

Kapitel 1

Einleitung

In der heutigen Elektronik spielen Halbleitermaterialien eine entscheidende Rolle und sind aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Beispielsweise basieren alle logischen Schaltungen, aus denen jeder Computerchip aufgebaut ist, auf dem Halbleiter Silizium [1]. Ebenso wird die Halbleitertechnologie in den letzten Jahren zunehmend dafür verwendet, Licht zu erzeugen. Nach dem europäischen Beschluss aus dem Jahr 2009 wurde der Verkauf von Glühbirnen [2], der bis dahin üblichen Lichtquelle, aufgrund ihrer schlechten Energieeffizienz von rund 5 % [3], verboten. An ihre Stelle treten neue Leuchtmittel, wie die auf Gasentladung basierende Energiesparlampe und die auf der Halbleitertechnologie basierende LED (Licht Emittierende Diode). Mit Effizienzen von 27 % [4] für eine Energiesparlampe und bis zu 62,5 % [5] für eine LED schneiden diese deutlich besser ab als die herkömmliche Glühbirne. Dennoch sind sie in den letzten Jahren in die Kritik geraten. Zum einen ist die Farbwiedergabe nicht immer perfekt aufgrund des sehr inhomogenen Spektrums [6], zum anderen sind, insbesondere bei der Energiesparlampe, toxische Materialien verbaut, von denen befürchtet wird, dass sie austreten könnten [7].

Als Alternative zu diesen beiden Leuchtmitteln wurde in den letzten Jahren die OLED (Organische Licht Emittierende Diode) entwickelt. Wie der Name bereits sagt, basiert diese auf demselben Prinzip wie eine LED, sie wird allerdings aus organischen Molekülen aufgebaut und nicht aus anorganischen Kristallen. Dies bringt eine Reihe von Veränderungen mit sich. Die Leitfähigkeit und damit die Beweglichkeit von Ladungsträgern ist in organischen Materialien deutlich schlechter [8, 9]. Was zunächst wie ein Nachteil klingt, kann aber auch vorteilhaft sein, denn dies ermöglicht eine wesentlich dünnere Bauweise [10]. Darüber hinaus wird so eine deutlich geringere Anforderung an die Reinheit des Materials gestellt. Da organische Materialien weniger hitzebeständig sind, können nicht ganz so hohe Leuchtdichten wie in

einer LED erzielt werden. Es ist allerdings möglich, OLEDs wesentlich großflächiger herzustellen, um diese Schwäche zu kompensieren. Somit lässt sich die OLED als Flächenstrahler und die LED als Punktstrahler bezeichnen. Darüber hinaus sind mit der OLED-Technologie auch flexible [11, 12, 13] oder transparente [14, 15, 16] Lichtquellen möglich.

Kommerziell spielt die OLED, verglichen mit der LED, im Beleuchtungssektor bislang eine eher kleine Rolle. Sie hat aber in der Display-Technologie ihren Platz in einigen Produkten gefunden [17, 18, 19]. So wird sie bereits in einigen Handydisplays eingesetzt und auch einige Fernseher sind auf dem Markt erschienen. In der Displaytechnologie weist die OLED klare Vorteile im Vergleich zu der etablierten LCD-Technik auf. So sind OLED-Displays deutlich energieeffizienter und können dünner gebaut werden, da keine Hintergrundbeleuchtung benötigt wird. Außerdem kann eine bessere Farbtiefe erreicht werden, was insbesondere durch ein satteres Schwarz sichtbar wird.

Dennoch gibt es einige technische Hürden zu überwinden, um das volle Potential dieser Technologie kommerziell nutzbar zu machen. Dabei sind vor allem zwei Kenngrößen entscheidend: zum einen die Effizienz und zum anderen die Haltbarkeit des Bauteils. Die Effizienz der OLED konnte in den letzten Jahren deutlich durch die Entwicklung von Triplett-Emittern gesteigert werden. Zuvor produzierte OLEDs auf Basis von Singulett-Emittern erreichten aufgrund von quantenmechanischen Effekten, die später in dem Theoriekapitel 2 näher erläutert werden, bereits intern eine Quanteneffizienz von maximal 25 %. Daraus wurden extern bisher Werte von bis zu 8 % erreicht [20]. Die mittlerweile bevorzugt eingesetzten Triplett-Emitter sind prinzipiell in der Lage intern Quanteneffizienzen von bis zu 100 % zu erreichen. Auch bezüglich der tatsächlich ausgekoppelten Leistung erreichen sie mit bis zu 15 % [21] deutlich bessere Werte als eine OLED basierend auf Singulett-Emittern und sind damit auch mit der LED konkurrenzfähig, wenn auch mit etwas schlechterer Effizienz.

Ein größeres Problem stellt bislang die Haltbarkeit der Bauteile dar. Viele der verwendeten Materialien sind hochempfindlich und können entweder auf der makroskopischen oder mikroskopischen Ebene zerstört werden. Zu den makroskopischen Effekten zählt zum Beispiel, dass viele der verwendeten Materialien von Luftsauerstoff oder Wasser oxidiert werden können. Dadurch werden entweder die Moleküle selbst zerstört oder der elektrische Kontakt löst sich ab, wodurch nichtleuchtende Punkte auf der OLED entstehen, sogenannte „Black Spots“ [22]. Diesem Problem kann man durch eine geeignete Verkapselung entgegenwirken. Innerhalb einer wasser- und sauerstofffreien Atmosphäre wird beispielsweise ein Glasdeckel über die OLED geklebt [23], der sie so schützt. Ähnlich gute Ergebnisse konnten auch durch eine entsprechende Barrierefolie [24] oder mit einer mittels Atomlagenabscheidung

aufgebrachten Al_2O_3 [25, 26, 27] erzielt werden. Durch Maßnahmen dieser Art konnte die Lebensdauer von OLEDs deutlich verbessert werden, sodass beispielsweise Black Spots bei geeigneter Verkapselung keine Rolle mehr spielen. In dieser Arbeit wird daher diese Thematik nicht näher untersucht.

Vielmehr werden in dieser Arbeit mikroskopische Degradationseffekte beleuchtet. Untersucht werden die quantenmechanischen Effekte, die zur Zerstörung der Moleküle oder zum Auslöschen des Leuchtens führen. Ein besonderes Augenmerk liegt hierbei auf blauen Triplett-Emittern, denn gerade diese erreichen mit ca. 100 h bislang noch keine Lebensdauer, die im kommerziellen Betrieb akzeptabel erscheinen. Für rote und grüne Emittter ist die Lebensdauer bereits mit über 60000 h (ca. sieben Jahre Dauerbetrieb) [28] so gut, dass diese länger halten als die meisten Produkte, in denen sie verbaut sind. Somit steht einer industriellen Nutzung nichts im Wege [29, 30]. Für einen langfristigen Erfolg der OLED-Technologie ist es allerdings nötig, dass die komplette Farbpalette über einen längeren Zeitraum abgebildet werden kann, insbesondere, um auch weißes Licht erzeugen zu können. Dabei wäre eine Lebensdauer von mindestens 10000 h (gut ein Jahr Dauerbetrieb) für die kommerzielle Nutzung wünschenswert. Im Augenblick werden für den blauen Bereich Singulett-Emitter eingesetzt [31], die zwar eine längere Lebensdauer aufweisen, die aber, wie bereits erwähnt, weniger effizient sind.

Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, für zwei phosphoreszierende, blaue Emitter-Systeme herauszufinden, warum auf ihnen basierende OLEDs degradieren, sodass für zukünftige Generationen von OLED-Materialien diese Degradation vermieden werden kann. Dabei liegt ein besonderes Augenmerk auf der Spektroskopie. Mit ihrer Hilfe wird untersucht, welchen Einfluss Licht verschiedener Wellenlängen auf das Material hat und welche Schäden es am Material verursacht. Es wird festgestellt werden, dass die Degradation des Lichtes durch die Anwesenheit von Ladungsträgern verstärkt wird und der Wellenlängenbereich, der für die Degradation infrage kommt, in den langwelligeren Bereich erweitert wird. Es kommt also zu einer Wechselwirkung zwischen Ladungsträger und Licht, die unter dem Begriff „Polaronabsorption“ näher untersucht werden soll. Es wird des Weiteren die Dynamik untersucht, mit der diese Polaronen mit dem entstehenden Licht in der OLED wechselwirken. Durch einen Vergleich mit dem emittierten Licht der OLED zeigt sich, welcher Prozess der dominante Degradationspfad in den vorliegenden OLEDs ist. Durch Vergleiche mit bekannten, stabilen Systemen können Wege aufgezeigt werden, diese Degradationsprozesse zukünftig zu vermeiden.

Dabei ist die Arbeit wie folgt aufgebaut: Zunächst werden in Kapitel 2 die theoretischen Hintergründe noch einmal näher erläutert. Anschließend wird in einem Technologieabschnitt in Kapitel 3 beschrieben, welche Anlagen und optischen Messplätze Verwendung finden und wie diese funktionieren. Die darauffolgenden Kapitel bilden den Hauptteil mit der Auswertung und Präsentation der Messergebnisse:

Kapitel 4 gibt eine kurze Einführung in die Degradation von OLEDs und beschreibt, mit welchen Effekten bei der Degradation zu rechnen ist. Dabei wird gezeigt, dass die Emission nicht nur aufgrund des Verlustes von Molekülen zurückgeht, sondern dass zusätzlich Zentren entstehen, die die Emission von noch intakten Molekülen verhindert, sogenannte Quencher. Außerdem wird der Einfluss von externer Bestrahlung auf die Moleküle untersucht.

In Kapitel 5 wird die OLED daraufhin untersucht, inwieweit Licht, das zuvor als potentiell schädlich eingestuft wurde, tatsächlich in der OLED erzeugt wird. Dabei wird eine hochenergetische Emissionsbande beobachtet. Es werden Rückschlüsse auf das zugrunde liegende Molekül getroffen und ein Zusammenhang zur Lebensdauer der OLED hergestellt.

In dem darauffolgenden Kapitel 6 werden die Ladungsträger in die Betrachtung mit eingeschlossen. Insbesondere wird festgestellt, dass Ladungsträger die Absorption des Moleküls stark verändern können. Um diese Veränderung messen zu können, wurde ein neuer Messplatz erprobt. Dazu wurde zunächst das bekannte Material α -NPD untersucht, um die Daten zu verifizieren und mögliche Messfehler zu identifizieren.

Diese Veränderung der Absorption wird in Kapitel 7 verwendet, um besser nachzuvollziehen, wie sich Ladungsträger durch Schichten mit einer Mischung aus verschiedenen Molekülen bewegen. Dabei wird deutlich, dass dieses Messverfahren die Möglichkeit bietet, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Ladungsträgers auf den verschiedenen Materialien zu bestimmen und so zu überprüfen, ob der Ladungstransport in der gewünschten Weise abläuft.

In Kapitel 8 wird anschließend die Wechselwirkung zwischen dem Ladungsträger und dem emittierten Licht beschrieben. Es wird deutlich, dass bei einem spektralen Überlapp von Ladungsträgerabsorption und der Emission der OLED diese Emission sehr stark abgeschwächt wird. Somit kann es zu sehr starken Wechselwirkungen zwischen Licht und Ladungsträgern kommen. Dabei können die experimentellen Ergebnisse durch Monte-Carlo-Simulationen nachgestellt werden.

In Kapitel 9 wird gezeigt, dass diese Wechselwirkung zwischen Emission und Ladungsträgerabsorption starken Einfluss auf die Degradation der Bauteile hat. In einer Abschätzung soll hier letztendlich nachvollzogen werden, warum die einzelnen OLEDs degradieren.

In einem Ausblick werden anschließend Vorschläge gemacht, wie solche Degradationen zukünftig vermieden werden können. Insbesondere wird mit dem sogenannten Sensitizing ein Konzept vorgestellt, welches mit neuen Materialkombinationen das Potential hat, die Lebensdauer der OLED deutlich zu erhöhen.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Funktionsweise der OLED

Eine OLED besteht aus organischen Molekülen, die in der Regel ein ausgedehntes, delokalisiertes π -Elektronensystem besitzen. Das bedeutet, dass einige Elektronen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben, die sich über das gesamte Molekül erstreckt. Darüber hinaus sind die Energiezustände in diesem π -System so angelegt, dass zwischen dem obersten besetzten Energiezustand, genannt HOMO (englisch: Highest Occupieed Molekular Orbital), und dem untersten verfügbaren unbesetzten Zustand, genannt LUMO (englisch: Lowest Unoccupieed Molekular Orbital), eine Energielücke (auch Bandlücke genannt) entsteht, die von ihrer Energie einem Lichtquant im sichtbaren Bereich entspricht. Damit bestimmt unter anderem die Größe der Energielücke die Farbe der OLED.

In einer OLED werden verschiedene solcher Moleküle in amorphen Schichten übereinander prozessiert. An den elektrischen Kontakten, die zumindest auf einer Seite aus einer transparenten Elektrode wie ITO (Indium-Zinn-Oxid) bestehen, werden zunächst Injektionsschichten aufgebracht. Diese bestehen häufig aus Metalloxiden oder Salzen wie Molybdänoxid (MoO_3) oder Caesiumcarbonat (Cs_2CO_3) und zeichnen sich durch eine besonders hohe bzw. besonders niedrige Austrittsarbeit aus, die im Idealfall mit dem HOMO- oder LUMO-Level der verwendeten organischen Materialien übereinstimmt. Auf der einen Seite wird ein Material mit hoher Austrittsarbeit gewählt, um hier Elektronen in das LUMO-Level zu injizieren, auf der anderen Seite ein Material mit sehr niedriger Austrittsarbeit, um hier Löcher, also fehlende Ladungen, in das HOMO-Level zu injizieren (Abbildung 2.1 1)).

Diesen folgen jeweils eine elektron- bzw. lochleitende Schicht, mit deren Hilfe die jeweiligen Ladungsträger zur Emissionsschicht transportiert werden.

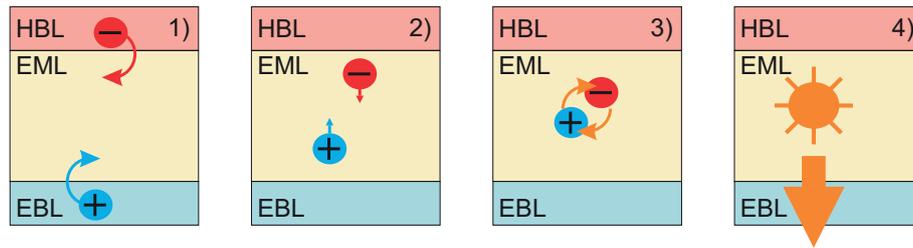


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Rekombination von Ladungsträgern in einer OLED: 1) Injektion der Ladungsträger in die Emissionsschicht. 2) Transport der Ladungsträger, gegebenenfalls über separate Matrixmaterialien. 3) Bildung eines Exzitons aus positivem und negativem Ladungsträger. 4) Zerfall des Exzitons und Emission des Lichtes.

Mit der Dicke dieser Schichten kann man das Verhältnis der beiden Ladungsträger in der Emissionsschicht einstellen, um auf diese Weise Überschüsse einer Sorte Ladungsträger zu verhindern. Darüber hinaus unterbinden diese Transportschichten, dass Ladungsträger, die auf der anderen Seite injiziert wurden, die Emissionsschicht verlassen können [32]. Dabei werden die Transportschichten in der Regel von Blockerschichten unterstützt.

Die Emissionsschicht in der Mitte des Bauteils besteht aus einem Gast-Wirt-System, mit einem organischen Farbstoff als Emitter und einem oder zwei Wirtmaterialien. Diese haben zum einen die Aufgabe, den Emitter so weit zu verdünnen, dass es zum einen nicht zum Selbstquenching kommt [33], zum anderen transportieren sie die Ladungen bis zu dem Emittermolekül, wo sie rekombinieren und somit Licht emittieren. Dazu werden meist zwei unterschiedliche Matrixmaterialien eingesetzt, eines zum Transport der Elektronen und eines zum Transport der Löcher [34] (Abbildung 2.1 2)). So soll verhindert werden, dass es zu einer Rekombination auf den Matrixmolekülen kommt. Vor der Rekombination von Elektron und Loch bilden diese auf dem Emittermolekül einen quantenmechanischen Zustand, der Exziton genannt wird. Bildlich gesprochen umkreisen sich Loch und Elektron eine Weile, bevor sie zerfallen (Abbildung 2.1 3)). Dieses Phänomen wird im folgenden Abschnitt näher beleuchtet. Beim Zerfall des Exzitons, der auch Rekombination genannt wird, wird Licht mit einer Farbe, die der Energielücke zwischen HOMO und LUMO entspricht abzüglich der Bindungsenergie des Exzitons, abgegeben. Dieser Prozess wird im Abschnitt 2.3 näher betrachtet.

2.2 Exzitonen

Ein angeregter Zustand in einem Halbleiter wird Exziton genannt und kann als Quasiteilchen, bestehend aus einem Loch und einem Elektron, aufgefasst werden. Indem sich Loch und Elektron über elektromagnetische Wechselwirkung anziehen, bilden diese, ähnlich wie ein Wasserstoffatom, einen quantenmechanischen Zweikörperzustand, indem sich beide „umkreisen“. Dabei unterscheiden sich die Exzitonen der anorganischen Halbleiter recht grundsätzlich von denen der organischen. Anorganische Exzitonen haben in der Regel sehr große Bohrradien, also Abstände zwischen Elektron und Loch, und damit sehr kleine Bindungsenergien. Bei Raumtemperatur sind sie sehr häufig bereits dissoziiert, also nicht mehr aneinander gebunden. Man spricht von Mott-Wannier-Exzitonen. In organischen Halbleitern ist der Bohrradius hingegen sehr klein, meist auf ein Molekül lokalisiert, und damit die Bindungsenergie so groß, dass bei Raumtemperatur die Exzitonen aneinander gebunden sind und so einen großen Einfluss auf das Material haben. Man spricht an dieser Stelle von Frenkel-Exzitonen [35].

Ein naheliegender Grundsatz der Vielteilchenquantenmechanik ist die Invarianz unter Vertauschung von identischen Teilchen. Das Betragsquadrat der Wellenfunktionen, welche die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Teilchen beschreibt, darf sich bei dem Vertauschen identischer Teilchen nicht ändern. Auf diese Weise wird mathematisch der Tatsache Rechnung getragen, dass alle Elektronen identisch sind und sich somit nichts ändern darf, wenn man zwei von ihnen vertauscht. Es gilt also:

$$|\Phi_1(x_1)\Phi_2(x_2)|^2 = |\Phi_1(x_2)\Phi_2(x_1)|^2 \quad (2.1)$$

$$\Phi_1(x_1)\Phi_2(x_2) = \Phi_1(x_2)\Phi_2(x_1) \quad (2.2)$$

oder

$$\Phi_1(x_1)\Phi_2(x_2) = -\Phi_1(x_2)\Phi_2(x_1), \quad (2.3)$$

wobei Φ die Wellenfunktionen und x die Elektronen beschreibt. Aus relativistischen Überlegungen heraus, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden kann, folgt, dass für Teilchen mit halbzahligem Spin (Fermionen), zu denen Elektronen gehören, die zweite Alternative der obigen Gleichungen zutrifft. Aus dieser Antisymmetrie der Wellenfunktionen folgt auch, dass sich zwei Teilchen nicht im exakt selben Zustand befinden dürfen, da eine Vertauschung zweier solcher Teilchen immer symmetrisch verläuft. Aufgrund der zwei unterschiedlichen Spinzustände können sich immer zwei Elektronen im selben energetischen Zustand befinden, eines mit Spin „up“ und eines mit Spin „down“. In der Regel koppelt der Spinzustand nur sehr schwach mit den übrigen Quantenzahlen, sodass beide getrennt betrachtet werden können.

Dabei gilt $\Phi(x) = \varphi(x)\xi(x)$, wobei φ die Spinfunktion beschreibt und ξ die übrigen Quantenzahlen. Es ist zu beachten, dass die Gesamtwellenfunktion Φ antisymmetrisch bleiben muss. Daher ist φ symmetrisch, wenn ξ antisymmetrisch ist und umgekehrt. Für das vorliegende Zweiteilchensystem kann man φ nun näher betrachten. Beide Teilchen können zwei verschiedene Spinzustände einnehmen, im Folgenden als $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ bezeichnet. Daraus ergeben sich zunächst einmal diese vier Möglichkeiten:

$$1. : |\uparrow\rangle |\uparrow\rangle \quad (2.4)$$

$$2. : |\uparrow\rangle |\downarrow\rangle \quad (2.5)$$

$$3. : |\downarrow\rangle |\uparrow\rangle \quad (2.6)$$

$$4. : |\downarrow\rangle |\downarrow\rangle \quad (2.7)$$

Die Gleichungen 2. und 3. sind allerdings weder symmetrisch noch antisymmetrisch unter Vertauschung von Teilchen. Daher sind diese Zustände nicht zugelassen und müssen symmetrisiert werden. Es ergeben sich für 2. und 3. die zwei neuen Zustände:

$$2. : |\uparrow\rangle |\downarrow\rangle + |\downarrow\rangle |\uparrow\rangle \quad (2.8)$$

und

$$3. : |\uparrow\rangle |\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle |\uparrow\rangle \quad (2.9)$$

Von den so erhaltenen 4 Zuständen sind 1.,2. und 4. symmetrisch. Sie werden aufgrund dieser dreifachen Entartung Triplet-Zustände genannt. Der 3. Zustand ist antisymmetrisch, er wird daher Singulett-Zustand genannt [36].

2.3 Optische Übergänge

Aus den vorangegangenen Überlegungen zu Exzitonen ergibt sich eine Reihe von optischen Übergängen. Diese können zur besseren Übersicht in einem Energieschema nach Jablonski (Abbildung: 2.2) dargestellt werden. Da in einem Molekül im Normalfall alle Bindungen abgesättigt sind, gibt es eine gerade Anzahl von Elektronen und der Grundzustand (HOMO) ist doppelt besetzt, solange er nicht angeregt wird. Um die Antisymmetrie der Fermionen einzuhalten, muss die Spinwellenfunktion antisymmetrisch sein, da sich beide Elektronen mit dem Grundzustand in derselben Ortswellenfunktion befinden, die somit symmetrisch ist [37]. Damit ist der Grundzustand ein Singulett-Niveau. In ihren Energieniveaus wechseln sich symmetrische und antisymmetrische Zustände jedoch ab. Aus diesem Grund ist der nächste darüberliegende Zustand ein Triplet-Niveau (T_1), gefolgt von einem

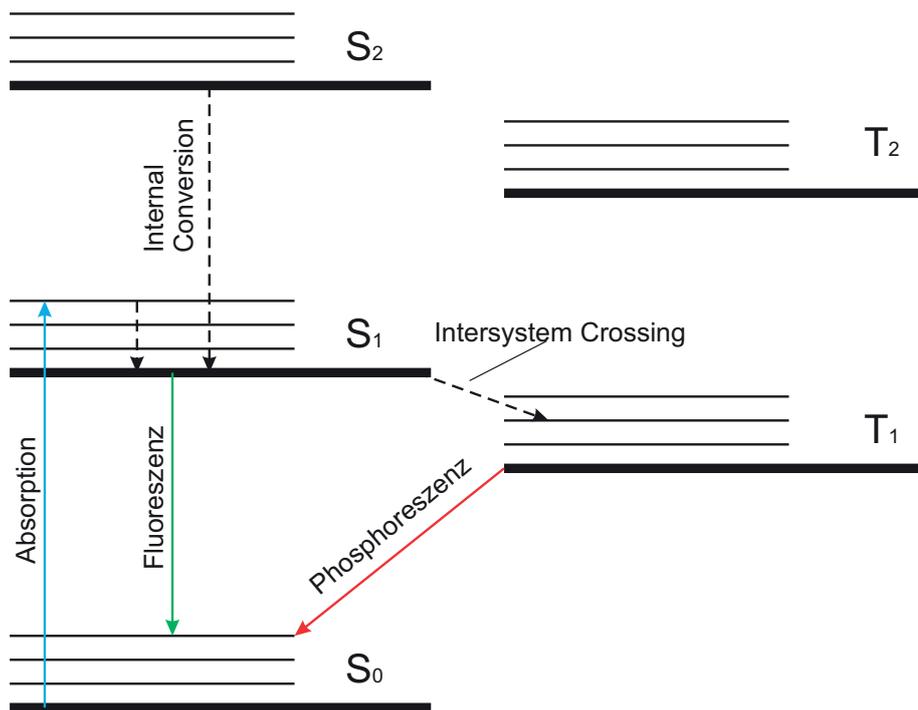


Abbildung 2.2: Energieniveaus nach Jablonski [38]

Singulett-Niveau (S_1). Jeder dieser Zustände ist durch zahlreiche vibronische Zustände mit leicht unterschiedlicher Energie entartet.

Der Übergang von einem Singulett-Niveau auf ein Triplett-Niveau ist mit einer Änderung der Spinfunktion verbunden. Eine solche Änderung ist dipolverboten, was diesen Prozess unwahrscheinlich macht. Regt man ein Molekül durch optische Absorption an, so wird ein Elektron also stets in einen Singulett-Zustand gehoben. Eine Absorption vom Grundzustand direkt in einen der Triplett-Zustände ist so unwahrscheinlich, dass sie kaum eine Rolle spielt. Durch die sogenannte „Internal Conversion“ relaxiert ein angeregter Zustand in höheren vibronischen Niveaus oder höheren Singulett-Zuständen sehr rasch in das niedrigste S_1 Niveau. Von hier aus kann es durch Abgabe eines Photons in den Grundzustand oder eines seiner vibronischen Niveaus zurückkehren. Dieser Vorgang wird Fluoreszenz genannt und dauert in der Regel einige Nanosekunden. Das Licht ist in diesem Fall, verglichen mit dem Licht, das zur Anregung benötigt wurde, etwas in den niederenergetischen, also roten Bereich, verschoben. Diese Verschiebung wird „Stokes-Shift“ genannt und ist mit einem Energieverlust durch die Relaxation in den vibronischen Zuständen verbunden.

Wird in einem Molekül das Dipolverbot für die Spinumkehr aufgeweicht, kann ein angeregter Zustand von dem S_1 -Niveau auch in das T_1 -Niveau übergehen. Eine solche Aufweichung kann beispielsweise durch das Einbrin-