiCz um weitere 0,6 eV nach unten verschobene HOMO-Niveau von MA15 so ist auch hier bei einer Dotierung mit EB3 im Diodenaufbau von einem Lochtransport über den energetisch günstiger liegenden und eine höhere Lochbeweglichkeit besitzenden Emitterfarbstoff auszugehen. Die Messung der Lochmobilitäten von MA17 und MA16 erwies sich als diffizil. Für beide Materialien zeigte sich beim Aufnehmen der Kapazität ein stark kapazitiver Anteil bis hin zu mittleren Frequenzen, wie am Beispiel der 239 nm dicken MA16 Schicht in Bild 5.31 (links) abzulesen ist. Dieser Anteil ist auf Fallenzustände zurückzuführen.

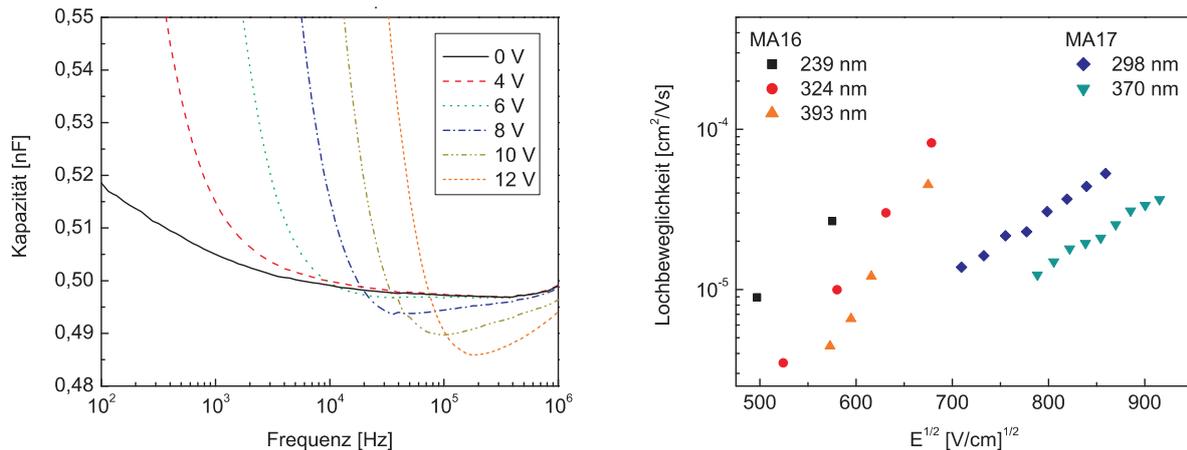


Bild 5.31: Links: Frequenzabhängige Kapazitätsänderung eines Stapels, bestehend aus ITO - 10 nm MoO₃ - 239 nm MA16 - 10 nm MoO₃ - Al. Rechts: Dickenabhängige Lochmobilitäten der SiCz-Derivate MA16 und MA17.

ren, die entweder durch ihre große Anzahl oder durch ihre kurzen Relaxationszeiten bereits für die 4 V-Kurve eine vollständige Maskierung des induktiven Anteils zur Folge haben. Alternativ kann eine Maskierung durch einen dispersiven Transport hervorgerufen werden. Im Falle eines dispersiven Materials sollte sich die aufgenommene Beweglichkeit dickenabhängig verhalten. Rechnet man die im hohen Frequenzbereich aufgenommenen Frequenzen f_{max} in Beweglichkeiten um und trägt sie über $E^{1/2}$ auf, so kann durchaus eine Dickenabhängigkeit für beide Materialien beobachtet werden. Das Ladungspaket wird beim Durchlaufen der Schicht mit zunehmender Dicke stärker aufgeweitet und die mittlere Transitzeit, die sich invers proportional zur gemessenen Beweglichkeit verhält, nimmt zu. In diesem Fall kann bei der Beweglichkeit nicht mehr von einer intrinsischen Materialeigenschaft gesprochen werden und μ_p kann für eine 40 nm dünne Schicht, wie sie in einer OLED vorkommt, nur noch näherungsweise abgeschätzt werden. Qualitativ ist die Lochbeweglichkeit bei OLED typischen Feldstärken von MA16 höher als die von MA17. Beide Materialien besitzen wiederum eine deutlich höhere Lochbeweglichkeit verglichen mit der von SiCz oder MA15.

Zur Abschätzung des Elektronenstransports wurden electron-only Aufbauten (siehe Bild 5.11) mit den jeweiligen SiCz-Derivaten hergestellt und ihre Kennlinien verglichen. Eine unterschiedliche Auswirkung der Injektionsniveaus der verglichenen Verbindungen auf die Stromdichten sollte hier ausgeschlossen werden können, da die LUMO-Niveaus der untersuchten Materialien alle höhere Werte aufweisen als das LUMO-Niveau von BCP. In Bild 5.32 (a) wird ersichtlich, dass die Kennlinie von MA16 nahezu identisch mit der von MA15 ver-

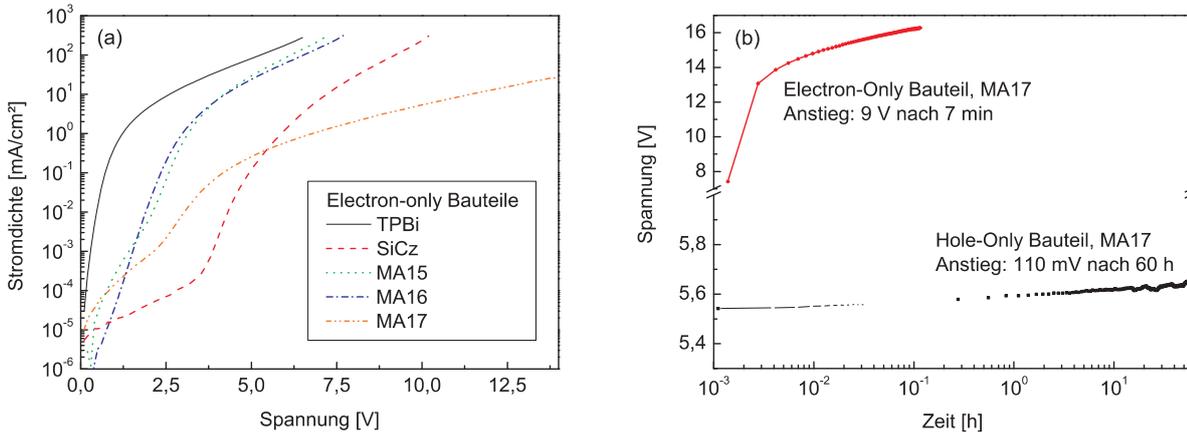


Bild 5.32: (a) Kennlinienfeld verschiedener Elektronen transportierender Materialien, jeweils integriert in ein electron-only Bauteil gemäß Bild 5.11. (b) Spannungsanstieg von MA17 bei Belastung mit Löchern bzw. Elektronen.

läuft, für welches in Kapitel 4 bereits eine Mindestelektronenbeweglichkeit von $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei $0,5 \text{ MV/cm}$ abgeschätzt wurde. Die Stromdichte von SiCz liegt bei 5 V um den Faktor 250 niedriger, was ursächlich mit dem Austausch der Carbazolgruppe in SiCz durch die Elektronen transportierende Kerneinheit verknüpft ist.

5.5.2 Stabilität gegenüber Ladungsträgern

Um die Stabilität gegenüber Elektronen und Löchern zu beurteilen ist jedes der drei potentiellen Wirtsmaterialien ebenso in einen hole- und electron-only Aufbau gemäß Bild 5.10 und 5.11 integriert worden. Während die Spannung von MA17 bei einer konstanten Strombelastung von $J = 15 \text{ mA/cm}^2$ lediglich um 110 mV nach 60 Stunden anstieg, konnte für das electron-only Bauteil bei derselben Strombelastung ein rapider Anstieg bereits in den ersten Sekunden und Minuten um mehr als das Doppelte des ursprünglichen Startwerts verzeichnet werden. Bei diesem Material ist von einer fundamentalen Instabilität gegenüber Elektronen auszugehen, die sich möglicherweise schon beim Aufnehmen der J/U -Kennlinie auswirkt, was

die Abweichung von den Kennlinien der MA15- und MA16-Bauteile in Bild 5.32 (a), die auch mit dem Elektronen transportierenden Kern versehen sind, erklären würde. Der Grund für den starken Spannungsanstieg ist ohne weitere Experimente nicht zu verstehen. Die Analyse der Zersetzungsprodukte böte hierzu einen viel versprechenden Ansatzpunkt.

Betrachtet man den Spannungsanstieg des Moleküls MA16, so kann man bei einer Belastung mit Löchern von einem absolut stabilen Bauteil ausgehen. Der Elektronenstrom verursacht jedoch einen zehnfachen Anstieg der Spannung um 500 mV nach 260 Stunden. Einer Belastung gegenüber Elektronen verhält sich das Material damit nur noch mäßig stabil. Der Graph in Bild 5.33 (b) gibt schließlich den Spannungsanstieg des electron-only Bauteils mit MA15 wieder. Dieser ist mit 288 mV nach 260 Stunden geringer als der der Referenzmatrix SiCz (370 mV nach 135 Stunden) und MA15 könnte sich damit durchaus als stabilerer Ersatz von SiCz im Diodenaufbau herausstellen. Eine Injektion von Löchern und die Messung des Spannungsanstiegs der undotierten Matrix war nicht möglich aufgrund der sehr hohen Spannungen, die einen stabilen Betrieb verhinderten. Inwiefern sich die ermittelten Beweglichkeiten und Stabilitäten der jeweiligen Materialien im OLED-Betrieb auswirken soll im nächsten Abschnitt untersucht werden.

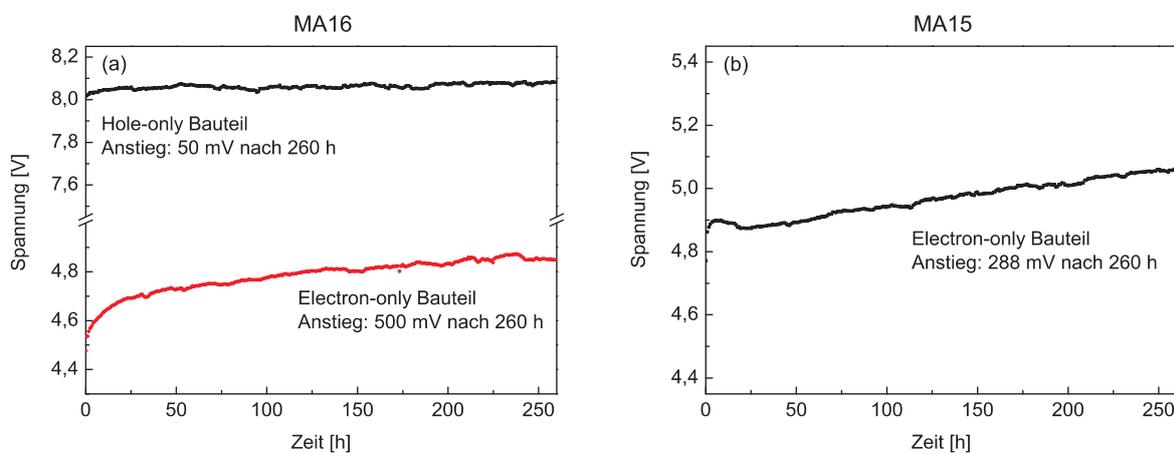


Bild 5.33: Spannungsanstieg bei Belastung von (a) MA16 mit Löchern und Elektronen und (b) MA15 mit Elektronen.

5.5.3 Bauteilleistung

In den weiteren Aufbauten wird SiCz in seiner Funktion als Lochblocker durch das gegenüber Elektronen stabilere und bezüglich des HOMO-Niveaus tiefer liegende MA15 substituiert.

Der für den Vergleich der einzelnen Matrixmaterialien verwendete Aufbau besteht damit aus 120 nm $\text{Ir}(\text{dpbic})_3:\text{WO}_3$ (10 %) - 10 nm $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ - 10 nm $\text{Ir}(\text{dpbic})_3:\text{EB3}$ (8 %) - 40 nm EML - 10 nm MA15 - 40 nm TPBi - LiF, Al. Betrachtet man in Bild 5.34 (rechts) die Lebensdauern, so wird die niedrigste Halbwertszeit bei der Verwendung von MA17 gemessen. Davon

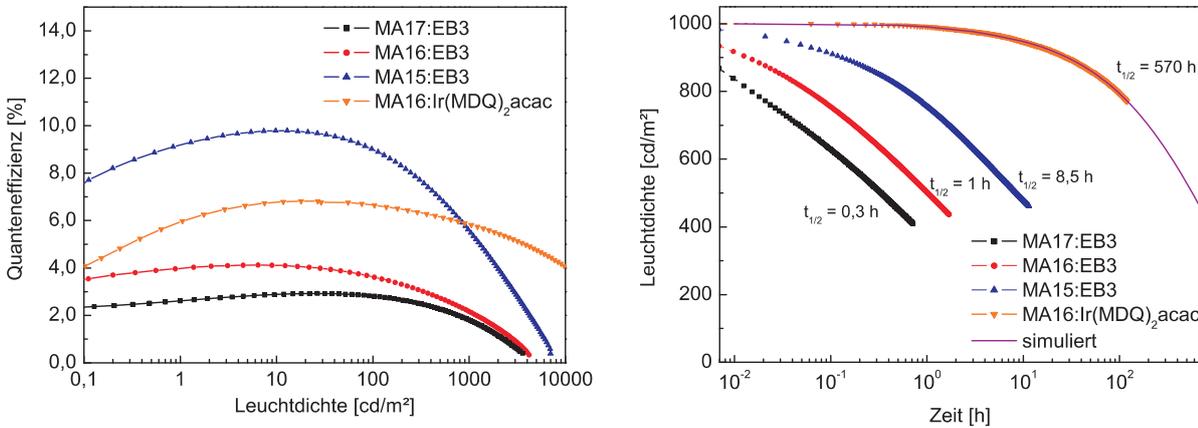


Bild 5.34: Externe Quanteneffizienzen (links) und Lebensdauern (rechts), gemessen am Referenz Aufbau bei Variation der EML. Die Dotierung lag für alle Kombinationen bei 8 %.

war nach Messung des eklatanten Spannungsanstiegs des electron-only Bauteils auszugehen. Entgegen der ursprünglichen Erwartung führte der Aufbau mit der Löcher transportierenden Matrix MA16 ebenso zu einer Lebensdauer von lediglich einer Stunde bei 1000 cd/m^2 , was deutlich unterhalb der bisher besten Lebensdauer von etwa 5,5 Stunden bei Verwendung von SiCz als Matrix liegt. Als mögliche Ursache dafür kann die geringere Elektronenstabilität genannt werden. Es soll an dieser Stelle jedoch betont werden, dass in einer OLED die Matrix und der Emitterfarbstoff nicht nur der Belastung von Ladungsträgern ausgesetzt sind, sondern auch dem angeregten exzitonischen Zustand. Die Reaktion der in dieser Arbeit untersuchten Matrixmaterialien in Kombination mit EB3 auf den alleinigen exzitonischen Zustand oder eine kombinierte Belastung dessen mit Ladungsträgern ist bisher noch nicht untersucht worden. Hierbei sei auf [167] verwiesen. In Bild 5.34 (links) ist zudem eine relativ niedrige externe Quanteneffizienz abzulesen. Ein höherer Lochtransport sollte die Breite der Rekombinationszone einschränken und sie gleichzeitig in der Nähe des Lochblockers konzentrieren. Somit sollten zwar keine Elektronen mehr auf den Lochtransporter $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ gelangen, jedoch sind aufgrund der hohen Abklingzeit des blauen Emitters vermehrt Effizienzeinbußen durch Triplett-Polaron- bzw. Triplett-Triplett-Löschung denkbar [173]. Das würde hingegen noch nicht die geringe Quanteneffizienz bei niedrigen Stromdichten erklären. PL-Experimente des Projektpartners haben ergeben, dass die PL-Quanteneffizienz für die

Kombination MA16:EB3 niedriger ausfällt als für die bisher verwendeten Systeme, was einen endothermen Energietransfer wahrscheinlich macht [174]. Tauscht man den Emitter durch den phosphoreszenten roten Farbstoff Ir(MDQ)₂(acac), PL-Quanteneffizienz in Lösung 48 % [175]) aus, so resultiert aus diesem Gast-Wirtssystem eine um etwa 60 % höhere Quanteneffizienz. Dieser Befund stellt ein weiteres Indiz für die zu kleine Bandlücke der Matrix für tiefblaue Farbstoffe dar. Die beste Lebensdauer und zugleich Effizienz bei Verwendung von EB3 lässt sich mit der Matrix MA15 erzielen. Sie liegt um etwa drei Stunden über der Lebensdauer des Referenzbauteils mit SiCz als Matrix. Auch hier erwies sich eine Dotierkonzentration von 8 % in Bezug auf hohe Effizienzen und Lebensdauern als optimal. Sie ergibt sich aus den beiden Forderungen möglichst gut einen Strom zu tragen (hohe Konzentration) und gleichzeitig das gegenseitige Löschen der Triplettexzitonen [3] möglichst gering zu halten (niedrige Konzentration). Während die im Vergleich zu SiCz höhere Effizienz durch den besseren Elektronentransport begründet werden kann, ist die erhöhte Lebensdauer möglicherweise durch den geringeren Spannungsanstieg des Electron-only Bauteils zu erklären. Gleichzeitig ist es jedoch auch möglich, dass MA15 sich weniger anfällig gegenüber dem angeregten exzitonischen Zustand oder einer Kombination aus diesem mit Ladungsträgern verhält.

Mit dem Gesetz

$$L = L_0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \quad (5.5)$$

ließ sich die Lebensdauer für das Bauteil mit der EML MA16:Ir(MDQ)₂(acac) extrapolieren, wobei τ und β als Fitparameter bezeichnet werden [158]. Die extrapolierte Lebensdauer von 570 Stunden bei 1000 cd/m² zeigt, dass die Peripheriematerialien für den blauen Diodenaufbau relativ stabil sind, insofern sie ausschließlich mit der für sie vorgesehenen Ladungsträgersorte belastet werden. Im folgenden Experiment wird der Löcher transportierende Teil des Diodenaufbaus nur mit Löchern und der Elektronen transportierende Teil nur mit Elektronen belastet. Dabei soll geprüft werden, ob die kombinierte Schichtfolge stabil ist und Ladungsträgerakkumulationen oder eine mögliche Materialdiffusion an den Grenzflächen berücksichtigen. Nach einem anfänglichen Spannungsabfall des hole-only Bauteils steigt die Spannung innerhalb von 180 Stunden nur um 0,2 V. Die Spannung des electron-only Bauteils nimmt in den ersten 10 Stunden um etwa 0,1 V zu und fällt daraufhin leicht ab. Die Differenz zwischen Anfangs- und Endwert nach 180 Stunden ist mit 0,25 V ebenfalls sehr niedrig. Die Abnahme des n-dotierten Bauteils mit der Zeit kann durch die Diffusion der Cäsiumatome in die angrenzende BCP-Schicht erklärt werden, wie sie bereits in Kapitel 4

am Beispiel von TPBi beobachtet wurde. Die anfänglich geringe Zunahme der Spannung ist in dem Ausmaß bereits beim electron-only Bauteil mit MA15 aufgetreten. Diese Beobachtung bestätigt daher die vorher gemachte Annahme, dass der Elektronentransport in der EML vorwiegend über die Matrix verläuft. Vergleicht man die Spannungsanstiege der Bauteile in Bild 5.35 (a) mit dem Spannungsanstieg der zusammengefügte Schichten zu einer OLED (Bild 5.35 (b)) mit dem Aufbau 120 nm Ir(dpbc)₃:WO₃ (10 %) - 10 nm Ir(dpbc)₃ - 10 nm Ir(dpbc)₃:EB3 (8 %) - 40 nm MA15:EB3 (8 %) - 10 nm MA15 - 40 nm TPBi - LiF-Al, so liegt letzterer mit 0,6 V nach 14 Stunden deutlich über dem summierten Anstieg der p- und n-Bauteile. Hierbei sei bemerkt, dass der Gesamtstrom in der OLED mit 12 mA/cm² sogar unterhalb der Stromdichte der einzelnen p- und n-Bauteile in Bild 5.35 (a) liegt (jeweils 15 mA/cm²). An dieser Stelle muss bedacht werden, dass für die Generation von Licht der Emitter im Diodenaufbau mit Löchern *und* Elektronen belastet werden muss, woraufhin sich anschließend ein Exziton auf diesem bildet, welches daraufhin strahlend zerfällt. Der extreme Spannungsanstieg, der beim electron-only Bauteil mit EB3 beobachtet werden konnte, kann demnach für die Spannungserhöhung im OLED-Betrieb verantwortlich gemacht werden. Parallel kann auch durch die oben angesprochene kombinierte Belastung mit Ladungsträgern und dem angeregten exzitonischen Zustand eine Spannungserhöhung und damit ein Abfall der Leuchtdichte erfolgen.

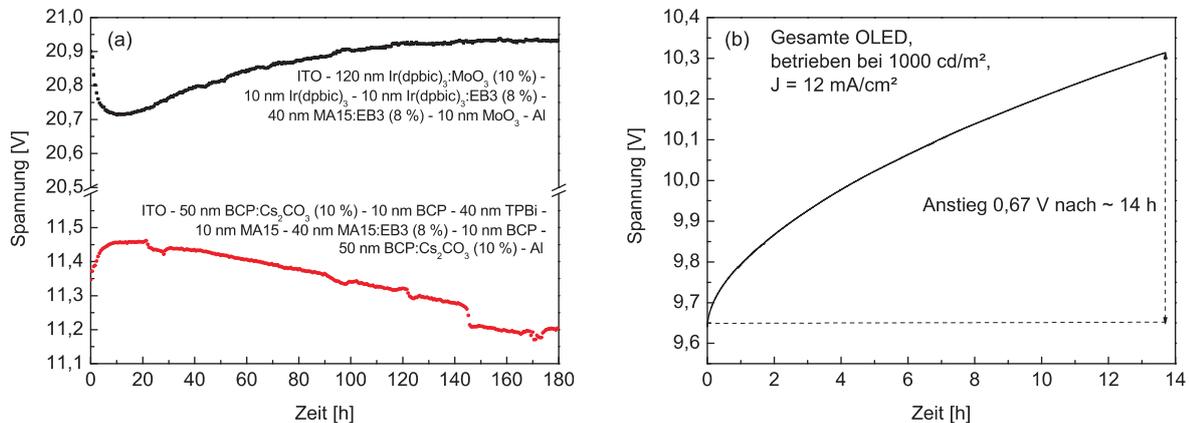


Bild 5.35: Messung des Spannungsanstiegs der separaten Löcher- und Elektronenseite (a) sowie Zusammensetzung beider Schichten zu einer OLED (b). Die Stromdichte für Fall (a) betrug bei jedem Bauteil 15 mA/cm².

5.6 Lokalisierung der Emissionszone bei Verwendung von MA15

Es soll nun anhand des aktuellen Referenzaufbaus, mit dem die beste Effizienz und Lebensdauer erzielt worden ist, ein Verständnis für die Ladungsträgerverhältnisse im Bauteil und die räumliche Verteilung der Emissionszone gewonnen werden. Ein Vergleich der im Referenzaufbau involvierten Materialien bezüglich ihrer Beweglichkeit lässt bereits eine erste Vermutung zu. Während die Lochbeweglichkeit von $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ mit der Elektronenbeweglichkeit der ETL TPBi vergleichbar ist (vgl. Tabelle 4.2), fällt μ_p für die EML MA15:EB3 (8 %) um 1 - 2 Zehnerpotenzen niedriger aus als die nach unten abgeschätzte Elektronenbeweglichkeit von MA15, was für ein Elektronen dominiertes Bauteil sprechen würde. Um die Sprünge der Energieniveaus im OLED-Aufbau miteinzubeziehen ist dieser in Bild 5.36 (links) in zwei Teile separiert worden.

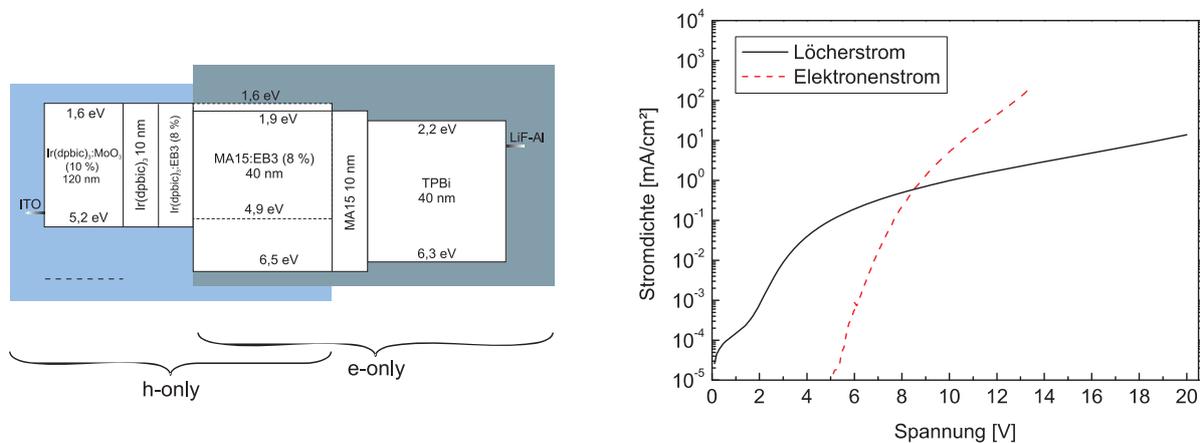


Bild 5.36: Links: Separation des Referenzaufbaus in Loch- und Elektronen transportierenden Teil. Rechts: Vergleich der Loch- und Elektronenströme.

Der für den Lochtransport verantwortliche Teil endet nach der 40 nm dünnen Emissionszone und wurde mit 10 nm MoO₃ und einer 100 nm dünnen Schicht Aluminium abgeschlossen, um eine Injektion von Elektronen zu unterbinden. Analog dazu wurden in einem zweiten Bauteil ausschließlich die Elektronen transportierenden Schichten TPBi, MA15 und MA15:EB3 (8 %) abgeschieden. Wegen der geringen Energiedifferenz zwischen der ITO-Anode und dem angrenzenden Emitterfarbstoff EB3 in der EML wurden 10 nm der direkt an das ITO angrenzenden EML undotiert belassen. Wie wir im vorangegangenen Abschnitt gesehen haben, wird der Elektronentransport ohnehin vorwiegend von dem Wirtsmaterial MA15 getragen, weswegen diese Modifikation keine bzw. nur marginale Änderungen auf die Stromdichte nach sich ziehen sollte. Trägt man beide Ströme über die Spannung auf, so dominiert bei niedrigen Spannungen noch der Löcherstrom, dessen Steigung hingegen bei etwa 4 V bis zu Spannungen

von 20 V stark abnimmt. Dieser geringe Anstieg ist konform mit einer kaum feldabhängigen Beweglichkeit der EML, wie sie bereits für SiCz:EB3 (8 %) nachgewiesen werden konnte. Es ist daher davon auszugehen, dass für MA15:EB3 (8 %) eine ebenso schwache Feldabhängigkeit vorliegt und der Lochtransport vorwiegend über den Emitter getragen wird. Der Elektronenstrom setzt erst bei einer Spannung von etwa 5 V ein, wegen seiner hohen Steigung übertrifft er den Löcherstrom dagegen schon bei 8,4 V. Bei niedrigen Spannungen sind demnach auf der rechten Seite an der Grenze zum Lochblocker mehr Löcher als Elektronen anzutreffen, während sich mit zunehmender Spannung auf der linken Seite an der Grenze zum Ir(dpbic)₃ mehr Elektronen als Löcher akkumulieren. Im Hinblick auf die Position der Rekombinationszone kommt hinzu, dass das Elektronentransportniveau der Matrix unterhalb des LUMO-Niveaus vom Emitter liegt, so dass sich für eine Rekombination nicht nur die Löcher und Elektronen treffen müssen, sondern auch die Elektronen ihren Sprung auf den Emitter vollziehen müssen.

Um mehr Klarheit bezüglich des Verlaufs der Rekombinations- und Emissionszone zu erlangen wurde in einem zweiten Experiment der Referenzaufbau (Bild 5.36, links) dahingehend modifiziert, dass für die ersten 20 nm der EML EB3 durch 8 % Ir(dpbic)₃ substituiert wurde (Bauteil 1). Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, wird durch den Austausch keine maßgebliche Änderung der Ladungsträgerverhältnisse in der OLED hervorgerufen. Das zweite Bauteil wurde im selben Prozessdurchlauf hergestellt, bei ihm wurde dagegen die zweite Hälfte der EML, die 20 nm der sich am nächsten zum Lochblocker befindlichen EML, mit 8 % Ir(dpbic)₃ statt mit EB3 dotiert (Bauteil 2). Bei beiden Bauteilen fehlt außerdem die Dotierung der 10 nm Ir(dpbic)₃ Schicht, um die Emission eindeutig einer Seite zuordnen zu können. Ein Vergleich der EL-Spektren beider OLEDs bei geringen Leuchtdichten ist Bild 5.37 zu entnehmen.

Bereits kurz nach dem Einsatz der Leuchtdichte fällt der Emissionsanteil in Bauteil 1 um den Faktor 3 höher aus als in Bauteil 2. Im Einklang mit dem dominierenden Elektronenstrom bei zunehmenden Spannungen bildet sich die Rekombinationszone demnach größtenteils auf der linken Seite der EML in der Nähe des Lochtransporters Ir(dpbic)₃. Aufgrund der Tatsache, dass in *beiden* Diodenaufbauten EB3 emittiert, kann eine diskrete Emissionszone ausgeschlossen werden. Ob diese durch die Diffusion von Exzitonen innerhalb der EML aufgeweitet wird oder aus einer ebenfalls nicht diskreten Rekombinationszonenverteilung resultiert ist nicht eindeutig zu klären. Der hier vorliegende Aufbau ist hingegen sehr ähnlich zu dem in Abschnitt 5.4 vorgestellten Aufbau, bei dem eine nicht diskrete Rekombinationszone beobachtet werden konnte, die damit auch hier wahrscheinlich ist. Dasselbe Experiment wurde für den Referenzaufbau aus Abschnitt 5.4 durchgeführt. Hierbei fiel der Emissionsanteil

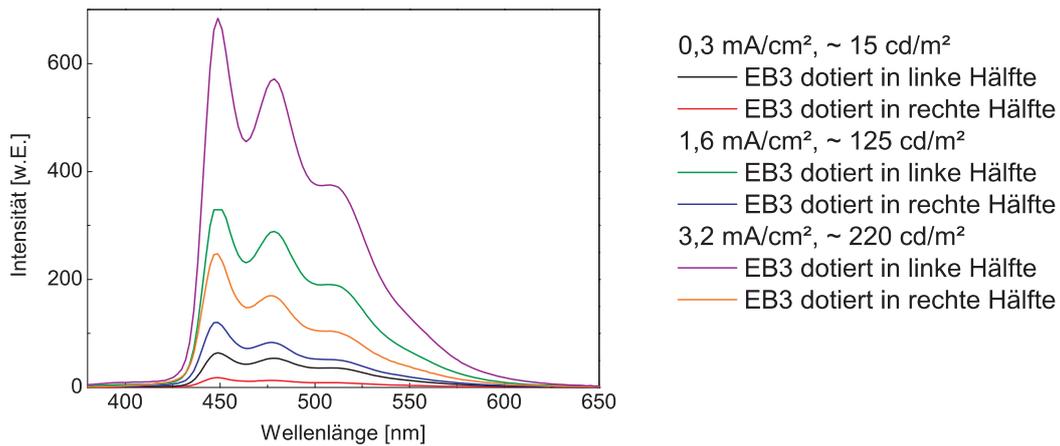


Bild 5.37: Vergleich der blauen Emissionsanteile zwischen links- und rechtsseitig mit EB3 dotierte EML für verschiedene Stromdichten. Die jeweils andere Hälfte der EML wurde mit $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ dotiert.

bei niedrigen Leuchtdichten ($\sim 50 \text{ cd/m}^2$) auf beiden Seiten noch etwa gleich hoch aus. Mit zunehmender Stromdichte ergab sich allerdings auch hier eine relative Zunahme zugunsten der linksseitig mit EB3 dotierten Hälfte. Der sich bereits bei niedrigen Leuchtdichten für den Referenzaufbau mit MA15 herausbildende Schwerpunkt auf der linken Seite der EML ist auf die im Verhältnis zu SiCz höhere Elektronenbeweglichkeit von MA15 zurückzuführen.

In dem aktuell besten Aufbau befinden sich somit noch mehr Elektronen an der Grenzschicht $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ - EML als im vorherigen Fall, wo SiCz als Matrix- und Lochblockermaterial funktionierte. Damit fällt auch die Ladungsträgerbalance ungleicher aus, und die Gefahr steigt, dass $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ vermehrt mit Elektronen belastet wird. Im kommenden Abschnitt wird ein geeigneter Aufbau vorgestellt, mit dem diese Gefahr umgangen werden kann.

5.7 Verbreiterung der Emissionszone und „Mixed Host“ Konzept

Wie sich bereits in früheren Untersuchungen zeigte, konnte durch eine dünne Emissionszone zwar eine hohe Leistungseffizienz erzielt werden, die Lebensdauer stieg hingegen mit zunehmender EML an. Verschiedene Faktoren können für dieses gegensätzliche Verhalten verantwortlich gemacht werden. Zum einen akkumulieren sich um so mehr Elektronen an der Grenzschicht $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ - EML, je dünner die EML gewählt wird, insbesondere aufgrund der im Vergleich zur Lochbeweglichkeit relativ hohen Elektronenbeweglichkeit der EML. Damit geht eine Schädigung von $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ Molekülen einher, die im Folgenden als Ladungsträgerfallen wirken können und den Lochtransport in der Zuleitungsschicht verringern bzw.

als Löschzentren für Exzitonen agieren. Zum zweiten kann die Entstehung von Degradationsprodukten durch die Kombination aus dem angeregten exzitonischen Zustand und einem Ladungsträger (Exziton-Polaron-Löschung) durch eine Reduzierung der Polaronen- und Exzitonendichten im Bauteil minimiert werden [15]. Von einer hohen Exzitonendichte ist in diesem System wegen der langen Abklingzeit des Emitterfarbstoffs auszugehen. Ihre Reduzierung ist durch eine verbreiterte Rekombinationszone denkbar. Der Referenzaufbau wurde aus Bild 5.36 (links) übernommen, wobei über die kombinatorische Methode die EML von 30 nm bis 80 nm in 10 nm Schritten erhöht wurde. Bild 5.38 (b) ist zu entnehmen, dass die Lebensdauer durchaus innerhalb der untersuchten Spanne linear von 7,3 Stunden (30 nm) auf 13,5 Stunden (70 nm) ansteigt, gemessen bei einer Startleuchtdichte von 1000 cd/m^2 . Gleichzeitig sinkt jedoch auch der Luminanzwirkungsgrad linear. Seine Abnahme ist zudem stärker als die Zunahme der Lebensdauer, so dass eine Erhöhung der Schichtdicke von 30 auf 80 nm einer Fünftelung der Leistungseffizienz entspricht. Effizienzen $\leq 2 \text{ lm/W}$ bei 1000 cd/m^2 sind hingegen mit fluoreszenten Emitterfarbstoffen bereits erzielt worden [176–178].

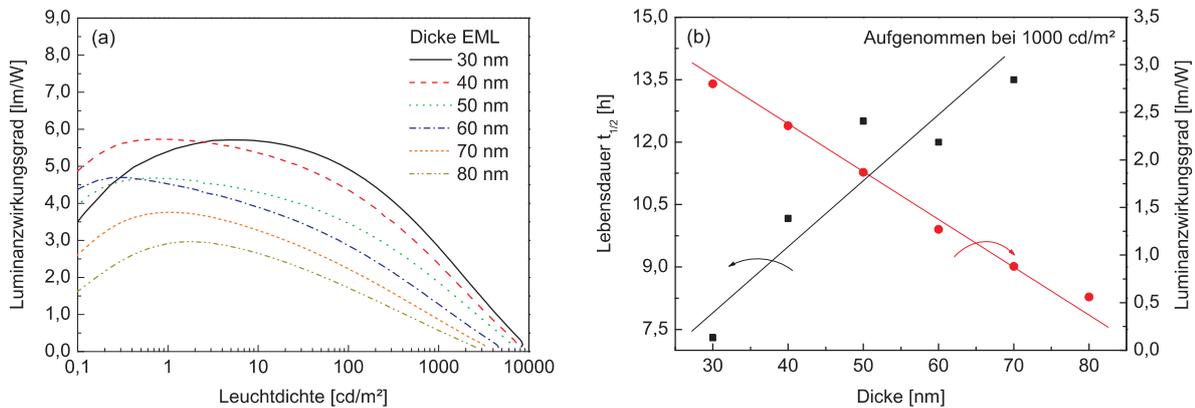


Bild 5.38: (a) Leuchtdichte abhängiger Luminanzwirkungsgrad bei Variation der Emissionszonendicke. (b) Vergleich zwischen Lebensdauer und Luminanzwirkungsgrad für verschiedene EML Dicken (Single Host System).

Eine weitere Möglichkeit den Schwerpunkt der Rekombinationszone von der Grenze $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ - EML weg zu verschieben und gleichzeitig die Effizienz zu steigern besteht in der Kodotierung des vorhandenen Elektronen transportierenden Wirtsmaterials MA15 mit einem Löcher transportierenden Wirt und dem Emitterfarbstoff (engl. Mixed Host) [179–182]. Auf diese Weise ist darüber hinaus eine effizientere Aufweitung der Rekombinationszone möglich. Trotz seiner Instabilität gegenüber Elektronen ist $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ das einzige zur Verfügung stehende Löcher transportierende Material, das sowohl eine ausreichende Bandlücke aufweist als auch gegenüber Löchern stabil ist. Die Erhöhung der Leistungseffizienz für ein Dotierungsverhältnis $\text{Ir}(\text{dpbic})_3:\text{MA15}:\text{EB3}$ (46/46/8 %) ist in Bild 5.39 (a) wiedergegeben. Der Abfall der

Effizienz mit zunehmender Strom- und Leuchtdichte fällt infolge der besseren Ladungsträgerbalance niedriger aus als im vorherigen Aufbau mit nur einem Wirtsmaterial. Außerdem ist die Effizienz angestiegen und hat sich bei Dioden mit hohen EML Dicken sogar vervierfacht. Obwohl die EML teilweise aus $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ besteht, wurde dennoch keine geringere Lebensdauer aufgenommen, was auf die bessere Aufweitung der Rekombinationszone zurückzuführen ist.

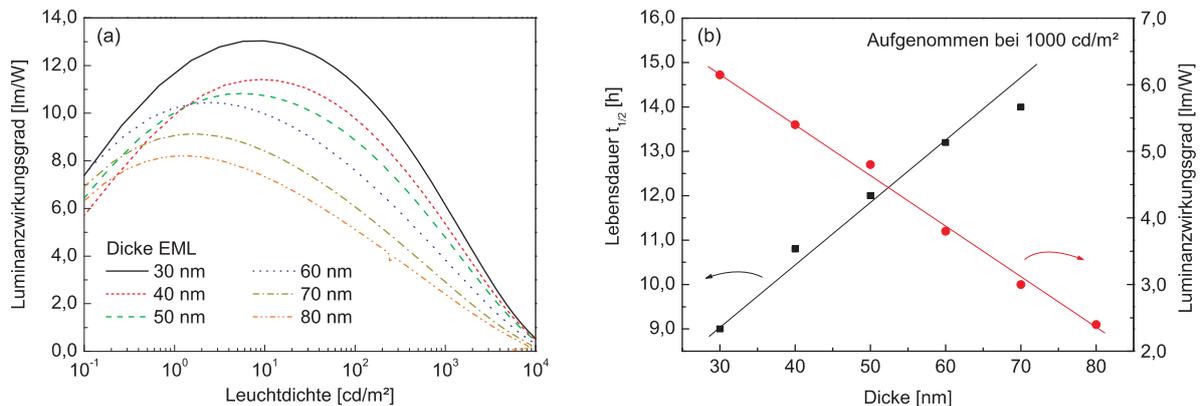


Bild 5.39: (a) Leuchtdichte abhängiger Luminanzwirkungsgrad bei Variation der Emissionszonendicke. (b) Vergleich zwischen Lebensdauer und Luminanzwirkungsgrad für verschiedene EML Dicken (Mixed Host System).

Beide oben vorgestellten Konzepte haben gemeinsam, dass sich eine höhere Lebensdauer auf Kosten der Effizienz und umgekehrt erkaufte wird und daher immer nur ein Kompromiss angestrebt werden kann. Für eine 70 nm dicke EML hat sich der beste Aufbau für ein Dotterverhältnis $\text{Ir}(\text{dpbic})_3:\text{MA15}:\text{EB3}$ (36/52/12 %) und dem Wegfall der 10 nm dotierten

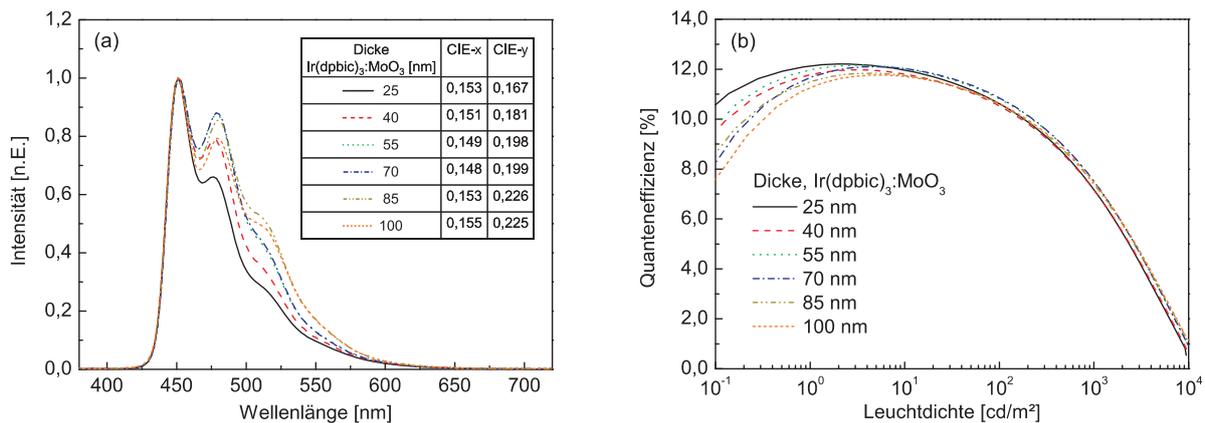


Bild 5.40: (a) EL-Spektren und CIE Koordinaten bei Variation der p-dotierten Schicht. (b) Auftragung der von der Leuchtdichte abhängigen externen Quanteneffizienz.

Ir(dpbc)₃ Schicht ergeben. Während die Quanteneffizienz für diese Bauteilarchitektur Spitzenwerte von 12 % erreicht, sind im EL-Spektrum das zweite lokale Maximum und der darauf folgende längerwellige Ausläufer relativ stark betont. Letztere erhöhen die CIE-y-Koordinate und führen zu einer hellblauen bis türkisen Emission. Um auf die Resonatoreigenschaften des OLED-Aufbaus Einfluss zu nehmen, gleichzeitig die Ladungsträgerverhältnisse jedoch nicht zu verändern, wurde die Dicke der p-dotierten Schicht Ir(dpbc)₃:MoO₃ variiert. Eine Dicke von 25 nm Ir(dpbc)₃:MoO₃ führt zu einer Reduzierung der CIE-y-Koordinate auf 0,167. Mit diesem in Bild 5.41 (b) skizzierten Aufbau konnten Spitzeneffizienzen von 15,0 lm/W und 16,8 cd/A erzielt werden. Die Lebensdauer liegt bei 75 Stunden, gemessen für eine Startleuchtdichte von 300 cd/m².

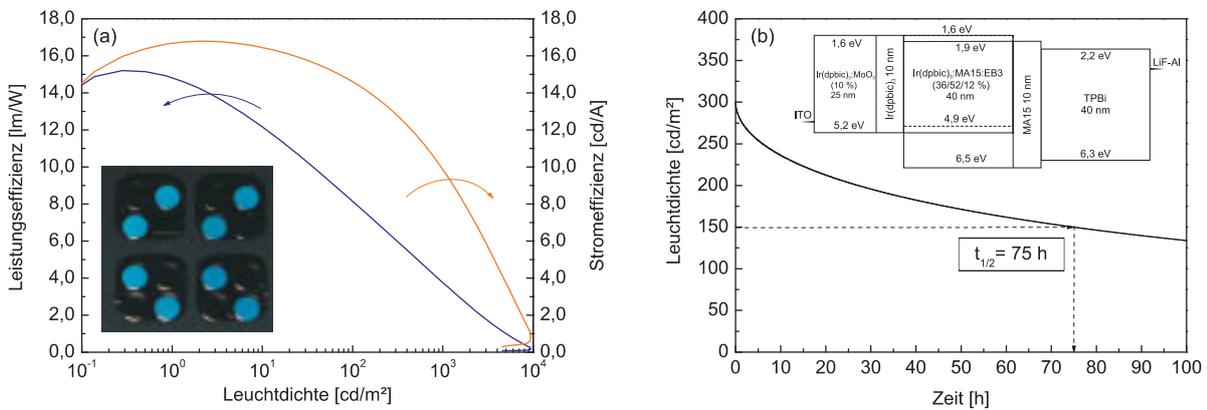


Bild 5.41: Leistungs- und Stromeffizienz in Abhängigkeit von der Leuchtdichte; Foto der entsprechenden OLEDs. (b) Aufgenommene Lebensdauer für die dargestellte Schichtfolge.

5.8 Entlastung von Ir(dpbc)₃ gegenüber Elektronen

Trotz der im vorherigen Abschnitt gesteigerten Effizienz und Lebensdauer ist auch in diesem Fall von einer Belastung Ir(dpbc)₃ gegenüber Elektronen auszugehen, da EB3 und Ir(dpbc)₃ das gleiche LUMO-Niveau besitzen. Aus diesem Grund wurde im folgenden Aufbau ausschließlich die Elektronen transportierende Matrix MA15 in der blauen EML eingesetzt. Statt einer Dotierung der angrenzenden Ir(dpbc)₃-Schicht mit EB3 wurden die zwei Emitterfarbstoffe EO2 und Ir(ppy)₃ ausgewählt, deren LUMO-Niveaus mit 2,6 eV und 2,2 eV deutlich unterhalb des LUMO-Niveaus von Ir(dpbc)₃ liegen. Die Hinzugabe von Ir(ppy)₃ ist neben seiner Stabilität [160] durch die Exzitonabklingzeit zu begründen, die mit 1,5 μs [183] wesentlich kürzer ist als die Abklingzeit von EO2 mit 75 μs. Somit sollte eine schnellere Relaxation der angeregten exzitonischen Zustände erfolgen, wodurch die an

der Grenzfläche *dotiertes* $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ - *dotiertes* MA15 konzentrierten Exzitonen- und Polaronendichten weiter abnehmen. Der Schichtstapel besteht damit aus 120 nm $\text{Ir}(\text{dpbic})_3:\text{WO}_3$ (10 %) - 10 nm $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ - 10 nm dotiertes $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ - 30-50 nm MA15:EB3 (8 %) - 10 nm MA15 - 40 nm TPBi - LiF-Al. Tabelle 5.1 stellt die Leistungseffizienzen und Lebensdauern bei 1000 cd/m^2 gegenüber. Man erkennt, dass die Kodotierung mit $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ einen positiven Einfluss auf beide Größen nimmt. Die höchste Lebensdauer liegt bei einer blauen EML Dicke von 40 nm. Für diesen Aufbau nimmt die externe Quanteneffizienz einen Spitzenwert von 10,5 % an (siehe Bild 5.42).

Dicke EML [nm]	$\text{Ir}(\text{dpbic})_3:\text{EO}_2$ (8 %)		$\text{Ir}(\text{dpbic})_3:\text{EO}_2:\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (6/2 %)	
	η_L [lm/W]	$t_{1/2}$ [h]	η_L [lm/W]	$t_{1/2}$ [h]
30	4,3	46	4,3	57,8
40	3,8	47	4,2	60
50	2,9	41,7	3,5	53,6

Tabelle 5.1: Leistungseffizienz und Lebensdauer bei Variation der blauen EML Dicke und Dotierung von $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$, gemessen bei 1000 cd/m^2 .

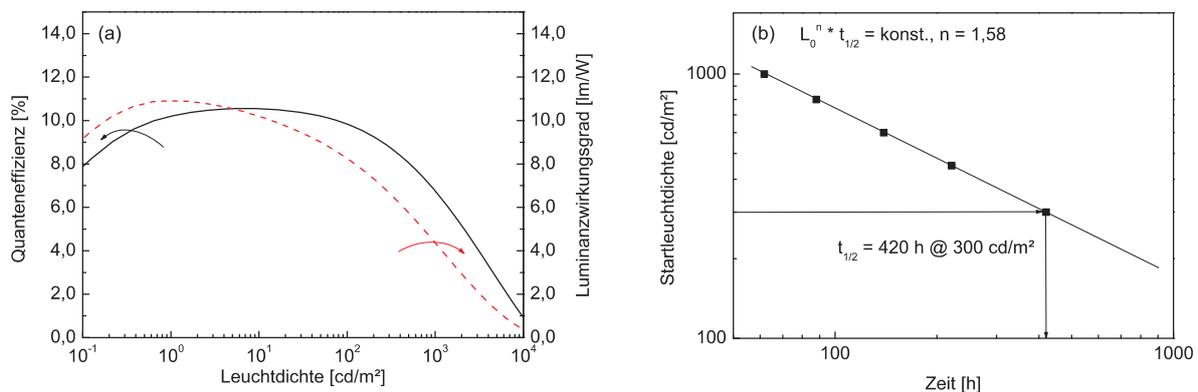


Bild 5.42: Effizienzdaten der mit $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ kodotierten OLED im Falle einer 40 nm dünnen blauen EML Dicke. (b) Aufgenommene Lebensdauern bei unterschiedlichen Startleuchtdichten.

Der Vergleich der Lebensdauer dieses Aufbaus mit dem ursprünglichen, blauen Aufbau gemäß Kapitel 5.5 liefert eine Erhöhung um den Faktor 7. Dabei wurde zunächst davon ausgegangen, dass die Erhöhung aus der Beimischung der stabileren längerwelligen Emitter resultiert. Entgegen dieser Erwartung ist in Bild 5.43 (links) jedoch eine nahezu gleichmäßige Degradation aller Spektralanteile zu beobachten, wobei im direkten Vergleich sogar der

zu EO2 gehörige Anteil etwas stärker abnimmt. Die lange Lebensdauer beider Anteile kann auf die Elektroneninstabilität von $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ zurückgeführt werden, welches nun durch die tiefe LUMO-Lage der beiden Emitterfarbstoffe mit Elektronen entlastet wird. Darüber hinaus wirkt $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ nicht mehr als Elektronenblocker, was eine gleichmäßigere Verteilung der Polaronen- und Exzitonendichten entlang der blauen EML nach sich ziehen sollte, deren Senkung nach [15] mit einer erhöhten Lebensdauer korreliert.

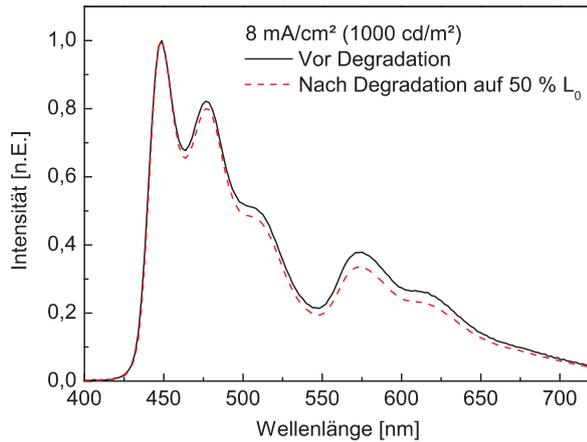


Bild 5.43: Spektrale Veränderung des optimierten Aufbaus vor und nach der Degradation.

Ist man nur an der tiefblauen Emission interessiert, so kann durch Verwendung eines Kantenfilters der spektrale Anteil oberhalb 550 nm abgeschnitten werden. Die daraus resultierenden Farbkoordinaten liegen mit $\text{CIE-x} = 0,127$ und $\text{CIE-y} = 0,161$ sogar noch unterhalb der zuvor aufgenommenen Werte für die blaue OLED mit EB3 als Emitterfarbstoff. Integriert man das Spektrum des übrig gebliebenen blauen Anteils und setzt es mit dem gesamten Spektrum vor der Filterung ins Verhältnis so beträgt der blaue Anteil noch 64 % der Gesamtleistung. Hierbei ist jedoch noch keine Umrechnung in photometrische Größen erfolgt. Die Integration des Produkts aus dem Spektrum und der Hellempfindlichkeitskurve des Auges führt nur noch zu einem Anteil von 41 %. Demzufolge ist für die Emission von 300 cd/m^2 blauem Licht eine Gesamtleuchtdichte von 730 cd/m^2 erforderlich, wenn man von einer gleich starken Degradation aller spektralen Anteile ausgeht, wie es hier annähernd der Fall ist. Ein Betrieb bei 730 cd/m^2 entspricht laut Bild 5.42 (rechts) einer Lebensdauer von 100 Stunden. Alternativ können die spektralen Anteile oberhalb 575 nm herausgefiltert werden. Daraus ergäben sich nur noch mäßige Farbkoordinaten von $\text{CIE-x} = 0,163$ und $\text{CIE-y} = 0,228$, wohingegen die Lebensdauer sich nun auf 225 Stunden erhöhen würde.

5.9 Zusammenfassung

Mit dem ersten in dieser Arbeit vorgestellten Carbenfarbstoff $\text{Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ konnte eine tiefblaue OLED mit den Farbkoordinaten $\text{CIE-x} = 0,16$ und $\text{CIE-y} = 0,13$ realisiert werden, die bereits recht nahe am blauen NTSC Standard liegen (NTSC - engl.: national television system committee). Während ihre externe Quanteneffizienz mit 6 % bei 300 cd/m^2 ebenfalls akzeptabel ist, kann die Lebensdauer mit 21 Sekunden nur als unzureichend beurteilt werden. Nach der Identifikation eines intrinsischen, stromgetriebenen Degradationsmechanismus stellte sich nach Substitution einzelner Materialien in der OLED und einem nachfolgenden Vergleich der Lebensdauern heraus, dass der Emitterfarbstoff, gefolgt von dem Wirtsmaterial MA2 und dem Lochblocker SO_2MCP die größte Instabilität im Bauteil aufweist.

Durch den Austausch von MA2 durch $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ und SO_2MCP durch SiCz konnte die Lebensdauer bereits deutlich um den Faktor 180 gesteigert werden.

Eine weitere Steigerung gelang durch die Entwicklung des Emitters EB3. Die Belastung einzelner Materialien mit separaten Ladungsträgerspezies brachte eine starke Instabilität des Lochtransporters $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ und des Emitters EB3 gegenüber dem anionischen Zustand hervor. Dem folgte eine Substitution des Wirtsmaterials $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ durch SiCz, was in einer weiteren Steigerung der Lebensdauer um den Faktor 2 resultierte, wohingegen die Effizienz wegen der geringen Beweglichkeit des SiCz um denselben Faktor abnahm.

Die Einführung der p-Dotierung durch die Kombination aus den als Donatoren agierenden TMOs WO_3 oder MoO_3 mit $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ sorgte für eine höhere Ladungsträgerbalance im Bauteil, welche sich in einer erhöhten Effizienz und Lebensdauer widerspiegelte.

Eine Reihe von Versuchen, wie die Messung der Lochbeweglichkeit der EML, die Dotierung der an die EML angrenzenden Blockerschichten mit einem Sondierungsemitter sowie zeitaufgelöste Streak-Kamera Messungen belegten ein Eindringen von Elektronen in das als Lochtransporter und Elektronenblocker fungierende Material $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$. Zudem konnte der Schwerpunkt der nicht diskreten Rekombinations- und Emissionszone in der Nähe der Grenzschicht $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ - EML lokalisiert werden. Eine aus dieser Erkenntnis abgeleitete Dotierung der angrenzenden $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ Schicht mit EB3 wirkte sich positiv auf die Effizienz und Lebensdauer aus.

Die Verlagerung der Rekombinationszone in Richtung der Kathode und gleichzeitige Entlastung des Emitterfarbstoffs mit Löchern sollte durch die Löcher transportierenden SiCz-Derivate MA17 und MA16 erfolgen. Jedoch wies MA17 eine starke Instabilität gegenüber der Belastung mit Elektronen auf, während sich MA16 als Matrixmaterial für EB3 als ungeeignet herausstellte. Der Einsatz der Elektronen transportierenden und gegenüber dieser Spezies stabilen Matrix MA15 wirkte sich hingegen positiv auf die Bauteilleistung aus.

Eine Analyse dieses Aufbaus im Hinblick auf die räumliche Verteilung von Rekombinations-

und Emissionszone wurde zum einen durch den Vergleich der Löcher- und Elektronenbeweglichkeiten der in der OLED involvierten Materialien sowie einer Separation der im Bauteil fließenden Löcher- und Elektronenströme vorgenommen. Zum zweiten wurde der Referenzaufbau ausschließlich auf der linken bzw. auf der rechten Hälfte der EML dotiert. Beide Ergebnisse liefern die gleiche Aussage, nämlich dass der Schwerpunkt von Rekombinations- und Emissionszone sich bei Verwendung von MA15 als Matrix- und Lochblockermaterial im Vergleich zu SiCz noch stärker an die Grenzfläche $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ - EML verlagert. Damit ist auch von einer verstärkten Belastung von $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ mit Elektronen auszugehen.

Um diese Belastung zu vermeiden wurde die Dicke der EML vergrößert und gleichzeitig der Lochtransport in der EML durch die Kodotierung der Elektronen transportierenden Matrix MA15 mit $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ erhöht, ohne die Emitterkonzentration zu verändern. Dieses „Mixed Host“ Konzept begünstigte zudem eine bessere Ladungsträgerbalance im Bauteil, wodurch Spitzeneffizienzen von 15,0 lm/W und 16,8 cd/A erzielt werden konnten, während die externe Quanteneffizienz bei 9,5 % lag, gemessen bei 300 cd/m². Die Lebensdauer betrug für diesen Aufbau bei 300 cd/m² 75 Stunden und konnte damit im Vergleich zum ersten Bauteil um über 4 Zehnerpotenzen um den Faktor 13 500 gesteigert werden. Bild 5.44 stellt dar, wie sich die einzelnen Optimierungsschritte auf die Lebensdauer auswirken.

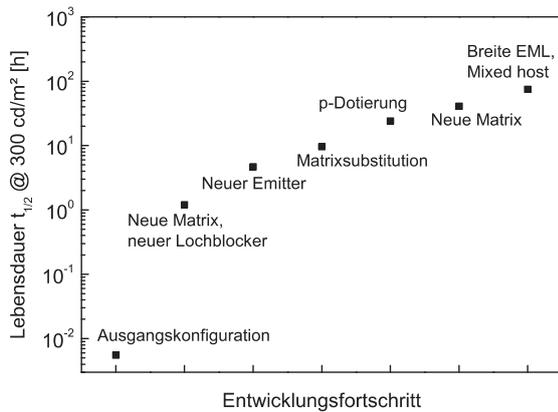


Bild 5.44: Auswirkung der einzelnen im Kapitel beschriebenen Entwicklungsschritte auf die Lebensdauer.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Für die erfolgreiche Einführung von OLEDs in den Display- und Beleuchtungsmarkt müssen die drei Grundfarben Rot, Grün und Blau in effizienter Weise mit einer ausreichenden Farbsättigung und vor allem einer hohen Lebensdauer erzeugt werden. Die bisher größte Herausforderung stellte dabei die Realisierung von blau emittierenden Bauteilen mit den oben genannten Eigenschaften dar. Zur Lösung dieses Problems wurden in der vorliegenden Arbeit, in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner, die metall-organischen Carbenfarbstoffe und geeignete Wirtsmaterialien vorgestellt. Die im Vorfeld bezüglich ihrer Quanteneffizienz und Emissionswellenlänge berechneten [24] und daraufhin im Bauteil charakterisierten Komplexe vereinen eine hohe Effizienz mit einer ausreichenden Farbsättigung. Jedoch war in vorherigen Arbeiten die Lebensdauer der hergestellten OLEDs für kommerzielle Anwendungen noch zu gering. Ihre Erhöhung bei gleichzeitiger Erhaltung von Effizienz und Farbreinheit stellte daher ein wesentliches Ziel dieser Arbeit dar.

Durch die Gewährleistung partikelfreier Substrate, der Entwicklung eines *in situ* Maskenwechsels und einer in Bezug auf Reproduzierbarkeit und Prozesszeit optimierten Verkapselung konnte zunächst sichergestellt werden, dass die prozessierten Bauelemente keiner strukturellen Degradation unterliegen. Überdies gestattete die Erweiterung der Cluster-OMBD durch p- und n-Dotierkammern den Bau von effizienteren und langlebigeren Bauteilen.

Um eine Einschätzung der Transporteigenschaften der hier verwendeten organischen Verbindungen vorzunehmen wurden die SCLC-, DI-SCLC- und Admittanzspektroskopiemethode herangezogen. Ein Vergleich der Lochbeweglichkeiten am Beispiel von *m*-MTDATA liefert eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den letzten beiden Methoden und Daten aus der Literatur. Für die SCLC-Methode ergab sich für Materialien mit einer hohen Anzahl an Ladungsträgerfallenzuständen eine geringere Beweglichkeit, da die Fallenzustände die J/U-Kennlinie beeinflussen. Da alle drei Methoden einen ohmschen Injektionskontakt erfordern, wurde für die Bestimmung der Lochbeweglichkeit von Ir(dpbc)₃ eine dünne Schicht des leitfähigen Polymers PEDOT:PSS auf das ITO-Substrat geschleudert. Auch hier ergibt sich zwischen der AS- und DI-SCLC-Methode nur ein Unterschied um maximal einen Faktor 2, der Messunsicherheiten zuzuordnen ist. Um die Anwendbarkeit der Methoden dennoch

auf Substanzen mit einem tiefen HOMO-Niveau zu erweitern, wurden die Übergangsmetall-oxide WO_3 und MoO_3 eingeführt. Es konnte anhand des J-/U-Kennlinienverlaufs gezeigt werden, dass MoO_3 einen ohmschen Injektionskontakt mit TCTA (IP = 5,9 eV) bildet. Ebenso ergab sich für die mit der Admittanzspektroskopie generierten Lochbeweglichkeiten für TCTA und CBP (IP = 6,3 eV) eine sehr gute Übereinstimmung mit Literaturdaten, was die Anwendbarkeit der Methode in Verbindung mit den beiden TMOs auf eine Vielzahl von Verbindungen mit einem tiefen HOMO-Niveau bestätigte. Die Lochbeweglichkeit des tiefblauen Emitterfarbstoffs EB3 wurde mit der SCLC- und Admittanzspektroskopiemethode ermittelt und ergab in diesem Fall eine sehr gute Übereinstimmung beider Methoden, was auf eine geringe Fallenverteilung im Material hindeutet. μ_p wurde für EB3 zu $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 0,5 MV/cm bestimmt und liegt damit geringfügig unterhalb der Lochbeweglichkeit von $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ ($1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 0,5 MV/cm). Ausgehend von einem quasi-fallenfreien Lochtransport in EB3 wurde das dispersive Transportmodell nach Martens *et al.* angewendet. Ein Fit von Kapazität und Suszeptanz an die Messwerte liefert für die Dispersionsparameter $M = 0,085$ und $\alpha = 0,5$. Beide Werte belegen den kaum dispersiven Charakter des Materials, was im Einklang mit der gemessenen dickenunabhängigen Mobilität steht. Bezüglich der Messung von Elektronenbeweglichkeiten erwies sich verdampftes Cs_2CO_3 als geeignetes Injektionsmaterial, mit dem es möglich war, in das LUMO-Niveau des Elektronentransporters TPBi ohmsch zu injizieren. Dabei konnte die Diffusion von Cs oder Cs-Oxiden durch das frequenzabhängige Verhalten der Kapazität bei 0 V nachgewiesen werden. Für die Bestimmung der Elektronenbeweglichkeit von MA15, dessen LUMO-Niveau mit 1,9 eV niedriger als das von TPBi angesiedelt ist, wurde der Elektronen injizierende Kontakt auf Cs_2CO_3 -Ca-Al erweitert. Trotz einer erhöhten Strominjektion in MA15 verglichen mit Cs_2CO_3 -Al bildete sich nur ein injektionsbegrenzter Strom aus. Durch die SCLC-Methode konnte somit lediglich eine untere Abschätzung für μ_e erfolgen, nach der sich die Elektronenbeweglichkeit zu $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 0,5 MV/cm ergab.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Optimierung der Bauteilarchitektur an blauen OLEDs vorgenommen. Während im anfänglichen Aufbau die externe Quanteneffizienz bei $300 \text{ cd}/\text{m}^2$ mit 6 % noch akzeptable Werte liefert, beträgt die Lebensdauer lediglich 21 Sekunden. Nach der Identifikation eines intrinsischen, stromgetriebenen Zerfallsmechanismus stellte sich heraus, dass der Emitterfarbstoff und ferner das Wirtsmaterial MA2 sowie der Lochblocker SO_2MCP die größte Instabilität aufweisen. Eine Verbesserung der Lebensdauer um den Faktor 180 gelang durch die Substitution von MA2 durch $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ und SO_2MCP durch SiCz. Die Erkenntnis, dass $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ einen starken Spannungsanstieg bei einer ausschließlichen Belastung mit Elektronen aufweist, führte zu einem erneuten Austausch von $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ als

Wirtsmaterial durch das gegenüber Elektronen und Löchern stabilere SiCz. Gemeinsam mit dem neuen Carbenfarbstoff EB3 konnte somit eine Lebensdauer von annähernd 10 Stunden bei 300 cd/m^2 erreicht werden, die jedoch mit einem Abfall der Effizienz durch das kaum leitfähige SiCz verbunden war.

Als weiterer Baustein zur Steigerung von Lebensdauer und Effizienz ist die p-Dotierung der Lochtransportschicht anzusehen. Die Beimischung von WO_3 oder MoO_3 zu $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ erhöht die Leitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen, wobei das System keinen nennenswerten Spannungsanstieg bei Belastung mit Löchern aufwies.

Eine Reihe von Versuchen, wie die Bestimmung der Lochbeweglichkeit der EML SiCz:EB3 (8 %), die Dotierung der an die EML angrenzenden Blockerschichten mit einem Sondierungs-emitter sowie zeitaufgelöste Streak-Kamera Messungen dienten gemeinsam dem Zweck, die Emissions- und Rekombinationszone in der blauen OLED zu lokalisieren. Als wichtigstes Ergebnis kann hier festgehalten werden, dass sich die Rekombinations- und Emissionszone über die gesamte EML erstreckt und Elektronen den eigentlichen Elektronenblocker $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ erreichen.

Mit der Untersuchung verschiedener SiCz-Derivate als potentielle Wirtsmaterialien konnte die Matrix MA15 identifiziert werden, die eine weitere Steigerung von Effizienz und Lebensdauer nach sich zog. Die Effizienzerhöhung konnte auf die im Vergleich zu SiCz erhöhte Elektronenbeweglichkeit zurückgeführt werden, wobei eine längere Lebensdauer möglicherweise durch den geringeren Spannungsanstieg des Materials bei Belastung mit Elektronen begründet werden kann. In der Tat korreliert der Spannungsanstieg der untersuchten SiCz-Derivate mit der Lebensdauer in der OLED, in der sie eingebaut sind.

Eine Vorstellung bezüglich der Lage von Rekombinations- und Emissionszone in dem optimierten Aufbau, in dem MA15 als Wirts- und Lochblockermaterial fungiert, konnte bereits beim Vergleich der im vorigen Kapitel bestimmten Loch- und Elektronenbeweglichkeiten aller involvierten Materialien gewonnen werden. Demnach sollten beide Zonen noch stärker als im SiCz-Bauteil ihren Schwerpunkt in der Nähe der Grenzschicht $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ - EML ausbilden, womit eine erhöhte Belastung der $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ Moleküle mit Elektronen einhergeht. Durch weitere Experimente konnte diese Vermutung bestätigt werden.

Um den Schwerpunkt der Rekombinationszone in die Mitte der EML zu verlagern und sie gleichzeitig weiter aufzuweiten wurde ihre Dicke erhöht und der Elektronen transportierenden Matrix MA15 das Löcher transportierende $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ beigemischt. Diese Bauteilarchitektur ermöglichte sehr gute Farbkoordinaten von $\text{CIE-x} = 0,153$ und $\text{CIE-y} = 0,167$ bei einer maximalen Quanteneffizienz von 12 %, was photometrischen Daten von $15,0 \text{ lm/W}$ und $16,8 \text{ cd/A}$ entspricht. Die Lebensdauer konnte im Vergleich zum ersten blauen Aufbau um den Faktor 13 500 auf 75 Stunden bei 300 cd/m^2 gesteigert werden. Hierbei ist davon

auszugehen, dass der Austausch des gegenüber Elektronen sehr instabilen Ir(dpbc)₃ durch eine Löcher transportierende, *stabilere* Matrix die Lebensdauer deutlich erhöhen sollte.

Alternativ konnte durch die Entlastung des Lochtransporters Ir(dpbc)₃ mit Elektronen durch Dotierung mit dem orangen Carbenemitters EO2 und Ir(ppy)₃ eine Lebensdauer von 420 Stunden bei 300 cd/m² erzielt werden. Nach Filterung des tiefblauen bzw. hellblauen Spektralanteils entspricht dies einem Wert von 100 bzw. 225 Stunden bei 300 cd/m².

Abschließend sei angemerkt, dass die hole- und electron-only Messungen am Emitter - Matrixsystem zwar auf eine klare Instabilität von EB3 gegenüber Elektronen hinweisen. Eine Analyse des Spannungsanstiegs beim Auftreten eines Loch- oder Elektronpolarons in *Kombination* mit dem angeregten exzitonischen Zustand sollte jedoch ebenfalls vorgenommen werden und mehr Aufschluss über die Zerfallsmechanismen geben.

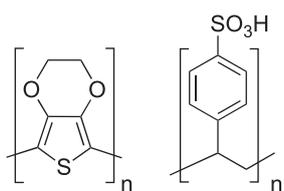
A Namen und Strukturformeln ausgesuchter Moleküle

Abkürzungen literaturbekannter Moleküle:

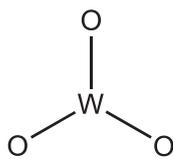
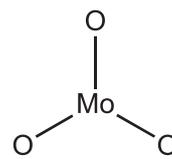
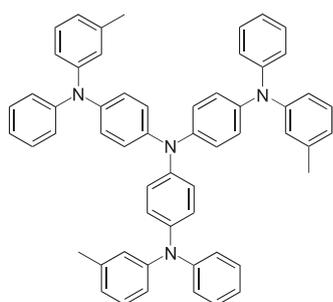
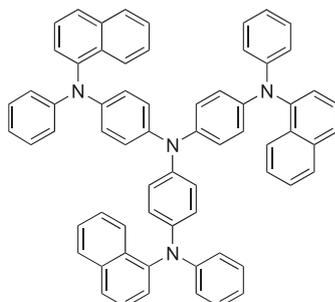
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)
PSS	Poly(styrolsulfonat)
WO ₃	Wolframoxid
MoO ₃	Molybdänoxid
1-TNATA	4,4',4''-Tris(<i>N</i> -(1-naphthyl)- <i>N</i> -phenylamino)-triphenylamin
<i>m</i> -MTDATA	4,4',4''-Tris(3-methylphenylphenylamino)-triphenylamin
α -NPD	<i>N,N'</i> -Di-(1-naphthyl)- <i>N,N'</i> -diphenylbenzidin
TCTA	4,4',4''-Tris(<i>N</i> -carbazolyl)-triphenylamin
CBP	4,4'-Bis(9-carbazolyl)-biphenyl
TPBi	1,3,5-Tris(<i>N</i> -phenyl-2-benzimidazol)-benzen
BPhen	4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin
BCP	2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (Bathocuproin)
Ir(ppy) ₃	Ir(III) <i>fac</i> -Tris(2-phenylpyridin)
Ir(MDQ) ₂ acac	Ir(III)Bis(2-methyl-dibenzo-[f,h] quinoxalin) (Acetylacetonat)

Abkürzungen neu entwickelter Moleküle:

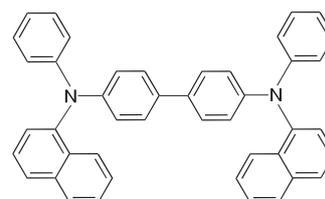
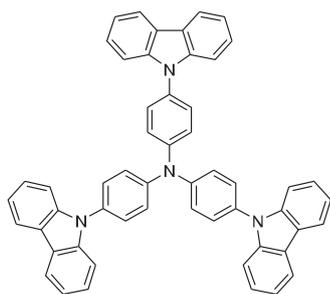
Ir(dpbc) ₃	Ir(III) <i>fac</i> -Tris-[<i>N,N'</i> -diphenylbenzimidazol-2-yliden-C ² , C ^{2'}]
Ir(cn-pmbic) ₃	Ir(III) <i>mer</i> -Tris-[<i>N</i> -(4'-cyanophenyl)- <i>N'</i> -methylbenzimidazol-2-yliden-C ² , C ^{2'}]
EB3	Ir(III) <i>mer</i> -Tris-[1-(dibenzofuran-4-yl)-3-methylimidazol-2-yliden-C ² , C ^{3'}]
EO2	Ir(III) <i>mer</i> -Tris-[1-(1-cyanonaphth-4-yl)-3-methylimidazol-2-yliden-C ¹ , C ^{3'}]
SO ₂ MCP	1,3-Phenylen-10,10'-bis(phenothiazin-5,5-dioxid)
MA2	4,4',4''-(Methan-1,1,1-triyl)tris(benzen-4,1-diyl) tribenzoat
SiCz	3,6-Bis(triphenylsilyl)carbazol



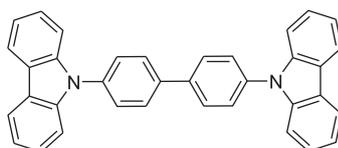
PEDOT : PSS

WO₃MoO₃*m*-MTDATA

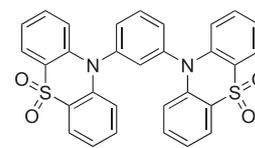
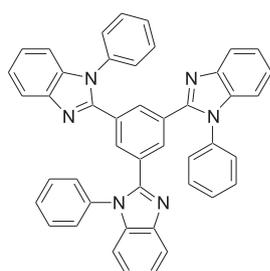
1-TNATA

 α -NPD

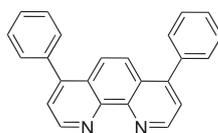
TCTA



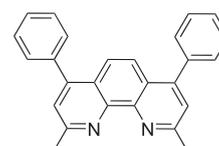
CBP

SO₂MCP

TPBi

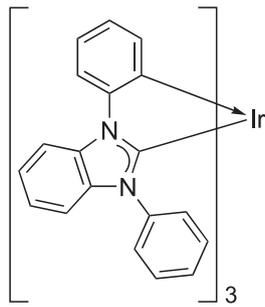
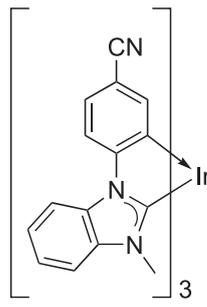
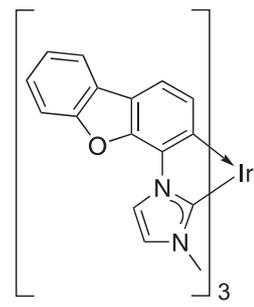


BPhen

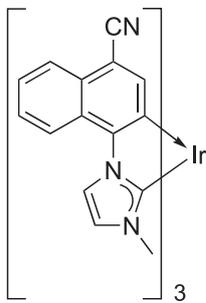


BCP

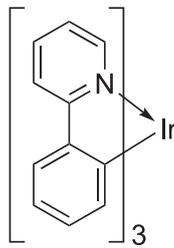
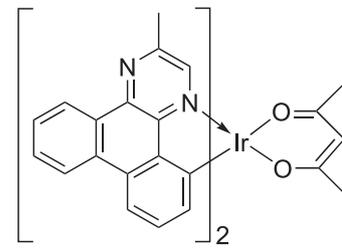
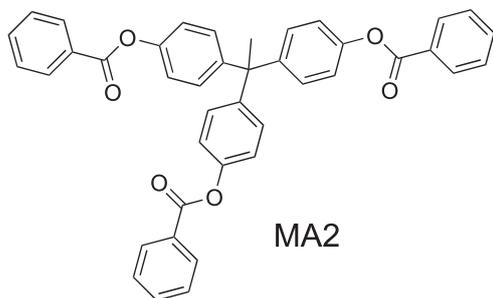
Bild A.1: Strukturformeln der verwendeten Injektions- und Transportmaterialien.

 $\text{Ir}(\text{dpbc})_3$  $\text{Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ 

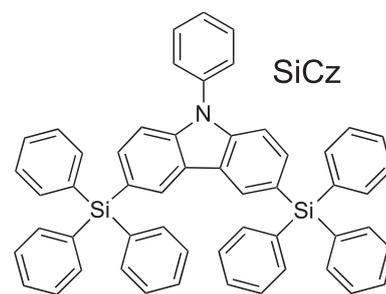
EB3



EO2

 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  $\text{Ir}(\text{MDQ})_2\text{acac}$ 

MA2



SiCz

Bild A.2: Strukturformeln der verwendeten Emitter- und Matrixmoleküle.

B Programmcode zur Simulation der Admittanz

Programmcode für MAPLE™ zur Simulation der frequenzabhängigen Admittanz unter der Annahme eines fallenfreen, dispersiven Transports. Die Berechnung erfolgt am Beispiel der 370 nm Schicht EB3 (aus Kapitel 4.3.3) für 12 V und 0 V.

Einlesen der Messdaten für 12 V

```
Frequenz := readdata('Users\\EB3_12V\\Frequenz.txt', 1);  
Leitwert_gem := readdata('Users\\EB3_12V\\Leitwert.txt', 1);  
Kapazität_gem := readdata('Users\\EB3_12V\\Kapazität.txt', 1);
```

Digits := 15; Genauigkeit der Berechnung auf 15 Nachkommastellen erhöhen

Eingabe der Parameter

```
epsilon0 := 8.85*10^(-12); Dielektrizitätskonstante im Vakuum [As/Vm]  
epsilonnr := 3.45; relative Dielektrizitätszahl  
epsilonop := 0.1; dielektrische Konstante der induzierten Polarisation  
tau0 := 2*10^(-8); dielektrische Relaxationszeit [s]  
A := 3.6*10^(-6); Fläche der Probe [m²]  
d := 370*10^(-9); Dicke der organischen Schicht [m]  
V := 11.4; angelegte DC-Spannung abzüglich der Built-In-Spannung [V]  
Bew := 1.57*10^(-6); spannungsabhängige gemessene Beweglichkeit [cm²/Vs]  
tau := 4*d^(2)/(3*Bew*V); Transitzeit [s] nach Gl. 2.21  
Omega := 2*3.14*tau; Transitwinkel pro Frequenz  $\vartheta = \frac{\omega t_{tr}}{x}$   
Vorfaktor := epsilon0*A/(d*tau); frequenzunabhängiger Vorfaktor
```

M := 0.085; Dispersionsparameter M

alpha := 0.5; Dispersionsparameter α

Komplexe Permittivität nach Gl. 2.27

```
Epsilon := x -> epsilonop +(epsilonnr-epsilonop)/(1+(I*2*3.14*x*tau0));
```

Normierte Beweglichkeit nach Gl. 2.26

```
Bew_norm := x -> 1+M*(I*Omega*x)^(1-alpha);
```

Frequenzabhängige Admittanz nach Gl. 2.25

```
Admittanz := x -> (epsilonp + (epsilonp-epsilonp)/(1+I*(2*3.14*x*tau0)))
*Vorfaktor*Omega^(3)*x^(3)/(2*I*(1+M*(I*Omega*x)^(1-alpha)))
*(1-exp(-I*Omega*x/((1+M*(I*Omega*x)^(1-alpha))))))
+2*(1+M*(I*Omega*x)^(1-alpha))*Omega*x-I*Omega^(2)*x^(2));
```

Schreiben der berechneten Kapazitätswerte in ein Array

```
with(plots);
seq(0, i=1..101);Kapazität := Array(1..101,[seq]);
for i from 1 to 101 do
Kapazität[i] := (Im(Admittanz(Frequenz[i]))/(2*3.14*Frequenz[i]));
end do;
```

Logarithmische Darstellung der gemessenen und simulierten Kapazität

```
p1 := semilogplot([seq([Frequenz[i],Kapazität[i]],
i=1..nops(Frequenz))]);
p3 := semilogplot([seq([Frequenz[i],Kapazität_gem[i]],
i=1..nops(Frequenz))], style=point,symbol=point);
```

Schreiben der berechneten Leitwerte in ein Array

```
seq(0, i=1..101);Leitwert := Array(1..101,[seq]);
for i from 1 to 101 do
Leitwert[i] := Re(Admittanz(Frequenz[i]));
end do;
```

Doppellogarithmische Darstellung des gemessenen und simulierten Leitwerts

```
p2:=loglogplot([seq([Frequenz[i],Leitwert[i]],
i=1..nops(Frequenz))]);
p4:=loglogplot([seq([Frequenz[i],Leitwert_gem[i]],
i=1..nops(Frequenz))], style=point, symbol=point);
```

Graphische Ausgabe der gemessenen und simulierten Daten

```
display(p1,p3);display(p2,p4);
```

Einlesen der Messdaten für 0 V

```
Kapazität_gem := readdata('Users\\EB3_0V\\Kapazität.txt', 1);
Leitwert_gem := readdata('Users\\EB3_0V\\Leitwert.txt', 1);
```

Leitwertberechnung für 0 V

```
Leitwert_0V := x ->
-epsilon0*Im(epsilonp +(epsilonnr-epsilonp)/(1+(I*2*3.14*x*tau0)))
*A*2*3.14*x/(d);
```

Kapazitätsberechnung für 0 V

```
Kapazität_0V := x ->
epsilon0*Re(Epsilonp +(epsilonnr-Epsilonp)/(1+(I*2*3.14*x*tau0)))*A/(d);
```

Schreiben der berechneten Kapazitätswerte in ein Array

```
seq(0, i=1..101);Kapazität := Array(1..101,[seq]);
for i from 1 to 101 do
Kapazität[i] := Kapazität_0V(Frequenz[i]);
end do;
```

Logarithmische Darstellung der gemessenen und simulierten Kapazität

```
p5 := semilogplot([seq([Frequenz[i],Kapazität[i]],
i=1..nops(Frequenz))], color=plum);
p7 := semilogplot([seq([Frequenz[i],Kapazität_gem[i]],
i=1..nops(Frequenz))], style=point,color=plum,symbol=diamond);
```

Schreiben der berechneten Kapazitätswerte in ein Array

```
seq(0, i=1..101);Leitwert := Array(1..101,[seq]);
for i from 1 to 101 do
Leitwert[i] := Leitwert_0V(Frequenz[i]);
end do;
```

Doppellogarithmische Darstellung des gemessenen und simulierten Leitwerts

```
p6 := loglogplot([seq([Frequenz[i],Leitwert[i]],
i=1..nops(Frequenz))], color=plum);
```

```
p8 := loglogplot([seq([Frequenz[i],Leitwert_gem[i]],  
i=1..nops(Frequenz))], style=point,color=plum, symbol=diamond);
```

Graphische Ausgabe aller gemessenen und simulierten Daten

```
interface(plotoptions='color,portrait,noborder');  
display(p1,p3,p5,p7);display(p2,p4,p6,p8);
```

Literaturverzeichnis

- [1] W. Warta, N. Karl: *Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities*, Phys. Rev. B **32**, 1172-1182 (1985).
- [2] W. Helfrich, W. G. Schneider: *Recombination radiation in anthracene crystals*, Phys. Rev. Lett. **14**, 229-231 (1965).
- [3] C. W. Tang, S. A. Van Slyke: *Organic electroluminescent diodes*, Appl. Phys. Lett. **51**, 12, 913-915 (1987).
- [4] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, C. H. Chen: *Electroluminescence of doped organic thin films*, J. Appl. Phys. **65**, 3610-3616 (1989).
- [5] H. Becker, S. Burns, R. Friend: *Effect of metal films on the photoluminescence and electroluminescence of conjugated polymers*, Phys. Rev. B **56**, 4, 1893-1905 (1997).
- [6] J. Burroughes, D. Bradley, A. Brown, R. Marks, K. Mackay, R. Friend, P. Burns, A. Holmes: *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*, Nature **347**, 539-541 (1990).
- [7] B. W. D'Andrade, J. Esler, C. Lin, V. Adamovich, S. Xia, M. S. Weaver, R. Kwong, J. J. Brown: *Realizing white phosphorescent 100 lm/W OLED efficacy*, Proceedings of SPIE **7051**, 70510Q (2008).
- [8] isuppli-Studie 2007: 4,6 Milliarden US \$ bis 2014 für AM-OLED-Displays.
- [9] 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**, 151-154 (1998).
- [10] M. Ikai, S. Tokito, Y. Sakamoto, T. Suzuki, Y. Taga: *Highly efficient phosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer*, Appl. Phys. Lett. **79**, 2, 156-158 (2001).
- [11] J.-W. Kang, D.-S. Lee, H.-D. Park, J. W. Kim, W.-I. Jeong, Y.-S. Park, S.-H. Lee, K. Gob, J.-S. Lee, J.-J. Kim: *A host material containing tetraphenylsilane for phosphorescent OLEDs with high efficiency and operational stability*, Org. Electron. **9**, 452-460 (2008).

-
- [12] 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**, 014510 (2008).
- [13] S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki, F. Sato: *Confinement of triplet energy on phosphorescent molecules for highly-efficient organic blue-light-emitting devices*, Appl. Phys. Lett. **83** 569 (2003).
- [14] J. Lee, N. Chopra, S.-H. Eom, Y. Zheng, J. Xue, F. So, J. Shi: *Effects of triplet energies and transporting properties of carrier transporting materials on blue phosphorescent organic light emitting devices*, Appl. Phys. Lett. **93**, 123308 (2008).
- [15] 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**, 044509 (2008).
- [16] G. Schwartz, T.-H. Ke, C.-C. Wu, K. Walzer, K. Leo: *Balanced ambipolar charge carrier mobility in mixed layers for application in hybrid white organic light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **93**, 073304 (2008).
- [17] G. Fasching: *Werkstoffe für die Elektrotechnik*, Springer-Verlag (2004).
- [18] H. Schwörer, H. C. Wolf: *Organic Molecular Solids*, Wiley-VCH (2007).
- [19] M. Baldo: *The electronic and optical properties of amorphous organic semiconductors*, Dissertation, University of Princeton (2001).
- [20] E. Silinsh, V. Capek: *Organic Molecular Crystals*, Springer-Verlag (1997).
- [21] E. M. Conwell: *Definition of exciton binding energy for conducting polymers*, Synth. Met. **83**, 101-102 (1996).
- [22] 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** 1082-1085 (1998).
- [23] C. Schildknecht: *Iridium-Carben Komplexe als Farbstoffe für tiefblaue organische Leuchtdioden*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (2006).
- [24] Alle quantenmechanischen Rechnungen zu den HOMO- und LUMO-Nivaus, der Triplettenergie und der Quanteneffizienz wurden von Dr. C. Lennartz durchgeführt.
- [25] C. Schildknecht, C. Lennartz, K. Kahle, O. Molt, E. Fuchs, N. Moonen, J. Rudolph, G. Wagenblast, P. Amrhein, J. Proelss, I. Muenster: *Recent progress in deep-blue phosphorescent OLEDs*, Proceedings of SPIE, Vol. 6655, 665502 (2007).

- [26] Die UPS-Messungen der vom Projektpartner neu entwickelten Materialien sind von Dr. van Elsbergen durchgeführt worden.
- [27] J. Schöbel: *UV-Photoelektronenspektroskopie zur Untersuchung von Schichtgrenzen und Kontakten in organischen Leuchtdioden*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (2000).
- [28] D. Cahen, A. Kahn, E. Umbach: *Energetics of molecular interfaces*, Materials Today **8**, Ausgabe Juli/August (2005).
- [29] A. Kahn, N. Koch, W. Gao: *Electronic Structure and Electrical Properties of Interfaces between Metals and π -Conjugated Molecular Films*, Journal of Polymer Physics **41**, 2529 (2003).
- [30] D. Chin, M. C. Suh, M.-H. Kim, S. T. Lee, H. D. Kim, H. K. Chung: *Carrier trapping and efficient recombination of electrophosphorescent device with stepwise doping profile*, Appl. Phys. Lett. **86**, 133505 (2005).
- [31] K. Goodman, V. Henrich: *Contribution of nonradiative electron energy losses to the structure of inverse-photoemission spectra*, Phys. Rev. B, **49**, 7, 4827-4833 (1994).
- [32] H. Bässler: *Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors*, Phys. Stat. Sol. **15**, 175 (1993).
- [33] A. Dieckmann, H. Bässler, P. M. Borsenberger: *An assessment of the role of dipoles on the density-of-states function of disordered molecular solids*, J. Chem. Phys. **99**, 8136-8141 (1993).
- [34] T. Minakata, I. Nagoya, M. Ozaki: *Highly ordered and conducting thin film of pentacene doped with iodine vapor*, J. Appl. Phys. **69** 7354-7356 (1991).
- [35] C. Ganzorig, K. Suga, M. Fujihira: *p-Type Semiconductors of Aromatic Diamines Doped with $SbCl_5$* , Chem. Lett. 1032-1033 (2000).
- [36] T. Dobbertin: *Invertierte organische Leuchtdioden für Aktiv-Matrix OLED-Anzeigen*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (2005).
- [37] J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo: *Low voltage organic light emitting diodes featuring doped phthalocyanine as hole transport material*, Appl. Phys. Lett. **73**, 729-731 (1998).
- [38] X. Zhou, M. Pfeiffer, J. Blochwitz, A. Werner, A. Nollau, T. Fritz, K. Leo: *Very-low-operating-voltage organic light-emitting diodes using a p-doped amorphous hole injection layer*, Appl. Phys. Lett. **78**, 410-412 (2001).

-
- [39] 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**, 359-366 (2003).
- [40] W. Gao, A. Kahn: *Controlled p-doping of zinc phthalocyanine by coevaporation with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: A direct and inverse photoemission study*, Appl. Phys. Lett. **79**, 4040-4042 (2001).
- [41] G. Parthasarathy, C. Shen, A. Kahn, S. R. Forrest: *Lithium doping of semiconducting organic charge transport materials*, J. Appl. Phys. **89**, 4986-4992 (2001).
- [42] J. Kido, T. Matsumoto: *Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer*, Appl. Phys. Lett. **73**, 2866-2868 (1998).
- [43] R. Meerheim, K. Walzer, M. Pfeiffer, K. Leo: *Ultrastable and efficient red organic light emitting diodes with doped transport layers*, Appl. Phys. Lett. **89**, 061111 (2006).
- [44] C. K. Chan, F. Amy, Q. Zhang, S. Barlow, S. Marder, A. Kahn: *N-type doping of an electron-transport material by controlled gas-phase incorporation of cobaltocene*, Chem. Phys. Lett. **431**, 67-71 (2006).
- [45] C.-C. Chang, M.-T. Hsieh, J.-F. Chen, S.-W. Hwang, J.-W. Ma, C. H. Chen: *Highly Power Efficient light-Emitting Diodes with a Novel P-Doping Layer*, Digest of the society for Information Display (SID), 17-4, 1106-1109 (2006).
- [46] J.-W. Ma, S.-W. Hwang, C.-C. Chang, S. F. Hsu, C. H. Chen: *Controlling Recombination Zone in p-i-n White Organic Light-Emitting Diode*, Digest of the society for Information Display (SID), P-196, 964-967 (2006).
- [47] V. Arkhipov, H. von Seggern, E. Emelianova: *Charge injection versus space-charge limited current in organic light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **83**, 24, 5074-5076 (2003).
- [48] G. Malliaras, J. Scott: *Numerical simulations of the electrical characteristics and the efficiencies of single-layer organic light emitting diodes*, J. Appl. Phys. **85**, 10, 7426-7432, (1999).
- [49] K. C. Kao, W. Hwang: *Electrical transport in solids*, Pergamon press (1981).
- [50] W. Helfrich, P. Mark: *Ein Nachweis der Raumladung bei raumladungsbeschränkten Defektelektronenströmen in Anthrazen*, Zeitschrift für Physik **168**, 495-503 (1962).
- [51] D. Poplavskyy: *Hole injection and transport in organic semiconductors*, Dissertation, University of London (2003).
- [52] T. C. Wong, J. Kovac, C. S. Lee, L. S. Hung, S. T. Lee: *Transient electroluminescence*

- measurements on electron-mobility of N-arylbenzimidazoles*, Chem. Phys. Lett. **334**, 61-64 (2001).
- [53] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, M. G. van Munster: *Electric-field and temperature dependence of the hole mobility in poly(p-phenylene vinylene)*, Phys. Rev. B **55**, 2, R656-R659 (1997).
- [54] P. N. Murgatroyd: *Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect*, J. Phys. D: Appl. Phys. **3**, 151 (1970).
- [55] A. Ioannidis, E. Forsythe, Y. Gao, M. W. Wu, E. M. Conwell: *Current-voltage characteristic of organic light emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **72**, 3038 (1998).
- [56] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, C. Scott: *Electrical characteristics and efficiency of single-layer organic light-emitting diodes*, Phys. Rev. B **58**, R13411 (1998).
- [57] H. C. F. Martens, P. W. M. Blom, H. F. M. Schoo: *Comparative study of hole transport in poly(p-phenylene vinylene) derivatives*, Phys. Rev. B **61**, 7489 (2000).
- [58] W. Brütting, S. Berleb, A. G. Mückl: *Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials*, Organic Electronics **2**, 1-36 (2001).
- [59] V. D. Mihailetschi, J. K. J. van Duren, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, J. M. Kroon, M. T. Rispens, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk: *Electron Transport in a Methanofullerene*, Adv. Func. Mater. **13**, 43-46 (2003).
- [60] M. Kiy, P. Losio, I. Biaggio, M. Koehler, A. Tapponnier, P. Gunter: *Observation of the Mott-Gurney law in tris(8-hydroxyquinoline)aluminium films*, Appl. Phys. Lett. **80**, 1198-1200 (2002).
- [61] K. Manabe, W. Hu, M. Matsumura, M. Naito: *Transport of carriers in organic light-emitting devices fabricated with a p-phenylenevinylene-derivative polymer*, J. Appl. Phys. **94**, 2024-2027 (2003).
- [62] J. R. MacDonald: *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York (1987).
- [63] H. C. F. Martens, H. B. Brom, and P. W. M. Blom: *Frequency-dependent electrical response of holes in poly(p-phenylene vinylene)*, Phys. Rev. B **60**, R8489 (1999).
- [64] H. Gommans, M. Kemerink, G. G. Andersson, R. M. T. Pijper: *Charge transport and trapping Cs-doped poly(dialkoxyp-phenylene vinylene) light-emitting diodes*, Phys. Rev. B **69**, 155216 (2004).
- [65] J. Shao, G. T. Wright: *Characteristics of the space-charge-limited dielectric diode at very high frequencies*, Solid-State Electron. **3**, 291 (1961).
- [66] M. A. Lampert, P. Mark: *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York (1970).

-
- [67] W. Kowalsky: *Dielektrische Werkstoffe der Elektronik und Photonik*, Teubner Verlag (1994).
- [68] D. Poplavskyy, F. So: *Bipolar carrier transport in a conjugated polymer by complex admittance spectroscopy*, Proceedings of SPIE, Vol. 5937, 593712 (2005).
- [69] H. C. F. Martens, J. N. Huiberts, P. W. M. Blom: *Simultaneous measurement of electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **77**, 1852 (2000).
- [70] S. W. Tsang, S. K. So: *Application of admittance spectroscopy to evaluate carrier mobility in organic charge transport materials*, J. Appl. Phys. **99**, 013706 (2006).
- [71] O. Weiß, R. Krause, A. Hunze: *Hole mobility of 1-NaphDATA*, J. Appl. Phys. **103**, 043709 (2008).
- [72] D. Poplavskyy, Franky So: *Bipolar carrier transport in a conjugated polymer by complex admittance spectroscopy*, J. Appl. Phys. **99**, 033707 (2006).
- [73] J. Kalinowski: *Organic Light Emitting Diodes*, Marcel Dekker, New York (2005).
- [74] H. Böttger, V. V. Byksing: *Hopping Conduction in Solids*, Akademie-Verlag, Berlin (1985), S. 224.
- [75] C. J. F. Böttcher, P. Bordewijk: *Theory of Electric Polarization*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1978), S. 62.
- [76] S. Berleb, W. Brütting: *Dispersive Electron Transport in tris(8-Hydroxyquinoline) Aluminum (Alq3) Probed by Impedance Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **89**, 286601, 2002.
- [77] A. Many, G. Rakavy: *Theory of Transient Space-Charge-Limited Currents in Solids in the Presence of Trapping*, Phys. Rev. **126**, 1980 (1962).
- [78] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, H. Antoniadis, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. P. Woo: *Transient and steady-state space-charge-limited currents in polyfluorene copolymer diode structures with ohmic hole injecting contacts*, Appl. Phys. Lett. **76**, 1734 (2000).
- [79] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, H. Antoniadis: *Quantifying the efficiency of electrodes for positive carrier injection into poly(9,9-dioctylfluorene) and representative copolymers*, J. Appl. Phys. **89**, 3343 (2001).
- [80] D. Poplavskyy, J. Nelson: *Nondispersive hole transport in amorphous films of methoxy-spirofluorene-arylamine organic compound*, J. Appl. Phys. **93**, 341-346 (2003).
- [81] J. Staudigel, M. Stössel, F. Steuber, J. Simmerer: *Comparison of mobility and hole current activation energy in the space charge trap-limited regime in a starburst amine*, Appl. Phys. Lett. **75**, 217 (1999).

- [82] D. M. Goldie: *Transient space-charge-limited current pulse shapes in molecularly doped polymers*, J. Phys. D: Appl. Phys. **32**, 3058-3067 (1999).
- [83] C. Giebler, H. Antoniadis, D. D. C. Bradley, Y. Shirota: *Space-charge-limited charge injection from indium tin oxide into a starburst amine and its implications for organic light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **72**, 2448 (1998).
- [84] M. Stössel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blässing, J. Simmerer, A. Winnacker: *Space-charge-limited electron currents in 8-hydroxyquinoline aluminium*, Appl. Phys. Lett. **76**, 115 (2000).
- [85] M. Klessinger, J. Michl: *Excited States and Photochemistry Of Organic Molecules*, VCH, (1995).
- [86] Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, C. Adachi: *100 % phosphorescence quantum efficiency of Ir(III) complexes in organic semiconductor films*, Appl. Phys. Lett. **86**, 071104 (2005).
- [87] 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**, 10, 5048-5051 (2001).
- [88] J. B. Birks: *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley (1970).
- [89] T. Förster: *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*, Ann. Phys., **2**, 55-75 (1948).
- [90] D. Dexter: *A theory of sensitized luminescence in solids*, J. Chem. Phys. **21**, 836-850 (1953).
- [91] D. Schneider: *Organische Halbleiterlaser*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, Cuvillier-Verlag (2002).
- [92] S. Forrest: *Ultrathin organic films grown by Organic Molecular Beam Deposition and related techniques*, Chem. Rev. **97**, 6, 1793-1896 (1997).
- [93] T.A. Beierlein, B. Ruhstaller, D.J. Gundlach, H. Riel, S. Karg, C. Rost, W. Rieß: *Investigation of internal processes in organic light-emitting devices using thin sensing layers*, Synth. Met. **138**, 213-221 (2003).
- [94] Persönliche Mitteilungen von Dr.-Ing. T. Dobbertin.
- [95] R. Doerfler, S. Barth, C. Boeffel, A. Wedel: *New UV-Curing OLED Encapsulation Adhesive with Low Water Permeation*, Digest of the society for Information Display (SID), P-64, 440-443 (2006).

-
- [96] F. Moeller, H. Frohne, K.-H. Löcherer, H. Müller: *Grundlagen der Elektrotechnik*, B. G. Teubner Stuttgart (1996).
- [97] H. Neuner: *Untersuchungen zum Ladungsträgertransport in organischen Halbleiterbauelementen*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (2002).
- [98] N. Takada, T. Tsutsui, S. Saito: *Control of emission characteristics in organic thin-film electroluminescent diodes using an optical-microcavity structure*, Appl. Phys. Lett. **63**, 15, 2032-2034 (1993).
- [99] S. Möller, S. R. Forrest: *Improved light out-coupling in organic light emitting diodes employing ordered microlens arrays*, J. Appl. Phys. **91**, 5, 3324-3327 (2002).
- [100] T. Tsutsui, M. Yahiro, H. Yokogawa, K. Kawano, M. Yokoyama: *Doubling Coupling-Out Efficiency in Organic Light-Emitting Devices Using a Thin Silica Aerogel Layer*, Adv. Mat. **13**, 15, 1149-1152 (2001).
- [101] J. Staudigel, M. Stössel, F. Steuber, J. Simmerer: *A quantitative numerical model of multilayer vapor-deposited organic light emitting diodes*, J. Appl. Phys. **86**, 3895-3910 (1999).
- [102] Y. Shirota, H. Kageyama: *Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices*, Chem. Rev. **107**, 953-1010 (2007).
- [103] J. Staudigel, M. Stöfel, F. Steuber, J. Blässing, and J. A. Simmerer: *Activation energies in organic light emitting diodes comprising ohmic contacts both for electron and hole injection*, Synth. Met. **111-112**, 69 (2000).
- [104] J. Cao, X. Jiang, Z. Zhang: *MoO_x modified Ag anode for top-emitting organic light-emitting devices*, Appl. Phys. Lett. **89**, 252108 (2006).
- [105] W. Brütting, H. Riel, T. Beierlein, W. Riess: *Influence of trapped and interfacial charges in organic multilayer light-emitting devices*, J. of Appl. Phys. **89**, 3, 1704-1712 (2001).
- [106] P. W. M. Blom, M. C. J. M. Vissenberg: *Dispersive Hole Transport in Poly(p-Phenylene Vinylene)*, Phys. Rev. Lett. **80**, 3819-3822 (1998).
- [107] HP 4192 LF Impedance Analyzer Service Operating Manual, Agilent Technologies.
- [108] S. W. Tsang, K. L. Tong, S. C. Tse, and S. K. So: *Direct determination of carrier mobilities of OLED materials by admittance spectroscopy*, Proceedings of SPIE, Vol. 6333, 633313 (2006).
- [109] D.-S. Leem, H.-D. Park, J.-W. Kang, J.-H. Lee, J. W. Kim, J.-J. Kimb, *Low driving voltage and high stability organic light-emitting diodes with rhenium oxide-doped hole transporting layer*, Appl. Phys. Lett. **91**, 011113 (2007).

- [110] X. Zhu, J. Sun, H. Peng, M. Wong, H.-S. Kwok: *Inverted Top-Emitting Organic Light-Emitting devices Using Vanadium Pentoxide as Anode Buffer Layer*, Digest of the society for Information Display (SID), P-128, 793-795 (2005).
- [111] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, Y. Yang: *Transition metal oxides as buffer layer for polymer photovoltaic cells*, Appl. Phys. Lett. **88**, 073508 (2006).
- [112] C.-I. Wu, C.-T. Lin, G.-R. Lee, T.-Y. Cho, C.-C. Wu, T.-W. Pi: *Electronic and chemical properties of molybdenum oxide doped hole injection layers in organic light emitting diodes*, J. Appl. Phys. **105**, 033717 (2009).
- [113] T. Matsushima, G.-H. Jin, H. Murata: *Marked improvement in electroluminescence characteristics of organic light-emitting diodes using an ultrathin hole-injection layer of molybdenum oxide*, J. Appl. Phys. **104**, 054501 (2008).
- [114] J.-H. Li, J. Huang, Y. Yang: *Improved hole-injection contact for top-emitting polymeric diodes*, Appl. Phys. Lett. **90**, 173505 (2007).
- [115] S. Tokito, K. Noda, Y. Taga: *Metal oxides as a hole-injecting layer for an organic electroluminescent device*, J. Phys. D **29**, 2750-2753 (1996).
- [116] T. Matsushima, Y. Kinoshita, H. Murata: *Formation of Ohmic hole injection by inserting an ultrathin layer of molybdenum trioxide between indium tin oxide and organic hole-transporting layers*, Appl. Phys. Lett. **91**, 253504 (2007).
- [117] X.-Y. Jiang, Z.-L. Zhang, J. Cao, M. A. Khan, Khizar-ul-Haq, W.-Q. Zhu: *White OLED with high stability and low driving voltage based on a novel buffer layer MoO_x* , J. Phys. D **40**, 5553-5557 (2007).
- [118] J. Caom, X. Y. Jiang, Z. L. Zhang: *MoO_x modified anod for top-emitting organic light-emitting devices*, Appl. Phys. Lett. **89**, 252108 (2006).
- [119] H. Kanno, N. C. Giebink, Y. Sun, S. R. Forrest: *Stacked white organic light-emitting devices based on a combination of fluorescent and phosphorescent emitters*, Appl. Phys. Lett. **89**, 023503 (2006).
- [120] H. Kanno, R. J. Holmes, Y. Sun, S. Kena-Cohen, S. R. Forrest: *White Stacked Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Devices Employing MoO_3 as a Charge-Generation Layer*, Adv. Mat. **18**, 339-342 (2006).
- [121] H. Zhang, Y. Dai, D. Maa: *High efficiency tandem organic light-emitting devices with $\text{Al}/\text{WO}_3/\text{Au}$ interconnecting layer*, Appl. Phys. Lett. **91**, 123504 (2007).
- [122] T.-W. Lee, T. Noh, B.-K. Choi, M.-S. Kim, D. W. Shin, J. Kido: *High-efficiency stacked white organic light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **92**, 043301 (2008).

-
- [123] J. Meyer, S. Hamwi, T. Bülow, H.-H. Johannes, T. Riedl, W. Kowalsky: *Highly efficient simplified organic light emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **91**, 113506 (2007).
- [124] K. J. Reynolds, J. A. Barker, N. C. Greenham, R. H. Friend, G. L. Freya: *Inorganic solution-processed hole-injecting and electron-blocking layers in polymer light-emitting diodes*, J. Appl. Phys. **92**, 7556-7563 (2002).
- [125] G. L. Frey, K. J. Reynolds, R. H. Friend: *Novel Electrodes from Solution-Processed Layer-Structure Materials*, Adv. Mat. **14**, 256-268 (2002).
- [126] N. Matsusue, Y. Suzuki, H. Naito: *Charge Carrier Transport in Red Electrophosphorescent Emitting Layer*, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 5966 (2006).
- [127] H. Matsushima, S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa: *Organic electrophosphorescent devices with mixed hole transport material as emission layer*, Curr. Appl. Phys. **5**, 305-308 (2005).
- [128] Wikipedia - Die freie Enzyklopädie, www.wikipedia.de.
- [129] Persönliche Mitteilungen von Dipl.-Wirt.-Ing. S. Hamwi.
- [130] J.-W. Kang, S.-H. Lee, H.-D. Park, W. Jeong, K.-M. Yoo, Y.-S. Park, J.-J. Kim: *Low roll-off of efficiency at high current density in phosphorescent organic light emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **90**, 223508 (2007).
- [131] T. Hasegawa, S. Miura, T. Moriyama, T. Kimura, I. Takaya, Y. Osato, and H. Mizutani, SID 2004, 11.3 (2004): *Novel Electron-Injection Layers for Top-Emission OLEDs*, Digest of the society for Information Display (SID) 2004, **11.3**, 154-156 (2004).
- [132] C.-W. Chen, Y.-J. Lu, C.-C. Wu, H.-E. Wu, C.-W. Chu, Y. Yang: *Effective connecting architecture for tandem organic light-emitting devices*, Appl. Phys. Lett. **87**, 241121 (2007).
- [133] J. Huang, W.-J. Hou, J.-H. Li, G. Li, Y. Yang: *Improving the power efficiency of white light-emitting diode by doping electron transport material*, Appl. Phys. Lett. **89**, 133509 (2006).
- [134] Y. Li, D.-Q. Zhang, L. Duan, R. Zhang, L.-D. Wang, Y. Qiu: *Elucidation of the electron injection mechanism of evaporated cesium carbonate cathode interlayer for organic light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **90**, 012119 (2007).
- [135] J. Huang, Z. Xu, Y. Yang: *Low-Work-Function Surface Formed by Solution-Processed and Thermally Deposited Nanoscale Layers of Cesium Carbonate*, Adv. Funct. Mat **17**, 1966-1973 (2007).

- [136] H. H. P. Gommans, A. W. Denier van der Gon, G. G. Andersson, L. J. van IJzendoorn, R. M. T. Pijper, H. H. Brongersma: *Interface formation in K doped poly(dialkoxy-p-phenylene vinylene) light-emitting diodes*, J. Appl. Phys. **94**, 5756-5762 (2003).
- [137] W.-Y. Hung, T.-H. Ke, Y.-T. Lin, C.-C. Wu: *Employing ambipolar oligofluorene as the charge-generation layer in time-of-flight mobility measurements of organic thin films*, Appl. Phys. Lett. **88**, 064102 (2006).
- [138] T. C. Wong, J. Kovac, C. S. Lee, L. S. Hung, S. T. Lee: *Transient electroluminescence measurements on electron-mobility of N-arylbenzimidazoles*, Chem. Phys. Lett. **334**, 61-64 (2001).
- [139] Persönliche Mitteilungen von Dr. V. van Elsbergen.
- [140] F. A. Cotton, J. P. Donahue, D. L. Lichtenberger, C. A. Murillo, D. Villagrán: *Expeditions Access to the Most Easily Ionized Closed-Shell Molecule, $W_2(hpp)_4$* , J. Am. Chem. Soc. **127**, 10808-10809 (2005).
- [141] J. U. Wallace, R. H. Young, C. W. Tang, S. H. Chen: *Charge-retraction time-of-flight measurement for organic charge transport materials*, Appl. Phys. Lett. **91**, 152104 (2007).
- [142] M. Hopping, C. Schildknecht, H. Gargouri, T. Riedl, M. Tilgner, H.-H. Johannes, W. Kowalsky: *Transition metal oxides as charge injecting layer for admittance spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. **92**, 213306 (2008).
- [143] M. Hopping, C. Schildknecht, H. Gargouri, T. Riedl, M. Tilgner, H.-H. Johannes, W. Kowalsky: *Charge injecting layers for admittance spectroscopy*, Proceedings of SPIE, Vol. 7051, 70511D (2008).
- [144] Persönliche Mitteilungen von Dr. C. Schildknecht.
- [145] Q. Le, L. Yan, Y. Gao, M. Mason, D. Giesen, C. Tang: *Photoemission study of aluminum/tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum and aluminum/LiF/tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum interfaces*, J. Appl. Phys. **87**, 1, 375-379 (2000).
- [146] S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, M. M. Morrell, Y. Kawabe, B. Kippelen, Peyghambarian, M.-F. Nabor, R. Schlaf, E. A. Mash, and N. R. Armstrong: *Bright blue organic light-emitting diode with improved color purity using a LiF/Al cathode*, J. Appl. Phys. **84**, 4, 2324-2327 (1998).
- [147] H. Aziz, Z. Popovic, C. Tripp, N. Hu, A. Hor, G. Xu: *Degradation processes at the cathode/organic interface in organic light emitting devices with Mg:Ag cathodes*, Appl. Phys. Lett. **72**, 21, 2642-2644 (1998).

-
- [148] R. Czerw, D. Carroll, H. Woo, Y. Kim, J. Park: *Nanoscale observation of failures in organic light-emitting diodes*, J. Appl. Phys. **96**, 1, 641-644 (2004).
- [149] M. Schaer, F. Nüesch, D. Berner, W. Leo, L. Zuppiroli: *Water vapor and oxygen degradation mechanisms in organic light emitting diodes*, Adv. Funct. Mater. **11**, 2, 116-121 (2001).
- [150] E. Han, L. Do, M. Fujihira, H. Inada, Y. Shirota: *Scanning force microscopy of organic thin-film amorphous hole transport materials*, J. Appl. Phys. **80**, 6, 3297-3305 (1996).
- [151] S. Ni, X. Wang, Y. Wu, H. Chen, W. Zhu, X. Jiang, Z. Zhang, R. Sun: *Decay mechanisms of a blue organic light emitting diode*, Appl. Phys. Lett. **85**, 6, 878-880 (2004).
- [152] I. Parker, Y. Cao, C. Yang: *Lifetime and degradation effects in polymer light-emitting diodes*, J. Appl. Phys. **85**, 4, 2441-2447 (1999).
- [153] S. Lee, Z. Gao, L. Hung: *Metal diffusion from electrodes in organic light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **75**, 10, 1404-1406 (1999).
- [154] H. Aziz, Z. Popovic: *Degradation phenomena in small-molecule organic light-emitting devices*, Chem. Mater. **16**, 4522-4532 (2004).
- [155] D. Kondakov, J. Sandifer, C. Tang, R. Young: *Nonradiative recombination centers and electrical aging of organic light-emitting diodes: Direct connection between accumulation of trapped charge and luminance loss*, J. Appl. Phys. **93**, 2, 1108-1119 (2003).
- [156] 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**, 024512 (2007).
- [157] M. K. Mathai, F. Papadimitrakopoulos, B. R. Hsieh: *Controlling hole-transport in aluminum tris (8-hydroxyquinoline), Alq₃-based organic light emitting diodes to improve the device lifetime by an oxidized transport layer*, J. Appl. Phys. **95**, 12, 8240-8246 (2004).
- [158] C. Féry, B. Racine, D. Vaufrey, H. Doyeux, S. Cinà: *Physical mechanism responsible for the stretched exponential decay behavior of aging organic light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **87**, 213502 (2005).
- [159] Persönliche Mitteilungen von Dipl.-Ing. H. Gargouri.
- [160] R. Kwong, C. Kwong, M. Nugent, L. Michalski, T. Ngo, K. Rajan, Y.-J. Tung, M. Weaver, T. Zhou, M. Hack, M. Thompson, S. Forrest, J. Brown: *High operational stability of electrophosphorescent devices*, Appl. Phys. Lett. **81**, 1, 162-164 (2002).

- [161] Electron-only Messung, durchgeführt von Dr. P. Loebel, Philips Research Laboratories, Aachen.
- [162] M.-H. Tsai, H.-W. Lin, H.-C. Su, T.-H. Ke, C.-C. Wu, F.-C. Fang, Y.-L. Liao, K.-T. Wong, C. Wu: *Highly Efficient Organic Blue Electrophosphorescent Devices Based on 3,6-Bis(triphenylsilyl)carbazole as the Host Material*, Adv. Mat. **18**, 1216-1220 (2006).
- [163] X. Ren, J. Li, R. J. Holmes, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson: *Ultra-high Energy Gap Hosts in Deep Blue Organic Electrophosphorescent Devices*, Chem. Mater. **16**, 4743-4747 (2004).
- [164] Z. D. Popovic and H. Aziz: *Reliability and Degradation of Small Molecule-Based Organic Light-Emitting Devices (OLEDs)*, IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics **8**, 362, (2002).
- [165] H. Aziz, Z. D. Popovic, N.-X. Hu, A.-M. Hor, G. Xu: *Degradation Mechanism of Small Molecule-Based Organic Light-Emitting Devices*, Science **283**, 1900-1902 (1999).
- [166] V.-E. Choong, S. Shi, J. Curless, C.-L. Shieh, H.-C. Lee, F. So, J. Yang: *Organic light-emitting diodes with a bipolar transport layer*, Appl. Phys. Lett. **75**, 172-174 (1999).
- [167] H. Gargouri, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, noch nicht veröffentlicht.
- [168] S. K. So, W. K. Choi, L. M. Leung, K. Neyts: *Interference effects in bilayer organic light emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **74**, 1939-1941, (1999).
- [169] H. Ikeda, J. Sakata, M. Hayakawa, T. Aoyama, T. Kawakami, K. Kamata, Y. Iwaki, S. Seo, Y. Noda, R. Nomura, S. Yamazaki: *Low-Drive-Voltage OLEDs with a Buffer Layer Having Molybdenum Oxide*, Digest of the society for Information Display (SID), P-185, 923-926 (2006).
- [170] Persönliche Mitteilungen von Dipl.-Ing. M. Tilgner.
- [171] R. J. Holmes, B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, X. Ren, J. Li, M. E. Thompson: *Efficient, deep-blue organic electrophosphorescence by guest charge trapping*, Appl. Phys. Lett. **83**, 3818-3820, (2003).
- [172] Z. Wu, L. Wang, G. Lei, Y. Qiu: *Investigation of the spectra of phosphorescent organic light-emitting devices in relation to emission zone*, J. Appl. Phys. **97**, 103105 (2005).
- [173] N. Chopra, J. Lee, Y. Zheng, S.-H. Eom, J. Xue, F. So: *High efficiency blue phosphorescent organic light-emitting device*, Appl. Phys. Lett. **93**, 143307 (2008).
- [174] C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest: *Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient*

-
- high-energy phosphorescent emission in organic materials*, Appl. Phys. Lett. **79**, 13, 2082-2084 (2001).
- [175] J.-P. Duan, P.-P. Sun, C.-H. Cheng: *New Iridium Complexes as Highly Efficient Orange-Red Emitters in Organic Light-Emitting Diodes*, Adv. Mat. **15**, 3, 224-228 (2003).
- [176] M.-H. Ho, Y.-S. Wu, S.-W. Wen, T.-M. Chen, Chin H. Chen: *Efficient deep blue emitters for organic electroluminescent devices*, Appl. Phys. Lett. **91**, 083515 (2007).
- [177] L.-S. Liao, K. P. Klubek, M. J. Helber, L. Cosimbescu, D. L. Comfort: *High-Efficiency Tandem Blue OLEDs*, Digest of the society for Information Display (SID) 2006, **23.3**, 1197-1200 (2006).
- [178] T. Arakane, M. Funahashi, H. Kuma, K. Fukuoka, K. Ikeda, H. Yamamoto, F. Moriwaki, C. Hosokawa: *Fluorescent RGB OLEDs with High Performance*, Digest of the society for Information Display (SID) 2006, **5.1**, 37-40 (2006).
- [179] G. Ginev: *Optical Properties of Thin Organic Films and Structures for Display Applications*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (2005).
- [180] J. Lee, J.-I. Lee, J. Y. Lee, H. Y. Chu: *Enhanced efficiency and reduced roll-off in blue and white phosphorescent organic light-emitting diodes with a mixed host structure*, Appl. Phys. Lett. **94**, 193305 (2009).
- [181] M. E. Kondakova, T. D. Pawlik, R. H. Young, D. J. Giesen, D. Y. Kondakov, C. T. Brown, J. C. Deaton, J. R. Lenhard, K. P. Klubek: *High-efficiency, low-voltage phosphorescent organic light-emitting diode devices with mixed host*, J. Appl. Phys. **104**, 094501 (2008).
- [182] Y.-C. Tsai, J.-H. Joua: *Long-lifetime, high-efficiency white organic light-emitting diodes with mixed host composing double emission layers*, Appl. Phys. Lett. **89**, 243521 (2006).
- [183] 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**, 234-238 (2009).

