



Thomas Winkler (Autor)

## **Weißlicht mit einstellbarer Farbtemperatur auf Basis gestapelter und separat ansteuerbarer OLEDs**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/18>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>



# Kapitel 1

## Einleitung

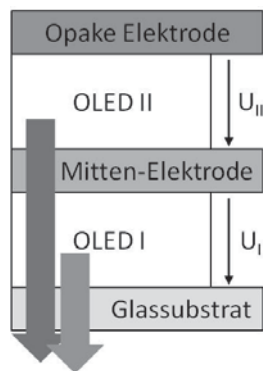
Ein fester Bestandteil der allgemeinen Raumbelichtung ist seit nunmehr über einem Jahrhundert die Glühlampe. Diese erzeugt aufgrund ihrer Eigenschaft als Temperaturstrahler ein kontinuierliches Emissionsspektrum mit einem Emissionsmaximum im infraroten Spektralbereich. Daraus resultiert schließlich auch ihr größter Nachteil. Aufgrund der hohen thermischen Verluste wandelt die Glühlampe nur etwa 5 % der ihr zugeführten elektrischen Energie in Licht um und weist somit eine dementsprechend geringe Leistungseffizienz von etwa 10 lm/W auf. Im Sinne der begrenzten Rohstoffvorkommen zur Energiegewinnung wurden in den vergangenen Jahren zahlreiche effizientere Alternativen zur Raumbelichtung, wie beispielsweise die Fluoreszenzlampe oder die Halogenlampe entwickelt. Darüber hinaus werden aktuell Beleuchtungsanwendungen auf Basis anorganischer Leuchtdioden realisiert. Neben dem Vorteil einer höheren Leistungseffizienz dieser alternativen Lichtquellen gegenüber einer Glühlampe ergeben sich jedoch abhängig von der Art der Lichterzeugung auch Nachteile, wie beispielsweise eine unnatürliche Farbwiedergabe oder eine für den Menschen unangenehme oder gar gesundheitsschädliche Lichtfarbe [1]. Ein zusätzlicher Nachteil, der allen genannten Lichtquellen gemein ist, ist ihre Eigenschaft das Licht von einem Punkt oder einer Linie zu emittieren. Sie werden daher als Punkt- oder Linienlichtquellen bezeichnet. Eine flächige Abstrahlung des Lichts ist bei diesen Lichtquellen nur durch aufwendige optische Maßnahmen realisierbar, die zusätzlich die Effizienz der Lichtquelle verringern.

### 1.1 Weiß emittierende organische Leuchtdioden

Organische Leuchtdioden (OLEDs) bestehen aus Schichten thermisch evaporierter oder aus einer Lösung abgeschiedener organischer Materialien, die zwischen einer transparenten und in der Regel einer reflektiven Elektrode eingebettet sind. Die organischen Bauelemente sind

nur einige 100 nm dick und können theoretisch auf einer beliebig großen Substratfläche abgedeckt werden. Das in der OLED generierte Licht wird durch das Substrat, üblicherweise mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtetes Glas, homogen über die gesamte beschichtete Fläche abgestrahlt. Mit OLEDs auf der Basis thermisch evaporierter organischer Materialien wurden 1987 erstmals organische elektrolumineszente Dünnschichtstrukturen gezeigt, die das Potential für eine Verwendung als Raumbelichtung besaßen [2]. Die von Tang und Van Slyke vorgestellten OLEDs emittierten Licht im grünen Spektralbereich mit einer geringen Leistungseffizienz von 1,5 lm/W. In den folgenden Jahren wurde eine Vielzahl an organischen Emittermaterialien entwickelt, mit deren Emissionsspektren mittlerweile der gesamten sichtbaren Spektralbereich abgedeckt werden kann. Im Rahmen der Materialentwicklung konnten zudem, erhebliche Fortschritte bezüglich der Effizienz erzielt werden [3]. Durch die Verwendung phosphoreszenter Farbstoffe konnten Baldo et al. erstmals eine grün emittierende OLED mit einer Leistungseffizienz von 30 lm/W zeigen. Da die Emissionsspektren organischer Emittermaterialien nicht beliebig breit sind, müssen für die Erzeugung eines breiten Spektrums mit weißem Farbeindruck mehrere Emissionsspektren verschiedener Emittermaterialien überlagert werden. Die Eigenschaft der organischen Dünnschichten, im sichtbaren Spektralbereich des Lichts transparent zu sein, bietet die Möglichkeit einzelne Emissionsfilme oder komplette OLED-Strukturen vertikal zu stapeln [4]. Durch die Verwendung mehrerer Emittersysteme oder OLED-Strukturen kann so ein nahezu beliebig breites kontinuierliches Spektrum erzeugt werden, das neben einer für den Menschen angenehmen Lichtfarbe auch einen hohen Farbwiedergabeindex (engl. color rendering index, CRI) von  $>85$  aufweisen kann [5]. Schwartz et al. konnten durch die Überlagerung von drei Emissionsspektren einen CRI  $>85$  bei einem CIE-Farbwert (franz. Commission Internationale de l'Éclairage, CIE) von  $x = 0,4$  und  $y = 0,46$  erreichen. Ein hoher Farbwiedergabeindex macht die OLED-Technologie, neben den bereits genannten Vorteilen einer flächigen Lichtemission sowie einer hohen Leistungseffizienz, auch für spezielle Beleuchtungsanwendungen, wie beispielsweise medizinische Leuchten, attraktiv. In diesem Bereich ist jedoch zusätzlich eine Variation der Lichtfarbe entlang der Planck-Kurve in einem definierten Farbtemperaturbereich während des Betriebs der Leuchte erwünscht. Das bereits genannte Konzept der gestapelten OLEDs bietet zwar die Möglichkeit eine Weißlicht-OLED mit einer beliebigen Lichtfarbe herzustellen, nicht aber die Lichtfarbe während des Betriebs der OLED zu variieren. Diese Möglichkeit ist nur gegeben, wenn die Helligkeit der Einzel-OLEDs des Stapels separat eingestellt werden kann. Burrows et al. stellten erstmals 1996 ein OLED-Pixel für Displayanwendungen vor, das aus separat ansteuerbaren übereinandergestapelten rot, grün und blau emittierenden OLEDs bestand und eine Variation der Lichtfarbe in einem definierten Farbbereich ermöglichte [6]. Die für Beleuchtungsanwendungen geforderte tangentielle Annäherung an

die Planck-Kurve ist theoretisch jedoch auch mit einer zweifach gestapelten Struktur durch die Überlagerung zweier Komplementärfarben möglich. Abbildung 1.1 zeigt schematisch eine solche zweifach gestapelte Struktur mit separat ansteuerbaren Einzel-OLEDs. Eine zentrale Rolle bei der Realisierung einer farbabstimmbaren Weißlicht-OLED ist der Mitten-Elektrode zwischen zwei gestapelten OLEDs zuzuweisen. Das verwendete Elektrodenmaterial muss leitfähig und transparent sein und zugleich eine zerstörungsfreie Deposition auf den organischen Schichten gewährleisten. Von einigen Arbeitsgruppen konnten bereits OLEDs mit einer transparenten TCO-Schicht als Top-Elektrode bestehend aus transparenten leitfähigen Oxiden (engl. transparent conductive oxide, TCO), wie beispielsweise ITO, gezeigt werden [7, 8]. Es ist jedoch unumstritten, dass die für TCOs bevorzugte Sputter-Deposition auf einer OLED ein gewisses Gefährdungspotential für das darunterliegende organische Bauelement beinhaltet. Für top-emittierende OLEDs werden üblicherweise dünne semitransparente Aluminium- oder Silberfilme als Top-Elektrode verwendet [9]. Diese weisen jedoch bei einer relevanten Schichtdicke von etwa 20 nm nur eine Transparenz von etwa 20 % auf. Mehrschichtsysteme, bestehend aus einer zwischen zwei TCO-Schichten eingebetteten Metall-Schicht, kombinieren die gute Leitfähigkeit von Metallen mit der hohen Transmittanz von TCOs und stellen daher eine Alternative zu den etablierten Top-Elektroden dar [10]. Entsprechend den hohen Anforderungen an eine gestapelte farbabstimmbare Weißlicht-OLED für medizinische Leuchten sind folglich die Evaluation geeigneter Emittiermaterialien, OLED-Strukturen und Elektrodenmaterialien für die Mitten-Elektrode sowie die Konfiguration der gestapelten Struktur die elementaren Herausforderungen.



**Abbildung 1.1:** Prinzipskizze einer gestapelten OLED-Struktur mit Mitten-Elektrode und separat ansteuerbaren Einzel-OLEDs zur Weißlicht-Erzeugung.

## 1.2 Zielsetzung und Gliederung

In dieser Arbeit werden insbesondere einzelne OLED-Strukturen sowie Konzepte zur Realisierung einer (semi)transparenten Top-Elektrode auf OLEDs hinsichtlich gestapelter farbabstimmbarer Weißlicht-OLEDs untersucht und diskutiert. Das Ziel dieser Untersuchungen ist

die Entwicklung einer OLED-Struktur, die während des Betriebs eine Variation der Lichtfarbe entlang der Planck-Kurve in einem definierten Farbtemperaturbereich erlaubt und zudem spezifischen Anforderungen bezüglich einer Anwendung in der Medizintechnik genügt.

Im zweiten Kapitel werden die für ein näheres Verständnis des Funktionsprinzips einer OLED relevanten physikalischen Grundlagen organischer Halbleitermaterialien erläutert. Darüber hinaus wird das optische Verhalten von Dünnschichtstrukturen, insbesondere der Mikrokavitäten innerhalb der OLED und deren Einfluss auf das aus der OLED ausgekoppelte Licht beschrieben. Ein kurzer Einblick in die Farbmeterik schließt das zweite Kapitel ab.

Das dritte Kapitel beschreibt die in der vorliegenden Arbeit angewendete Technologie. Neben den für diese Arbeit relevanten Dünnschichtdepositionsverfahren wird der Herstellungsprozess einer OLED beschrieben. Des Weiteren werden die analytischen Verfahren zur Charakterisierung der hergestellten OLED- und Dünnschichtstrukturen vorgestellt.

Die für die Entwicklung einer farbabstimmbaren Weißlicht OLED zu beachtenden Randbedingungen sowie die Anforderungen an eine solche Struktur im Hinblick auf Spezialanwendungen, wie beispielsweise medizinische Leuchten, werden zu Beginn des vierten Kapitels definiert. Auf der Basis dieser Anforderungen werden organische Emittermaterialien ausgewählt und anhand von spezifischen OLED-Strukturen untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse werden schließlich bezüglich der definierten Anforderungen diskutiert.

Konzepte zur Realisierung einer (semi)transparenten Top-Elektrode auf einer OLED-Struktur werden im fünften Kapitel vorgestellt. Im Speziellen werden dort die optischen und elektrischen Eigenschaften metallischer und oxidbasierter Schichten untersucht. Darüber hinaus wird eine Mehrschicht-Elektrode evaluiert, die die Vorteile metallischer und oxidbasierter Materialien kombiniert. Weiterführend werden die beschriebenen Elektrodenkonzepte bezüglich der Deposition auf organischen Bauelementen untersucht und anhand von top-emittierenden und transparenten OLEDs verglichen und diskutiert.

Auf der Basis der Untersuchungen der vorherigen Kapitel wird in Kapitel sechs die Realisierung einer farbabstimmbaren Weißlicht-OLED mit den, für eine medizinische Anwendung geforderten, Spezifikationen beschrieben. Neben der detaillierten Charakterisierung dieser Strukturen werden Optimierungsansätze vorgestellt. Schließlich erfolgt eine Skalierung der aktiven Fläche auf eine praxisrelevante Größe. Die damit verbundenen Herausforderungen werden aufgezeigt und Lösungsansätze präsentiert.

Abschließend erfolgt in Kapitel sieben eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse und Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit.



# Kapitel 2

## Physikalische Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die physikalischen Grundlagen organischer Halbleitermaterialien bezüglich des Ladungstransports und der Lichterzeugung erläutert. Darauf aufbauend wird das grundlegende Funktionsprinzip einer organischen Leuchtdiode (OLED) beschrieben. Die anschließende Betrachtung der optischen Effekte innerhalb verschiedener Dünnschichtstrukturen gibt einen kurzen Einblick in die für diese Arbeit relevanten Zusammenhänge der Strahlen- bzw. Wellenoptik.

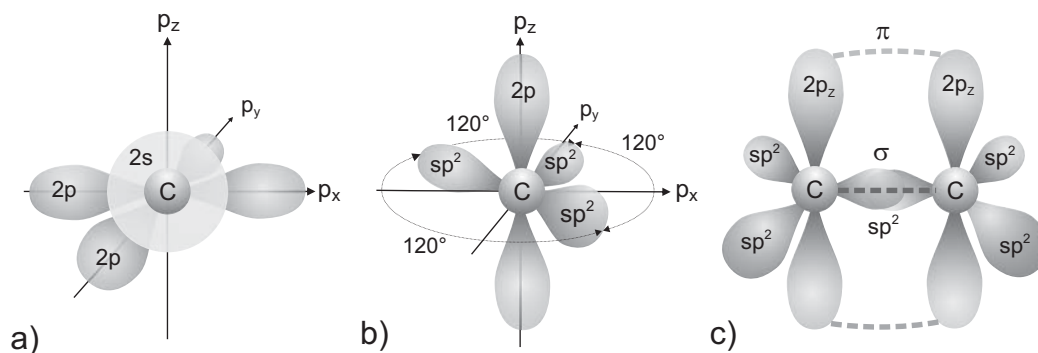
### 2.1 Organische Halbleitermaterialien

Vergleichbar zu anorganischen weisen auch organische Halbleitermaterialien eine spezifische elektrische Leitfähigkeit auf und können zudem Licht emittieren. Darüber hinaus absorbieren organische Halbleitermaterialien das Licht im UV-Bereich und sind zumeist im sichtbaren Spektralbereich des Lichts transparent. Aus dieser für Halbleitermaterialien einzigartigen Eigenschaft resultieren Anwendungsfelder, wie beispielsweise transparente Lichtquellen, die mit anorganischen Halbleitermaterialien nicht zu realisieren sind.

#### 2.1.1 Aufbau organischer Moleküle

Die Moleküle organischer Halbleitermaterialien basieren in der Regel auf Kohlenstoffverbindungen mit konjugierten Doppelbindungen. Die beteiligten Kohlenstoffatome sind in hexagonalen Strukturen angeordnet. Organische Moleküle können zu langkettigen Polymeren (engl. polymer) sowie zu kleinen, kompakten Molekülen (engl. small molecules) synthetisiert werden. Es ergibt sich daraus eine Gliederung der organischen Halbleitermaterialien in zwei grundlegende Klassen, die sich im Wesentlichen durch ihre Molekülgröße und somit durch das

verwendete Depositionsverfahren unterscheiden. Die langkettigen Polymere werden in erster Linie aus Lösung mittels Drucktechniken oder Spin-Coating abgeschieden [11, 12]. Kleine Moleküle werden im Vakuum aus der Gasphase abgeschieden [2]. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Materialien auf Basis der kleinen Moleküle verwendet. Voraussetzung für den Ladungstransport in organischen Halbleitern ist der Überlapp der  $\pi^*$ -Orbitale benachbarter  $sp^2$ -hybridisierter Kohlenstoffatome. Bei der  $sp^2$ -Hybridisierung des Kohlenstoffatoms bilden drei der vier Valenzelektronen drei identische  $sp^2$ -Hybridorbitale, die in einer Ebene liegen und deren Achsen jeweils einen Winkel von  $120^\circ$  einschließen. Das vierte Valenzelektron besetzt das  $p_z$ -Orbital, das senkrecht zu dieser Ebene steht. Abbildung 2.1 zeigt ein nicht hybridisiertes Kohlenstoffatom (a), ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom (b) sowie zwei benachbarte  $sp^2$ -Kohlenstoffatome mit den resultierenden  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen (c). Das große Überlappungsintegral der  $sp^2$ -Hybridorbitale zweier benachbarter Kohlenstoffatome, dargestellt in Abbildung 2.1 c) führt zu einer kovalenten  $\sigma$ -Bindung. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der  $\sigma$ -Elektronen ist entlang der Verbindungslinie zwischen den beteiligten Kohlenstoffatomen am größten und somit stark lokalisiert. Aus dem kleinen Überlappungsintegral der nicht hybridisierten  $p_z$ -Orbitale der benachbarten Kohlenstoffatome folgt eine  $\pi$ -Bindung. Im Gegensatz zu den  $\sigma$ -Elektronen sind die  $\pi$ -Elektronen aufgrund des geringeren Orbitalüberlapps stark delokalisiert. Darüber hinaus resultieren aus der Superposition der  $p_z$ -Orbitale bindende  $\pi$ - und anti-bindenden  $\pi^*$ -Zustände der  $p_z$ -Elektronen. Von den delokalisierten Elektronen werden zunächst die energetisch niedrigsten bindenden  $\pi$ -Zustände besetzt. Die energetisch höchsten anti-bindenden  $\pi^*$ -Zustände bleiben zunächst unbesetzt. Die energetisch höchsten besetzten  $\pi$ -Zustände des Moleküls werden daher als HOMO (engl. highest occupied molecular orbital) und die energetisch niedrigsten unbesetzten  $\pi^*$ -Zustände des Moleküls als LUMO (engl. lowest unoccupied molecular orbital) bezeichnet. Diese Ener-



**Abbildung 2.1:** a) Nicht hybridisiertes Kohlenstoffatom; b) hybridisiertes Kohlenstoffatom; c) zwei benachbarte Kohlenstoffatome mit den resultierenden  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen.

giezustände in organischen Halbleitermaterialien sind vergleichbar mit dem Bändermodell in anorganischen Halbleitern.

### 2.1.2 Ladungsträgertransport

In amorphen organischen Halbleitern sind aufgrund des geringen Überlapps der  $\pi$ -Orbitale benachbarter Moleküle die besetzten und unbesetzten Zustände stark auf jedes Molekül lokalisiert. Die Folge dieser Lokalisierung ist eine Polarisierung des Moleküls und der umgebenden nächsten Nachbarn. Der Transport von Elektronen bzw. Löchern von einem Molekül auf das nächste kann durch Hüpfprozesse beschrieben werden. Bei einem Hüpftransport (engl. hopping transport) eines Elektrons bzw. Loches wird nach Bässler et al. ebenso der Ionisierungszustand des Moleküls sowie dessen Relaxationsenergie übertragen [13]. Diese Ladungsträger werden daher als Polaronen bezeichnet. Die Beweglichkeit der Polaronen im amorphen organischen Festkörpern wurde von Gill et al. in Anlehnung an den Poole-Frenkel-Effekt empirisch zu [14]:

$$\mu(T, E) = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Delta W - \beta\sqrt{E}}{k_B T_{\text{eff}}}\right) \quad (2.1)$$

bestimmt wobei  $\mu_0$  die Ladungsträgerbeweglichkeit ohne externes elektrisches Feld,  $\beta$  den Feldaktivierungsfaktor und  $T_{\text{eff}}$  die empirisch ermittelte tatsächliche Temperatur des Materials darstellt. Nach Gleichung 2.1 ist  $\mu$  nicht konstant sondern von der Temperatur  $T$  und der elektrischen Feldstärke  $E$  abhängig. Darüber hinaus ist eine große Ladungsträgerbeweglichkeit bei einem hohen Überlappingsgrad der  $\pi$ -Orbitalsysteme benachbarter Moleküle zu erreichen. Dies ist besonders bei Materialien bestehend aus koplanaren Molekülen erfüllt. Die typischerweise in OLEDs verwendeten Materialien weisen Ladungsträgerbeweglichkeiten von  $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bis  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  auf [15,16].

Der Strom, der durch einen organischen Halbleiter fließt, kann durch Injektionsbarrieren oder den Transport im organischen Festkörper limitiert sein. Für geringe externe Feldstärken dominiert der Anteil der intrinsischen Ladungsträger gegenüber den injizierten Ladungsträgern. Es ergibt sich ein ohmscher Zusammenhang der Stromdichte  $J$  und der Spannung  $U$  in der Form:

$$J = q\mu n_0 \frac{U}{d} \quad (2.2)$$

wobei  $q$  die Elementarladung,  $\mu$  die Ladungsträgerbeweglichkeit und  $n_0$  die intrinsische Ladungsträgerdichte bezeichnet. Die Dicke der organischen Schicht ist mit  $d$  berücksichtigt.



Mit ansteigender Feldstärke erhöht sich die Zahl injizierter Ladungsträger und es folgt, aufgrund der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit, die Ausbildung einer Raumladungszone in der Nähe der Injektionskontakte. Unter der Annahme einer ohmschen Kontaktierung und der Vernachlässigung von Fallenzuständen im organischen Material kann der raumladungs begrenzte Strom (engl. space-charge limited current, SCLC) nach der Mott-Gurney-Beziehung berechnet werden:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{U^2}{d^3}. \quad (2.3)$$

Die Permittivität des organischen Materials ist durch  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$  gegeben. Unter realen Bedingungen führt jedoch eine Vielzahl von Fallenzustände innerhalb des organischen Films zu einer zusätzlichen Limitierung des SCLC. Die Anpassung an den real wirkenden SCLC erfolgt durch eine Modifikation der Mott-Gurney-Beziehung aus Gleichung 2.3 in der Form [17, 18]:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu_0^* \frac{U^2}{d^3} \exp\left(0,89\beta\sqrt{\frac{U}{d}}\right), \quad (2.4)$$

mit  $\mu_0^*$  als Ladungsträgermobilität bei der Feldstärke null.

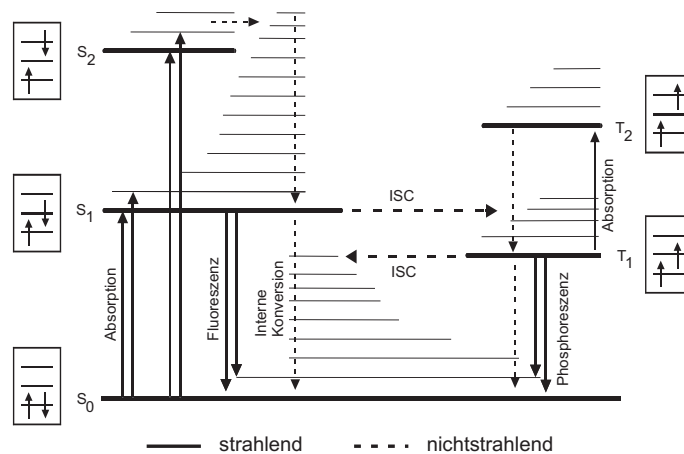
### 2.1.3 Photophysikalische Prozesse in organischen Molekülen

Organischer Moleküle können beispielsweise optisch durch die Absorption von Licht oder elektrisch durch Anlegen eines äußeren Feldes angeregt werden. Die Relaxation in den Grundzustand erfolgt entweder strahlend durch das Aussenden von Photonen oder nichtstrahlend durch Schwingungen, also durch die Abgabe thermischer Energie. Die möglichen molekülinternen energetischen Übergänge der  $\pi$ -Elektronen werden mit Hilfe des in Abbildung 2.2 dargestellten Jablonski-Diagramms beschrieben. Aufgrund unterschiedlicher Spin-Multiplizität wird grundsätzlich zwischen zwei Klassen von Anregungszuständen unterschieden. Im Singulett-Zustand (S) weisen die paarweise im äußeren Orbital des Moleküls vorhandenen Elektronen eine antiparallele Spinausrichtung auf. Im Triplett-Zustand (T) hingegen zeigen die  $\pi$ -Elektronen eine parallele Spinausrichtung. Übergänge zwischen Zuständen gleicher Spin-Multiplizität sind wegen einer geringen Spin-Bahnkopplung der Elektronen sehr wahrscheinlich und werden daher als „spinerlaubt“ bezeichnet. Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Spin-Multiplizität hingegen sind sehr unwahrscheinlich und werden daher als „spinverboten“ bezeichnet. Erst durch die Anwesenheit schwerer Metallatome, deren Elektronen eine hohe Spin-Bahnkopplung aufweisen, wird der verbotene Übergang zwischen beiden Zuständen ermöglicht. Auf diese Weise werden strahlende und nichtstrahlende

S-Übergänge in strahlende T-Übergänge umgewandelt und somit das Verhältnis der angeregten Zustände zu den emittierten Photonen im Material erhöht. Die in OLEDs verwendeten Metallkomplexe basieren häufig auf Iridium und werden als Triplett-Emitter oder phosphoreszente Emitter bezeichnet. Einer der bekanntesten Triplett-Emitter ist das im grünen Spektralbereich emittierende  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  [19]. Die grundlegenden photophysikalischen Prozesse innerhalb eines Moleküls sind im Folgenden aufgelistet (vgl. Abbildung 2.2):

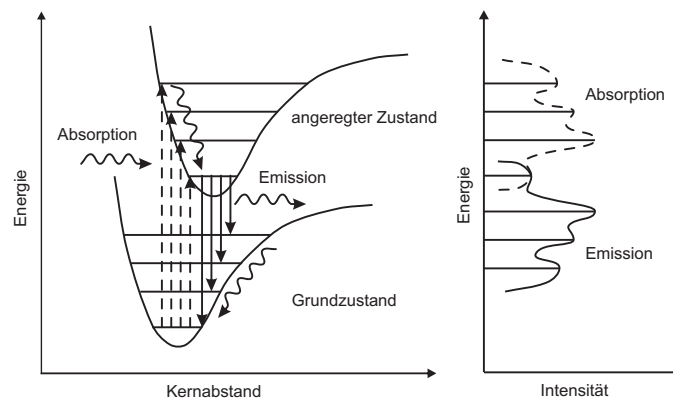
- Absorption: optische Anregung von dem S-Grundzustand ( $S_0$ ) in einer energetisch höheren S-Zustand ( $S_n$ ).
- Interne Konversion: nichtstrahlende Übergänge (thermische Schwingungsrelaxation).
- ISC (engl. intersystem crossing): nichtstrahlende Übergänge zwischen S- und T-Zuständen.
- Fluoreszenz: Strahlende Übergänge von einem S- in einen S-Zustand.
- Phosphoreszenz: Strahlende Übergänge von einem T- in den  $S_0$ -Zustand. Dieser Prozess wird durch eine hohe Spin-Bahn-Kopplung begünstigt.

Spinverlaubte Übergänge, wie beispielsweise die Fluoreszenz, haben eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit. Die angeregten S-Zustände weisen daher am Beispiel von  $\text{Alq}_3$  eine geringe Lebensdauer von etwa  $10^{-9}$  s auf [20]. Angeregte T-Zustände hingegen zeigen aufgrund der geringen Übergangswahrscheinlichkeiten der spinverbotenen Phosphoreszenz beispielsweise beim  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  hohe Lebensdauern von etwa  $10^{-6}$  s [21]. Aufgrund ihrer Lebensdauer können sich Exzitonen innerhalb der Emissionsschicht bzw. innerhalb des organischen Bauelements bewegen. Diese Diffusion macht die Lokalisierung der Exzitonen auf die Emissionsschicht zwingend notwendig [22].



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Energieniveaus und Übergänge im organischen Molekül anhand des Jablonski-Diagramms.

Die optische Anregung des  $S_0$ -Zustandes in den  $S_1$ -Zustand und die folgende spinerlaubte Relaxation unter Aussendung eines Photons ist in Abbildung 2.3 anhand des Franck-Condon-Prinzips beschrieben [23]. Diese Darstellung bezieht sich auf ein Molekül mit zwei Atomkernen. Die horizontalen Linien deuten die Sub-Energieniveaus der S-Zustände an. Die Relaxation innerhalb dieser Energieniveaus erfolgt vibronisch, also nicht strahlend. Bei der Anregung des  $S_0$ -Zustandes in einen  $S_1$ -Zustand vergrößert sich der Abstand zwischen den Atomkernen. Im Vergleich zur Zeitdauer der Änderung des Kernabstands von etwa  $10^{-13}$  s erfolgt die Zustandsänderung mit einer Zeitdauer von etwa  $10^{-15}$  s schneller [24]. Zustandsänderungen ereignen sich folglich nach dem Franck-Condon-Prinzip immer in vertikaler Richtung [25, 26]. Das Elektron relaxiert daraufhin innerhalb des  $S_1$ -Zustandes vibronisch. Unter Aussendung eines Photons erfolgt die Relaxation aufgrund der veränderten Kerngeometrie in einen höheren  $S_0$ -Zustand. Die Photonenenergie ist demnach geringer als die Anregungsenergie. Daraus folgt eine Verschiebung des Emissionsspektrums gegenüber dem Absorptionsspektrum zu größeren Wellenlängen, die auch als Stokes-Shift bezeichnet wird [27]. Organische Halbleitermaterialien absorbieren im UV-Bereich und sind zumeist im sichtbaren Spektralbereich des Lichts transparent.



**Abbildung 2.3:** Elektronische Energie- und Schwingungszustände eines Moleküls mit zwei Atomkernen nach dem Franck-Condon-Prinzip.

### 2.1.4 Intermolekularer Energietransfer bei der Farbstoff-Dotierung

Emissionsschichten bestehen zumeist aus einem Wirts- oder Matrixmaterial und einem in geringerer Konzentration eingebrachten Gast- oder Emittiermaterial. Die eindotierten Emittermoleküle wirken im Fall eines Ladungstransfers wie kontrolliert eingebrachte elektronische

Fallenzustände. Dazu müssen sich das LUMO und/oder das HOMO des Emittermoleküls (Akzeptor, A) innerhalb der energetischen Bandlücke des Matrixmaterials (Donator, D) befinden. Wird ein Ladungsträger eingefangen, so wird aufgrund der Coulombschen Wechselwirkung mit einem gegenpoligen Partner ein Exziton gebildet. Neben dem trivialen Energieaustausch von Wirt- und Gastmolekül, der auf Emissions- und Reabsorptionsprozessen beruht, existieren zwei weitere Energieübertragungsmechanismen.

### Förster-Transfer

Der Förster-Transfer basiert auf der klassischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Donator- und Akzeptormolekül. Durch Coulomb-Wechselwirkung induziert das oszillierende elektrische Feld des angeregten Donatormoleküls  $D^*$  eine resonante Schwingung des Akzeptormoleküls  $A$ . Der Energietransfer zwischen beiden Molekülen erfolgt demnach ohne Ladungsaustausch. Da aus einer Coulombschen Wechselwirkung immer die Beibehaltung des Spins folgt, sind nur S-Übergänge möglich und der Energietransfer kann wie folgt beschrieben werden:



Die Transferrate  $k_F$  der Energieübertragung nach Förster wird im Wesentlichen durch den Abstand zwischen Donator- und Akzeptormolekül  $R_{DA}$  beeinflusst und ist gegeben durch:

$$k_F = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{R_{DA}} \right)^6, \quad (2.6)$$

wobei  $\tau_D$  die mittlere Lebensdauer des angeregten Donatorzustands und  $R_0$  den Förster-Radius beschreibt. Die Effektivität des Energietransfers ergibt sich im Wesentlichen aus dem Überlappungsintegral des Emissionsspektrums des Donatormoleküls und des Absorptionsspektrums des Akzeptormoleküls. Neben weiteren molekülspezifischen Größen wird dieser spektrale Überlapp von Emissions- und Absorptionsspektrum mit dem Förster-Radius berücksichtigt. Die Reichweite der Energieübertragung beträgt beim Förster-Transfer bis zu 10 nm und ist somit vergleichsweise groß [28].

### Dexter-Transfer

Im Vergleich zum Förster-Transfer ist die Reichweite von 1 nm beim Dexter-Transfer klein. Die Ursache dafür ist, dass beim Dexter-Transfer der Energieaustausch auf dem Austausch von Ladungsträgern basiert. Dazu muss ein Überlapp der Orbitale und dementsprechend ein geringer Abstand zwischen Donator- und Akzeptormolekül gegeben sein. Vergleichbar zum Förster-Transfer ist auch beim Energieaustausch nach Dexter der spektrale Überlapp des Emissionsspektrums des Donatormoleküls und des Absorptionsspektrums des Akzeptormoleküls ein Maß für die Effektivität des Übergangs. Die Transferrate des Dexter-Transfers berechnet sich nach:

$$k_D \propto J' \exp(-2R_{DA}/L), \quad (2.7)$$

wobei  $J'$  den spektralen Überlapp von Emissions- und Absorptionsspektrum und  $L$  die Van-der-Waals-Radien von Donator- und Akzeptormolekül berücksichtigt. Der Mechanismus der Energieübertragung kann als Erweiterung des Förster-Prinzips aufgefasst werden, bei dem auch Triplett-Triplett-Übergänge erlaubt sind und kann wie folgt beschrieben werden:



Nach der Bedingung des Dexter-Transfers bleibt die Spin-Multiplizität erhalten.

## 2.2 Organische Leuchtdioden

Bauelemente, die auf Basis von organischen Halbleitermaterialien hergestellt werden und aufgrund der Rekombination injizierter Elektronen und Löcher Licht emittieren, werden als organische Leuchtdioden (OLEDs) bezeichnet. Im folgenden Abschnitt wird das Funktionsprinzip der OLEDs sowie die einzelnen Mechanismen, die zur Ladungsträgerrekombination und schließlich zur Photonenemission führen, näher beschrieben.

### 2.2.1 Bauelementstruktur und Funktionsprinzip

Ausgehend von der erstmals von Tang und Van Slyke 1987 vorgestellten einschichtigen OLED führte die Verwendung von Mehrschichtsystemen zu einer deutlichen Effizienzsteigerung der organischen Bauelemente. Bedingt durch die Schichtreihenfolge der Materialien werden OLEDs allgemein in zwei Klassen unterteilt. Die erste Klasse bildet in Anlehnung an die Struktur von Tang an Van Slyke die konventionelle Schichtfolge dargestellt in Abbildung 2.4 a). Der Transport der Ladungsträger zur Emissionsschicht (engl. emission layer, EL) erfolgt für Elektronen durch die Elektronentransportschicht (engl. electron transport layer) und für die Löcher durch die Lochtransportschicht (engl. hole transport layer, HTL). Eine Akkumulation der Ladungsträger in der EL und somit eine hohe Wahrscheinlichkeit der Exzitonbildung wird durch Blockerschichten für Elektronen (engl. electron blocking layer, EBL) bzw. für Löcher (hole blocking layer, HBL) gewährleistet. Weisen diese Blockerschichten zusätzlich eine große energetische Bandlücke auf, so wirken sie gleichzeitig als Blockerschicht für Exziton und verhindern somit die Exzitonendiffusion aus der EL in die umliegenden Schichten. Die Injektion der Löcher erfolgt in dieser Konfiguration von der